

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE 1

ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIERE, DU RAYONNEMENT  
ET DE L'ENVIRONNEMENT

U. F. R. de CHIMIE

pour obtenir de grade de

DOCTEUR

spécialité : Structure et dynamique des systèmes réactifs

par

**Aurélie ROLLE**

Ingénieur E.N.S.C.L.

**NOUVELLES PHASES DERIVEES DE  $Ba_2In_2O_5$  :**  
**COMPREHENSION DES MECANISMES DE SUBSTITUTION**  
**ET DE DIFFUSION DES IONS OXYDE**

soutenue le 26 septembre 2005 devant la commission d'examen :

<b>Francis ABRAHAM</b>	Professeur à l'USTL	Président
<b>Philippe LACORRE</b>	Directeur de Recherches CNRS	Rapporteur
<b>Yves PIFFARD</b>	Directeur de Recherches CNRS	Rapporteur
<b>Gilles MOUTIERS</b>	Professeur à l'INSTN	Examineur
<b>Rose-Noëlle VANNIER</b>	Professeur à l'ENSCL	Directrice de thèse

Thèse préparée au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide,  
CNRS UMR 8012, ENSCL / USTL, BP 90 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

*à mes parents,  
à ma famille,  
à mes amis*

## Remerciements

Mon doctorat a été préparé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (LCPS) à Lille.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Francis Abraham, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1 et Directeur du LCPS de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je lui adresse toute ma reconnaissance pour ses conseils fructueux et pertinents.

Je remercie et tiens à témoigner ma reconnaissance à M. Philippe Lacorre, Directeur de Recherches CNRS, et à M. Yves Piffard, Directeur de Recherches CNRS, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements à M. Gilles Moutiers, chercheur au CEA Saclay et Professeur à l'INSTN d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement ma Directrice de Thèse, Mme Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Je tiens à lui exprimer ma sincère et profonde reconnaissance, admirative de ses nombreuses qualités, notamment ses compétences scientifiques, sa rigueur, son efficacité, son humanisme, sa passion pour la recherche, son enthousiasme, sa grande disponibilité, sa pédagogie, sa gentillesse. Elle m'a donné tous les moyens de travailler de façon autonome dans un excellent climat de confiance réciproque et de chaleur humaine pour mener à bien cette formation à la recherche par la recherche. Je la remercie pour avoir contribué à faire de mon doctorat une expérience enrichissante sur tous les plans.

Je remercie le CNRS et la Région Nord Pas de Calais et Picardie de m'avoir accordé une allocation de recherche BDI (Bourse de Docteur Ingénieur) pendant ces trois années.

J'adresse également mes remerciements à Mme Sylvie Daviero-Minaud pour s'être fortement impliquée dans le traitement des données d'absorption X.

Un grand merci à M. Pascal Roussel, Chargé de Recherches CNRS, pour ses discussions profitables, ses précieux conseils et son aide pour le traitement des données de diffraction.

Un grand merci à M. César Steil, Ingénieur de Recherches CNRS, pour ses nombreux conseils en électrochimie.

Un grand merci à M. Guy Nowogrocki, Professeur, pour ses judicieuses idées. Merci aussi de m'avoir dépannée plusieurs fois sur le montage de conductivité et pour m'avoir écrit « sur mesure » des programmes très utiles.

Je tiens également à remercier M. Michel Drache, Chargé de Recherches CNRS, pour sa disponibilité pour les analyses thermiques.

Je tiens également à remercier M. Pierre Conflant, Professeur à l'ENSCL, pour tous les clichés de diffraction X sur chambre Guinier-Léné.

Je remercie aussi Mme Marielle Huvé, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, pour toutes les analyses de diffraction électronique.

Merci à Mme Caroline Pirovano, maître de conférences à l'ENSCL, et à M. Marc Malys, post doc Polonais ayant travaillé plus d'un an au LCPS, pour leurs discussions enrichissantes, leurs précieux conseils et leur aide.

Merci aux responsables du Programme d'Actions Intégrées Franco-Autrichien AMADEUS d'avoir accepté de financer la collaboration avec l'équipe de M. Günter Fafilek, Professeur à l'Université Technique de Vienne, Autriche. Ce séjour enrichissant de trois semaines m'a alors permis d'être formée à la technique de microvoltamétrie cyclique et de participer à la formation « 1<sup>st</sup> Vienna impedance exercises VIE-1 » organisée par M. Günter Fafilek.

Je remercie M. Fafilek et son équipe pour leur chaleureux accueil à Vienne et pour toutes les compétences qu'ils m'ont transmises.

Merci également aussi aux responsables du Programme OSSEP (Optimisation of Solid State Electrochemical Processes for Hydrocarbon Oxidation) de l'ESF (European Science Foundation) de m'avoir accordé un financement me permettant de travailler deux mois à l'Université du Surrey à Guildford, Royaume-Uni, au sein de l'équipe de M. Islam, maître de conférence. J'ai donc eu l'occasion lors de cette collaboration d'être formée à la technique de simulation atomique.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Islam et à son équipe pour leur gentillesse et leur accueil à Guildford. Merci à M. Craig Fisher, post doc à Guildford, pour ses précieux conseils.

Je tiens à remercier vivement Mme Emmanuelle Suard, local contact à l'Institut Laue Langevin (ILL), Grenoble, pour sa disponibilité et ses conseils lors de nos manipulations sur le diffractomètre de neutrons D2B.

Merci également à Mme Stéphanie Belin, local contact d'une ancienne ligne EXAFS de LURE et local contact de la future ligne EXAFS sur Soleil et M. Lucas Olivi, local contact de la ligne XAFS du synchrotron Elettra (Trieste, Italie), pour leur aide et leur grande disponibilité lors de nos manipulations sur la ligne XAFS, Elettra.

Je remercie M. Jean-Claude Boivin, Professeur et Directeur de l'ENSCL, de m'avoir permis d'assurer mon service de monitrice CIES (Centre d'Initiation à l'Enseignement Supérieur) au sein de son établissement.

Merci également à l'équipe intervenant sur les Travaux Pratiques des Classes Préparatoires Intégrées première année de l'ENSCL et à M. Jama, maître de conférences à l'ENSCL, avec qui j'ai assuré l'essentiel de mon service d'enseignement.

J'adresse également mes remerciements à M. André Traisnel, pour avoir résolu de nombreuses fois des problèmes de thermocouples, d'électronique.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Mme Laurence Burylo, Mme Nora Djelal, Mme Ratajczak, techniciennes au LCPS, pour leur contribution à ce travail dans les domaines de diffraction des rayons X et des analyses thermiques.

Je remercie également M. Olivier Gardoll, assistant ingénieur au Laboratoire de Catalyse de Lille (LCL) pour sa disponibilité pour les études thermiques et les analyses par spectroscopie de masse. Merci aussi à M. Jean Grimblot, Professeur à l'ENSCL, M. Léon Gengembre, ingénieur de recherches au LCL, Mme Martine Frère, assistante ingénieur au LCL, pour leur disponibilité et leur aide pour les analyses XPS.

Je n'oublie pas non plus tous ceux qui ont contribué par leur expérience, leur aide et leurs conseils à ce travail et qui m'ont transmis leur passion pour la recherche.

Un grand merci à M. Nambi Venkatesen Giridharan, post doc Indien ayant travaillé au LCPS pendant une année, pour sa participation à ce travail, notamment pour son aide précieuse concernant les synthèses.

Merci également à Helen, stagiaire ERASMUS, Cindy, stagiaire Bac Pro et Geoffrey, stagiaire BTS, pour leur contribution à ce travail.

Merci également à tous les thésards et ex-thésards du laboratoire, Sybille, Edouard, Grégory, Alexandrine, Laurence, Emilie, Hervé, Matthieu, Olfa, Ghislaine, Julien, Saïd pour tous les bons moments passés ensemble et pour l'ambiance chaleureuse au sein de laquelle nous avons vécu ces trois années.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement mes parents qui m'ont toujours apporté affection, soutien et encouragement.



## Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ses dérivés</b>	<b>5</b>
<b>I. Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 3 formes cristallines</b>	<b>6</b>
<i>I.1. La forme orthorhombique : structure de type brownmillerite</i>	7
<i>I.2. La forme quadratique</i>	12
<i>I.3. La forme cubique : structure de type pérovskite</i>	15
<b>II. Interaction Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - H<sub>2</sub>O</b>	<b>16</b>
<b>III. Brownmillerites dérivées de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>18</b>
<b>IV. Objectifs de l'étude</b>	<b>22</b>
<b>Chapitre II : Solutions solides Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> surstoechiométriques en oxygène</b>	<b>27</b>
<b>I. Préparation des échantillons</b>	<b>27</b>
<i>I.1. Synthèse</i>	27
<i>I.2. Couleurs des échantillons et conditions de synthèse</i>	28
<b>II. Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>34</b>
<i>II.1. Caractérisation par diffraction des rayons X à température ambiante</i>	34
<i>II.2. Thermodiffraction des rayons X sous air sec</i>	36
<i>II.3. Thermodiffraction des rayons X sous air humide</i>	38
<i>II.4. Etude thermique sous air humide</i>	41
<i>II.5. Propriétés de conduction</i>	42
<b>III. Solutions solides Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub>, Me = Sn, V, Nb, Ta, Mo, W</b>	<b>45</b>
<i>III.1. Limites de solutions solides</i>	45
III.1.1. Substituant tétravalent : l'étain	45
III.1.2. Substituants pentavalents : le vanadium, le niobium, et le tantale	47
III.1.3. Substituants hexavalents : le molybdène, le tungstène	50

III.2. <i>Thermodiffraction des rayons X</i>	54
III.2.1. Composition $x=0,1$	55
III.2.2. Compositions $x=0,3$ pour l'étain et $x=0,4$ pour le vanadium	60
III.3. <i>Etude thermogravimétrique sous air humide</i>	62
III.4. <i>Propriétés de conduction</i>	64
<b>IV. Propriétés de réduction</b>	70
IV.1. <i>Description de la technique de microvoltamétrie cyclique</i>	70
IV. 2. <i>Le composé parent <math>Ba_2In_2O_5</math></i>	75
IV. 3. <i>Les dérivés substitués</i>	78
<b>V. Conclusions</b>	81
<b>Chapitre III : Diffraction des neutrons et des rayons X</b>	<b>85</b>
<b>I. Complémentarité rayons X – neutrons</b>	86
<b>II. Conditions expérimentales</b>	88
<b>III. Localisation des substituants et des atomes d'oxygène interstitiels dans les brownmillerites substituées</b>	90
III.1. <i>Le composé parent, à température ambiante</i>	91
III.2. <i>Brownmillerites substituées <math>Ba_2In_{2-x}ME_xO_{5+\delta}</math> de composition <math>x=0,1</math></i>	95
III.2.1. Etude de $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$ avec $x=0,1$	96
III.2.2. Etude de $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+3x/2}$ avec $x=0,1$	99
III.2.3. Etude de $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$ avec $x=0,1$	101
III.2.3.1. à température ambiante	101
III.2.3.2. à 750°C	104
III.2.4. Etude de $Ba_2In_{2-x}Nb_xO_{5+x}$ avec $x=0,1$	106
III.2.4.1. à température ambiante	106
III.2.4.2. à 850°C	108
III.2.5. Etude de $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+x}$ avec $x=0,2$	110
<b>IV. Etude des mécanismes de diffusion des ions oxyde</b>	111
IV.1. <i>Description anharmonique de l'agitation thermique</i>	111
IV.2. <i>Etude de <math>Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}</math> <math>x=0,1</math></i>	114
IV.2.1. T = 700°C	114
IV.2.2. T = 950°C	121

IV.3. Etude de $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$ $x=0,5$	124
IV.3.1. $T = T_{amb}$	124
IV.3.2. $T = 750^\circ C$	127
<b>V. Conclusions</b>	130
<b>Chapitre IV : Spectroscopie d'absorption des rayons X</b>	<b>133</b>
<b>I. Généralités sur les spectroscopies d'absorption X et conditions expérimentales</b>	134
I.1. Généralités	134
I.2. Conditions expérimentales	137
I.3. Enregistrements	138
I.3.1. Seuil K du vanadium	141
I.3.2. Seuils $L_I$ et $L_{III}$ du tungstène	141
I.3.3. Seuil $L_I$ de l'indium	142
<b>II. Traitement des données</b>	143
II.1. Le traitement du signal XANES	143
II.2. Le traitement du signal EXAFS	143
II.2.1. Extraction du signal EXAFS	143
II.2.2. Transformée de Fourier du signal EXAFS	144
II.2.3. Modélisation du signal EXAFS	146
II.2.4. Seuil $L_{III}$ du tungstène	147
II.2.5. Seuil $L_I$ de l'indium	148
<b>III. Etudes des substitutions</b>	149
III.1. Cas des dérivés au vanadium	149
III.1.1. Données XANES	149
III.1.2. Données EXAFS au seuil $L_I$ de l'indium	151
III.2. Cas des dérivés au tungstène	154
III.2.1. XANES et EXAFS au seuil du tungstène	154
III.2.2. XANES et EXAFS au seuil de l'indium	158
<b>IV. Conclusions</b>	162

<b>Chapitre V : Modélisation atomique</b>	<b>165</b>
<b>I. Technique de simulation atomique</b>	165
<i>I.1 Potentiels inter-atomiques et description d'un cristal parfait</i>	165
<i>I.2. Calculs de défauts</i>	167
<b>II. Modélisation de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	169
<i>II.1. Modélisation de la structure</i>	169
<i>II.2 Calculs de défauts</i>	171
<b>III. Mécanismes de migration de l'oxygène</b>	173
<b>IV. Description des formes haute température de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	176
<b>V. Incorporation de substituants</b>	176
<i>V.1. Principe</i>	176
<i>V.2. Résultats</i>	179
<b>VI. Association de défauts</b>	184
<b>VII. Conclusions</b>	189

<b>Conclusion</b>	<b>195</b>
-------------------	------------

## **Annexes**

Annexe 1 : Tables cristallographiques	A1
Annexe 2 : Spectroscopie d'impédance	A9
Annexe 3 : Diffraction sur poudre	A13
Annexe 4 : Distances caractéristiques des phases affinées	A23
Annexe 5 : Spectroscopie d'absorption des rayons X	A27

## Introduction générale

Il y a tout juste cent ans, Walter Nernst mettait en évidence la mobilité des ions oxyde dans la zircone mélangée à des oxydes de terres rares ou d'alcalino-terreux. Il cherchait alors à développer des filaments pour lampes à incandescence. Ces filaments sont encore aujourd'hui utilisés comme source dans les spectromètres infra-rouge. La zircone pure n'est pas conductrice par ions oxyde. C'est la présence de défauts, et notamment la substitution partielle du zirconium,  $Zr^{4+}$ , par un cation de valence inférieure à 4, tel que le calcium,  $Ca^{2+}$ , ou l'yttrium,  $Y^{3+}$ , qui induit de la conduction. Ces substitutions s'accompagnent de l'introduction de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin, à travers lequel les ions peuvent migrer. La zircone stabilisée est aujourd'hui développée comme électrolyte solide dans les piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell), comme jauge à oxygène (le capteur lambda utilisé en automobile en est un exemple) ou pour la séparation de l'oxygène de l'air par voie électrochimique.

Cependant, ses propriétés électriques sont telles que des températures de fonctionnement élevées, typiquement 800-1000°C, sont nécessaires. Ces températures élevées posent de nombreux problèmes, notamment de choix de matériaux d'assemblage, de réactivité, de stabilité en température, de fuites de gaz, ... Un des enjeux des recherches actuelles est d'abaisser ces températures de fonctionnement. Une température de 700°C est actuellement retenue. Pour diminuer la résistance de l'électrolyte, deux voies de recherche sont possibles :

- diminuer l'épaisseur de l'électrolyte à base de zircone : fabriquer des couches minces,
- trouver de nouveaux matériaux présentant les mêmes propriétés que la zircone à plus basse température.

Dans une pile à combustible, l'électrolyte sépare deux atmosphères : l'une contenant de l'oxygène de l'air, l'autre de l'hydrogène. Les contraintes pour le matériau sont donc extrêmes. Il doit être stable à la fois en milieu oxydant et réducteur.

C'est vers la mise en évidence de nouvelles familles de conducteurs par ions oxyde susceptibles de présenter des propriétés de conduction comparables voire même supérieures à la zircone à plus basse température (température intermédiaire 500-800°C), que s'est orientée

notre étude dans un premier temps. L'attention s'est portée vers des composés de type brownmillerite ( $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{MnAlO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ), de type apatite  $\text{Gd}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ , de type mullite dans la gamme  $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{ SiO}_2$  à  $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . La difficulté à obtenir des phases pures et les températures de synthèse à atteindre pour les mullites et les apatites, nous ont amenés à nous focaliser principalement sur les composés de type brownmillerite. D'un point de vue électrique, le comportement de ces matériaux de type brownmillerite est complexe. Ils peuvent posséder non seulement des propriétés de conduction ionique, mais également des contributions protoniques, électroniques. Pendant ces trois années, nos recherches ont essentiellement porté sur les phases dérivées de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Ces phases sont en effet complexes et ont suscité de fil en aiguille de nombreux questionnements.

Les composés de type brownmillerite  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$  ont été l'objet de nombreuses études. La brownmillerite peut être décrite à température ambiante comme une pérovskite lacunaire en oxygène constituée de couches d'octaèdres, non lacunaires, et de tétraèdres, lacunaires. A haute température, les lacunes d'oxygène se désordonnent et la brownmillerite,  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , devient purement conductrice par ions oxyde au-dessus de  $925^\circ\text{C}$ .

Afin de stabiliser les formes conductrices de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  à plus basse température, nous avons envisagé la substitution partielle de l'indium par des éléments de valence supérieure à trois. Quelles que soient les substitutions effectuées, les composés sont surstoechiométriques en oxygène. La présence d'atomes d'oxygène interstitiels supplémentaires devrait introduire du désordre dans la structure et ainsi améliorer la conductivité.

Plusieurs substituants ont été considéré : V, Nb, Ta, Mo, W. Les phases ont été préparées par voie solide à  $1300^\circ\text{C}$ , puis caractérisées par les techniques classiques de chimie du solide : diffraction des rayons X, analyses thermiques. Leur propriétés de conduction ont été déterminées par spectroscopie d'impédance complexe et leur stabilité par voltamétrie cyclique.

Dans ces phases, le substituant peut occuper deux sites cristallographiques. Il peut se placer dans les couches lacunaires ou non lacunaires. L'accent de ce travail a été mis principalement sur la compréhension des mécanismes de substitution et de diffusion des ions oxyde au sein de ces phases. Pour ce faire, des données de diffraction des rayons X, de diffraction des neutrons, d'absorption des rayons X (EXAFS/XANES) ont été confrontées aux résultats de simulation atomique.

C'est ainsi que, à travers ce manuscrit, après une étude bibliographique dans le premier chapitre, nous passerons progressivement de l'échelle macroscopique (mise en évidence de solutions solides, mesure d'impédance) à l'échelle atomique (simulation). Dans le premier chapitre, un résumé et une analyse des études antérieures sera fait. De nouvelles solutions solides seront mises en évidence dans le deuxième chapitre. Dans le troisième chapitre, une analyse structurale sur la base de données de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons permettra de comprendre les mécanismes de substitution dans ces phases. La diffraction ne donne qu'une image moyenne de la structure et l'absorption des rayons X au seuil du vanadium, du tungstène et de l'indium nous renseignera sur l'environnement local des substituants V et W dans le quatrième chapitre. Enfin, dans le cinquième chapitre, le calcul d'énergie de défaut par minimisation de l'énergie réticulaire de réseau permettra de compléter ces résultats apportant des informations à l'échelle atomique.





# Chapitre I

## Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ses dérivés

Les brownmillerites doivent leur nom au minéral Ca<sub>2</sub>FeAlO<sub>5</sub> [1]. Leur structure dérive de la pérovskite ABO<sub>3</sub>. Elles peuvent être décrites comme une double pérovskite lacunaire en oxygène de type ABO<sub>2,5</sub> [2]. Goodenough *et al.* [3, 4] ont été les premiers à s'intéresser à ces composés pour leur propriété de conduction par ions oxyde. La *Figure I-1* représente la courbe d'Arrhénius mise en évidence par Goodenough *et al.* en 1990. Les mesures ont été réalisées sous une pression partielle en oxygène de 10<sup>-6</sup> atm. [3]. Les conductivités sont comparables et même supérieures à celle de la zircone pour des températures au-delà de 925°C (*Figure I-1*) [3, 5, 6].

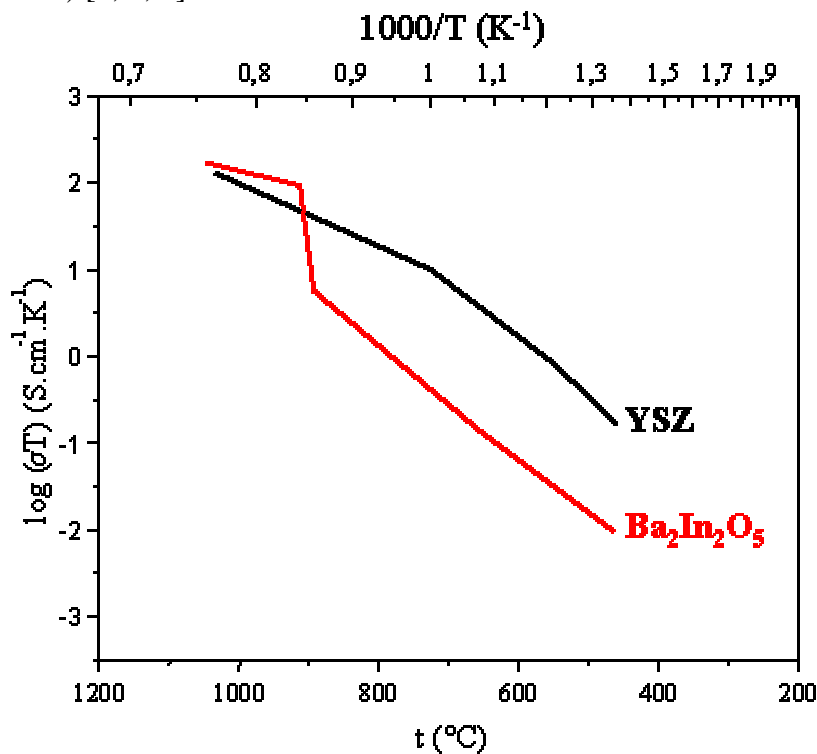


Figure I-1. Comparaison des courbes d'Arrhénius de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [3] et de la zircone stabilisée à l'yttrium YSZ (ZrO<sub>2</sub> - 10% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [7]

Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a également fait l'objet de nombreuses études pour ses propriétés de conduction protonique suite à l'hydratation du matériau. En effet, le matériau s'hydrate, puis se déshydrate vers 300-400°C.

Au-delà de 925°C, Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> devient purement conducteur par ions oxyde [3, 5, 6, 8-12]. Ceci se traduit alors par une forte augmentation de la conductivité qui peut être expliquée par un désordre partiel des lacunes d'oxygène [8]. La symétrie du composé, initialement

orthorhombique, devient quadratique. Pour des températures supérieures à 1040°C ou 1075°C, selon les études, les lacunes se désordonnent sur tous les sites oxygène et une transition de phase vers une forme de structure cubique type pérovskite hautement lacunaire est observée [5]. Plusieurs modèles structuraux ont été proposés pour les différentes formes de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous les décrirons dans ce chapitre.

De nombreux essais de substitution du baryum ou de l'indium ont été réalisés afin de stabiliser ces formes conductrices hautes températures à plus basse température. Nous en ferons l'inventaire dans la dernière partie de ce chapitre.

## I. Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 3 formes cristallines

Des controverses existent quant à l'évolution de la symétrie avec la température de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Suivant la température, Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente deux ou trois formes allotropiques selon les études. Les informations restent souvent vagues. Plusieurs méthodes de caractérisation des transitions de phases ont été appliquées, notamment des études par diffraction des rayons X ou diffraction des neutrons en température, des études de dilatométrie, des études thermiques d'analyse thermodifférentielle et d'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG). Dans certains articles, une transition ordre-désordre est uniquement évoquée. Yao *et al.* [13], Uchimoto *et al.* [14, 15], Prasanna *et al.* [8] évoquent une transition ordre-désordre vers 925°C et Mitamura *et al.* une température de transition de 880°C sous air [16]. Pour Zhang *et al.*, une transition existe à 925°C [6]. Lorsque la température augmente, deux évolutions de symétrie ont été mises en évidence : orthorhombique - cubique directe [3, 5, 6] ou transition en deux étapes de la forme orthorhombique à la forme cubique en passant par une forme intermédiaire. Certains auteurs [17] évoquent même la coexistence des deux phases orthorhombique et cubique dans un domaine de température restreint.

Adler *et al.* [5] ont confirmé par diffraction des rayons X et par RMN de l'oxygène 17 l'existence de deux transitions pour Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, une vers 925°C et l'autre vers 1075°C. La première transition se caractérise par un pic endothermique à 925°C en ATD. Aucun signal thermique n'est observé à 1075°C, mais la RMN montre le passage à une pérovskite fortement désordonnée de symétrie cubique au-delà de 1075°C. Kobayashi *et al.* [18] et Uchimoto *et al.* [14] ont mené des études de diffraction haute température sur Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ont conclu que la structure au-dessus de 910°C est de symétrie cubique. Yamamura *et al.* [19] ont mesuré l'expansion thermique de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ont observé un léger rétrécissement à 940°C dû

à la transition de phase. Mais, ils n'ont pas évoqué de transition à 1070°C. Par diffraction des neutrons et spectroscopie d'impédance, Berastegui *et al.* ont reporté une forte augmentation de la conductivité entre 870°C et 960°C due à la transition de phase orthorhombique – cubique. Par diffraction des neutrons en température, ils ont montré que la phase devient purement cubique à 900°C [17].

Hashimoto *et al.* [10] ont mené des études d'ATG-ATD, de dilatométrie et de DSC (Differential Scanning Calorimetry) et ont clarifié l'existence de deux transitions de phases à 910°C et 1070°C, ce qui implique l'existence de trois phases au sein du système Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui ont été étudiées par diffraction des rayons X : une phase de type brownmillerite pour des températures inférieures à 910°C, une phase de type pérovskite déformée pour des températures comprises entre 910°C et 1070°C et une phase pérovskite moins déformée pour des températures supérieures à 1070°C [20]. Par diffraction des rayons X et des neutrons, Speakman *et al.* [12] ont observé une transition de phase orthorhombique - quadratique à 925°C. Pour Speakman *et al.*, au-delà de 1040°C, la phase devient cubique.

Pour résumer, la brownmillerite de symétrie orthorhombique à température ambiante présente une transition de phase vers environ 925°C, qui a été clairement mise en évidence par calorimétrie [5, 8], spectroscopie d'impédance [3, 6, 21], RMN [5], diffraction [5, 6, 12]. La phase intermédiaire comprise entre 925°C et 1075°C qui n'est pas toujours évoquée dans la littérature, peut être décrite plus probablement dans une symétrie quadratique [12, 22]. Au-delà de 1075°C, la structure est celle d'une pérovskite désordonnée [5, 12].

Les structures de ces trois polymorphes dérivent de la pérovskite et sont discutées ci-après.

### *1.1. La forme orthorhombique de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : structure de type brownmillerite*

A température ambiante, Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adopte une structure de type brownmillerite. La structure brownmillerite dérive de la pérovskite ABO<sub>3</sub> dans laquelle les cations B tétravalents dans une pérovskite 2:4 (ou trivalents dans une pérovskite 3:3) sont complètement substitués par des cations de valence inférieure. Les brownmillerites ABO<sub>2,5</sub> peuvent donc être décrites comme des pérovskites lacunaires dans lesquelles un sixième des ions oxyde de la pérovskite idéale est remplacé par des lacunes, afin de maintenir l'équilibre des charges au sein de la structure [2]. Ceci se traduit par une mise en ordre des lacunes en rangées et une alternance de couches d'octaèdres et de tétraèdres (*Figure I-2*) [23]. Du fait de cet ordre au sein de la

structure, les lacunes sont « piégées » dans la structure et ne contribuent pas de façon significative à des propriétés de conduction par ions oxyde à température modérée.

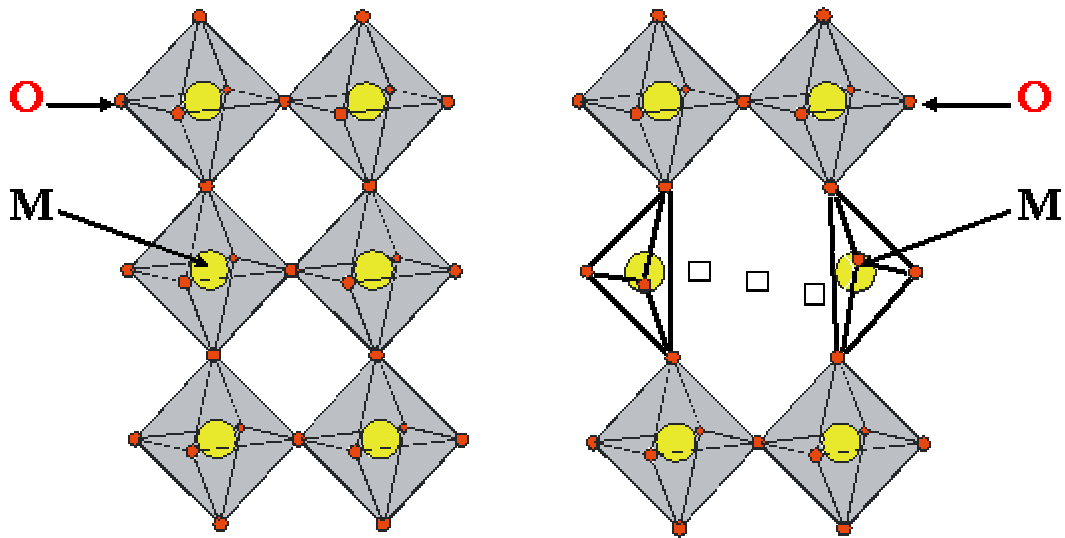


Figure I-2. Structures pérovskite  $AMO_3$  et brownmillerite  $AMO_{2.5}$ . Par souci de clarté, les cations A ne sont pas représentés sur cette figure

Une projection des structures pérovskite et brownmillerite suivant la direction  $[010]$  illustre la relation entre les mailles brownmillerite et pérovskite :  $a_B = c_B = \sqrt{2} a_P$  et  $b_B = 4 a_P$ , où  $a_B$ ,  $b_B$ ,  $c_B$  et  $a_P$  sont les paramètres respectifs de la brownmillerite et de la pérovskite (Figure I-3).

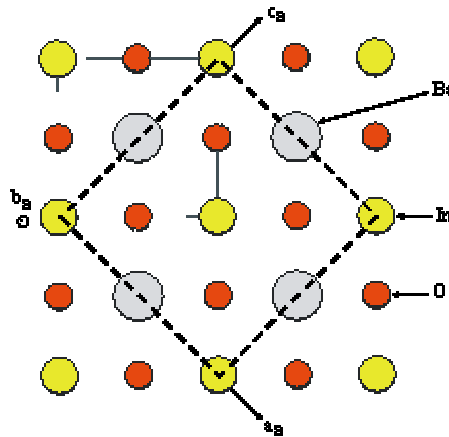


Figure I-3. Relation entre les mailles brownmillerite (pointillés) et pérovskite (traits pleins)

La brownmillerite  $Ba_2In_2O_5$  est de symétrie orthorhombique et sa structure peut être décrite dans une maille de paramètres  $a=6,0991 \text{ \AA}$ ,  $b=16,7365 \text{ \AA}$  et  $c=5,9622 \text{ \AA}$  [17]. Plusieurs groupes d'espace ont été proposés pour décrire cette structure :  $Ibm2$  [23],  $Icmm$  [17],  $Pcmm$  [24]. Les modèles atomiques correspondant à ces trois groupes d'espace sont donnés dans les Tableaux I-1, I-2 et I-3.

Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
groupe d'espace : Ibm2 a=6,0956 (1) Å, b=16,7112 (3) Å, c=5,9601 (1) Å						
atome	symbole de Wyckoff	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å) <sup>2</sup>	occupation
Ba	8(c)	0,0146 (4)	0,1094 (1)	0,5023 (25)	1,58 (7)	1
In(1)	4(a)	0	0	0	1,56 (9)	1
In(2)	4(b)	0,9357 (7)	0,25	0,0147 (26)	2,82 (14)	1
O(1)	8(c)	0,3121 (36)	0,9904 (14)	0,2509 (54)	0,56 (48)	1
O(2)	8(c)	0,0404 (30)	0,1423 (9)	0,0320 (85)	0,56 (48)	1
O(3)	4(b)	0,8760 (55)	0,25	0,6245 (71)	0,56 (48)	1

Tableau I-1. Modèle structural décrivant la forme orthorhombique dans le groupe Ibm2 [23]

Sr <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
groupe d'espace : Pcmn a=5,6727 (7) Å, b=15,582 (2) Å, c=5,5303 (7) Å						
atome	symbole de Wyckoff	x	y	z	occupation	
Sr	8(d)	0,516 (1)	0,6088 (2)	0,000 (1)	1	
Fe(1)	4(a)	0	0	0	1	
Fe(2)	4(c)	0,569 (1)	0,25	0,482 (2)	1	
O(1)	8(d)	0,255 (2)	0,9908 (3)	0,250 (3)	1	
O(2)	8(d)	0,0531 (7)	0,1406 (3)	0,002 (2)	1	
O(3)	4(c)	0,639 (2)	0,25	0,123 (2)	1	

Tableau I-2. Modèle structural décrivant la forme orthorhombique dans le groupe Pcmn [24]

Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
groupe d'espace : Icmn a=6,0991 (1) Å, b=16,7365 (3) Å, c=5,9622 (1) Å						
atome	symbole de Wyckoff	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å) <sup>2</sup>	occupation
Ba	8(h)	0,5122 (2)	0,6093 (1)	0	0,45 (2)	1
In(1)	4(a)	0	0	0	0,25 (2)	1
In(2)	8(i)	0,5610 (5)	0,25	0,4649 (5)	0,29 (4)	0,5
O(1)	8(g)	0,25	0,992 (1)	0,25	0,45 (2)	1
O(2)	8(h)	0,0501 (2)	0,1371 (1)	0	aniso *	1
O(3)	8(i)	0,6303 (4)	0,25	0,1259 (4)	0,64 (3)	0,5

\* B11=0,98(4), B22=0,66(3), B33=1,93(5), B12=0,21(4)

Tableau I-3. Modèle structural décrivant la forme orthorhombique dans le groupe Icmn [17]

La symétrie exacte des composés de type brownmillerite a fait l'objet de nombreuses controverses. A l'origine, les groupes d'espaces  $Pcmm$  et  $Icmm$  ont été proposés pour décrire les brownmillerites  $Ca_2Fe_2O_5$  [25] et  $Sr_2Fe_2O_5$  [24], respectivement.

Dans ces deux groupes, les atomes d'indium admettent un environnement tétraédrique dans les couches situées en cote  $y=0,25$  et  $y=0,75$ . Le modèle décrit dans le groupe d'espace  $Pcmm$  (Figure I-4) diffère principalement de celui décrit dans le groupe  $Ibm2$  (Figure I-5) par la position relative des atomes d'indium tétraédriques, In(2), et par la déformation de l'environnement des quatre atomes d'oxygène O(3), c'est-à-dire par le déplacement relatif des atomes In(2) et O(3) de leur position "idéale" et donc par l'orientation relative des rangées de tétraèdres In(2)O(3)<sub>4</sub> d'une couche lacunaire à la suivante. Les deux modèles sont reportés ci-après (Figures I-4 et I-5). Dans un souci de clarté des représentations, les atomes de baryum sont omis.

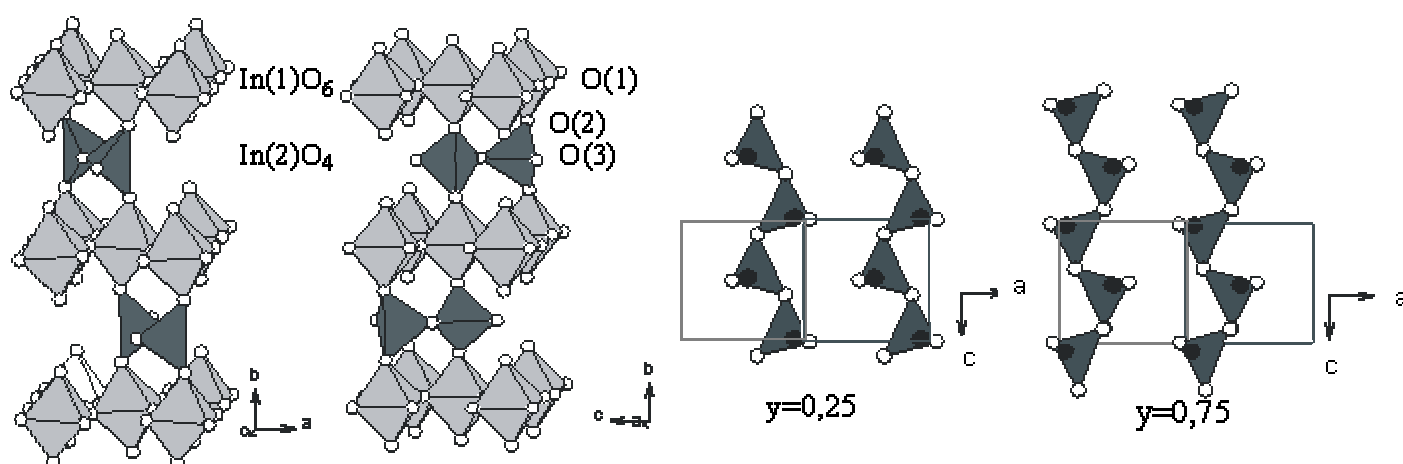


Figure I-4. Structure de la brownmillerite  $Ba_2In_2O_5$  dans le groupe d'espace  $Pcmm$

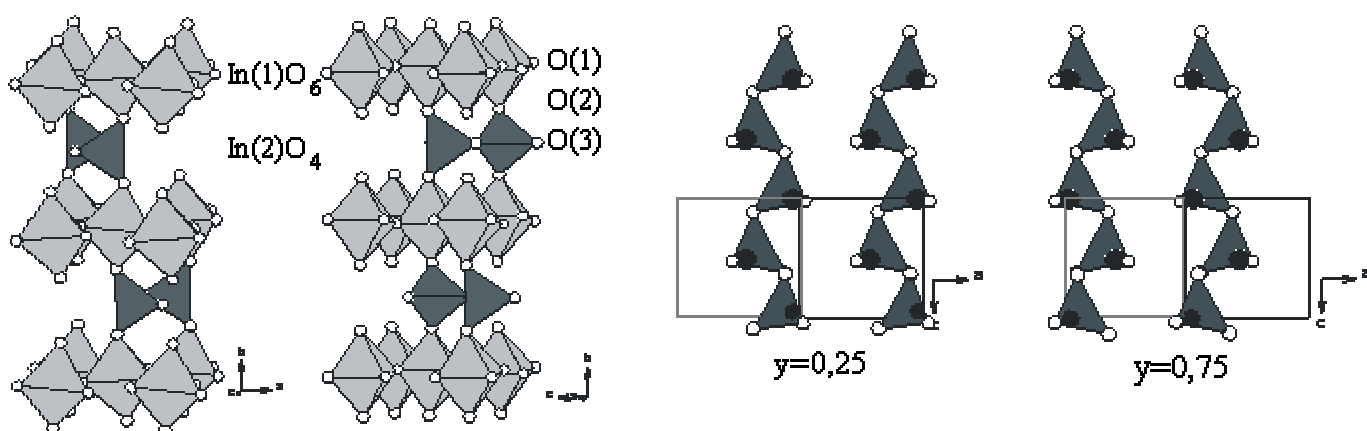
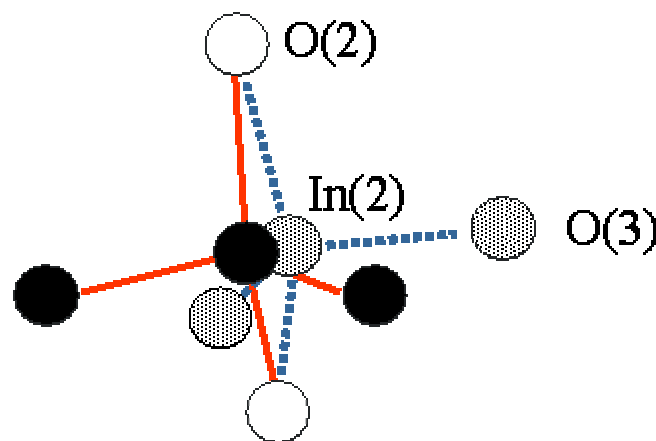


Figure I-5. Structure de la brownmillerite  $Ba_2In_2O_5$  dans le groupe d'espace  $Ibm2$

L'étude de Greaves *et al.* [24] menée sur la brownmillerite  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  a révélé que les affinements dans le groupe d'espace  $Icmm$  conduisent à une meilleure description que dans les groupes d'espace  $Pcmm$  et  $Ibm2$ . Cette description dans le groupe d'espace  $Icmm$  correspond à une superposition des deux modèles précédents. En effet, les positions In(2) et O(3) de ces deux modèles ne sont pas totalement satisfaisantes. La description de la structure dans le groupe d'espace  $Icmm$  est meilleure et autorise un déplacement désordonné des atomes In(2) et O(3), en plaçant ces atomes dans le site 8(i) avec une occupation partielle de 50 %. Le groupe d'espace  $Icmm$ , prenant en compte le désordre des tétraèdres  $\text{InO}_4$  selon deux orientations différentes, a aussi été considéré comme le plus adapté par Berastegui [17]. La structure brownmillerite de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  est décrite avec des atomes d'oxygène partiellement occupés traduisant l'alternance de tétraèdres  $\text{InO}_4$  pointant d'une direction à l'autre [17]. La *Figure I-6* donne une représentation des deux types de tétraèdres envisageables dans la couche  $\text{In}(2)\text{O}_4$  résultant de l'occupation partielle des atomes In(2) et O(3).



*Figure I-6. Structure moyenne  $Icmm$  : schéma des conformations tétraédriques dans laquelle In(2) et O(3) sont occupés partiellement ; deux types de tétraèdres représentés ici en rouge (traits pleins) et en bleu (pointillés) sont donc envisageables.*

La structure  $Icmm$  peut donc être considérée comme une moyenne des deux structures  $Pcmm$  et  $Ibm2$ , dans lesquelles les tétraèdres sont fixes et orientés dans des directions opposées et aléatoires et dans lesquelles l'occupation des sites oxygène est totale (*Figure I-7*). La réalité est probablement un mélange des deux configurations,  $Pcmm$  et  $Ibm2$ , comme le montre la complexité des images de diffraction électronique [17].

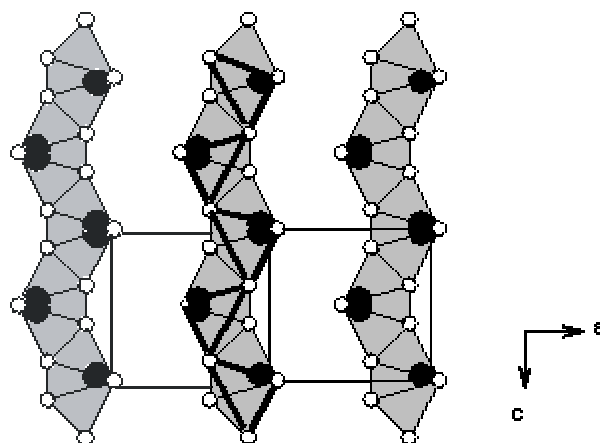


Figure I-7. Projection de la brownmillerite  $Ba_2In_2O_5$  dans le groupe d'espace  $Icmm$  selon la direction  $[010]$ . Une des deux configurations de tétraèdres  $InO_4$  est représentée par des traits épais.

Pour la suite de l'étude, nous avons donc retenu le groupe d'espace moyen  $Icmm$  pour les affinements des données de diffraction des rayons X et des neutrons.

### I.2. La forme quadratique de $Ba_2In_2O_5$

Comme l'a montré Goodenough *et al.*, un « dégel » des ions oxyde est observé au-dessus de  $925^\circ C$ . Les lacunes d'oxygène ordonnées dans la forme orthorhombique se désordonnent. Les directions  $a_B$  et  $c_B$  deviennent équivalentes, la symétrie est quadratique. Speakman *et al.*, dans une étude récente [12], ont tenté de décrire cette forme haute température dans une maille  $a_T = b_T = a_B = a_p \sqrt{2}$  et  $c_T = b_B = 4 a_p$ . Plusieurs groupes d'espace  $P4/mmm$ ,  $I4/mmm$ ,  $I4/mcm$ ,  $I4_1/amd$ ,  $P4/mbm$  et  $I4cm$  ont été testés. Ils ont retenu le groupe d'espace  $I4cm$  avec une analyse essentiellement basée sur la valeur du  $\chi^2$  en fin d'affinement. Leur modèle dans le groupe d'espace  $I4cm$  est reporté dans le *Tableau I-4*.

$Ba_2In_2O_5$							
Groupe d'espace $I4cm$ $a=6,0348$ (4) Å, $c=17,069$ (3) Å							
atome	symbole de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso} (\text{Å})^2 \times 100$	occupation	
Ba(1)	4(b)	1/2	0	0,1155(5)	3,8(2)	1	
Ba(2)	4(b)	1/2	0	0,3887(4)	3,8(2)	1	
In(1)	4(a)	0	0	0	2,1(2)	1	
In(2)	4(a)	0	0	0,250(1)	3,4(2)	1	
O(1)	8(c)	0,248(8)	0,7484	0,0189(3)	5,0(1)	1	
O(2a)	4(a)	0	0	0,1280(6)	7,7(4)	1	
O(2b)	4(a)	0	0	0,3722(6)	8,9(4)	1	
O(3)	8(c)	0,235(3)	0,7349	0,2572(7)	7,6(4)	0,5	

Tableau I-4. Modèle structural décrivant la forme quadratique de  $Ba_2In_2O_5$  en  $I4cm$  [12] ( $In(1)$  a été placé à l'origine de la maille. Speakman *et al.* [12] avaient placé cette position en  $(0, 0, -0,006)$ )



Dans ce groupe d'espace (les tables cristallographiques des groupes d'espace ayant trait à cette étude sont reportées en **Annexe 1**), l'origine de la maille doit être fixée. (Dans leur article, les auteurs ne l'ont apparemment pas fixée, puisqu'ils donnent une déviation standard pour tous les sites et ont placé l'atome In(1) en 0 0 -0,006). Nous avons choisi de placer l'atome In(1) à l'origine. Les coordonnées reportées dans le *Tableau I-4* sont translatées de + 0,006 suivant la direction [001] par rapport aux données publiées par Speakman *et al.* [12]. Une analyse rapide de ces coordonnées atomiques montre une relation entre les deux sites Ba, de même qu'entre O(2a) et O(2b). La somme de leur cote z est très voisine de 1/2. Les positions sont symétriques par rapport à un miroir placé en  $z = 1/4$ . Le site In(2) est par ailleurs placé en cote  $z \approx 1/4$  dans ce miroir. La position du site O(1) est voisine de (1/4, 3/4, 0) et O(3) proche de (1/4, 3/4, 1/4). L'application du réseau de Bravais I est dans ce cas équivalente à une translation du motif de 0 0 1/4 et pose la question d'une surstructure  $4 a_p$  suivant la direction [001]. Dans leur article, les auteurs ne donnent aucune justification quant au choix de la maille.

De nombreux auteurs ont décrit la structure des dérivés de  $Ba_2In_2O_5$  de symétrie quadratique comme une double pérovskite de paramètres  $a_p \times 2a_p$  ( $a_p$  étant le paramètre de la pérovskite de base) dans le groupe d'espace  $P4/mmm$ . C'est le cas de Gregory *et al.* [23] pour décrire les composés de symétrie quadratique de type  $Ba_2In_{2-x}Cu_xO_{4+\delta}$ , de Tenailleau *et al.* [22] pour les dérivés de type  $Ba_{2-x}La_xInO_{4+x}$ , de Kharkanov *et al.* [26] pour décrire des pérovskites à base de cuivre, de Kallias *et al.* [27] pour la description des pérovskites doubles de type  $Ba_2InCu_{1-x}Fe_xO_{4+y}$ , de Ganguli *et al.* [28] pour l'étude des dérivés de type  $Ba_2InAl_{1-x}Cu_xO_{5-\delta}$ .

Cette maille a également été confirmée par microscopie électronique par Jayaraman *et al.* [29], Liu *et al.* [30] et Kambe *et al.* [31] pour les composés de type  $BaIn_{1-x}Ti_xO_{2,5+x/2}$ ,  $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$ ,  $Ba_2InCuO_y$ , respectivement.

La transformation de la brownmillerite  $Ba_2In_2O_5$  en phase quadratique quand la température augmente est à rapprocher du comportement des phases de type brownmillerite  $Sr_2MnGaO_{5,47}$  [32] et  $LaSrCuGaO_{5-\delta}$  [33]. Ces dernières se transforment en phases quadratiques de type  $a_p \times a_p \times 2 a_p$  (groupe d'espace  $P4/mmm$ ) sous l'effet de l'oxydation dans le cas de  $Sr_2MnGaO_{5,47}$  et sous l'effet de la fluoration dans le cas de  $LaSrCuGaO_{5-\delta}$ . Une explication possible de la surstructure  $1 \times 1 \times 2$  est l'introduction d'atomes d'oxygène et/ou de fluor supplémentaires dans le plan équatorial des couches tétraédriques, conduisant à un désordre bidimensionnel des atomes d'oxygène et/ou de fluor dans ces couches. Les deux

couches initialement lacunaires de la maille  $a_B, b_B, c_B = 4 a_p$  deviennent équivalentes. Seule une surstructure  $2 a_p$  est observée. Le groupe d'espace  $P4/mmm$  permet de décrire correctement cette surstructure, résultant de l'alternance de couches partiellement remplies et pleinement remplies [30]. Un tel mécanisme semble aussi être une explication plausible pour les réflexions de surstructure observées dans le cas de  $Ba_2In_2O_5$  et est à rapprocher du mécanisme de transition ordre-désordre mis en évidence pour  $Ba_2In_2O_5$ . Liu *et al.* [30] remarquent que, dans le cas de  $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$ , l'intensité des réflexions satellites observées par diffraction électronique sur les phases quadratiques diminue avec le taux de substitution  $x$ . Ceci est lié à la diminution de la concentration de lacunes entre les plans équatoriaux partiellement et totalement remplis et à une convergence vers la structure pérovskite où tous les plans sont équivalents.

Le groupe d'espace  $P4/mmm$  a été largement utilisé pour décrire les brownmillerites dopées. Seul Speakman *et al.* [12] a décrit d'un point de vue structural la forme haute température quadratique de  $Ba_2In_2O_5$ . Cependant, les conclusions de leur étude ne sont pas satisfaisantes, ni fondées. L'analyse de leur modèle structural, confrontée aux résultats reportés dans la littérature pour les phases dérivées de symétrie quadratique, nous amène à proposer un modèle dans le groupe d'espace  $P4/mmm$  dans une maille  $a_p, a_p, 2a_p$  sur la base des coordonnées affinées par Speakman *et al.* [12] dans une maille quatre fois plus grande. Ce modèle est reporté dans le *Tableau I-5*.

$Ba_2In_2O_5$					
Groupe d'espace $P4/mmm$ $a=4,2672(3) \text{ \AA}, c=8,534(2) \text{ \AA}$					
atome	symbole de Wyckoff	x	y	z	occupation
Ba(1)	2(h)	1/2	1/2	0,231(1)	1
In(1)	1(a)	0	0	0	1
In(2)	1(b)	0	0	1/2	1
O(1)	2(f)	1/2	0	0	1
O(2)	2(g)	0	0	0,256(2)	1
O(3)	2(e)	1/2	0	1/2	0,5

*Tableau I-5. Modèle structural décrivant la forme quadratique de  $Ba_2In_2O_5$  dans le groupe  $P4/mmm$*

C'est donc ce modèle que nous retiendrons par la suite pour les formes quadratiques observées à haute température et stabilisées à température ambiante. Un schéma de la structure est reportée *Figure I-8*.

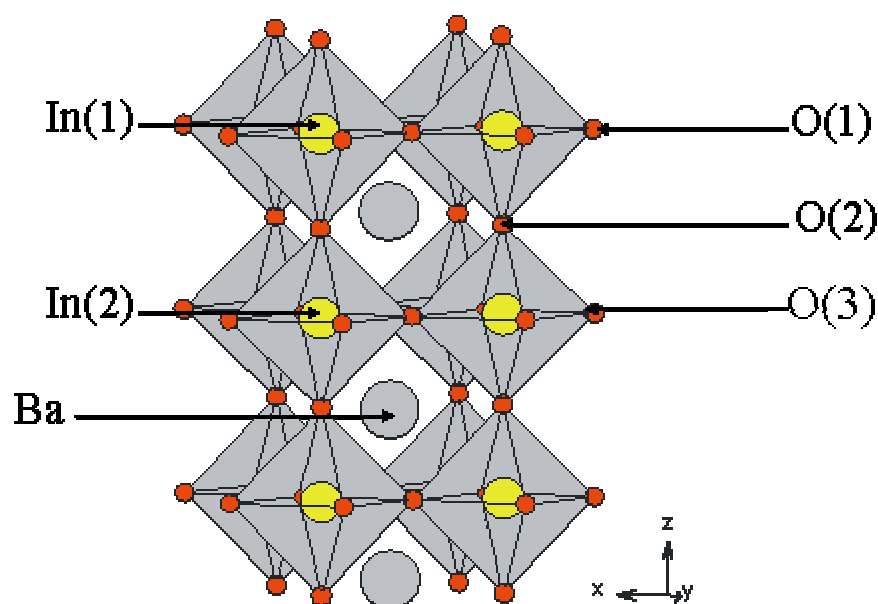


Figure I-8. Structure de la phase quadratique de  $Ba_2In_2O_5$  dans le groupe d'espace  $P4/mmm$

### I.3. La forme cubique de $Ba_2In_2O_5$ : structure de type pérovskite

Quand la température augmente, les lacunes se répartissent progressivement sur l'ensemble des sites oxygène de la structure. La symétrie quadratique devient progressivement cubique et la structure est simplement décrite comme une pérovskite lacunaire en oxygène. Le modèle affiné par Berastegui dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  [17] est reporté dans le *Tableau I-6* et un dessin de la structure est donné à la *Figure I-9*. La structure diffère de la pérovskite « idéale » par l'occupation partielle du site 3(d) par les atomes d'oxygène.

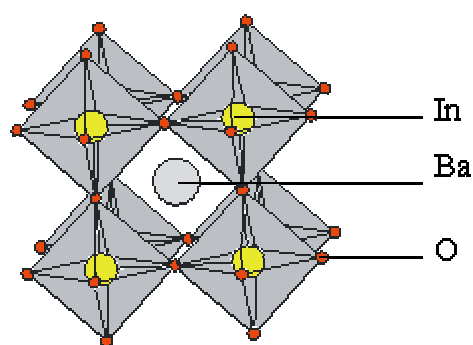


Figure I-9. Structure de la forme cubique de  $Ba_2In_2O_5$  dans le groupe  $Pm\bar{3}m$

Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
groupe d'espace : <i>Pm3m</i> a=4,27881 (9) Å						
atome	symbole de Wyckoff	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å) <sup>2</sup>	occupation
Ba	1(b)	0,5	0,5	0,5	3,45 (9)	1
In	1(a)	0	0	0	2,56 (8)	1
O	3(d)	0,5	0	0	aniso*	5/6

$$* B_{11}=2,5 (1), B_{22}=B_{33}=7,5(1)$$

Tableau I-6. Modèle structural décrivant la forme cubique de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le groupe *Pm3m*

## II. Interaction Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - H<sub>2</sub>O

Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a fait l'objet de nombreuses études non seulement pour ses propriétés de conduction par ions oxyde, mais aussi pour ses propriétés de conduction protonique [3, 8, 21, 34-37]. Les phases de type Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont en effet connues pour incorporer des protons sous atmosphère humide pour des températures inférieures à 300°C [35, 37, 38]. Ceci est favorisé par la présence de lacunes ordonnées et accessibles aux molécules d'eau dans les couches tétraédriques de la brownmillerite [39]. Pour Iwahara *et al.* [40], Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est un conducteur par ions oxyde « raisonnable » dans la mesure où les protons sont incorporés ou libérés de la structure sans la modifier de façon significative.

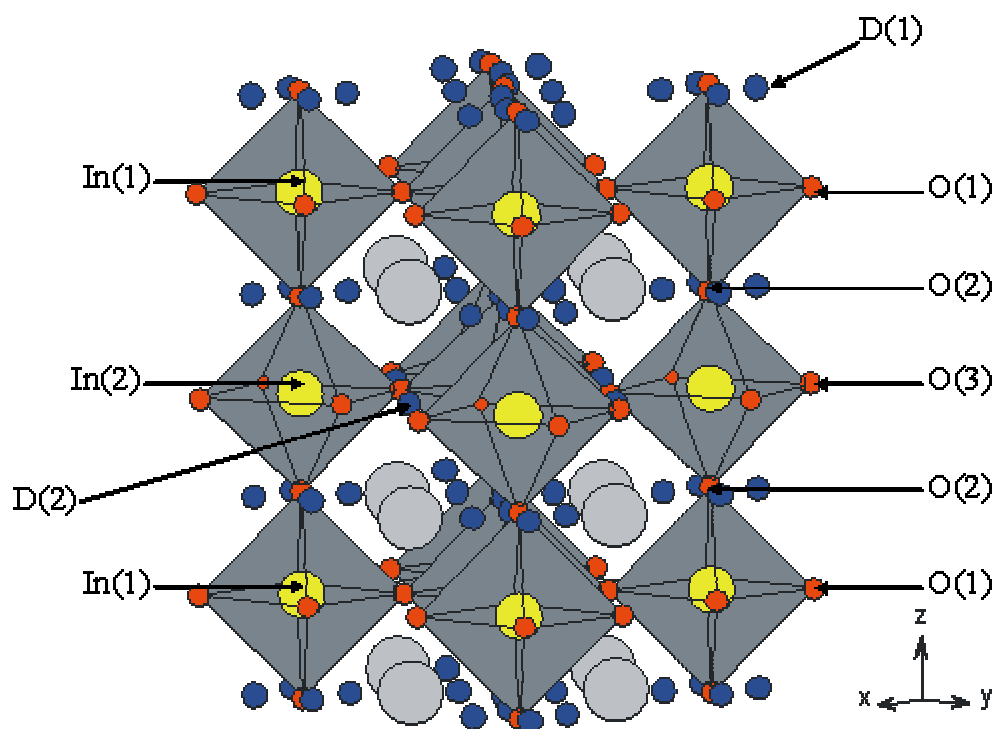
Par diffraction des rayons X, Schober *et al.* ont montré que, sous atmosphère humide, Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se transforme de façon réversible en une phase hydratée Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.1H<sub>2</sub>O pour des températures inférieures à 300°C. Cette transition est associée à un large pic endothermique visible en ATD [38]. Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.1H<sub>2</sub>O est stable de 300°C environ à la température ambiante. Sa structure peut être décrite dans le groupe d'espace *P4/mmm* avec les paramètres  $a = b = a_p = 4,1827 \text{ \AA}$ ,  $c = 2 a_p = 8,9617 \text{ \AA}$  [41, 42].

Cependant, en combinant la diffraction des rayons X, la diffraction des neutrons, la diffraction électronique et la RMN du proton <sup>1</sup>H et du deutérium <sup>2</sup>D, Jayaraman *et al.* ont montré que la description dans une maille huit fois plus grande ( $2 a_p \sqrt{2}$ ,  $2 a_p \sqrt{2}$ ,  $2 a_p$ ) que celle décrite précédemment est plus appropriée [43]. La surstructure s'expliquerait par une mise en ordre des protons. Les réflexions responsables de la surstructure  $2\sqrt{2} a_p$  étant trop

faibles, seule une structure moyenne dans une maille  $a_p \sqrt{2}$ ,  $a_p \sqrt{2}$ ,  $2 a_p$  a pu être affinée dans le groupe d'espace  $P 4/m b m$ . Le modèle structural et une représentation de la structure sont reportés dans le *Tableau I-7* et la *Figure I-10*. Pour simplifier la comparaison avec les modèles structuraux décrits précédemment pour les formes anhydres, les sites O(1) et O(2) ont été renommés. Le site O(1) est, dans ce cas, situé dans le plan équatorial des couches d'octaèdres, O(3) dans le plan « équatorial » des couches de tétraèdres et O(2) en position apicale.

Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .H <sub>2</sub> O						
Groupe d'espace $P4/m b m$ ; $a=5,9157 \text{ \AA}$ , $c=8,366 \text{ \AA}$						
atome	symbole de Wyckoff	x	y	z	$U_{\text{éq}} (\text{Å})^2 \times 100$	occupation
Ba(1)	4(f)	1/2	0	0,2173(3)	0,034(2)	1
In(1)	2(a)	0	0	0	0,041(2)	1
In(2)	2(b)	0	0	1/2	0,023(2)	1
O(1)	4(g)	0,2466(4)	0,7466(4)	0	0,023(2)	1
O(2)	4(e)	0	0	0,2564(4)	0,036(2)	1
O(3)	4(h)	0,6679(4)	0,1679(4)	1/2	0,032(2)	1
D(1)	16(l)	0,101(4)	0,133(3)	0,247(3)	0,15(2)	0,125
D(2)	2(e)	1/2	0	1/2	0,23(1)	1

*Tableau I-7. Modèle structural de la forme hydratée de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O [43]*



*Figure I-10. Structure de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O [43]*

Toutes les lacunes d'oxygène sont comblées. Les protons se répartissent dans les couches  $\text{In}(2)\text{O}_4$  initialement lacunaires, entre les sites équatoriaux O(3) et près des sites apicaux O(2).

Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que le processus d'hydratation est relativement complexe, impliquant trois phases : la phases anhydre  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , la phase totalement hydratée  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et une phase intermédiaire partiellement hydratée  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot \alpha \text{H}_2\text{O}$  avec  $\alpha < 1$ . La phase partiellement hydratée est de type brownmillerite et peut être décrite dans une maille de paramètres  $a = 6,0705 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,025 \text{ \AA}$  et  $c = 5,966 \text{ \AA}$  [43].

L'interaction  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  a aussi été confirmée par des analyses thermogravimétriques couplées à la spectroscopie de masse [44, 45]. Des modèles thermodynamiques [45] et des études de simulations atomiques [39] ont été menées afin de comprendre les mécanismes intervenant au cours de cette réaction.

Les composés partiellement substitués dérivés de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  présentent aussi une sensibilité à l'eau [43, 45, 46] que nous prendrons en compte dans notre étude.

### III. Brownmillerites dérivées de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Dans la littérature, plusieurs tentatives ont été menées pour stabiliser les formes quadratique et cubique conductrices par ions oxyde de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  à plus basse température. Des substitutions partielles de l'indium et/ou du baryum ont été réalisées. Le *Tableau I-8* résume les données expérimentales sur le type de substitutions effectuées, le type de site substitué et les valeurs caractéristiques de conductivité à  $700^\circ\text{C}$ .

Substituant	atome substitué	site substitué	conductivité ( $\text{S.cm}^{-1}$ ) à $700^\circ\text{C}$	Réf.
$\text{Cu}^{2+}$	In	In(2) tetraédrique	ND <sup>a</sup>	[23, 26, 31]
$\text{Sr}^{2+}$	In	ND <sup>a</sup>	sous air $6,76 \cdot 10^{-4}$ (2 % Sr) [47] sous air $5,74 \cdot 10^{-4}$ (20 % Sr) [47]	[47, 48]

Ga <sup>3+</sup>	In	In(2) tetraédrique	sous air $1,82 \cdot 10^{-2}$ (10 % Ga) [47] sous air $1,5 \cdot 10^{-3}$ (22.5 % Ga) [49, 50] sous air $4,68 \cdot 10^{-3}$ (25 % Ga) [51] sous air $4,47 \cdot 10^{-3}$ (25 % Ga) [52]	[5, 13, 14, 20, 47, 49, 53, 54]
Gd <sup>3+</sup>	In	In(1) octaédrique	sous air $6,31 \cdot 10^{-3}$ (30 % Gd) [55]	[15]
Y <sup>3+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	sous air $1,07 \cdot 10^{-2}$ (10 % Y) [53]	[53, 54, 56]
Yb <sup>3+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	sous air $9,33 \cdot 10^{-4}$ (10 % Yb) [53]	[53]
Sc <sup>3+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	sous air $2,4 \cdot 10^{-3}$ (10 % Sc) [53]	[53, 56]
Al <sup>3+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	sous air $7,76 \cdot 10^{-4}$ (10 % Al)	[49]
Ce <sup>4+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	[3, 21, 56, 57]
Zr <sup>4+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	sous air $2,24 \cdot 10^{-3}$ (20 % Zr) [58] sous air $1,86 \cdot 10^{-3}$ (30 % Zr) [34]	[3, 17, 34, 59, 60]
Si <sup>4+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	[56]
Ti <sup>4+</sup>	In	In(2) tetraédrique	sous air $5 \cdot 10^{-3}$ (60 % Ti)	[29]
Sn <sup>4+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	[46]
Ta <sup>5+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	[56]
Nb <sup>5+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	[56]
W <sup>6+</sup>	In	ND <sup>a</sup>	sous air $1,5 \cdot 10^{-2}$ (10 % W)	[50]
Sr <sup>2+</sup>	Ba	-	ND <sup>a</sup>	[20, 47, 54, 61]

Pb <sup>2+</sup>	Ba	-	sous air $5,62.10^{-3}$ (8 % Pb)	[48]
La <sup>3+</sup>	Ba	-	sous air $1,13.10^{-2}$ (50 % La) [61] sous air $1,17.10^{-2}$ (50 % La) [62] sous air $5,01.10^{-3}$ (60 % La) [62] sous Ar $7,94.10^{-3}$ (40 % La) [62] sous Ar $2,2.10^{-2}$ (50 % La) [30]	[14, 54, 56, 60, 61]
La <sup>3+</sup> Zr <sup>4+</sup>	Ba In	ND <sup>a</sup>	sous Ar $1,15.10^{-2}$ (40 % La, 5 % Zr)	[63]
La <sup>3+</sup> Ce <sup>4+</sup>	Ba In	ND <sup>a</sup>	sous Ar $3,65.10^{-2}$ (40 % La, 5 % Ce)	[63]
La <sup>3+</sup> Ca <sup>2+</sup>	Ba In	ND <sup>a</sup>	sous Ar $2,94.10^{-2}$ (48 % La, 1 % Ca)	[63]
La <sup>3+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Ba In	ND <sup>a</sup>	sous Ar $2,94.10^{-2}$ (45 % La, 2.5 % Mg)	[63]
La <sup>3+</sup> Sr <sup>3+</sup>	Ba In	ND <sup>a</sup>	sous Ar $2,37.10^{-2}$ (48 % La, 1 % Sr)	[63]
Sr <sup>2+</sup> La <sup>3+</sup> Y <sup>3+</sup>	Ba Ba In	ND <sup>a</sup>	sous Ar $4,57.10^{-2}$ (50 % La, 20 % Sr, 2 % Y)	[54]
La <sup>3+</sup> Y <sup>3+</sup>	Ba In	ND <sup>a</sup>	sous Ar $3,02.10^{-2}$ (50 % La, 7.5 % Y)	[54]
La <sup>3+</sup> Ga <sup>3+</sup>	Ba In	ND <sup>a</sup>	sous Ar $2,24.10^{-3}$ (50 % La, 10 % Ga)	[54]

Tableau I-8. Résumé des études expérimentales de la littérature concernant la substitution et la conduction ionique. ND : données non définies dans la littérature

Dans la structure brownmillerite, le substituant peut occuper deux sites : les sites indium octaédriques (In(1)) correspondant aux couches non lacunaires en oxygène et les sites



indium tétraédriques (In(2)) correspondant aux couches lacunaires. Des substitutions partielles de l'indium par du cuivre, du gallium, du strontium, du gadolinium, de l'yttrium, de l'ytterbium, du scandium, de l'aluminium, du cérium, du zirconium, du silicium, du titane, de l'étain, du tungstène, du tantale, du niobium ou des substitution partielles du baryum par du lanthane, du strontium, du plomb ou des substitutions doubles ont été menées. Mais, l'analyse des données expérimentales reportées dans la littérature révèle que le type de site occupé n'est que peu souvent déterminé. D'après des données de diffraction des rayons X, le cuivre et le titane sont susceptibles d'occuper le site In tétraédrique. Des études par absorption des rayons X (EXAFS) ont révélé que le gallium Ga substitue le site In tétraédrique et le gadolinium Gd, le site octaédrique.

Fisher *et al.* ont considéré l'influence sur les propriétés électriques de la substitution de l'indium par un atome isovalent [53]. La substitution partielle de l'indium par des éléments possédant un rayon ionique plus grand que l'indium ( $r=0,79\text{\AA}$ ) tels que l'yttrium ( $r=0,9\text{\AA}$ ), l'ytterbium ( $r=0,868\text{\AA}$ ) entraîne une augmentation de la température de transition, ceci étant associé à une augmentation de la conductivité dans le domaine haute température. Par contre, lorsque l'indium est substitué par des atomes de rayon plus petit, tel que le scandium ( $r=0,745\text{\AA}$ ), la température de transition décroît et ceci est associé à une faible diminution de la conductivité dans le domaine haute température (*Figure I-11*).

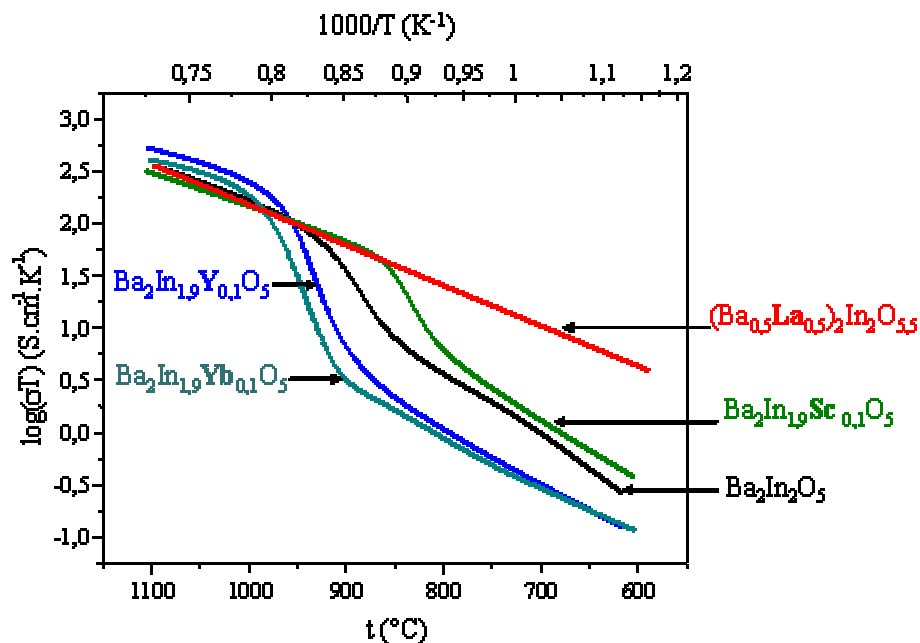


Figure I-11. Courbes d'Arrhénius de  $Ba_2In_2O_5$ , de dérivés substitués au scandium, yttrium, ytterbium [53] et d'un dérivé substitué au lanthane [63]

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le baryum ( $r=1,35\text{\AA}$ ) est partiellement substitué par du lanthane ( $r=1,032\text{\AA}$ ) (*Figure I-11*), en particulier dans le domaine basse température [63]. De plus, d'après Kankinuma *et al.* [63], pour un taux de substitution fixé de lanthane, la substitution partielle de l'indium par du cérium, du calcium, du magnésium ou du strontium permettrait d'améliorer la conduction au sein de ces phases [63].

#### **IV. Objectifs de l'étude**

Dans le cadre de notre étude, nous avons considéré la substitution partielle de l'indium dans  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  par des cations de valence supérieure à 3 dans le but d'améliorer les propriétés de conduction de ces phases en stabilisant les formes quadratique et cubique à plus basse température. L'étain, le vanadium, le tantale, le niobium, le molybdène, et le tungstène ont été retenus comme substituants.

De nouvelles phases ont été synthétisées. Elles ont ensuite été caractérisées par analyse thermique et spectroscopie d'impédance. La combinaison de la diffraction des rayons X et des neutrons, de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) et de la modélisation par calcul d'énergie de réseau réticulaire a permis de comprendre les mécanismes de substitution et de diffusion de l'oxygène dans ces phases.

## Références

1. Colville, A.A. and S. Geller, *The crystal structure of brownmillerite, Ca<sub>2</sub>FeAlO<sub>5</sub>*. Acta Crystallographica B, 1971. **27**: p. 2311-2315.
2. Steele, B.C.H., *Oxygen ion conductors and their technological applications*. Materials Science and Engineering B, 1992. **13**: p. 79-87.
3. Goodenough, J.B., J.E. Ruiz-Diaz, and Y.S. Zhen, *Oxide-ion conduction in Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ba<sub>3</sub>In<sub>2</sub>MO<sub>8</sub> (M=Ce, Hf, or Zr)*. Solid State Ionics, 1990. **44**: p. 21-31.
4. Goodenough, J.B., *et al.*, *Fast oxide-ion conduction in intergrowth structures*. Solid state ionics, 1992. **52**: p. 105-109.
5. Adler, S.B., *et al.*, *Chemical structure and oxygen dynamics in Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**: p. 675-681.
6. Zhang, G.B. and D.M. Smyth, *Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity - Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Solid State Ionics, 1995. **82**: p. 161-172.
7. Trubelja, M.F. and V.S. Stubican, *Ionic conductivity in the hafnia-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Solid State Ionics, 1991. **49**: p. 89-97.
8. Prasanna, T.R.S. and A. Navrotsky, *Energetics of the oxygen vacancy order-disorder transition in Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Journal of Materials Research, 1993. **8**(7): p. 1484-1486.
9. Kanzaki, M. and A. Yamaji, *Molecular dynamics simulation of oxygen ion diffusion in Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Materials Science and Engineering B, 1996. **41**: p. 46-49.
10. Hashimoto, T., *et al.*, *Observation of two kinds of structural phase transitions in the Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system*. Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(10): p. A1381-A1384.
11. Hashimoto, T., *et al.* *Observation of two kinds of structural phase transitions in the Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system*. in *Electrochemical Society Conference*. 2001. London, Ontario, Canada.
12. Speakman, S.A., *et al.*, *In-situ diffraction study of Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Solid State ionics, 2002. **149**: p. 247-259.
13. Yao, T., *et al.*, *Crystal structure of Ga-doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its oxide ion conductivity*. Solid State Ionics, 2000. **132**: p. 189-198.
14. Uchimoto, Y., *et al.* *Crystal structure of metal cation-doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its oxide ion conductivity*. in *Solid Oxide Fuel Cells VI*. 1999. Pennington.
15. Uchimoto, Y., M. Kinuhata, and T. Yao, *EXAFS study of coordination structures of Gd-doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Japanese Journal of Applied Phys., 1999. **38**(1): p. 111.
16. Mitamura, T., H. Ogino, and H. Kibayashi, *J. Am. Cer. Soc.*, 1993. **76**(8): p. 2127-2128.
17. Berastegui, P., *et al.*, *The crystal structures, microstructure and ionic conductivity of Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ba(In<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)O<sub>3-x/2</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **164**: p. 119-130.
18. Kobayashi, H., *et al.*, *Denki Kagaku*, 1996. **64**: p. 683.
19. Yamamura, H., *et al.*, *Order-disorder transition of oxygen vacancy in the brownmillerite system*. Solid State Ionics, 2000. **108**: p. 377-381.
20. Yoshinaga, M., *et al.*, *The electrical conductivity and structural phase transitions of cation-substituted Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Solid State Ionics, 2004. **169**: p. 9-13.
21. Kendall, K.R., *et al.*, *Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors*. Solid State Ionics, 1995. **82**: p. 215-223.
22. Tenailleau, C., *et al.*, *Composition-induced structural phase transitions in the (Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> (0 ≤ x ≤ 0,6) system*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**: p. 882-891.

23. Gregory, D.H. and M.T. Weller, *Phases in the system  $Ba_2M_{2-x}Cu_xO_{4+\delta}$   $M = In, Sc$ : structure and oxygen stoichiometry*. Journal of Solid State Chemistry, 1993. **107**: p. 134-148.
24. Greaves, C., *et al.*, *A powder neutron diffraction investigation of the nuclear and magnetic structure of  $Sr_2Fe_2O_5$* . Acta Crystallographica B, 1975. **31**: p. 641-646.
25. Colville, A.A., *The crystal structure of  $Ca_2Fe_2O_5$  and its relation to the nuclear electric field gradient at the iron sites*. Acta Crystallographica B, 1970. **26**: p. 1469-1473.
26. Kharlanov, A.L., *et al.*, *New perovskite-like triple oxides of copper*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1990. **35**(12): p. 1741-1743.
27. Kallias, G., *et al.*, *Structure and mossbauer study of the double perovskite  $Ba_2InCu_{1-x}Fe_xO_{4+y}$  ( $X = 0.5$ )*. Materials Research Bulletin, 1997. **32**(6): p. 791-801.
28. Ganguli, A.K. and T.N.G. Row, *New oxygen-deficient perovskite related phases [ $Ba_2InAl_{1-x}Cu_xO_{5-\delta}$ ]*. Materials Research Bulletin, 1994. **29**(12): p. 1333-1339.
29. Jayaraman, V., *et al.*, *Characterization of perovskite systems derived from  $Ba_2In_2O_5\square$  Part I: The oxygen-deficient  $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{5+x}\square_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) compounds*. Solid State Ionics, 2004. **170**: p. 17-24.
30. Liu, Y., R.L. Withers, and J.F. Gerald, *A TEM, XRD, and crystal chemical investigation of oxygen/vacancy ordering in  $(Ba_{1-x}La_x)In_2O_{5+x}$ ,  $0 < x < 0.6$* . Journal of Solid State Chemistry, 2003. **170**: p. 247-254.
31. Kambe, S., *et al.*, *Structure of  $Ba_2InCuO_y$ : a new layered cuprate with a blocking layer of  $BaInO_y$  perovskite*. Physica C, 1994. **220**: p. 119-126.
32. Abakumov, A.M., *et al.*, *Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a Novel Layered Manganese Oxide  $Sr_2MnGaO_{5+\delta}$* . Journal of solid state chemistry, 2001. **160**(2): p. 353-361.
33. Hadermann, J., *et al.*, *Structural transformation in fluorinated  $LaACuGaO_5$  ( $A=Ca, Sr$ ) brownmillerites*. International Journal of Inorganic Materials. **2**(6): p. 493-502.
34. Manthiram, A., J.F. Kuo, and J.B. Goodenough, *Characterization of oxygen-deficient perovskites as oxide-ion electrolytes*. Solid State Ionics, 1993. **62**: p. 225-234.
35. Feng, M. and J.B. Goodenough. in *Materials Research Society Conference*. 1995.
36. Zhang, G.B. and D.M. Smyth. in *Ionic and mixed conducting ceramics conference*. 1994.
37. Zhang, G.B. and D.M. Smyth, *Protonic conduction in  $Ba_2In_2O_5$* . Solid State Ionics, 1995. **82**: p. 153-160.
38. Schober, T., J. Friedrich, and F. Krug, *Phase transition in the oxygen and proton conductor  $Ba_2In_2O_5$  in humid atmospheres below  $300^\circ C$* . Solid State Ionics, 1997. **99**: p. 9-13.
39. Fisher, C.A.J. and M.S. Islam, *Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured  $Ba_2In_2O_5$* . Solid State Ionics, 1999. **118**: p. 355-363.
40. Iwahara, H., *Technological challenges in the application of proton conducting ceramics*. Solid State Ionics, 1995. **77**: p. 289-298.
41. Fischer, W., G. Reck, and T. Schober, *Structural transformation of the oxygen and proton conductor  $Ba_2In_2O_5$  in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study*. Solid State Ionics, 1999. **116**: p. 211-215.
42. Fischer, W., G. Reck, and T. Schober, *Phase transition of  $Ba_2In_2O_5$  in humid air studies by in-situ X-Ray powder diffraction*. Materilas Science Forum, 2000. **321-324**: p. 363-367.
43. Jayaraman, V., *et al.*, *Characterization of perovskite systems derived from  $Ba_2In_2O_5\square$  Part II: The proton compounds  $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{4+2x}(OH)_y$  [ $0 \leq x \leq 1$ ;  $y \leq 2(1-x)$ ]*. Solid State Ionics, 2004. **170**: p. 25-32.

44. Hashimoto, T., *et al.*, *Absorption and secession of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and their effects on crystal structure*. Solid State Ionics, 2000. **128**: p. 227-231.
45. Schober, T. and J. Friedrich, *The oxygen and proton conductor Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: thermogravimetry of proton uptake*. Solid State ionics, 1998. **113-115**: p. 369-375.
46. Schober, T., *Protonic conduction in BaIn<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>O<sub>2.75</sub>*. Solid State Ionics, 1998. **109**: p. 1-11.
47. Yamamura, H., *et al.*, *Order-disorder transition of oxygen vacancy in the brownmillerite system*. Solid State Ionics, 1998. **108**: p. 377-381.
48. Kuramochi, H., *et al.*, *Preparation and conductivity of Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1994. **102**: p. 1160-1163.
49. Yamamura, H., *et al.*, *Order-disorder transition and electrical conductivity of the brownmillerite solid-solutions system Ba<sub>2</sub>(In, M)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M = Ga, Al)*. Journal of the Korean Physical Society, 1999. **35**: p. S200-S204.
50. Shimura, T. and T. Yogo, *Electrical properties of the tungsten-doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Solid State Ionics, 2004. **175**: p. 345-348.
51. Islam, M.S., *et al.*, Journal of materials chemistry, 1998. **8**(3): p. 655.
52. Gale, J.D., Journal of Chemical Society Faraday Trans., 1997. **93**: p. 629.
53. Fisher, C.A.J., B. Derby, and R.J. Brook, *Oxygen ion conductivity in brownmillerite-structured oxides, Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>5</sub>, where M = Y, Yb, Sc, Ga*. Br. Ceram. Proc., 1996. **56**: p. 25-33.
54. Kakinuma, K., H. Yamamura, and T. Atake, *Oxide-ion conductivity of the oxygen deficient perovskite solid-solution system, (Ba<sub>0.5-x</sub>Sr<sub>x</sub>La<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>(In<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>)O<sub>5.5</sub> (M=Y or Ga)*. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2002. **69**: p. 897-904.
55. Dick, B.J. and A.W. Overhauser, Physical Review, 1958. **112**: p. 90.
56. Yamaji, A., *et al.* *Phase relations and conductivity in Ba<sub>2</sub>(In<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>5</sub> system*. in *Materials Research Society Conference*. 2000: Materials research Society.
57. KENDALL, K.R., *et al.*, *Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors*. Solid State Ionics, 1995. **82**: p. 215-223.
58. Goodenough, J.B., A. Manthiram, and J.-F. Kuo, *Oxygen diffusion in perovskite-related oxides*. Materials Chemistry and Physics, 1993. **35**: p. 221-224.
59. Goodenough, J.B., A. Manthiram, and J.F. Kuo, *Oxygen diffusion in perovskite-related oxides*. Materials Chemistry and Physics, 1993. **35**: p. 221-224.
60. Goodenough, J.B., *Ceramic solid electrolytes*. Solid state ionics, 1997. **94**: p. 17-25.
61. Kakinuma, K., *et al.*, *Oxide-ion conductivity of the perovskite-type solid-solution system, (Ba<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>La<sub>y</sub>)<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5+y</sub>*. Solid State Ionics, 2002. **154-155**: p. 571-576.
62. Uchimoto, Y., *et al.*, *Crystal structure of (Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> and its oxide ion conductivity*. Electrochemistry, 2000. **68**: p. 531-533.
63. Kakinuma, K., *et al.*, *Electrical conductivity and local distortion of (Ba<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> doped with divalent or tetravalent cation in in-site*. Solid State Ionics, 2004. **168**: p. 69-74.



## Chapitre II

### Solutions solides $Ba_2In_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ surstoechiométriques en oxygène

Dans le but de stabiliser à plus basse température les formes quadratique et cubique de  $Ba_2In_2O_5$ , plusieurs mélanges de composition  $Ba_2In_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$  ont été traités à haute température. Afin de préparer des phases surstoechiométriques en oxygène, trois types de substituants ont été considérés :

- l'étain, Sn, substituant tétravalent,
- le vanadium, V, le niobium, Nb, et le tantale, Ta, substituants pentavalents,
- le molybdène, Mo, et le tungstène, W, substituants hexavalents.

Les phases obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X à température ambiante et en fonction de la température, sous balayage d'air sec ou d'air humide. Des analyses thermogravimétriques et des mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance ont été réalisées dans les mêmes conditions. Enfin, des mesures de voltamétrie cyclique sur des micro-échantillons ont permis de vérifier la stabilité de ces phases en réduction.

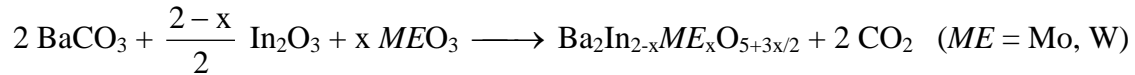
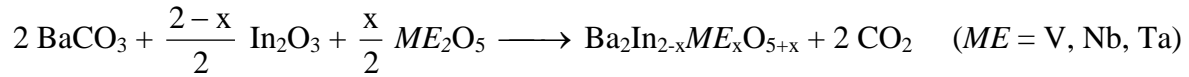
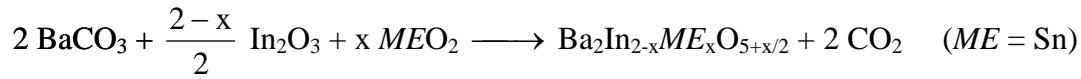
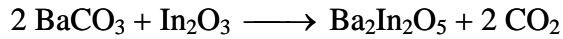
Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les conditions de synthèse de ces phases. Nous avons notamment remarqué, au cours de la préparation, des changements de couleurs suivant les conditions de synthèse que nous tenterons d'expliquer. Nous reviendrons ensuite sur le composé parent  $Ba_2In_2O_5$ . Nous aborderons enfin les différentes solutions solides mises en évidence.

#### I. Préparation des échantillons

##### *I.1. Synthèse*

Les échantillons ont été obtenus par réaction à l'état solide en proportions stoechiométriques des oxydes et carbonates suivants :  $In_2O_3$  (Aldrich, 99,99 %),  $BaCO_3$  (Aldrich, 99 %),  $SnO_2$  (Goldschmidt),  $V_2O_5$  (Aldrich 99,6 %),  $Nb_2O_5$  (Aldrich, 99,9 %),  $Ta_2O_5$  (Aldrich, 99,99 %),  $WO_3$  (Prolabo, 99-100 %),  $Bi_2O_3$  (Aldrich, 99,9 %),  $MoO_3$  (Prolabo, 99-100 %).

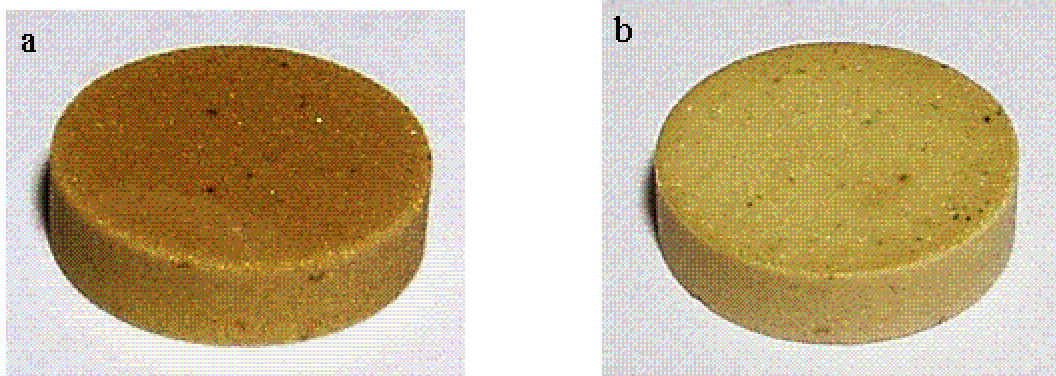
Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Les mélanges ont été broyés dans un mortier en agate et traités dans des creusets en alumine portés successivement pendant environ 12 heures à 1000, 1200 et 1300°C. Dans certains cas, le mélange initial a été pastillé, mais ceci n'améliore pas la réactivité. Après chaque traitement thermique, les échantillons ont été broyés et leur pureté contrôlée par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre à focalisation de type Guinier de Wolf (Enraf-Nonius) utilisant un rayonnement issu d'une anticathode de cuivre, rendu monochromatique par diffraction sur une lame courbe de quartz ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ).

### *1.2. Couleurs des échantillons et conditions de synthèse*

Avant tout traitement thermique, les mélanges sont jaune pâle. Après traitement thermique, une différence de couleur entre la surface de la poudre, au contact direct de l'atmosphère, et l'intérieur de la poudre est à noter. Sur la *Figure II-1*, sont reportées les photographies de deux pastilles en cours de synthèse, empilées dans un même creuset.



*Figure II-1. Photographies de pastilles de même composition en cours de synthèse empilées dans un même creuset en alumine. La pastille du dessus (a) présente une coloration plus foncée que la partie du dessous (b).*



La pastille placée au-dessus, au contact direct avec l'atmosphère, est nettement plus foncée que l'autre. Ce changement de couleur a été observé par d'autres auteurs [1]. Schober *et al.* [1] précisent qu'au cours de la synthèse la partie externe des pastilles est plus foncée que la partie intérieure de couleur jaune. Sans aucune explication, ils retirent cette partie noircie pour les études ultérieures. Ce phénomène n'est pas expliqué dans la littérature. Il s'agit probablement d'un début d'hydratation du matériau en surface.

Les résultats d'une analyse thermogravimétrique (ATG) et d'une analyse thermodifférentielle (ATD) sur  $Ba_2In_2O_5$  après synthèse à  $1300^\circ C$  sans précautions particulières sont reportés *Figure II-2*. Ces analyses ont été menées sur un appareil de type Tt. Instruments SDT 2960 sous hélium pour l'ATG et avec un appareil de type SETARAM 92-16, sous air industriel pour l'ATD dans un creuset en alumine, de l'ambiante à  $1000^\circ C$ , avec une vitesse de chauffage de  $5^\circ C/minute$ .

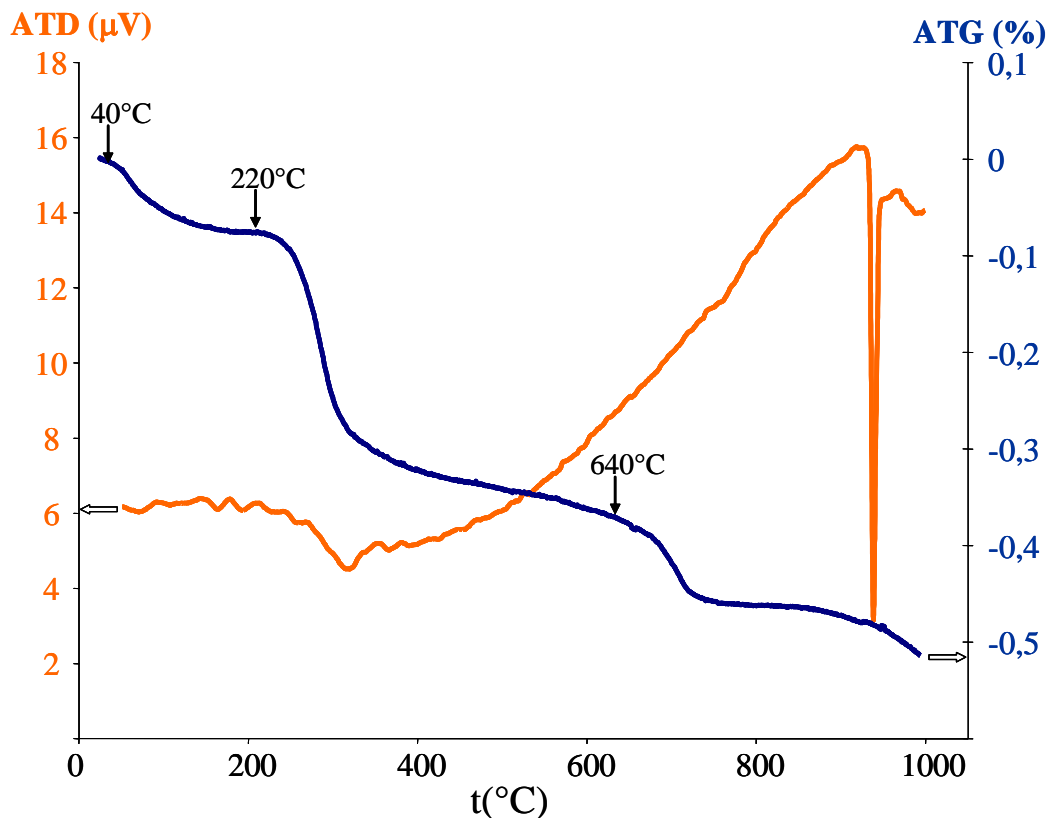
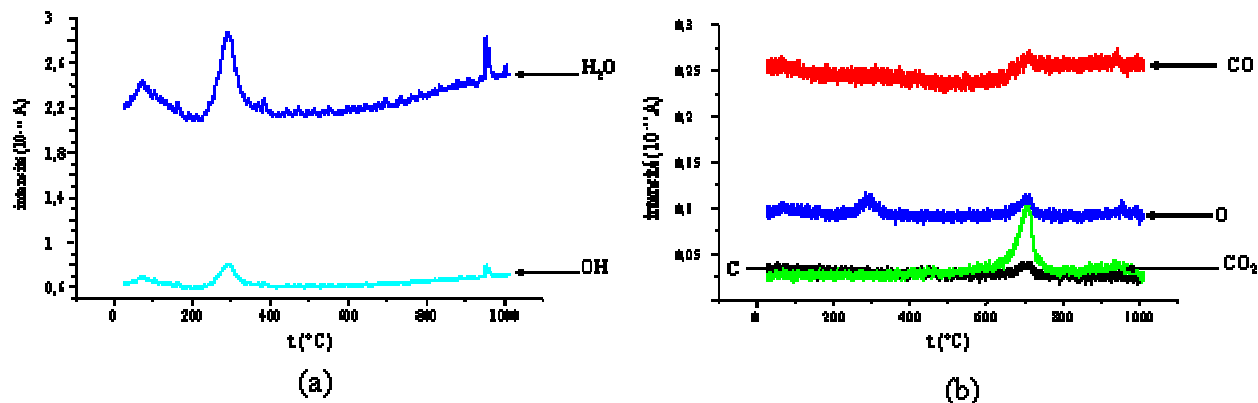


Figure II-2. Courbes ATD-ATG de  $Ba_2In_2O_5$

Trois pertes de masse sont mises en évidence. Afin d'étudier et d'identifier ces différentes pertes, les gaz dégagés au cours de l'analyse thermogravimétrique ont été analysés par spectrométrie de masse à l'aide d'un appareil de type Balzers omnistar quadrupole jusqu'à  $1000^\circ C$  sous balayage d'hélium. Les masses correspondant aux composés suivants : CO

( $M=27,96 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $M=44 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M=18 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $\text{OH}$  ( $M=17 \text{ g.mol}^{-1}$ ),  $\text{O}$  ( $M=16 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et  $\text{C}$  ( $M=12 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ont été suivies. L'évolution du signal relatif à ces espèces en fonction de la température est reportée *Figure II-3*.



*Figure II-3. Spectrométrie de masse de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$*

Une première perte de masse vers 40°C correspond à un pic pour les espèces suivantes :  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Une deuxième signal vers 220°C est associé à  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Enfin, le troisième signal observé vers 640°C correspond à la perte de  $\text{C}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ .

L'étude couplée ATG-SM révèle donc une première perte de masse, vers 75°C, qui correspond à la désorption d'eau de surface. La seconde perte de masse, débutant vers 225°C, peut être attribuée à de l'eau de réseau et la troisième à un dégagement de  $\text{CO}_2$ . La perte d'eau correspond à un phénomène endothermique, la perte de  $\text{CO}_2$  est moins visible en ATD. On peut cependant distinguer un petit pic endothermique. Le troisième pic endothermique observé en ATD à 925°C correspond à la transition de phase de la forme orthorhombique vers la forme quadratique. Cette analyse est en bon accord avec les résultats de la littérature [2]. Selon Jayaraman *et al.* [3], la perte de  $\text{CO}_2$  serait liée à un début de décomposition de la phase en présence d'eau.  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  est en effet très sensible à l'eau. Une dégradation des phases dans le temps est observée.

Sur la *Figure II-4* est reporté le diffractogramme que nous avons obtenu après avoir traité  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , initialement de structure brownmillerite, à 550°C pendant 2 heures, avec une vitesse de chauffage de l'ambiante à 550°C et de refroidissement après palier de 225°C/h, sous balayage d'air fortement humide. La mesure a été réalisée sur un diffractomètre de type Hüber. Elle révèle un mélange mal cristallisé correspondant à  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$  et une autre phase non identifiée.

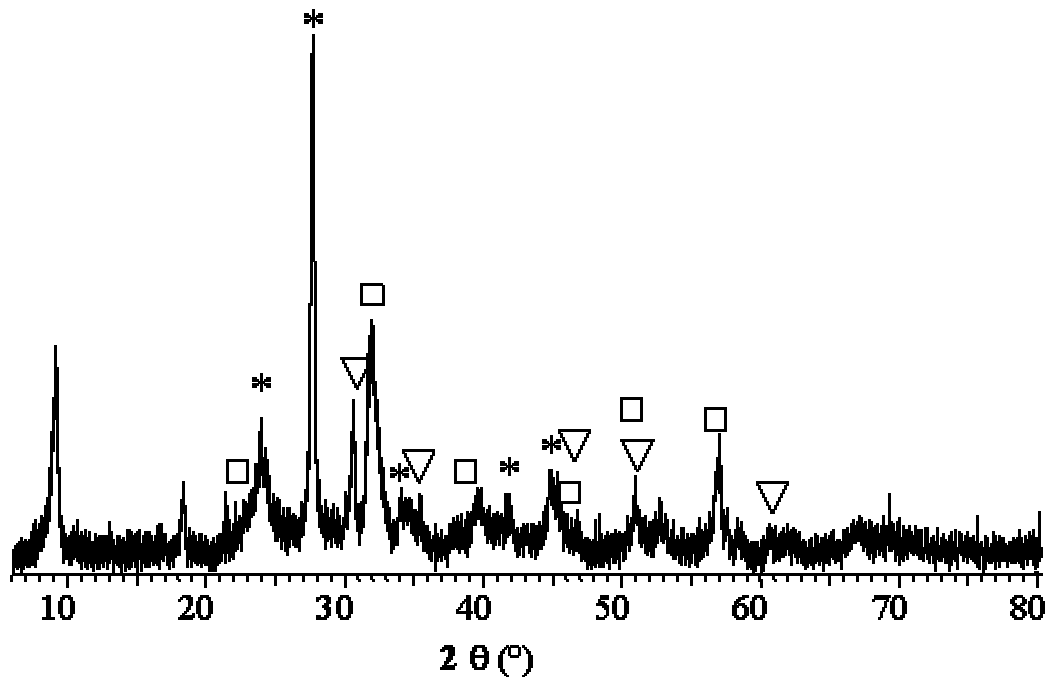


Figure II-4. Diffractogramme de la phase dégradée sous air humide. Les astérisques (\*) correspondent aux raies caractéristiques de  $BaCO_3$ , les triangles ( $\nabla$ ) à celles de  $In_2O_3$  et les carrés ( $\square$ ) à celles de  $In(OH)_3$ .

Dans la suite de l'étude, afin de remédier à ce problème d'hydratation, nous avons « séché » les matériaux. Aucun changement de couleur n'est en effet observé lorsque la poudre est traitée sous air sec.

En plus de ce problème d'hydratation, nous avons également remarqué un noircissement de la poudre au contact d'une feuille de platine ou d'une feuille d'or. Sur la Figure II-5(a) est reportée la photographie d'une pastille de  $Ba_2In_2O_5$  porté à  $1500^\circ C$  dans un creuset de platine pour un essai de frittage. Il s'agit d'une coupe. Le noircissement sur l'extérieur de la pastille est très net. Le même phénomène a été observé après diffraction X en fonction de la température jusqu'à  $1000^\circ C$ . Pour protéger l'échantillon du creuset d'alumine pollué par des expériences antérieures, nous l'avons déposé sur une feuille de platine parfaitement propre. Quelques expériences ont également été réalisées avec une feuille d'or. Le platine et l'or ont par ailleurs l'avantage de ne présenter que très peu de pics de diffraction contrairement au corindon. La photographie d'un échantillon après analyse est reportée Figure II-5(b) et (c). Alors que la surface est restée jaune, la partie en contact avec le platine ou l'or est noircie. Suivant les conditions de refroidissement, le phénomène de noircissement est plus ou moins marqué. Un début de noircissement au contact platine est reporté Figure II-5(d). L'analyse par diffraction X des deux poudres : la partie jaune en surface et la partie noire au contact du platine ou de l'or donne des diffractogrammes identiques (Figure II-6). Le cas présenté ici correspond au dérivé substitué à l'étain. Les mêmes observations concernant la couleur sont observées pour toutes les phases synthétisées.

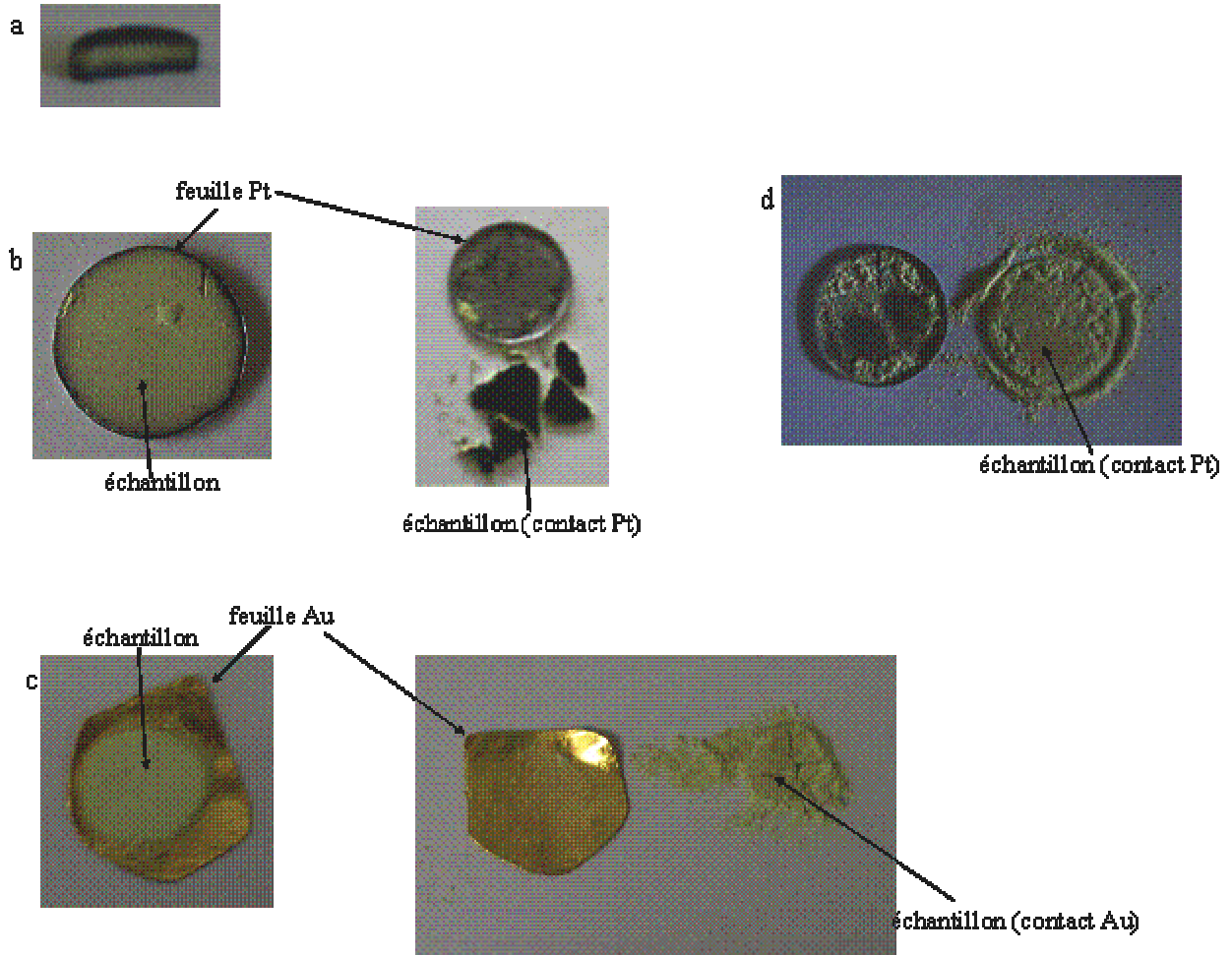


Figure II-5. (a) Coupe d'une pastille traitée à 1500°C montrant la zone noircie. (b) Poudre de  $Ba_2In_2O_5$  déposée sur une feuille de platine après traitement thermique à 1000°C. (c) Poudre de  $Ba_2In_2O_5$  déposée sur une feuille d'or après traitement thermique à 1000°C. La poudre, initialement jaune pâle, noircit au contact du platine ou de l'or. Suivant les conditions de refroidissement et les échantillons, le phénomène de changement de couleur est plus ou moins marqué : après un traitement à 900°C, on observe un début de noircissement (d)

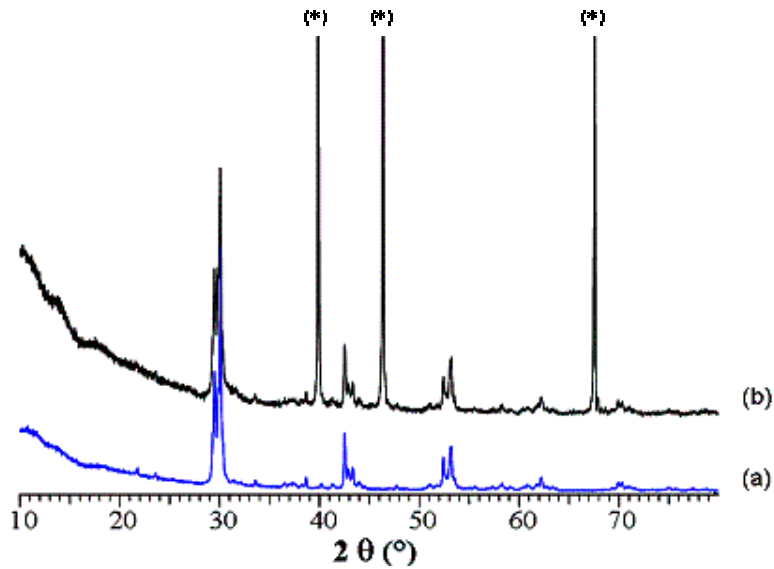


Figure II-6. Cas du composé  $Ba_2In_{1.9}Sn_{0.1}O_5$ . (a) Diffractogramme de la poudre en surface. (b) Diffractogramme de la poudre noircie au contact du platine. Les pics repérés par un astérisque (\*) sont caractéristiques de la feuille de platine sur laquelle était placée la poudre

Les deux poudres présentent le même spectre de rayons X par EDS (Energy Dispersion System) et aucune trace de platine ou d'or n'est décelée au sein des phases. Seules des analyses XPS ont révélé la présence de carbonates au sein de la poudre noire beaucoup plus prononcée qu'au sein de la poudre jaune. L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse effectuée dans les mêmes conditions que précédemment sur cette même poudre noire ne révèle cependant qu'un très faible dégagement de CO-CO<sub>2</sub>. Mais, ceci est peut-être dû à la faible quantité de poudre analysée. Une comparaison des courbes ATG de la poudre jaune et de la poudre noire (Figure II-7) montre que la perte d'eau est plus complexe dans le cas de la poudre noire. Le dégagement de CO-CO<sub>2</sub> est beaucoup moins marqué pour la poudre noire que pour la poudre jaune, contrairement aux prévisions des analyses XPS.

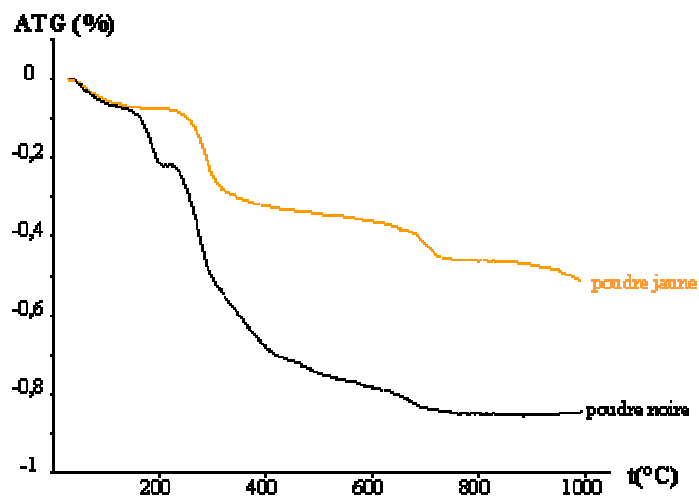
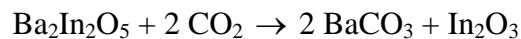


Figure II-7. Courbes ATD-ATG de  $Ba_2In_2O_5$  (poudre noire et poudre jaune)

Pour expliquer ce noircissement de la poudre au contact du platine ou de l'or, nous pouvons également proposer une réduction de l'indium 3+ en indium 1+, le composé In<sub>2</sub>O étant noir. La réduction pourrait être catalysée par le métal. De plus, des vapeurs de In<sub>2</sub>O ou de In peuvent être générées thermiquement à partir de mélanges tels que graphite/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, graphite/In, In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, graphite/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In [4]. Aurions-nous du graphite en surface qui aiderait la réduction ?

Ceci est probablement à rapprocher des observations de Zhang *et al.* [5]. Ils ont en effet remarqué une décomposition de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au cours des mesures de conductivité, sous de faibles pressions partielles en oxygène. Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est aussi sensible au CO<sub>2</sub> et se dégrade sous atmosphère de CO<sub>2</sub> en BaCO<sub>3</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (volatile pour T > 850°C) selon la réaction :



Des analyses thermogravimétriques réalisées en creuset d'alumine et en creuset de platine sur la même poudre conduisent au même comportement. Les propriétés thermiques obtenues sont identiques. L'interaction avec le platine et l'or reste mal comprise.

Ces observations ont motivé le choix de creusets d'alumine pour la synthèse bien qu'un risque de réaction avec l'alumine ne soit pas à écarter puisqu'une solution solide Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>5</sub> [6] a été mise en évidence. Ces phases sont préparées par voie solide à 1100°C et frittées à 1400°C. Sur tous les essais de synthèse que nous avons réalisés, nous n'avons cependant remarqué aucune réaction avec le creuset. Après synthèse à 1300°C (introduction et sortie des échantillons à 500°C), les poudres sont séchées à 500°C. Elles sont portées à 500°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/minute sous balayage d'air sec (bouteille d'air industriel + colonne de desséchant), puis refroidies à raison de 20°C/minute jusqu'à température ambiante. Les poudres sont ensuite conservées à l'abri de l'humidité de l'air dans un dessiccateur contenant un desséchant de type Silicagel.

## II. Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### II.1. Caractérisation par diffraction des rayons X à température ambiante

Le diffractogramme de rayons X de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, après synthèse et séchage à 500°C est reporté *Figure II-8*. Il a été mesuré à l'aide d'un diffractomètre D8 advance, Bruker AXS équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie de type solX et d'un tube au cuivre ( $\lambda_{\text{K}\alpha} =$

1,54178 Å). Le pas de mesure est de 0,02° et le temps de comptage par pas de 25 secondes. Le diffractogramme est en bon accord avec les résultats de la littérature [3, 7-9].

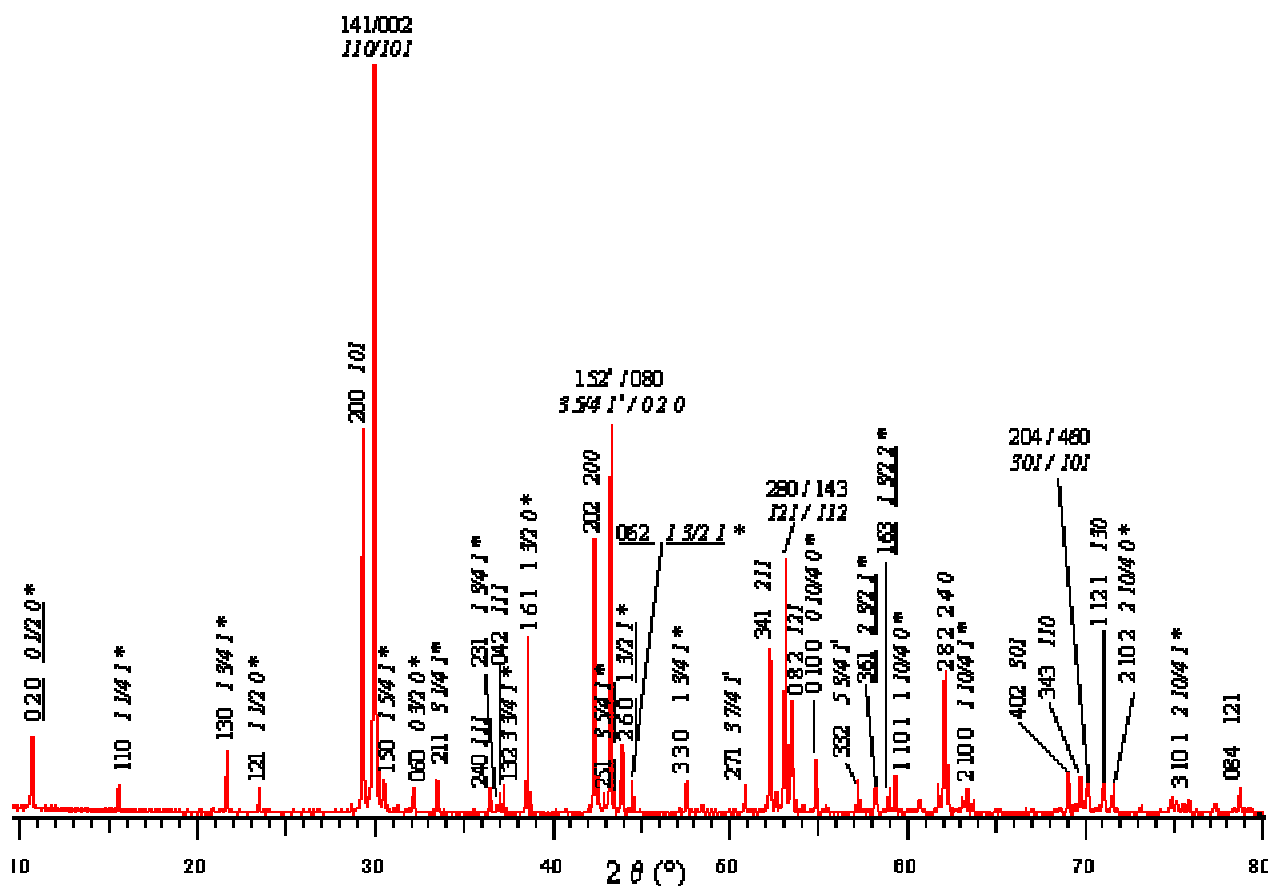
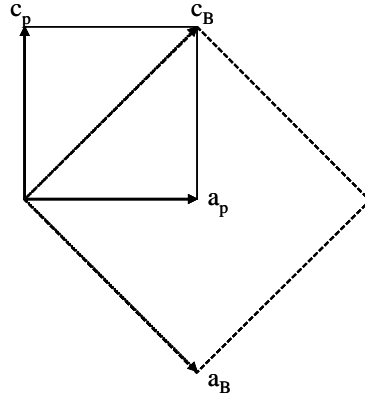


Figure II-8. Diagramme de diffraction du composé non dopé  $Ba_2In_2O_5$  ( $a_B = 6,1012(3)$  Å,  $b_B = 16,7247(8)$  Å,  $c_B = 5,9635(3)$  Å). Les indexations en italique correspondent à la maille pérovskite  $Pm\bar{3}m$ . Les raies repérées par un astérisque (\*) sont caractéristiques de la surstructure.

Les indexations dans la maille orthorhombique ( $a_B = 6,1012(3)$  Å,  $b_B = 16,7247(8)$  Å,  $c_B = 5,9635(3)$  Å) de la plupart des raies sont indiquées. Afin d'expliquer par la suite les différentes transitions de phase, les indexations « équivalentes » sont également exprimées dans la maille cubique pérovskite. Elles sont données en italique. Un astérisque (\*) indique les raies de surstructure. Les raies imposant une multiplication par deux du paramètres d'empilement,  $b_p$ , devront disparaître pour la forme quadratique. Elles sont soulignées sur la Figure II-8. Les raies de surstructure restantes, imposant une multiplication par quatre du paramètre d'empilement ( $b_B = 4 a_p$ ), devront disparaître pour la forme cubique. La transition de phase orthorhombique – quadratique est mise en évidence par la coalescence des raies  $(hkl)_B$  et  $(lkh)_B$  indexées dans la maille de type brownmillerite.

La *Figure II-9* illustre la relation entre les mailles brownmillerite et pérovskite. Les paramètres de maille de la pérovskite ( $a_p$ ,  $b_p$ ,  $c_p$ ) sont reliés à ceux de la brownmillerite ( $a_B$ ,  $b_B$ ,  $c_B$ ) par les relations :  $a_p = \frac{a_B}{\sqrt{2}}$ ,  $b_p = \frac{b_B}{4}$ ,  $c_p = \frac{c_B}{\sqrt{2}}$ .



*Figure II-9. Relation entre les mailles brownmillerite et pérovskite*

## II.2. Thermodiffraction des rayons X sous air sec

Le thermodiffractogramme de la poudre sèche  $Ba_2In_2O_5$  est reporté *Figures II-10* et *II-11*. Il a été obtenu sous air sec sur un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK 1200 et un détecteur PSD (Position Sensitive Detector). Des mesures ont été réalisées tous les  $25^\circ\text{C}$  (pas :  $0,015^\circ$ , temps de comptage par pas : 0,2 sec/pas) entre 25 et  $1100^\circ\text{C}$ . Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de  $0,1^\circ\text{C}/\text{seconde}$ . L'air est reconstitué par un mélange d'azote et d'oxygène. Le débit est de 4 L/heure pour l'azote et 1 L/heure pour l'oxygène. Pour éliminer toute trace d'eau, une colonne remplie de desséchant est placée à l'entrée des gaz dans la chambre du diffractomètre.

Les transitions de phases orthorhombique-quadratique-cubique sont facilement mises en évidence. La phase orthorhombique est stable entre  $25^\circ$  et  $900^\circ\text{C}$ , la phase quadratique apparaît entre  $925^\circ$  et  $1000^\circ\text{C}$  et la phase cubique au-dessus de  $1050^\circ\text{C}$ , en bon accord avec les données de la littérature [10]. Ces transitions sont réversibles au refroidissement (*Figure II-11*).



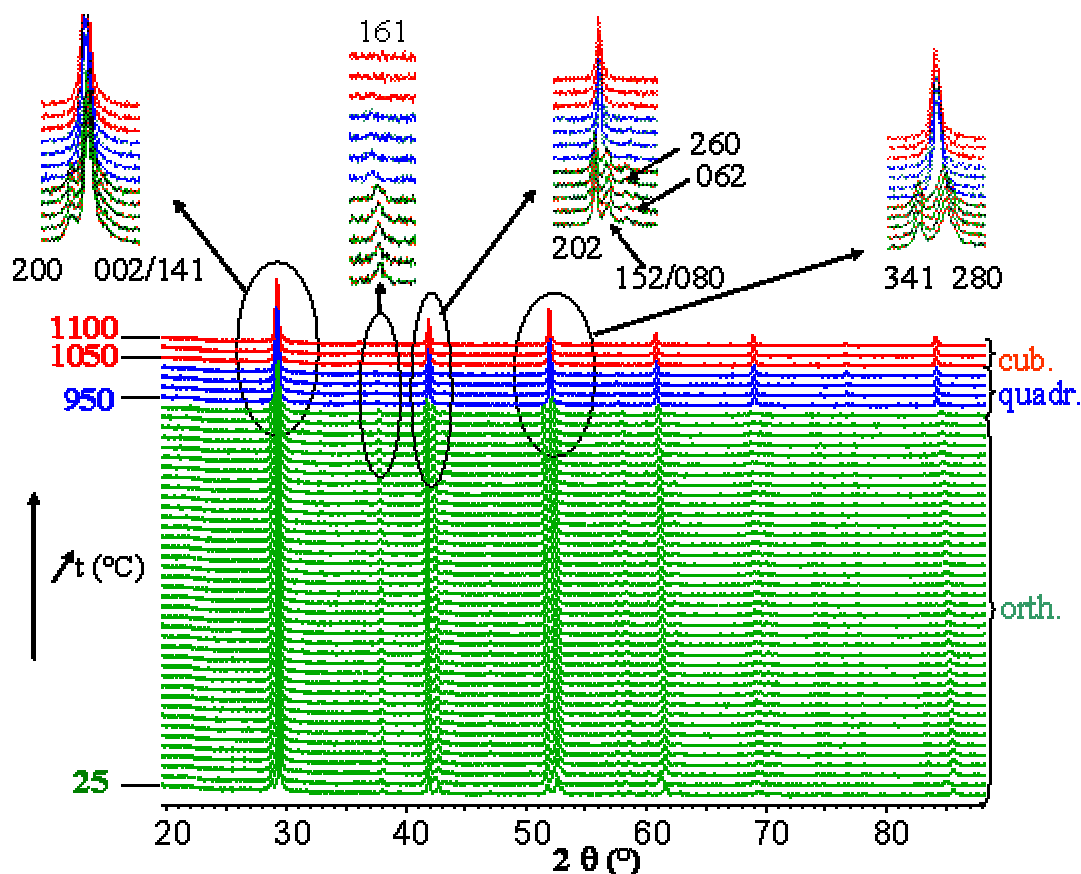


Figure II-10. Thermodiffractogrammes de  $Ba_2In_2O_5$  sous balayage d'air sec au chauffage entre 25°C et 1100°C

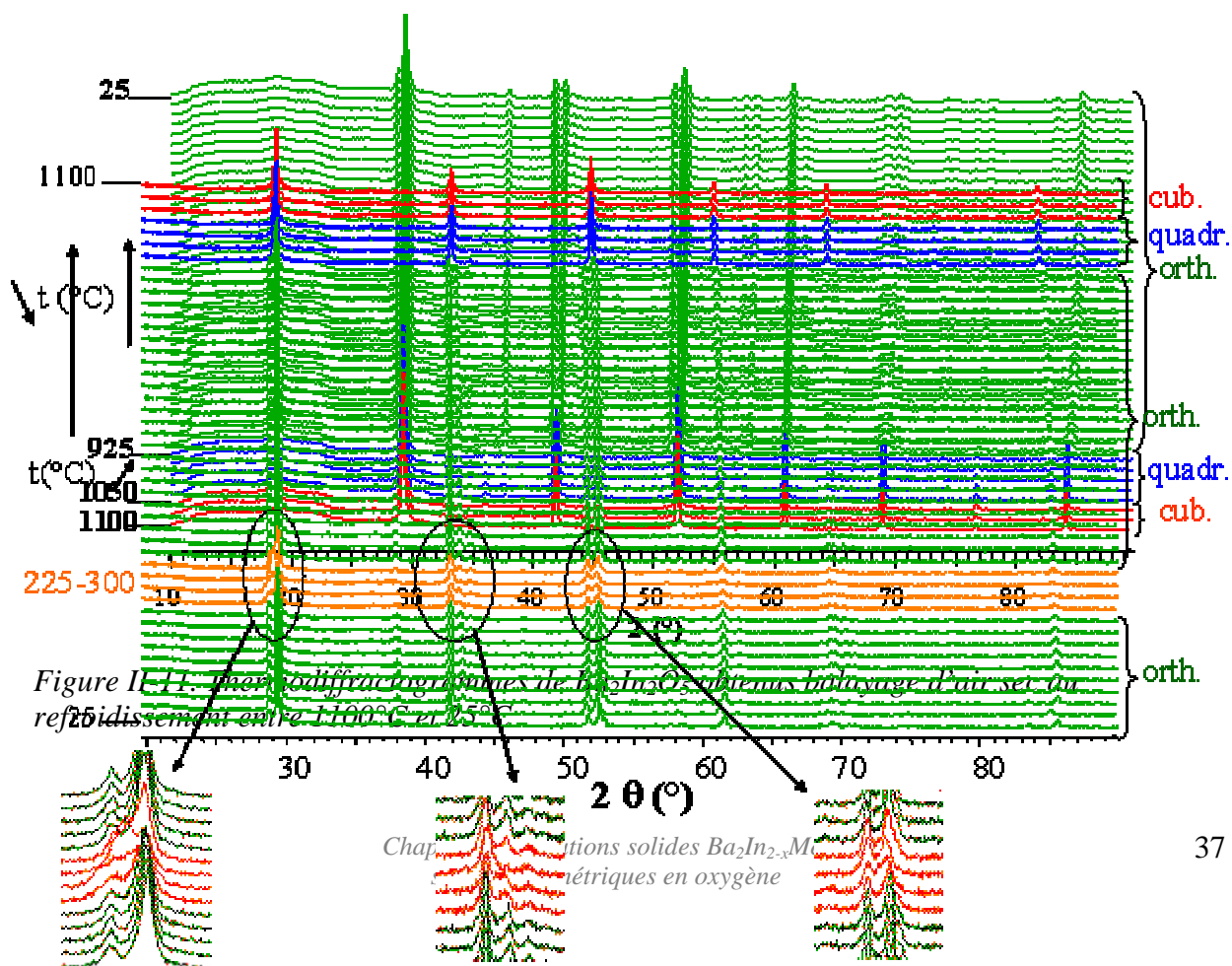
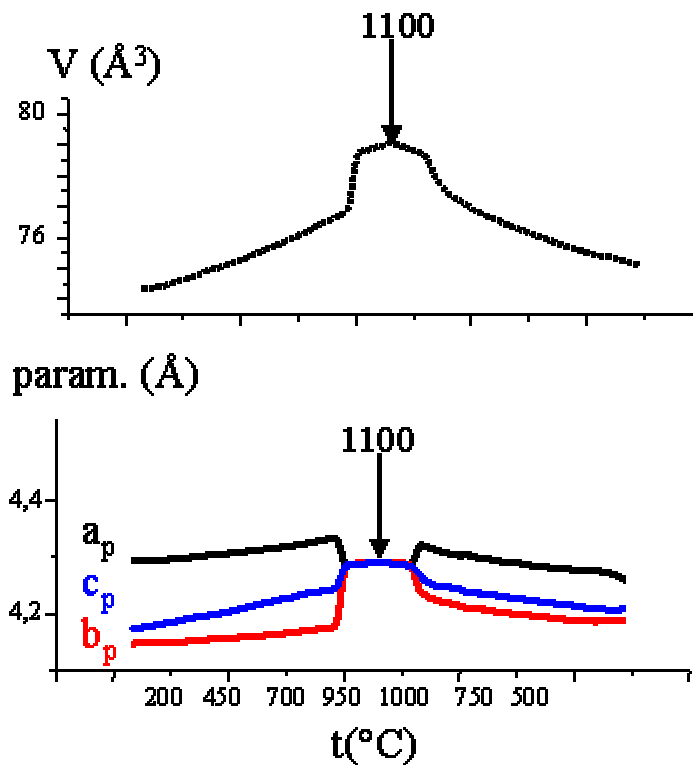


Figure II-11. Thermodiffractogrammes de  $Ba_2In_2O_5$  obtenus lors d'un balayage d'air sec au refroidissement entre 1100°C et 25°C

Un affinement des paramètres de maille en fonction de la température a été effectué à l'aide du programme Fullprof en mode cyclique [11] et de son interface Winplotr [12]. La *Figure II-12* représente une évolution avec la température des paramètres et du volume de maille. Pour pouvoir suivre l'évolution des phases de symétrie différente, le volume et les paramètres de maille sont ramenés à la maille pérovskite. Les paramètres de maille augmentent régulièrement jusqu'à 950°C pour se « rejoindre » à 4,29 Å dans le domaine de symétrie cubique. Ceci est associé à une forte augmentation du volume pour des températures comprises entre 950°C et 1100°C. Le même comportement est observé au refroidissement. Cependant, une augmentation des paramètres de maille est à noter en fin d'expérience.



*Figure II-12. Evolution des paramètres et du volume de maille avec la température (chauffage jusqu'à 1100°C suivi d'un refroidissement)*

### *II.3. Thermodiffraction des rayons X sous air humide*

La même analyse a été réalisée sous air humide. Le desséchant est remplacé par un réservoir d'eau dans lequel vient « buller » le gaz. Les mêmes transitions de phases que sous air sec, orthorhombique-quadratique, puis quadratique-cubique, sont mises en évidence au chauffage et au refroidissement (*Figure II-13* et *II-14*). Une attention particulière doit cependant être portée sur le domaine de températures autour de 200°C.

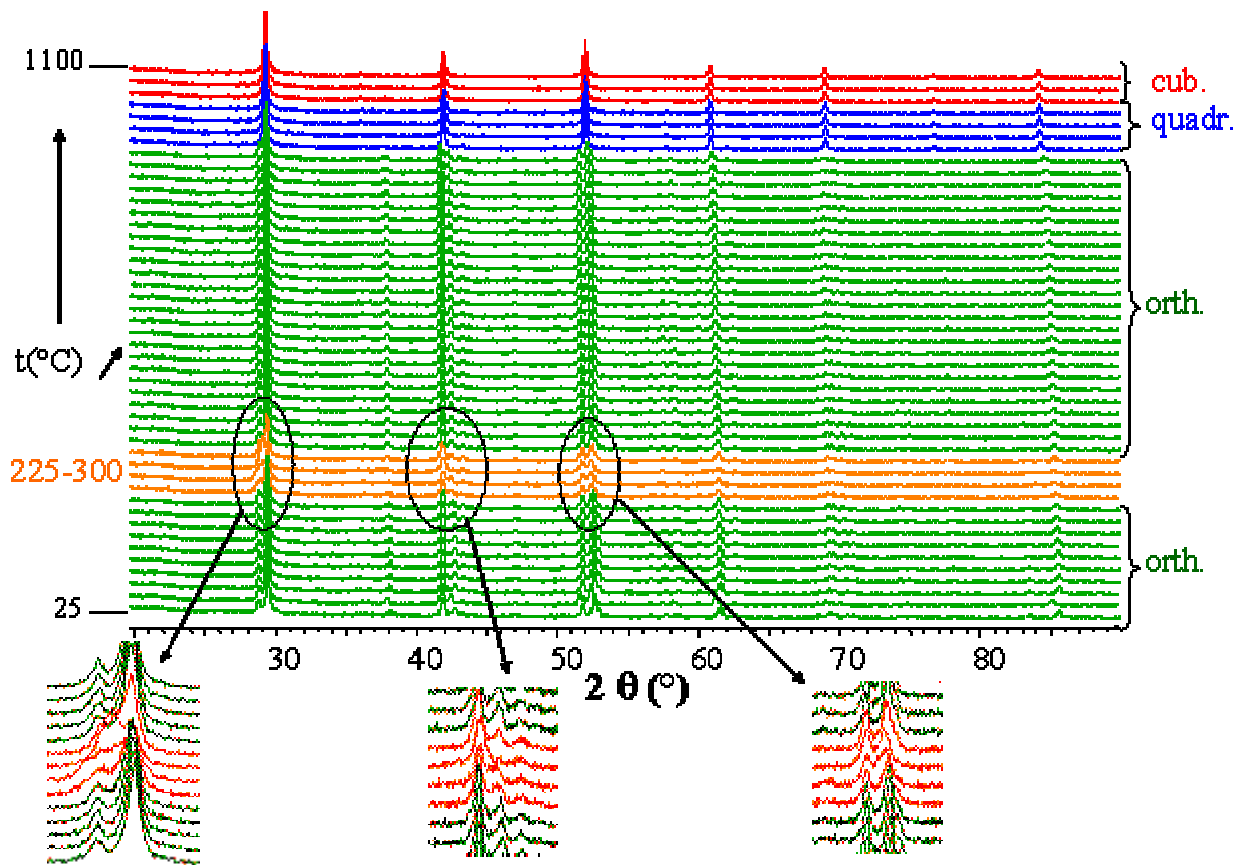


Figure II-13. Thermodiffractogrammes de  $Ba_2In_2O_5$  sous balayage d'air humide au chauffage entre 25°C et 1100°C

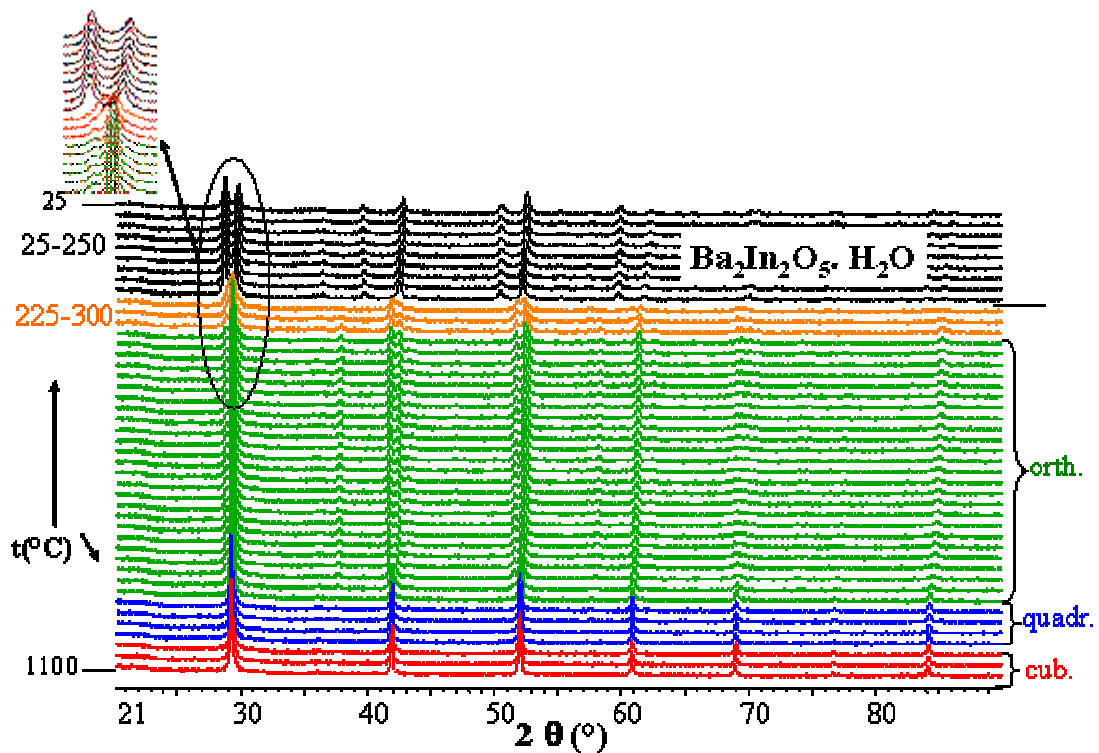
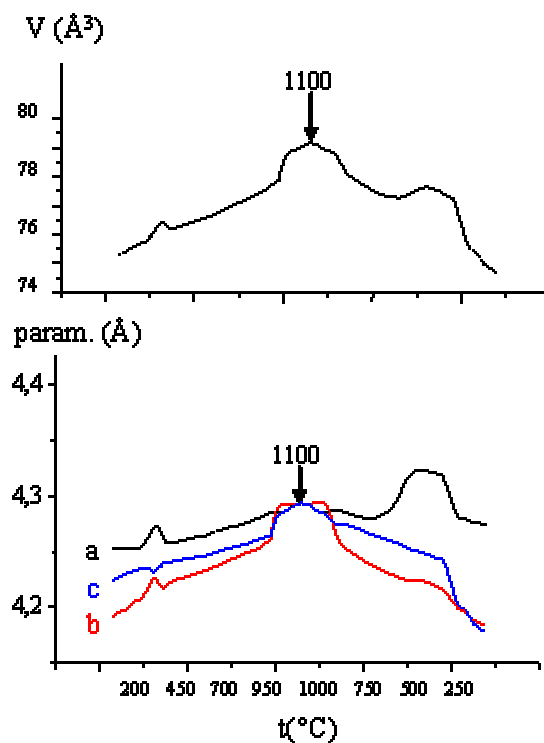


Figure II-14. Thermodiffractogrammes de  $Ba_2In_2O_5$  sous balayage d'air humide au refroidissement entre 1100°C et 25°C

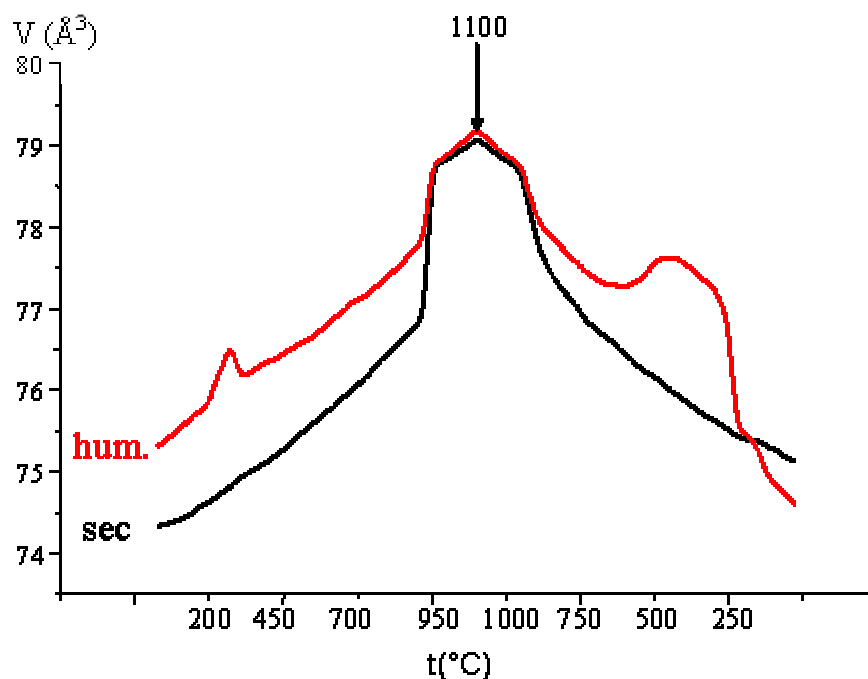
Au chauffage, une modification des diffractogrammes entre 225 et 300°C est à noter et correspond en fait à une hydratation partielle du matériau. Ceci est à rapprocher des observations de Jayaraman [3] dans le cas du composé dérivé de  $Ba_2In_2O_5$  dans lequel l'indium est partiellement substitué par du titane. La forme orthorhombique se transforme en une phase intermédiaire vers 200°C et se transforme à nouveau vers la forme orthorhombique initiale de façon réversible au-dessus de 325°C. Au refroidissement (*Figure II-14*),  $Ba_2In_2O_5$  présente une transition de phase réversible entre 330 et 300°C vers la phase partiellement hydratée, déjà observée au chauffage. Cette transition évolue vers la phase  $Ba_2In_2O_5 \cdot H_2O$  à 225°C [13]. Cette phase de symétrie quadratique est stabilisée jusqu'à la température ambiante.

Les paramètres de maille ont été affinés à partir de ces données en température. L'évolution des paramètres et du volume de maille est reportée *Figure II-15*. La même évolution que sous air sec est mise en évidence. Cependant, une forte augmentation de volume entre 200°C et 300°C au chauffage et entre 600°C et 250°C au refroidissement est observée. Ceci se traduit par une augmentation des paramètres a et b et une diminution du paramètre c. L'hydratation des phases sous air humide conduit donc à d'importants changements de volume.



*Figure II-15. Evolution des paramètres et du volume de maille avec la température (chauffage jusqu'à 1100°C suivi d'un refroidissement)*

Une comparaison de l'évolution des volumes de maille de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  sous air sec et sous air humide est reportée *Figure II-16*. Les volumes sont comparables au dessus de la transition ordre-désordre. En dessous de  $925^\circ\text{C}$ , le volume de la phase sous air humide reste plus important que celui de la phase étudiée sous air sec.



*Figure II-16. Evolution du volume de maille avec la température, sous air sec et sous air humide (chauffage jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$  suivi d'un refroidissement)*

#### *II.4. Etude thermique sous air humide*

Pour compléter cette étude, des analyses couplées ATD-ATG sur des poudres sèches ont été menées sous balayage d'air humide (air industriel + bulleur). Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de  $1^\circ\text{C}/\text{minute}$ . Les signaux correspondant sont reportés *Figure II-17*. Une augmentation de masse significative à partir de  $150^\circ\text{C}$  et maximale à  $300^\circ\text{C}$ , correspondant à une prise en eau, est mise en évidence quand la température augmente. Une perte est alors observée pour des températures croissant jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ . Ceci est associé à un phénomène endothermique constitué de deux pics sur le signal d'ATD. A  $400^\circ\text{C}$ , le composé a « perdu » toute l'eau qu'il avait pu « intégrer » vers  $300^\circ\text{C}$ . Au refroidissement, une nouvelle prise en eau débutant à  $300^\circ\text{C}$  et associée à un petit pic exothermique est mise en évidence. La prise en masse tend vers un pallier lorsque la température diminue jusqu'à l'ambiante. La poudre, initialement sèche, est hydratée. La prise de masse est cependant inférieure à celle qu'on attendrait pour obtenir  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3,08 %). Sur cette analyse, la

poudre a été placée dans un creuset en platine de petit diamètre et à bord haut. Un mauvais échange de la poudre avec l'atmosphère peut expliquer la différence.

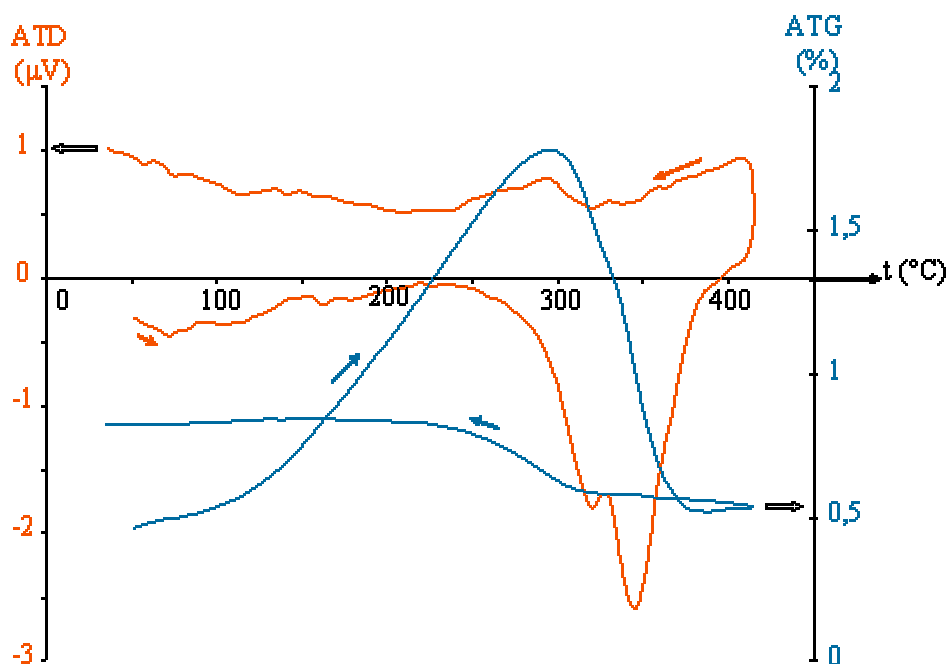


Figure II-17. Analyse thermique ATD-ATG de  $Ba_2In_2O_5$  sous air humide

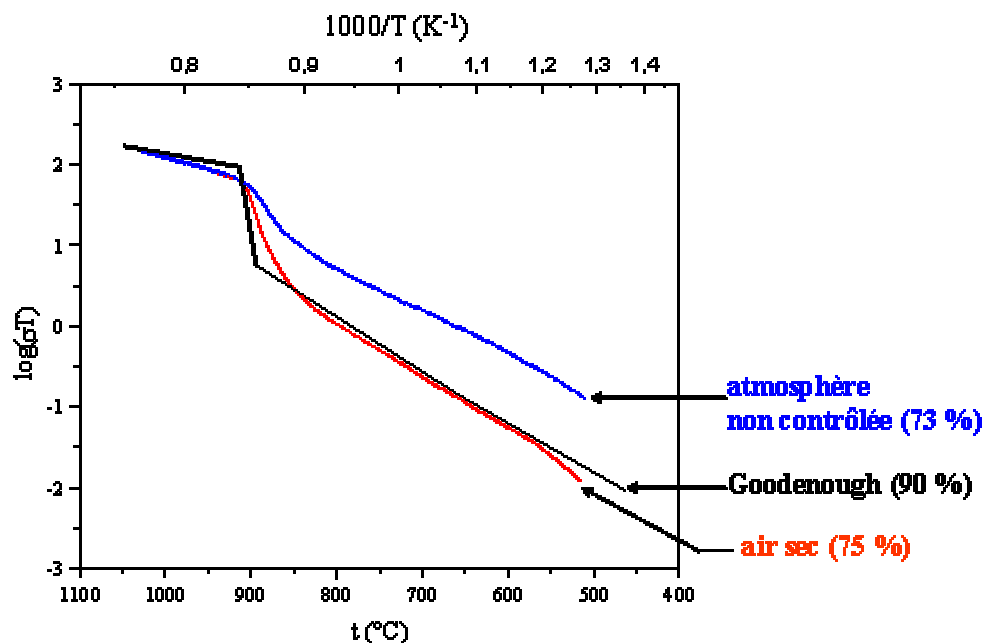
Dans la suite de l'étude, afin de remédier à ce problème d'hydratation des phases à l'air, nous avons « séché » les matériaux. Aucun changement de couleur n'est en effet observé lorsque la poudre est traitée sous air sec. Les poudres sont ensuite conservées à l'abri de l'humidité de l'air dans un dessiccateur contenant un desséchant de type Silicagel. Toutes les caractérisations présentées par la suite sont effectuées sur ces phases exemptes d'eau.

### II.5. Propriétés de conduction

Le principe de la spectroscopie d'impédance sur lequel sont basées les mesures de conductivité est reporté en **Annexe 2**. Pour ces mesures, des céramiques denses sont nécessaires. Cependant, malgré plusieurs tentatives de frittage, nous n'avons pas réussi à obtenir des pastilles de compacité supérieure à 80 %. Les études de conductivité présentées par la suite ont été menées sur des poudres frittées à 1300°C. Nous présenterons par la suite, une étude comparative de la conductivité de ces phases tout en restant prudents sur la valeur intrinsèque de la conductivité. La compacité des échantillons sera indiquée entre parenthèses sur les courbes d'Arrhénius. Les mesures de conductivité sont effectuées sur des pastilles de 5 mm de diamètre, 2-3 mm d'épaisseur. Une laque de platine est déposée sur chaque face pour

constituer l'électrode. Cette laque est recuite à 850°C selon le programme de température suivant : chauffage jusqu'à 500°C pendant 5 heures, puis chauffage jusqu'à 950°C pendant 1 heure 30, pallier pendant 1 heure à 850°C et refroidissement à la température ambiante pendant 5 heures. Les expériences sont menées avec un analyseur de fréquence de type SI 1255 (Solartron) dans une gamme de fréquences comprises entre 1 et 10<sup>6</sup> Hz. Des mesures sont réalisées tous les 20°C, avec 1h de stabilisation entre chaque mesure. Plusieurs cycles de chauffage – refroidissement sont effectués. Dans un premier temps, les études de conductivité ont été menées entre 500°C et 1050°C, au-dessus des phénomènes d'hydratation.

Les courbes d'Arrhénius du composé non dopé (*Figure II-18*) obtenues dans des conditions d'atmosphère non contrôlée (air ambiant) et sous air sec sont comparées aux valeurs de Goodenough *et al.* reportées en 1990 [14]. Les mesures avaient été réalisées sous une pression partielle en oxygène de 10<sup>-6</sup> atm.



*Figure II-18. Courbes d'Arrhenius expérimentales de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (compacité =75%) obtenues sous atmosphère non contrôlée et sous air sec comparées à celle obtenue par Goodenough *et al.* en 1990 [14]. Les compacités des pastilles reportées sont indiquées entre parenthèses.*

Quel que soit le balayage de gaz considéré, l'allure des courbes d'Arrhénius est la même. Un changement de pente autour de 925°C est mis en évidence et correspond à la transition de la phase orthorhombique vers les phases quadratique et cubique.

A haute température, quelles que soient les conditions d'atmosphères considérées, les données expérimentales sont comparables. Elles sont légèrement inférieures aux valeurs reportées par Goodenough *et al.*. La compacité de nos céramiques (75 %) inférieure à celle reportée par Goodenough *et al.* (90 %) peut expliquer la différence. Une énergie d'activation

de 0,91 eV dans le domaine haute température est déduite. A plus basse température, les différences sont notables. Les mesures sous atmosphère non contrôlée présentent des conductivités supérieures à celles mesurées sous air sec. Ceci est dû à une contribution protonique sous atmosphère non contrôlée car l'air atmosphérique présente un taux d'humidité non négligeable. Goodenough *et al.* ont montré une semi-conduction de type p pour ce composé [14]. Ayant réalisé nos mesures sous air ( $P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$ ), nos valeurs devraient être supérieures à celles de Goodenough *et al.* ( $P_{O_2} = 10^{-6} \text{ atm}$ ). Cette apparente contradiction est probablement due à la trop faible densité de nos échantillons. Les résultats présentés ici sont donc cohérents.

Afin de mettre en évidence le phénomène de conduction protonique au sein de ces phases, des études ont été menées entre 200°C et 950°C sur des pastilles préalablement séchées à 500°C sous balayage d'air humide (bouteille air industriel + bulleur). Une comparaison des courbes d'Arrhénius sous air sec et sous air humide est reportée (*Figure II-19*) en fonction des cycles de chauffage et de refroidissement. Deux cycles sous air humide ont été effectués. Au-delà de 750°C, au chauffage et au refroidissement, les courbes d'Arrhénius sont superposables à celles obtenues sous air sec. Lors des chauffages du premier et deuxième cycle, on remarque une forte augmentation de la conductivité entre 200°C et 400°C liée à l'hydratation et à l'apparition de conduction protonique. Le phénomène est moins marqué au refroidissement. Une analyse par diffraction des rayons X sur les pastilles a révélé que les phases initialement sèches sont complètement hydratées à la fin de l'étude. Ces observations sont en accord avec l'étude de Zhang *et al.* [15].

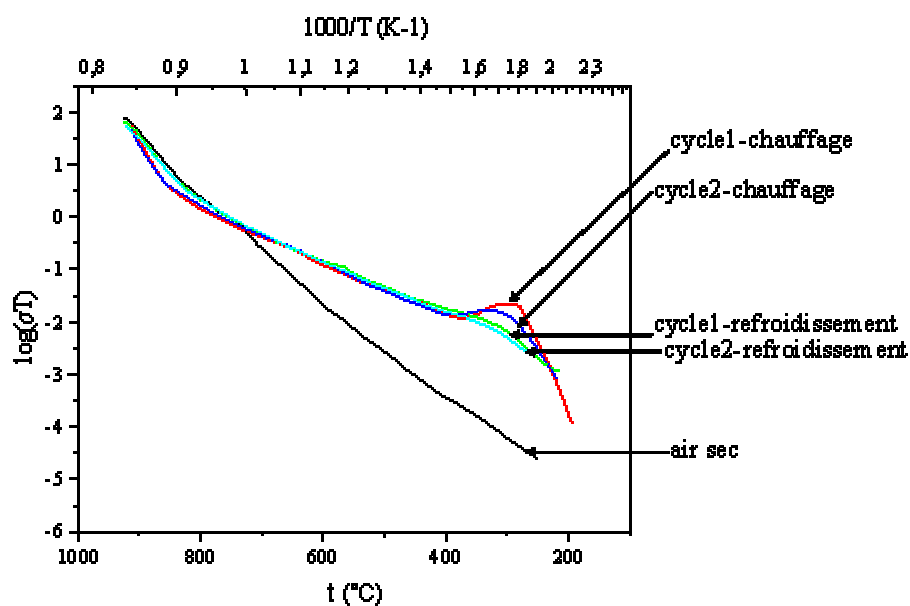


Figure II-19. Courbes d'Arrhénius de  $Ba_2In_2O_5$  sous balayage d'air sec et d'air humide



### III. Solutions solides $Ba_2In_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ , Me = Sn, V, Nb, Ta, Mo, W

#### III.1. Limites des solutions solides

L'existence de solutions solides et leurs limites ont été déterminées par diffraction des rayons X sur des poudres préalablement séchées. Les diffractogrammes présentés par la suite ont été enregistrés sur un diffractomètre Hüber entre 4 et 100° équipé d'un détecteur de type « image plate », avec un temps de pose de 15 minutes. Les paramètres de maille ont été affinés à partir de données enregistrées sur un diffractomètre D8. Des solutions solides sont mises en évidence pour tous les substituants testés.

##### III.1.1. Substituant tétravalent : l'étain

Les diffractogrammes obtenus pour plusieurs compositions sont reportés *Figure II-20*. Une solution solide est observée pour  $0 \leq x < 1$ . Au-delà de  $x=1,2$ , la phase  $BaSnO_3$  apparaît. La symétrie des composés reste orthorhombique pour des taux de substitution inférieurs ou égaux à 0,2 ( $x \leq 0,2$ ). La composition  $x=0,3$  correspond au mélange d'une phase de symétrie orthorhombique et d'une phase de symétrie quadratique. La composition  $x=0,4$  est un mélange de deux phases de symétrie quadratique et cubique. Au-delà d'un taux de substitution de 0,4 et jusqu'à 1 ( $0,4 \leq x < 1$ ), la phase cubique est stabilisée à température ambiante. L'évolution des paramètres de maille avec le taux de substitution est reportée *Figure II-21*. Les valeurs de paramètres de maille affinés sont reportées au *Tableau II-1*.

x	symétrie	a	a <sub>o</sub>	b	b <sub>p</sub>	c	c <sub>p</sub>
0	<i>Icmm</i>	6,0849(4)	4,3027(3)	16,686(2)	4,1716(4)	5,9485(5)	4,2062(4)
0,1	<i>Icmm</i>	6,054(2)	4,281(2)	16,758(4)	4,189(2)	5,961(2)	4,214(2)
0,2	<i>Icmm</i>	6,012(2)	4,2512(9)	16,786(4)	4,1965(9)	5,953(2)	4,209(2)
0,3	<i>Icmm</i>	5,9634(7)	4,2168(5)	16,822(3)	4,2055(8)	5,9603(9)	4,2146(7)
0,4	<i>P4/mmm</i>	4,2049(5)	4,2048(5)	8,405(2)	4,2025(9)	4,2048(5)	4,2048(5)
0,5	<i>Pm<math>\bar{3}</math>m</i>	4,1988(4)	4,1988(4)	4,1988(4)	4,1988(4)	4,1988(4)	4,1988(4)
0,6	<i>Pm<math>\bar{3}</math>m</i>	4,1911(4)	4,1911(4)	4,1911(4)	4,1911(4)	4,1911(4)	4,1911(4)

x	symétrie	V	V <sub>éq</sub>
0	<i>Icmm</i>	603,9(2)	75,49(2)
0,1	<i>Icmm</i>	604,6(5)	75,58(7)
0,2	<i>Icmm</i>	600,8(5)	75,10(6)
0,3	<i>Icmm</i>	597,9(3)	74,74(4)
0,4	<i>P4/mmm</i>	148,61(7)	74,30(4)
0,5	<i>Pm<math>\bar{3}</math>m</i>	74,02(2)	74,02(2)
0,6	<i>Pm<math>\bar{3}</math>m</i>	73,62(2)	73,62(2)

Tableau II-1. Paramètres et volume de maille des phases  $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+x/2}$

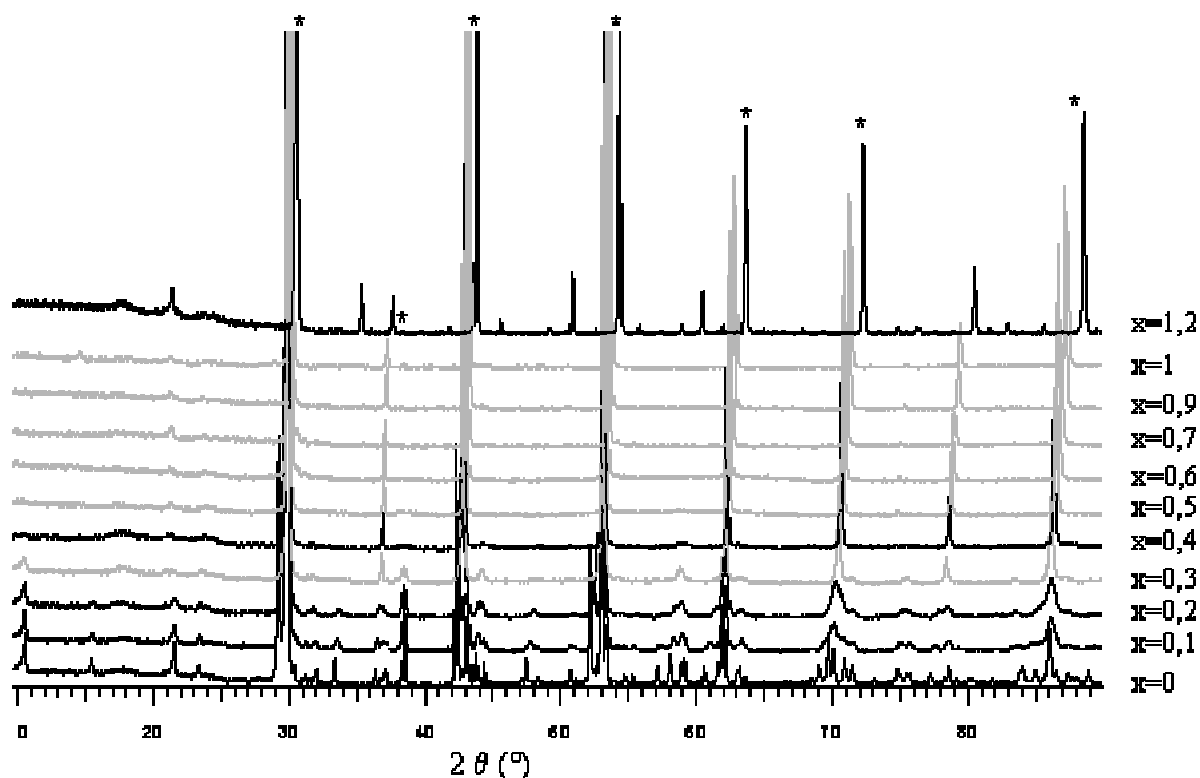


Figure II-20. Evolution des diffractogrammes mesurés à température ambiante des composés  $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+x/2}$  avec  $x=0, ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,9 ; 1 ; 1,2$ . Les pics repérés par un astérisque \* correspondent à l'impureté  $BaSnO_3$ .

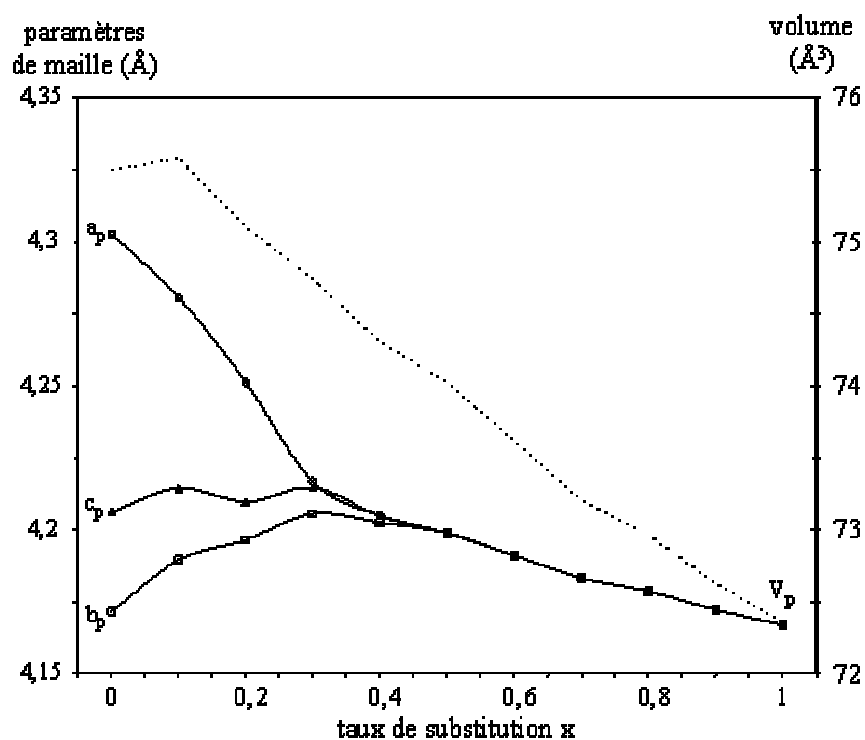


Figure II-21. Evolution des paramètres de maille et du volume des composés  $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+x/2}$  en fonction du taux de substitution  $x$

Sur la *Figure II-21*, le volume et les paramètres de maille sont ramenés au volume dans la maille équivalente pérovskite pour pouvoir comparer les phases de symétrie différente. Une diminution du volume de maille est observé lorsque le taux de substitution augmente, en bon accord avec le rayon plus petit de l'étain ( $r_{Sn} = 0,69 \text{ \AA}$ ) comparé à l'indium ( $r_{In} = 0,79 \text{ \AA}$ ).

### III.1.2. Substituants pentavalents : le vanadium, le niobium, le tantale

Les diffractogrammes correspondant aux phases substituées avec du vanadium sont reportés *Figure II-22*. Une solution solide est observée pour  $0 \leq x \leq 0,4$ . Pour des taux de substitution  $x > 0,5$ , une deuxième phase  $Ba_3V_2O_8$  est observée. La disparition des raies de surstructure et la coalescence des pics  $(hkl)_B$   $(lkh)_B$  pour des taux  $x \geq 0,2$  indique la stabilisation de formes de symétrie quadratique et cubique à température ambiante. L'évolution des paramètres et du volume de maille (exprimés dans la maille pérovskite) en fonction du taux de substitution est donnée *Figure II-23*. Les valeurs correspondantes sont reportées au *Tableau II.2*. Une diminution du paramètre  $a_p$  est observée. Il converge vers  $c_p$  pour la composition  $x=0,2$  qui est quadratique. Le paramètre d'empilement  $b_p$  augmente. Une diminution du volume avec le taux de substitution est observée, ce qui est en accord avec les rayons de l'indium et du vanadium, valant respectivement  $0,79 \text{ \AA}$  et  $0,54 \text{ \AA}$ .

x	symétrie	a (Å)	$a_p$ (Å)	b (Å)	$b_p$ (Å)	c (Å)	$c_p$ (Å)
0	<i>Icmm</i>	6,0849(4)	4,3027(3)	16,686(2)	4,1716(4)	5,9485(5)	4,20622(3)
0,1	<i>Icmm</i>	6,0215(6)	4,2578(4)	16,759(3)	4,1899(6)	5,9764(7)	4,22592(4)
0,2	<i>P4/mmm</i>	4,2216(7)	4,2216(7)	8,421(2)	4,2105(9)	4,2216(7)	4,2216(4)
0,3	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	4,2133(3)	4,2133(3)	4,2133(3)	4,2133(3)	4,2133(3)	4,2133(3)
0,4	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	4,2117(4)	4,2117(4)	4,2117(4)	4,2117(4)	4,2117(4)	4,2117(4)

x	symétrie	V (Å <sup>3</sup> )	$V_p$ (Å <sup>3</sup> )
0	<i>Icmm</i>	603,9(2)	75,49(2)
0,1	<i>Icmm</i>	603,1(2)	75,39(2)
0,2	<i>P4/mmm</i>	150,08(7)	75,04(4)
0,3	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	74,79(2)	74,79(2)
0,4	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	74,71(2)	74,71(2)

*Tableau II-2. Paramètres et volume de maille des phases  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$*

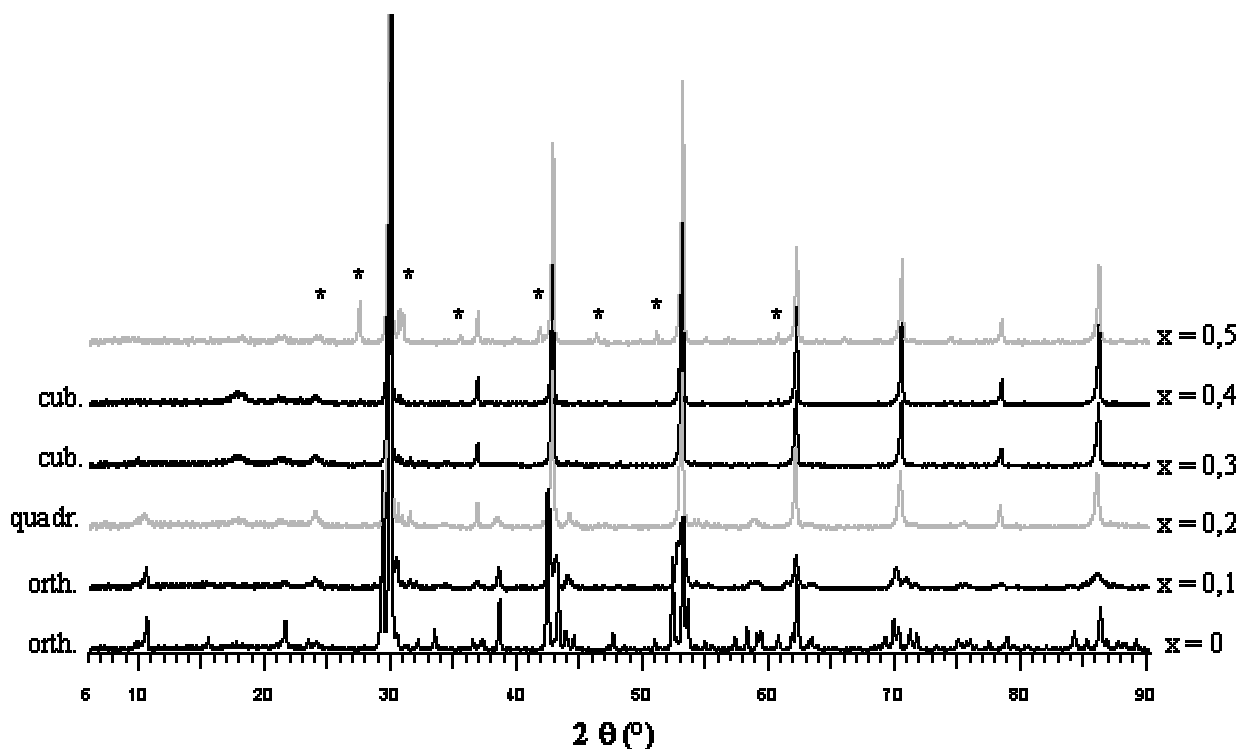


Figure II-22. Evolution des diffractogrammes obtenus à température ambiante des composés  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  avec  $x=0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5$ . Les raies repérées par un astérisque \* correspondent à l'impureté  $Ba_3V_2O_8$ .

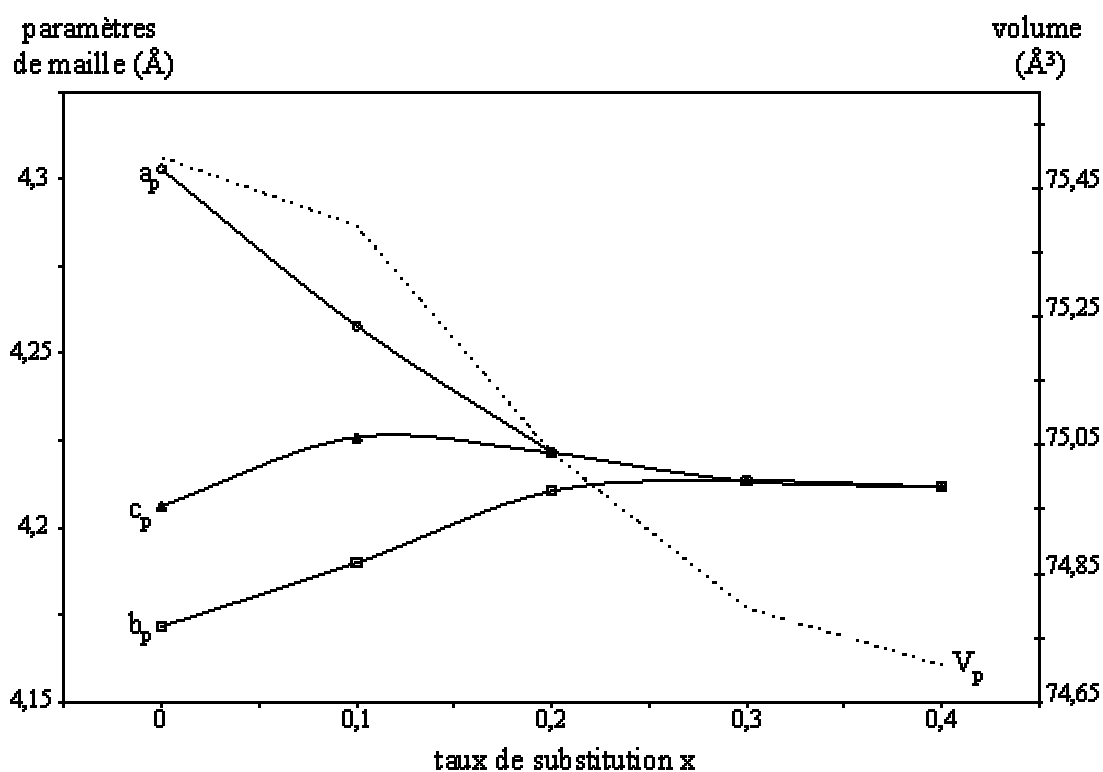


Figure II-23. Evolution des paramètres et du volume de maille des composés  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  en fonction du taux de substitution  $x$

Pour les composés substitués au Nb et Ta, des solutions solides sont mises en évidence jusqu'à un taux de substitution  $x > 0,5$ , mais les composés préparés ne sont pas purs. Les impuretés sont des pérovskites de type  $Ba_2InNbO_6$ ,  $Ba_2InTaO_6$ . La modification des conditions opératoires (augmentation de la température de synthèse, de la durée de traitement) n'a pas permis l'obtention de phases pures. Nous ne présenterons ici que les diffractogrammes des composés avec un taux de substitution  $x = 0,1$  de symétrie orthorhombique (Figures II-24 et II-25).

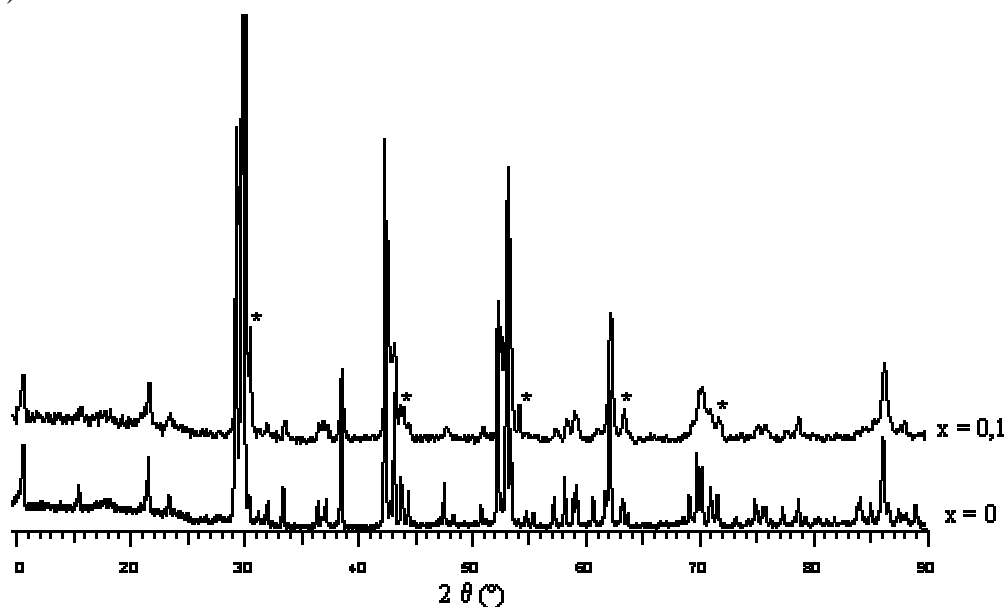


Figure II-24. Diffractogramme à température ambiante du composé  $Ba_2In_{2-x}Nb_xO_{5+x}$   $x = 0,1$  comparé à  $Ba_2In_2O_5$ . Les pics caractéristiques de l'impureté  $Ba_2InNbO_6$  sont repérés par un astérisque \*.

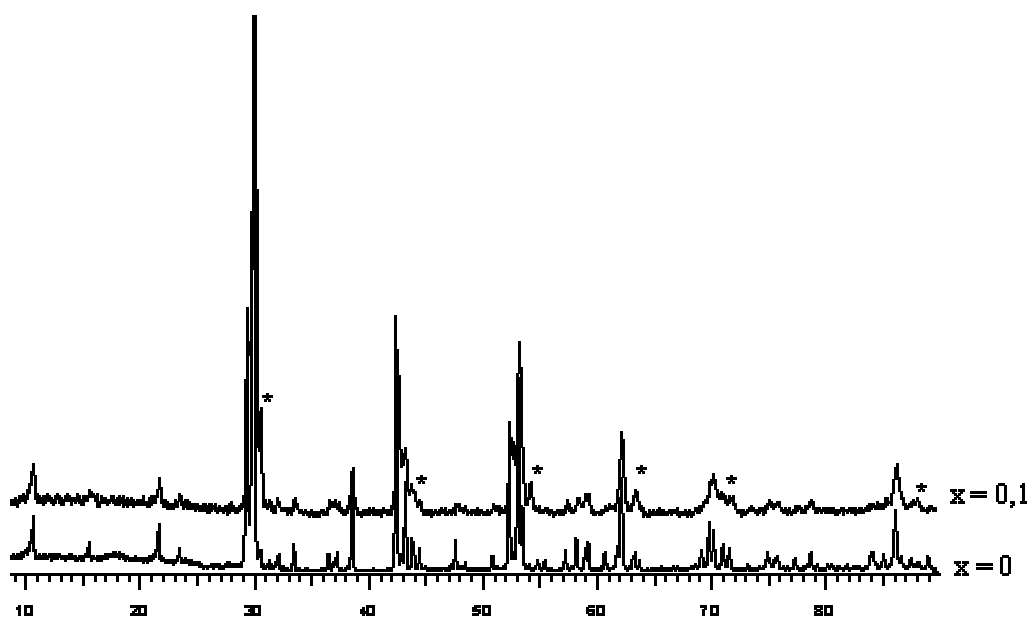


Figure II-25. Diffractogramme à température ambiante du composé  $Ba_2In_{2-x}Ta_xO_{5+x}$   $x = 0,1$  comparé à  $Ba_2In_2O_5$ . Les pics caractéristiques de l'impureté  $Ba_2InTaO_6$  sont repérés par un astérisque \*.

L'évolution des doublets caractéristiques de la brownmillerite confirme l'existence de solution solide pour les deux substituants.

### III.1.3. Substituants hexavalents : le molybdène, le tungstène

Pour ces substituants, une solution solide est obtenue pour  $0 \leq x \leq 2/3$ . L'évolution des diffractogrammes de ces phases est reportée *Figures II-26 et II-28*. Pour des taux supérieurs à  $2/3$ , des pics supplémentaires sont observés. La composition  $x=2/3$  correspond au remplissage complet des lacunes d'oxygène et donc à la stabilisation d'une pérovskite  $BaIn_{2/3}Me_{1/3}O_3$  (Me = Mo, W), non lacunaire. Dans les deux cas, des formes de symétrie cubique sont stabilisées pour des taux  $x \geq 0,3$ . La composition  $x=0,2$  dans les deux cas possède une symétrie quadratique. Pour des taux  $x < 0,2$ , des formes de symétrie orthorhombique sont obtenues. Les évolutions des paramètres et des volumes de maille affinés (*Tableaux II-3 et II-4*) sont reportées *Figure 27 et 29*.

x	symétrie	a (Å)	a <sub>p</sub> (Å)	b (Å)	b <sub>p</sub> (Å)	c (Å)	c <sub>p</sub> (Å)
0	<i>Icmm</i>	6,0849(4)	4,3027(3)	16,686(2)	4,1716(4)	5,9485(5)	4,2062(4)
0,1	<i>Icmm</i>	5,993(2)	4,2375(8)	16,829(4)	4,2074(9)	5,962(2)	4,2158(9)
0,2	<i>P4/mmm</i>	4,2009(5)	4,20098(5)	8,411(2)	4,2056(7)	4,201(5)	4,2009(5)
0,3	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	4,1876(2)	4,1876(2)	4,1876(2)	4,1876(2)	4,1876(2)	4,1876(2)
0,4	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	4,1792(2)	4,1792(2)	4,1792(2)	4,1792(2)	4,1792(2)	4,1792(2)
0,5	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	4,1738(2)	4,1738(2)	4,1738(2)	4,1738(2)	4,1738(2)	4,1738(2)
0,6	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	4,1666(2)	4,1666(2)	4,1666(2)	4,1666(2)	4,1666(2)	4,1666(2)
2/3	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	4,1622(2)	4,1622(2)	4,1622(2)	4,1622(2)	4,1622(2)	4,1622(2)

x	symétrie	V (Å <sup>3</sup> )	V <sub>p</sub> (Å <sup>3</sup> )
0	<i>Icmm</i>	603,9(2)	75,49(2)
0,1	<i>Icmm</i>	601,3(3)	75,16(5)
0,2	<i>P4/mmm</i>	148,44(6)	74,22(3)
0,3	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	73,43(6)	73,433(6)
0,4	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	72,994(7)	72,994(7)
0,5	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	72,712(7)	72,712(7)
0,6	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	72,335(8)	72,335(8)
2/3	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	72,103(8)	72,103(7)

Tableau II-3. Paramètres et volume de maille des phases  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$

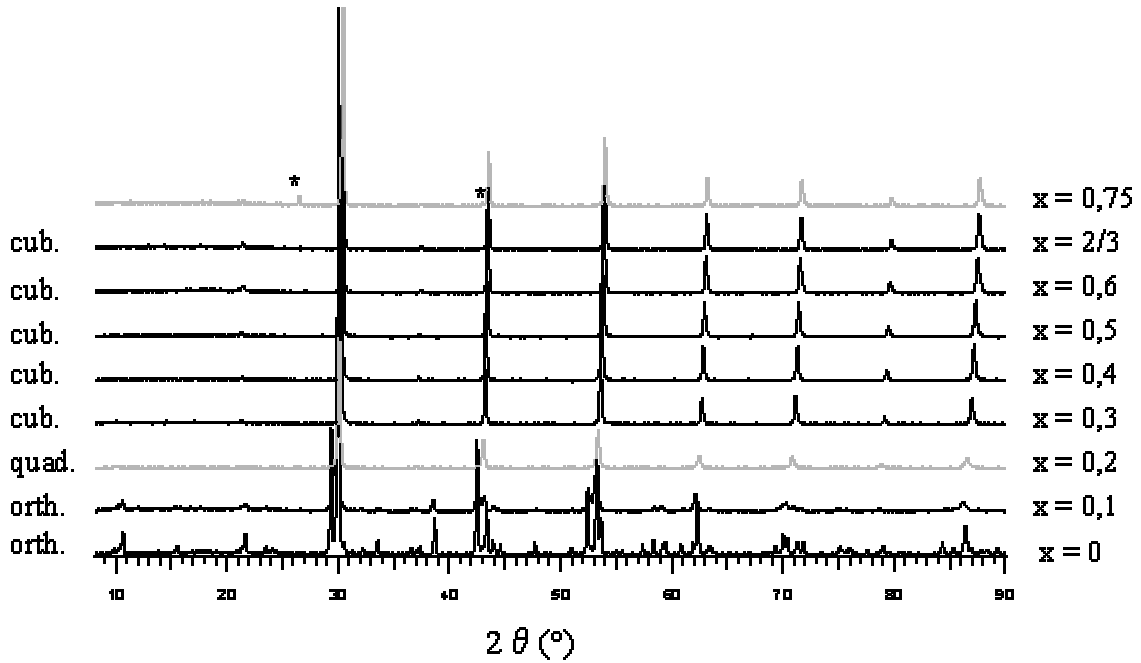


Figure II-26. Evolution des diffractogrammes obtenus à température ambiante des composés  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 2/3 ; 0,75$

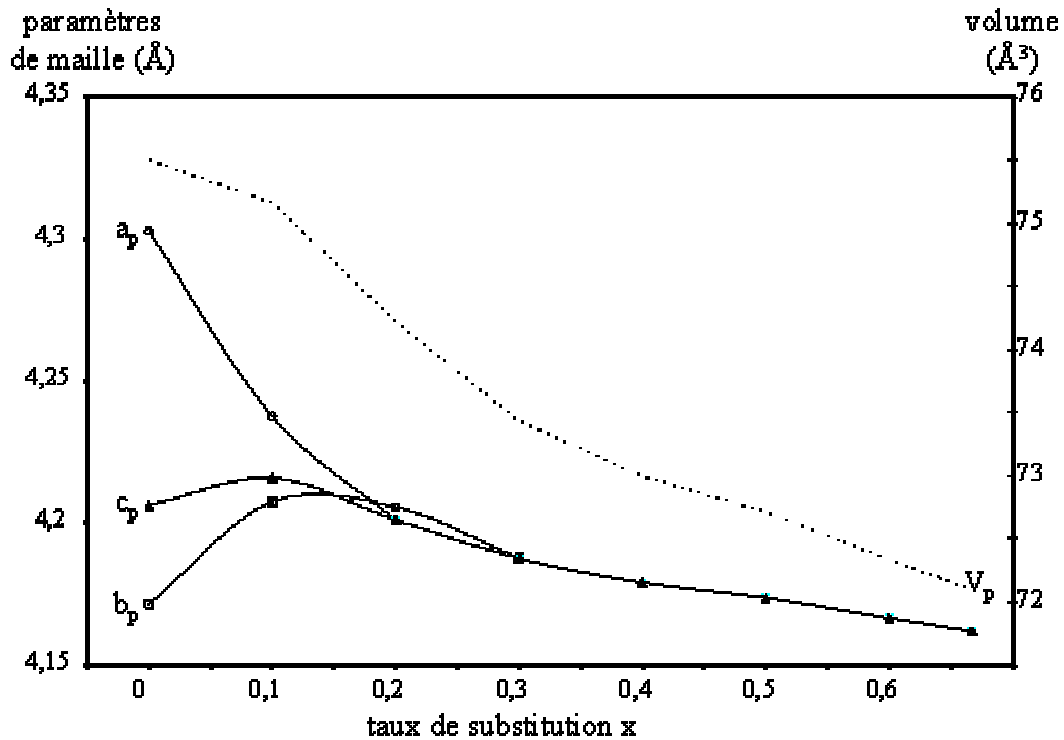


Figure II-27. Evolution des paramètres de maille des composés  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  en fonction du taux de substitution  $x$

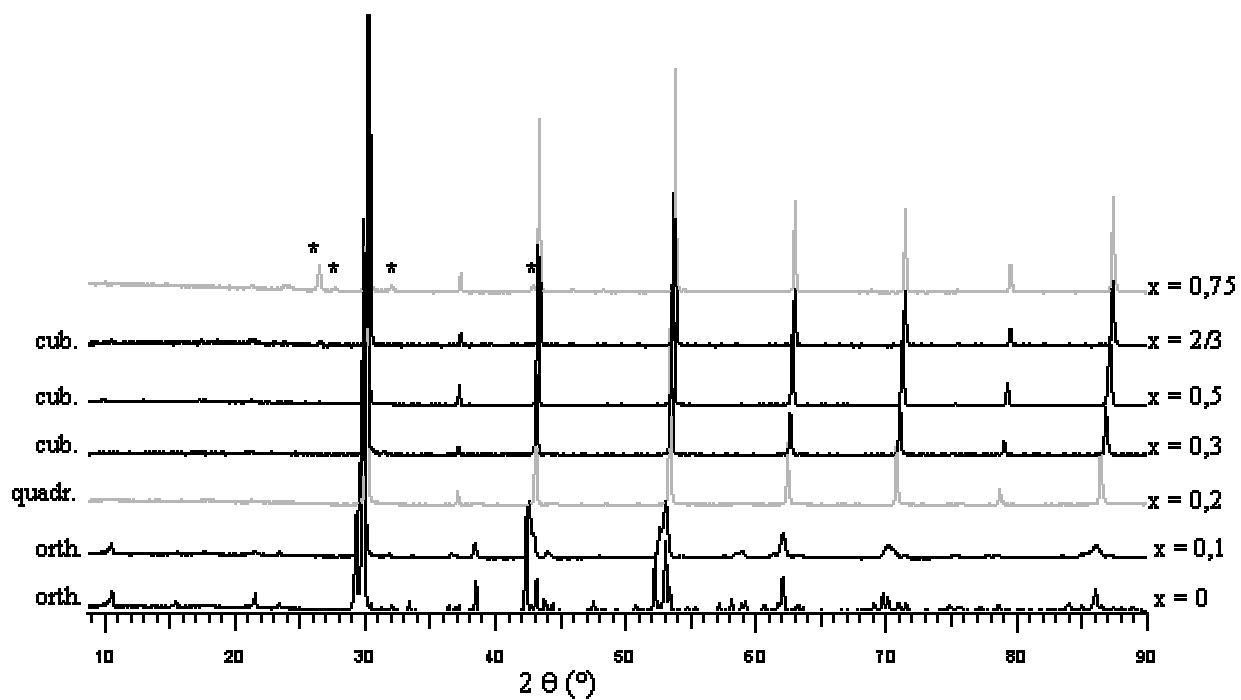


Figure II-28. Evolution des diffractogrammes obtenus à température ambiante des composés  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 2/3 ; 0,75$

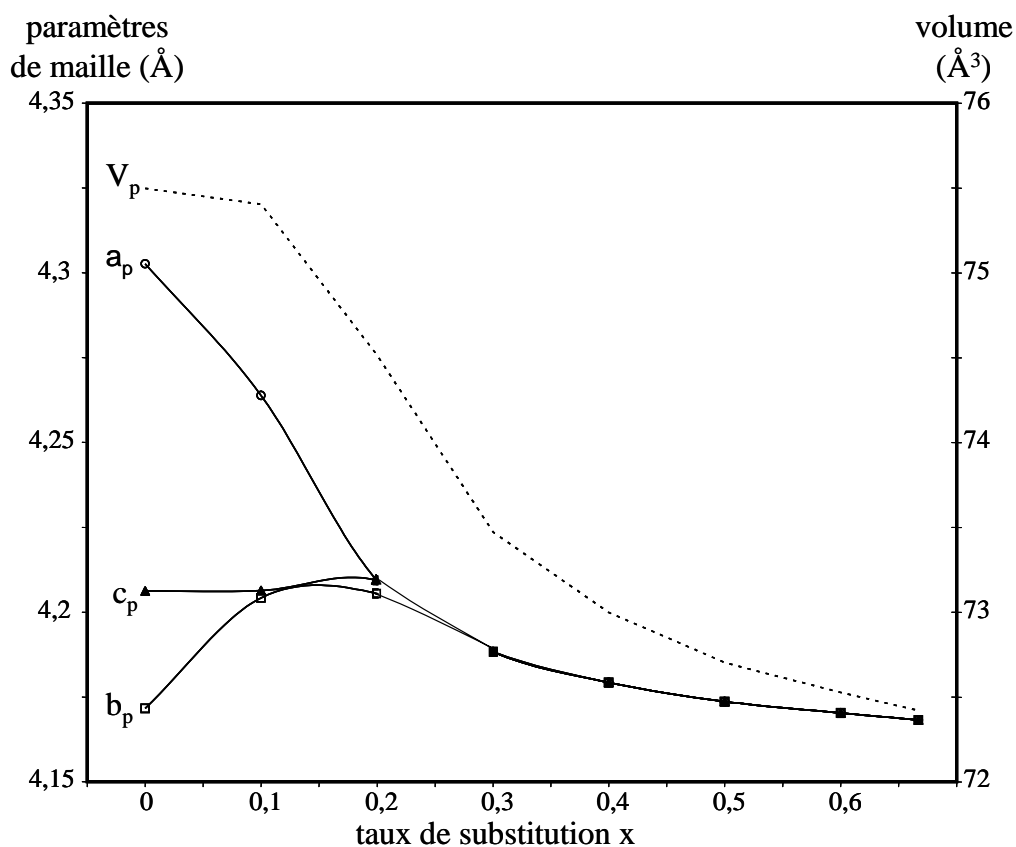


Figure II-29. Evolution des paramètres de maille des composés  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  en fonction du taux de substitution  $x$



x	symétrie	a (Å)	a <sub>p</sub> (Å)	b (Å)	b <sub>p</sub> (Å)	c (Å)	c <sub>p</sub> (Å)
0	<i>Icmm</i>	6,0849(4)	4,3027(3)	16,6865(2)	4,1716(4)	5,9485(5)	4,2062(4)
0,1	<i>Icmm</i>	6,0300(7)	4,2639(5)	16,817(3)	4,2042(6)	5,9487(6)	4,2063(5)
0,2	<i>P4/mmm</i>	4,2093(2)	4,2093(2)	8,4109(9)	4,2055(5)	4,2093(2)	4,2093(2)
0,3	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4,18833(8)	4,18833(8)	4,18833(7)	4,18833(8)	4,18833(7)	4,18833(8)
0,4	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4,1793(2)	4,1793(2)	4,1793(2)	4,1793(2)	4,1793(2)	4,1793(2)
0,5	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4,17366(9)	4,17366(9)	4,17366(8)	4,17366(8)	4,17366(8)	4,17366(9)
0,6	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4,1703(2)	4,1703(2)	4,1703(2)	4,1703(2)	4,1703(2)	4,1703(2)
2/3	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4,16825(9)	4,16825(9)	4,16825(8)	4,16825(9)	4,16825(8)	4,16825(9)

x	symétrie	V (Å <sup>3</sup> )	V <sub>p</sub> (Å <sup>3</sup> )
0	<i>Icmm</i>	603,9(2)	75,49(2)
0,1	<i>Icmm</i>	603,2(2)	75,40(3)
0,2	<i>P4/mmm</i>	149,03(3)	74,51(2)
0,3	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	73,47(4)	73,472(4)
0,4	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	72,997(8)	72,997(8)
0,5	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	72,703(4)	72,703(5)
0,6	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	72,526(6)	72,526(6)
2/3	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	72,420(5)	72,420(5)

Tableau II-4. Paramètres et volume de maille des phases  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$

Dans les deux cas, le volume de la maille décroît avec le taux de substitution, ce qui est en bon accord avec les rayons ioniques des atomes concernés ( $R_W = 0,6 \text{ \AA}$  et  $R_{Mo} = 0,59 \text{ \AA}$ ), plus petits que celui de l'indium ( $R_{In} = 0,79 \text{ \AA}$ ).

Un résumé des limites de solution solide pour chaque substituant (Sn, V, W, Mo) est reporté Tableau II-5. Les phases substituées au tantale et niobium n'étant pas pures, nous nous focaliserons dans la suite de l'étude sur les composés dopés à l'étain, au vanadium, au tungstène et au molybdène.

ME =	x = 0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	2/3	...	1...1,2...2
Sn	orth.			quad.	cub.					
V	orth.		quad.	cub.						
W	orth.		quad.	cub.						
Mo	orth.		quad.	cub.						

Tableau II-5. Limites des solutions solides  $Ba_2In_{2-x}ME_xO_{5+\delta}$  avec  $ME = Sn, V, W, Mo$ . Les taux maximum de substitution (traits verticaux plus épais) pour l'étain, le vanadium, le tungstène et le molybdène valent respectivement 1,2 ; 0,5 ; 2/3 et 2/3.

### III.2. Thermodiffraction des rayons X

Afin de vérifier l'effet de la substitution partielle de l'indium sur la stabilisation des formes quadratique et cubique à plus basse température et de déterminer leur domaine de stabilité en température, des analyses par thermodiffraction X ont été réalisées sur toutes les compositions avec à un taux de substitution  $x=0,1$ . Quel que soit le métal substituant, ces phases sont orthorhombiques à température ambiante. Des mesures ont également été effectuées sur la composition  $x=0,3$  pour l'étain (mélange de phases orthorhombique + quadratique à température ambiante) et sur la composition  $x=0,4$  pour le vanadium (cubique à température ambiante).

Deux types de diffractomètres équipés avec une chambre haute température Anton Paar HT K 1200 ont été utilisés. Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker AXS D8 équipé d'un détecteur Vantec dans le cas des composés substitués à l'étain ( $x=0,1$  et  $x=0,3$ ) et au vanadium ( $x=0,1$ ) sur un domaine angulaire entre  $10$  et  $80^\circ$ , un pas de mesure de  $0,015^\circ$  et un temps de comptage de  $0,2$  seconde par pas, soit une acquisition de  $15$  minutes par diffractogramme. Un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un détecteur PSD (Position Sensitive Detector) a été utilisé pour les composés substitués au molybdène ( $x=0,1$ ) et au tungstène ( $x=0,1$ ) et pour le composé cubique au vanadium ( $x=0,4$ ). Sa résolution est moins bonne, ce qui conduit à des pics plus larges. Le même domaine angulaire a été balayé, avec un pas de mesure de  $0,015^\circ$  et un temps de comptage par pas de  $0,3$  seconde, soit une acquisition de  $23$  minutes environ par diffractogramme. Un enregistrement a été réalisé dans chaque cas tous les  $25^\circ\text{C}$  de l'ambiante à  $1000^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de  $0,1^\circ\text{C}/\text{seconde}$ .

L'analyse des raies de surstructure et l'évolution des doublets caractéristiques ont permis de déterminer les domaines d'existence de chaque forme.

Les mesures ont été réalisées sous balayage d'air reconstitué à partir d'une bouteille d'oxygène et d'une bouteille d'azote avec un débit global de  $5\text{L}/\text{heure}$ . Aucun desséchant n'a été placé à l'entrée du diffractomètre dans ce cas. Bien que les poudres aient été séchées avant la mesure, une légère évolution des diffractogrammes est observée, dans tous les cas, vers  $200\text{-}275^\circ\text{C}$ . La transformation est réversible lorsque la température augmente et correspond au processus d'hydratation/deshydratation observé pour le composé non substitué. Aucun phénomène d'hydratation n'est observé au refroidissement. Des traces d'humidité résiduelle dans la chambre ou dans le gaz sont probablement responsables de ce phénomène d'hydratation.

### III.2.1. Composition $x=0,1$

Les diffractogrammes des composés substitués à l'étain, au vanadium, au molybdène et au tungstène avec un taux de substitution  $x=0,1$  sont reportés *Figures II-30 à II-37*. Toutes les compositions sont orthorhombiques à température ambiante. Les paramètres  $a_B$  et  $c_B$  étant très proches l'un de l'autre dans le cas des composés au molybdène et au tungstène, l'éclatement des doublets  $(hkl)_B$  et  $(lkh)_B$  est moins visible pour ces composés que pour les autres. Il l'est d'autant moins que les analyses pour ces deux compositions ont été réalisées sur un diffractomètre de moins bonne résolution. Cependant, quelle que soit la composition, la présence de raies de surstructure, indiquées par des flèches sur les figures, permet d'identifier la forme orthorhombique. Les raies caractéristiques de la multiplication par quatre du paramètre d'empilement disparaissent à haute température, à 750°C pour l'étain, 825°C pour le vanadium, 600°C pour le molybdène et 700°C pour le tungstène. La symétrie devient quadratique. La disparition des dernières raies de surstructure à 1000°C pour l'étain, 925°C pour le molybdène et le tungstène est caractéristique des formes de symétrie cubique. Cette forme n'est pas mise en évidence dans la gamme de températures étudiées pour le composé substitué au vanadium. Au refroidissement, les mêmes transitions de phases sont observées. La seule différence concerne l'absence de modification des diffractogrammes vers 300°C.

Cependant, pour les composés au molybdène et au tungstène, des raies supplémentaires, repérées par un astérisque, apparaissent au-dessus de 900°C et 925°C, respectivement. Ces raies se maintiennent au refroidissement et n'ont pas été identifiées.

En accord avec les domaines de solutions solides observés à température ambiante, le molybdène et le tungstène sont les substituants qui permettent d'abaisser au plus bas la température de transition ordre-désordre. La charge élevée de ces substituants et les surstoéchiométries en oxygène associées peuvent en partie expliquer ce phénomène. Cependant, les températures de transition ordre-désordre de 750°C pour la composition  $\text{Sn}^{4+}$   $x=0,1$ , de 825°C pour  $\text{V}^{5+}$   $x=0,1$ , de 700°C pour  $\text{W}^{6+}$   $x=0,1$  et 600°C pour  $\text{Mo}^{6+}$   $x=0,1$  ne permettent de déduire aucune évolution logique avec la stoechiométrie en oxygène. Les raies supplémentaires observées au-dessus de 900°C semblent par ailleurs indiquer une certaine instabilité de ces composés. Dans ses études sur  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , Berastegui a mis l'accent, mais sans détail, sur la formation à haute température d'une impureté non identifiée [16].

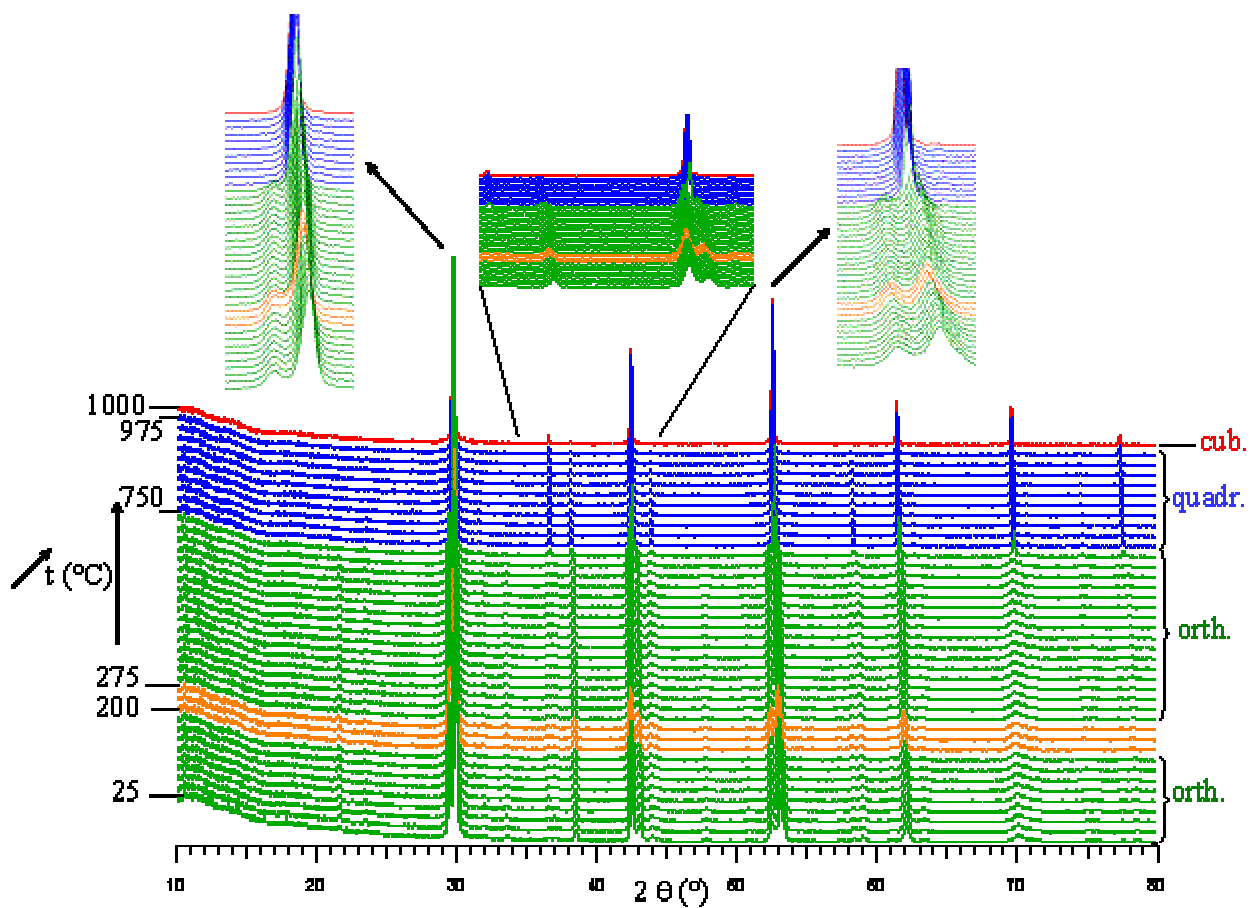


Figure II-30. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+x/2}$  ( $x=0,1$ ) au chauffage entre  $25^\circ C$  et  $1000^\circ C$

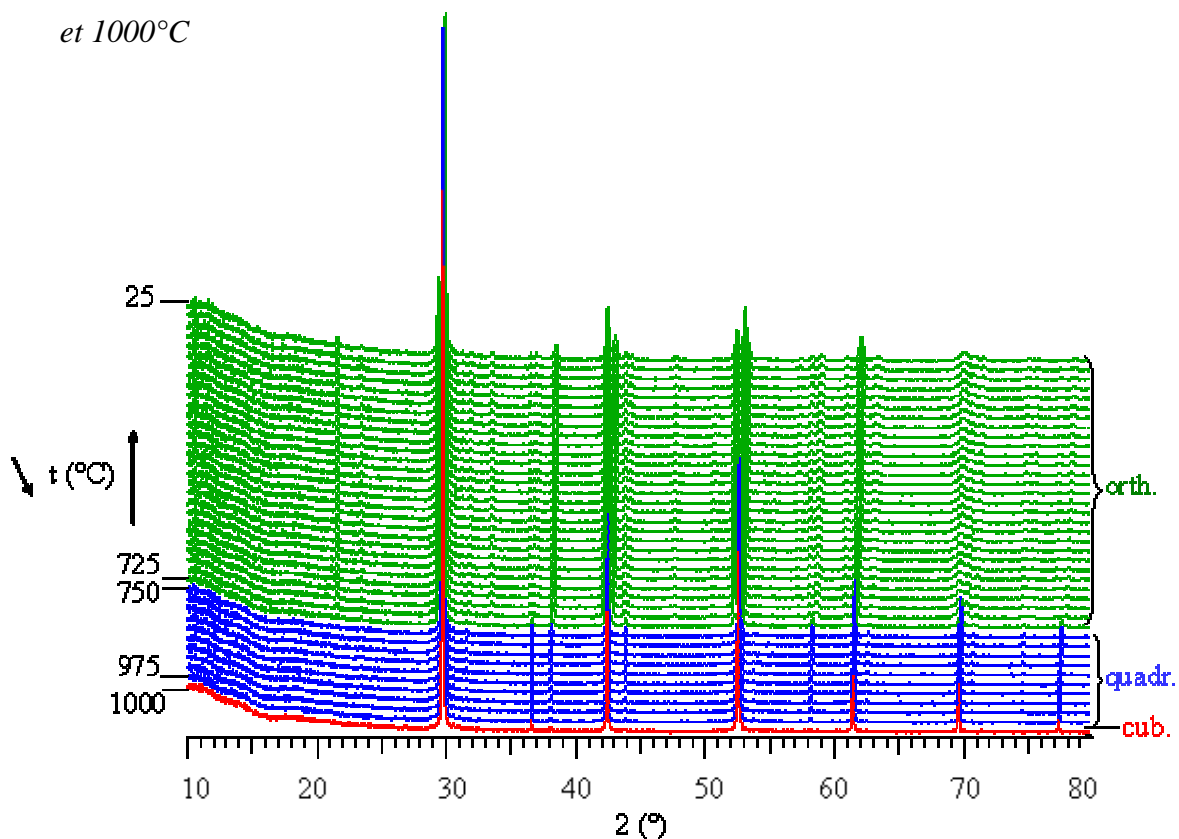


Figure II-31. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+x/2}$  ( $x=0,1$ ) au refroidissement entre  $1000^\circ C$  et  $25^\circ C$

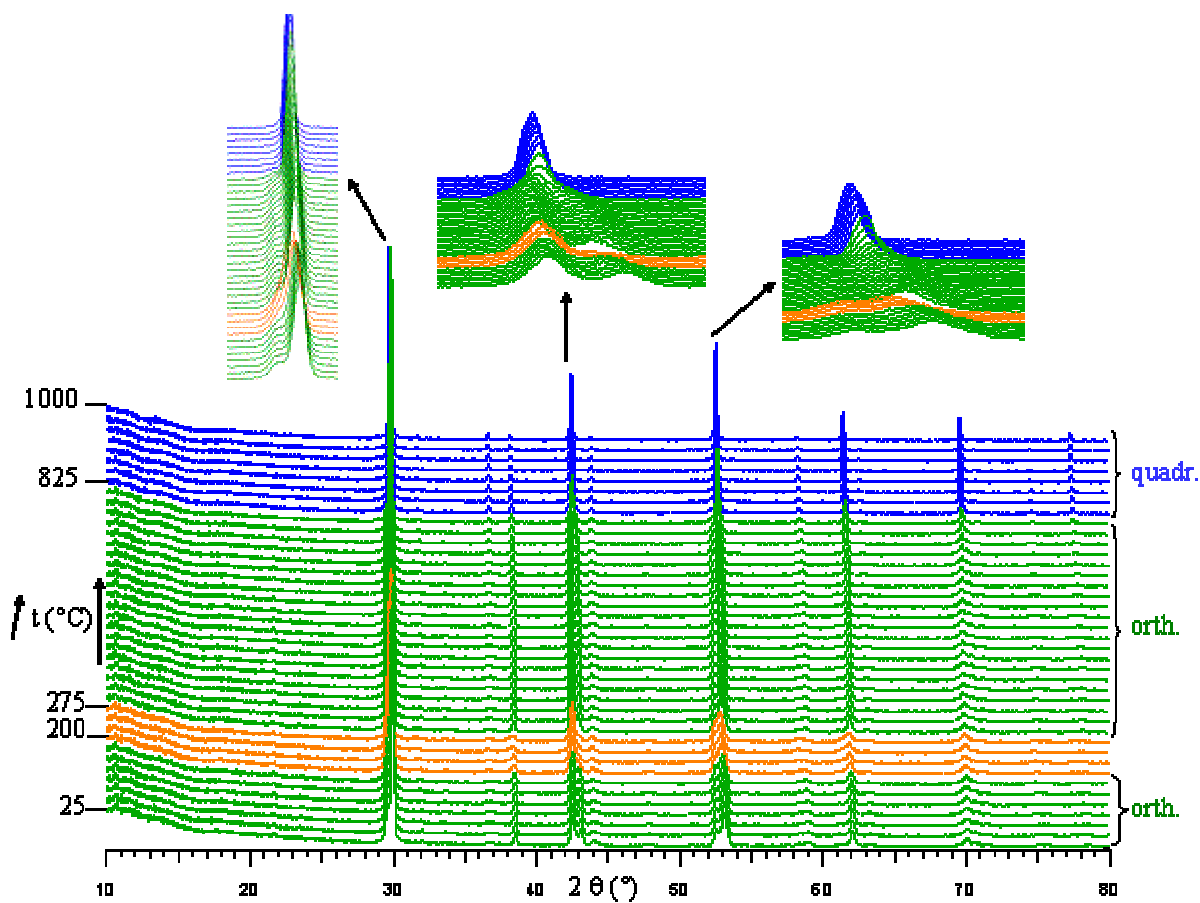


Figure II-32. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  ( $x=0,1$ ) au chauffage entre  $25^\circ C$  et  $1000^\circ C$

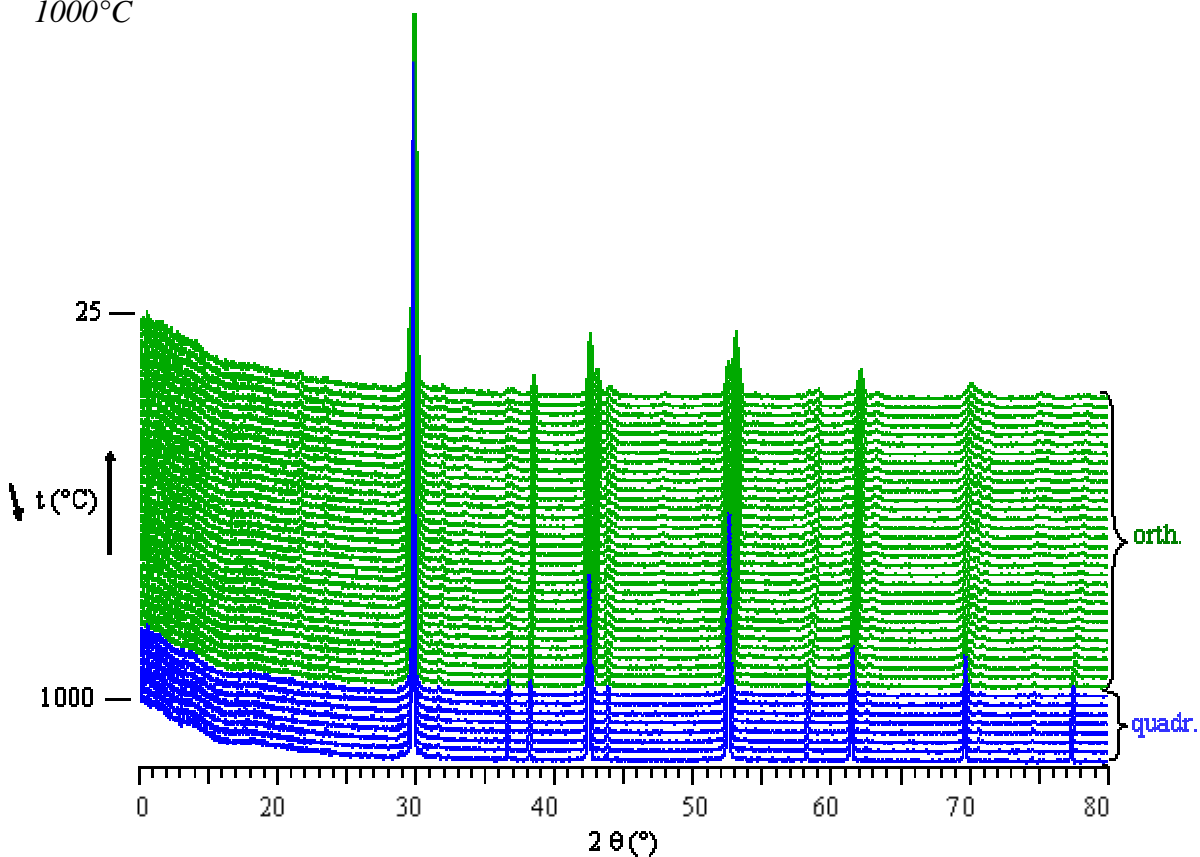


Figure II-33. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  ( $x=0,1$ ) au refroidissement entre  $1000^\circ C$  et  $25^\circ C$

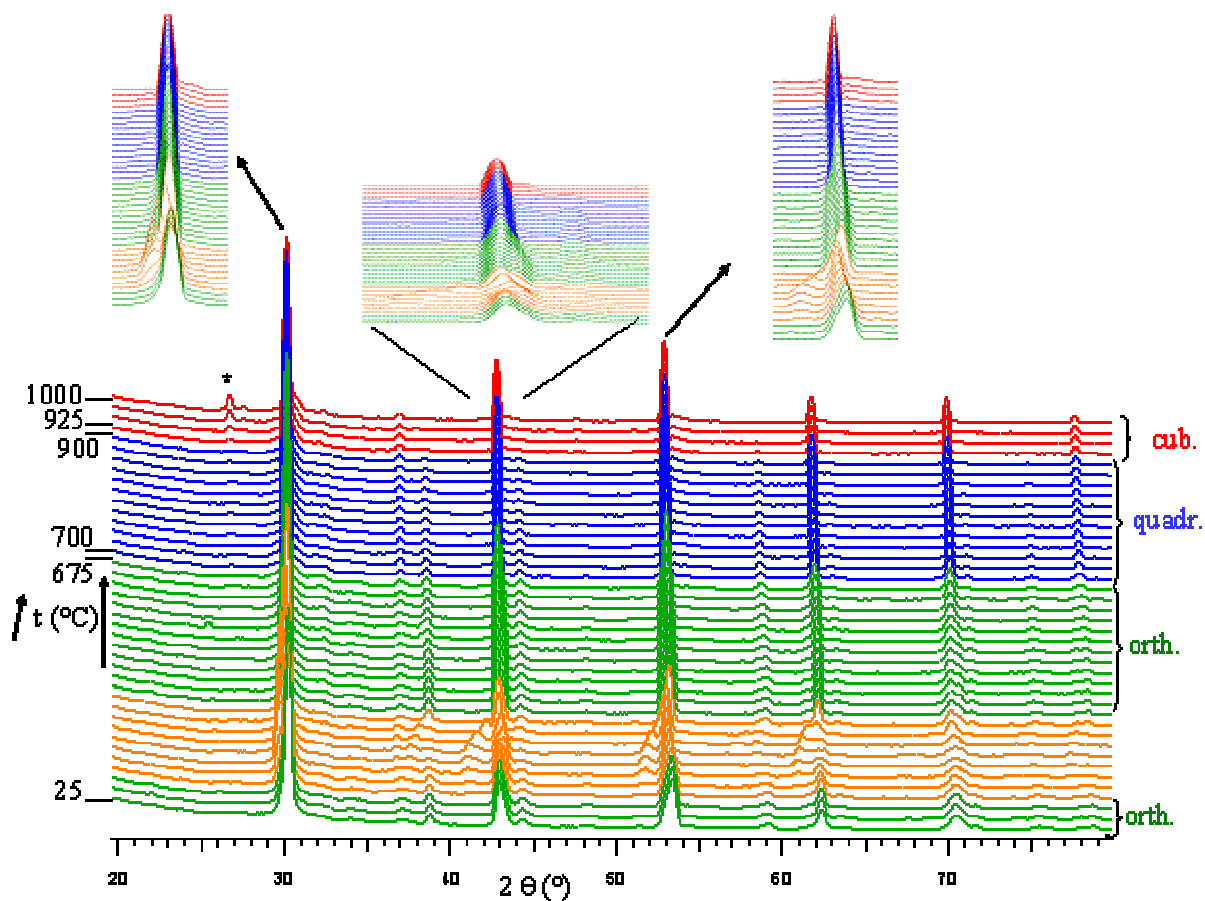


Figure II-34. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+x/2}$  ( $x=0,1$ ) au chauffage entre  $25^\circ C$  et  $1000^\circ C$

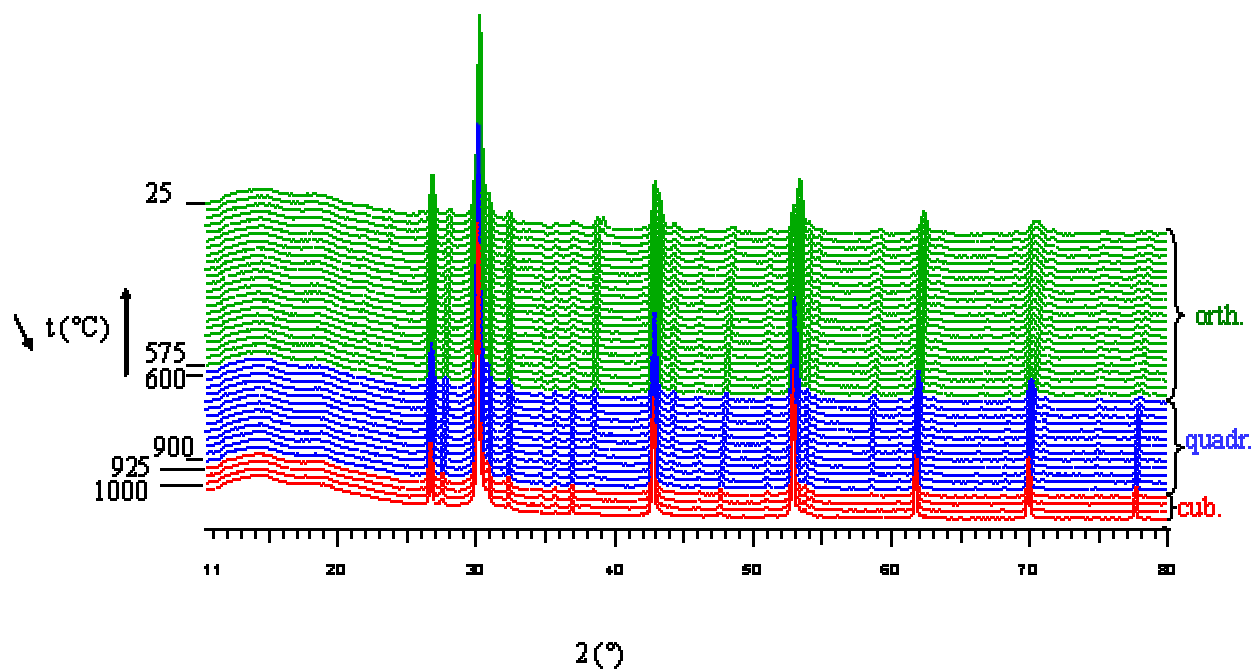


Figure II-35. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+x/2}$  ( $x=0,1$ ) au refroidissement entre  $1000^\circ C$  et  $25^\circ C$

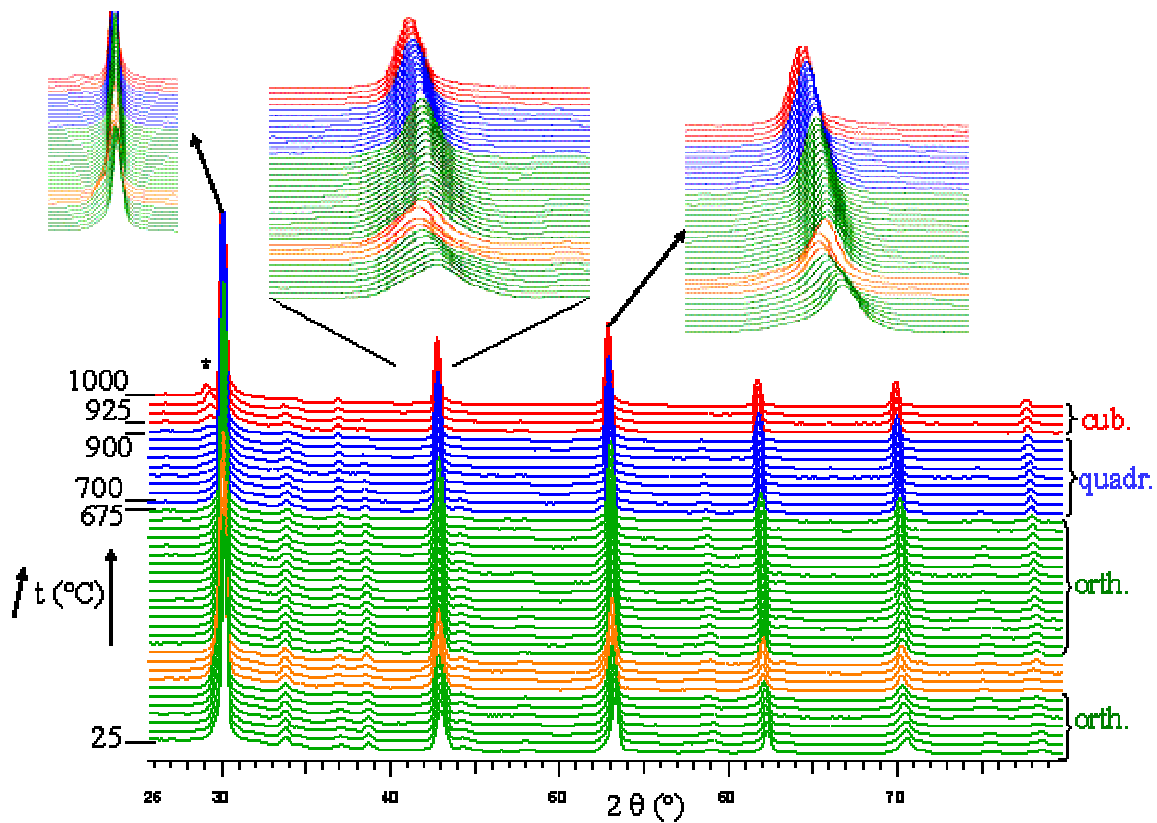


Figure II-36. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+x/2}$  ( $x=0,1$ ) au chauffage entre  $25^\circ C$  et  $1000^\circ C$

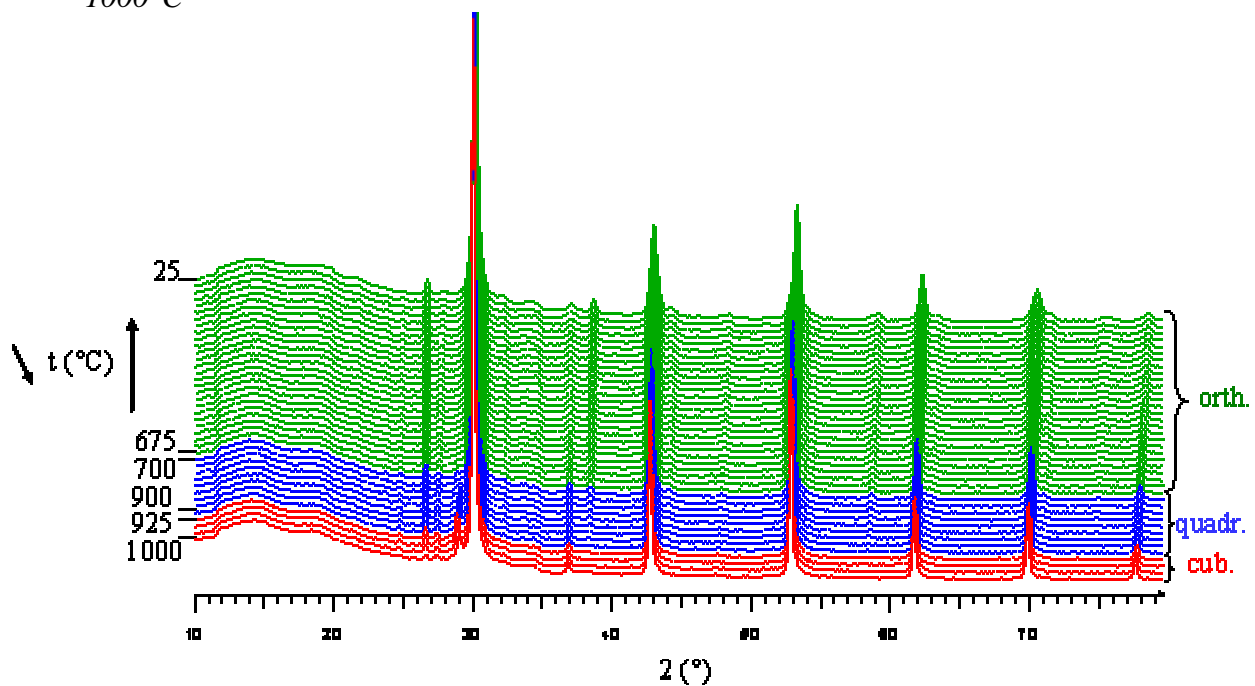


Figure II-37. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+x/2}$  ( $x=0,1$ ) au refroidissement entre  $1000^\circ C$  et  $25^\circ C$

### III.2.2. Compositions $x=0,3$ pour l'étain et $x=0,4$ pour le vanadium

Les diffractogrammes correspondant aux compositions  $x=0,3$  pour l'étain et  $x=0,4$  pour le vanadium sont reportés *Figures II-38 à II-40*.

Les données concernant le dérivé de l'étain  $x=0,3$ , mélange de phases orthorhombique et quadratique à température ambiante, ont été enregistrées uniquement au chauffage. La phase peut être décrite comme majoritairement orthorhombique de la température ambiante à 275°C. Puis, la symétrie devient quadratique entre 300 et 900°C. Enfin, la phase cubique est mise évidence entre 925°C et 1000°C.

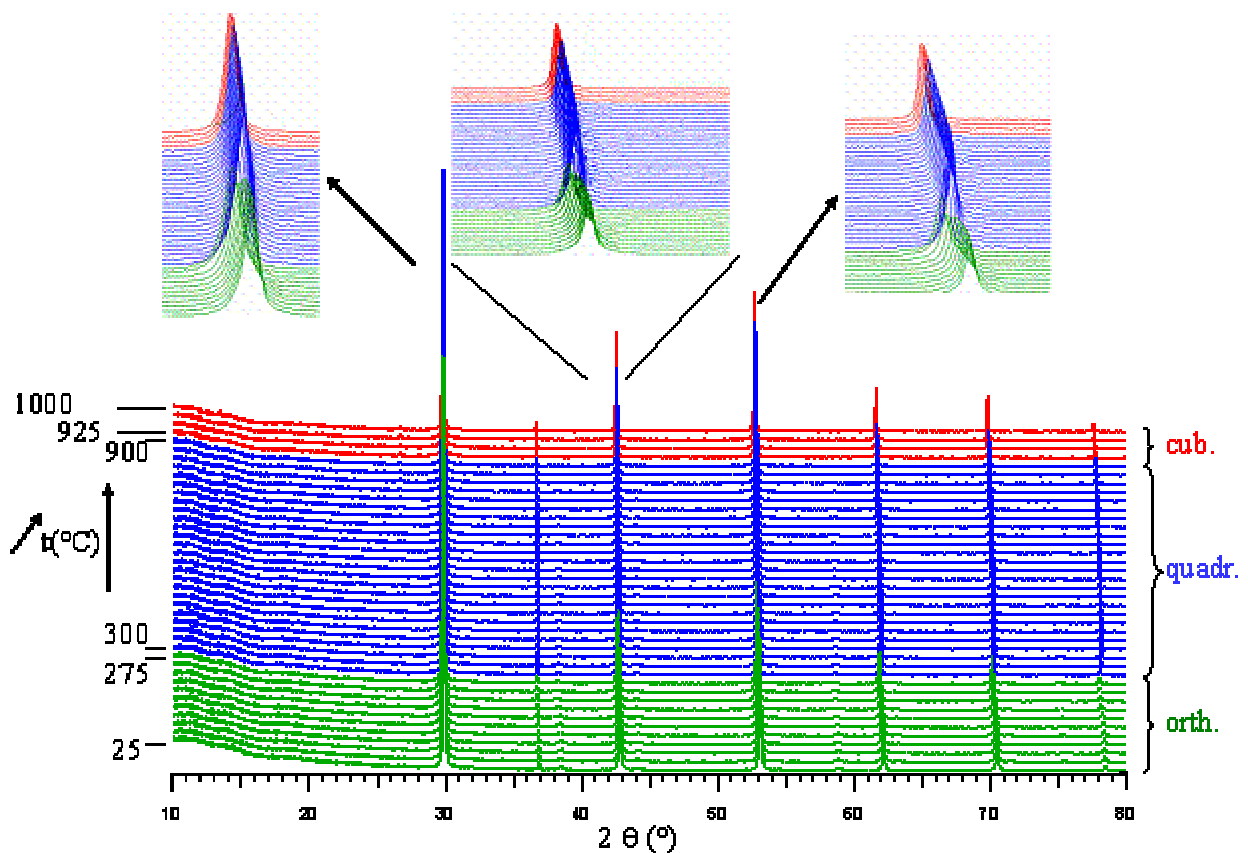


Figure 38. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+3x/2}$  au chauffage entre 25°C et 1000°C



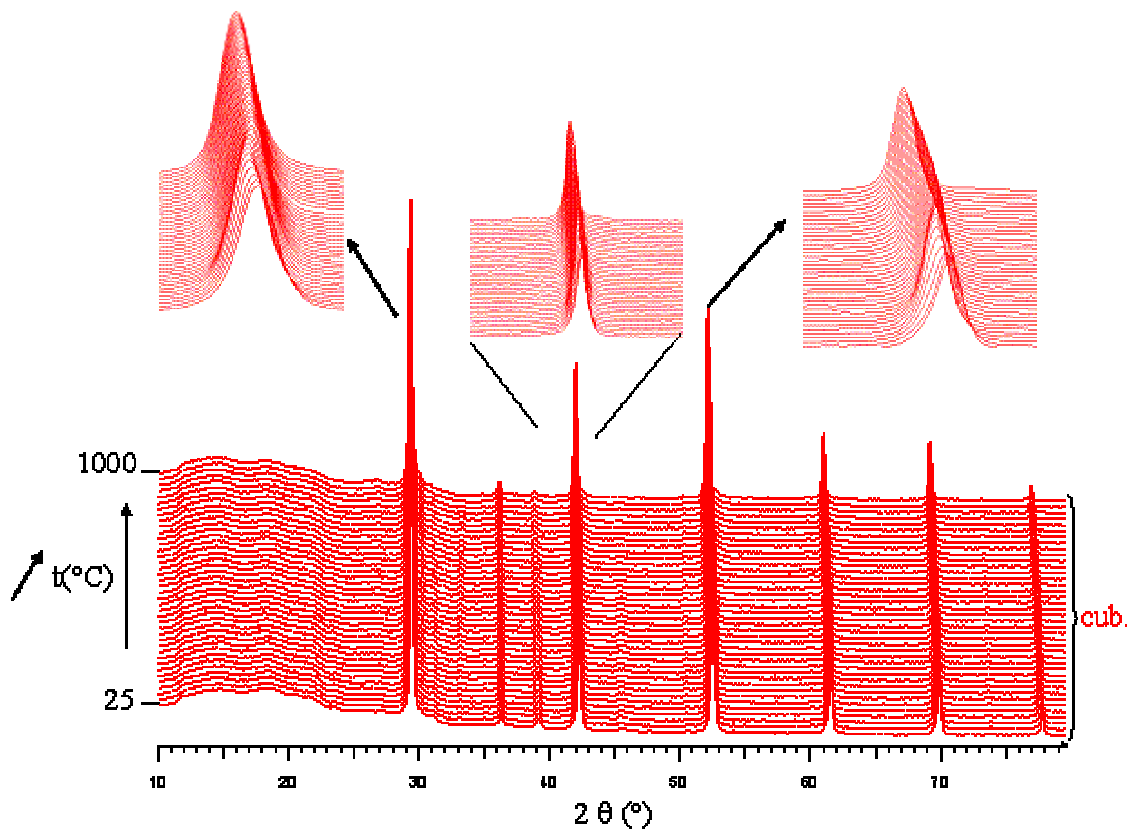


Figure II-39. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+3x/2}$ ,  $x=0,4$  au chauffage entre  $25^\circ C$  et  $1000^\circ C$

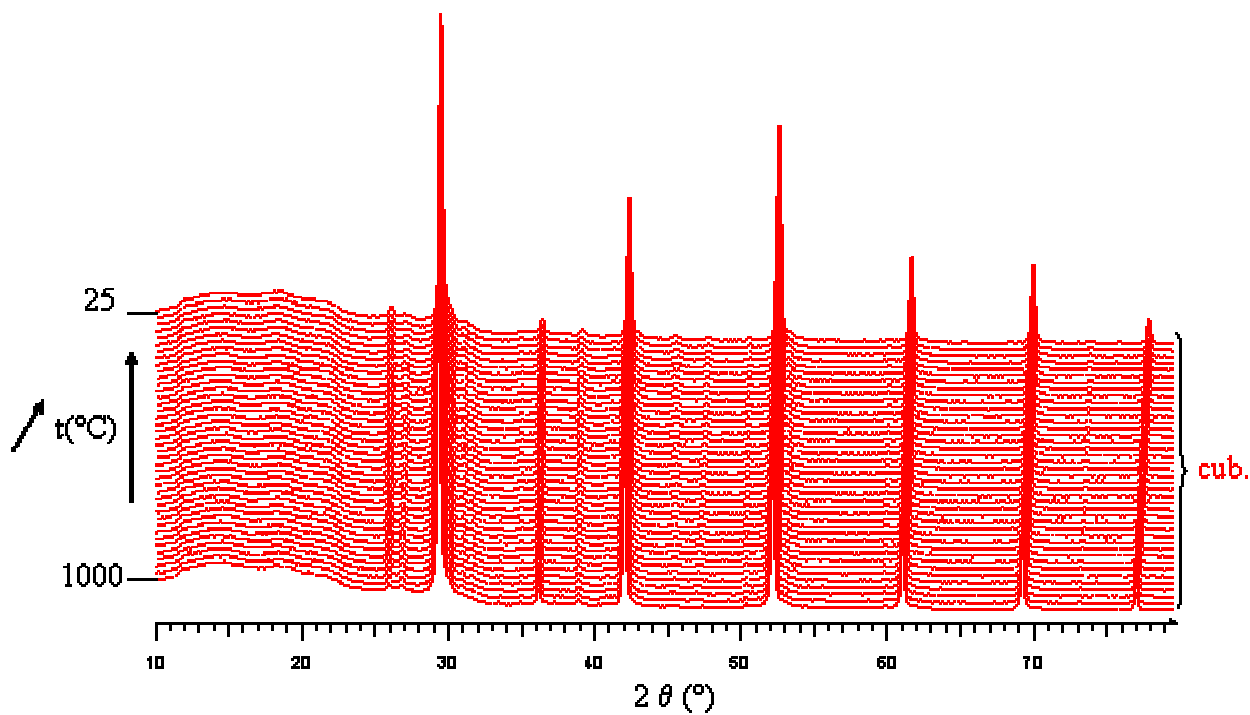
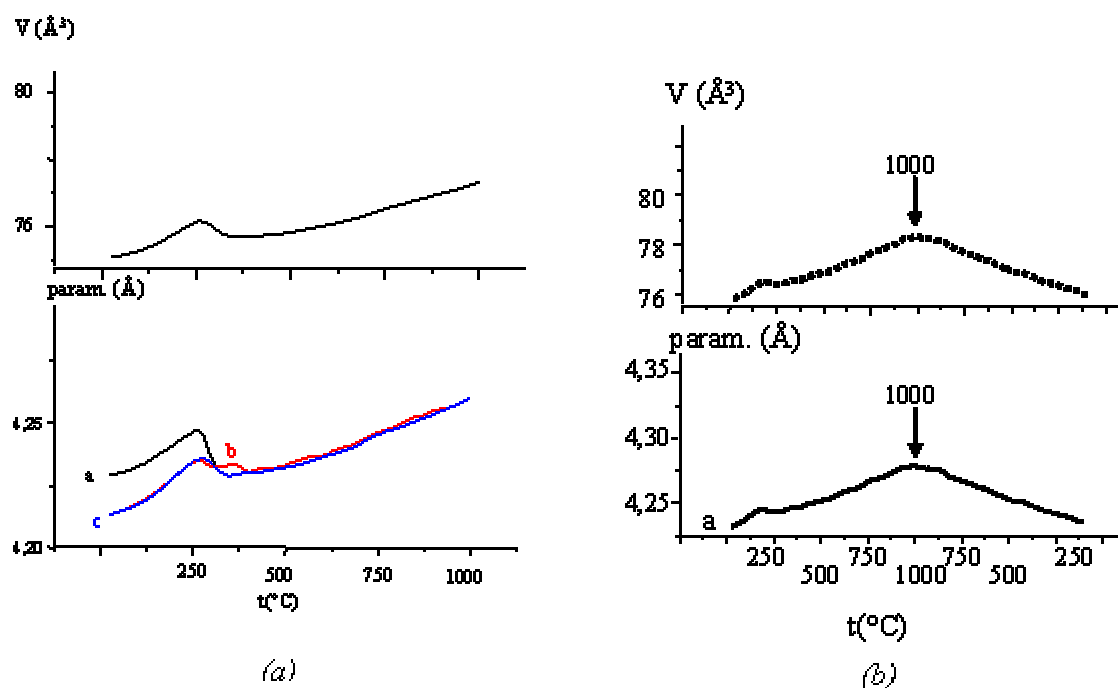


Figure II-40. Thermodiffractogramme de  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+3x/2}$ ,  $x=0,4$  au chauffage entre  $1000^\circ C$  et  $25^\circ C$

Les paramètres de maille pour chaque température ont été affinés à l'aide de l'option cyclique du programme Fullprof [11]. Leur évolution avec la température est reportée *Figure II-41*. Une augmentation des paramètres avec la température est observée. Autour de 200°C-300°C, une augmentation des paramètres et du volume de maille est à noter pour les deux substituants. Ceci est dû au phénomène d'hydratation des phases observé précédemment sur le composé parent. Les études ont en effet été menées sur poudres sèches, mais sans contrôle particulier de l'atmosphère.



*Figure II.41. Evolution des paramètres et du volume de maille avec la température. (a) dérivé substitué à l'étain de composition  $x=0,3$  (chauffage jusqu'à 1000°C). (b) dérivé substitué au vanadium de composition  $x=0,4$  (chauffage jusqu'à 1000°C suivi d'un refroidissement)*

### III.3. Etude thermogravimétrique sous air humide

Des analyses thermiques ATD-ATG sur des poudres préalablement séchées ont été menées sous air humide dans les mêmes conditions que pour l'étude du composé de référence  $Ba_2In_2O_5$  présenté précédemment.

Trois compositions ont été retenues :

- le dérivé au tungstène, de composition  $x=0,1$ , de symétrie orthorhombique à température ambiante,
- le dérivé au vanadium, de composition  $x=0,3$ , de symétrie cubique à température ambiante,

- le dérivé au molybdène, de composition  $x=0,5$ , de symétrie cubique à température ambiante.

Les thermogrammes sont reportés *Figures II-42 à II-44*. Le composé au tungstène, de symétrie orthorhombique, présente un comportement similaire à  $Ba_2In_2O_5$ .

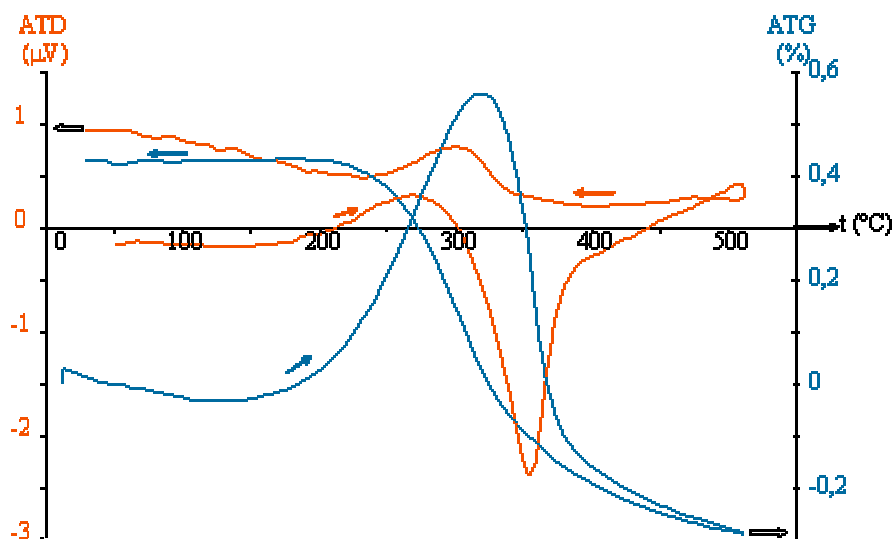


Figure II-42. Analyse thermogravimétrique de  $Ba_2In_{1,9}W_{0,1}O_{5,15}$  sous air humide

Lorsque la température augmente, une prise en masse maximale à 300°C (prise en eau) associée à un pic endothermique est à noter. Elle est suivie par une perte d'eau jusqu'à 500°C. Au refroidissement, on constate une nouvelle prise en eau, ici exothermique. A la fin de l'étude, la poudre est hydratée. L'effet thermique est moins important au refroidissement.

Les deux compositions de symétrie cubique présentent des comportements similaires, mais l'analyse thermodifférentielle est différente de celle des phases orthorhombiques. La prise de masse, qui correspond à l'hydratation du composé, est maximale vers 300°C au chauffage, puis est suivie d'une perte. Cependant, aucun phénomène n'est décelable sur la courbe d'analyse thermodifférentielle. Comme pour les composés présentés précédemment, une hydratation est observée au refroidissement. Mais, cette dernière n'est associée à aucun signal ATD. Dans le cas des phases de symétrie cubique, aucun signal thermique n'est ici mis en évidence à la prise ou à la perte d'eau. Bien que préalablement séchée, la poudre substituée au molybdène semble être partiellement hydratée au début de l'analyse.

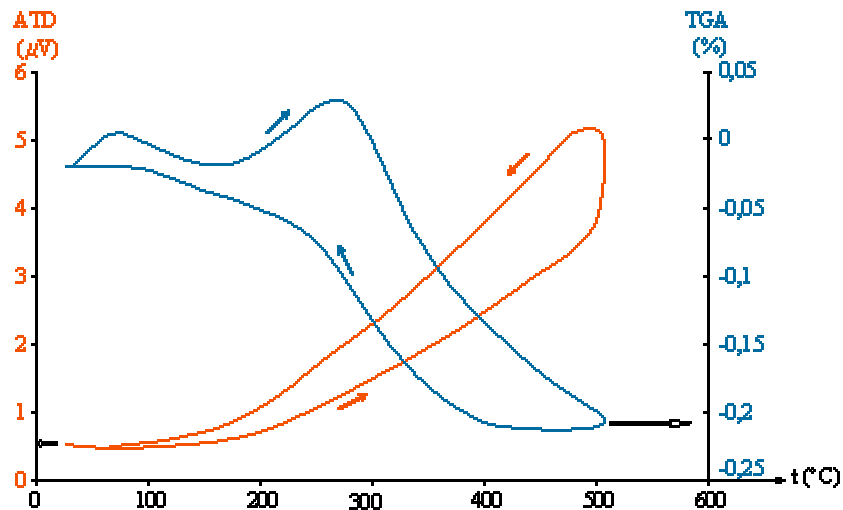


Figure II-43. Analyse thermogravimétrique de  $Ba_2In_{1,5}Mo_{0,5}O_{5,75}$  sous air humide

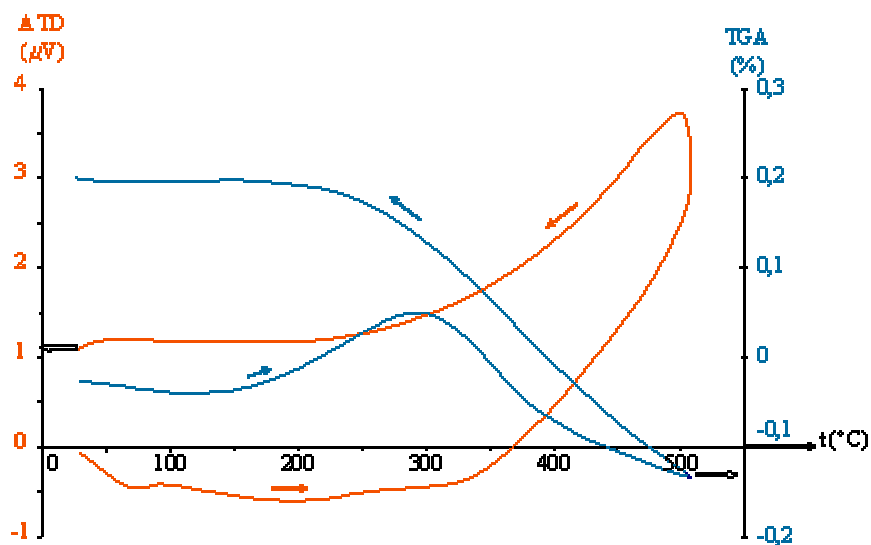


Figure II-44. Analyse thermogravimétrique de  $Ba_2In_{1,7}V_{0,3}O_{5,3}$  sous air humide

Dans tous les cas, les poudres sont sèches à 500°C.

#### III.4. Propriétés de conduction

Les courbes de conductivité de plusieurs compositions ont été mesurées par spectroscopie d'impédance complexe (**Annexe 2**) en fonction de la température. Les expériences ont été réalisées sous diverses conditions : air ambiant, air sec, air humide. Les courbes d'Arrhénius obtenues pour les compositions substituées avec un taux  $x=0,1$  pour l'étain, le vanadium, le molybdène et le tungstène sont reportées *Figure II-45*. Comme pour le composé parent  $Ba_2In_2O_5$ , il s'est avéré difficile de densifier les poudres. Aussi, les

capacités des pastilles utilisées pour les mesures sont données entre parenthèses pour aider l'interprétation.

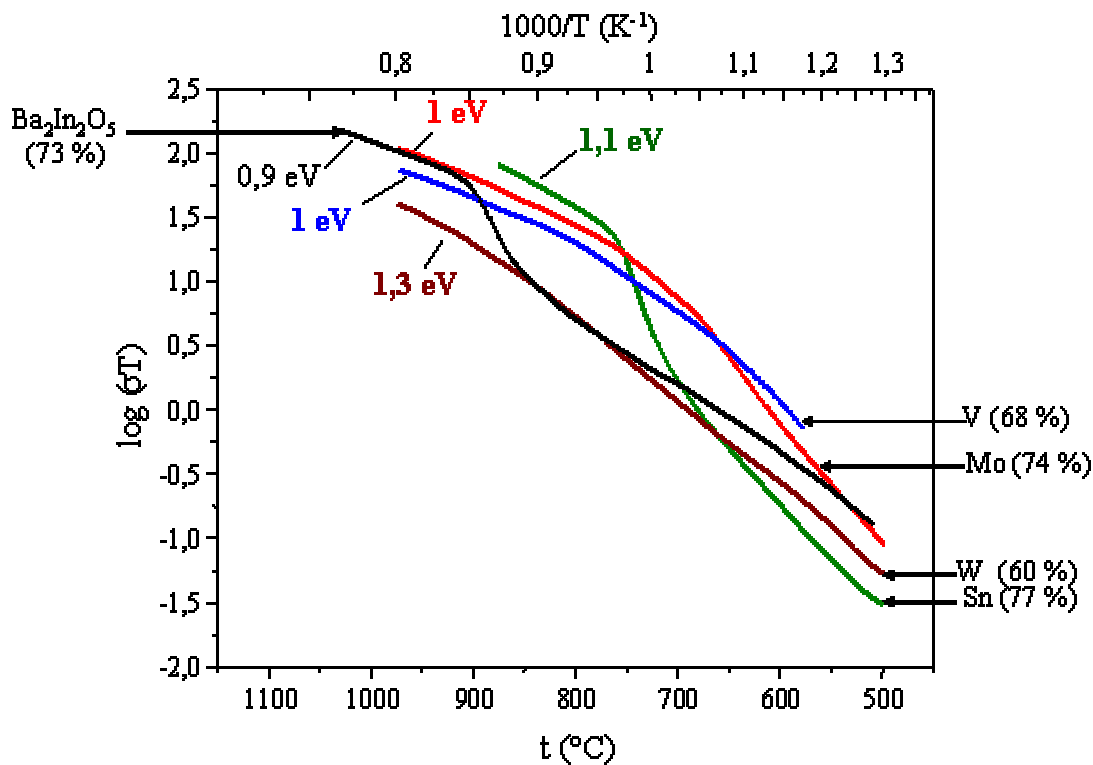


Figure II-45. Courbes d'Arrhénius pour  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $x=0,1$ ) avec  $\text{ME} = \text{Sn}, \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$  comparées à  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ .

Quel que soit le substituant, un abaissement de la température de transition ordre-désordre est observé. Les températures de 760°C, 835°C, 735°C et 675°C pour l'étain, le vanadium, le tungstène et le molybdène sont en bon accord avec les transitions observées par diffraction des rayons X en fonction de la température. L'énergie d'activation dans le domaine haute température varie peu avec le type de substituant et reste de l'ordre de 1 eV.

Les courbes d'Arrhénius, obtenues sous air sec, des dérivés substitués à l'étain avec des taux de substitution  $x=0,1, 0,2$  et  $0,3$  comparées au composé parent  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  sont reportées Figure II-46.

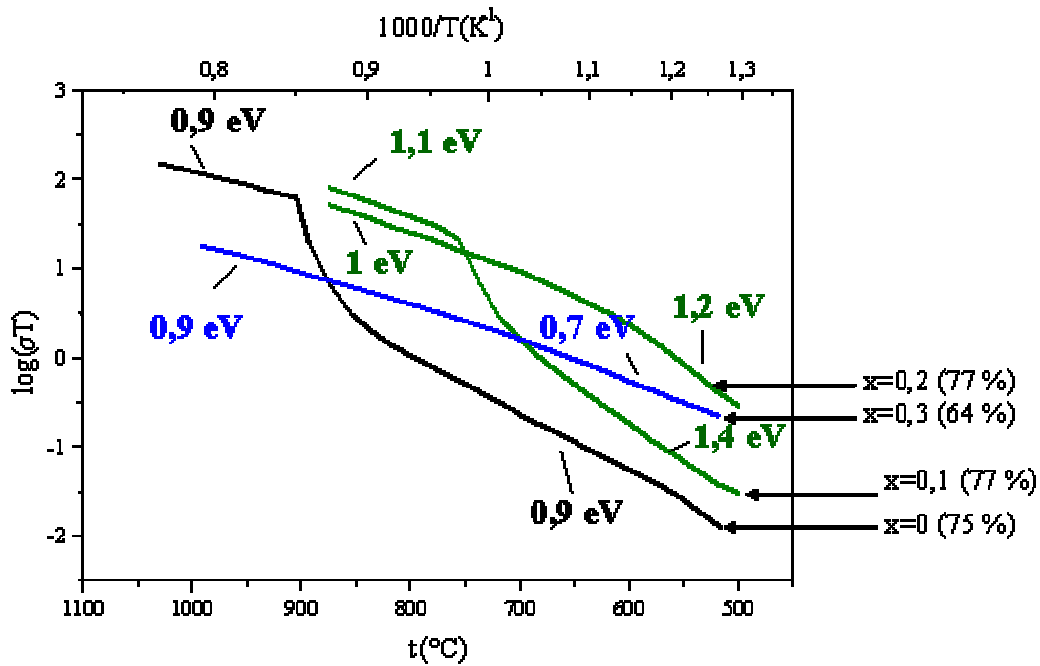


Figure II-46. Courbes d'Arrhénius pour  $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+x/2}$  avec  $x = 0 ; 0,1 ; 0,2$  et  $0,3$

Les pastilles de composition  $x=0$ ,  $x=0,1$  et  $x=0,2$  possèdent des compacités comparables. Nous prendrons en compte dans les interprétations le fait que le dérivé de composition  $x=0,3$  a une compacité inférieure de l'ordre de 10%.

Un abaissement de la température de transition ordre-désordre est observé lorsque le taux de substitution augmente. Les conductivités des compositions  $x=0,1$  et  $x=0,2$  restent comparables à celle du composé parent, mais elles sont maintenues à plus basse température. Elles diminuent lorsque le taux de substitution augmente. La composition  $x=0,3$  présente des conductivités plus faibles, mais la compacité de la pastille utilisée est également faible et il est difficile de conclure sur les valeurs de conductivité pour cette composition. L'énergie d'activation dans le domaine haute température varie peu avec le taux de substitution et reste voisine de 1 eV.

Les conductivités mesurées sous atmosphères non contrôlées pour les composés substitués au vanadium, molybdène et tungstène sont reportées Figures II-47 à II-49. L'abaissement de la température de transition ordre-désordre lorsque le taux de substitution augmente est confirmé pour tous les substituants. Malgré les compacités très variables, globalement, la valeur des conductivités diminue lorsque le taux de substitution augmente. L'humidité de l'atmosphère n'étant pas contrôlée, comme pour le composé non substitué, une inflexion sur la courbe d'Arrhénius, en dessous de 400°C est à noter. Elle correspond à l'hydratation et donc à l'apparition d'une contribution protonique.

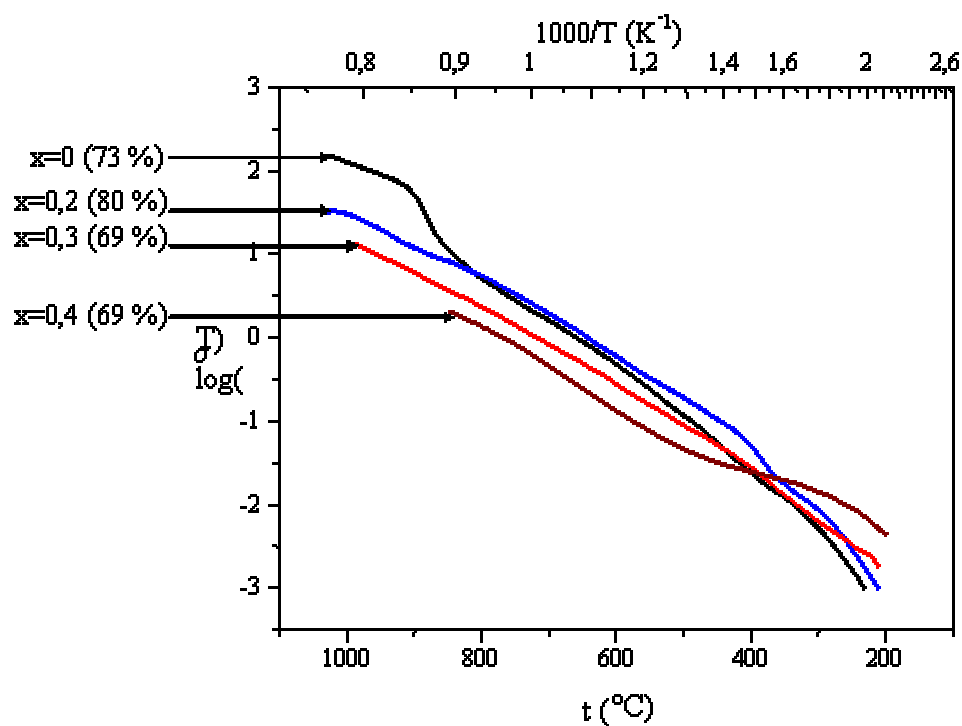


Figure II-47. Courbes d'Arrhénius pour les composés  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  avec  $x = 0 ; 0,2 ; 0,3$  et  $0,4$ .

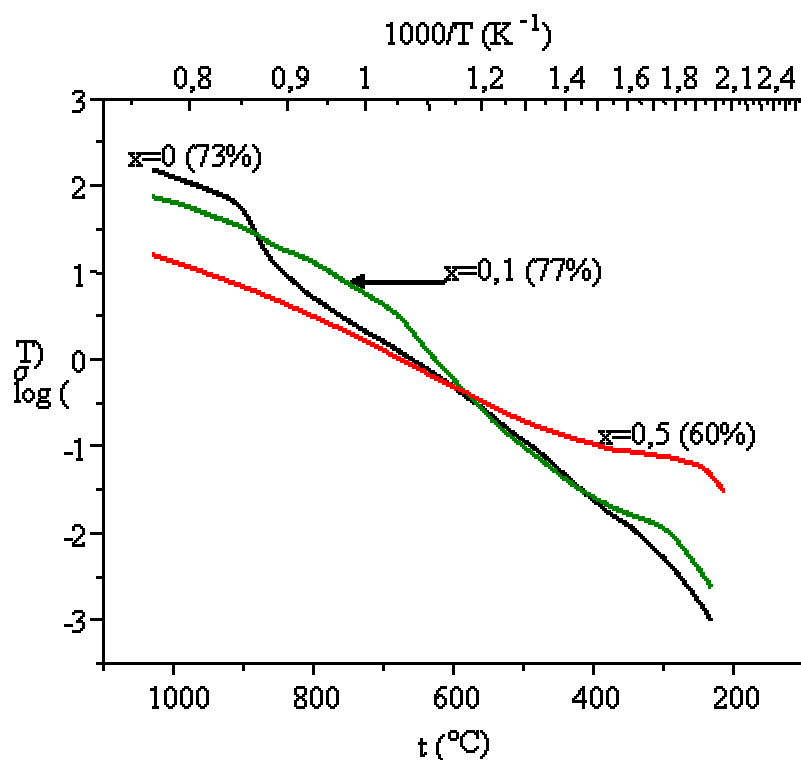


Figure II-48. Courbes d'Arrhénius pour les composés  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x = 0 ; 0,1$  et  $0,5$ .

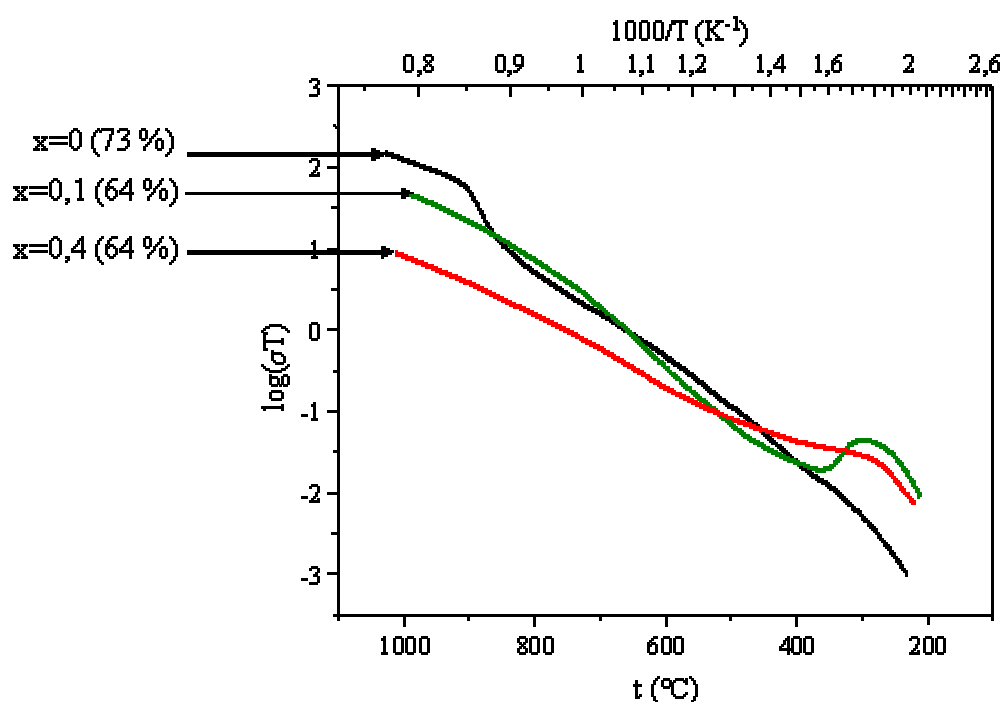


Figure II-49. Courbes d'Arrhénius pour les composés  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  avec  $x = 0 ; 0,1$  et  $0,4$

Des mesures ont été réalisées sous air humide pour les compositions  $x=0,1$  substituées au vanadium et au molybdène (Figures II-50 et II-51). Elles sont comparées à celles obtenues sous air sec. Dans les deux cas, une hystérèse est observée entre le chauffage et le refroidissement. Les conductivités au cours du refroidissement sont supérieures à celles mesurées au cours du chauffage. Au chauffage, entre 200°C et 400°C, une augmentation de la conductivité est observée. Elle correspond à un plateau vers 500-400°C au refroidissement. Cette évolution est à rapprocher de celle observée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère humide et correspond à l'incorporation d'eau dans le matériau. Une instabilité des mesures est observée à haute température pour le composé substitué au molybdène. Le composé substitué au vanadium est plus stable. Après mesure, les pastilles sont très friables et une analyse par diffraction des rayons X révèle que les phases initialement sèches sont complètement hydratées après l'étude.



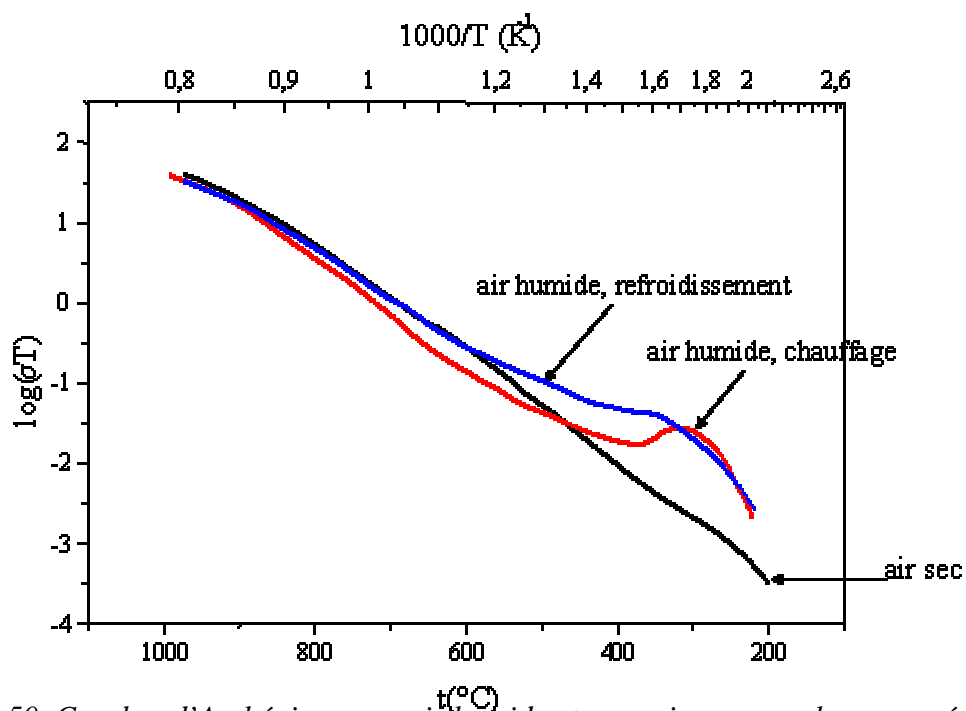


Figure II-50. Courbes d'Arrhénius sous air humide et sous air sec pour le composé  $Ba_2In_{2-x}VO_{5+x}$  avec  $x = 0,1$

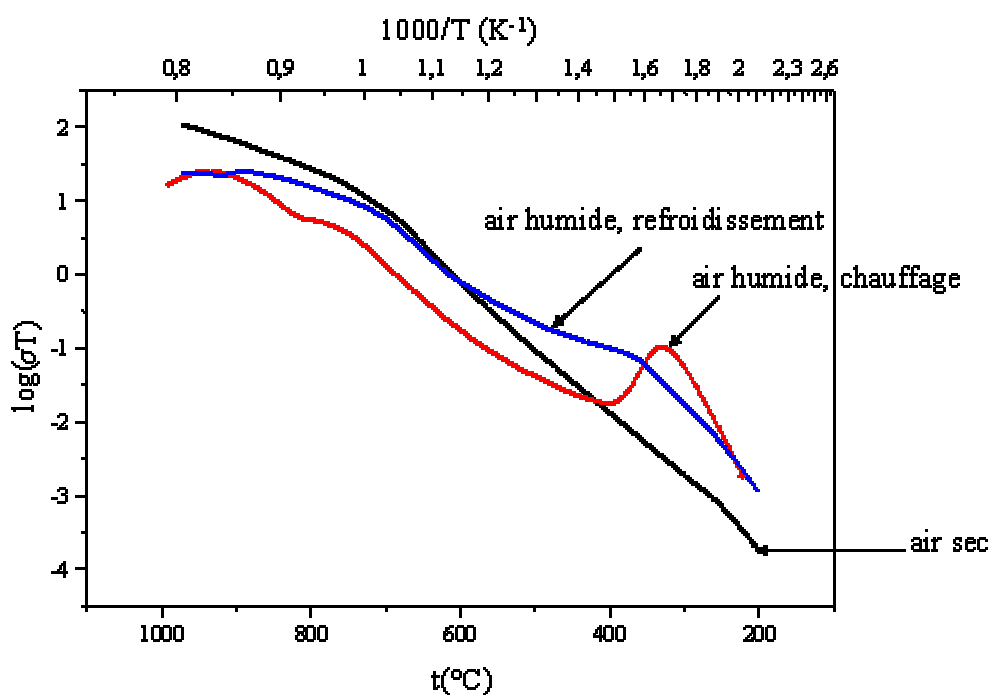


Figure II-51. Courbes d'Arrhénius sous air humide et sous air sec pour le composé  $Ba_2In_{2-x}MoO_{5+3x/2}$  avec  $x = 0,1$

La partie suivante est consacrée à l'étude de la stabilité électrochimique de ces phases.

## IV. Propriétés de réduction

Pour des applications comme électrolyte dans les piles à combustible ou dans les générateurs céramiques à oxygène, il est primordial de connaître la stabilité des matériaux dans des conditions réductrices afin de définir leurs limites d'utilisation. Dans le cadre d'un programme d'échange AMADEUS, des mesures de voltamétrie cyclique ont été menées en collaboration avec l'équipe du Pr. Günter FAFILEK, Institute for Chemical Technology and Analytics, Electrochemistry Group à Vienne (Autriche). La voltamétrie cyclique permet d'obtenir des informations sur la stabilité électrochimique des matériaux. Cette technique a été développée sur des microéchantillons par le Pr. Günter Fafilek. Le principe général correspond à la mesure du courant traversant un micro-échantillon sous l'effet d'un potentiel appliqué par rapport à une électrode de référence. Le courant est alors caractéristique de l'oxydation ( $i > 0$ ) ou de la réduction ( $i < 0$ ) de l'échantillon.

Les études ont été menées sur le composé parent  $Ba_2In_2O_5$  et sur les dérivés substitués au vanadium, molybdène et tungstène. Des mesures sur les réactifs  $In_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  ont également été effectuées.

### IV.1. Description de la technique de microvoltamétrie cyclique

Pour les mesures, une cellule Pt,  $N_2$ |échantillon|YSZ|Pt,  $N_2$  a été utilisée (Figures II-52-a et II-52-b).

Figure II-52-a. Photographie de la cellule de voltamétrie cyclique utilisé dans le cadre de cette étude. Institute for Chemical Technology and Analytics, Electrochemistry Group à Vienne (Autriche)



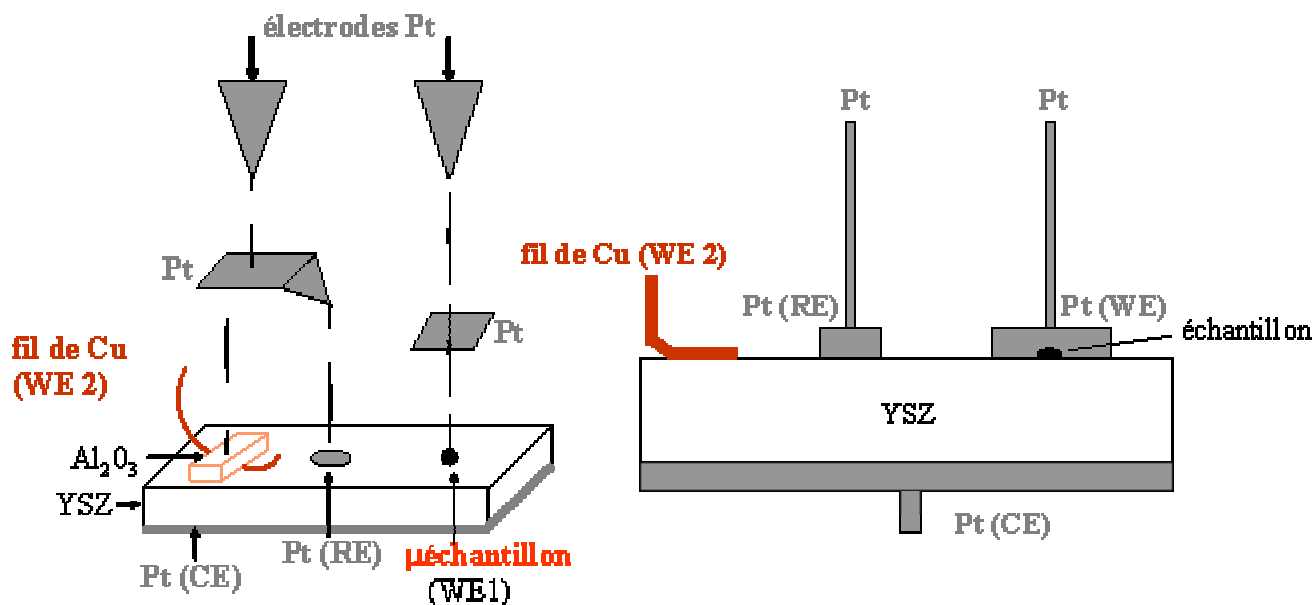


Figure II-52-b. Cellule de voltamétrie cyclique utilisé dans le cadre de cette étude. Institute for Chemical Technology and Analytics, Electrochemistry Group à Vienne (Autriche)

Elle est constituée d'un disque de zircon stabilisée à l'yttrium YSZ (Friatec) contenant 8% de  $Y_2O_3$ . Cette plaque de YSZ polie est recouverte d'une laque de platine sur une de ses faces qui constitue la contre électrode (CE). L'électrode de travail (WE1) est constituée d'une fine feuille de platine en contact avec le microéchantillon disposé sur le disque de YSZ. L'électrode de référence (RE) correspond à une laque de platine déposée sur la zircon. Son potentiel est contrôlé avant et après chaque expérience par mesure du potentiel d'oxydation du cuivre (WE2).

L'utilisation de micro-échantillons (masse de quelques  $\mu g$ ) permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement. L'utilisation de gros échantillons conduirait à un élargissement et un décalage des pics d'oxydation et de réduction.

La cellule est introduite dans un tube en quartz sous balayage d'azote  $N_2$  (5,0 %) avec une pression résiduelle en oxygène d'environ  $10^{-1}$  Pa ( $10^{-6}$  atm) pour éviter la réduction complète du matériau en absence d'oxygène. Pour chaque cycle, le potentiel par rapport à l'électrode de référence est augmenté de 0 à +0,3 V puis diminué jusqu'à -0,8 V et finalement ramené à 0 V. Trois balayages sont effectués à 600°C avec une vitesse de 1mV/sec ou de 0,3mV/sec pour des études plus fines nécessitant un temps de stabilisation plus long. Une faible vitesse de balayage est nécessaire pour augmenter la largeur des pics et pour permettre une complète oxydation ou réduction du microéchantillon pendant un cycle.

Si l'électrode de référence (RE), fonctionnant comme une électrode à oxygène, se comporte de façon réversible, son potentiel est déterminé par la pression partielle en oxygène dans le gaz ambiant :  $E_{RE} = \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \log (P_{O_2})$  [17]. Le potentiel d'une telle électrode de platine est stable et reproductible à 10mV entre 500 et 750°C [18, 19]. La concentration en oxygène ne doit pas être trop forte car le courant dû à la réaction parallèle de réduction de  $O_2$  à l'électrode de travail peut cacher les courants de réduction de l'échantillon. Une pression partielle résiduelle d'oxygène dans le gaz est cependant importante. En effet, l'échantillon ne doit pas être réduit à faible pression partielle en oxygène avant la mesure, le potentiel de l'électrode de référence doit être stable pendant l'expérience. Puisque la pression partielle en oxygène dans la chambre n'est pas connue, le potentiel de l'électrode de référence est calibré par une mesure voltamétrique sur un fil de cuivre avant toute étude voltamétrique des échantillons [17, 20, 21]. Pour déterminer des données thermodynamiques, il est en effet important de connaître la valeur des potentiels par rapport à un potentiel de référence, en général le potentiel de l'électrode réversible à oxygène sous une pression de 1 atm (ROE). Le potentiel de l'électrode de référence (RE) est déterminé en fonction du potentiel standard de l'électrode du couple Cu/CuO ( $E_{vs.RE}^{Cu/CuO}$ ). Le potentiel standard de l'électrode Cu/CuO en fonction de l'électrode à oxygène à 1 atm ( $E_{vs.ROE}^{Cu/CuO}$ ) est calculable à partir des données thermodynamiques de la littérature [22].

La correction suivante est alors appliquée aux potentiels mesurés pour obtenir la valeur des potentiels en fonction de l'électrode à oxygène :

$$E_{vs.ROE}^{échantillon} = E_{vs.RE}^{échantillon} - (E_{vs.RE}^{Cu/CuO} - E_{vs.ROE}^{Cu/CuO})$$

Un voltamogramme expérimental du cuivre métallique obtenu à 600°C est reporté *Figure II-53*.

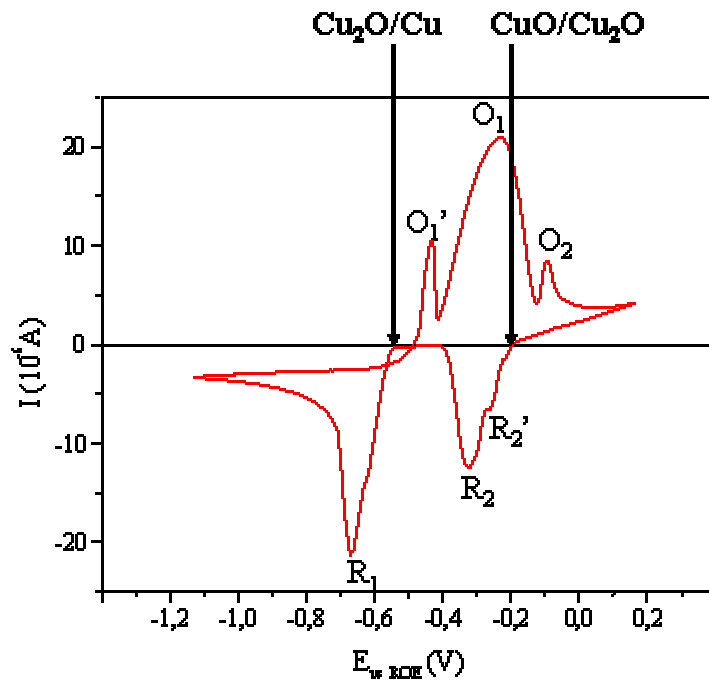


Figure II-53. Voltammogramme du cuivre métallique Cu

L'échelle des potentiels sur l'axe des abscisses (donnée en fonction de l'électrode réversible à oxygène sous une pression partielle de 1 atm) reportée ici a été corrigée par rapport au potentiel standard du couple  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ . Fafilek *et al.* [21] ont en effet remarqué un bon accord entre les potentiels expérimentaux et théoriques du couple  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ , mais des différences plus notables pour le couple  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (Tableau II-6).

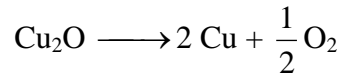
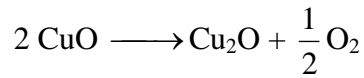
$t(^{\circ}\text{C})$	$E_{\text{calc}}^0$ (mV) ( $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ )	$E_{\text{exp}}^0$ (mV) ( $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ )	$E_{\text{calc}}^0$ (mV) ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ )	$E_{\text{exp}}^0$ (mV) ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ )
550	-293	-200	-564	-557
600	-266	-212	-547	-541
650	-240	-195	-529	-523
700	-214	-158/-210 <sup>a</sup>	-512	-507/-510 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Poudre CuO

Tableau II-6. Potentiels d'équilibre théoriques et calculés des couples  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  en fonction de la température de travail, obtenus sous  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  [21]

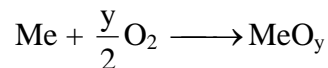
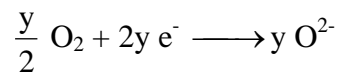
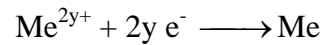
Deux pics d'oxydation O1, O2 et deux pics de réduction R1, R2 reliés aux deux états d'oxydation du cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  sont à noter. On remarque un prépic  $\text{O}_1'$  juste avant le premier pic d'oxydation O1. Un deuxième prépic  $\text{R}_2'$  est à noter au début du pic de réduction

R2. A plus basse température, la séparation  $R_2$ ,  $R_2'$  est améliorée [21]. La formation d'oxydes à la surface du métal entraîne l'apparition des précipités. Les potentiels d'équilibre des réactions :



sont déterminés à partir de la valeur de potentiel correspondant au début des pics de réduction et d'oxydation. Après correction, les potentiels standards expérimentaux des couples CuO/Cu<sub>2</sub>O et Cu<sub>2</sub>O/Cu valent respectivement -204 mV et -548 mV à 600°C.

Dans le cas des échantillons analysés, les réactions à considérer sont les suivantes :



L'énergie libre (en J/mol) de cette réaction est définie par :  $\Delta G_f^0 = - 2y \mathfrak{F} E^0$

$E^0$  (en V), potentiel d'équilibre pour une pression partielle en oxygène de 1 atm.

$\mathfrak{F}$ , constante de Faraday 96485 C.

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$$

Le principe simplifié est le suivant : on applique une tension entre l'électrode de travail et la contre-électrode et on mesure le courant circulant de l'échantillon à l'électrode de référence. Les électrons arrivent alors sur l'électrode de travail. Dans le cas de réduction, l'oxyde est réduit. Ceci est associé à un dégagement d'oxygène O<sub>2</sub>. La réaction entre O<sub>2</sub> et les électrons entraîne la formation d'ions oxyde O<sup>2-</sup>. Ces derniers migrent à travers YSZ. L'électrode de référence est en équilibre avec la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère.

Les données thermodynamiques sur les  $\Delta G_f$  nous ont permis de calculer les potentiels rédox (par rapport à l'électrode standard à oxygène).

Des mesures ont tout d'abord été réalisées sur le composé parent Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, puis sur les composés substitués.

#### IV. 2. Le composé parent $Ba_2In_2O_5$

Pour pouvoir expliquer le phénomène de réduction, en plus du composé parent  $Ba_2In_2O_5$ ,  $BaCO_3$  et  $In_2O_3$  ont également été étudiés. Les voltammogrammes présentés par la suite ont été obtenus à  $600^\circ C$ . Les valeurs de potentiels reportées sont exprimées par rapport à l'électrode standard à oxygène (ROE). La vitesse de balayage est de 1 mV par seconde pour  $BaCO_3$  et  $In_2O_3$  et de 0,3mV pour  $Ba_2In_2O_5$ . Des vitesses de balayage de 1mV/sec ont d'abord été testées pour le composé parent. Les phénomènes étant très peu marqués, des vitesses plus lentes de 0,3mV/sec ont été appliquées afin d'augmenter la largeur des pics et surtout de permettre une complète oxydation ou réduction du microéchantillon pendant le cycle.

Les voltammogrammes obtenus correspondant à  $In_2O_3$  et  $BaCO_3$  sont reportés *Figures II-54 et II-55*.

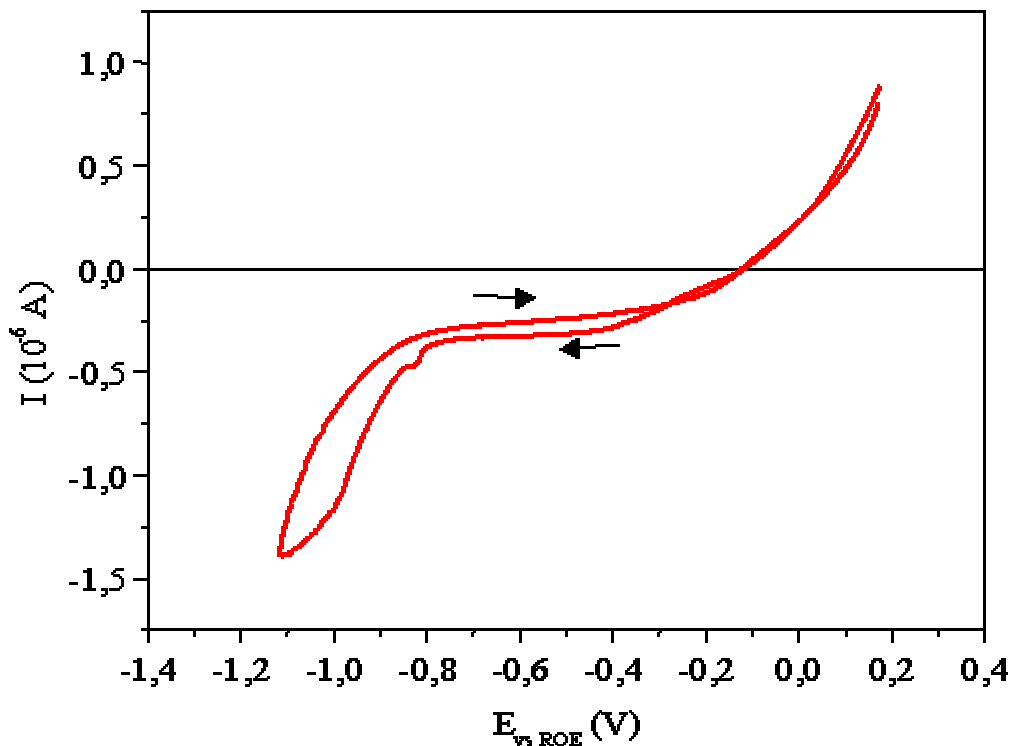


Figure II-54. Voltammogramme de  $BaCO_3$

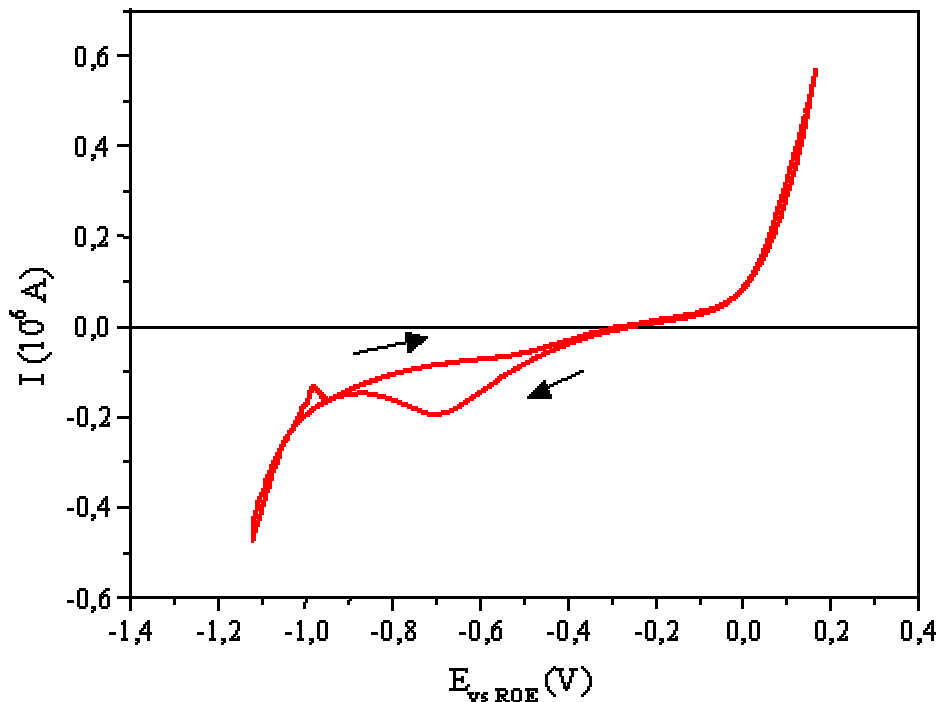
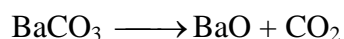


Figure II-55. Voltammogramme de  $In_2O_3$

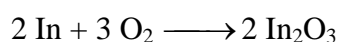
Pour  $BaCO_3$ , un très faible pic de réduction est observé à  $-0,8$  V.  $BaO$  est très difficile à réduire. Sa réductibilité est la même que celle de l'alumine. Son  $\Delta G_f$  à  $600^\circ C$  est de  $517,7$  kJ, ce qui conduit à un potentiel rédox pour le couple  $BaO/Ba$  de  $-2,7$  V. On pourrait tenter d'expliquer le pic de réduction à  $-0,8$  V par une réaction du type :



Mais, là encore le calcul du  $\Delta G_f$  donne  $331,1$  kJ, ce qui conduit à un potentiel de réduction de  $-1,72$  V.  $BaCO_3$  est en effet connu comme un carbonate très difficile à décomposer et est stable à  $600^\circ C$ . Le  $\Delta G_f$  associé à la réaction  $CO_2 \longrightarrow CO + 1/2 O_2$  est de  $206,7$  kJ à  $600^\circ C$ , ce qui correspond à un potentiel rédox de  $-1,07$  V. Cette valeur est en valeur absolue plus élevée que la valeur de  $-0,8$  V, mais suppose un rapport  $CO/CO_2$  proche de l'unité au voisinage de l'électrode. On peut donc supposer que le pic observé sur ces courbes correspond à la réduction de  $CO_2$  en  $CO$ , issu de la décomposition du carbonate suivant la réaction :



Dans le cas de  $In_2O_3$ , de très faibles courants sont associés à un pic de réduction entre  $-0,4$  et  $-0,9$  V. Un très faible pic d'oxydation est observé à  $-1,05$  V. Le  $\Delta G_f$  de la réaction :

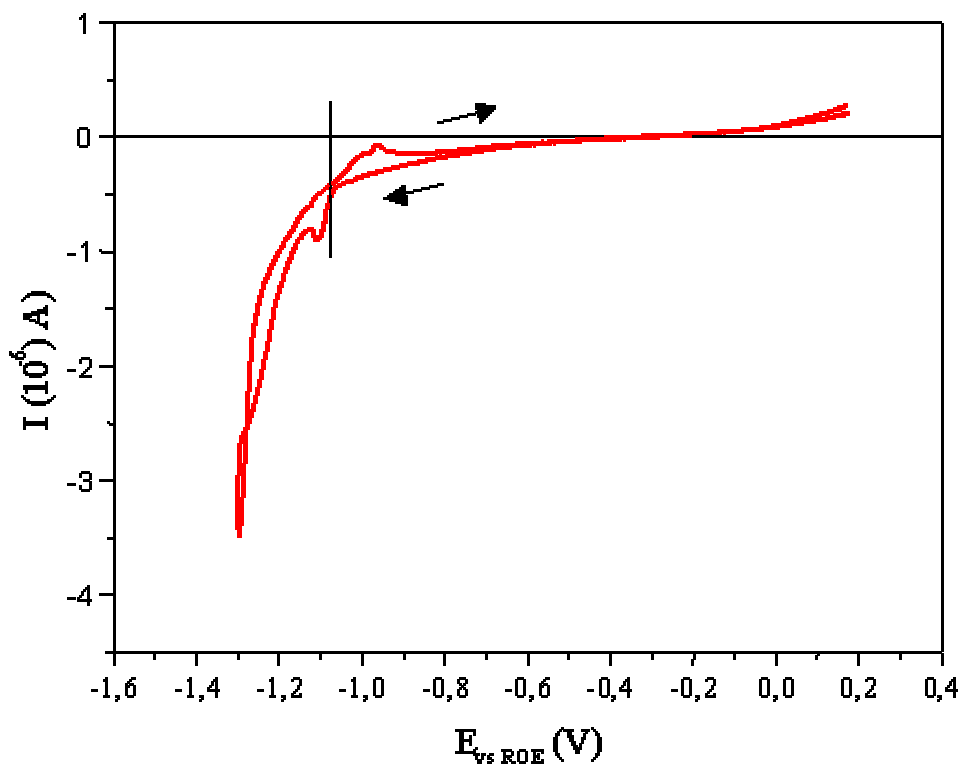




est de  $-127,9$  kJ à  $600^{\circ}\text{C}$ , ce qui conduit à un potentiel de réduction de  $-1,10$  V. Le pic d'oxydation observé à  $-1,05$  V est en bon accord avec cette valeur, mais n'explique pas la vague de réduction observée à partir de  $-0,4$  V. Nous n'avons pas trouvé les valeurs correspondant à InO dans la littérature. Les espèces  $\text{In}_2\text{O}$  et InO ne sont pas très stables. Mais une réduction de  $\text{In}^{3+}$  en  $\text{In}^+$  pourrait expliquer ce pic.

Le voltammogramme de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  obtenu à  $600^{\circ}\text{C}$  est reporté *Figure II-56*. De faibles pics de réduction et d'oxydation sont mis en évidence respectivement à  $-1,1$  V et  $-1$  V. Les courants associés sont très faibles. La position du pic d'oxydation est en bon accord avec celle du pic observé en oxydation pour  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Le pic de réduction correspond très probablement à la réduction de  $\text{In}^{3+}$  en indium métal. Dans ce cas, aucun phénomène n'est observé vers  $-0,4$  V, ce qui semble indiquer une meilleure stabilité de l'indium III dans ce composé.

La phase est donc stable à  $600^{\circ}\text{C}$  jusqu'au potentiel de  $-1$  V dans des conditions réductrices.  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  serait donc stable jusqu'à une pression partielle de  $8.10^{-24}$  atm. et donc compatible avec les conditions de fonctionnement d'une pile à combustible.



*Figure II-56. Voltammogramme de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$*

### IV. 3. Les dérivés substitués

Comme précédemment, pour pouvoir interpréter les voltammogrammes des composés substitués, des mesures ont été réalisées sur les oxydes correspondant aux substituants, avant de considérer les dérivés de  $Ba_2In_2O_5$ .

Les potentiels rédox des éléments considérés ont été calculés par la méthode décrite précédemment. Les potentiels rédox du tungstène sont élevés, au-delà de -1 V, barrière de potentiel de réduction de la zircone [23]. Les potentiels rédox théoriques du vanadium sont reportés par la suite Figure II-57. Les potentiels rédox du molybdène à 600°C valent -1,108V, -0,897V, -0,487 V respectivement pour les couples  $Mo^{4+}/Mo$ ,  $Mo^{6+}/Mo$  et  $Mo^{6+}/Mo^{4+}$  [23].

Le composé  $V_2O_5$  a été largement étudié dans la littérature. Son voltamogramme caractéristique obtenu à 650°C établi par Fafilek *et al.* [21] est reporté Figure II-57. Le vanadium présente de nombreux degrés d'oxydation. Sur le domaine de potentiels balayés, il peut se réduire jusqu'au degré III.

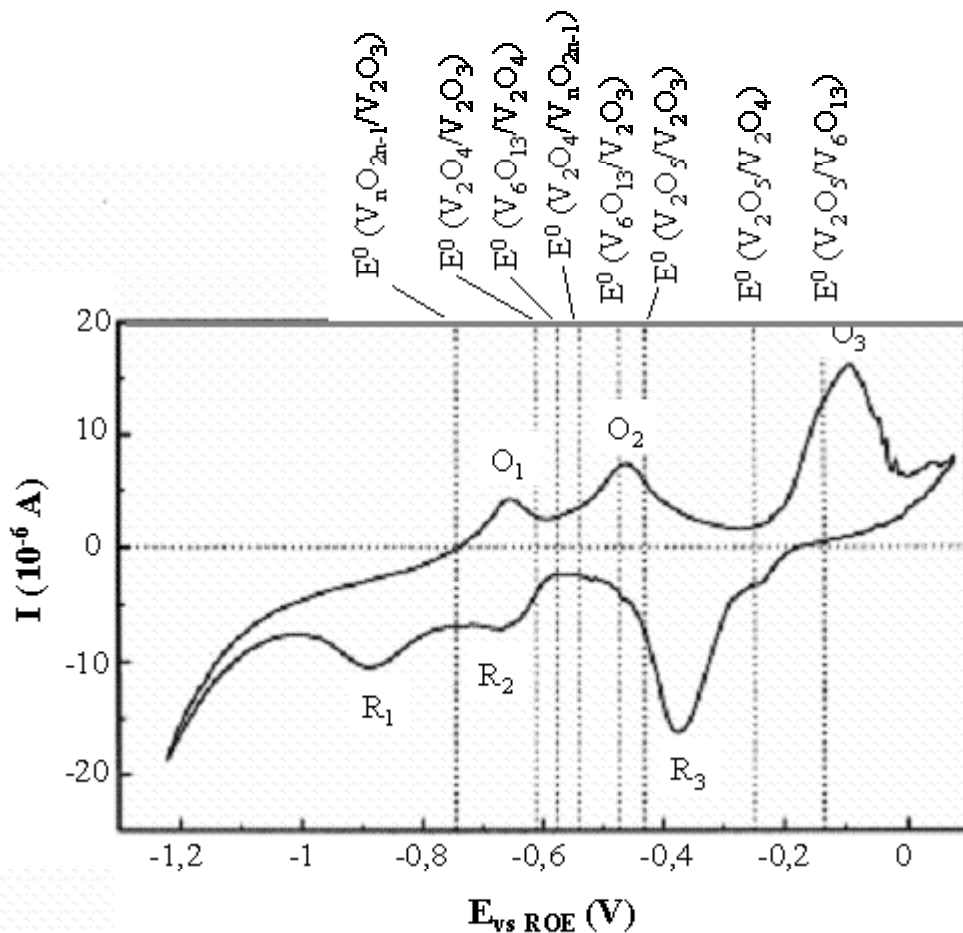


Figure II-57. Voltammogramme de  $V_2O_5$  [21]

Les voltamogrammes correspondant au dérivé substitué au vanadium de composition  $x=0,1$  est reporté *Figure II-58*. Une vitesse de balayage de 1V / seconde a été utilisée. Aucun phénomène n'étant visible, un dérivé de taux de substitution plus élevé ( $x=0,3$ ) a également été considéré avec une vitesse de balayage plus lente de 0,3 V / seconde (*Figure II-59*).

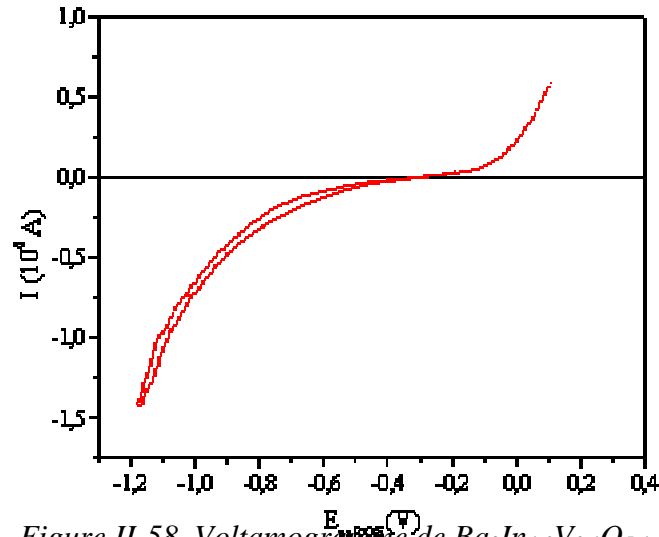


Figure II-58. Voltammogramme de  $Ba_2In_{1,9}V_{0,1}O_{5,1}$

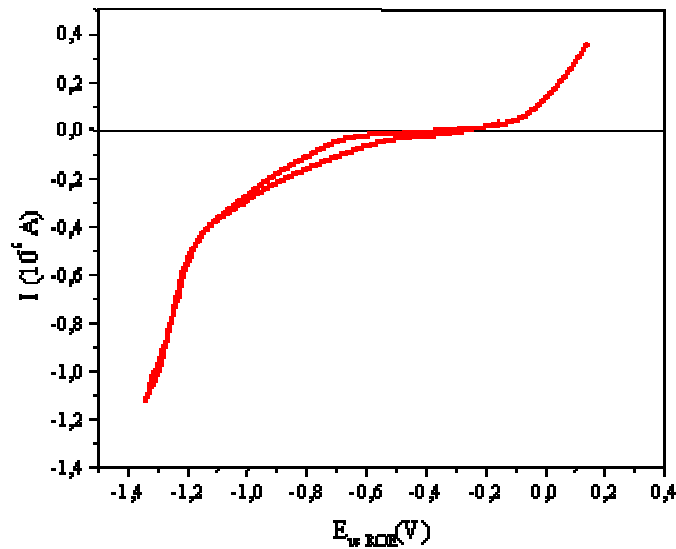


Figure II-59. Voltammogramme de  $Ba_2In_{1,7}V_{0,3}O_{5,3}$

Un changement de pente est observé vers -0,5 V en réduction et on peut deviner une vague d'oxydation entre -1 V et -0,5 V. Cette valeur de -0,5 V est proche de la valeur calculée pour la réduction de  $V_2O_5$  en  $V_2O_3$  et cette vague pourrait correspondre à une réduction de  $V^{5+}$  en  $V^{3+}$ .

Les voltamogrammes des dérivés substitués au molybdène et au tungstène de composition  $x=0,1$  sont reportés *Figure II-60* ; ceux des oxydes sont donnés *Figure II-61*. Dans le cas de  $\text{MoO}_3$ , un pic de réduction réversible vers  $-0,5$  V est observé. Il correspond à la réduction de  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Mo}^{4+}$ , en accord avec les études de Fafilek *et al.* [24]. Un changement de pente vers le même potentiel est à noter sur le voltamogramme du composé substitué et correspond vraisemblablement à la réduction partielle du substituant  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Mo}^{4+}$ . Dans le cas du tungstène, l'étude de l'oxyde  $\text{WO}_3$  confirme la bonne stabilité du tungstène et aucun phénomène n'est observé pour le composé substitué.

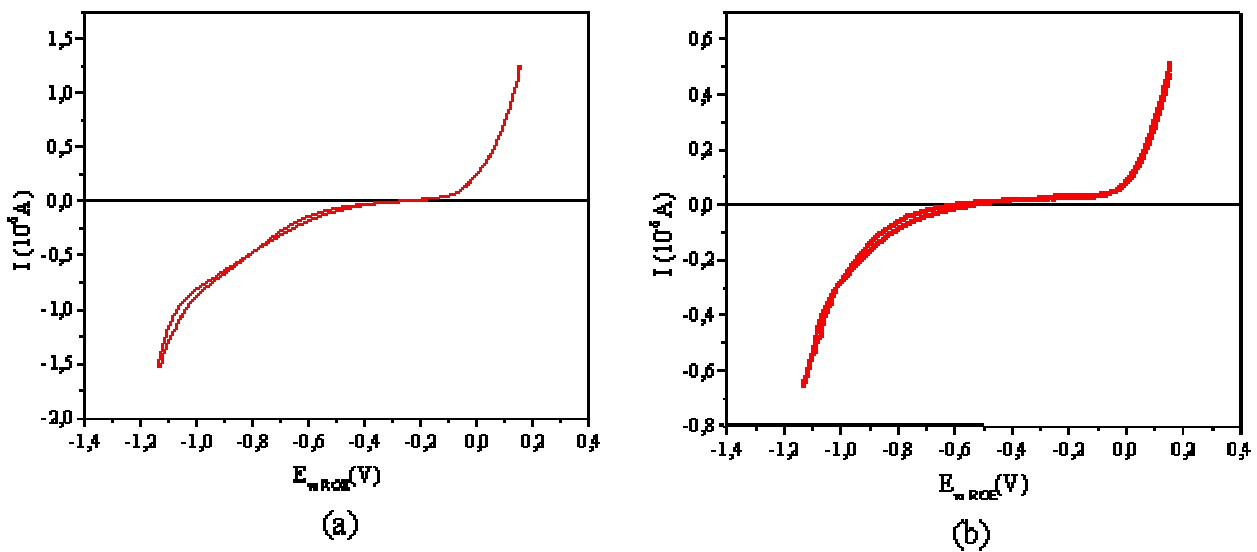


Figure II-60. Voltamogrammes de  $\text{Ba}_2\text{In}_{1,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{5,15}$  (a) et de  $\text{Ba}_2\text{In}_{1,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_{5,15}$  (b)

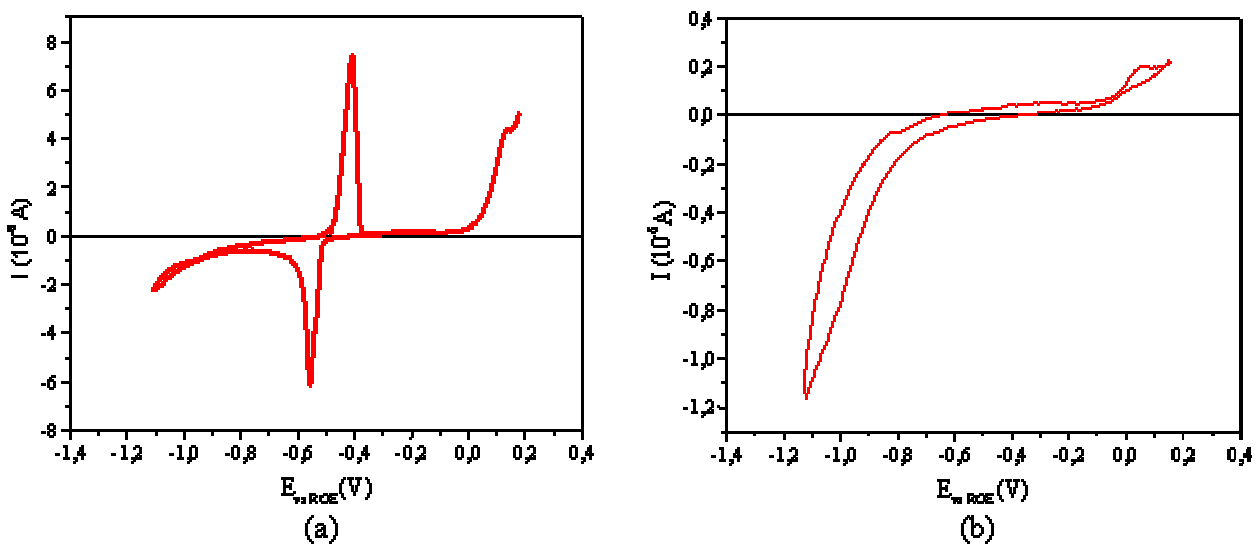


Figure II-61. Voltamogrammes de  $\text{MoO}_3$  (a) et  $\text{WO}_3$  (b)

Cette étude démontre donc une bonne stabilité pour l'ensemble des composés. Le composé parent est stable jusqu'à -1 V et présente donc un fenêtré de stabilité très proche de celle de la zircone. Les composés partiellement substitués au tungstène sont également stables. Lacorre *et al.* ont également montré, pour des phases de type LAMOX, une meilleure stabilité en réduction de phases substituées au tungstène [25]. Seul le vanadium et le molybdène se réduisent légèrement, mais le métal n'est pas atteint et il est probable que la structure soit maintenue. Cette faible réduction risque d'induire une petite contribution électronique à la conductivité. Cela est un handicap si le matériau doit être développé comme électrolyte, mais peut s'avérer un avantage pour le transfert de l'oxygène en surface.

## V. Conclusions

Des solutions solides ont été mises en évidence pour tous les substituants testés. Les phases substituées au tantale et au niobium ne sont pas pures, mais l'évolution des diffractogrammes avec l'introduction de tantale ou de niobium permet de confirmer l'existence de solutions solides. Les formes haute température, de symétrie quadratique et cubique, sont stabilisées à température ambiante dans tous les cas. Les substitutions se traduisent par un abaissement de la température ordre-désordre. Elles n'empêchent pas l'hydratation vers 200-400°C et des précautions sont à prendre pour éviter une dégradation des céramiques sous atmosphère humide. L'hydratation entraîne une forte augmentation des paramètres de maille. Elle est probablement la cause de nos problèmes de frittage qui ne nous ont pas permis de mener des mesures de conductivité précises. Les expériences de voltamétrie cyclique, par contre, semblent indiquer une bonne stabilité de ces phases en réduction.

Plusieurs sites de substitution pour l'indium sont possibles. Pour comprendre ces mécanismes de substitution et les mécanismes de diffusion des ions oxyde dans ces matériaux, une étude structurale sur la base des données de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons a été entreprise.

## Références

- Schober, T., J. Friedrich, and F. Krug, *Phase transition in the oxygen and proton conductor  $Ba_2In_2O_5$  in humid atmospheres below 300°C*. Solid State Ionics, 1997. **99**: p. 9-13.
- Hashimoto, T., et al., *Absorption and secession of  $H_2O$  and  $CO_2$  on  $Ba_2In_2O_5$  and their effects on crystal structure*. Solid State Ionics, 2000. **128**: p. 227-231.
- Jayaraman, V., et al., *Characterization of perovskite systems derived from  $Ba_2In_2O_5$  □ Part II: The proton compounds  $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{4+2x}(OH)_y$  [ $0 \leq x \leq 1$ ;  $y \leq 2(1-x)$ ]*. Solid State Ionics, 2004. **170**: p. 25-32.
- Shimada, S., et al., *Crystallization of  $In_2O_3$  by vapor reaction*. Journal of Crystal growth, 1987. **80**(2): p. 366-370.
- Zhang, G.B. and D.M. Smyth, *Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity -  $Ba_2In_2O_5$* . Solid State Ionics, 1995. **82**: p. 161-172.
- Yamamura, H., et al., *Order-disorder transition and electrical conductivity of the brownmillerite solid-solutions system  $Ba_2(In, M)_2O_5$  ( $M = Ga, Al$ )*. Journal of the Korean Physical Society, 1999. **35**: p. S200-S204.
- Jayaraman, V., et al., *Characterization of perovskite systems derived from  $Ba_2In_2O_5$  □ Part I: The oxygen-deficient  $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{5+x} □_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) compounds*. Solid State Ionics, 2004. **170**: p. 17-24.
- Yao, T., et al., *Crystal structure of Ga-doped  $Ba_2In_2O_5$  and its oxide ion conductivity*. Solid State Ionics, 2000. **132**: p. 189-198.
- Hashimoto, T., et al., *Observation of two kinds of structural phase transitions in the  $Ba_2In_2O_5$  system*. Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(10): p. A1381-A1384.
- Speakman, S.A., et al., *In-situ diffraction study of  $Ba_2In_2O_5$* . Solid State ionics, 2002. **149**: p. 247-259.
- Roissel, T. and J. Rodriguez-Carvajal, *Fullprof*. Physica B voir aussi <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>, 1993. **192**: p. 55.
- Roissel, T. and J. Rogriguez-Carvajal. *WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis*. in *7th European Powder Diffraction Conference (EPDIC7)*. 2000: Materials Science Forum.
- Fischer, W., G. Reck, and T. Schober, *Phase transition of  $Ba_2In_2O_5$  in humid air studies by in-situ X-Ray powder diffraction*. Materilas Science Forum, 2000. **321-324**: p. 363-367.
- Goodenough, J.B., J.E. Ruiz-Diaz, and Y.S. Zhen, *Oxide-ion conduction in  $Ba_2In_2O_5$  and  $Ba_3In_2MO_8$  ( $M=Ce, Hf, \text{ or } Zr$ )*. Solid State Ionics, 1990. **44**: p. 21-31.
- Zhang, G.B. and D.M. Smyth, *Protonic conduction in  $Ba_2In_2O_5$* . Solid State Ionics, 1995. **82**: p. 153-160.
- Berastegui, P., et al., *The crystal structures, microstructure and ionic conductivity of  $Ba_2In_2O_5$  and  $Ba(In_xZr_{1-x})O_{3-x/2}$* . Journal of Solid State Chemistry, 2002. **164**: p. 119-130.
- Fafilek, G., *Voltammetry on BICUVOX.10 microsamples*. Solid State Ionics, 1998. **113-115**: p. 623-629.
- Fafilek, G., K. Leeb, and M.W. Breiter, Solid State Ionics, 1996(86-88): p. 1415.
- Breiter, M.W., K. Leeb, and G. Fafilek, *Voltammetric studies of electrochemical processes at the interface Pt/YSZ between 300 and 600°C*. Journal of the Electroanalytical Chemistry, 1997. **434**: p. 129.

20. Fafilek, G. and P. Kurek, *Voltammetry on BIMEVOX.10 (ME=Cu, Ni, Zn, Mg) microsamples*. Solid State Ionics, 2000. **136-137**: p. 67-73.
21. Fafilek, G. and S. Harasek, *Volatmmetric measurements on  $Me_xO_y$  (Me=Bi, Cu, V) compounds and comparision with results for BICUVOX.10*. Solid State Ionics, 1999. **119**: p. 91-96.
22. Lide, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. C. Press. Vol. 73. 1993.
23. Malys, M., et al., *Redox stability of phases based on bismuth oxide studied by voltammetry on microsamples*. Solid State Ionics, 2005. **xx**: p. xxx - xxx.
24. Fafilek, G. and P. Kurek, *Electrochemical stability studies by voltammetry on microsamples based on Bi26Mo10O69*. Solid State Ionics, 2003. **157**: p. 171-176.
25. Georges, S., et al., *Reducibility of fast oxide-ion conductors  $La_{2-x}R_xMo_{2-y}W_yO_9$  (R=Nd, Gd)*. J. Mater. Chem., 2003. **13**: p. 2317-2321.

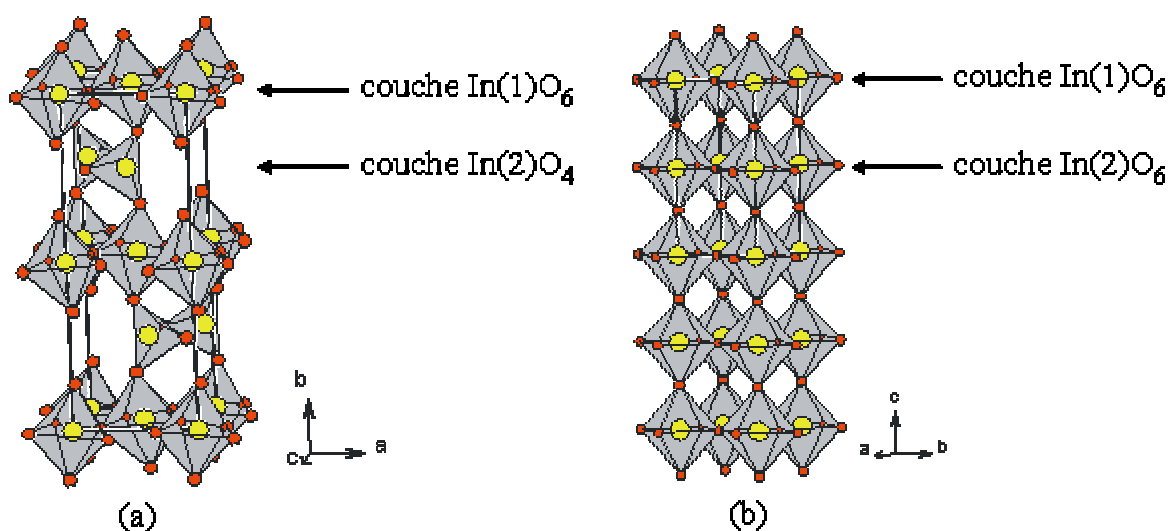




## Chapitre III

### Diffraction des neutrons et des rayons X

La structure de la brownmillerite, en faisant abstraction des atomes de baryum, peut être décrite comme l'empilement de deux types de couches « InO », une couche 1, non lacunaire en oxygène, constituée d'octaèdres et une couche 2, lacunaire, constituée de tétraèdres (*Figure III-1*). De même, les phases de symétrie quadratique sont constituées de deux types de couches d'octaèdres, l'une complètement remplie, l'autre lacunaire en oxygène (*Figure III-1*).



*Figure III-1. Description des phases de symétrie orthorhombique (a) et quadratique (b)*

Les substituants du site indium In peuvent donc occuper deux sites, In(1) situé dans les couches 1 ou In(2) situé dans les couches 2. Par ailleurs, la substitution partielle de l'indium par des cations de valence supérieure à 3 implique l'introduction d'ions oxyde supplémentaires dans la structure. On peut s'attendre à ce qu'ils occupent les sites interstitiels libres des couches 2. Leur localisation est primordiale pour la compréhension des mécanismes de diffusion des ions oxyde dans ces phases. Le numéro atomique faible de l'oxygène ( $Z=8$ ) comparé aux atomes de baryum ( $Z=56$ ) et d'indium ( $Z=49$ ) ne permet pas d'obtenir des informations précises sur ces atomes à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre seules. La longueur de Fermi, longueur de diffusion caractéristique des neutrons, varie, quant à elle de façon aléatoire dans le tableau périodique. La diffraction des neutrons peut donc permettre des contrastes importants entre éléments de numéros atomiques voisins

ou entre atomes légers et atomes lourds au sens des rayons X. La longueur de Fermi de l'oxygène est de  $0,5805 \cdot 10^{-12}$  cm comparée à  $0,525 \cdot 10^{-12}$  cm pour le baryum et  $0,4065 \cdot 10^{-12}$  cm pour l'indium. On peut donc par diffraction des neutrons espérer obtenir des informations sur les atomes d'oxygène au sein des phases substituées, notamment déterminer leur occupation, la localisation des lacunes et d'éventuels atomes d'oxygène interstitiels dans le réseau. L'utilisation d'une description anharmonique des coefficients d'agitation thermique de ces atomes permet par ailleurs, à condition que le nombre de paramètres affinés reste raisonnable, d'envisager de représenter en trois dimensions, des cartes de densité de probabilité de présence des nucléons associés à ces atomes et d'en déduire des chemins de diffusion préférentielle.

Des données de diffraction des neutrons ont été enregistrées sur plusieurs compositions sur le diffractomètre D2B à L'Institut Laue Langevin (Grenoble). L'objectif de cette étude est d'étudier le mécanisme de substitution à température ambiante, mais aussi à haute température au sein des phases surstoechiométriques en oxygène de type  $Ba_2In_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$  avec  $Me=Mo, W, V, Nb$ , et plus particulièrement de localiser les substituants et les atomes d'oxygène interstitiels en combinant les données de diffraction des rayons X et des neutrons.

Les principes de la diffraction sur poudre sont reportés en **Annexe 3**. Après une justification de l'utilisation parallèle de la diffraction des rayons X et des neutrons, nous présenterons dans cette partie les mécanismes de substitution au sein de ces phases, en particulier la localisation des substituants et des atomes d'oxygène. Une partie sera consacrée à l'étude des mécanismes de diffusion des ions oxyde.

## **I. Complémentarité rayons X – neutrons**

Le *Tableau III-1* résume les grandeurs caractéristiques pour la diffraction des rayons X (numéro atomique  $Z$ ) et pour la diffraction des neutrons (longueur de diffusion cohérente de Fermi  $b$ ) pour les éléments présentés par la suite.

Elément	Z	b ( $10^{-12}$ cm)
Ba	56	0,525
In	49	0,4065
O	8	0,5805
Sn	50	0,6228
V	23	-0,03824
Nb	41	0,7054
Mo	42	0,695
W	74	0,477

*Tableau III-1. Grandeurs caractéristiques pour la diffraction des rayons X (numéro atomique Z) et des neutrons (longueur de diffusion de Fermi b)*

Un des avantages des rayons X par rapport aux neutrons est la résolution instrumentale. Elle permet de mettre en évidence de faibles distorsions de réseau non détectables par diffraction des neutrons. Par contre, l'augmentation du facteur de forme avec le numéro atomique Z explique pourquoi les diagrammes de diffraction des rayons X sont largement dominés par la contribution des atomes lourds de la structure. Il est donc difficile de localiser les atomes légers, tels que l'hydrogène ou bien l'oxygène dans le cas de notre étude. La diffraction des rayons X ne permet pas non plus de distinguer les atomes voisins dans la classification, tels que l'indium et l'étain. De plus, le facteur atomique décroît en fonction de  $\sin\theta/\lambda$ , ce qui entraîne une décroissance rapide aux grands angles de l'intensité diffractée ; donc peu d'informations aux grands angles.

La diffraction des neutrons diffère de la diffraction des rayons X par le type d'interaction du rayonnement avec la matière. Les neutrons interagissent en effet avec les noyaux atomiques et l'amplitude de diffraction des neutrons (ou longueur de Fermi) varie de façon aléatoire dans le tableau périodique, ce qui permet d'avoir des contrastes importants entre éléments même voisins du tableau périodique. La longueur de Fermi de l'étain et du molybdène,  $0,6228 \cdot 10^{-12}$  cm et  $0,695 \cdot 10^{-12}$  cm respectivement, comparée à celle de l'indium ( $b_{\text{In}} = 0,4065 \cdot 10^{-12}$  cm) nous permettent d'espérer pouvoir localiser les substituants par diffraction des neutrons. Ce n'est pas le cas pour le tungstène ( $b_{\text{W}} = 0,477 \cdot 10^{-12}$  cm). Les atomes d'oxygène pourront être localisés par calcul de synthèse de Fourier-Différence (cf. principe général en **Annexe 3**). Les taux d'occupation des différents sites d'oxygène seront affinés et les lacunes localisées. Les neutrons sont un outil d'investigation en volume. Ils sont en effet très faiblement absorbés par la matière, ce qui conduit à une forte pénétration au sein des matériaux. Des volumes d'échantillons importants (de l'ordre de quelques  $\text{cm}^3$ ) sont donc nécessaires. Cela peut parfois être un inconvénient. Mais les progrès techniques réalisés sur

D2B (Super D2B, projet Millenium) permettent maintenant l'analyse de faibles quantités de poudre de l'ordre de 100 mg. L'intensité des neutrons diffractés ne varie pas avec l'angle de diffraction. Contrairement aux diagrammes de diffraction des rayons X, il est donc possible d'obtenir des informations exploitables aux grands angles. Ces données à grands angles sont sources d'informations précieuses, notamment pour l'utilisation d'une description anharmonique de l'agitation thermique des atomes.

L'affinement en parallèle des données de diffraction des neutrons et des rayons X permet d'obtenir des informations spécifiques à chaque technique, puis de confirmer ces résultats en réinjectant le modèle lors de l'affinement des données de l'autre technique, ou bien de confirmer des tendances par chaque technique indépendamment. De manière générale, l'affinement en parallèle des données obtenues sur le même échantillon avec les deux techniques nous a permis de bénéficier des aspects les plus intéressants de chaque technique et donc d'extraire le maximum d'informations.

## II. Conditions expérimentales

Des mesures de diffraction ont été réalisées à température ambiante et en température sur les composés suivants, préalablement séchés à 500°C :

- $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$   $T = T_{\text{amb}}$
- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5+x/2}$   $x=0,1$   $T = T_{\text{amb}}$
- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{5+x}$   $x=0,1$   $T = T_{\text{amb}}, 750^\circ\text{C}$
- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$   $x=0,1$   $T = T_{\text{amb}}, 850^\circ\text{C}$
- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+3x/2}$   $x=0,1$   $T = T_{\text{amb}}, 700^\circ\text{C}, 950^\circ\text{C}$
- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+3x/2}$   $x=0,5$   $T = T_{\text{amb}}, 750^\circ\text{C}$
- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$   $x=0,2$   $T = T_{\text{amb}}$

Les mesures de diffraction des neutrons ont été effectuées sur le diffractomètre de poudre, très haute résolution, Super D2B à l'ILL (Institut Laue Langevin) de Grenoble. Les caractéristiques du diffractomètre utilisé dans le cadre de notre étude sont reportées dans le *Tableau III-2*. Pour éviter tout risque de réduction, les échantillons ont été placés à l'intérieur d'un four dans un tube en quartz ouvert à une extrémité.

<b>Diffractomètre D2B</b>	
<b>monochromateur</b>	
angle de monochromatisation	135°
Cristal de Ge [557]	$\lambda=1,051 \text{ \AA}$
Cristal de Ge [335]	$\lambda=1,594 \text{ \AA}$
<b>échantillon</b>	
porte échantillon	tube en quartz ouvert à une extrémité
taille du faisceau	2 x 5 cm <sup>2</sup>
domaine angulaire	0 -160°
environnement	four
<b>Détecteurs 2D</b>	
type	tubes de comptage haute pression à <sup>3</sup> He
nombre	128

*Tableau III-2. Caractéristiques du diffractomètre D2B, Institut Laue Langevin, Grenoble*

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur le domaine angulaire 0,3°-160° avec un pas de 0,05°. Mais, faute de temps, suivant les échantillons, le temps de comptage est différent. Le moniteur a été fixé à 400 000 coups pour Ba<sub>2</sub>In<sub>1,5</sub>Mo<sub>0,5</sub>O<sub>5,75</sub>, 150 000 coups pour Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ba<sub>2</sub>In<sub>1,9</sub>Mo<sub>0,1</sub>O<sub>5,15</sub>, Ba<sub>2</sub>In<sub>1,9</sub>Nb<sub>0,1</sub>O<sub>5,1</sub>, Ba<sub>2</sub>In<sub>1,9</sub>V<sub>0,1</sub>O<sub>5,1</sub> et 100 000 coups pour Ba<sub>2</sub>In<sub>1,9</sub>Sn<sub>0,1</sub>O<sub>5,05</sub>, ce qui influe sur la qualité des diffractogrammes.

Les données de diffraction des rayons X ont été enregistrées à température ambiante sur un diffractomètre D8, Bruker AXS, équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie solX, sur le domaine angulaire 5-100° et les données haute température sur un diffractomètre D8 advance, Bruker axS équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK 1200 N et d'un détecteur rapide PSD (Position Sensitiv Detector) Vantec entre 9 et 100°.

Les affinements des données de diffraction des rayons X et des neutrons présentés par la suite ont été menés sur le logiciel JANA 2000, option poudre [1] par la méthode de Rietveld. Une fonction de type pseudo-Voigt est choisie pour la description du profil et le bruit de fond est pointé manuellement. Un des avantages du logiciel JANA 2000 sur le programme Fullprof [2] est la possibilité d'introduire facilement des équations reliant certains paramètres. En l'occurrence, dans les composés Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>ME<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> surstoéchiométriques en oxygène, les occupations de chacun des sites d'oxygène ont pu être affinées en prenant en compte la stoechiométrie totale en oxygène (l'équation définie est telle que la somme des occupations des différents sites d'oxygène est égale à la quantité totale d'oxygène, quantité fixée par la stoechiométrie). Des affinements combinés des données neutrons-rayons X ont également été effectués sur le logiciel Fullprof [2]. Cependant, les résultats ne sont pas

présentés ici, car ils correspondent en fait à une « moyenne » des affinements des données de diffraction des rayons X et des neutrons et s'avèrent moins précis que les deux affinements pris indépendamment. Les phases de symétrie orthorhombique, quadratique et cubique ont respectivement été affinées dans les groupes d'espaces  $Icmm$ ,  $P4/mmm$ ,  $Pm\bar{3}m$  (**Annexe 1**). De façon générale, l'affinement des taux d'occupation des substituants en site In(1) et In(2) a permis de déterminer le site préférentiel pour chaque substituant. Les atomes d'oxygène interstitiels sont localisés grâce au calcul de synthèse de Fourier différence en fin d'affinement. Les tableaux récapitulatifs des distances issues des affinements présentés par la suite sont reportés en **Annexe 4**.

### **III. Localisation des substituants et des atomes d'oxygène interstitiels dans les brownmillerites substituées**

Quel que soit le substituant, les dérivés de composition  $x=0,1$  possèdent une symétrie orthorhombique à température ambiante et adoptent donc la structure de type brownmillerite. C'est également le cas du composé substitué au vanadium de composition  $x=0,1$  à 750°C.

Comme nous l'avons rappelé en introduction de ce chapitre, la structure de la brownmillerite présente deux sites indium indépendants. Le substituant de l'indium peut donc se localiser dans les couches initialement non lacunaires en oxygène (site In(1)) ou dans les couches lacunaires (site In(2)).

Afin de déterminer la localisation des substituants, les affinements ont été réalisés à partir des données de diffraction des neutrons collectées sur les compositions  $x=0,1$  pour les composés à l'étain, au vanadium, au niobium et au molybdène, en considérant dans un premier temps une répartition des substituants sur chaque site. En fin d'étude, les taux d'occupation des deux sites ont été affinés, ce qui a permis de déterminer le site préférentiel pour chaque substituant. Les atomes d'oxygène supplémentaires ont été localisés après calcul d'une synthèse de Fourier différence en fin d'affinement. La longueur de Fermi du tungstène étant trop proche de celle de l'indium, l'étude n'a pas été possible pour ce substituant. Un affinement des données de diffraction des rayons X de la composition  $x=0,2$ , de symétrie quadratique a cependant permis de lever l'interrogation.

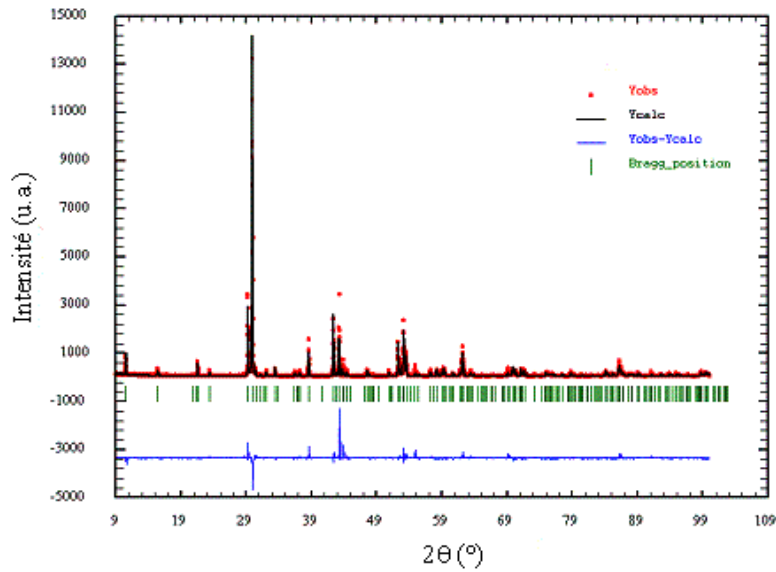
Le groupe d'espace *Icmm* a été retenu, conformément à l'étude de Berastegui *et al.* [3] pour les phases de symétrie orthorhombique et *P4/mmm* pour les phases de symétrie quadratique. Avant d'entreprendre l'étude des composés substitués, l'affinement de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  a permis de confirmer le modèle structural.

### *III.1. Le composé parent, à température ambiante*

Dans cette partie, l'objectif est principalement de confirmer l'étude de Berastegui *et al.* [3] réalisée dans le groupe d'espace *Icmm* qui permet une description moyenne de la structure.

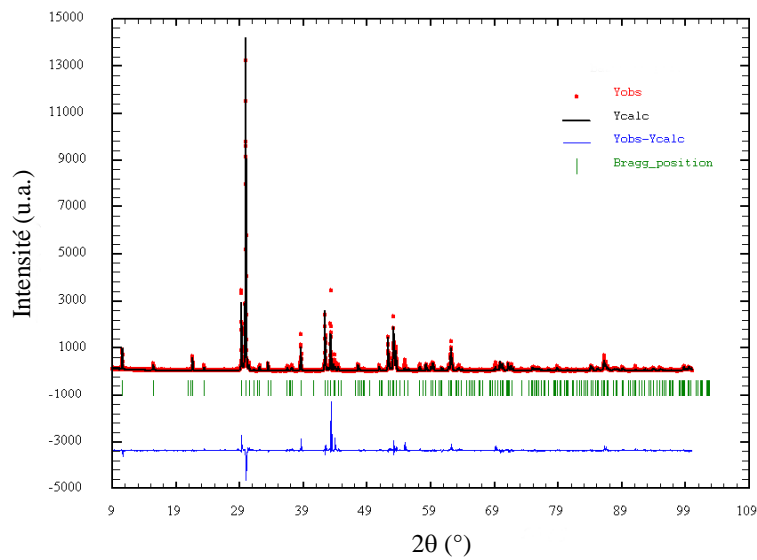
Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons et des rayons X sont reportés dans le *Tableau III-3*. Les diagrammes de diffraction observés, calculés et les différences correspondantes sont reportés *Figures III-2 et III-3*.

L'affinement des données de diffraction des neutrons révèle une forte agitation thermique pour l'atome O(2) situé en position apicale. Une description anisotrope de l'agitation thermique de cet atome est donc nécessaire, l'agitation thermique des autres atomes étant considérée comme isotrope, ce qui est en accord avec l'étude de Berastegui *et al.* [3]. Les facteurs d'accord obtenus sont corrects. Deux zones ont été exclues. Elles correspondent à des réflexions parasites liées au dispositif expérimental. Pour l'affinement des données de diffraction des rayons X, les positions des atomes d'oxygène ont été fixées aux valeurs déduites des données de diffraction des neutrons. Cependant, malgré le soin apporté à la préparation des échantillons, des problèmes d'orientation préférentielle sont observés suivant la direction (101), ce qui a été partiellement pris en compte à l'aide du modèle de type March-Dollase [4]. La correction n'est pas parfaite et conduit à des résultats moins bons que pour la diffraction des neutrons. La bonne qualité de l'affinement des données neutrons nous permet cependant de valider le modèle de Berastegui *et al.* [3].



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
6,30	4,72	6,37	4,73	4,38	5,78	1,89

Figure III-2. Diagramme de diffraction des neutrons à température ambiante de  $Ba_2In_2O_5$



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
7,48	6,44	8,27	6,50	13,36	18,10	9,20

Figure III-3. Diagramme de diffraction des rayons X à température ambiante de  $Ba_2In_2O_5$



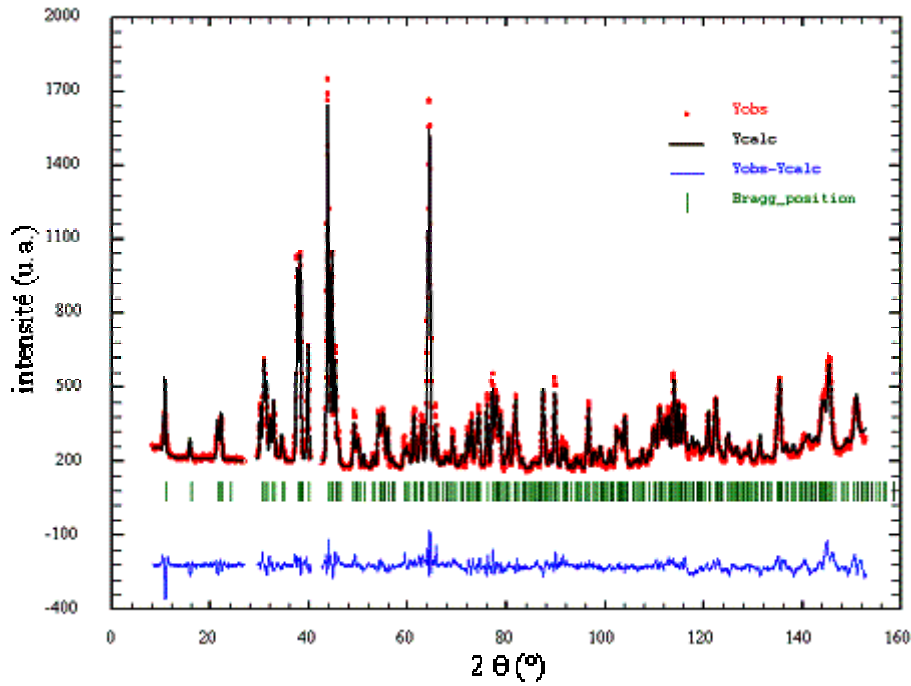
<b><i>Icmm</i></b>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons	6,0939(7)	16,742(2)	5,9583(7)	607,9(2)	6,383(2)
rayons X	6,1012(3)	16,7247(8)	5,9635(3)	608,525(7)	6,3759(7)

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Ba	8(h)	neutrons	0,511(2)	0,6102(5)	0	1	0,0101(18)
		rayons X	0,5154(9)	0,6097(2)	0	1	0,0042(16)
In(1)	4(a)	neutrons	0	0	0	1	0,012(4)
		rayons X	0	0	0	1	0,001(2)
In(2)	8(i)	neutrons	0,563(3)	0,25	0,461(4)	0,5	0,009(6)
		rayons X	0,5656(14)	0,25	0,466(4)	0,5	0,003(4)
O(1)	8(g)	neutrons	0,25	0,9926(6)	0,25	1	0,016(2)
		rayons X	0,25	0,9926	0,25	1	0,016
O(2)	8(h)	neutrons	0,0504(15)	0,1379(6)	0	1	0,019(3)*
		rayons X	0,0504	0,1379	0	1	0,019*
O(3)	8(i)	neutrons	0,635(3)	0,25	0,130(4)	0,5	0,018(4)
		rayons X	0,635	0,25	0,130	0,5	0,018

* U <sub>eq</sub>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
O(2)	0,020(6)	0,015(4)	0,022(5)	0,008(5)	0	0

*Tableau III-3. Modèle structural de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> décrit dans le groupe d'espace *Icmm*, déduit des données de diffraction des neutrons et de diffraction des rayons X collectées à température ambiante. Les données concernant les atomes d'oxygène pour les rayons X ont été fixées aux valeurs déduites des données de diffraction des neutrons.*

Dans l'étude de Berastegui [3], In(2) se trouve dans un site 8(i) occupé à 50 %. Cependant, l'éclatement du site In(2) selon la direction [001] est discutable. La distance entre les atomes In(2) est en effet très courte ( $d_{\text{In}(2)-\text{In}(2)} = 0,47 \text{ \AA}$ ). Nous avons donc considéré l'atome In(2) à la cote  $z=0,5$  en position 4(e). Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons sont reportés dans le *Tableau III-4*. Les diagrammes de diffraction observés, calculés et les différences correspondantes sont reportés *Figure III-4*.



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
6,72	5,26	6,79	5,27	4,57	6,05	1,89

Figure III-4. Diagramme de diffraction des neutrons à température ambiante de  $Ba_2In_2O_5$  en considérant l'atome In(2) à la cote  $z=0,5$

<u>Icmm</u>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons	6,0938(8)	16,741(3)	5,9586(8)	607,9(2)	6,383(2)

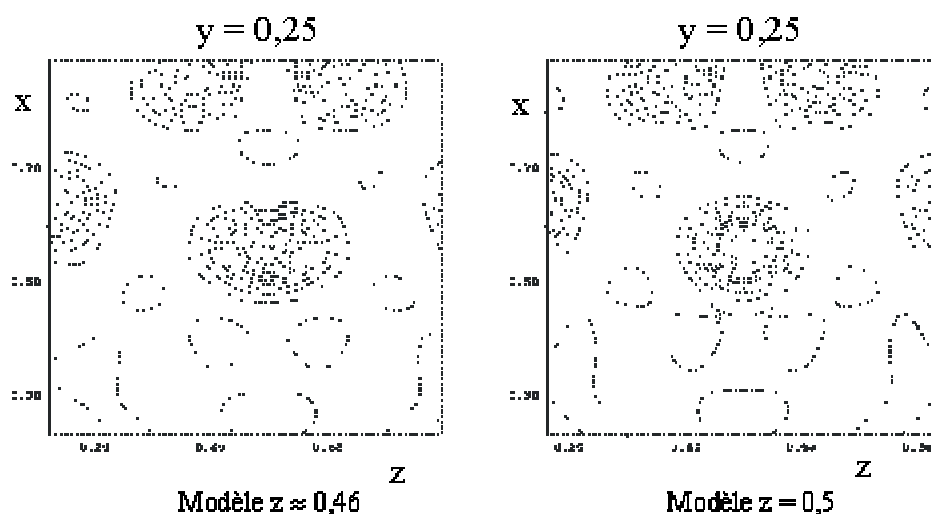
atome	site	x	y	z	occupation	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba	8(h)	0,512(2)	0,6101(6)	0	1	0,0102(19)
In1	4(a)	0	0	0	1	0,015(4)
In2	4(e)	0,562(4)	0,25	0,5	1	0,029(6)
O1	8(g)	0,25	0,9927(7)	0,25	1	0,015(2)
O2	8(h)	0,0501(16)	0,1380(6)	0	1	0,019(3)*
O3	8(i)	0,636(3)	0,25	0,131(4)	0,5	0,017(4)

* $U_{eq}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O(2)	0,020(7)	0,011(4)	0,025(6)	0,009(5)	0	0

Tableau III-4. Modèle structural de  $Ba_2In_2O_5$  décrit dans le groupe d'espace *Icmm* en considérant l'atome In(2) à la cote  $z=0,5$ , déduit des données de diffraction des neutrons collectées à température ambiante

Les cartes de Fourier observées autour de l'atome In(2) sont représentées *Figure III-5* pour les deux modèles considérés.



*Figure III-5. Cartes de Fourier autour de l'atome In(2) dans les deux modèles*

La principale différence est la valeur beaucoup plus importante du paramètre de déplacement atomique de l'atome In(2) lorsque la position n'est pas éclatée, ce qui est logique. Cependant, les facteurs d'accord du second modèle étant un peu moins bons, nous n'imposerons pas de condition particulière sur la cote de l'atome In(2) et retiendrons le modèle dérivé de celui de Berastegui *et al.* [3] pour la description du composé parent.

### *III.2. Brownmillerites substituées $Ba_2In_{2-x}ME_xO_{5+\delta}$ de composition $x=0,1$*

Les contrastes In/Sn, In/Mo sont faibles en diffraction des rayons X, mais bien plus importants en diffraction des neutrons. Le vanadium est transparent aux neutrons, mais sa transparence devrait se traduire sur les occupations des sites. Dans le cas du niobium, le contraste In/Nb en diffraction des rayons X n'est pas exceptionnel, mais correct pour la diffraction des neutrons.

Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons et des rayons X pour les compositions Sn  $x=0,1$ , V  $x=0,1$  (température ambiante et 750°C), Nb  $x=0,1$  et Mo  $x=0,1$  sont reportés par la suite. Une description de l'agitation thermique de tous les atomes de façon isotrope est suffisante pour obtenir des affinements de bonne qualité. L'affinement des taux d'occupation indium/substituant sur les deux types de sites indium In(1) et In(2) a permis de déterminer le site privilégié de substitution. Les informations sur les atomes d'oxygène sont affinées à partir des données de diffraction des neutrons. Les phases préparées

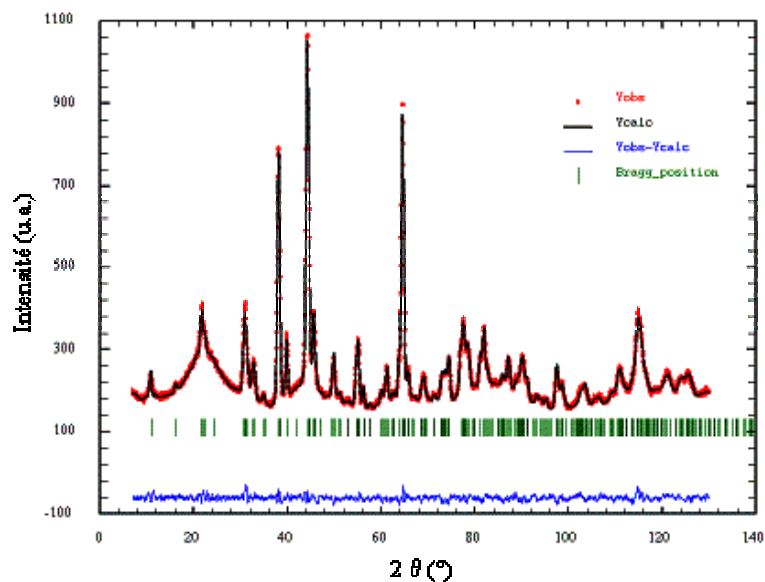
étant surstoechiométriques en oxygène, une synthèse de Fourier différence a permis de localiser les atomes d'oxygène interstitiels. Pour l'affinement des données de diffraction des rayons X, les valeurs affinées à partir des données de diffraction des neutrons pour les atomes d'oxygène sont utilisées et fixées.

### III.2.1. Etude de $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+3x/2}$ avec $x=0,1$

A température ambiante, la phase est orthorhombique. Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons et des rayons X sont reportés dans le *Tableau III-5*. Les diagrammes de diffraction observés, calculés et les différences correspondantes sont reportés *Figures III-6* et *III-7*.

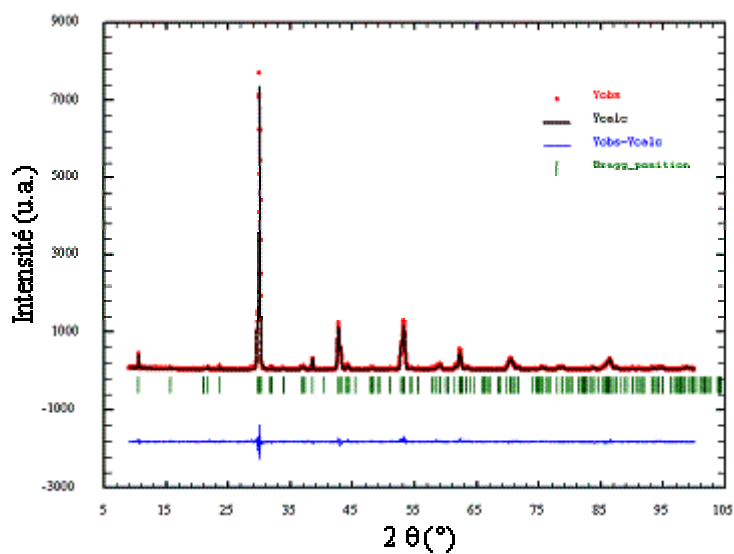
Comme dans le cas du composé parent, les facteurs d'accord sont meilleurs quand le site In(2) est éclaté. Les deux modèles (éclatement ou non éclatement du site In(2)) ont été considérés et les cartes de Fourier autour de l'atome In(2) ont été calculées dans les deux cas (*Figure III-8*).

L'affinement des données de diffraction des neutrons révèle que le molybdène Mo est localisé en site indium In(2) tétraédrique. A partir de la synthèse de Fourier différence (*Figure III-9*), l'étude de la densité de nucléons révèle qu'il existe un atome d'oxygène interstitiel et qu'il se situe dans la couche de tétraèdres en (1/4, 1/4, 1/4). Dans ce cas, les données de diffraction des rayons X nous ont permis de confirmer le modèle structural affiné par diffraction des neutrons. Le site O(2) (en position apicale) est plein. Le site O(1) (plan équatorial des octaèdres) est quasiment plein. Les lacunes se situent majoritairement en O(3) et O(4), c'est-à-dire dans le plan équatorial des couches de tétraèdres.



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
2,90	2,25	2,91	2,25	1,85	2,32	1,89

Figure III-6. Diagramme de diffraction des neutrons à température ambiante de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
4,63	3,21	4,94	3,22	9,32	12,65	10,08

Figure III-7. Diagramme de des rayons X à température ambiante de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$

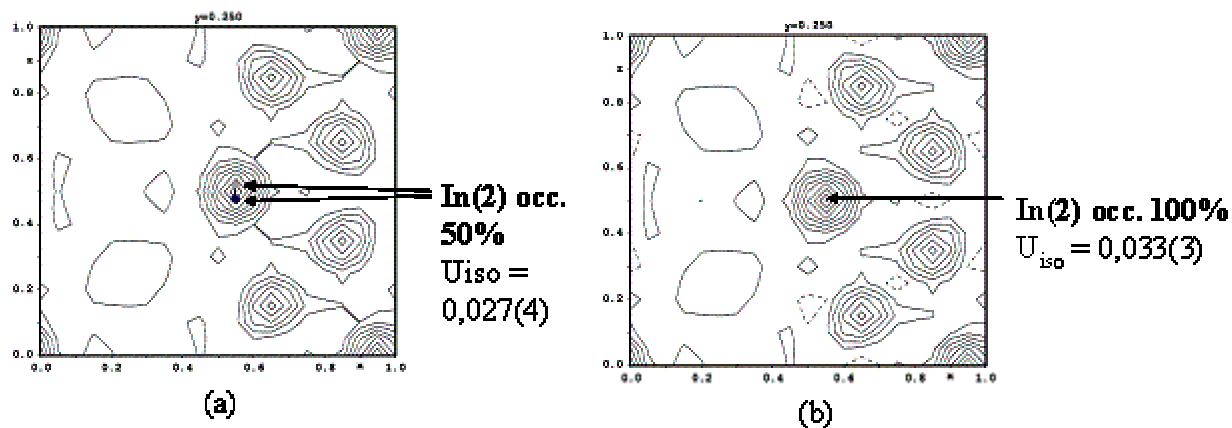


Figure III-8. Cartes de Fourier observées dans le plan  $y = 0,25$  correspondant à un site d'In(2) éclaté (a) et à un site d'In(2) non éclaté (b)

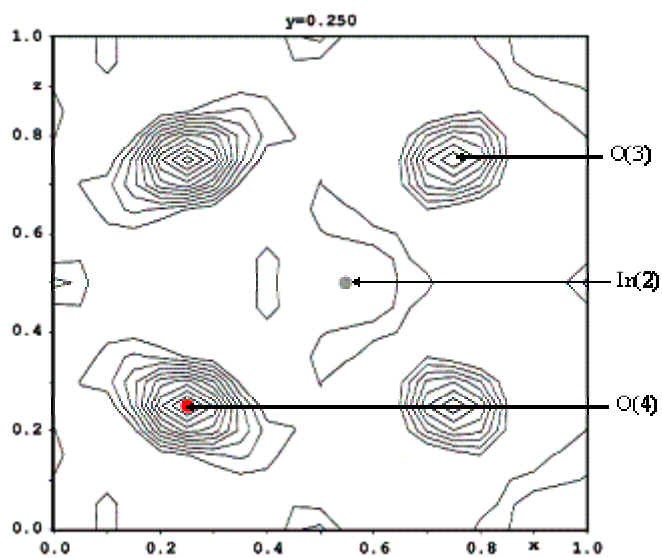


Figure III-9. Carte de Fourier différence permettant la localisation de l'atome d'oxygène interstitiel O(4)

<b><i>Icmm</i></b>		a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons		6,0276(8)	16,814(2)	5,9587(7)	603,9(2)	6,43(5)
rayons X		6,0293(6)	16,822(2)	5,9616(6)	604,7 (2)	6,5(1)

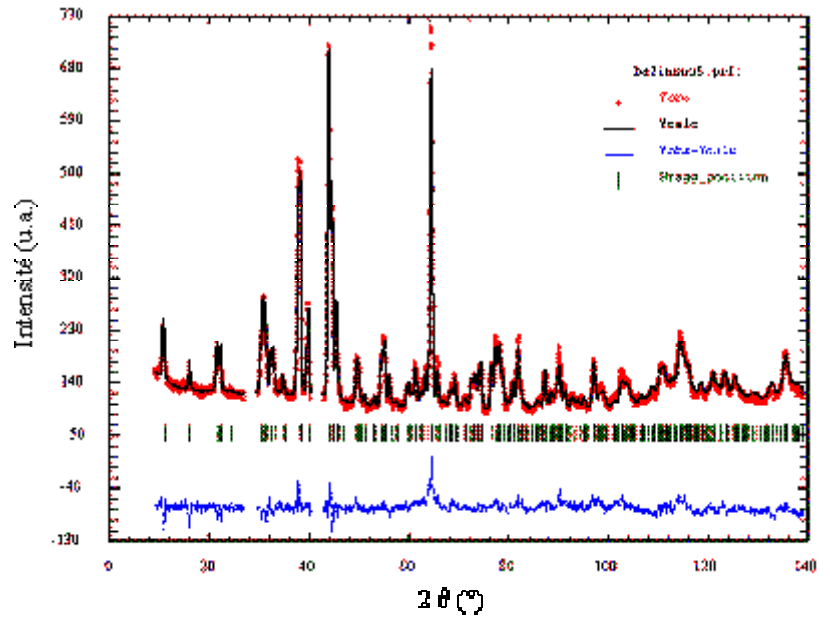
  

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Ba	8(h)	neutrons	0,5087(12)	0,6111(2)	0	1	0,0114(10)
		rayons X	0,5058(9)	0,6115(18)	0	1	0,0045(12)
In(1)	4(a)	neutrons	0	0	0	1	0,0055(17)
		rayons X	0	0	0	1	0,003(2)
In(2)	8(i)	neutrons	0,548(2)	0,25	0,478(6)	0,45	0,028(4)
		rayons X	0,5405(12)	0,25	0,480(6)	0,45	0,014(3)
Mo(2)	8(i)	neutrons	0,5476	0,25	0,478	0,05	0,028(4)
		rayons X	0,5405	0,25	0,48	0,05	0,014(3)
O(1)	8(g)	neutrons	0,25	0,9960(5)	0,25	0,992(7)	0,0144(9)
		rayons X	0,25	0,996	0,25	0,992	0,0144
O(2)	8(h)	neutrons	0,0370(13)	0,1360(3)	0	1	0,0373(18)
		rayons X	0,037	0,136	0	1	0,0373
O(3)	8(i)	neutrons	0,649(2)	0,25	0,153(2)	0,484(5)	0,030(3)
		rayons X	0,649	0,25	0,1527	0,484	0,030
O(4)	8(i)	neutrons	0,25	0,25	0,25	0,1(5)	0,059(18)
		rayons X	0,25	0,25	0,25	0,1	0,059

Tableau III-5. Modèle structural dans le groupe d'espace *Icmm* déduit des données de diffraction des neutrons et des rayons X pour la brownmillerite  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$  à température ambiante

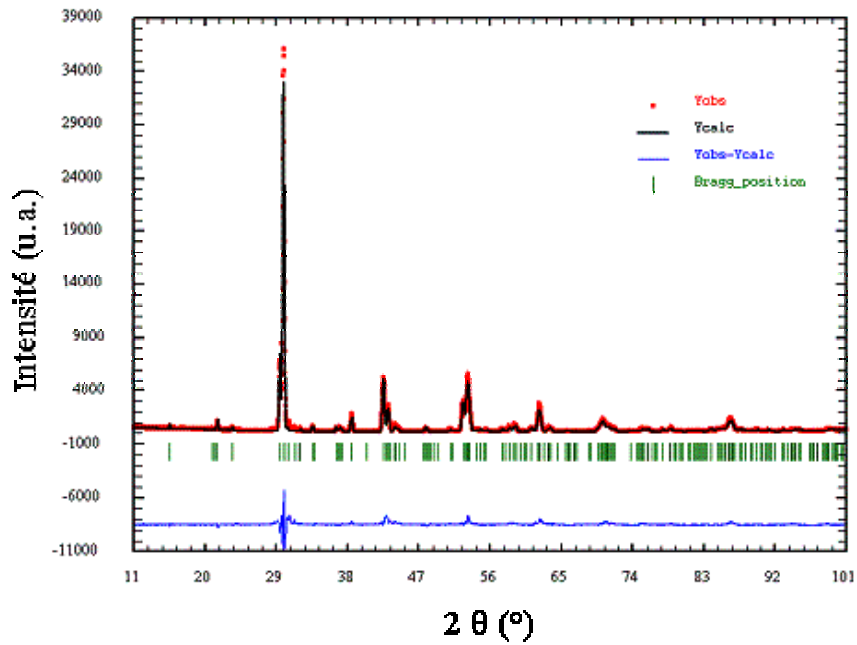
### III.2.2. Etude de $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+3x/2}$ avec $x=0,1$

A température ambiante, la phase est orthorhombique. Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons et des rayons X sont reportés dans le *Tableau III-6*. Les diagrammes de diffraction observés, calculés et les différences correspondantes sont reportés *Figures III-10* et *III-11*.



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
6,00	5,70	8,22	6,37	4,53	5,79	8,39

Figure III-10. Diagramme de diffraction des neutrons à température ambiante de  $Ba_2In_{1,9}Sn_{0,1}O_{5,05}$ . L'échantillon a ici été placé dans un tube en vanadium.



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
11,77	7,81	11,89	7,81	12,68	17,58	4,48

Figure III-11 Diagramme de diffraction des rayons X à température ambiante de  $Ba_2In_{1,9}Sn_{0,1}O_{5,05}$



<b><i>Icmm</i></b>		a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons		6,0539(8)	16,7661(7)	5,9558(5)	604,5(1)	6,43(5)
rayons X		6,0546(4)	16,7644(4)	5,9597(4)	604,91(1)	6,427(4)

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Ba	8(h)	neutrons	0,508(3)	0,6111(7)	0	1	0,036(3)
		rayons X	0,515(3)	0,6127(7)	0	1	0,03(3)
In(1)	4(a)	neutrons	0	0	0	1	0,031(5)
		rayons X	0	0	0	1	0,030(5)
In(2)	8(i)	neutrons	0,559(5)	0,25	0,469(10)	0,45	0,044(10)
		rayons X	0,552(6)	0,25	0,484(10)	0,45	0,044
Sn(2)	8(i)	neutrons	0,559(5)	0,25	0,469(10)	0,05	0,044(10)
		rayons X	0,552(6)	0,25	0,484(10)	0,05	0,044
O(1)	8(g)	neutrons	0,25	0,9932(9)	0,25	1	0,041(3)
		rayons X	0,25	0,9932	0,25	1	0,041
O(2)	8(h)	neutrons	0,044(2)	0,1362(8)	0	1	0,046(5)
		rayons X	0,044	0,1362	0	1	0,046
O(3)	8(i)	neutrons	0,637(4)	0,25	0,142(5)	0,525	0,046(7)
		rayons X	0,637	0,25	0,142	0,525	0,046

Tableau III-6. Modèle structural dans le groupe d'espace *Icmm* déduit des données neutrons et rayons X pour  $Ba_2In_{1,9}Sn_{0,1}O_{5,05}$  à température ambiante

Comme précédemment, le site In(2) est éclaté. L'étain substitue préférentiellement le site tétraédrique In(2). La synthèse de Fourier différence n'a pas mis en évidence d'oxygène interstitiel. Mais, il est probable que l'atome d'oxygène soit effectivement localisé comme dans le cas du dérivé du molybdène en (1/4, 1/4, 1/4). Cependant, la qualité des données ne permet pas d'obtenir l'information. Les sites O(1) et O(2) sont totalement occupés.

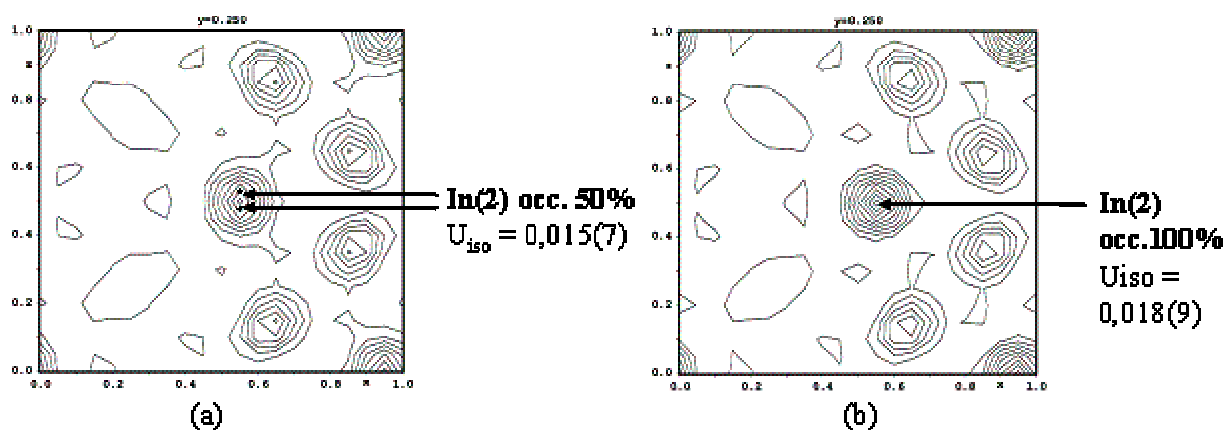
Le contraste In/Sn est mauvais en diffraction des rayons X. La diffraction des rayons X ne permet pas à elle seule de déterminer le site préférentiel de substitution, mais elle a permis ici de confirmer le modèle déterminé par diffraction des neutrons.

### III.2.3. Etude de $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$ avec $x=0,1$

#### III.2.3.1. à température ambiante

A température ambiante, le composé dans lequel l'atome d'indium est partiellement substitué par du vanadium avec un taux de substitution  $x = 0,1$  possède une symétrie

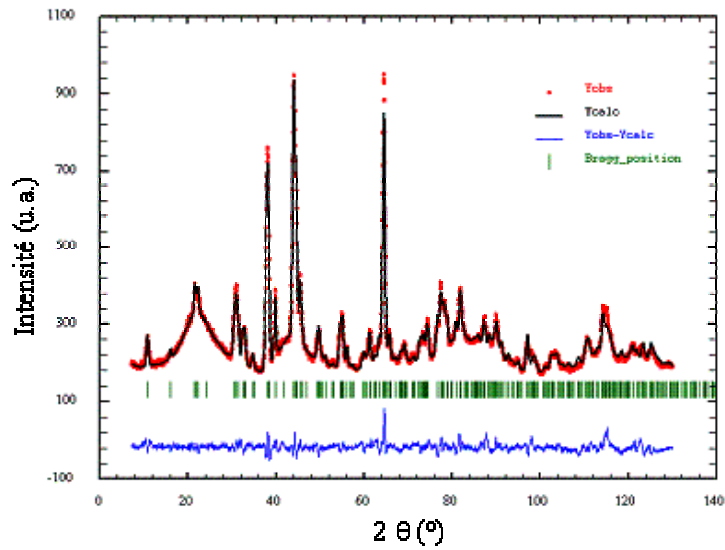
orthorhombique (groupe d'espace  $Icmm$ ). Il est préférable de décrire le site In(2) dans une position éclatée. La *Figure III-12* correspond à des cartes de Fourier obtenues dans le plan de cote  $y = 0,25$  en considérant la position éclatée (site 8(i) occupé à 50 %) comme dans l'étude de Berastegui [3] (cas (a)) et en considérant la position non éclatée (site 4(e) occupé à 100%) (cas (b)). Les facteurs d'accord sont meilleurs pour un modèle décrivant la position In(2) de façon éclatée.



*Figure III-12. Cartes de Fourier observées dans le plan  $y = 0,25$  correspondant à un site In(2) éclaté (a) et à un site In(2) non éclaté (b)*

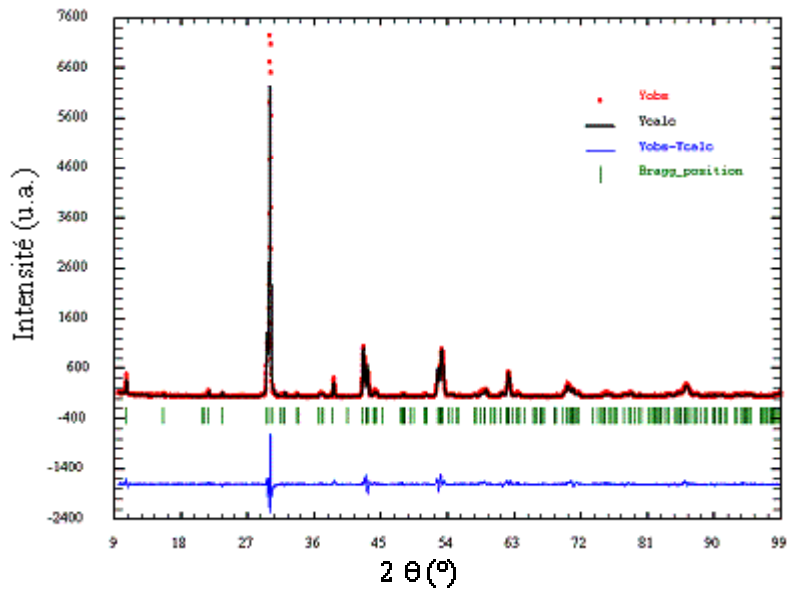
Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons sont reportés dans le *Tableau III-7*. Les diagrammes de diffraction observés, calculés et les différences correspondantes sont reportés *Figures III-13* et *III-14*. L'affinement des données de diffraction des rayons X confirme la tendance déterminée par diffraction des neutrons.

Les coefficients d'agitation thermique de tous les atomes sont décrits de façon isotrope dans le cas des données de diffraction des neutrons. Dans le cas des données de diffraction des rayons X, les paramètres caractéristiques des atomes d'oxygène sont fixés aux valeurs obtenues par diffraction des neutrons. L'affinement converge vers la substitution du vanadium en site indium In(1), c'est-à-dire dans le plan équatorial des couches d'octaèdres. Comme dans le cas du composé substitué au molybdène, un atome d'oxygène interstitiel localisé en  $(1/4, 1/4, 1/4)$  est mis en évidence par synthèse de Fourier différence. Les lacunes sont localisées dans les sites O(1), O(2) et O(4). Le site O(3) est plein.



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
6,91	4,80	6,91	4,80	2,70	3,58	1,53

Figure III-13. Diagramme de diffraction des neutrons à température ambiante de  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
7,54	4,74	9,00	4,82	13,58	17,45	10,24

Figure III-14. Diagramme de diffraction des rayons X à température ambiante de  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$

<b><i>Icmm</i></b>		a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons		6,058 (2)	16,802 (4)	5,965 (2)	607,2 (4)	6,3 (2)
rayons X		6,0512 (1)	16,808 (3)	5,973 (2)	607,6 (3)	6,3 (4)

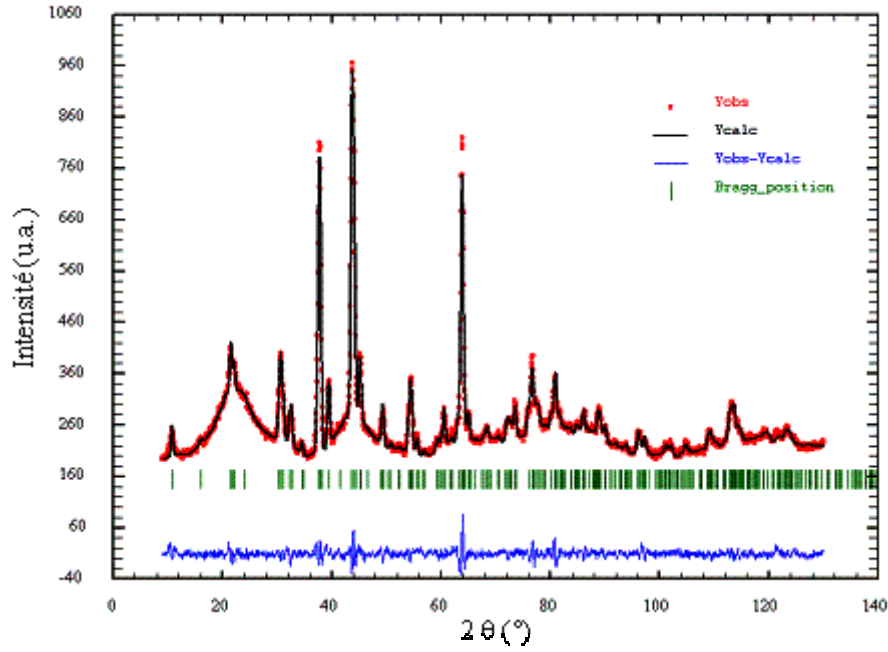
  

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Ba	8(h)	neutrons	0,5072(7)	0,6114(8)	0	1	0,016(3)
		rayons X	0,5079(15)	0,6109(3)	0	1	0,006(2)
In(1)	4(a)	neutrons	0	0	0	0,9	0,015(7)
		rayons X	0	0	0	0,9	0,003(4)
V(1)	4(a)	neutrons	0	0	0	0,1	0,015(7)
		rayons X	0	0	0	0,1	0,003
In(2)	8(i)	neutrons	0,556(4)	0,25	0,4662(8)	0,5	0,015(7)
		rayons X	0,547(2)	0,25	0,469(6)	0,5	0,003(4)
O(1)	8(g)	neutrons	0,25	0,9952(8)	0,25	0,986(16)	0,017(3)
		rayons X	0,25	0,9952	0,25	0,986	0,017
O(2)	8(h)	neutrons	0,0476(6)	0,1375(8)	0	0,994(16)	0,0319(4)
		rayons X	0,0476(6)	0,1375(8)	0	0,994	0,0319
O(3)	8(i)	neutrons	0,6348(4)	0,25	0,1416(6)	0,5	0,038(8)
		rayons X	0,6348	0,25	0,1416	0,5	0,038
O(4)	8(i)	neutrons	0,25	0,25	0,25	0,068(8)	0,038(8)
		rayons X	0,25	0,25	0,25	0,068	0,038

Tableau III-7. Modèle structural dans le groupe d'espace *Icmm* déduit des données des neutrons pour  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$  à température ambiante

### III.2.3.2. à 750°C

D'après les données de diffraction X haute température présentées au Chapitre II, la phase est encore orthorhombique à 750°C. L'agitation thermique de tous les atomes est décrite de façon anisotrope. L'affinement des données de diffraction des neutrons, dont les résultats sont présentés *Figure III-15* et *Tableau III-8*, indique que la substitution est préférentielle en site In(1) octaédrique. D'après les cartes de Fourier différence, l'oxygène interstitiel est localisé en (1/4, 1/4, 1/4). Le site O(1) est quasiment rempli et les lacunes sont situées principalement en O(2) et O(4). Nous ne présentons ici que les données de diffraction des neutrons. Les données de diffraction des rayons X dont nous disposons sont de mauvaise qualité, mais confirment toutefois cette tendance.



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
3,68	2,13	3,77	2,14	1,89	2,49	1,51

Figure III-15. Diagramme de diffraction des neutrons à 750°C de  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$

<b><i>Icmm</i></b>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons	6,093(1)	16,993(2)	6,0206(8)	623,4(2)	6,17(8)

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	$U_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba	8(h)	neutrons	0,512(1)	0,6124(2)	0	1	0,033(2) <sup>*</sup>
In(1)	4(a)	neutrons	0	0	0	0,9	0,035(3) <sup>*</sup>
V(1)	4(a)	neutrons	0	0	0	0,1	0,035(3) <sup>*</sup>
In(2)	8(i)	neutrons	0,558(2)	0,25	0,464(2)	0,5	0,035(3) <sup>*</sup>
O(1)	8(g)	neutrons	0,25	0,9958(3)	0,25	0,992(5)	0,038(2) <sup>*</sup>
O(2)	8(h)	neutrons	0,0502(9)	0,1384(3)	0	0,916(5)	0,053(2) <sup>*</sup>
O(3)	8(i)	neutrons	0,640(2)	0,25	0,155(2)	0,5	0,074(5) <sup>*</sup>
O(4)	8(i)	neutrons	0,25	0,25	0,25	0,14(3)	0,074(5) <sup>*</sup>

*	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
---	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Ba	0,053(4)	0,023(2)	0,023(2)	-0,005(3)	0	0
In(1)	0,066(5)	0,055(5)	-0,016(3)	-0,045(6)	0	0
V(1)	0,066(5)	0,055(5)	-0,016(3)	-0,045(6)	0	0
In(2)	0,066(5)	0,055(5)	-0,016(3)	-0,045(6)	0	0
O(1)	0,064(3)	0,030(3)	0,021(2)	0	-0,010(2)	0
O(2)	0,059(5)	0,054(3)	0,046(4)	0,020(4)	0	0
O(3)	0,098(10)	0,052(6)	0,072(9)	0	0,016(4)	0
O(4)	0,098(10)	0,052(6)	0,072(9)	0	0,016(4)	0

Tableau III-8. Modèle structural dans le groupe d'espace  $Icmm$  déduit des données des neutrons pour  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$  à  $750^\circ C$

#### III.2.4. Etude de $Ba_2In_{2-x}Nb_xO_{5+x}$ avec $x=0,1$

Tout en sachant que la phase étudiée contient une impureté identifiée comme la pérovskite cubique  $Ba_2InNbO_6$  et que, par conséquent, le jeu de données est de qualité moindre, nous avons tenté de déterminer la tendance de substitution et de localisation des lacunes.

##### III.2.4.1. à température ambiante

A température ambiante, la phase est de symétrie orthorhombique et est décrite dans le groupe d'espace  $Icmm$ . Les résultats d'affinement des données de diffraction des rayons X et des neutrons sont reportés *Tableau III-9* et *Figures III-16, III-17*. Pour les données de diffraction des rayons X, une correction d'orientation préférentielle de type March Dollase selon la direction  $[100]$  s'est avérée nécessaire.

Une description par des coefficients d'agitation isotrope est considérée pour tous les atomes pour les données de diffraction des rayons X et des neutrons. La tendance décelée est la substitution du site indium In(2) tétraédrique. Les lacunes sont situées en sites O(3), les sites O(1) et O(2) étant remplis à 100%. Aucun atome d'oxygène interstitiel n'a été mis en évidence. Sa présence n'est pas décelée probablement à cause de l'impureté et donc de la moindre qualité des jeux de données.

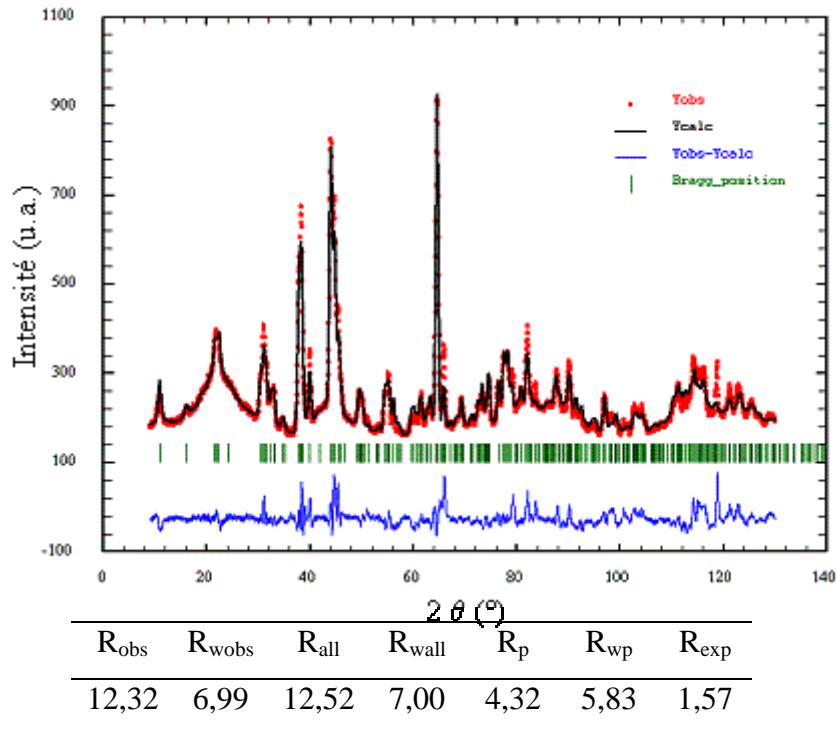


Figure III-16. Diagramme de des neutrons à température ambiante de  $Ba_2In_{2-x}Nb_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$

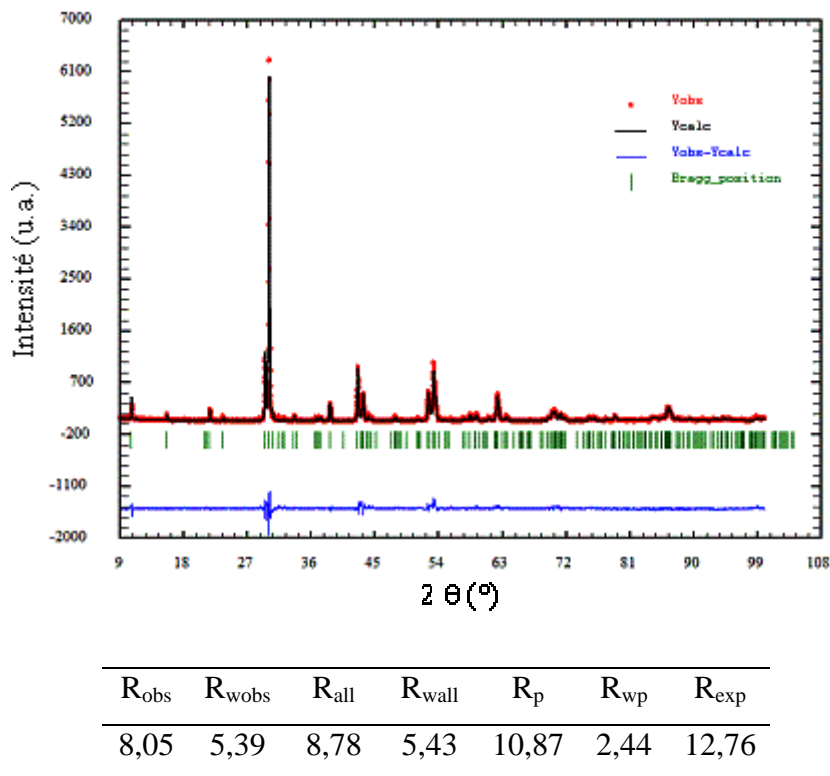


Figure III-17. Diagramme de des rayons X à température ambiante de  $Ba_2In_{2-x}Nb_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$

<b><i>Icmm</i></b>		a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons		6,074(4)	16,754(8)	5,958(3)	606,4(8)	6,365(8)
rayons X		6,0794(8)	16,749(2)	5,9626(8)	607,2(2)	6,357(2)

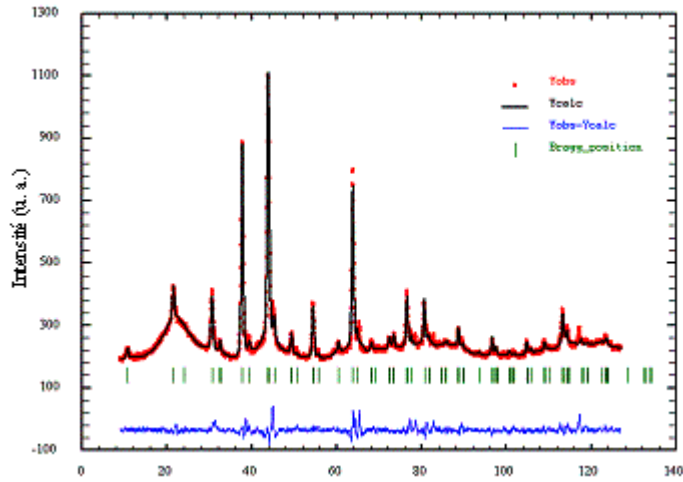
atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Ba	8(h)	neutrons	0,515(4)	0,613(2)	0	1	0,028(4)
		rayons X	0,5112(2)	0,611(3)	0	1	0,002(2)
In(1)	4(a)	neutrons	0	0	0	1	0,025(8)
		rayons X	0	0	0	1	0,025(6)
In(2)	8(i)	neutrons	0,557(8)	0,25	0,457(9)	0,45	0,044(5)
		rayons X	0,564(2)	0,25	0,48(1)	0,45	0,005(6)
Nb(2)	8(i)	neutrons	0,557(8)	0,25	0,457(9)	0,05	0,044(5)
		rayons X	0,564(2)	0,25	0,48(1)	0,05	0,005(6)
O(1)	8(g)	neutrons	0,25	0,996(2)	0,25	1	0,028(4)
		rayons X	0,25	0,996	0,25	1	0,028
O(2)	8(h)	neutrons	0,048(4)	0,135(2)	0	1	0,035(5)
		rayons X	0,041	0,135	0	1	0,035
O(3)	8(i)	neutrons	0,639(5)	0,25	0,141(8)	0,475	0,019(8)
		rayons X	0,639	0,25	0,141	0,475	0,019

Tableau III-9. Modèle structural dans le groupe d'espace *Icmm* déduit des données des neutrons pour Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>5+3x/2</sub> avec x=0,1 à température ambiante

#### III.2.4.2. à 850°C

L'étude de diffraction des neutrons est menée à 850°C. D'après les données de diffraction X haute température, la phase est quadratique à 850°C. Nous la décrivons dans le groupe d'espace *P4/mmm*. Une description anisotrope de l'agitation thermique des atomes est nécessaire afin de prendre en compte toute la densité de nucléons. L'étude des occupations relatives In/Nb sur les différents sites d'indium confirme la présence du niobium en site indium In(2) tétraédrique. Le site O(1) est occupé à 100% et les lacunes sont réparties entre les sites O(2) et O(3). Les résultats d'affinement des données de diffraction des neutrons sont reportés *Tableau III-10* et *Figure III-18*.





$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
4,98	3,00	5,31	3,02	2,45	3,56	1,53

Figure III-18. Diagramme de diffraction des neutrons à 850°C de  $Ba_2In_{2-x}Nb_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$

<b><i>P4/mmm</i></b>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons	4,2688(6)	4,2688(6)	8,513(4)	155,14(7)	6,24(12)

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	$U_{\text{éq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba	2(h)	neutrons	0,5	0,5	0,2332(24)	1	0,052(9)*
In(1)	1(a)	neutrons	0	0	0	1	0,039(12)*
In(2)	1(b)	neutrons	0	0	0,5	0,9	0,078(15)*
Nb(2)	1(b)	neutrons	0	0	0,5	0,1	0,078(15)*
O(1)	2(f)	neutrons	0,5	0	0	1	0,056(9)*
O(2)	2(g)	neutrons	0	0	0,2650(36)	0,84(6)	0,115(18)*
O(3)	2(e)	neutrons	0,5	0	0,5	0,704(4)	0,154(30)*

*	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba	0,054(9)	0,054(39)	0,049(21)	0	0	0
In(1)	0,018(12)	0,018(12)	0,082(33)	0	0	0
Nb(1)	0,018(12)	0,018(12)	0,082(33)	0	0	0
In(2)	0,085(21)	0,085(21)	0,063(36)	0	0	0
Nb(2)	0,085(21)	0,085(21)	0,063(36)	0	0	0
O(1)	0,031(12)	0,031(12)	0,105(24)	0	0	0
O(2)	0,132(30)	0,132(30)	0,081(33)	0	0	0
O(3)	0,078(27)	0,29(6)	0,093(54)	0	0	0

Tableau III-10. Résultats récapitulatifs des affinements dans le groupe d'espace *Icmm* des données des neutrons à 850°C dans le cas de  $Ba_2In_{2-x}Nb_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$

### III.2.5. Etude de $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+x}$ avec $x=0,2$

La longueur de Fermi du tungstène trop proche de celle de l'indium rend impossible la localisation du substituant par diffraction des neutrons. Mais le numéro atomique élevé du tungstène ( $Z=74$ ) comparé à l'indium ( $Z=49$ ) permet d'utiliser la diffraction des rayons X dans ce cas. Nous nous heurtons toutefois à des problèmes d'orientation préférentielle par diffraction X en réflexion. Pour éviter ce problème, les données ont dans ce cas été enregistrées sur un diffractomètre de type Huber ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ) équipé avec un détecteur de type image plate, fonctionnant en transmission. Les résultats d'affinement des données de diffraction des rayons X sont reportés *Tableau III-11*.

<b><i>P4/mmm</i></b>		a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
rayons X		4,253(5)	4,253(5)	8,409(8)	152,1(4)	6,58(2)

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba	2(h)	drx	0,5	0,5	0,2418(10)	1	0,018(2)
In(1)	1(a)	drx	0	0	0	0,8	0,017(5)
W(1)	1(a)	drx	0	0	0	0,2	0,017(5)
In(2)	1(b)	drx	0	0	0,5	1	0,001
O(1)	2(f)	drx	0,5	0	0	1	0,014(5)
O(2)	2(g)	drx	0	0	0,2681	0,976(9)	0,028(6)
O(3)	2(e)	drx	0,5	0	0,5	0,68(9)	0,027(4)

*Tableau III-11. Modèle structural dans le groupe d'espace P4/mmm déduit des données de diffraction des rayons X obtenues à température ambiante pour  $Ba_2In_{1,8}W_{0,2}O_{5,3}$*

Les résultats sont à considérer avec précautions. Ne disposant pas de données de diffraction des neutrons sur cette composition, nous avons affiné les paramètres des atomes d'oxygène et tenté de déceler les tendances de substitution. A facteur d'agitation thermique constant, l'affinement des taux d'occupations In(1)/W(1) et In(2)/W(2) révèle une occupation négative du site W(2). Le tungstène substituerait donc préférentiellement le site In(1).

Ne disposant que de données de diffraction des rayons X, les éventuels atomes d'oxygène interstitiels n'ont pas pu être localisés.

## IV. Etude des mécanismes de diffusion des ions oxyde

Les études de diffraction des neutrons menées en parallèle avec la diffraction des rayons X permettent de déduire des informations intéressantes sur la localisation des substituants et des atomes d'oxygène. Dans les traitements précédents, une description isotrope ou anisotrope de l'agitation thermique est considérée. Etant donnée la forte agitation thermique des différents atomes, une description anharmonique des facteurs d'agitation thermique a été entreprise et a permis ainsi d'obtenir des informations microscopiques sur les chemins de migration. Après quelques notions sur l'anharmonicité, nous présenterons les résultats concernant le dérivé substitué au molybdène. Pour un traitement anharmonique, il est important de veiller à ce que le nombre de paramètres à affiner reste raisonnable par rapport au nombre de données.

Deux compositions de dérivés au molybdène ont été retenues :

- $x=0,1$  à  $700^{\circ}\text{C}$  (symétrie quadratique) et à  $950^{\circ}\text{C}$  (symétrie cubique)
- $x=0,5$  à température ambiante (symétrie cubique) et à  $750^{\circ}\text{C}$  (symétrie cubique)

### IV.1. description anharmonique de l'agitation thermique

En première approximation, une structure peut être considérée connue lorsque les positions atomiques sont déterminées. L'agitation thermique représente alors une perturbation de la structure induisant une diminution des intensités des pics de diffraction. Cependant, les paramètres d'agitation thermique s'avèrent être une source d'informations à traiter [5, 6]. Les intensités des pics de Bragg sont en effet reliées aux facteurs d'agitation thermique par la relation :

$$I(\mathbf{Q}) \equiv \left| \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \cdot e^{2i\pi\mathbf{Q} \cdot \mathbf{T}_j(\mathbf{Q})} \right|^2$$

avec  $f_j$  facteur de diffusion atomique du  $j^{\text{th}}$  atome,

$\mathbf{Q}$  vecteur de diffusion,

$\mathbf{T}_j(\mathbf{Q})$  facteur d'agitation thermique.

A  $T = 0 \text{ K}$ , les atomes sont figés à leur position d'équilibre. Quand la température augmente, ces derniers vibrent autour de leur position d'équilibre. L'approximation harmonique émet l'hypothèse que les forces de rappel entre les atomes sont proportionnelles

aux déplacements relatifs des atomes entre eux. Dans l'approximation harmonique, les facteurs d'agitation thermique peuvent être écrits sous la forme d'une fonction Gaussienne :

$$T_j(\mathbf{Q}) = \exp \left[ -\frac{1}{2} \langle (Q \cdot \mathbf{u}(j))^2 \rangle \right]$$

où  $\mathbf{u}(j)$  est le déplacement global de l'atome  $k$  généré par tous les modes de vibration.

Tout écart à la description normale de l'agitation est appelé anharmonicité. La fonction de densité de probabilité de présence (PDF : probability density function) représente la probabilité de trouver à la température  $T$  un atome dans le volume  $d^3\mathbf{u}$  lorsque ce dernier est éloigné de sa position d'équilibre  $\mathbf{u}$ . La PDF correspond à la transformée de Fourier des facteurs d'agitation thermique :

$$\text{PDF}(\mathbf{u}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint T_j(\mathbf{Q}) \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}} \cdot d^3\mathbf{u}$$

et  $\iiint \text{PDF}(\mathbf{u}) \cdot d^3\mathbf{u} = 1$

Les facteurs d'agitation thermique représentent donc l'inverse de la transformée de Fourier de la fonction de densité de probabilité de présence :

$$T_j(\mathbf{Q}) = \iiint \text{PDF}(\mathbf{u}) \cdot e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}} \cdot d^3\mathbf{u}$$

La fréquence de vibration d'un atome autour de sa position d'équilibre dépend des interactions tendant à le ramener vers sa position d'équilibre. Il est alors possible de décrire des interactions par une énergie potentielle liée à la probabilité d'un déplacement donné [7]. La PDF et ce pseudo-potentiel  $V(\mathbf{u})$  sont reliés par la relation :

$$\text{PDF}(\mathbf{u}) = \exp\left(-\frac{V(\mathbf{u})}{k_B T}\right) \cdot \frac{1}{Z}$$

où  $Z$  représente la fonction de partage de la statistique de Boltzmann,  $Z = \iiint \exp\left(-\frac{V(\mathbf{u})}{k_B T}\right) \cdot d^3\mathbf{u}$

En remplaçant la valeur de  $Z$  (obtenue en considérant l'énergie nulle à la position d'équilibre), le pseudo-potentiel peut être exprimé par :

$$\begin{aligned} V(\mathbf{u}) &= -k_B \cdot T \cdot \ln[\text{PDF}(\mathbf{u})/\text{PDF}(0)] \quad (*) \\ &= V_0 - k_B \cdot T \cdot \ln[\text{PDF}(\mathbf{u})] \end{aligned}$$

Cette expression n'est valide qu'à haute température. Dans le formalisme classique harmonique, les facteurs d'agitation thermique  $T_j(Q)$  sont limités aux facteurs de Debye-Waller anisotropiques  $U^{ij}$ , extraits des données de diffraction. Plusieurs approches du traitement anharmonique du mouvement dans les cristaux ont été considérées [5, 8]. Une description de l'expansion par le formalisme de Gram-Charlier s'avère être la meilleure. Les facteurs d'agitation thermique  $T_j(Q)$  s'expriment alors par la relation :

$$T_j(Q) = T_j^0(Q) \left[ 1 + \left(\frac{i^3}{3!}\right) C^{jkl} Q_j Q_k Q_l + \left(\frac{i^4}{4!}\right) D^{jklm} Q_j Q_k Q_l Q_m \right] + \left(\frac{i^5}{5!}\right) E^{jklmn} Q_j Q_k Q_l Q_m Q_n + \left(\frac{i^6}{6!}\right) F^{jklmno} Q_j Q_k Q_l Q_m Q_n Q_o + \dots ]$$

où  $C^{jkl}$ ,  $D^{jklm}$ ,  $E^{jklmn}$ , ... représentent les facteurs anharmoniques du 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup>, ... ordre.

A partir des données de diffraction, la détermination des intensités diffractées fournit des informations sur les facteurs d'agitation thermique, à partir desquels il est possible de calculer la fonction de densité de probabilité de présence (transformée de Fourier de  $T_j(Q)$ ). Les pseudo-potentiels, fournissant des informations sur les chemins de migration, peuvent être calculés à partir de la relation (\*). Le calcul de pseudo-potentiels selon différents chemins permet de définir des chemins de migration privilégiés, notamment les chemins préférentiels de migration de l'oxygène.

Le logiciel JANA 2000 est utilisé ici pour le traitement anharmonique des données de diffraction des neutrons. Le programme WxDragon 1.1.4. [9] est utilisé pour représenter en trois dimensions les fonctions de densité de probabilité de présence.

L'utilisation de description anharmonique est courante dans le cas de composés possédant des atomes à forts coefficients d'agitation thermique, en particulier pour les conducteurs ioniques. Dans le cadre de cette étude, un traitement anharmonique de l'agitation thermique est appliqué dans le cas d'atomes possédant des facteurs d'agitation thermique importants, afin de prendre en compte toute la densité des nucléons. Les résultats présentés par la suite concernent donc des données obtenues à haute température. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les chemins de migration privilégiés des ions oxyde. Seules les données de diffraction des neutrons peuvent ici nous apporter des informations. Les

atomes d'oxygène ne sont en effet pas localisables par diffraction des rayons X. De plus, dans le cas des rayons X, le facteur atomique décroît en fonction de  $\sin\theta/\lambda$ , ce qui entraîne une décroissance rapide aux grands angles de l'intensité diffractée ; donc peu d'informations aux grands angles. Par contre, dans le cas des neutrons, il est possible d'obtenir des informations exploitables aux grands angles, car le facteur atomique est constant quel que soit l'angle  $\theta$ . Ces données aux grands angles sont sources d'informations précieuses sur l'agitation thermique des atomes. Ce qui permet alors d'appliquer une description anharmonique des coefficients d'agitation thermique.

#### IV.2. Etude de $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$ $x=0,1$

##### IV.2.1. T = 700°C

D'après les études de diffraction X haute température présentées au Chapitre II, la phase est de symétrie quadratique à 700°C et est décrite dans le groupe d'espace  $P4/mmm$  (**Annexe 1**).

Quand la température augmente, les atomes vibrent plus et une description isotrope de l'agitation thermique n'est pas satisfaisante. Après plusieurs tentatives et en essayant de trouver un compromis entre une bonne description de la structure et un nombre raisonnable de paramètres à affiner, nous avons choisi de décrire l'agitation thermique des atomes de baryum Ba, indium In(1) et In(2), molybdène Mo(2) et oxygène O(1) de façon anisotrope. Les atomes O(2) et O(3), se situant dans les couches lacunaires, vibrent énormément. Une description par un modèle anharmonique du 4<sup>ème</sup> ordre s'est donc avérée nécessaire pour prendre en compte toute la densité de nucléons.

Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons et des rayons X sont reportés dans le *Tableau III-12*. Les diagrammes de diffraction observés, calculés et les différences correspondantes sont reportés *Figures III-19* et *III-20*.

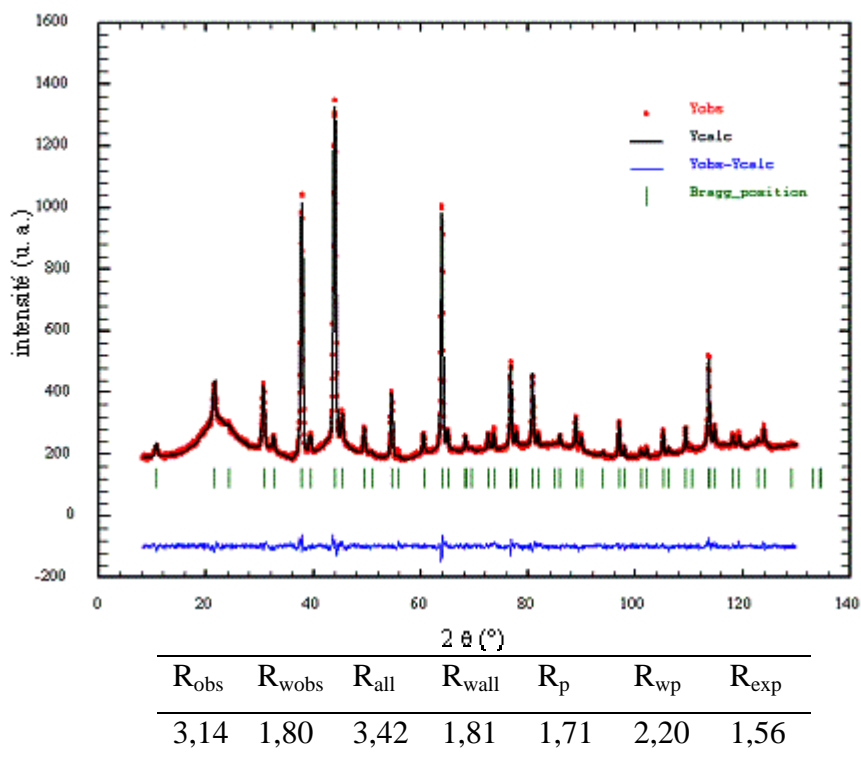


Figure III-19. Diagramme de diffraction des neutrons à 700°C de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$

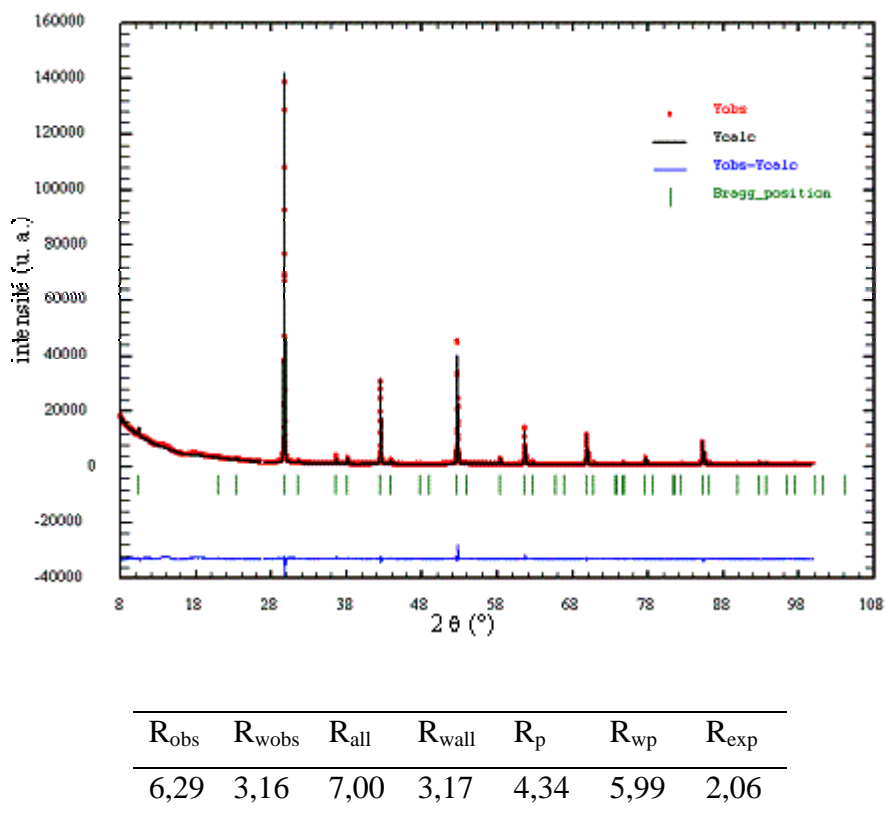


Figure III-20. Diagramme de diffraction des rayons X à 700°C de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$

<b><i>P4/mmm</i></b>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons	4,2576(3)	4,2576(3)	8,511(2)	154,29(3)	6,292(1)
rayons X	4,2589(3)	4,2589(3)	8,520(2)	154,54(2)	6,2820(8)

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	U <sub>éq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Ba	2(h)	neutrons	0,5	0,5	0,2311(8)	1	0,0404(34) <sup>*</sup>
		rayons X	0,5	0,5	0,2299(16)	1	0,0164(81) <sup>*</sup>
In(1)	(1a)	neutrons	0	0	0	1	0,0344(5) <sup>*</sup>
		rayons X	0	0	0	1	0,018(16) <sup>*</sup>
In(2)	(1b)	neutrons	0	0	0,5	0,9	0,066(4) <sup>*</sup>
		rayons X	0	0	0,5	0,9	0,037(24) <sup>*</sup>
Mo(2)	1(b)	neutrons	0	0	0,5	0,1	0,066(4) <sup>*</sup>
		rayons X	0	0	0,5	0,1	0,037(24) <sup>*</sup>
O(1)	(2f)	neutrons	0,5	0	0	0,936(7)	0,044(4) <sup>*</sup>
		rayons X	0,5	0	0	0,936	0,044 <sup>*</sup>
O(2)	(2g)	neutrons	0	0	0,2709(16)	1	0,116(12) <sup>**</sup>
		rayons X	0	0	0,2709	1	0,116 <sup>**</sup>
O(3)	(2e)	neutrons	0,5	0	0,5	0,632(4)	0,321(20) <sup>**</sup>
		rayons X	0,5	0	0,5	0,632	0,321 <sup>**</sup>

<sup>*</sup> U <sub>aniso</sub>		U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ba	neutrons	0,0407(19)	0,0407(19)	0,040(4)	0	0	0
	rayons X	0,0177(104)	0,0177(104)	0,014(18)	0	0	0
In(1)	neutrons	0,0257(5)	0,0257(5)	0,0518(4)	0	0	0
	rayons X	0,011(24)	0,011(24)	0,033(48)	0	0	0
In(2)	neutrons	0,087(3)	0,087(3)	0,025(4)	0	0	0
	rayons X	0,046(24)	0,046(24)	0,019(48)	0	0	0
Mo(2)	neutrons	0,087(3)	0,087(3)	0,025(4)	0	0	0
	rayons X	0,046(24)	0,046(24)	0,019(48)	0	0	0
O(1)	neutrons	0,019(3)	0,019(3)	0,089(6)	0	0	0
	rayons X	0,019	0,019	0,089	0	0	0



<sup>**</sup> U <sub>anharm</sub>		U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
O(2)	neutrons	0,141(10)	0,141(10)	0,067(8)	0	0	0
	rayons X	0,141	0,141	0,067	0	0	0
O(3)	neutrons	0,060(10)	0,280(17)	0,62(2)	0	0	0
	rayons X	0,060	0,280	0,62	0	0	0

**	C <sub>111</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>112</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>113</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>122</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>123</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>133</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>222</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>223</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>233</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>333</sub> (×10 <sup>3</sup> )	D <sub>1111</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1112</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1113</sub> (×10 <sup>4</sup> )
O(2)	0	0	0,12 (4)	0	0	0	0	0,12 (4)	0	-0,008 (18)	0,9 (6)	0	0
O(3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,30 (38)	0	0
**	D <sub>1122</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1123</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1133</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1222</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1223</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1233</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1333</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2222</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2223</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2233</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2333</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>3333</sub> (×10 <sup>4</sup> )	
O(2)	-0,40 (24)	0	0,024 (22)	0	0	0	0	0,9 (6)	0	0,024 (22)	0	0,004 (12)	
O(3)	2,1 (6)	0	-0,57 (24)	0	0	0	0	-11,6 (30)	0	0,5 (4)	0	7,7 (18)	

Tableau III-12. Modèle structural dans le groupe d'espace P4/mmm à partir des données de diffraction des neutrons et des rayons X obtenues à 700°C dans le cas de Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>5+3x/2</sub> avec x=0,1

L'examen des taux d'occupation des sites indium et molybdène révèle, comme à température ambiante, que le molybdène est localisé en site In(2) dans les couches de tétraèdres. Le site O(2) est occupé à 100 % et les lacunes se répartissent entre les sites O(1) et O(3), c'est-à-dire dans le plan équatorial des couches d'octaèdres et des couches de tétraèdres.

Une représentation de la structure est reportée *Figure III-21(a)*. Il est possible de représenter en trois dimensions la probabilité de trouver les différents atomes d'oxygène autour de leur position d'équilibre. Nous nous intéresserons tout d'abord aux mécanismes de diffusion au sein de la couche d'octaèdres lacunaires en oxygène. La représentation de l'octaèdre centré autour de l'atome d'indium In(2) est reportée *Figure III-21(b)*. A partir des facteurs d'agitation thermique anharmoniques, la fonction de densité de probabilité de présence est calculée et révèle une large répartition de la densité atomique autour de l'atome d'indium.

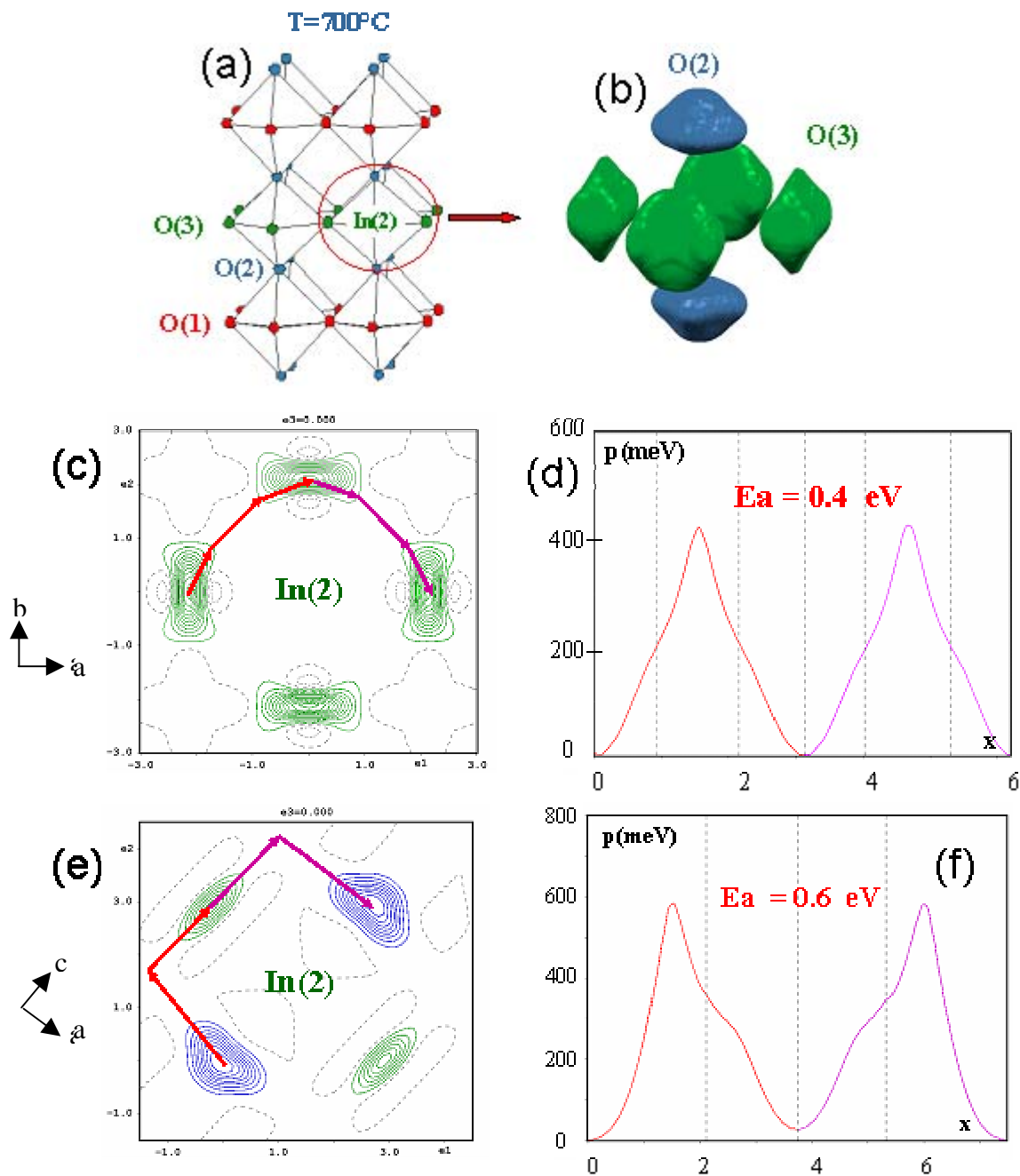


Figure III-21.

(a) structure de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x = 0,1$  décrit à  $700^\circ C$  en  $P4/mmm$

(b) représentation en trois dimensions de la probabilité de présence des atomes d'oxygène autour de l'indium  $In(2)$

(c) carte de densité de probabilité de présence dans le plan équatorial de l'octaèdre  $In(2)O_6$

(d) pseudo-potentiels correspondant au chemin entre deux atomes d'oxygène équatoriaux

(e) carte de densité de probabilité de présence dans le plan contenant 2 atomes  $O(3)$  et 2 atomes  $O(2)$

(f) pseudo-potentiels correspondant au chemin entre un atome d'oxygène équatorial et un atome d'oxygène apical

Une coupe dans le plan équatorial de l'octaèdre constitué des atomes O(3) est reportée *Figure III-21(c)*. A partir de la fonction de probabilité de densité, il est possible de calculer des pseudo potentiels et d'en déduire un chemin préférentiel (*Figure III-21(d)*), en comparant les barrières énergétiques (énergie d'activation) pour aller d'un site oxygène à l'autre. Plusieurs chemins ont été considérés. L'énergie d'activation entre deux atomes d'oxygène équatoriaux est de 0,4 eV.

La carte de densité de probabilité de présence dans le plan contenant un atome d'oxygène équatorial O(3) et un atome d'oxygène apical O(2) est reportée *Figure III-21(e)*. Une énergie d'activation de 0,6 eV est déduite (*Figure III-21(f)*). La migration entre un site équatorial et un site apical est donc possible. Mais, la migration entre deux oxygènes équatoriaux associée à une énergie d'activation de 0,4 eV est plus favorable. Il faut noter que les valeurs d'énergies d'activation sont indicatrices de la possibilité ou non de la diffusion entre deux sites donnés. Il faut rester prudent quant à la comparaison de ces valeurs avec les valeurs des énergies d'activation obtenues par spectroscopie d'impédance.

Considérons maintenant la couche d'octaèdres In(1)O<sub>6</sub>. La représentation en 3 dimensions de l'octaèdre centré autour de l'atome In(1) et constitué d'atomes O(1) dans le plan équatorial et d'atomes O(2) en positions apicales est reportée *Figure III-22(b)*. La fonction de probabilité de présence et les pseudo-potentiels associés sont reportés *Figure III-22(c)* et *(d)*. La forte barrière énergétique correspondant à la migration entre deux sites équatoriaux montre que la diffusion est très improbable dans ce plan. Toujours dans la même couche, la migration entre un site équatorial O(1) et un site apical O(2) est associée à une valeur infinie de potentiels. La migration est donc impossible. En théorie, des valeurs infinies de potentiels ne sont pas possibles. Les erreurs du modèle induisent en fait une probabilité très proche de zéro et donc des potentiels infinis. Physiquement, le potentiel est très grand.

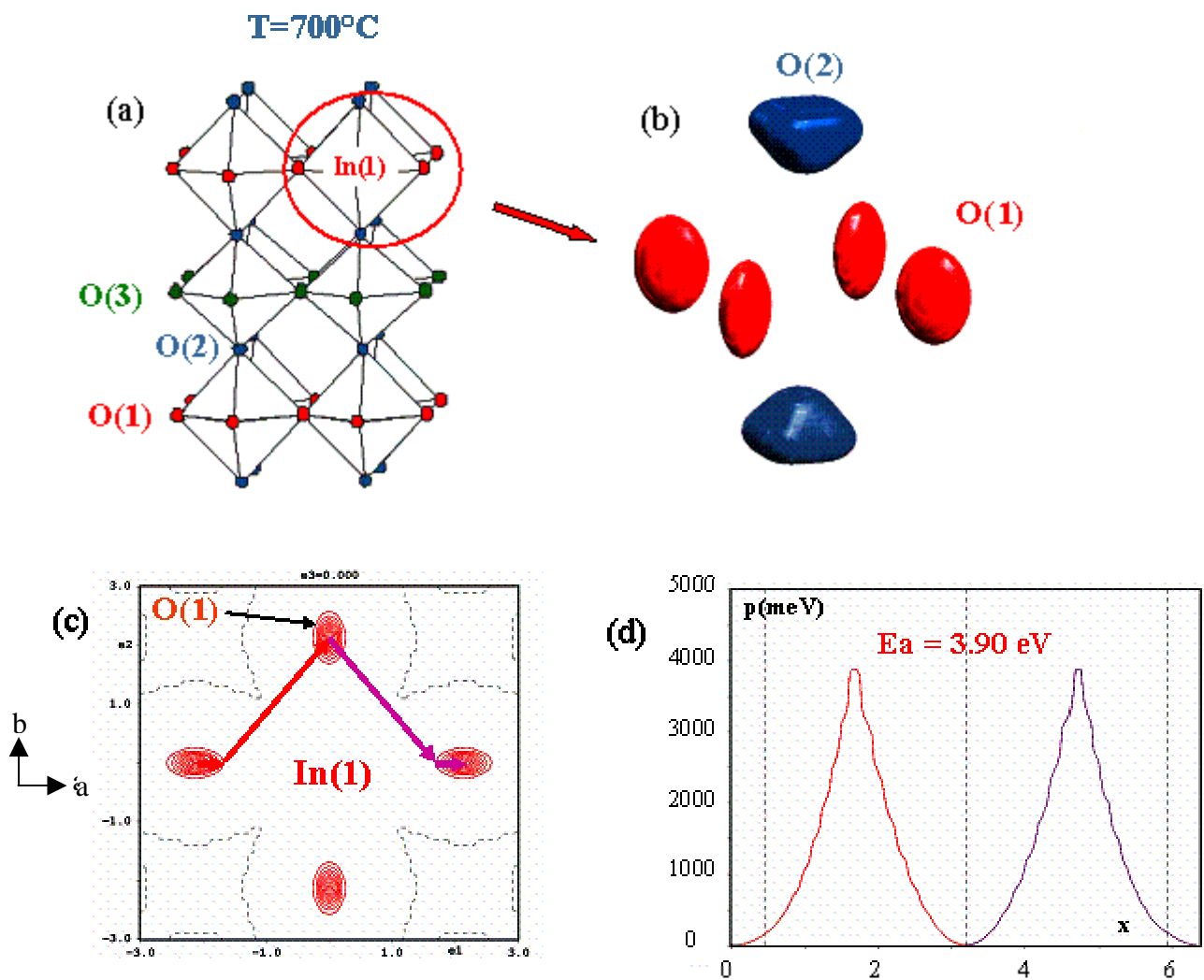


Figure III-22.

(a) structure de  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+3x/2}$  avec  $x = 0,1$  à  $700^{\circ}\text{C}$  décrit en  $P4/mmm$

(b) représentation en trois dimensions des atomes d'oxygène autour de l'indium In(1)

(c) carte de densité de probabilité de présence dans le plan équatorial de l'octaèdre In(1)O<sub>6</sub>

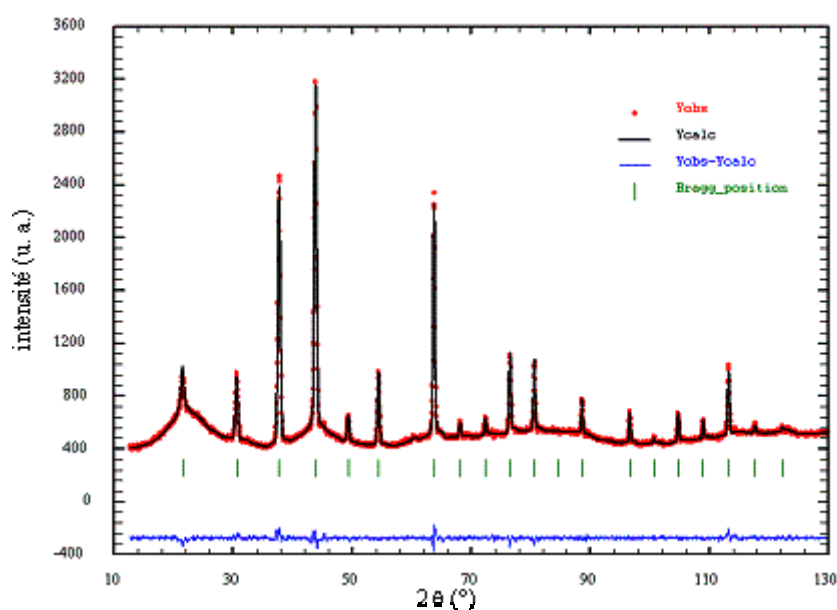
(d) pseudo-potentiels correspondant au chemin entre deux atomes d'oxygène équatoriaux

En conclusion, pour ces composés, la plus faible barrière énergétique est obtenue pour la migration d'un oxygène dans le plan équatorial de la couche  $\text{In}(2)\text{O}_6$  lacunaire en oxygène, ce qui indique une migration plus facile des ions oxyde dans le plan équatorial de ces couches. Ce résultat est cohérent avec la présence des lacunes principalement localisées en site O(3).

#### IV.2.2. T = 950°C

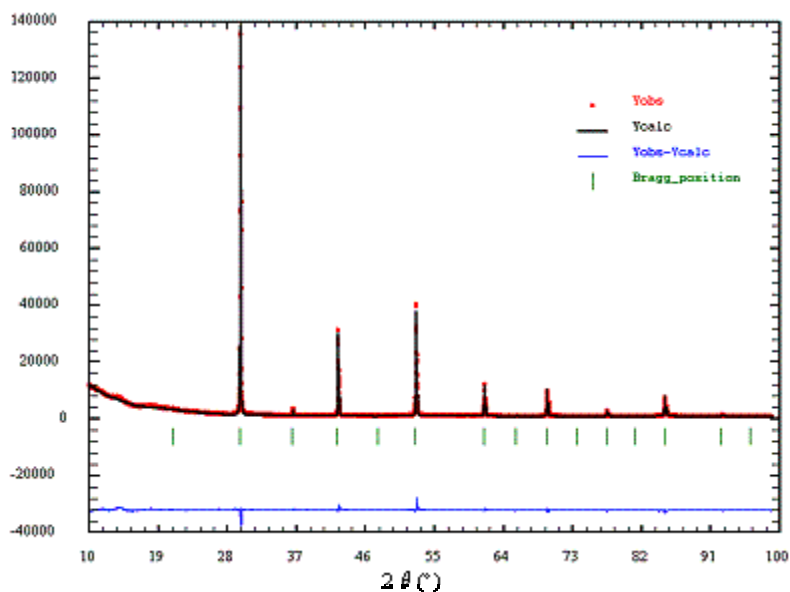
D'après les données de diffraction X haute température, la phase est cubique à 950°C (Chapitre II). Nous la décrivons dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (**Annexe 1**). Les valeurs des facteurs d'accord sont correctes en considérant une agitation thermique isotrope pour le baryum, l'indium et le molybdène. L'agitation de l'atome d'oxygène O est modélisée par un tenseur anharmonique du 4<sup>ème</sup> ordre.

Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons et des rayons X sont reportés dans le *Tableau III-13*. Les diagrammes de diffraction observés, calculés et les différences correspondantes sont reportés *Figures III-23* et *III-24*.



$R_{\text{obs}}$	$R_{\text{wobs}}$	$R_{\text{all}}$	$R_{\text{wall}}$	$R_{\text{p}}$	$R_{\text{wp}}$	$R_{\text{exp}}$
1,85	1,68	2,21	1,69	1,51	2,00	1,43

Figure III-23. Diagrammes de diffraction observé, calculé, la différence correspondante et facteurs d'accord de l'affinement des données de diffraction des neutrons à 950°C de  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
4,80	2,87	6,30	2,88	4,53	6,26	2,14

Figure III-24. Diagrammes de diffraction observé, calculé, la différence correspondante et facteurs d'accord de l'affinement des données de diffraction des neutrons à 950°C de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$

$Pm\bar{3}m$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons	4,2674(1)	4,2674(1)	4,2674(1)	77,710(2)	6,2464(2)
rayons X	4,2699(1)	4,2699(1)	4,2699(1)	77,852(3)	6,2350(3)

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba	1(b)	neutrons	0,5	0,5	0,5	1	0,0546(12)
		rayons X	0,5	0,5	0,5	1	0,0303(64)
In	(1a)	neutrons	0	0	0	0,95	0,0509(12)
		rayons X	0	0	0	0,95	0,0296(81)
Mo	1(a)	neutrons	0	0	0	0,05	0,0509(12)
		rayons X	0	0	0	0,05	0,0296(81)
O(1)	3(f)	neutrons	0	0	0,5	5,15/6	0,1021(20)**
		rayons X	0	0	0,5	5,15/6	0,1021(20)**

<sup>**</sup> U <sub>anarm</sub>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
O	0,1199(34)	0,1199(34)	0,0664(36)	0	0	0

<sup>**</sup> anarm	C <sub>111</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>112</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>113</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>122</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>123</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>133</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>222</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>223</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>233</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>333</sub> (×10 <sup>3</sup> )	D <sub>1111</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1112</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1113</sub> (×10 <sup>4</sup> )
O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,22 (6)	0	0
<sup>**</sup>	D <sub>1122</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1123</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1133</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1222</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1223</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1233</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1333</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2222</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2223</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2233</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2333</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>3333</sub> (×10 <sup>4</sup> )	
O	-0,07 (4)	0	0,135 (22)	0	0	0	0	0,22 (6)	0	0,135 (22)	0	0,13 (6)	

Tableau III-13. Modèle structural dans le groupe d'espace *Icmm* déduit des données de diffraction des neutrons et des rayons X pour  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$  à  $950^\circ C$

Tous les atomes d'oxygène sont équivalents dans la pérovskite lacunaire, dont la structure est reportée *Figure III-25(a)*. La représentation en trois dimensions des atomes d'oxygène constituant l'octaèdre, ainsi que la carte de densité de probabilité de présence dans le plan équatorial de ce dernier sont illustrées *Figure III-25(a)* et *(b)*. Les chemins entre les atomes d'oxygène sont tous équivalents, du fait de la symétrie cubique. L'énergie d'activation correspondant à la diffusion entre deux de ces sites vaut 1,1 eV. Cette valeur est très proche de celle obtenue dans le domaine haute température par spectroscopie d'impédance. On aurait pu espérer une valeur du même ordre de grandeur à  $700^\circ C$ . Mais, il faut garder à l'esprit que ces pseudo-potentiels n'apportent qu'une information qualitative sur la possibilité de migration.

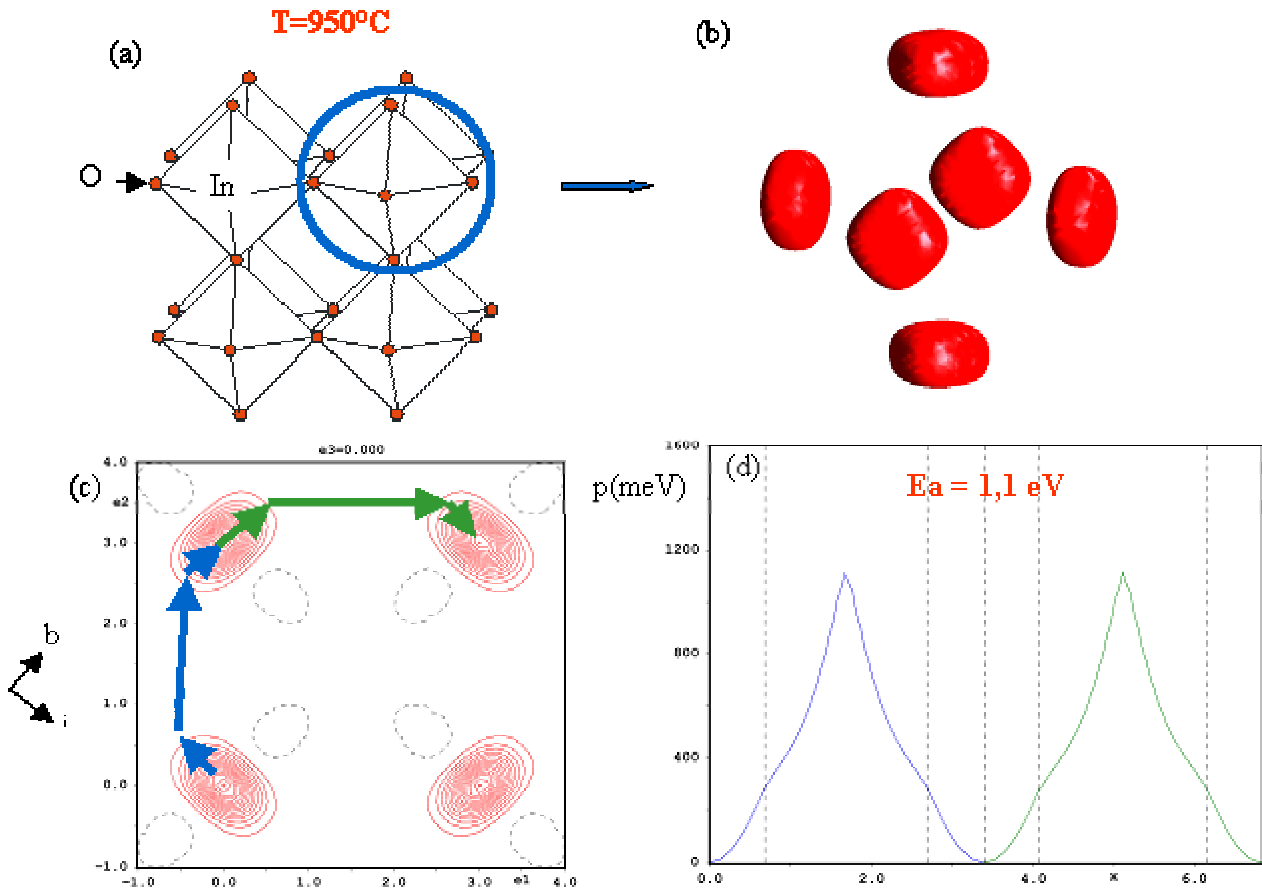


Figure III-25.

- (a) structure de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x = 0,1$  à  $950^\circ C$  décrit en  $Pm\bar{3}m$   
 (b) représentation en trois dimensions des atomes d'oxygène autour de l'indium In  
 (c) carte de densité de probabilité de présence dans le plan équatorial de l'octaèdre  $InO_6$   
 (d) pseudo-potentiels correspondant au chemin entre deux atomes d'oxygène

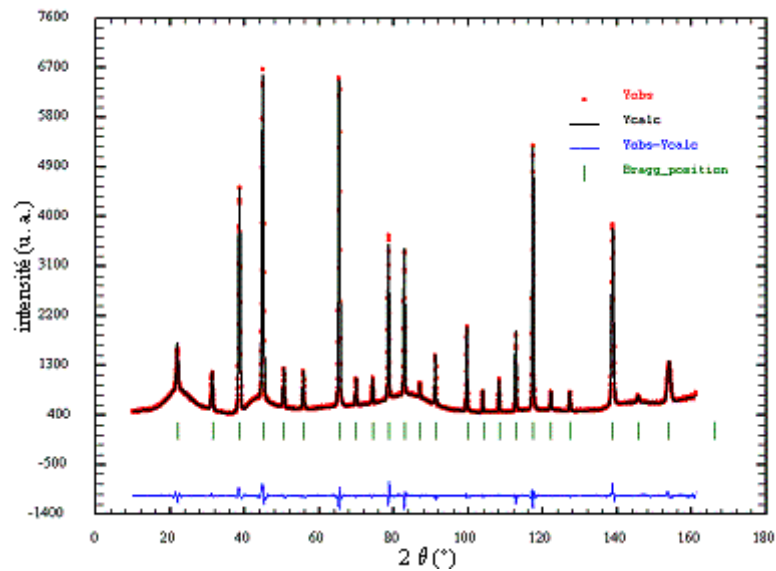
### IV.3. Etude de $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$ $x=0,5$

#### IV.3.1. $T = T_{amb}$

La phase est cubique à température ambiante (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ). Les atomes Ba, In et Mo sont décrits par une agitation thermique isotrope et l'oxygène par un modèle anharmonique du 4<sup>ème</sup> ordre. Dans le cas des données de diffraction des rayons X, une correction d'orientation préférentielle de type March Dollase a été considérée selon la direction [101]. Afin de vérifier le modèle structural, les facteurs d'agitation thermique obtenus grâce à la diffraction des neutrons ont été ensuite fixés dans l'affinement des données de diffraction des rayons X.

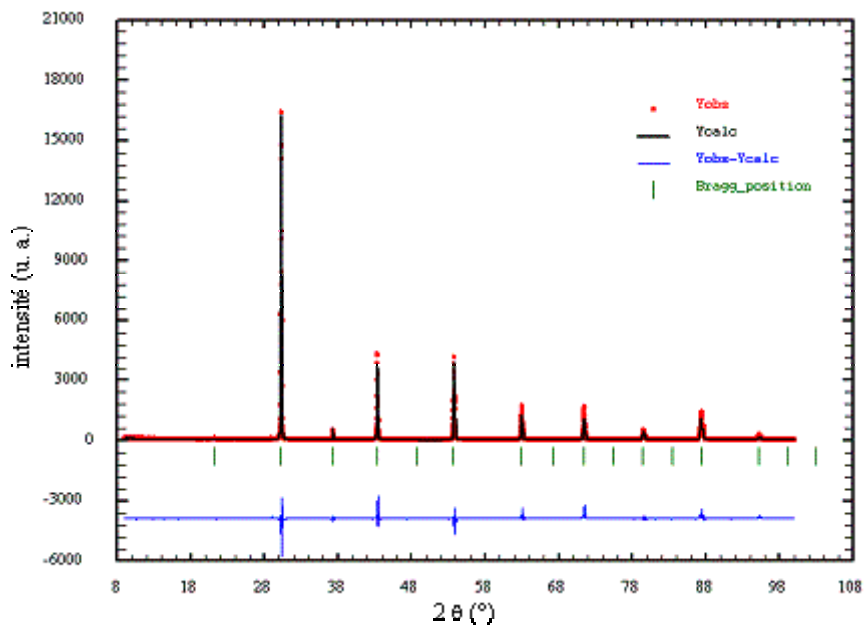
Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons et des rayons X sont reportés dans le *Tableau III-14*. Les diagrammes de diffraction observés, calculés et les différences correspondantes sont reportés *Figures III-26* et *III-27*.





$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
1,10	1,15	1,10	1,15	1,70	2,51	0,92

Figure III-26. Diagrammes de diffraction observé, calculé, la différence correspondante et facteurs d'accord de l'affinement des données de diffraction des neutrons à température ambiante de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,5$



$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$R_{all}$	$R_{wall}$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
6,72	5,34	6,85	5,34	14,28	18,15	9,95

Figure III-27. Diagrammes de diffraction observé, calculé, la différence correspondante et facteurs d'accord de l'affinement des données de diffraction des rayons X à température ambiante de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,5$

$Pm\bar{3}m$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons	4,17036(4)	4,17036(4)	4,17036(4)	72,5303(9)	6,71581(7)
rayons X	4,1765(2)	4,1765(2)	4,1765(2)	72,853(4)	6,6861(3)

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Ba	1(b)	neutrons	0,5	0,5	0,5	1	0,01476(27)
		rayons X	0,5	0,5	0,5	1	0,14764
In	(1a)	neutrons	0	0	0	0,75	0,00940(27)
		rayons X	0	0	0	0,75	0,009404
Mo	1(a)	neutrons	0	0	0	0,25	0,00940(27)
		rayons X	0	0	0	0,25	0,009404
O(1)	3(f)	neutrons	0	0	0,5	5,75/6	0,0333(12)**
		rayons X	0	0	0,5	5,75/6	0,0333**

**U <sub>anharm</sub>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
O	0,0373(21)	0,0373(21)	0,0254(27)	0	0	0

** anharm	C <sub>111</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>112</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>113</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>122</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>123</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>133</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>222</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>223</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>233</sub> (×10 <sup>3</sup> )	C <sub>333</sub> (×10 <sup>3</sup> )	D <sub>1111</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1112</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1113</sub> (×10 <sup>4</sup> )
O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,083 (24)	0	0

**	D <sub>1122</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1123</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1133</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1222</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1223</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1233</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>1333</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2222</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2223</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2233</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>2333</sub> (×10 <sup>4</sup> )	D <sub>3333</sub> (×10 <sup>4</sup> )
O	0,014 (9)	0	0,014 (6)	0	0	0	0	0,083 (24)	0	0,014 (6)	0	-0,063 (27)

Tableau III-14. Modèle structural dans le groupe d'espace  $Icmm$  à partir des données de diffraction des neutrons et des rayons X pour  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,5$  à température ambiante

La symétrie étant cubique, tous les atomes d'oxygène sont équivalents. L'environnement de l'indium est octaédrique. La représentation en trois dimensions de la PDF des atomes d'oxygène constituant l'octaèdre est illustrée *Figure III-28*. La densité de probabilité de présence relative à ces atomes présente une forme singulière, avec deux lobes. A cette température, ces formes complexes de PDF ne sont probablement pas dues à l'agitation thermique, mais correspondent plus probablement à la superposition de plusieurs environnements. La composition  $x=0,5$  correspond à 25 % d'atomes d'indium substitués par le molybdène. Les rayons ioniques du molybdène ( $r_{Mo} = 0,59$  Å) et de l'indium ( $r_{In} = 0,79$  Å)

étant assez différents, les liaisons Mo-O sont certainement plus courtes que les liaisons In-O. L'image que nous donne la PDF est donc une superposition des environnements locaux autour des atomes de molybdène et d'indium.

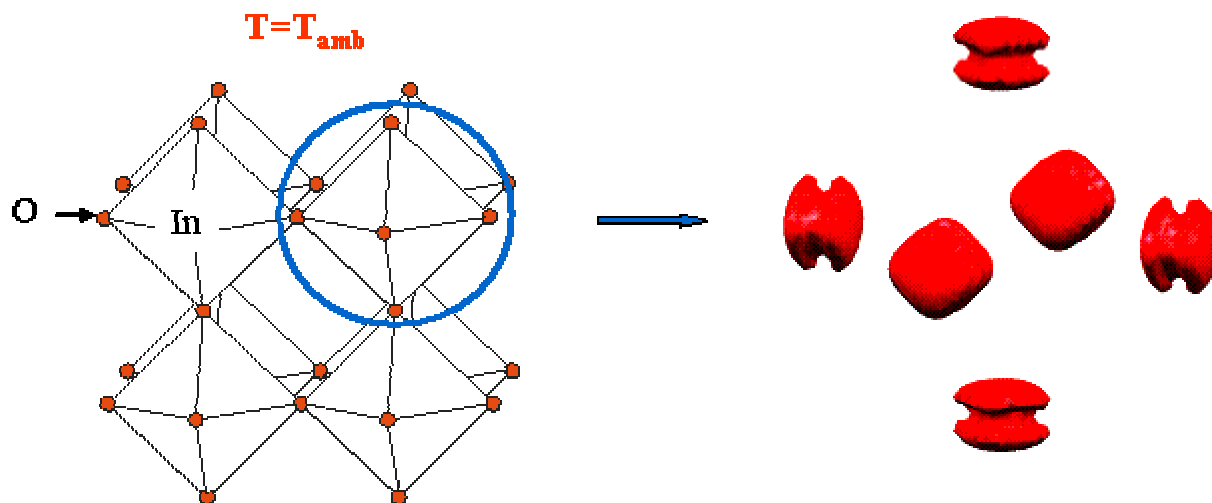


Figure III-28. Structure de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x = 0,5$  à température ambiante décrit en  $Pm\bar{3}m$  et représentation en trois dimensions de la PDF autour des atomes d'oxygène autour de l'indium

#### IV.3.2. T = 750°C

Les données collectées à 750°C ont été affinées de la même façon.

Les résultats de l'affinement des données de diffraction des neutrons sont reportés dans le *Tableau III-15*. Les diagrammes de diffraction observés, calculés et les différences correspondantes sont reportés *Figure III-29*.

$Pm\bar{3}m$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	densité
neutrons	4,21051(9)	4,21051(9)	4,21051(9)	74,6455(9)	6,52550(9)

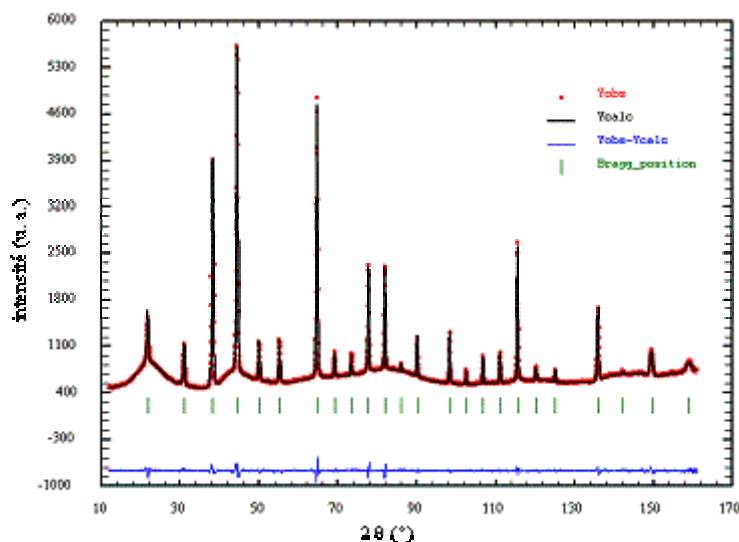
  

atome	site	diffraction	x	y	z	occupation	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba	1(b)	neutrons	0,5	0,5	0,5	1	0,0342(6)
In	1(a)	neutrons	0	0	0	0,75	0,02437(54)
Mo	1(a)	neutrons	0	0	0	0,25	0,02437(54)
O	3(d)	neutrons	0	0	0,5	5,75/6	0,0559(12)**

** $U_{\text{anharm}}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O	0,0626(18)	0,0626(18)	0,0424(24)	0	0	0

** anharm	$C_{111}$ ( $\times 10^3$ )	$C_{112}$ ( $\times 10^3$ )	$C_{113}$ ( $\times 10^3$ )	$C_{122}$ ( $\times 10^3$ )	$C_{123}$ ( $\times 10^3$ )	$C_{133}$ ( $\times 10^3$ )	$C_{222}$ ( $\times 10^3$ )	$C_{223}$ ( $\times 10^3$ )	$C_{233}$ ( $\times 10^3$ )	$C_{333}$ ( $\times 10^3$ )	$D_{1111}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{1112}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{1113}$ ( $\times 10^4$ )
O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,080 (24)	0	0
**	$D_{1122}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{1123}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{1133}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{1222}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{1223}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{1233}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{1333}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{2222}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{2223}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{2233}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{2333}$ ( $\times 10^4$ )	$D_{3333}$ ( $\times 10^4$ )	
O	-0,017 (12)	0	0,003 (6)	0	0	0	0	0,080 (24)	0	0,003 (6)	0	-0,047 (27)	

Tableau III-15. Modèle structural dans le groupe d'espace  $Icmm$  à partir des données de diffraction des neutrons pour  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,5$  à  $750^\circ C$



$R_{\text{obs}}$	$R_{\text{wobs}}$	$R_{\text{all}}$	$R_{\text{wall}}$	$R_p$	$R_{\text{wp}}$	$R_{\text{exp}}$
0,94	0,86	0,94	0,86	1,24	1,79	0,92

Figure III-29. Diagramme de diffraction des neutrons à  $750^\circ C$  de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,5$

La structure de  $Ba_2In_{1,5}Mo_{0,5}O_{5,75}$  est cubique à  $750^\circ C$ . La représentation en trois dimensions des atomes d'oxygène constituant l'octaèdre et la carte de densité de probabilité de présence dans le plan équatorial de ce dernier sont illustrées *Figure III-30(a), (b) et (c)*.

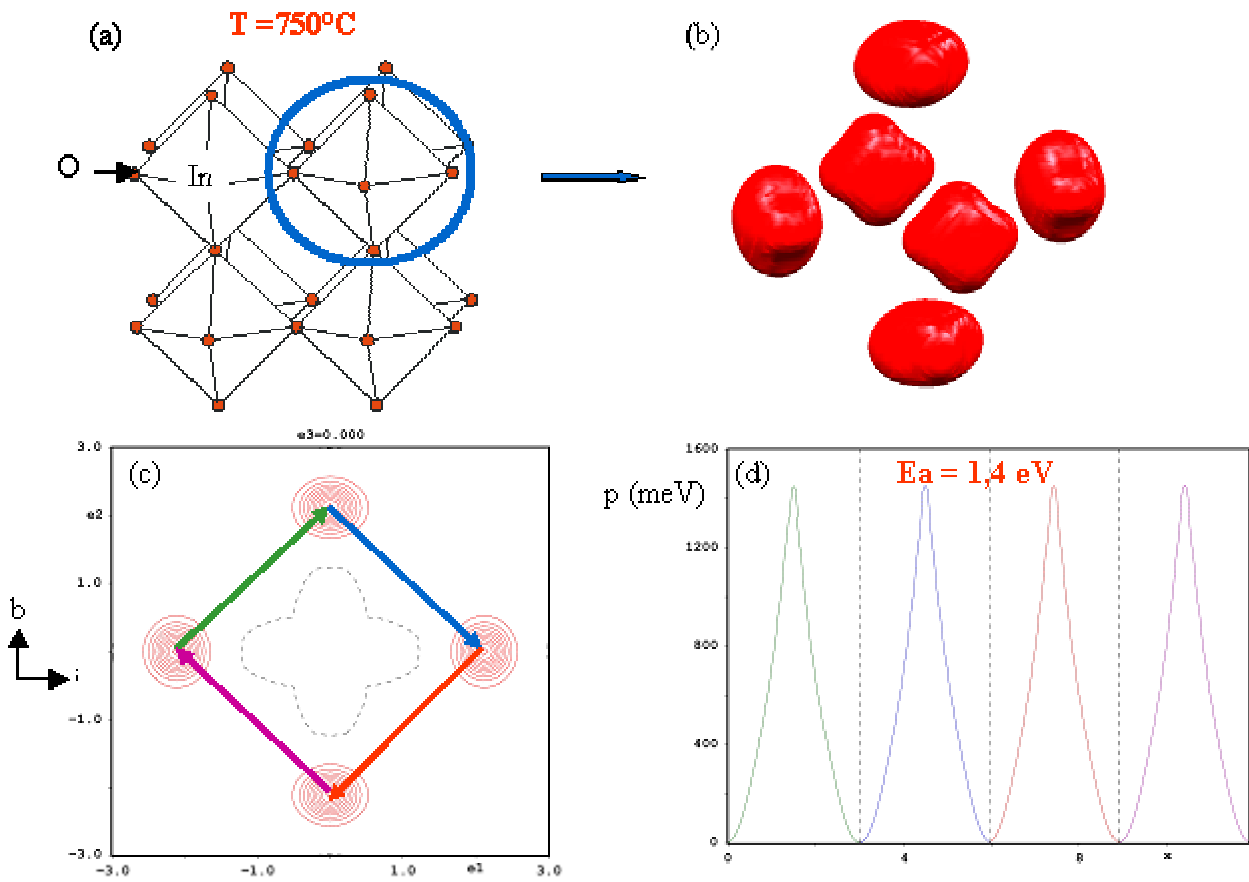


Figure III-30.

- (a) structure de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x = 0,5$  à  $750^\circ C$  décrit en  $Pm3m$
- (b) représentation en trois dimensions des atomes d'oxygène autour de l'indium In
- (c) carte de densité de probabilité de présence dans le plan équatorial de l'octaèdre  $InO_6$
- (d) pseudo-potentiels correspondant au chemin entre deux atomes d'oxygène

La répartition de la densité de nucléons ressemble à celle observée pour le composé substitué au molybdène à  $950^\circ C$ . L'agitation thermique à cette température est telle qu'il est possible dans ce cas de relier la PDF à des pseudo-potentiels. Le calcul de ces pseudo-potentiels suivant le chemin indiqué *Figure III-30(e)* et *(d)* conduit à une barrière de diffusion de 1,4 eV, en bon accord avec les mesures expérimentales.

## V. Conclusions

L'étude en parallèle des données de diffraction des neutrons et des rayons X nous a permis de localiser les substituants et les atomes d'oxygène interstitiels. Le molybdène, l'étain, le niobium substituent préférentiellement le site indium tétraédrique In(2) alors que le vanadium et le tungstène substituent préférentiellement le site indium octaédrique In(1). La description anharmonique des coefficients d'agitation thermique nous a permis de déterminer les chemins de migration préférentiels des ions oxyde et les pseudo-potentiels associés. Ainsi, dans le cas du composé au molybdène avec  $x=0,1$ , à  $750^{\circ}\text{C}$ , les ions oxyde diffusent préférentiellement dans les couches lacunaires en oxygène à travers les sites équatoriaux. Le calcul des pseudo-potentiels associés donne une énergie d'activation de  $0,4\text{ eV}$ , inférieure à celle mesurée expérimentalement. Mais, il faut rester prudent quant à la comparaison de ces valeurs. Pour la phase cubique substituée au molybdène avec un taux  $x=0,5$ , à température ambiante, la PDF est caractéristique de la superposition de deux types d'octaèdres de tailles différentes, liées aux distances Mo-O et In-O différentes. A  $750^{\circ}\text{C}$ , l'agitation thermique augmente et des pseudo-potentiels peuvent être déduits. Une barrière à la diffusion de  $1,4\text{ eV}$  est calculée, en bon accord avec les mesures expérimentales.

La diffraction apporte des informations moyennes concernant ces phases. Pour avoir des informations locales sur l'environnement des atomes considérés, des études EXAFS ont alors été menées.

## Références

1. Petricek, V. and M. Dusek, *The crystallographic computing system JANA 2000* Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2004.
2. Rodriguez-Carvajal, J. *Fullprof: a program for full pattern refinement and pattern matching analysis*. in *satellite meeting on powder diffraction of the 15th congress of the international union of crystallography*. 1990. Toulouse, France.
3. Berastegui, P., *et al.*, *The crystal structures, microstructure and ionic conductivity of  $Ba_2In_2O_5$  and  $Ba(In_xZr_{1-x})O_{3-x/2}$* . Journal of Solid State Chemistry, 2002. **164**: p. 119-130.
4. Dollase, W.A., *Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model*. J. Appl. Cryst., 1986. **19**: p. 267-272.
5. Kuhls, W.F., *Generalized atomic displacements in crystallographic structure analysis*. Acta Cryst. A, 1992. **48**: p. 80-98.
6. Willis, B.T.M. and A.W. Pryor, *Thermal vibrations in crystallography*. 1975, London, U. K.: Cambridge University Press.
7. Bachman, R. and H. Schulz, *Anharmonic potentials and pseudo-potentials in ordered and disordered crystals*. Acta Cryst. A, 1984. **40**: p. 668-675.
8. Zucker, U.H. and H. Shulz, *Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals. I: a comparison of the most frequently used formalisms of anharmonic thermal vibrations*. Acta Cryst. A, 1982. **38**: p. 563-568.
9. Eck, B., *wxDragon*: Institut für Anorganische Chemie der RWTH, Aachen.





## Chapitre IV

### Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X

Suivant le substituant et le taux de substitution, des formes orthorhombique, quadratique et cubique sont stabilisées à température ambiante. Dans le cas des structures de symétrie orthorhombique et quadratique, le substituant peut occuper deux types de sites. Il peut se localiser dans les couches octaédriques, pratiquement non lacunaires (site In(1)) ou dans les couches lacunaires en oxygène (site In(2)). La présence simultanée dans les deux types de couches est également envisageable.

L'affinement des données de diffraction des neutrons et des rayons X, présenté dans le chapitre précédent, nous a permis de localiser l'étain, le niobium et le molybdène en site In(2) alors que le vanadium et le tungstène se placent en site In(1).

La présence du tungstène et du vanadium en site In(1) laisse présager un environnement octaédrique pour ces cations. Cependant, des lacunes d'oxygène sont réparties dans tous les sites et les données de diffraction ne donnent qu'une description moyenne de la structure. La présence de lacunes en site O(1) pourrait donc induire un environnement tétraédrique pour le vanadium. Le molybdène, de comportement généralement très proche de celui du tungstène, se place en site In(2). Mais, la présence d'ions oxyde en position interstitielle n'exclut pas ce cation en environnement octaédrique.

Pour compléter notre étude, nous avons utilisé les spectroscopies d'absorption X EXAFS et XANES qui sont particulièrement adaptées à ce problème. En effet, réalisées au seuil de l'élément à étudier, elles permettent de sonder localement ce dernier en donnant des informations sur la géométrie de son environnement, son nombre de voisins et sa valence.

Les composés de type  $Ba_2In_2O_5$  ont été peu étudiés par spectroscopie d'absorption X. Uchimoto *et al.* [1, 2] et Yao *et al.* [3] ont mené des études EXAFS au seuil K de l'indium sur des composés substitués au gallium Ga et au gadolinium Gd de compositions variables. D'autres études ont aussi été réalisées sur les dérivés au sein desquels le baryum est partiellement substitué par du lanthane [4]. A notre connaissance, aucune autre analyse XAFS de dérivés de  $Ba_2In_2O_5$  n'est répertoriée. Dans le cas des composés substitués au gallium et au gadolinium, Uchimoto *et al.* [1, 2] et Yao *et al.* [3] ont montré que le gallium se plaçait en site In(2) et le gadolinium en site In(1). Dans le cas de ces substitutions, la stoechiométrie en oxygène est maintenue égale à celle du composé parent  $Ba_2In_2O_5$ . Ils ont donc considéré que l'environnement du substituant est identique à celui de l'indium. Dans notre cas, du fait de la

présence d'atomes d'oxygène interstitiels, l'étude de l'environnement local des substituants s'avère nécessaire.

L'étude au seuil de l'indium donne une information sur le type de site indium substitué. L'analyse au seuil du substituant renseigne sur son environnement local. Nous avons réalisé ces mesures sur la ligne BL 11.1 X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) sur le Synchrotron Elettra à Trieste en Italie. Le temps qui nous a été alloué (3 jours) nous a conduit à limiter notre étude à l'indium et à deux substituants : le vanadium et le tungstène. Le seuil K du molybdène situé à 19,999 keV impose un changement de monochromateur, ce qui nous aurait « coûté » beaucoup de temps. Quant aux composés substitués au tantale et au niobium, ils sont impurs et l'étain est trop proche de l'indium (moins de 500 eV de différence entre les seuils) pour permettre l'enregistrement des spectres EXAFS.

Après une description des conditions expérimentales de notre étude, les étapes de traitement des spectres EXAFS et XANES seront données avant de présenter les spectres obtenus pour différentes compositions au seuil  $L_I$  de l'indium, K du vanadium et  $L_I$  et  $L_{III}$  du tungstène.

## **I. Généralités sur les spectroscopies d'absorption des rayons X et conditions expérimentales**

### *I.1. Généralités*

Le spectre d'absorption caractéristique d'un échantillon correspond à la représentation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie E. Le coefficient d'absorption est défini par :

$$\mu(E) = \frac{1}{\rho \cdot x} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

avec  $\rho$ , densité de l'échantillon,  $x$ , épaisseur de l'échantillon,  $I_0$ , intensité du faisceau incident et  $I$ , intensité transmise. L'allure des spectres d'absorption X classiques est représentée *Figure IV-1*.

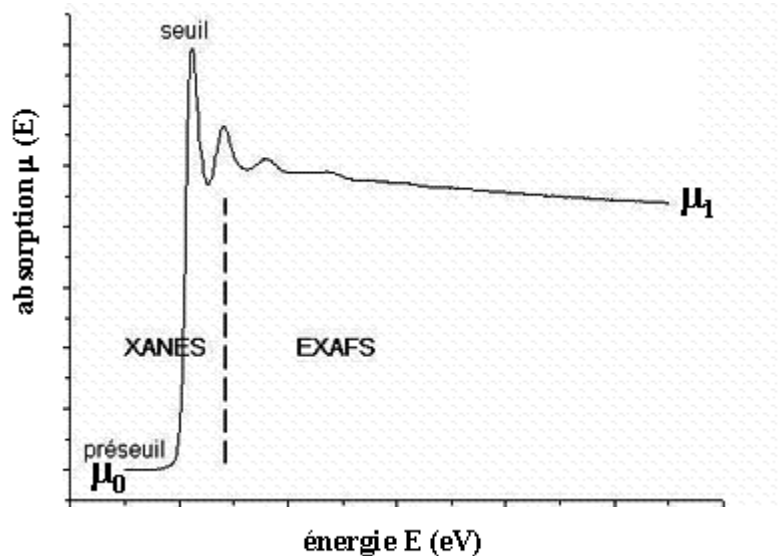


Figure IV-1. Spectre d'absorption X classique

Trois domaines correspondant à 3 gammes d'énergies différentes du photon incident (Figure IV-2) sont mis en évidence :

- le préseuil : l'énergie incidente est insuffisante pour extraire un électron des niveaux atomiques profonds. La transition d'un électron à partir du niveau le plus bas n'est pas encore possible. Le coefficient d'absorption provient des autres couches électroniques de l'atome, ou des autres éléments constitutifs de l'échantillon. Si les contributions des autres éléments constitutifs de l'atome possèdent des énergies éloignées de celle du photon exciteur, le coefficient d'absorption,  $\mu_0$ , décroît avec l'énergie selon une loi de type Victoreen ( $A.E^{-3} + B.E^{-4}$ ) et ne comporte pas de modulation.
- le seuil : l'énergie est juste suffisante pour extraire un électron du niveau considéré dans le continuum (énergie  $W_K$ ). Le coefficient d'absorption augmente.
- après le seuil : l'énergie est supérieure à l'énergie  $W_K$

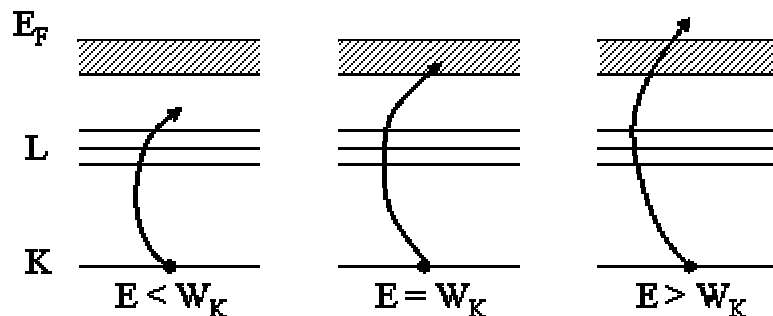


Figure IV-2. Transitions énergétiques caractéristiques des spectres d'absorption X

Le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) correspond au signal autour du seuil, c'est-à-dire à la structure fine avant et après l'arête d'absorption.

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) correspond à la structure fine loin de l'arête d'absorption et peut s'étendre de quelques eV à quelques centaines d'eV au-delà du seuil, avec des ondulations d'amplitudes décroissantes. L'électron rétrodiffusé possède une énergie résiduelle égale à l'énergie du photon moins celle du seuil d'absorption  $E_0$ . Ces oscillations amorties se superposent au coefficient d'absorption moyen décroissant,  $\mu_1$ , tendant vers une allure de type Victoreen.

En absence de rétrodiffusion, l'énergie du photoélectron serait  $E = E_0 - W_K$ . La rétrodiffusion correspond à une variation périodique de l'amplitude de l'onde résultante en fonction de l'énergie. On introduit la fonction d'absorption normalisée définie par la relation :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)}$$

$\mu_1(E)$  étant le coefficient d'absorption massique en absence d'interférence et  $\mu_0(E)$  le coefficient d'absorption avant le seuil (*Figure IV-1*).

En introduisant généralement le vecteur d'onde  $k$  (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) défini par :

$$k^2 = 2m \times \frac{E_{\text{photon}} - E_0}{h^2}$$

la fonction d'absorption normalisée devient :

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{1}{kr_j^2} N_j e^{-2r_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2 k^2} |f_j(\pi)| \sin(2kr_j + \Phi_{Aj}) \quad (\text{éq. 1})$$

avec  $N_j$  est le nombre d'atomes voisins à la distance  $r_j$

$|f_j(k)|$  l'amplitude de rétrodiffusion par l'atome  $j$

$\Phi_{Aj}$  le déphasage à l'émission de A et au retour sur A, valeur fonction de A et j

$\sigma_j$  facteur de Debye – Waller ou facteur de désordre

$\lambda$  libre parcours moyen

$r_j$  la distance interatomique

La fonction d'onde normalisée renferme donc l'information sur les distances interatomiques  $r_{Aj}$  et le nombre de voisins  $j$ ,  $N_j$ . L'EXAFS permet donc d'obtenir des informations sur la structure locale autour d'un atome cible (nombre et type de voisins, distances interatomiques, désordre structural, ...). Les informations sont limitées à une distance donnée par le chemin libre moyen d'un photoélectron dans la matière, c'est-à-dire à

une distance de 4 à 8 Å de l'atome cible. Cependant, deux autres termes interviennent. Le déphasage à l'émission de A et au retour sur A après rétrodiffusion de l'onde par l'atome j,  $\Phi_{Aj}$ , et l'amplitude de rétrodiffusion  $|f_j(k)|$ . Pour extraire ces termes, des composés de référence de structure connue, la plus proche possible des composés étudiés, doivent être utilisés. Les informations sur la coordinence sont relativement imprécises, car tous les photoélectrons ne participent pas à la rétrodiffusion. La transformée de Fourier de  $\chi(k)$  (ou  $k \cdot \chi(k)$ ,  $k^2 \cdot \chi(k)$ ,  $k^3 \cdot \chi(k)$ ) donne la fonction de distribution radiale (distribution en distance des atomes voisins) autour de l'atome cible.

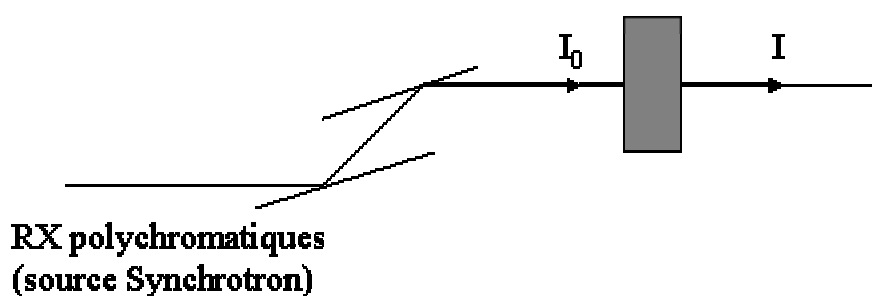
Le traitement du signal XANES permet, quant à lui, d'obtenir plusieurs informations qualitatives.

- L'état d'oxydation de l'atome absorbeur : le degré d'oxydation du métal augmente avec la position du seuil d'absorption.
- La coordinence et la symétrie géométrique de l'atome absorbeur : un préseuil peut être observé lorsque l'environnement de l'atome absorbeur n'est pas symétrique
- L'ordre local autour de l'atome absorbeur et sa structure électronique

Une description plus détaillée de la technique est donnée en **Annexe 5**.

### 1.2. Conditions expérimentales

Le schéma du dispositif expérimental le plus répandu est reporté *Figure IV-3*.

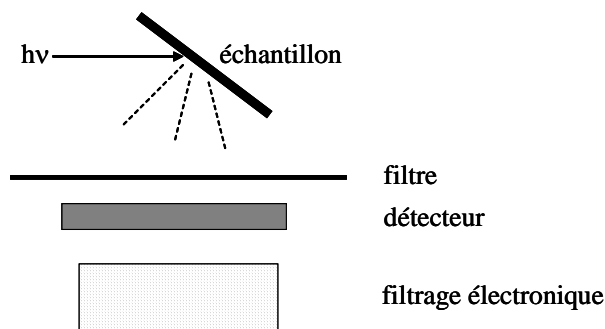


*Figure IV-3. Schéma du dispositif expérimental le plus couramment utilisé (mesure en transmission)*

Ce schéma concerne les mesures d'absorption X en transmission. Le faisceau incident, d'intensité  $I_0$ , traverse l'échantillon et l'intensité du faisceau transmis est mesurée. Le signal correspond au rapport  $I/I_0$ . Deux détecteurs sont donc placés de part et d'autre de l'échantillon pour enregistrer simultanément le flux de photons incident  $I_0$  et transmis  $I$ .

Suivant les gammes d'énergies utilisées, il est parfois nécessaire de travailler sous vide, car aux faibles énergies, le rayonnement est fortement absorbé par l'air environnant l'échantillon. Plus les rayons X ont une énergie importante, moins ils sont absorbés par l'air. Ainsi, dans le cas des X « mous » ( $E < 800 \text{ eV}$ ) et « doux » ( $800 \text{ eV} < E < 3 \text{ keV}$ ), des chambres sous vide sont installées autour de l'échantillon.

D'autres mesures d'absorption sont aussi possibles, notamment par fluorescence. La géométrie du montage en mode fluorescence est la suivante (*Figure IV-4*) :



*Figure IV-4. Géométrie du montage en mode fluorescence*

L'échantillon est placé à  $45^\circ$  du faisceau incident et le détecteur à  $90^\circ$ . L'intensité du signal est fortement dépendante des positions échantillon – détecteur.

Le spectromètre d'absorption X est constitué d'une source polychromatique de rayons X produite par rayonnement synchrotron, d'une optique (monochromateur, miroirs, ...) permettant la sélection d'une énergie donnée et donc l'obtention d'un rayonnement monochromatique, de détecteurs mesurant les flux de photons avant et après l'échantillon.

Pour une détection optimale, les nature et pression des gaz dans les chambres à ionisation varient en fonction des gammes d'énergie. Les données concernant les chambres à ionisation  $I_0$  et  $I_1$  et un descriptif détaillé des mesures d'absorption sont reportés en **Annexe 5**.

### *1.3. Enregistrements*

Les enregistrements des spectres XAFS ont été réalisés sur la ligne BL11.1 X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) sur le Synchrotron Elettra à Trieste, Italie. Les caractéristiques de la ligne sont reportées dans le *Tableau IV-1*.

<b>source de lumière</b>	
type	aimant courbé
champ magnétique	1,2 T
énergie de l'anneau de stockage	2 – 2,4 GeV
énergie cinétique	3,22 keV
courant d'injection	300 mA (2 GeV) – 130 mA (2,4 GeV)
durée de vie du faisceau	11 heures à 250 mA
<b>caractéristiques optiques</b>	
miroirs cylindriques convergents	
monochromateurs doubles	Si 111 et Si 311 énergie 2,3 – 25 keV résolution $2 \cdot 10^{-4}$ (à 8 keV)

*Tableau IV-1. Caractéristiques de la ligne de lumière BL11.1 XAFS, Synchrotron Elettra, Trieste, Italie*

Pour les mesures en transmission, les intensités des rayonnements incident et transmis sont mesurées par une chambre à ionisation. La détection est basée sur l'excitation électronique d'un gaz par photoabsorption. Les électrons et ions formés sont collectés sur les plaques d'un condensateur et créent un courant dont l'intensité est proportionnelle au flux de photons. En fonction des seuils étudiés et donc de l'énergie associée, les gaz et mélanges de gaz sont spécifiques. Le tableau récapitulatif des mélanges de gaz en fonction de l'énergie des seuils étudiés est reporté en **Annexe 5**.

Plusieurs compositions de dérivés substitués au vanadium et au tungstène ont été considérées. Plusieurs modes de préparation des échantillons ont été utilisés, afin d'obtenir des spectres de meilleure qualité possible : broyage dans de la cellulose, puis pastillage ou pastillage à partir de produit pur ou encore dépôt de poudres sur des membranes par filtration.

Le *Tableau IV-2* résume les conditions expérimentales (gamme d'énergie, temps d'intégration, pas) en fonction des éléments étudiés. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, les spectres ont été accumulés plusieurs fois, puis additionnés.

Seuil étudié	Type d'étude	Cristal	Mode	Gamme énergétique (en eV)	Temps d'intégration (en seconde)	Pas (en eV)
seuil K du vanadium	XANES	Si 111	fluorescence	5435-5450	1	1
			(échantillons)	5450,2-5515	3	0,2
			transmission (références) <i>pastille (échantillon + cellulose)</i>	5516-5565	3	1
seuil L <sub>III</sub> du tungstène	XANES	Si 111	transmission	10170-10190	1	1
			<i>pastille (échantillon + cellulose)</i>	10190,2-	2	0,2
				10240	1	1
				10241-10300		
	EXAFS	Si 111	transmission <i>pastille (échantillon + cellulose)</i>	10150-11200	2	2
seuil L <sub>I</sub> du tungstène	XANES	Si 111	transmission	12060-12080	1	1
			<i>membrane</i>	12080,2-	2	0,2
				12160	1	1
				12161-12240		
seuil L <sub>I</sub> de l'indium	XANES	Si 111	transmission	4210-4230	1	1
			<i>pastille (échantillon + cellulose)</i>	4230,2-4260	1	0,2
				4261-4290	1	1
	EXAFS	Si 111	transmission <i>pastille (échantillon + cellulose)</i>	4200-5200	2	2

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales utilisées dans le cadre de notre étude.

Une calibration en énergie du faisceau de rayons X a été périodiquement effectuée en enregistrant des feuilles métalliques de vanadium (gamme d'énergie : 5450-5550 eV, temps d'intégration : 1 seconde, pas : 1 eV) et de zinc (gamme d'énergie : 9640-9690 eV, temps d'intégration : 1 seconde, pas : 0,2 eV). Ceci a permis alors de rectifier d'éventuelles fluctuations énergétiques du faisceau.



### I.3.1. Seuil K du vanadium

L'enregistrement XANES au seuil K du vanadium (5465 eV) est un moyen d'accéder à des informations qualitatives sur la symétrie du site par l'étude d'éventuel préseuil caractéristique de la transition  $1s \rightarrow 3d$  mise en jeu. L'absorption de la matrice étant trop importante, nous avons dû travailler en fluorescence.

Dans le cas de notre étude, les spectres EXAFS sont perturbés par la présence de baryum au sein de ces phases. En effet, ce dernier présente un seuil  $L_{III}$  d'absorption à 5247 eV et son signal de fluorescence se superpose à celui du vanadium. Il induit un bruit important qui rend le signal EXAFS inexploitable. Seul le spectre XANES au seuil K du vanadium (5465 eV) a donc été enregistré.

Nous avons étudié les dérivés de type  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$  (orthorhombique),  $x=0,2$  (quadratique),  $x=0,3$  (cubique) et  $x=0,4$  (cubique). Les composés cristallisés de référence sont :  $Ba_3(VO_4)_2$  ( $V^V$ ) dans lequel l'environnement du vanadium est constitué de tétraèdres isolés,  $BiVO_4$  ( $V^V$ ) constitué de rangées de tétraèdres  $VO_4$ ,  $VOSO_4(V^{IV})$  où le vanadium possède un environnement octaédrique déformé.

### I.3.2. Seuils $L_I$ et $L_{III}$ du tungstène

Des enregistrements en transmission des spectres XANES au seuil  $L_I$  (12100 eV) et  $L_{III}$  (10207 eV) du tungstène ont été effectués sur les dérivés substitués au tungstène  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$  (orthorhombique),  $x=0,2$  (quadratique),  $x=0,3$  (cubique),  $x=2/3$  (cubique). Les références cristallisées  $BaWO_4$ ,  $WO_3$  et  $Bi_2WO_6$  dans lesquelles le tungstène présente respectivement un environnement tétraédrique, octaédrique régulier et octaédrique déformé ont aussi été enregistrées.

Le taux de substitution est faible dans le cas des dérivés que nous avons considérés (1 à 5% molaire), mais le signal est suffisant pour permettre d'obtenir des spectres en transmission de bonne qualité.

La spectroscopie XANES au seuil  $L_I$  du tungstène est un moyen d'accéder à des informations qualitatives sur la symétrie du site par l'étude d'éventuel préseuil caractéristique de la transition  $2s \rightarrow 5d$ .

### I.3.3. Seuil $L_I$ de l'indium

Dans les références (Uchimoto *et al.* [1, 2] et Yao *et al.* [3]), l'indium est étudié au seuil K. Cependant, d'autres études ont été menées au seuil L (Womes *et al.* [5]). La gamme énergétique du Synchrotron Elettra ne permettant pas d'atteindre l'énergie au seuil K, nous sommes donc intéressés au seuil  $L_I$ .

Des enregistrements des spectres XAFS au seuil  $L_I$  (4238eV) de l'indium ont été effectués sur les dérivés substitués au tungstène  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$  (orthorhombique),  $x=0,2$  (quadratique) et  $x=2/3$  (cubique) et sur les dérivés substitués au vanadium  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$  (orthorhombique) et  $x=0,3$  (cubique). Les références cristallisées considérées sont :  $Ba_2In_2O_5$  où l'indium est octaédrique et tétraédrique et  $In_2O_3$  où l'indium possède un environnement octaédrique irrégulier.

L'enregistrement XANES au seuil  $L_I$  du tungstène est un moyen d'accéder à des informations qualitatives sur la symétrie du site par l'étude d'un éventuel préseuil caractéristique de la transition  $2s \rightarrow 5d$ .

Les spectres XAFS au seuil  $L_I$  de l'indium (4238 eV) ont été enregistrés en transmission dans un système sous vide. En effet, l'énergie du seuil étant basse (X mous), l'absorption par l'air est trop importante.

Des spectres XANES ont donc été enregistrés au seuil de l'indium et de tous les substituants.

L'enregistrement des spectres EXAFS n'a été réalisé qu'aux seuils  $L_{III}$  du tungstène et  $L_I$  de l'indium.

## II. Traitement des données

Pour chaque série d'échantillons étudiés, le traitement des données doit être strictement identique, afin de pouvoir comparer les résultats. Les paramètres de traitement optimum pour chaque série de spectres ont donc été définis. Le logiciel *EXAFS 1998* mis au point sur Macintosh<sup>TM</sup> par A. Michalowicz *et al.* [6, 7] a été utilisé pour le traitement des données.

## *II.1. Le traitement du signal XANES*

La première étape du traitement consiste à « redresser » le spectre en soustrayant le fond continu avant le seuil d'absorption. Selon l'allure du spectre, le fond est modélisé par une droite (méthode des moindres carrés) ou par une fonction de type Victoreen ( $AE^{-3} + BE^{-4}$ ,  $E$  étant l'énergie des photons). Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une droite.

Les seuils d'absorption sont ensuite normalisés. Une normalisation absolue (l'écart entre la droite de préseuil et la décroissance après le signal EXAFS vaut alors 1) a été considérée.

La référence énergétique  $E_0$  au seuil des éléments considérés a été fixée au point d'inflexion dans la montée du seuil d'absorption.

## *II.2. Le traitement du signal EXAFS*

### *II.2.1. Extraction du signal EXAFS*

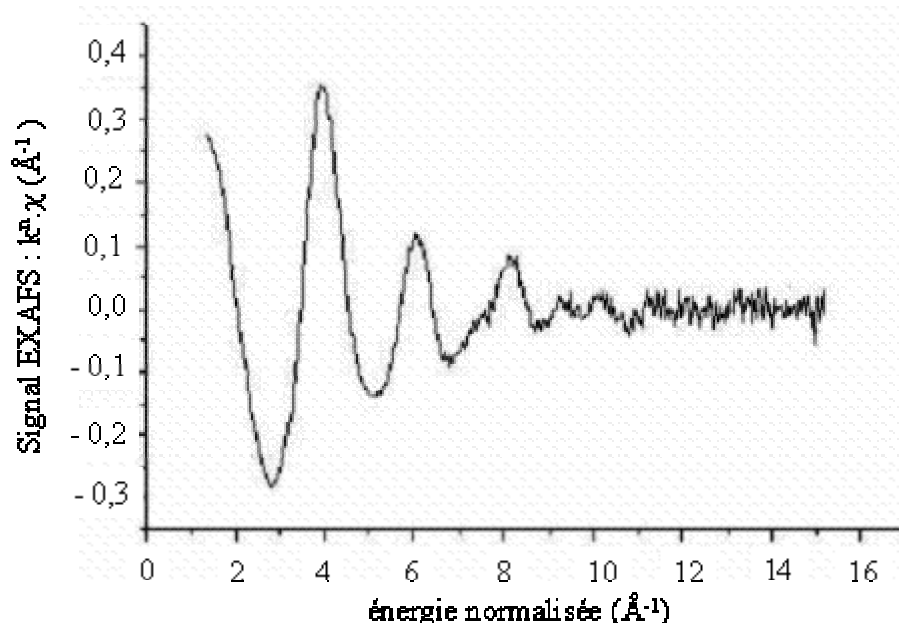
La première étape consiste en l'obtention du signal EXAFS proprement dit, c'est-à-dire l'absorption sans modulation. L'absorption expérimentale  $\mu$  est composée de l'absorption de l'échantillon avant le seuil,  $\mu_0$ , de l'absorption après le seuil,  $\mu_1$  et la contribution EXAFS,  $\chi$ .  $\mu_1$  correspond à l'absorption sans les oscillations ; il s'agit de la « ligne de base ».  $\mu_0$  correspond à l'absorption de l'échantillon sans le seuil d'absorption.

L'absorption parasite  $\mu_0$  est extrapolée en général à partir de la zone linéaire avant le seuil en appliquant une droite ou une loi de type Victoreen ( $A.E^{-3} + B.E^{-4}$  avec  $E$  énergie des photons) et en l'extrapolant à l'ensemble du spectre. Le spectre d'absorption atomique  $\mu_1$  correspond à l'absorption qu'aurait l'atome absorbeur sans les oscillations EXAFS. Il est modélisé par une courbe monotone passant au travers du spectre d'absorption modulé et peut être extrait par un polynôme de degré 2 à 6 entre deux bornes d'énergie situées au-delà du seuil. En général, les bornes éloignées l'une de l'autre sont choisies. La première est prise dans les premières oscillations EXAFS, voire même dans le seuil, et la seconde dans les derniers points du spectre. Le signal  $\mu_1$  peut aussi être extrait par lissage ou bien par un modèle d'ajustement plus complexe de type spline. Une fonction de type spline est constituée d'une série de points : une spline linéaire relie les points en ligne droite, une spline quadratique donne une interpolation du second degré et autorise quelques « cassures », une

spline cubique donne une interpolation du troisième degré (courbes sans cassure) nécessitant un nombre de points de contrôle plus important que le nombre de points « reliés ».

Le signal EXAFS  $\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)}$  est alors calculé. Ceci est équivalent à

l'extraction des oscillations EXAFS de la variation générale de l'absorption, normalisée à l'intensité du signal. Les modulations caractéristiques du signal EXAFS (*Figure IV-5*) sont alors extraites.



*Figure IV-5. Exemple de modulations EXAFS*

## II.2.2. Transformée de Fourier du signal EXAFS

La deuxième étape du traitement est le transfert dans l'espace des distances. Pour résumer, en soumettant le spectre EXAFS à une transformée de Fourier, une pseudo-distribution radiale autour de l'atome absorbant est obtenue : une courbe constituée de pics successifs correspondant à une couche d'atomes voisins situés à une distance donnée est obtenue. Un filtrage de Fourier, c'est-à-dire la simulation de la transformée inverse filtrée d'un pic sélectionné, permet d'isoler la contribution d'une couche au signal EXAFS.

L'application d'une transformée de Fourier à la fonction décrivant l'absorption  $\chi(k)$  (éq.1) permet donc d'obtenir un signal non corrigé en phase et amplitude s'exprimant en fonction de la distance atomique  $R$  (en Å) :

$$\phi_n(R) = \int_{k_1}^{k_2} \omega(k) \cdot k^n \cdot \chi(k) \cdot e^{-2ikr} \cdot dk$$

Le choix du paramètre  $n$  et de la fenêtre de travail  $[k_1 ; k_2]$  est très important. Ils permettent de sélectionner les zones à filtrer ou à considérer, en fonction du bruit présent et de l'importance de ces zones. Le choix d'un paramètre  $n$  élevé (de 1 à 3) renforce les hautes fréquences spatiales et compense ainsi l'atténuation du spectre. Une pondération en  $k^1$  amplifie le début du spectre, mais aussi la zone de diffusion multiple. Une pondération en  $k^2$  moyenne tout le signal. Une pondération en  $k^3$  amplifie la fin du spectre.

La fenêtre de Kaiser est définie par la relation suivante :

$$\omega(k) = \frac{I_0 \left[ \tau \sqrt{1 - \left( \frac{2k - k_2 - k_1}{k_2 - k_1} \right)^2} \right]}{I_0(\tau)}$$

avec  $I_0$  la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0,  
 $k_1$  et  $k_2$  les bornes de la fenêtre,  
 $\tau$  le paramètre d'amortissement.

La courbe résultante correspond à la répartition des sphères de coordinnence en fonction des distances  $R_j$  (*Figure IV-6*). Ces dernières distances  $r_j$  sont décalées par rapport aux distances interatomiques réelles car le phénomène de rétrodiffusion induit des déphasages.

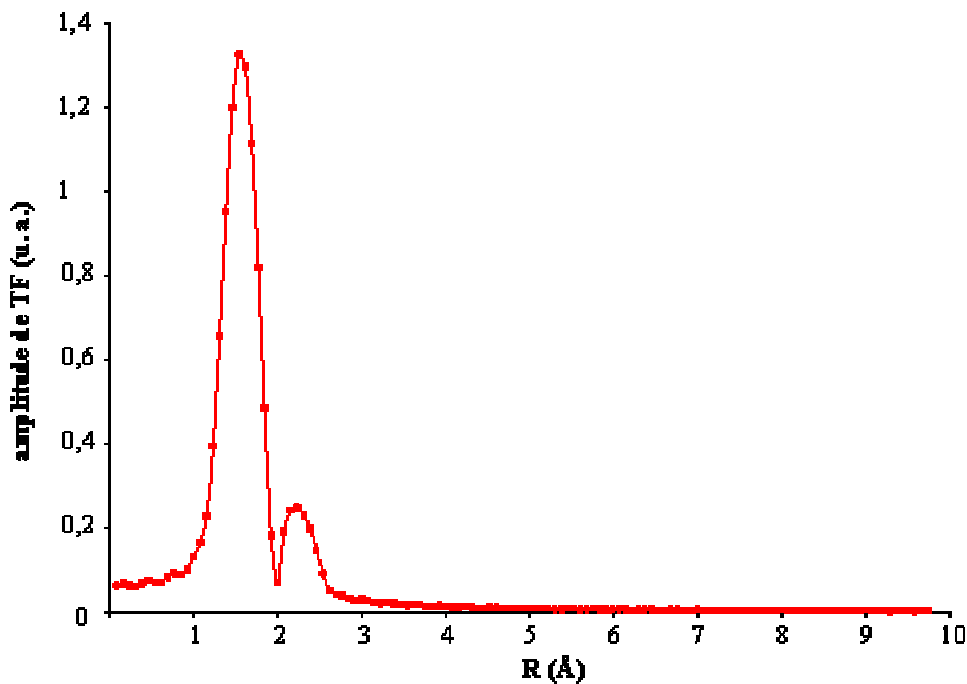


Figure IV-6. Répartition des sphères de voisins avec le rayon (« distances non corrigées »)

### II.2.3. Modélisation du signal EXAFS

Après l'extraction, un spectre de distances non corrigées est obtenu ; l'étape finale de traitement consiste alors à définir les valeurs réelles des distances  $r_j$ . Une correction en phase et amplitude s'avère donc nécessaire. Pour cela, la première étape consiste alors à extraire les phases et amplitudes de composés modèles cristallisés pour lesquels le nombre de voisins  $N_j$  et les distances  $r_j$  sont connus. Par injection de ces valeurs dans l'équation (éq. 1), il est alors possible d'extraire la phase  $\phi_j$  et l'amplitude  $|f_j(k)|$  de ces références.

La détermination des paramètres structuraux ( $N_j$ ,  $r_j$ ,  $\sigma_j$  en particulier) des échantillons enregistrés est basée sur cette même équation (éq.1), au sein de laquelle les amplitudes de rétrodiffusion  $|f_j(k)|$  et les déphasages  $\phi_j$  des références sont intégrées. La simulation du signal EXAFS à étudier est ensuite effectuée par ajustement des paramètres  $N$ ,  $r$ ,  $\sigma$  et  $E_0$ . Le logiciel de traitement et simulation *ROUND MIDNIGHT* a été utilisé avec des pas d'itération de  $N$ ,  $\sigma$ ,  $r$  et  $E$  de 0,005 ; 0,01 ; 0,1 et 0,1 respectivement. Afin de pouvoir mettre en évidence les tendances, l'affinement du nombre de voisins n'a pas été contraint.

Un exemple de modulation EXAFS expérimentale et simulée est reporté *Figure IV-7*.

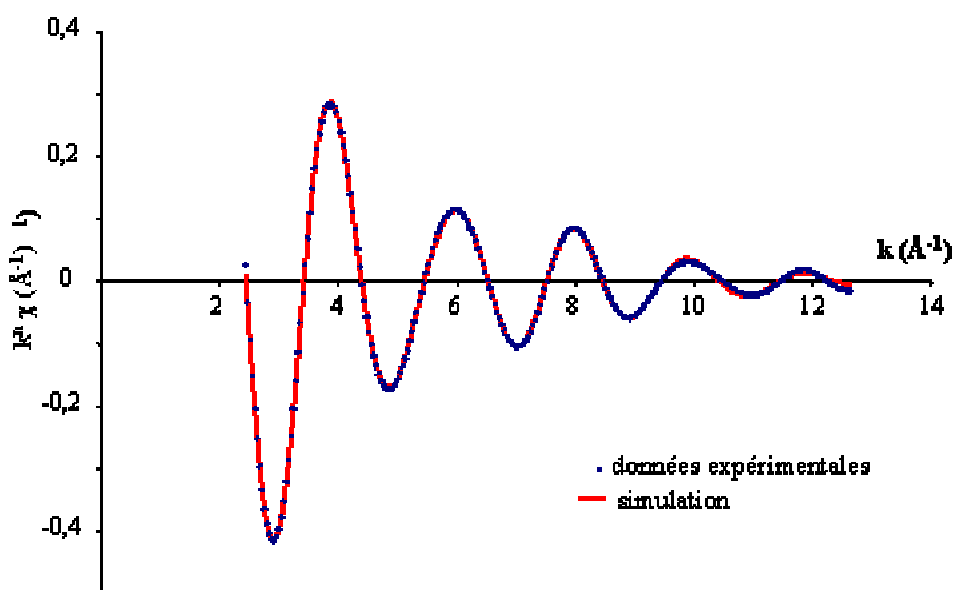


Figure IV-7. Exemple de modulations EXAFS expérimentales et simulées

#### II.2.4. Seuil $L_{III}$ du tungstène

Pour le seuil  $L_{III}$  du tungstène, le spectre ne présentant pas de courbure, un polynôme de degré 4 est suffisant pour décrire  $\mu_1$  et permettre l'extraction du signal. Le point d'ancrage est optimisé au point d'inflexion de la montée du seuil à 10242 eV.

Une fenêtre de Kaiser entre 2 et  $16,03 \text{ \AA}^{-1}$  avec un facteur d'amortissement  $\tau$  de 2,5 et une pondération en  $k^2$  a été considérée. La totalité du spectre est ici exploitée. Le signal présente en effet un bruit faible en fin de spectre, ce qui permet de prendre en compte les oscillations de faible amplitude en fin de spectre.

La présence d'un point aberrant (glinche) sur le signal pour une valeur d'énergie constante a imposé une correction systématique sur tous les spectres.

Le composé de référence considéré est  $\text{BaWO}_4$  où le tungstène est en environnement tétraédrique régulier avec une distance unique W-O de  $1,92 \text{ \AA}$ .

Afin de vérifier que les phases et amplitudes expérimentales extraites ne sont pas dépendantes de la symétrie tétraédrique, des affinements ont été effectués sur les composés  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  dont la structure cristallographique est connue et dans laquelle le tungstène possède un environnement octaédrique déformé. Les distances et les nombres de voisins calculés sont en accord avec les données cristallographiques. Les phases et amplitudes du composé de référence sont donc jugées valides pour nos composés.

### II.2.5. Seuil $L_I$ de l'indium

Pour l'extraction au seuil  $L_I$  de l'indium, des polynômes de différents degrés ont été testés, ainsi que divers points d'ancrage. Etant donnée la courbure du signal  $\mu(E)$  en fonction de  $E$ , une fonction de type spline 7 points a été retenue, après optimisation du point d'ancrage avec un polynôme de degré 5. Le point d'ancrage retenu a été placé au point d'inflexion de la montée du seuil, c'est-à-dire à 4238 eV.

Une fenêtre de Kaiser entre 2,39 et 12,70  $\text{\AA}^{-1}$  avec un facteur d'amortissement  $\tau$  de 2,5 et une pondération en  $k^2$  a été considérée. Les atomes localisés dans l'environnement direct de l'indium sont des atomes d'oxygène, dont l'amplitude de rétrodiffusion décroît rapidement. Leur contribution au signal EXAFS en fin de spectre est faible et complètement « noyée » dans le bruit. La fin du spectre a donc été exclue, cette zone présentant un bruit trop important.

Une correction systématique due à la présence d'un point aberrant sur le signal (défauts du cristal de silicium) a été effectuée sur tous les spectres.

La référence utilisée est  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Le site In(1), octaédrique, est entouré de six atomes d'oxygène dont deux à 2,4  $\text{\AA}$  et 4 à 2,13  $\text{\AA}$ . Le site In(2), tétraédrique, est entouré de quatre atomes d'oxygène à une distance de 1,97  $\text{\AA}$ . Les phases et amplitudes expérimentales sont obtenues en filtrant la première sphère à 2,05  $\text{\AA}$  (moyenne des distances courtes : 4 à 2,13  $\text{\AA}$  et 4 à 1,97  $\text{\AA}$ ). Un autre filtre sur la sphère à 2,40  $\text{\AA}$  a permis de déterminer les phases et amplitudes expérimentales pour la deuxième sphère. En utilisant les phases et amplitudes expérimentales, la démarche est la suivante : la première sphère est simulée (la zone d'étude étant considérée aux sommets des oscillations de battement internes). Le filtrage de la deuxième sphère (dans le cas de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ) est effectué en considérant les phases et amplitudes expérimentales des composés de référence et l'ajustement de profil de la première sphère. Après avoir été considérées séparément, les deux sphères sont ensuite considérées simultanément.



### III. Etude des substitutions

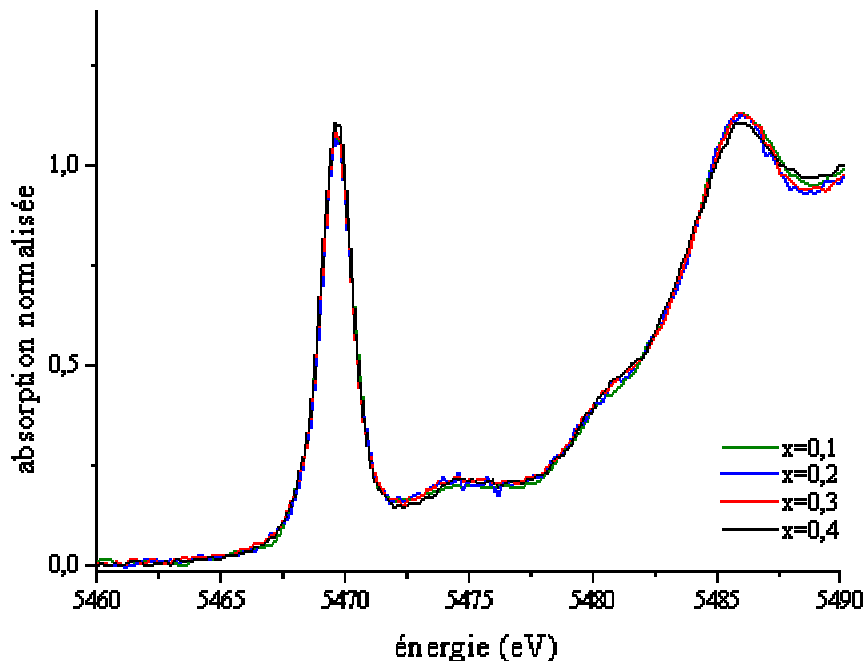
#### III.1. Cas des dérivés au vanadium

##### III.1.1. Données XANES

- au seuil K du vanadium :

Le signal XANES apporte tout d'abord des informations qualitatives sur la symétrie de l'environnement de l'atome absorbeur, basées sur l'existence ou non d'un préseuil avant le seuil d'absorption. D'après la théorie des groupes, l'existence d'un préseuil est liée à la non existence d'un centre de symétrie dans l'environnement de l'atome absorbeur. Moins la géométrie est symétrique, plus le préseuil est intense. Le préseuil d'intensité maximale est obtenu pour une symétrie tétraédrique.

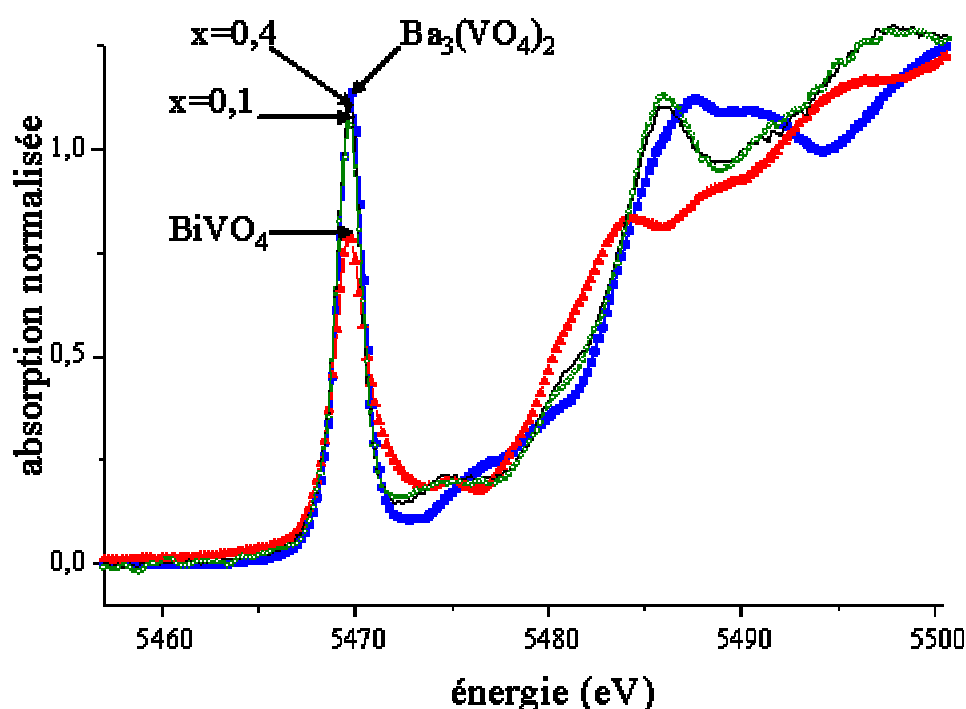
L'évolution du signal XANES au seuil K du vanadium pour les composés substitués au vanadium de type  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  possédant les taux de substitution suivants  $x=0,1$  (orthorhombique),  $x=0,2$  (quadratique),  $x=0,3$  (cubique),  $x=0,4$  (cubique) est reportée *Figure IV-8*.



*Figure IV-8. Evolution du signal XANES des dérivés de type  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$  (orthorhombique),  $x=0,2$  (quadratique),  $x=0,3$  (cubique),  $x=0,4$  (cubique)*

Les signaux correspondant à chaque taux de substitution sont quasiment indifférentiables et parfaitement superposables. Ils sont caractérisés par la présence d'un préseuil intense. Qualitativement, l'environnement du vanadium est donc tétraédrique.

La comparaison des compositions limites étudiées  $x=0,1$  et  $x=0,4$  avec les composés de référence confirme cette tendance. La comparaison avec les références  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  constituées respectivement de rangées de tétraèdres et de tétraèdres isolés révèle un bon accord au niveau du préseuil (*Figure IV-9*). L'intensité des préseuils des composés substitués est légèrement inférieure à celle de la référence  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  et largement au-dessus de  $\text{BiVO}_4$ . L'environnement du vanadium est donc très majoritairement tétraédrique.



*Figure IV-9. Comparaison des signaux XANES de  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{5+x}$  avec  $x=0,1$  (orthorhombique),  $x=0,4$  (cubique) et des références  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  constituées respectivement de rangées de tétraèdres et de tétraèdres isolés*

La position du préseuil sur les spectres XANES des composés est identique à celle des composés de référence  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ , où le vanadium est au degré d'oxydation 5. Le vanadium dans les composés substitués est donc présent au degré 5.

- au seuil  $L_I$  de l'indium :

Le signal XANES au seuil  $L_I$  de l'indium des composés substitués est similaire à celui de  $Ba_2In_2O_5$  (Figure IV-10). L'atome d'indium possède un environnement mixte octaédrique-tétraédrique.

L'intensité du seuil augmente avec le taux de substitution et se rapproche de celui de  $In_2O_3$  où les atomes d'indium sont en site octaédrique. Ceci est cohérent avec les résultats décrits précédemment indiquant un environnement tétraédrique du vanadium. En effet, l'environnement du vanadium étant tétraédrique, le nombre d'atomes d'indium possédant un environnement octaédrique doit donc augmenter, d'autant plus que la substitution partielle de l'indium par le vanadium implique l'introduction d'ions oxyde supplémentaires.

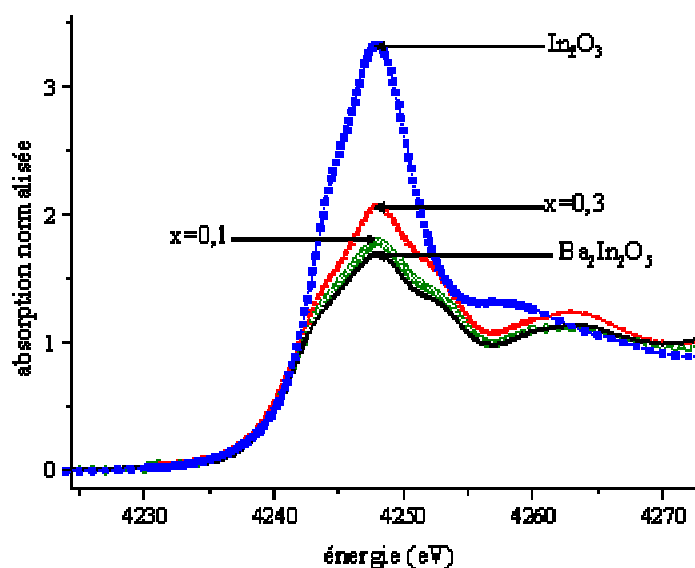


Figure IV-10. Comparaison des signaux XANES de  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$  (orthorhombique),  $x=0,3$  (cubique) et des références  $In_2O_3$  et  $Ba_2In_2O_5$  au sein desquels l'indium possède un environnement respectivement octaédrique irrégulier et octaédrique-tétraédrique.

### III.1.2. Données EXAFS au seuil $L_I$ de l'indium

L'évolution de l'amplitude de la transformée de Fourier avec la distance interatomique pour les composés de type  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$  et  $x=0,3$  est reportée Figure IV-11.

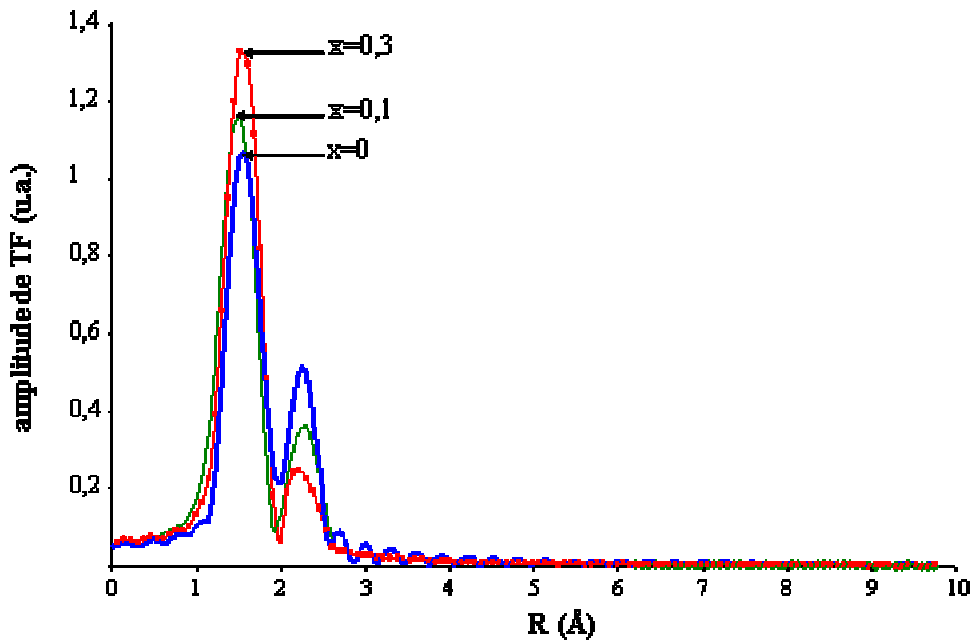


Figure IV-11. Résultats de la transformée de Fourier pour l'EXAFS au seuil  $L_1$  de l'indium dans le cas des composés de type  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$  et  $x=0,3$

Pour les deux composés, deux pics principaux sont visibles, la première sphère correspondant aux atomes d'oxygène les plus proches et la deuxième aux atomes d'oxygène les plus éloignés de l'atome d'indium. L'amplitude de la transformée de Fourier est plus importante pour le composé avec un taux de substitution  $x=0,3$  pour la première sphère. Le nombre de voisins à distance courte est donc plus important pour le composé  $x=0,3$ . La tendance est inversée pour la deuxième sphère de voisins. Les allures sont similaires à celle de  $Ba_2In_2O_5$ .

La Figure IV-12 présente les modulations EXAFS correspondant aux deux sphères dans le cas des deux composés décrits précédemment. Les paramètres structuraux déduits de la simulation ainsi que les facteurs de qualité de la simulation sont reportés Tableau IV-3.

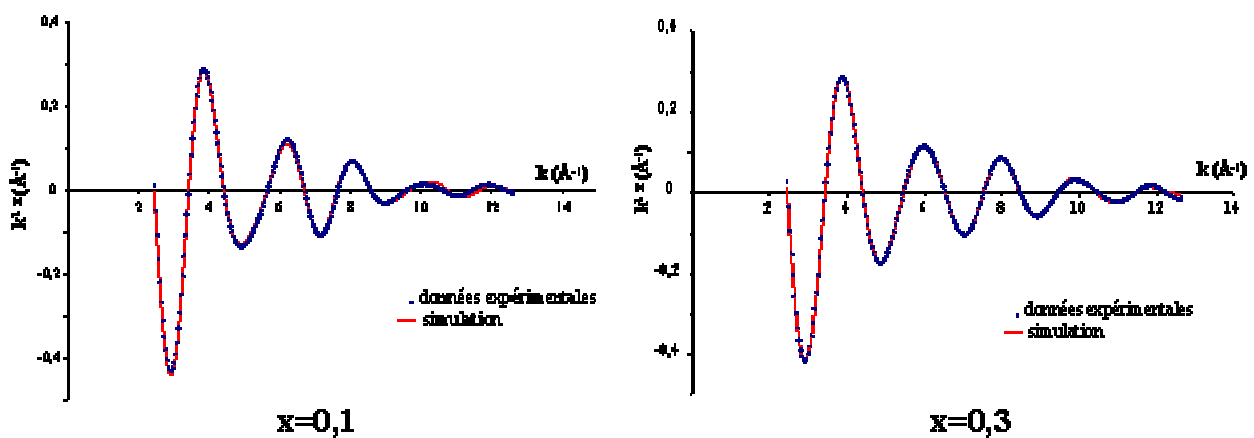


Figure IV-12. Modulations EXAFS incluant les deux sphères pour les composés substitués au vanadium avec  $x=0,1$  et  $x=0,3$

seuil	x	couche i	N <sub>i</sub>	σ <sub>i</sub>	R <sub>i</sub>	ΔE <sub>i</sub>	résidu
L <sub>I</sub> -In	0,1	1	5,2(1)	0,05(3)	2,0(1)	-2(2)	4,9.10 <sup>-3</sup>
		2	1,8(1)	0,09(5)	2,4(1)	2(1)	
L <sub>I</sub> -In	0,3	1	5,23(5)	0,03(1)	2,04(9)	-1(1)	1,6.10 <sup>-3</sup>
		2	1,5(1)	0,11(1)	2,3(1)	2(1)	

Tableau IV-3. Récapitulatif des résultats de la simulation pour les composés de taux de substitution  $x=0,1$  et  $x=0,3$

D'après l'allure des signaux (*Figure IV-12*), l'accord entre le signal expérimental et les données simulées est bon. Le résidu indique la corrélation entre les points expérimentaux et la simulation : plus sa valeur est faible, meilleure est la corrélation. La simulation a été réalisée à partir des phases et amplitudes extraites du composé de référence Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le facteur d'agitation thermique σ<sub>i</sub> (ou facteur de Debye-Weller) a donc une valeur relative. Il représente l'écart (ou le désordre) entre l'environnement de l'indium dans nos composés et celui de la référence. Classiquement, l'ordre de grandeur du désordre σ<sub>i</sub> est 0,05. Dans des composés très désorganisés comme les verres par exemple, il vaut 0,1. Dans le cas de notre étude, la valeur de désordre σ<sub>i</sub> associée à la sphère de premiers voisins reste classique. Par contre, les valeurs de σ<sub>i</sub> pour la deuxième sphère sont élevées. Elles indiquent un écart important pour cette deuxième sphère entre nos composés et la référence. Cependant, lors de la simulation, les valeurs de σ<sub>i</sub> élevées diminuent l'intensité du pic, cette tendance est souvent compensée par une augmentation artificielle du nombre de voisins. Ceci explique aussi la tendance à la majoration du nombre d'atomes d'oxygène de cette deuxième sphère donnant un nombre total d'atomes d'oxygène autour de l'atome d'indium voisin de 7. Aussi, lors de l'affinement, nous avons volontairement laissé libre le nombre de voisins (au lieu de le bloquer à 6) sachant que cette valeur élevée de σ<sub>i</sub> pouvait être porteuse d'information, puisqu'elle montre que l'environnement pour la deuxième sphère est beaucoup plus déformé dans les composés au vanadium que dans Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Quel que soit le taux de substitution, l'étude EXAFS au seuil L<sub>I</sub> de l'indium révèle que l'atome d'indium, dans les composés substitués, possède un environnement majoritairement plus octaédrique que dans Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La symétrie de la composition  $x=0,3$  est cubique à température ambiante. En fait, la symétrie cubique n'est qu'un effet de moyenne. La réalité de l'environnement de l'indium que ce soit pour les formes orthorhombique, quadratique ou cubique est vraisemblablement la

coexistence d'environnements octaédriques déformés, correspondant aux sites In(1) dans  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , dont le nombre diminue lorsque le taux de substitution augmente, suite à l'introduction du vanadium dans ce site. Cette diminution se caractérise par une diminution du nombre de voisins à 2,4 Å quand le taux de substitution augmente.

La diffraction des neutrons montre que le vanadium occupe les sites In(1) des couches octaédriques. Les résultats du XANES montrent que le vanadium présente un environnement tétraédrique. Ces résultats pourraient sembler contradictoires. En fait, la combinaison de la diffraction des neutrons, du XANES et de l'EXAFS permet d'affirmer que le vanadium occupe les sites In(1) et que leur environnement est tétraédrique. Cela implique l'introduction de lacunes d'oxygène dans les sites O(1) et O(2) et d'ions oxyde interstitiels dans les couches In(2)O. Dans ces dernières couches, l'indium présente deux environnements, tétraédrique et octaédrique. L'environnement octaédrique dans ces couches est plus symétrique que dans les couches In(1)O avec une distance In-O moyenne de 2 Å.

### *III.2. Cas des dérivés au tungstène*

#### III. 2.1. XANES et EXAFS au seuil du tungstène

- Seuil  $L_I$  du tungstène :

L'évolution du signal XANES au seuil  $L_I$  du tungstène pour les composés substitués de type  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$  avec les taux de substitution  $x=0,1$  (orthorhombique),  $x=0,2$  (quadratique),  $x=0,3$  (cubique),  $x=2/3$  (cubique) est reportée *Figure IV-13*. Toutes les compositions sont comparées aux composés de référence  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  où le tungstène possède un environnement tétraédrique, octaédrique régulier et octaédrique déformé, respectivement.

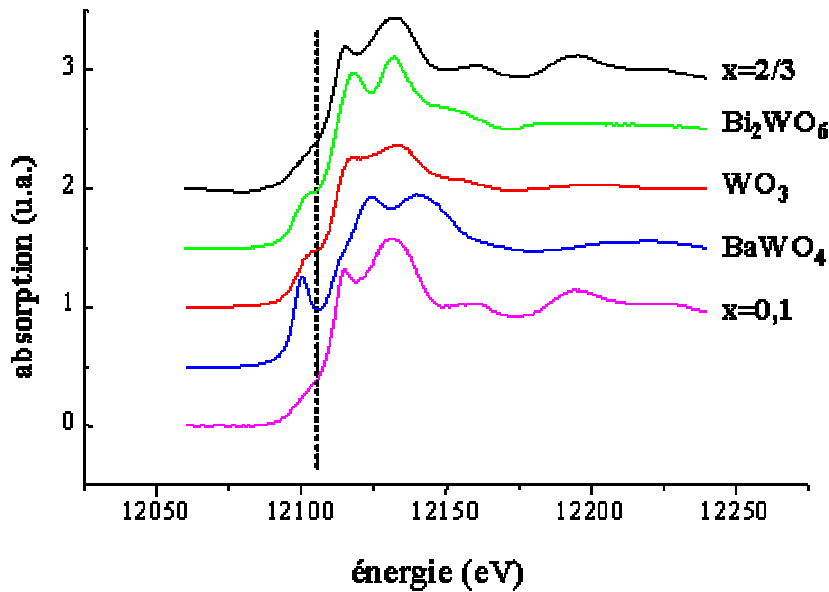


Figure IV-13. Evolution du signal XANES des dérivés de type  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$  (orthorhombique),  $x=2/3$  (cubique) et des références  $BaWO_4$ ,  $Bi_2WO_6$  et  $WO_3$  au sein desquelles le tungstène possède respectivement un environnement tétraédrique, octaédrique déformé et octaédrique régulier

Au seuil  $L_I$ ,  $BaWO_4$  présente un préseuil intense, lié à la transition  $2s \rightarrow 5d$  autorisée en symétrie tétraédrique. Le préseuil est moins intense pour  $WO_3$  et  $Bi_2WO_6$  car l'environnement est octaédrique. Le spectre présente juste un épaulement. Pour les composés substitués, le préseuil est encore moins intense. La symétrie du tungstène dans ces derniers est donc plus élevée que dans les références et on peut donc conclure que le tungstène possède un environnement octaédrique plus régulier que dans  $Bi_2WO_6$  et  $WO_3$ .

La position des préseuils sur les spectres XANES des composés substitués étant superposable à celle des composés de référence  $BaWO_4$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2WO_6$ , de degré d'oxydation 6, nous pouvons affirmer que le tungstène dans ces composés est au degré 6.

- Données EXAFS au seuil  $L_{III}$  du tungstène :

L'évolution de l'amplitude de la transformée de Fourier brute du signal EXAFS au seuil  $L_{III}$  du tungstène pour le composé  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,3$  est reportée *Figure IV-14*. Une unique sphère (W-O) est observée. La même évolution est mise évidence pour les autres compositions.

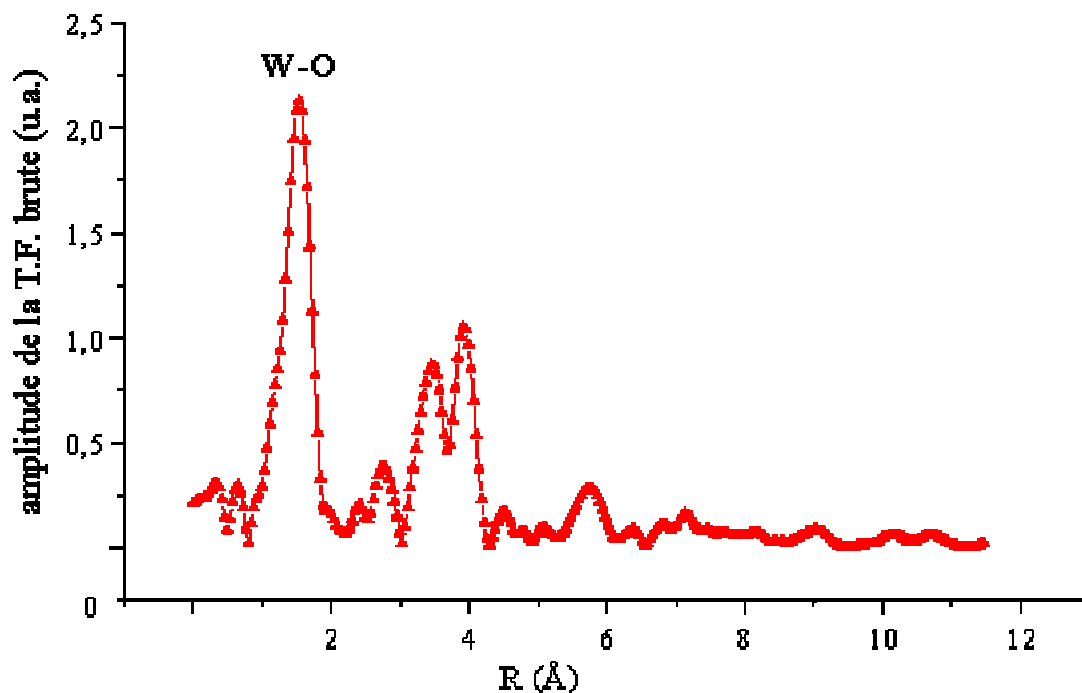


Figure IV-14. Transformée de Fourier brute du composé  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  de composition  $x=0,3$

L'évolution de l'amplitude de la transformée de Fourier (filtrée) du signal EXAFS au seuil  $L_{III}$  du tungstène avec la distance interatomique pour les composés de type  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$  ;  $x=0,2$  et  $x=0,3$  est reportée Figure IV-15.

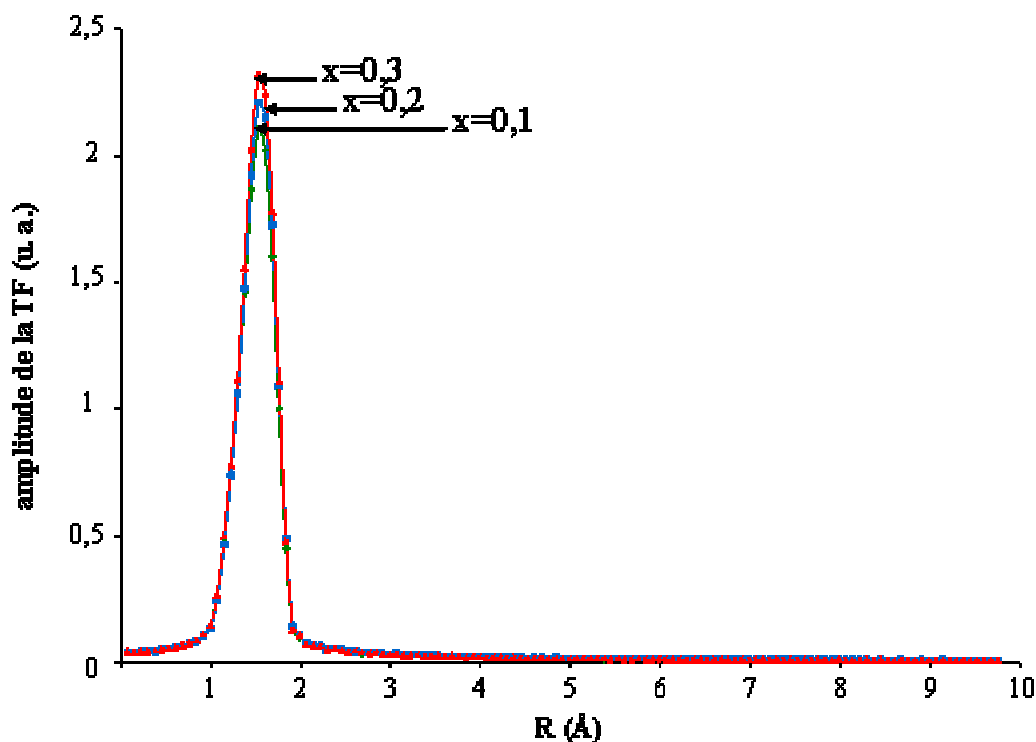


Figure IV-15. Résultats de l'EXAFS au seuil  $L_{III}$  du tungstène dans le cas des composés de type  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$  ;  $x=0,2$  et  $x=0,3$



Quel que soit le taux de substitution, une seule sphère de voisins autour de l'atome de tungstène est mise en évidence. L'écart entre les trois taux de substitution étudiés est très faible et correspond à l'erreur expérimentale.

La Figure IV-16 présente les modulations EXAFS pour cette sphère. Les paramètres structuraux déduits de la simulation ainsi que les facteurs de qualité de la simulation sont reportés Tableau IV-4.

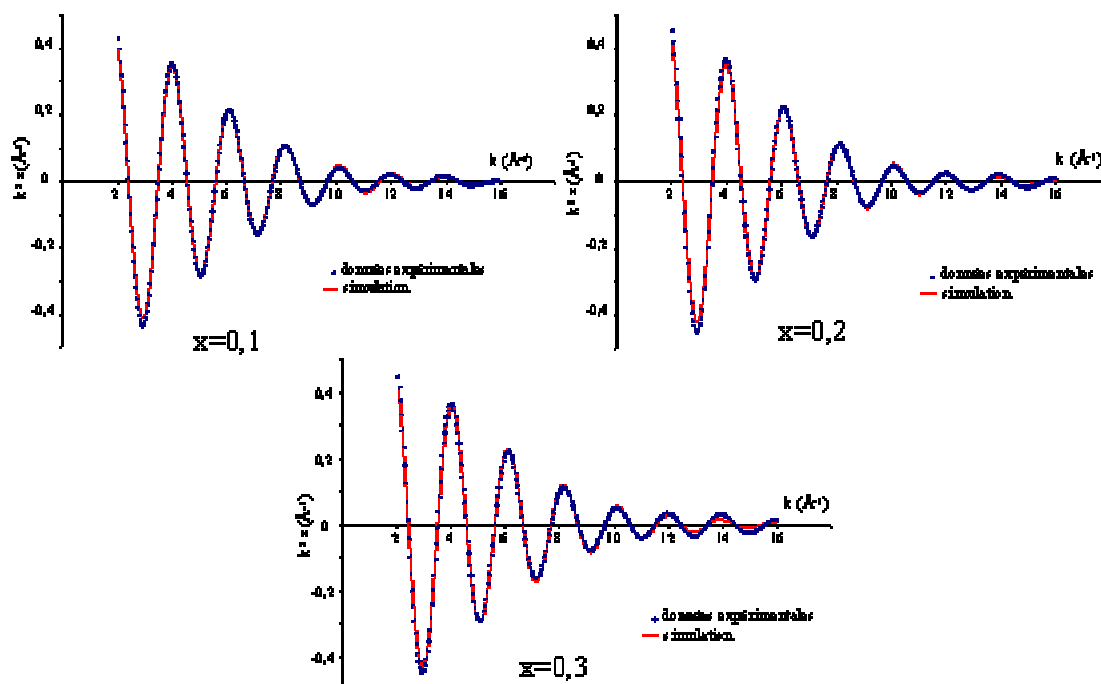


Figure IV-16. Modulations EXAFS de la première sphère pour les composés substitués au tungstène avec  $x=0,1$  ;  $x=0,2$  et  $x=0,3$

seuil	x	couche i	$N_i$	$\sigma_i$	$R_i$	$\Delta E_i$	résidu
L <sub>III</sub> -W	0,1	1	6,12(9)	0,051(9)	1,93(9)	-1(1)	$2,5 \cdot 10^{-3}$
L <sub>III</sub> -W	0,2	1	6,23(8)	0,047(8)	1,93(8)	0,1(8)	$3,8 \cdot 10^{-3}$
L <sub>III</sub> -W	0,3	1	6,4(5)	0,045(8)	1,93(8)	-2,7(8)	$6,4 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV-4. Récapitulatif des résultats de la simulation pour les composés substitués au tungstène de taux de substitution  $x=0,1$  ;  $x=0,2$  et  $x=0,3$

La décroissance des modulations EXAFS est régulière. Il n'y a pas de phénomène de battements. Quel que soit le taux de substitution, l'accord est bon entre les données expérimentales et les données simulées. Les résidus sont corrects.

La valeur  $\sigma_i$  est caractéristique de phases ordonnées. Les composés possédant les taux de substitution  $x=0,1$  ;  $x=0,2$  et  $x=0,3$  possèdent 6 voisins à 1,93 Å. Ces résultats sont en parfait accord avec les données XANES au seuil  $L_I$  du tungstène. L'environnement du tungstène est donc parfaitement octaédrique quel que soit le taux de substitution.

### III.2.2. XANES et EXAFS au seuil de l'indium

- seuil  $L_I$  de l'indium :

Des études XANES ont également été menées au seuil  $L_I$  de l'indium. Les spectres sont comparés à ceux des composés de référence  $Ba_2In_2O_5$  et  $In_2O_3$ , ce dernier étant constitué de couches d'octaèdres irréguliers. (Figure IV-17).

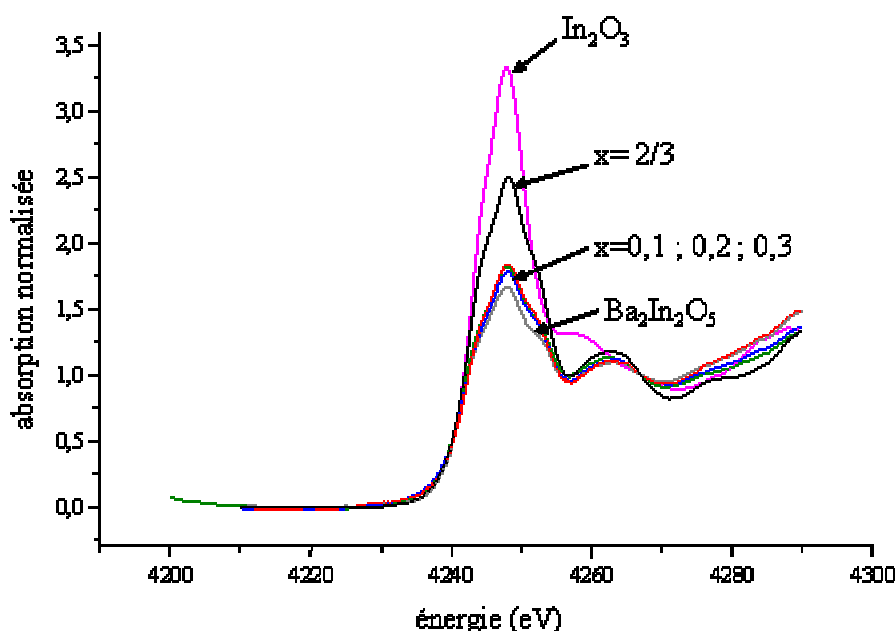


Figure IV-17. Evolution du signal XANES des dérivés de type  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+x}$  avec  $x=0,1$  (orthorhombique),  $x=0,2$  (quadratique),  $x=0,3$  (cubique),  $x=2/3$  (cubique) et des références  $Ba_2In_2O_5$  constitué de couches d'octaèdres et de tétraèdres et  $In_2O_3$  constitué de couches d'octaèdres irréguliers

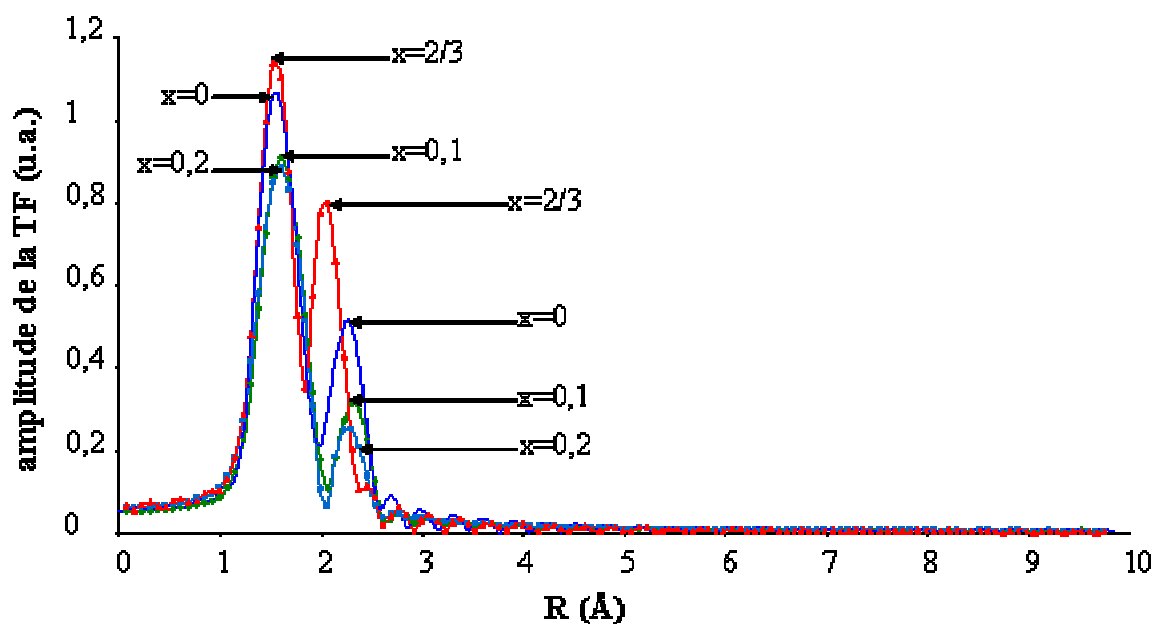
Pour les faibles taux de substitution ( $x=0,1$  à  $x=0,3$ ), l'allure du seuil d'absorption de l'indium est proche de celle observée pour  $Ba_2In_2O_5$ . Son environnement est donc équivalent à celui de  $Ba_2In_2O_5$ . Lorsque le taux de substitution augmente ( $x=2/3$ ), l'intensité du seuil augmente et se « rapproche » alors de la référence  $In_2O_3$ , constituée de couches d'octaèdres irréguliers. Pour les faibles taux de substitution ( $x=0,1$  à  $x=0,3$ ), lorsque le taux de substitution augmente, un remplissage des lacunes est à noter et l'environnement moyen de l'indium ne

change pas. Les atomes d'oxygène supplémentaires viennent se localiser dans les couches In(2)O, les sites octaédriques occupés par le tungstène dans les couches In(1)O étant compensés par l'apparition de site octaédrique dans les couches In(2)O pour l'indium.

Le remplissage des lacunes est très progressif jusqu'à l'occupation totale pour le composé correspondant à la pérovskite ( $x=2/3$ ) et donc à un environnement purement octaédrique autour de l'atome d'indium.

- Données EXAFS au seuil  $L_I$  de l'indium :

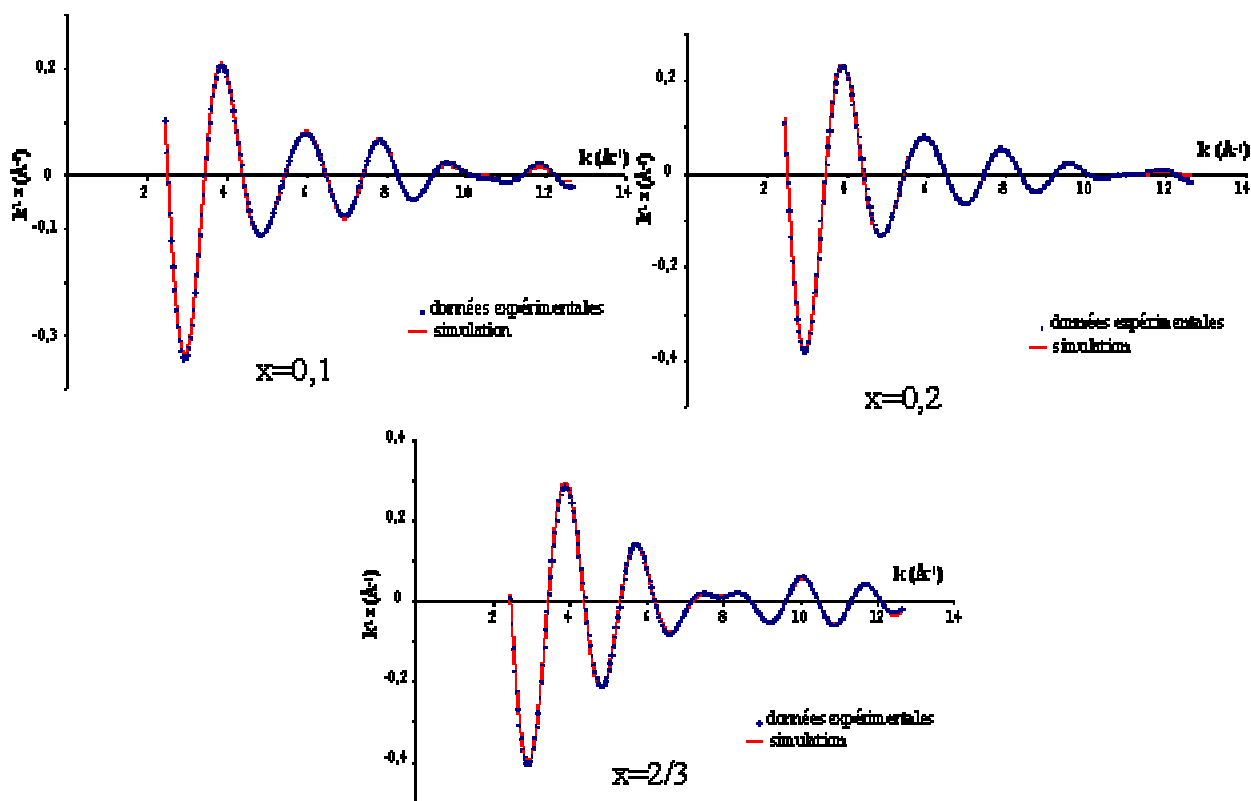
L'évolution de l'amplitude de la transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil  $L_I$  de l'indium avec la distance interatomique pour les composés de type  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$  ;  $x=0,2$  et  $x=2/3$  est reportée *Figure IV-18*.



*Figure IV-18. Résultats de la transformée de Fourier pour l'EXAFS au seuil  $L_{III}$  de l'indium dans le cas des composés de type  $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$  avec  $x=0,1$  ;  $x=0,2$  et  $x=2/3$*

Pour les composés lacunaires en oxygène ( $x=0,1$  et  $x=0,2$ ), deux sphères de voisins semblables sont mises en évidence. Les sphères sont plus rapprochées pour le composé correspondant à la pérovskite ( $x=2/3$ ).

La *Figure IV-19* présente les modulations EXAFS pour chaque composition. Les paramètres structuraux déduits de la simulation ainsi que les facteurs de qualité de la simulation sont reportés *Tableau IV-5*.



*Figure IV-19. Modulations EXAFS incluant les deux sphères pour les composés substitués au tungstène avec  $x=0,1$  ;  $x=0,2$  et  $x=2/3$*

seuil	x	couche i	$N_i$	$\sigma_i$	$R_i$	$\Delta E_i$	résidu
L <sub>I</sub> -In	0,1	1	4,62(8)	0,05(9)	2,1(2)	2(2)	$3,7 \cdot 10^{-3}$
		2	0,81(8)	0,035(2)	2,4(2)	2(2)	
L <sub>I</sub> -In	0,2	1	5,5(9)	0,086(9)	2,08(9)	2(1)	$2,6 \cdot 10^{-3}$
		2	0,82(4)	0,066(9)	2,34(9)	0,4(9)	
L <sub>I</sub> -In	2/3	1	4,1(1)	0,01(1)	2,06(1)	-1(1)	$2,3 \cdot 10^{-3}$
		2	1,7(1)	0,02(1)	2,15(1)	-5(1)	

*Tableau IV-5. Résultats de la simulation pour les composés substitués au tungstène de taux de substitution  $x=0,1$  ;  $x=0,2$  et  $x=2/3$*

L'accord entre les données expérimentales et le signal simulé est correct, une légère divergence est à noter pour les fortes valeurs d'énergie. Les résidus sont corrects. Le nombre de voisins est approximatif et doit être arrondi à des valeurs entières.

Les valeurs de désordre pour la composition  $x=2/3$  sont typiques des composés ordonnés et sont légèrement plus faibles que pour les autres compositions, ce qui est en accord avec la structure cristallographique de cette phase correspondant à une pérovskite non lacunaire.

Les composés de taux de substitution  $x=0,1$  et  $x=0,2$  possèdent 5 voisins à 2,1 Å et 1 voisin à 2,4 Å environ. L'environnement de l'indium est, dans ce cas, proche de l'environnement dans  $Ba_2In_2O_5$  avec en moyenne 4 voisins à 1,97 - 2,13 Å et 1 voisin à 2,4 Å. Malgré l'imprécision sur la valeur du nombre de voisins, nous remarquons que le nombre de voisins à 2,1 Å augmente de  $x=0,1$  à  $x=0,2$ . Cette augmentation s'accompagne d'un facteur de Debye Waller plus grand qui montre une déformation plus importante du site de l'indium par rapport à la référence  $Ba_2In_2O_5$  sur la sphère à 2,1 Å.

Pour la composition  $x=2/3$ , l'affinement conduit à 4 voisins à 2,05 Å et 2 voisins à 2,15 Å pour l'indium. Comme précédemment, la présence de deux types de liaisons pour une structure pérovskite cubique peut paraître contradictoire. La structure pérovskite, mise en évidence par diffraction X, correspond une fois de plus à la superposition de plusieurs environnements pour l'indium. Avec deux liaisons longues et quatre liaisons courtes, on pourrait conclure à un octaèdre déformé pour l'environnement de l'indium. Il s'agit plus probablement de la superposition de plusieurs types d'octaèdres avec en moyenne 1/3 de liaisons à 2,15 Å et 2/3 de liaisons à 2,05 Å. Le tungstène présente un environnement octaédrique régulier avec une distance W-O plus courte, de 1,93 Å. La composition  $x=2/3$  correspond à 1/3 d'atomes d'indium remplacé par du tungstène. Il est raisonnable de penser que les 1/3 de liaison In-O à 2,15 Å correspondent à des configurations In-O-W. Une analyse par diffraction électronique n'a pas révélé de surstructure ni de trainées de diffusion. Les atomes de tungstène en environnement octaédrique régulier se répartissent donc aléatoirement dans la structure, perturbant localement l'environnement de l'indium.

## IV. Conclusions

Le domaine en énergie du Synchrotron Elettra et le temps d'expérience limité ne nous ont permis de caractériser que deux solutions solides :  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{5+x}$  et  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ . Sonde locale, l'absorption des rayons X révèle un environnement local tétraédrique pour le vanadium et octaédrique pour le tungstène. Confrontés aux résultats obtenus par diffraction (Chapitre III), les mécanismes de substitution suivants peuvent être proposés pour ces solutions solides :

- Le vanadium substitue partiellement le site In(1) et son environnement est tétraédrique. La substitution implique donc l'introduction de lacunes d'oxygène dans les couches initialement non lacunaires et d'ions oxyde en sites interstitiels dans les couches lacunaires. L'environnement de l'indium dans ces composés devient majoritairement octaédrique par rapport à  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ .

- Le tungstène substitue partiellement le site In(1). Son environnement, contrairement au vanadium, est octaédrique. La substitution implique l'introduction d'atomes d'oxygène en site interstitiel dans les couches In(2)-O dans laquelle l'indium présente des environnements tétraédriques et octaédriques similaires à  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Lorsque le taux de substitution augmente, le nombre de lacunes diminue et l'environnement des atomes d'indium devient totalement octaédrique. Cependant, du fait de la présence de liaisons W-O plus courtes, les liaisons In-O deviennent plus longues localement au voisinage des atomes de tungstène.

N'ayant pas pu réaliser les expériences d'absorption pour les autres substituants, nous avons entrepris des calculs de défauts pour comprendre les mécanismes de substitution de l'indium et de diffusion de l'oxygène dans ces matériaux. Ces calculs font l'objet du Chapitre V.

## Références

1. Uchimoto, Y., M. Kinuhate, and T. Yao. *EXAFS Study of coordination structures of Gd-doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. in *International Conference Synchrotron Radiation in Materials Science SRMS-2*. 1998. Kobe, Japan: Japanese Journal of Applied Physics.
2. Uchimoto, Y., et al. *Crystal structure of metal cation-doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its oxide ion conductivity*. in *Electrochemical Society*. 1999.
3. Yao, T., et al., *Crystal structure of Ga-doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its oxide ion conductivity*. *Solid State Ionics*, 2000. **132**: p. 189-198.
4. Uchimoto, Y., et al., *EXAFS study of crystal structures of (Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> and their oxide ion conductivity*. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001. **8**: p. 857-859.
5. Womes, M., J.C. Jumas, and J. Olivier-Fourcade, *X-ray absorption spectra and conduction band structure of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*. *Solide State Communications*, 2004. **131**: p. 257-260.
6. Michalowicz, A. and V. Noinville, *EXAFS pour le MAC*. Société Française de Chimie. 1991, Paris. 102.
7. Michalowicz, A., *J. Phys. IV*, 1997. **C2**: p. 235.





## Chapitre V

### Modélisation atomique

Ce travail a été effectué en collaboration avec le groupe du Dr. M. S. Islam, Chemistry Division, SBMS, University of Surrey, Guildford, U.K.. Une bourse obtenue dans le cadre du programme OSSEP (Optimisation of Solid State Electrochemical Processes for Hydrocarbon Oxidation) de l'ESF (European Science Foundation) m'a permis d'être accueillie 2 mois dans l'équipe du Dr. M. S. Islam.

La modélisation atomique permet de fournir des informations à l'échelle atomique, en particulier l'étude de structures lacunaires et des mécanismes de transport de l'oxygène. Des résultats intéressants ont été obtenus pour une large série de conducteurs ioniques de type pérovskite [1-3]. Une étude de modélisation atomique a déjà été menée sur  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . En particulier, Dr. M. S. Islam et Dr. C. A. J. Fisher ont étudié les défauts intrinsèques et l'incorporation de protons [4]. Le travail présenté ici est une extension de cette étude.

Les techniques de simulation atomique ont été appliquées ici au composé de type brownmillerite  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  afin d'obtenir des informations sur les défauts et le transport au sein de ces phases. L'étude des mécanismes de substitution a été complétée en calculant les énergies correspondant à l'incorporation de substituant à la fois sur le site Ba et In (octaédrique ou tétraédrique). Les effets de l'association substituant-défauts sont aussi discutés. Une partie est consacrée aux chemins de migration privilégiés de l'oxygène au sein de ces phases.

#### I. Technique de simulation atomique

##### *I.1. Potentiels inter-atomiques et description d'un cristal parfait*

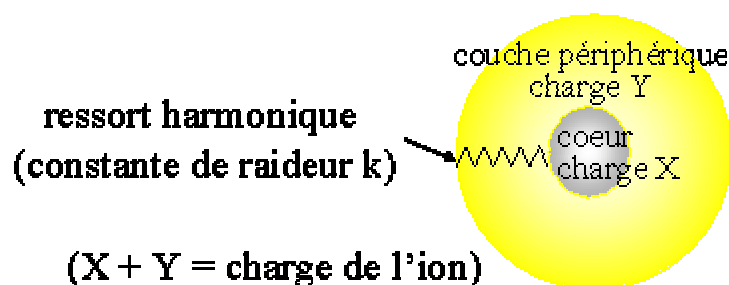
La description des structures, la détermination des énergies de défauts et des chemins de migration sont simulées en utilisant le code GULP [5], basé sur des procédures de minimisation d'énergie de réseau et pouvant s'appliquer aux matériaux ioniques ou semi-ioniques. La technique de simulation repose sur une procédure de minimisation d'énergie (méthode Newton Raphson) permettant de calculer les paramètres caractéristiques (informations structurales, constantes diélectriques et élastiques) par une méthode d'optimisation empirique par affinement par moindres carrés des données expérimentales.

Le calcul de l'énergie de réseau repose sur le modèle de Born des solides polaires, dans lequel les interactions entre les ions ponctuels sont traitées comme la somme de forces électrostatiques à longue distance (coulombiennes) et de forces à courte distance. Ces forces sont supposées être entre deux corps et fonction de la distance  $r_{ij}$  entre les ions. Le potentiel interatomique est de la forme :

$$\Phi_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij}/r_{ij}^6 \quad (\text{éq.1})$$

où,  $r_{ij}$ , est la distance entre les espèces d'ions  $i$  et  $j$  de charges respectives  $Z_i$  et  $Z_j$ ,  $e$ , la charge élémentaire et,  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  et  $C_{ij}$ , les paramètres définis pour décrire les interactions au sein de paires d'atomes. Le terme  $\frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}}$  correspond aux forces électrostatiques coulombiennes à longue distance entre les 2 ions  $i$  et  $j$ . Les termes à courte distance sont du type Buckingham. Ils permettent de modéliser les forces de répulsion dues au non recouvrement des nuages électroniques (terme de Born  $A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij})$ ) et les interactions entre les nuages électroniques (forces de dispersion de Van der Waals type London : terme  $- C_{ij}/r_{ij}^6$ ).

L'introduction de défauts chargés dans le réseau entraîne la polarisation des autres ions du réseau. La polarisabilité ionique, en particulier son effet sur la modification des recouvrements ioniques, doit donc être considérée dans le modèle. Le modèle utilisé pour décrire les effets de couplage entre les forces de répulsion à courte distance et la polarisabilité ionique est le « modèle en couches » (*Figure V-1*) développé par Dick et Overhauser [6].



*Figure V-1. Modèle en couches permettant de prendre en compte la polarisabilité ionique*

Il permet une description simple de tels effets et s'est avéré être efficace pour la description des propriétés diélectriques d'oxydes. Des charges formelles sont attribuées à tous les cations, ce qui permet une nette distinction entre des substitutions par des éléments

isovalents et aliovalents. Le modèle de Dick-Overhauser consiste à considérer chaque ion comme l'association d'un cœur de charge  $X$  et d'une couche périphérique de masse nulle et de charge  $Y$ , les deux domaines étant reliés par un ressort harmonique de constante de raideur  $k$ .  $X$  et  $Y$  sont choisis tels que leur somme soit égale à la charge de l'ion. La polarisabilité d'un ion est alors définie par :  $\alpha = \frac{Y^2}{k}$ . Pour de fortes valeurs de la constante de raideur  $k$ , la valeur de la polarisabilité  $\alpha$  est faible : il s'agit d'un atome rigide et peu polarisable. La couche périphérique représente les électrons de valence ; le cœur représente le noyau et les électrons de cœur. Ce modèle en couches permet aux électrons du noyau et à ceux de la couche périphérique de relaxer indépendamment durant la procédure de minimisation de l'énergie.

Pour effectuer des calculs de simulation, il faut d'abord déterminer les paramètres  $A$ ,  $\rho$  et  $C$  pour chaque interaction à courte distance entre les deux ions considérés et les paramètres  $k$  et  $Y$  de chaque ion. Au cours de la modélisation, des valeurs  $A$ ,  $\rho$ ,  $C$ ,  $k$  et  $Y$  obtenues pour des systèmes voisins du système étudié sont introduites et affinées par la suite.

Au cours de la procédure de minimisation, les positions atomiques (obtenues à partir de données structurales expérimentales) relaxent jusqu'à la formation d'une structure d'équilibre qui correspond à un minimum d'énergie : de nouvelles coordonnées atomiques (coordonnées des atomes relaxés) et de nouveaux paramètres de maille sont alors obtenus. La bonne adéquation entre les paramètres cristallographiques obtenus par simulation et les paramètres expérimentaux permet de valider le modèle de potentiels obtenu. Une fois les paramètres inter-atomiques déterminés, des calculs d'énergie de défaut peuvent être envisagés.

### *III.2. Calculs de défauts*

Une caractéristique importante des calculs de défauts est l'étude de la relaxation des atomes du réseau autour d'un défaut ponctuel, ce dernier pouvant être une espèce dopante ou un ion migrant. C'est un effet de longue portée provoquant généralement une perturbation extensive du réseau l'entourant. Le champ de relaxation est à longue distance puisque la perturbation engendrée par le défaut a une origine essentiellement coulombienne. La modélisation de tels effets est menée en utilisant l'approche de Mott-Littleton [7], qui partage le réseau cristallin en deux régions sphériques (*Figure V-2*).

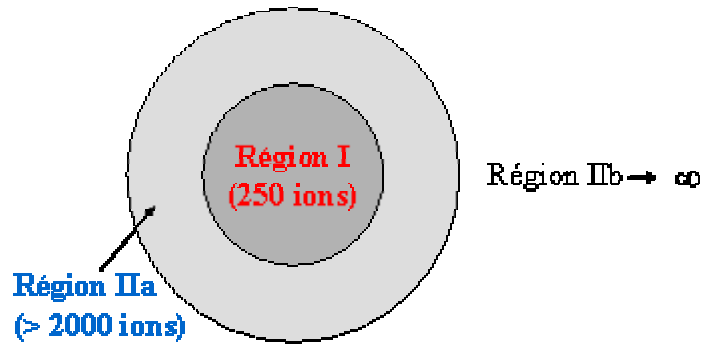


Figure V-2. Schéma de l'approche Mott-Littleton

Les ions de la région I, région centrale contenant environ 250 ions, entourent le défaut et relaxent explicitement par la procédure classique de minimisation d'énergie dans la mesure où les forces de défaut y sont importantes. La région IIa, région « interface » contenant plus de 2000 ions, constitue l'interface entre la région I et l'infini et les forces liées au défaut y sont très faibles. La région IIb, représentant le reste du cristal, est non affectée par le défaut et peut être traitée par des méthodes quasi-continues, méthodes plus approximatives [8] dans lesquelles on considère que la réponse à la charge du défaut est essentiellement diélectrique. Ainsi, la relaxation locale est effectivement modélisée et le cristal n'est pas uniquement considéré comme un réseau rigide à travers lequel les espèces ioniques diffusent.

Plusieurs types de défauts peuvent être traités : la substitution partielle d'un cation par un autre, la formation de lacunes d'oxygène, la formation d'atomes d'oxygène interstitiels, ... La différence entre les énergies réticulaires obtenues pour le système avec défaut et celui sans défaut permet de déterminer :

- l'énergie d'un atome interstitiel,
- l'énergie de solution, lorsque le dopant est un défaut,
- l'énergie de lacune (par exemple d'oxygène), c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir pour porter un ion  $O^{2-}$  du cristal parfait à l'infini.

L'étude de la migration des ions oxyde dans le matériau découle et est basée sur des calculs d'énergies de lacunes et d'interstitiels. La détermination des chemins de migration de l'oxygène et des énergies associées (schématisée *Figure V-3*) est obtenue en plaçant un ion oxyde selon une trajectoire donnée entre deux positions initiales d'atomes d'oxygène.

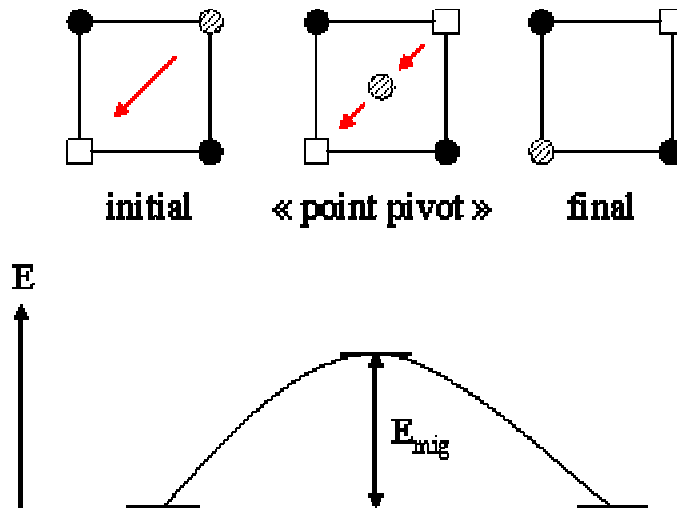


Figure V-3. Principe de l'étude de la migration des ions oxyde

L'énergie correspondant à deux lacunes d'oxygène et un oxygène interstitiel « migrant » placé à différentes positions est déterminée. D'après le profil énergétique, l'énergie du « point pivot », puis l'énergie de migration ( $E_{\text{mig}} = E_{\text{« point pivot »}} - E_{\text{lacune isolée}}$ ) correspondant au maximum énergétique à franchir pour que la migration soit possible sont déduites. A partir des coordonnées optimisées de l'atome d'oxygène interstitiel considéré, il est possible d'en déduire le chemin de migration privilégié des ions oxyde.

Pour plus de détails au sujet de ces techniques de calcul de simulation, le lecteur pourra se reporter à la référence [9].

## II. Modélisation de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

### II.1. Modélisation de la structure

Les potentiels inter-atomiques et les paramètres du modèle en couches utilisés pour  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  sont reportés dans les *Tableaux V-1* et *V-2*. Ces valeurs découlent des études antérieures [4, 9-20].

Interaction <sup>a</sup>	A (eV)	$\rho(\text{\AA})$	C (eV. $\text{\AA}^6$ )
Ba <sup>2+</sup> ...O <sup>2-</sup>	2096,8	0,3522	8
In <sup>3+</sup> ...O <sup>2-</sup>	1495,6	0,331	4,325
O <sup>2-</sup> ...O <sup>2-</sup>	22764,3	0,149	171,983

Tableau V-1. Potentiels inter-atomique "courte-distance" de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
<sup>a</sup> limite de potentiel = 15 Å

espèce	Y (e)	k (eV. $\text{\AA}^{-2}$ )
Ba <sup>2+</sup>	1,848	29,1
In <sup>3+</sup>	-6,1	1680
O <sup>2-</sup>	-2,24	42

Tableau V-2. Potentiels inter-atomiques "shell model" de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Comme nous l'avons vu au Chapitre I, la structure de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doit être décrite dans le groupe d'espace *Icmm* qui est en fait la superposition de deux modèles décrits dans les groupes d'espace *Pcmn* et *Ibm2*, les deux configurations étant probablement présentes. La technique de simulation atomique n'autorisant pas l'utilisation d'occupations partielles, la description de la forme orthorhombique dans le groupe d'espace *Icmm* est exclue. Dans un premier temps, des calculs préliminaires à partir des modèles décrits dans les deux sous groupes, *Pcmn* et *Ibm2*, ont donc été menés. Ils conduisent à des énergies de réseau identiques. Ce qui confirme l'équiprobabilité des deux configurations. Aussi, par la suite, nous avons retenu le modèle décrit dans le groupe d'espace *Pcmn*, en accord avec l'étude initiale de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [4].

Une énergie de réseau optimisée de -207,96 eV est obtenue pour Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les Tableaux V-3 et V-4 présentent les paramètres et coordonnées de la structure orthorhombique (décrite dans le groupe d'espace *Pcmn*) optimisée comparés aux données expérimentales obtenues après affinement des données de diffraction des neutrons (Chapitre III).

Paramètres de maille	exp.(Å)	calc.(Å)
a	6,0939 (7)	6,0823
b	16,742 (2)	16,3984
c	5,9583 (7)	5,9375

Tableau V-3. Comparaison entre les paramètres de maille expérimentaux et calculés

Coordonnées atomiques	Expérimentales*			Calculées		
	x	y	z	x	y	z
Ba	0,011	0,1102	0,5	0,0156	0,1071	0,4946
In(1)	0	0	0	0	0	0
In(2)	0,937	0,25	0,961	0,9302	0,25	0,9638
O(1)	0,25	0,9926	0,25	0,2497	0,9934	0,2499
O(2)	0,0504	0,1379	0	0,0385	0,1386	0,0092
O(3)	0,865	0,25	0,63	0,8335	0,25	0,6489

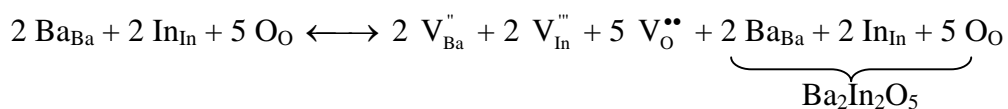
*Tableau V-4. Comparaison entre les coordonnées atomiques expérimentales et calculées.  
\* Les coordonnées expérimentales ont été retranscrites dans le groupe d'espace Pcmn afin de faciliter la comparaison.*

Les paramètres de maille et les coordonnées atomiques optimisées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales que nous avons obtenues par affinement des données de diffraction des neutrons.

## *II.2. Calculs de défauts*

Des calculs d'énergies de formation de lacune sur les différents sites oxygène et d'insertion d'ion oxyde ont été effectués. Dans ce dernier cas, l'atome interstitiel est placé dans les lacunes intrinsèques situées dans les couches de tétraèdres. Les résultats obtenus sont reportés *Tableau V-5*. La combinaison des énergies de lacunes et d'interstitiels permet de déduire les énergies de Schottky et de Frenkel relatives à ces défauts. Les équations à considérer sont les suivantes :

- Défauts de Schottky :



$$E_{\text{Schottky}} = E_{\text{réseau}} + 2 E(\text{V}_{\text{Ba}}'') + 2 E(\text{V}_{\text{In}}''') + 5 E(\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) \quad (\text{éq.2})$$

- Défauts de Frenkel :



Energie	eV	Type d'énergie	eV / défaut
lacune Ba	18,94	Schottky-O(1)	3,56
lacune In(1)	50,52	Schottky-O(2)	3,8
lacune In(2)	pas de convergence		
lacune O(1)	20,21	Frenkel-Ba	5,68
lacune O(2)	20,65	Frenkel-In	pas de convergence
lacune O(3)	pas de convergence	Frenkel-O(1)	0,91
		Frenkel-O(2)	1,13
interstitiel Ba	-7,59		
interstitiel In	pas de convergence		
interstitiel O	-18,38		

Tableau V-5. Energies calculées correspondant aux défauts atomiques

Les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec ceux de l'étude d'Islam *et al.* [4]. Comme nous nous intéresserons par la suite à la migration des ions oxyde dans le matériau, nous commenterons ici plus particulièrement les énergies de défaut des atomes d'oxygène. La plus basse énergie de lacune correspond à un atome d'oxygène dans la couche équatoriale des octaèdres (site O(1)). La formation de lacunes dans la couche de tétraèdres est non favorable. Le calcul ne converge pas pour le site O(3) situé dans le plan équatorial de la couche In(2)O<sub>6</sub>. Cela est en accord avec le fait que cette dernière est intrinsèquement lacunaire.

Le défaut de Frenkel le plus favorable correspond à une lacune placée dans la couche d'octaèdre In(1)O<sub>6</sub> avec un ion oxyde interstitiel dans une lacune intrinsèque de la couche de tétraèdres In(2)O<sub>4</sub>. L'énergie de défaut de Frenkel pour l'oxygène de 0,91 eV est en bon accord avec la valeur expérimentale de 0,91 eV que nous avons mesurée expérimentalement dans le domaine haute température de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ceci confirme la validité des modèles de potentiels utilisés dans ces calculs. La valeur faible de l'énergie de Frenkel suggère que la concentration de défauts dans la brownmillerite est significative. Les lacunes produites de cette façon expliquent la conductivité dans le domaine haute température observée expérimentalement. Une explication possible de l'augmentation de la conductivité vers 925°C



est liée à l'augmentation de la concentration en défauts de Frenkel pour atteindre une concentration critique de défauts à cette température. Les lacunes « ordonnées » sont alors « relâchées » et peuvent diffuser rapidement au sein du matériau dans les deux plans. Cependant, l'étude ici ne prend pas en compte les effets dynamiques, la situation peut donc être plus complexe [21].

### III. Mécanismes de migration de l'oxygène

La conductivité ionique dépend de la migration des ions oxyde à travers le réseau. Afin de déduire les chemins de migration privilégiés au sein de la structure, les énergies de migration sont estimées à partir des profils énergétiques en fonction de la position des ions oxyde selon un chemin entre deux sites adjacents. Ainsi, la configuration du point à mi-chemin entre les deux sites d'oxygène relaxés, appelé « point pivot » et correspondant à un maximum énergétique, peut être identifiée. Ces configurations contiennent un certain nombre de défauts ponctuels ; cela entraîne une perturbation à plus grande distance du réseau, et une plus large région sphérique d'étude de la relaxation du défaut (12-24 Å au lieu de 7,5-17 Å) doit être considérée.

La diffusion des ions oxyde dans  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  en dessous de la température de transition est possible grâce à la présence des défauts de Frenkel en oxygène. Dans la mesure où les lacunes en O(1) se sont avérées être les plus favorables d'un point de vue énergétique, deux chemins de diffusion des lacunes d'oxygène dans le plan équatorial des couches d'octaèdres sont envisageables. La migration d'oxygènes interstitiels peut aussi être envisagée dans les couches de tétraèdres. La *Figure V-4* reporte les profils énergétiques pour chaque configuration.

Les plus faibles barrières à la diffusion des ions oxyde sont obtenues pour la migration d'ions oxyde interstitiels dans les couches de tétraèdres selon les lacunes intrinsèques ( $E_a=1,08$  eV) et suivant la direction [001] dans le plan équatorial des couches d'octaèdres ( $E_a=1,09$ eV). Une plus grande barrière énergétique de 1,35 eV est obtenue pour la migration des lacunes d'oxygène dans le plan équatorial de la couche octaédrique selon la direction [100] (*Figure V-4*).

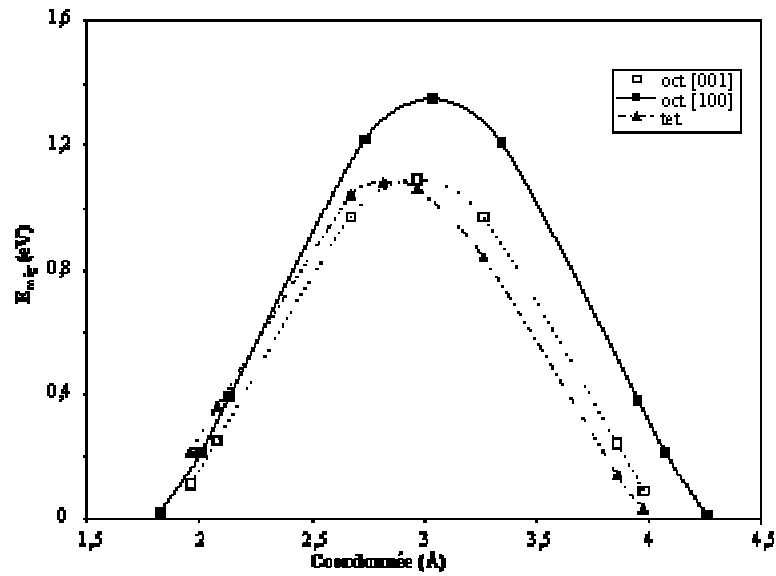


Figure V-4. Profils énergétiques correspondant à la migration de lacunes d'oxygène dans la couche octaédrique (selon les directions [100] et [001]) et à la migration d'ions oxydes interstitiels dans la couche tétraédrique

Une étude plus détaillée a été effectuée en calculant l'énergie correspondant à diverses positions de l'oxygène interstitiel selon les lacunes intrinsèques (couche tétraédrique In(2)). Elle révèle que le chemin de migration dans la couche de tétraèdres est non linéaire (Figure V-5).

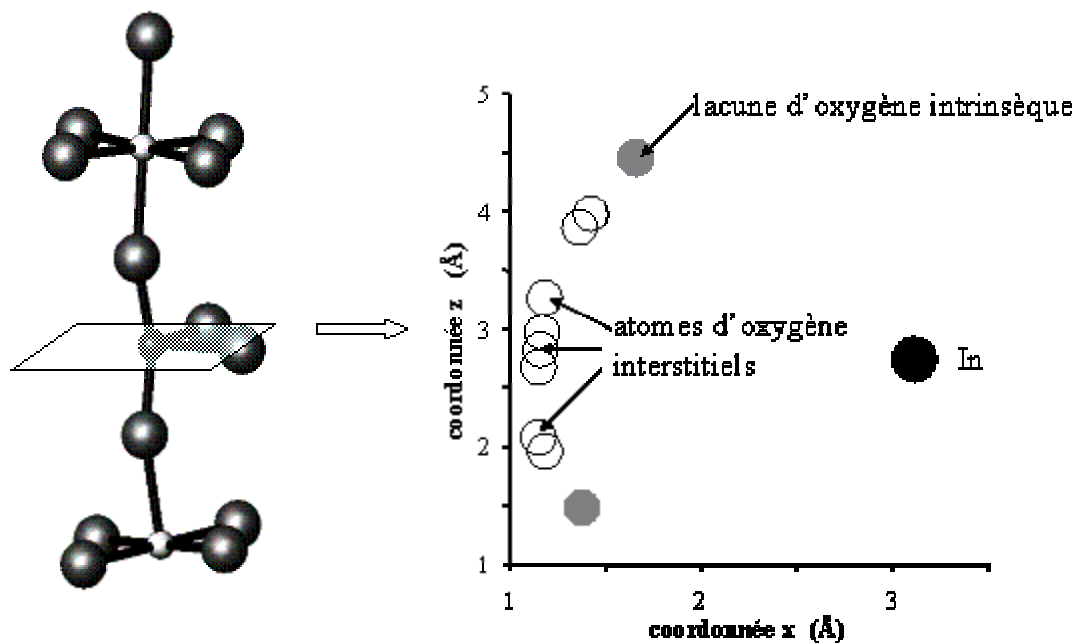


Figure V-5. Chemin de migration calculé correspondant à la migration d'un atome d'oxygène interstitiel dans la couche de tétraèdres

Dans la couche d'octaèdres, quelle que soit la direction, le chemin de diffusion des lacunes d'oxygène s'avère être linéaire dans les directions [001] et [100] (Figure V-6).

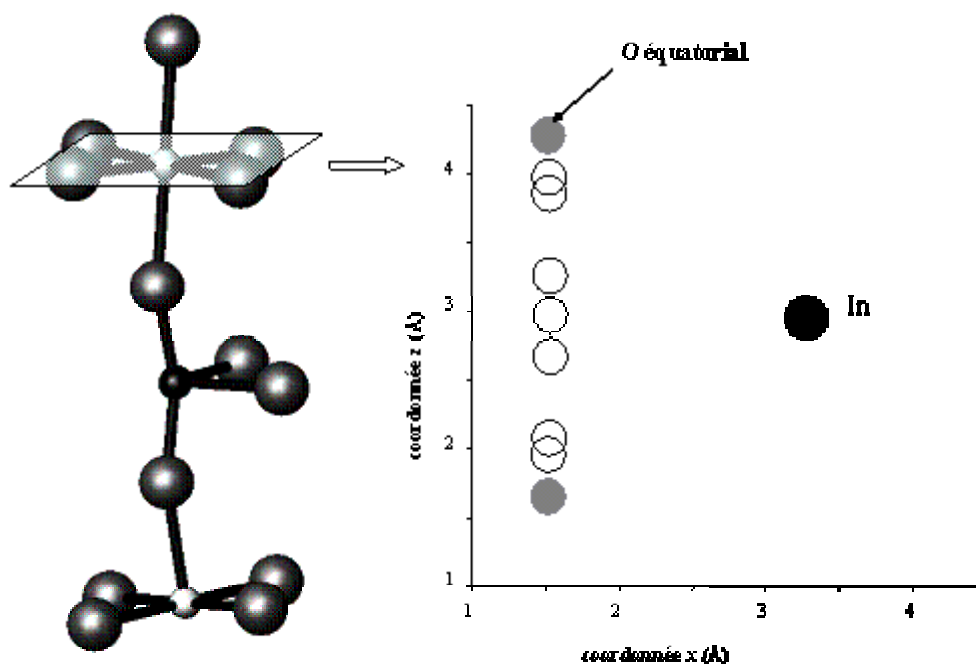


Figure V-6. Chemin de migration calculé correspondant à la migration d'un oxygène interstitiel dans la couche d'octaèdres selon la direction [001]

Au point pivot (à mi chemin entre les 2 sites d'oxygène relaxés), l'atome d'indium au centre de l'octaèdre, après relaxation, s'éloigne de l'ion oxyde diffusant de 0,2 Å.

Les valeurs des énergies d'activation sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de 0,8 - 1 eV obtenues pour  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  dans le domaine haute température. La migration des ions oxyde dans la couche octaédrique combinée à la migration dans la couche tétraédrique contribuent probablement au transport de l'oxygène.

L'étude de la migration des lacunes d'oxygène dans les couches de tétraèdres, et aussi entre les couches de tétraèdres et d'octaèdres ont été considérées. Mais les configurations examinées ne sont pas stables après relaxation. La migration de l'oxygène selon de tels chemins au sein de la brownmillerite semble donc être défavorable. Ceci est en accord avec l'instabilité de la structure lorsqu'une lacune est introduite dans les couches de tétraèdres (site O(3)).

#### IV. Description des formes haute température de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

De nombreux modèles structuraux (avec des occupations partielles ou totales des sites oxygène) ont été testés pour la description des formes quadratique et cubique de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Cependant, ces phases ne restent pas stables après la relaxation ou la différence entre la structure expérimentale et optimisée est trop importante, ce qui n'a pas permis d'effectuer des calculs supplémentaires.

Les formes quadratique et cubique sont des phases haute température de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . La description impossible de ces phases est probablement due au fait que les calculs sont effectués à 0K. Des calculs de dynamique moléculaire seraient plus appropriés à la description de ces phases.

#### V. Incorporation de substituants

Comme nous l'avons vu au Chapitre I, l'étude des données expérimentales concernant la substitution des composés de type  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  révèle que le type de site occupé n'est que peu souvent déterminé. Les seules données expérimentales disponibles dans la littérature concernent Cu, Ti, Ga et Gd. D'après des données de diffraction des rayons X, le Cu et le Ti sont susceptibles d'occuper le site In tétraédrique, In(2). Des études EXAFS ont révélé que le Ga substitue le site In tétraédrique In(2) et le Gd, le site octaédrique In(1).

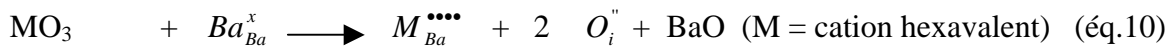
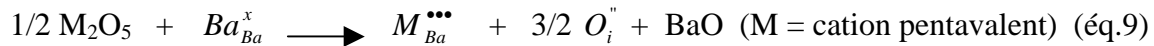
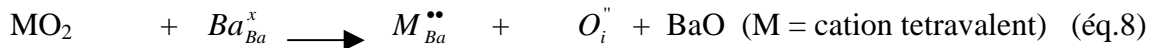
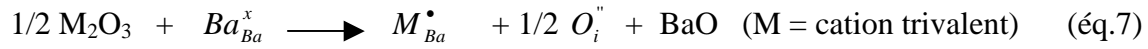
L'incorporation de substituants sur les sites Ba et In (tétraédrique ou octaédrique) est ici présentée.

##### *V.1. Principe*

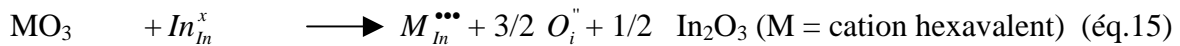
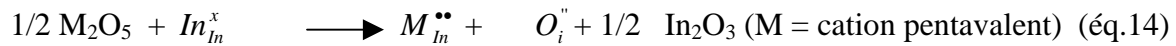
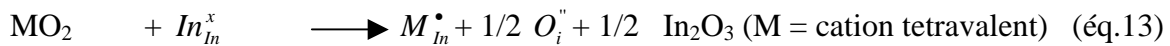
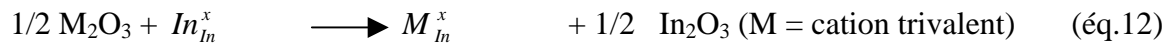
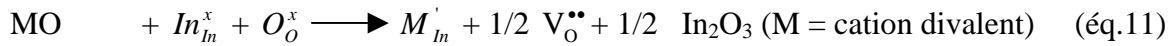
L'étude de l'incorporation de substituants est effectuée en considérant le substituant comme défaut sur un site donné (site Ba, site In octaédrique, site In tétraédrique). La modélisation de telles substitutions et la détermination des énergies associées permettent de prévoir si un mécanisme de substitution est énergétiquement favorable et donnent des informations sur les substituants potentiels et sur les sites de substitution les plus favorables. En utilisant la notation Kröger-Vink, les réactions de substitution (normalisées pour un

substituant) considérées sont les suivantes ( $O_i''$  représente un atome d'oxygène interstitiel,  $V_O^{**}$  une lacune d'oxygène) :

- substitution du site baryum :



- substitution du site indium:



Il est à noter qu'en fonction du degré d'oxydation du cation substituant par rapport au cation substitué, des défauts de compensation de charge, pouvant être des lacunes ou des atomes d'oxygène interstitiels, sont introduits. Les énergies de ces réactions, énergie de "solution", réaction de remplacement d'un atome du réseau par un substituant, sont déterminées en combinant les énergies de réseau des oxydes correspondant aux dopants testés (*Tableau V-6*) et les énergies de défaut associées :

$$E_{\text{sol}} (\text{éq. 6}) = E_{\text{réseau}} (BaO) - E(MO)$$

$$E_{\text{sol}} (\text{éq. 7}) = E_{\text{réseau}} (BaO) + 1/2 E(O_i'') + E(M_{Ba}^\bullet) - 1/2 E(M_2O_3)$$

$$E_{\text{sol}} (\text{éq. 8}) = E_{\text{réseau}} (BaO) + E(O_i'') + E(M_{Ba}^{**}) - E(MO_2)$$

$$E_{\text{sol}} (\text{éq. 9}) = E_{\text{réseau}} (BaO) + 3/2 E(O_i'') + E(M_{Ba}^{***}) - 1/2 E(M_2O_5)$$

$$E_{\text{sol}} (\text{éq. 10}) = E_{\text{réseau}} (BaO) + 2 E(O_i'') + E(M_{Ba}^{****}) - E(MO_3)$$

$$E_{\text{sol}} (\text{éq. 11}) = 1/2 E_{\text{réseau}} (In_2O_3) + 1/2 E(V_O^{**}) - E(MO)$$

$$E_{\text{sol}} (\text{éq. 12}) = 1/2 E_{\text{réseau}} (In_2O_3) - 1/2 E(M_2O_3)$$

$$E_{\text{sol}} (\text{éq. 13}) = 1/2 E_{\text{réseau}} (In_2O_3) + 1/2 E(O_i'') + E(M_{In}^\bullet) - E(MO_2)$$

$$E_{\text{sol}} (\text{éq. 14}) = 1/2 E_{\text{réseau}} (In_2O_3) + E(O_i'') + E(M_{In}^{**}) - 1/2 E(M_2O_5)$$

$$E_{\text{sol}} (\text{éq. 15}) = 1/2 E_{\text{réseau}} (\text{In}_2\text{O}_3) + 3/2 E(O_i^{\bullet}) + E(M_{\text{In}}^{\bullet\bullet\bullet}) - E(\text{MO}_3)$$

Les énergies de solution permettent de prévoir si un mécanisme de substitution est énergétiquement favorable. Plus l'énergie de solution est négative, plus la substitution est favorable.

oxydes	énergie de réseau U <sub>L</sub> (eV)
BaO	-31,94 [4]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-146,53 [4]
MgO	-41,29 [11]
CaO	-35,95 [11]
NiO	-41,58 [11]
PbO	-34,69 [13]
SrO	-33,42 [11]
CuO	-43,79 [12]
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-129,22 [14]
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-132,16 [14]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-129,06 [10]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-161,58 [10]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-139,39 [13]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-134,74 [14]
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-136,76 [14]
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-144,47 [14]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-160,5 [11]
TiO <sub>2</sub>	-112,45 [15]
CeO <sub>2</sub>	-105,66 [16]
ZrO <sub>2</sub>	-109,76 [16, 17]
SnO <sub>2</sub>	-110,68 [14]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-317,51 [20]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-322 [19]
MoO <sub>3</sub>	-212,67 [22]
WO <sub>3</sub>	-212,67 [13]

Tableau V-6. Energies de réseau des oxydes correspondant aux substituants testés

## V.2. Résultats

Les potentiels inter-atomiques utilisés pour les ions substituants sont ceux correspondant aux oxydes métalliques (*Tableaux V-7 et IV-8*).

Interaction <sup>a</sup>	A (eV)	$\rho(\text{\AA})$	C (eV. $\text{\AA}^6$ )
Ca <sup>2+</sup> ...O <sup>2-</sup> [11]	1228,9	0,3372	0
Mg <sup>2+</sup> ...O <sup>2-</sup> [11]	821,6	0,3242	0
Ni <sup>2+</sup> ...O <sup>2-</sup> [11]	683,5	0,3332	0
Si <sup>2+</sup> ...O <sup>2-</sup> [11]	1400	0,35	0
Cu <sup>2+</sup> ...O <sup>2-</sup> [12]	3799,3	0,2427	0
Pb <sup>2+</sup> ...O <sup>2-</sup> [13]	72276,42	0,2223	0
Pb <sup>2+</sup> ...Pb <sup>2+</sup> [13]	24,98	0,3284	0
Nd <sup>3+</sup> ...O <sup>2-</sup> [14]	1379,9	0,3601	0
Gd <sup>3+</sup> ...O <sup>2-</sup> [14]	1336,8	0,3551	0
La <sup>3+</sup> ...O <sup>2-</sup> [10]	1545,21	0,359	0
Ga <sup>3+</sup> ...O <sup>2-</sup> [10]	2901,12	0,2742	0
Bi <sup>3+</sup> ...O <sup>2-</sup> [13]	49529,35	0,2223	0
Y <sup>3+</sup> ...O <sup>2-</sup> [14]	1345,1	0,3491	0
Yb <sup>3+</sup> ...O <sup>2-</sup> [14]	1309,6	0,3462	0
Sc <sup>3+</sup> ...O <sup>2-</sup> [14]	1299,4	0,3312	0
Al <sup>3+</sup> ...O <sup>2-</sup> [11]	1114,9	0,3118	0
Ti <sup>4+</sup> ...O <sup>2-</sup> [15]	877,2	0,38096	9
Ce <sup>4+</sup> ...O <sup>2-</sup> [16]	1986,83	0,3511	20,4
Zr <sup>4+</sup> ...O <sup>2-</sup> [16, 17]	985,869	0,376	0
Sn <sup>4+</sup> ...O <sup>2-</sup> [14]	1056,8	0,3683	0
Ta <sup>5+</sup> ...O <sup>2-</sup> [20]	1315,57	0,36905	0
Nb <sup>5+</sup> ...O <sup>2-</sup> [19]	1796,3	0,34598	0
Mo <sup>6+</sup> ...O <sup>2-</sup> [22]	767,43	0,4386	0
W <sup>6+</sup> ...O <sup>2-</sup> [13]	767,43	0,4386	0

*Tableau V-7. Potentiels inter-atomiques “courte-distance” des substituants étudiés*  
<sup>a</sup> limite de potentiel = 15 Å

espèce	Y (e)	k (eV.Å <sup>-2</sup> )
Ca <sup>2+</sup> [11]	1,26	34
Mg <sup>2+</sup> [11]	2	99999
Ni <sup>2+</sup> [11]	2	8,77
Sr <sup>2+</sup> [11]	1,33	21,53
Cu <sup>2+</sup> [12]	2	99999
Pb <sup>2+</sup> [13]	-4	172,7
Nd <sup>3+</sup> [14]	3	99999
Gd <sup>3+</sup> [14]	3	99999
La <sup>2+</sup> [10]	-0,25	145
Ga <sup>3+</sup> [10]	3	99999
Bi <sup>2+</sup> [13]	-5,51	359,55
Y <sup>3+</sup> [14]	3	99999
Yb <sup>3+</sup> [14]	3	99999
Sc <sup>3+</sup> [14]	3	99999
Al <sup>3+</sup> [11]	3	99999
Ti <sup>4+</sup> [15]	-35,86	95
Ce <sup>4+</sup> [16]	7,7	291,75
Zr <sup>4+</sup> [16, 17]	1,35	169,617
Sn <sup>4+</sup> [14]	1,58	2037,8
Ta <sup>5+</sup> [20]	-4,596	5916,77
Nb <sup>5+</sup> [19]	-4,497	1358,58
Mo <sup>6+</sup> [22]	5,89	7,69
W <sup>6+</sup> [13]	5,89	7,69

Tableau V-8. Potentiels inter-atomiques “shell model” des substituants étudiés

L’atome de vanadium est très difficile à modéliser et il n’existe pas de paramètres A,  $\rho$ , C, Y, k permettant de décrire correctement cet atome. Nous n’avons donc pas mené d’étude sur ce substituant.

Dans les calculs, un ion substituant est inséré dans la structure. Les énergies de « solution » correspondant à l’incorporation d’une large gamme de substituants sur le site baryum et sur le site indium (à la fois dans les couches octaédriques ou tétraédriques) sont



représentées en fonction du rayon ionique des dopants aux *Figures V-7, V-8 et V-9*. Les calculs ne convergeant pas traduisent une impossibilité de substitution et ne sont donc pas représentés sur les diagrammes. Les rayons ioniques d'éléments en coordination 6 d'après Shannon *et al.* [23] sont utilisés dans ces figures, dans la mesure où les données d'éléments en coordination 4 ou 12 ne sont pas disponibles pour tous les éléments considérés, le but étant de déceler des tendances énergétiques entre les différents types de substitutions.

Dans le cas des cations divalents (*Figure V-7*), des énergies de « solution » positives sont obtenues pour Ni et Mg quel que soit le site de substitution ; ce qui indique que ces substituants ne peuvent pas être incorporés dans la structure. Nous avons préparé des phases substituées au nickel de composition  $x=0,1$ . L'affinement des données de diffraction des rayons X révèle pourtant que le nickel substitue préférentiellement le site tétraédrique In(2). La substitution est envisageable dans la mesure où l'énergie de solution est proche de zéro.

Les calculs confirment la substitution partielle de In par Cu sur le site tétraédrique [24] et du Ba par Ca, Sr [25-28] et Pb [29]. D'après ces calculs, le calcium Ca pourrait également occuper le site indium In tétraédrique, mais la substitution est tout juste favorable.

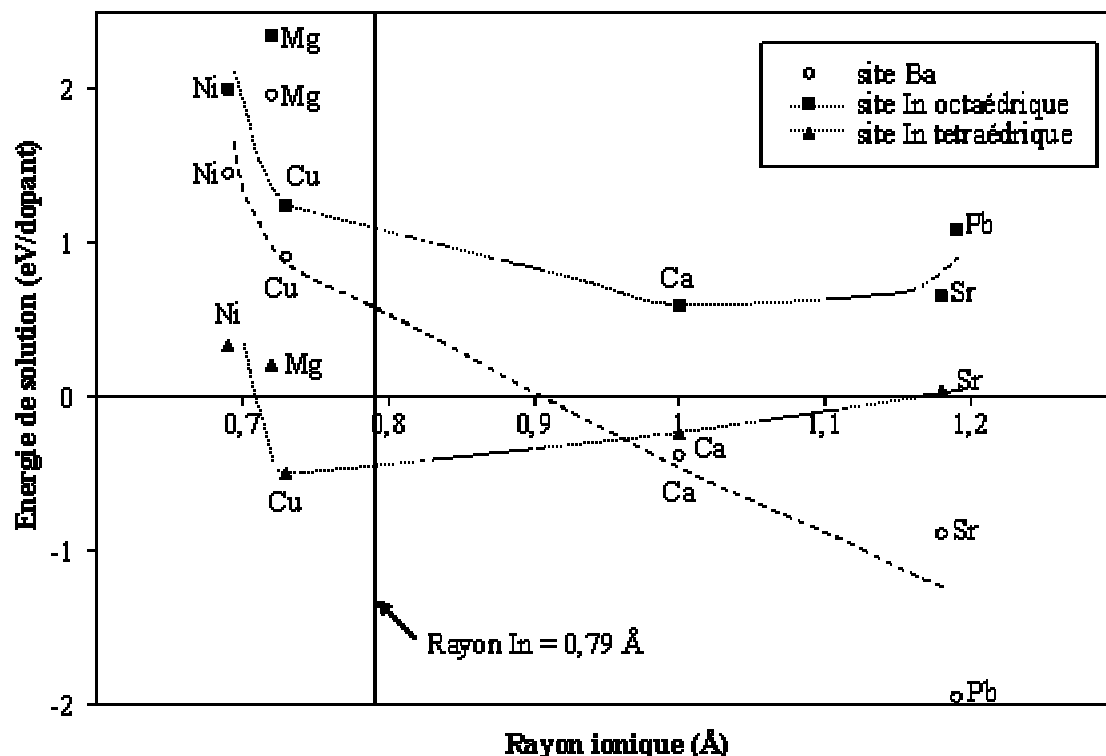


Figure V-7. Représentation des énergies de solution en fonction du rayon ionique dans le cas de substituants divalents sur les sites Ba et In dans  $Ba_2In_2O_5$

Les énergies d'incorporations calculées prévoient aussi que les cations trivalents (*Figure V-8*) (e.g. Ga, Sc), plus petits que l'indium (rayon ionique 0,79 Å) sont légèrement plus favorables sur le site indium tétraédrique, alors que des cations plus gros (e.g. Yb, Y, Gd) préfèrent le site indium octaédrique. Ceci est en accord avec les études par EXAFS et XANES sur des composés dopés au gallium et au gadolinium menées par Uchimoto *et al.* [30-32]. Ils ont montré que le gallium est situé dans les couches de tétraèdres In(2) [30, 31], alors que le gadolinium préfère les couches d'octaèdres In(1) [32].

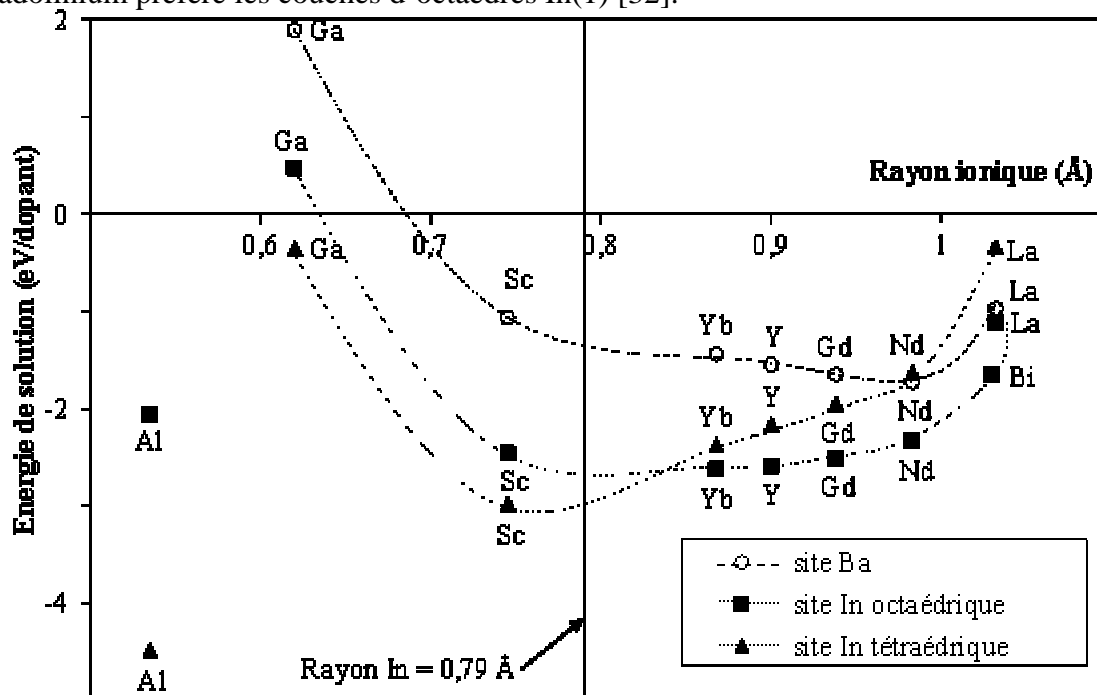


Figure V-8. Représentation des énergies de solution en fonction du rayon ionique dans le cas de substituants trivalents sur les sites Ba et In dans  $Ba_2In_2O_5$

La substitution par le lanthane semble être équivalente sur les sites Ba et In octaédriques. Elle semble même être plus favorable sur le site In octaédrique, alors que le lanthane La est connu pour substituer le site Ba [26, 27, 30, 33-39]. La substitution du bismuth semble être préférentielle sur le site indium.

Les rayons du bismuth (1,03 Å) et du lanthane (1,032 Å) étant proches, nous aurions pu espérer l'existence d'une solution solide  $Ba_{2-x}Bi_xIn_2O_{5+x/2}$ . Nous avons préparé les phases pour les compositions  $0 \leq x \leq 0,175$ . L'évolution des diffractogrammes de rayons X nous a, dans un premier temps, révélé l'existence d'une solution solide. L'affinement des données de diffraction des neutrons collectées sur la phase  $x=0,1$ , pas tout à fait pure, a démontré la présence de bismuth en site indium In et non en site baryum Ba. Des phases de compositions  $Ba_2In_{2-x}Bi_xO_5$  ont alors été préparées. L'affinement des données de diffraction des rayons X révèle que le bismuth substitue bien le site indium et que la substitution est préférentielle sur

le site octaédrique In(1). Une solution solide  $Ba_2In_{2-x}Bi_xO_5$  a ainsi été mise en évidence. La possibilité de substitution partielle de l'indium par le bismuth est également en bon accord avec les résultats de Fu *et al.* [40] qui ont mis en évidence une solution solide dans le système  $BaBi_{1-x}In_xO_3$  pour des taux x compris entre 0 et 0,5.

Les calculs semblent donc en bon accord avec l'expérience pour l'incorporation dans le réseau de substituants divalents et trivalents. De plus, dans ces cas, la taille des ions semble être un facteur clé permettant de prévoir le site de substitution le plus favorable. Les cations de rayons inférieurs à celui de l'indium tels que le cuivre Cu ou le gallium Ga, semblent se localiser en site indium In tétraédrique, alors que les cations plus gros adopteraient préférentiellement le site indium In octaédrique.

De manière générale, la simulation prévoit une substitution préférentielle des substituants tétravalents (*Figure V-9*) sur le site In octaédrique, sauf dans le cas du composé substitué au titane où les deux sites octaédriques et tétraédriques semblent favorables. Cependant, l'affinement Rietveld de données de diffraction des rayons X sur plusieurs compositions  $BaIn_{1-x}Ti_xO_{2.5+x/2}$  dans la gamme  $0 \leq x \leq 0,075$  a montré que le titane est localisé dans les couches tétraédriques [41]. De même, par diffraction des neutrons (paragraphe I), nous avons montré que l'étain se localisait préférentiellement en site tétraédrique In(2), ce qui est en contradiction avec la simulation.

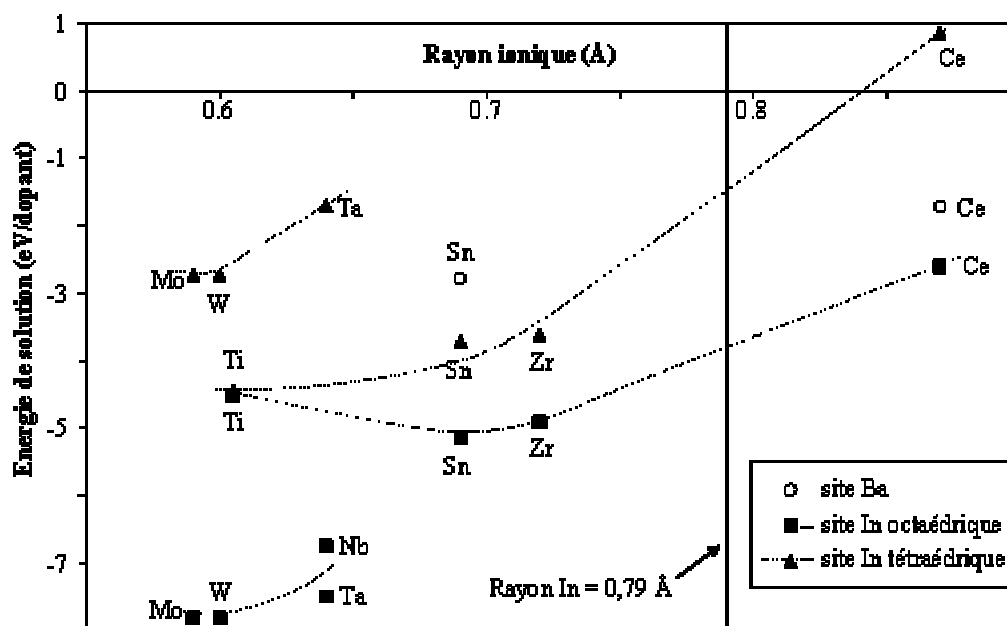


Figure V-9. Représentation des énergies de solution en fonction du rayon ionique dans le cas de substituants tétravalents, pentavalents et hexavalents sur les sites Ba et In dans  $Ba_2In_2O_5$

La substitution par des éléments pentavalents ou hexavalents tels que Mo, W, Nb ou Ta est plus favorable sur le site In octaédrique que sur le site In tétraédrique (*Figure V-9*). Ces résultats sont en bon accord avec l'expérience pour le tungstène, mais l'affinement des données de diffraction des neutrons a montré que le molybdène Mo et le niobium se localisaient préférentiellement en site indium In(2). Les calculs ne convergent pas lorsque le niobium est considéré en site indium tétraédrique.

Alors qu'un bon accord entre le calcul et l'expérience est observé pour les substituants divalents et trivalents, des désaccords sont observés pour les substituants de valence supérieure. La charge du défaut, positive pour ces substituants de valence élevée, peut induire des interactions supplémentaires telles que la formation de paires substituant-oxyde. Les données de diffraction des neutrons montrent que l'étain, le molybdène et le niobium occupent préférentiellement le site indium In(2) situé dans les couches tétraédriques. Mais, de part la présence d'ions oxyde interstitiels, l'environnement de ces substituants n'est pas forcément tétraédrique. Un environnement local octaédrique pourrait être envisagé. Il impliquerait le piégeage de deux ions oxyde interstitiel dans l'environnement du substituant et par conséquent un abaissement de l'énergie de réseau.

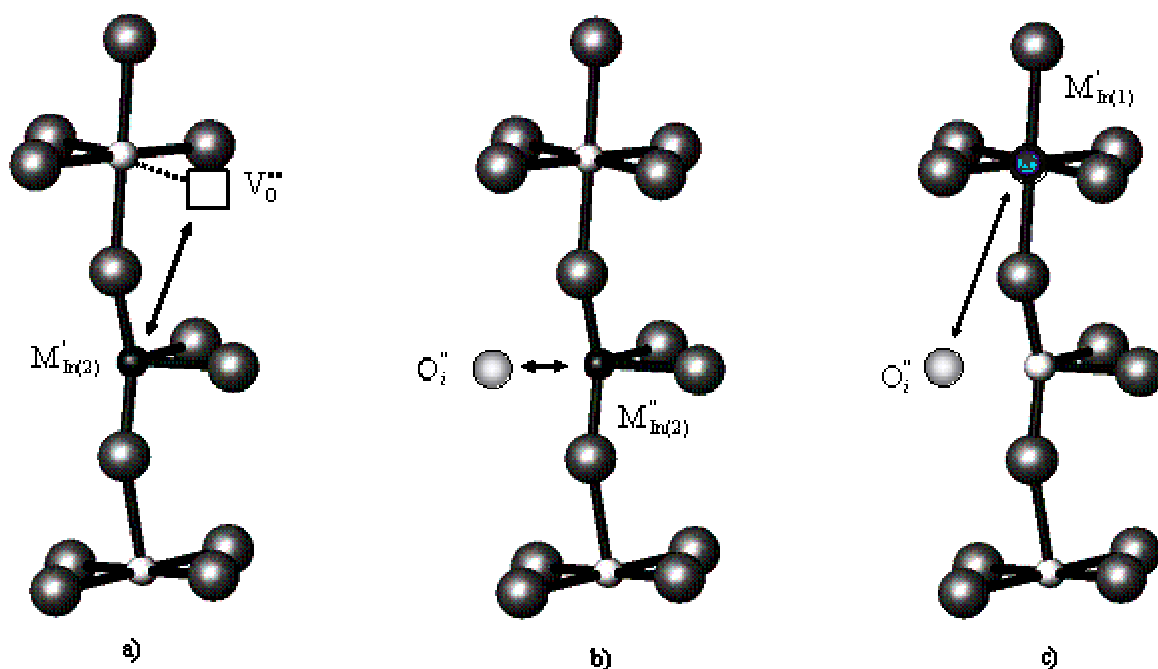
## VI. Association de défauts

Les défauts de compensation de charge interagissent généralement avec les substituants par des forces coulombiennes et élastiques. De telles interactions se traduisent souvent par la formation de « clusters » bien définis. Cette partie est consacrée à l'étude des interactions entre les substituants les plus favorables et les défauts (lacunes, interstitiels). Dans des conducteurs par ions oxyde, les interactions entre un substituant et le défaut associé de charge opposé peuvent conduire à la formation de clusters à longue ou courte distance. Dans les deux cas, un terme énergétique d'association peut s'ajouter à l'énergie de réseau. Ces interactions auront des conséquences sur la diffusion des ions oxyde dans le réseau et peuvent se traduire par une augmentation de l'énergie d'activation à basse température. Jusqu'à présent, aucune étude n'a été envisagée sur l'existence d'éventuelles d'interactions substituant-défaut au sein de la brownmillerite  $Ba_2In_2O_5$  et de ses dérivés substitués.

Nous avons étendu ici une étude préliminaire de Islam [2] sur  $LaGaO_3$  à l'étude des clusters substituants-défauts dans le système  $Ba_2In_2O_5$ . Les méthodes de simulation atomique sont appropriées à l'étude de ce type de problème dans la mesure où elles décrivent

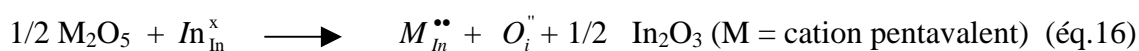
précisément les énergies de Coulomb et de polarisation, qui sont, à l'échelle locale, des termes prédominants lors du processus d'association entre le substituant et le défaut.

Dans un premier temps, nous avons considéré des « clusters doubles » constitués d'un substituant et, suivant la valence du substituant, d'un oxygène interstitiel ou d'une lacune en oxygène le plus proche (*Figure V-10*).



*Figure V-10. Représentation schématique des différents types de « clusters doubles » considérés dans cette étude, en prenant comme exemple le substituant  $M^{2+}$  : a)  $M'_{In(2)} - V_O^{..}$ , b)  $M'_{In(2)} - O_i^{..}$ , and c)  $M'_{In(1)} - O_i^{..}$ .*

La *Figure V-10* résume les différents clusters que nous avons envisagés. Par exemple, dans le cas d'un élément pentavalent substituant le site In, la réaction de substitution est la suivante :



Le défaut à considérer est donc un oxygène interstitiel dans la couche tétraédrique, d'après les valeurs d'énergie de défaut déterminées précédemment (*Tableau V-5*). Le substituant est placé en site In octaédrique ou In tétraédrique et on considère le plus proche oxygène interstitiel.

Les énergies d'association de défauts ( $E_{\text{ass}}$ ) sont calculées par la relation générale suivante :

$$E_{\text{ass}} = E_{\text{cluster}} - \left( \sum_{\text{composant}} E_{\text{défaut isolé}} \right) \quad (\text{éq.17})$$

Une valeur négative d'énergie d'association traduit une certaine stabilité du cluster par rapport aux défauts pris de façon isolée.

Trois points principaux émergent des énergies de défauts calculées reportées dans le *Tableau V-9* et à la *Figure V-11*. Tout d'abord, l'amplitude des énergies d'association varie énormément suivant le substituant et sa charge. A priori, aucune tendance n'est décelée suivant la taille de l'ion. Des énergies très faibles et mêmes proches de zéro sont obtenues pour  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  sur le site Ba. Les atomes d'oxygène interstitiels sont donc peu piégés et restent « libres ». Ce qui devrait apporter de meilleures propriétés de conduction par ions oxyde. Les composés substitués au lanthane La sont en effet de très bons conducteurs par ions oxyde [35].

	cluster	site	$E_{\text{ass}}$ (tot,)	$E_{\text{ass}}$ eV/défaut
$\text{Ni}^{2+}$	( )	In tet.	-0,60	-0,30
$\text{Ni}^{2+}$	( )	In tet.	-0,60	-0,30
$\text{Ni}^{2+}$	( )	In tet.	-0,53	-0,27
$\text{La}^{3+}$	( )	Ba	-0,24	-0,12
$\text{Nd}^{3+}$	( )	Ba	-0,14	-0,07
$\text{Ti}^{4+}$	( )	In oct.	-0,06	-0,03
$\text{Ti}^{4+}$	( )	In tet.	NC	NC
$\text{Sn}^{4+}$	( )	In oct.	-0,12	-0,06
$\text{Sn}^{4+}$	( )	In tet.	0,31	0,16
$\text{Zr}^{4+}$	( )	In oct.	-0,14	-0,07
$\text{Ce}^{4+}$	( )	In oct.	-0,07	-0,04
$\text{Nb}^{5+}$	( )	In oct.	-2,60	-1,30
$\text{Ta}^{5+}$	( )	In oct.	-2,63	-1,32
$\text{Mo}^{6+}$	( )	In oct.	-1,68	-0,84
$\text{W}^{6+}$	( )	In oct.	-1,68	-0,84

*Tableau V-9. Energies d'association de « clusters doubles » des substituants considérés sur les sites Ba et In*

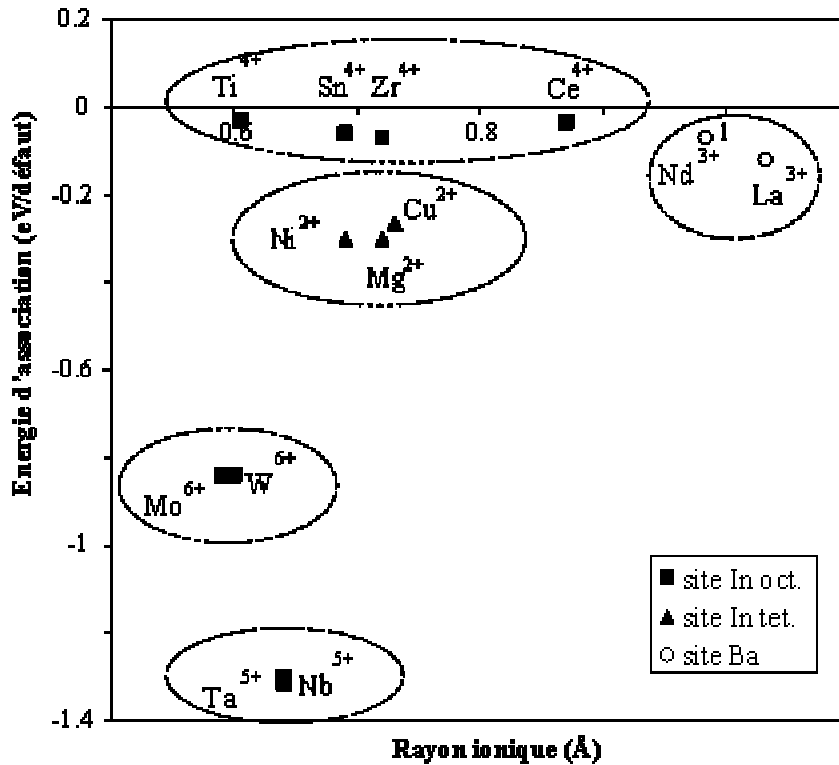


Figure V-11. Energies d'association correspondant aux clusters substituant-défaut en fonction du rayon ionique des substituents considérés

La deuxième conclusion importante concerne les clusters substituant-lacune impliquant des ions  $Mg^{2+}$  ou des ions de métaux de transition divalents (tels que Ni ou Cu) sur le site In tétraédrique. Dans ce cas, l'ordre de grandeur des énergies d'association est de -0,3 eV, ce qui pourrait empêcher la migration des lacunes et impliquer une diminution des propriétés de conduction avec le taux de substitution.

Le troisième point important concerne les clusters entre un substituant  $M^{5+}$  et  $M^{6+}$  sur le site In octaédrique et un oxygène interstitiel dans les couches tétraédriques.

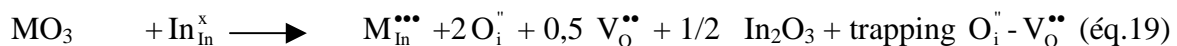
Des énergies de -1,3 eV et de -0,8 eV sont obtenues pour (Nb, Ta) et (Mo,W), respectivement (Figure V-11), ce qui traduit une forte association des atomes d'oxygène interstitiels, impliquant une inhibition de la mobilité des ions oxyde dans les couches tétraédriques.

Le calcul ne converge pas pour le molybdène et le tungstène en site tétraédrique avec un seul oxygène interstitiel au sein des mêmes couches.

Dans le cas du niobium en site tétraédrique, le calcul converge et conduit à une énergie de réseau de -92,94 eV. Mais le calcul considérant uniquement le niobium comme défaut n'ayant pas convergé, l'énergie d'association de défaut ne peut pas être déduite.

En considérant l'association du substituant en site indium tétraédrique In(2) avec deux atomes d'oxygène interstitiels dans la couche tétraédrique, le calcul converge. L'énergie d'association de défaut est obtenue en utilisant l'équation (éq.17), mais cette fois-ci en considérant le substituant en site tétraédrique et deux atomes d'oxygène interstitiel placés dans les lacunes intrinsèques les plus proches.

De très fortes valeurs d'énergies d'association de l'ordre de -5,48 eV sont obtenues pour Mo et de l'ordre de -4,86 eV pour Ta (Mo et W étant décrits par les mêmes potentiels). Le calcul pour le niobium converge également avec une énergie de défaut de -111,99 eV. On considère alors plusieurs scénarios faisant intervenir non plus un seul type de défaut (cf. équations (éq.18), (éq.19)), mais à la fois des lacunes et des atomes d'oxygène interstitiels et le phénomène d'association entre ces défauts en site indium In tétraédrique et 2 atomes d'oxygène interstitiels dans la couche tétraédrique.



Des énergies de solution de -7,29 eV et de -4,23 eV sont obtenues pour Mo et Ta respectivement. Dans le cas du Ta, la valeur obtenue reste supérieure à la valeur d'énergie de solution correspondant à une substitution du site octaédrique. Mais, dans le cas de Mo, la valeur est très proche de l'énergie de solution en site octaédrique.

L'expérience nous a montré que le molybdène substituait partiellement le site indium tétraédrique In(2). On peut donc supposer que le molybdène occupe effectivement un site indium tétraédrique, mais avec un environnement local octaédrique, suite au piégeage des deux ions oxyde interstitiels dans son environnement.

Le calcul indique une substitution préférentielle du site In(1) par l'étain. L'expérience nous a montré qu'il occupait le site In(2). La possibilité de deux ions oxyde piégés dans l'environnement immédiat du cation a donc été envisagée. Une énergie d'association de défaut de 0,19 eV est calculée, ce qui n'est pas favorable dans ce cas.



## VII. Conclusions

Une étude précise des chemins de diffusion possibles de l'oxygène dans la brownmillerite  $Ba_2In_2O_5$  montre de faibles barrières énergétiques pour la migration des ions oxyde interstitiels dans la couche tétraédrique  $InO_4$  selon les lacunes intrinsèques ( $E_a=1,08eV$ ) et pour la migration des lacunes d'oxygène dans le plan équatorial des couches d'octaèdres selon la direction  $[001]$  ( $E_a=1,09eV$ ).

Les énergies correspondant à l'incorporation d'une large gamme de substituants dans les sites Ba et In ont été déterminées. Les substituants divalents et trivalents possédant un rayon ionique plus petit que l'indium substituent préférentiellement le site In(2) tétraédrique, alors que des cations plus gros, substituent préférentiellement les sites Ba ou In(1) octaédrique.

Les résultats sont en bon accord avec l'expérience pour les substituants de valence inférieure ou égale à 3. Lorsque le défaut présente une charge positive, des écarts apparaissent. La probabilité d'association de défaut doit être considérée. L'expérience a montré que le molybdène se plaçait dans les couches In(2) tétraédriques, mais son environnement est probablement octaédrique, suite à l'association de deux ions oxyde interstitiels dans son environnement.

Les informations concernant les mécanismes de substitution et de migration au sein des phases dérivées de  $Ba_2In_2O_5$  déduites des études par diffraction des rayons X et des neutrons, spectroscopie d'absorption X et simulation atomique sont récapitulées dans le *Tableau V-10*.

<b>Mécanismes de substitution</b>			
<i>ME=</i>	<i>Diffraction des neutrons et des rayons X</i>	<i>Spectroscopie d'absorption X</i>	<i>Simulation atomique</i>
Sn	site tétraédrique In(2)	-	site octaédrique In(1)
V	site octaédrique In(1) + lacunes	environnement tétraédrique	-
Nb	site tétraédrique In(2)	-	site octaédrique In(1) ou site tétraédrique In(2) + association
Mo	site tétraédrique In(2)	-	site tétraédrique In(2) + association
W	site octaédrique In(1)	environnement octaédrique	site octaédrique In(1)
<b>Mécanismes de diffusion des ions oxyde O<sup>2-</sup></b>			
	<i>Diffraction des neutrons et des rayons X</i>	<i>Spectroscopie d'absorption X</i>	<i>Simulation atomique</i>
	couches lacunaires en oxygène	-	selon les lacunes intrinsèques dans les couches tétraédriques et dans le plan équatorial des couches octaédriques

Tableau V-10. Mécanismes de substitution et de diffusion au sein des phases dérivées de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

En confrontant les données expérimentales aux résultats de la simulation atomique, il ressort donc que :

- L'étain est en site tétraédrique. Les calculs n'ont pas permis de confirmer le piégeage d'ions oxyde dans son environnement et sa coordinence reste encore à définir.
- Le vanadium est en site In(1), mais son environnement local est tétraédrique. L'absence de modèle de potentiels atomiques pour ce cation n'a pas permis de mener les calculs, mais la combinaison des données de diffraction et d'absorption X avait déjà permis de comprendre le mécanisme de substitution dans ce cas.
- Le niobium est en site In(2). Les calculs semblent indiquer que son environnement local est octaédrique.
- Nous n'avons pas de données expérimentales pour le tantale, la phase n'étant pas pure.
- Le molybdène est en site In(2) et son environnement est octaédrique.
- Le tungstène est en site In(1) avec un environnement octaédrique.

## Références

1. Islam, M.S., *Solid State Ionics*, 2002. **154-155**: p. 75.
2. Islam, M.S. and R.A. Davies, *Journal of materials chemistry*, 2004. **14**: p. 86.
3. Islam, M.S., et al., *Journal of materials chemistry*, 1998. **8**(3): p. 655.
4. Fisher, C.A.J. and M.S. Islam, *Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured  $Ba_2In_2O_5$* . *Solid State Ionics*, 1999. **118**: p. 355-363.
5. Gale, J.D., *Journal of Chemical Society Faraday Trans.*, 1997. **93**: p. 629.
6. Dick, B.J. and A.W. Overhauser, *Phys. Rev.*, 1958. **112**: p. 90.
7. Mott, N.F. and M. Littleton, *Journal Trans. Farad. Soc.*, 1938. **34**: p. 485.
8. Catlow, C.R.A., *Solid State Ionics*, 1983. **8**: p. 89.
9. Catlow, C.R.A., *Solid State Chemistry techniques - chap7: computational techniques and simulation of crystal structures*, ed. P.D. A. K. Cheatham. 1987, Oxford: Clarendon Press.
10. Khan, M.S., M.S. Islam, and D.R. Bates, *Journal of phys. chem. B*, 1998. **102**: p. 3099.
11. Lewis, G.V. and C.R.A. Catlow, *J. phys. C: solid state phys.*, 1985. **18**: p. 1149.
12. Read, M.S.D., et al., *J. Mater. Chem.*, 2000. **10**: p. 2298.
13. Pirovano, C., et al., *Modelling the crystal structures of Aurivillius phases*. *Solid State Ionics*, 2001. **140**: p. 115-123.
14. Freeman, G.M. and C.R.A. Catlow, *Journal of solid state chemistry*, 1990. **85**: p. 65.
15. Cherry, M., M.S. Islam, and J.D. Gale, *Journal of phys. chem.*, 1995. **99**: p. 14614.
16. Balducci, G., et al., *Chem. Mater.*, 2000. **12**: p. 677.
17. Davies, R.A., M.S. Islam, and J.D. Gale, *Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates*. *Solid State Ionics*, 1999. **126**: p. 323-335.
18. Davies, R.A., et al., *Cation dopant site in the  $CaZrO_3$  proton conductor: a combined EXAFS and computer simulation study*. *Solid State Ionics*, 2000. **130**: p. 115.
19. Baetzold, R.C., *phys rev B*, 1993. **48**: p. 5789.
20. Donnerberg, H., M. Exner, and C.R.A. Catlow, *phys rev B*, 1993. **47**: p. 14.
21. Adler, S.B., et al., *Chemical structure and oxygen dynamics in  $Ba_2In_2O_5$* . *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**: p. 675-681.
22. Lazure, S., *Les bicovox: élaboration, structure, conductivité anionique et approche de leur modélisation*. 1996: Lille.
23. Shannon, R.D., *Acta Cryst. A*, 1976. **32**: p. 751.
24. Kambe, S., et al., *Structure of  $Ba_2InCuO_y$ : a new layered cuprate with a blocking layer of  $BaInO_y$  perovskite*. *Physica C*, 1994. **220**: p. 119-126.
25. Yamamura, H., et al., *Order-disorder transition of oxygen vacancy in the brownmillerite system*. *Solid State Ionics*, 1998. **108**: p. 377-381.
26. Kakinuma, K., H. Yamamura, and T. Atake, *Oxide-ion conductivity of the oxygen deficient perovskite solid-solution system,  $(Ba_{0.5-x}Sr_xLa_{0.5})_2(In_{1-y}M_y)O_{5.5}$  ( $M=Y$  or  $Ga$ )*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2002. **69**: p. 897-904.
27. Kakinuma, K., et al., *Oxide-ion conductivity of the perovskite-type solid-solution system,  $(Ba_{1-x-y}Sr_xLa_y)_2In_2O_{5+y}$* . *Solid State Ionics*, 2002. **154-155**: p. 571-576.
28. Yoshinaga, M., et al., *The electrical conductivity and structural phase transitions of cation-substituted  $Ba_2In_2O_5$* . *Solid State Ionics*, 2004. **169**: p. 9-13.
29. Kuramochi, H., et al., *Preparation and conductivity of  $Ba_2In_2O_5$  ceramics*. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1994. **102**: p. 1160-1163.
30. Uchimoto, Y., et al. *Crystal structure of metal cation-doped  $Ba_2In_2O_5$  and its oxide ion conductivity*. in *Electrochemical Society*. 1999.

31. Yao, T., et al., *Crystal structure of Ga-doped  $Ba_2In_2O_5$  and its oxide ion conductivity*. Solid State Ionics, 2000. **132**: p. 189-198.
32. Uchimoto, Y., M. Kinuhata, and T. Yao, Japanese Journal of Applied Phys., 1999. **38**(1): p. 111.
33. Yamaji, A., et al. *Phase relations and conductivity in  $Ba_2(In_{2-x}M_x)O_5$  system*. in *Materials Research Society Conference*. 2000: Materials research Society.
34. Kakinuma, K., et al., *New ion conductor of  $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$* . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999. **57**: p. 737-743.
35. Uchimoto, Y., et al., *Crystal structure of  $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$  and its oxide ion conductivity*. Electrochemistry, 2000. **68**: p. 531-533.
36. Kakinuma, K., et al., *Oxide-ion conductivity of  $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$  system based on brownmillerite structure*. Solid State Ionics, 2001. **140**: p. 301-306.
37. Liu, Y., R.L. Withers, and J.F. Gerald, *A TEM, XRD, and crystal chemical investigation of oxygen/vacancy ordering in  $(Ba_{1-x}La_x)In_2O_{5+x}$ ,  $0 < x < 0.6$* . Journal of Solid State Chemistry, 2003. **170**: p. 247-254.
38. Kakinuma, K., et al., *Electrical conductivity and local distortion of  $(Ba_{0.5}La_{0.5})_2In_2O_{5.5}$  doped with divalent or tetravalent cation in in-site*. Solid State Ionics, 2004. **168**: p. 69-74.
39. Goodenough, J.B., *Ceramic solid electrolytes*. Solid state ionics, 1997. **94**: p. 17-25.
40. Fu, W.T., M.J. Polderman, and F.M. Mulder, *Structural and transport properties of the  $BaBi_{1-x}In_xO_3$  system*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**: p. 1205-1211.
41. Jayaraman, V., et al., *Characterization of perovskite systems derived from  $Ba_2In_2O_5$  □ Part I: The oxygen-deficient  $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{5+x}$  □<sub>1-x</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) compounds*. Solid State Ionics, 2004. **170**: p. 17-24.



## Conclusion

La brownmillerite  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  peut être décrite à température ambiante, comme une pérovskite lacunaire en oxygène, constituée de couches d'octaèdres, non lacunaires, et de tétraèdres, lacunaires. En fonction de la température, elle présente trois formes allotropiques. La brownmillerite, de symétrie orthorhombique, est stable de l'ambiante à  $925^\circ\text{C}$ . Elle se transforme en une forme de symétrie quadratique au-dessus de  $925^\circ\text{C}$ . Cette transition de phase est confirmée par diffraction des rayons X et spectroscopie d'impédance. Alors que la structure de la brownmillerite doit être décrite dans une maille de paramètres  $a_B = 6,1012(3)$  Å,  $b_B = 16,7247(8)$  Å,  $c_B = 5,9635(3)$  Å (*Icmm*), la forme quadratique peut l'être dans une maille quatre fois plus petite de paramètres  $a = 4,2672(3)$  Å,  $c = 8,534(2)$  Å (*P4/mmm*). Cette forme est stable jusqu'à  $1040^\circ\text{C}$ . Au-dessus de cette température, la symétrie devient cubique. La structure est alors celle de la pérovskite,  $a_p = 4,27881(9)$  Å. Ces formes quadratique et cubique sont purement conductrices par ions oxyde.

De nombreuses études ont été réalisées pour stabiliser ces formes quadratique et cubique à plus basse température. Dans le cadre de ce travail, nous avons considéré la substitution partielle de l'indium par des cations de valence supérieure à trois, avec pour objectif la préparation de phases surstoéchiométriques en oxygène, susceptibles de présenter des propriétés de conduction accrues. Des solutions solides ont été mises en évidence pour tous les substituants étudiés (Sn, V, Nb, Ta, Mo, W). Cependant, les phases substituées au niobium et au tantale ne sont pas pures. La thermodiffraction des rayons X associée à la spectroscopie d'impédance a révélé que la température de transition ordre-désordre est abaissée lorsque le taux de substitution augmente, mais cela s'accompagne le plus souvent d'une diminution de la conductivité dans le domaine haute température.

Le composé parent et toutes les phases substituées sont extrêmement sensibles à l'eau. Les analyses thermiques, la diffraction des rayons X en température et la spectroscopie d'impédance sous air sec et sous air humide ont confirmé le comportement d'hydratation de ces phases.

Dans la structure, deux sites sont possibles pour le substituant. Il peut se placer dans les couches non lacunaires ou dans les couches lacunaires. Bien que de nombreux substituants aient été considérés, peu d'études sur la localisation exacte du substituant ont été envisagées. Nous avons mis en œuvre plusieurs techniques afin de comprendre les mécanismes de substitution et de diffusion des ions oxyde au sein de ces phases. L'affinement en parallèle de données de diffraction des neutrons et des rayons X a apporté des informations sur la localisation des substituants et des atomes d'oxygène interstitiels. En utilisant un modèle anharmonique pour décrire le tenseur d'agitation thermique, les chemins de migrations préférentiels des ions oxyde ont été mis en évidence. Dans le cas des phases de symétrie quadratique, la diffusion se fait préférentiellement dans les plans équatoriaux des feuillets lacunaires. La diffraction ne donne cependant qu'une vue moyenne de la structure. Des informations supplémentaires sur l'environnement local des substituants ont été obtenues par spectroscopie d'absorption des rayons X. Le temps de faisceau limité sur Elettra ne nous a permis d'analyser que les composés partiellement substitués au vanadium et au tungstène. Mais ces résultats ont été complétés par le calcul d'énergie de défauts par simulation atomique.

Les conclusions sont cohérentes :

- l'étain et le niobium substituent préférentiellement le site indium tétraédrique In(2),
- le vanadium substitue le site indium octaédrique In(1), mais la présence de lacunes d'oxygène dans les mêmes couches induit un environnement tétraédrique pour le vanadium,
- le tungstène substitue le site indium octaédrique In(1) et possède un environnement octaédrique,
- le molybdène substitue le site indium tétraédrique In(2). Des énergies de liaisons supplémentaires entre le substituant en site In(2) et les atomes d'oxygène interstitiels sont à considérer dans ce cas. L'environnement local du molybdène dans ces couches est probablement octaédrique.

Au fil de cette étude, les phases dérivées de  $Ba_2In_2O_5$  ont soulevé de nombreux questionnements. Ces phases sont complexes. Le fait qu'elles s'hydratent, puis se déshydratent vers 300°C, ne fait que compliquer leur caractérisation. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré orienter nos recherches vers la compréhension des mécanismes de substitution et de diffusion des ions oxyde, plutôt que l'optimisation des conditions de frittage



des poudres. Le frittage des poudres fines sous atmosphère sèche à haute température devrait permettre l'obtention de céramiques denses. L'étude de ces phases est fondamentalement enrichissante. Même si leur conductivité ne dépasse que très peu celle de la zircone, ces phases se sont avérées stables sous atmosphère réductrice.

La découverte de nouveaux conducteurs par ions oxyde, compatible avec les conditions extrêmes d'une pile à combustible, reste un défi. Dans un siècle, la zircone sera-t-elle encore le composé de référence dans le domaine des piles à combustible à oxyde solide ?

# Annexe 1

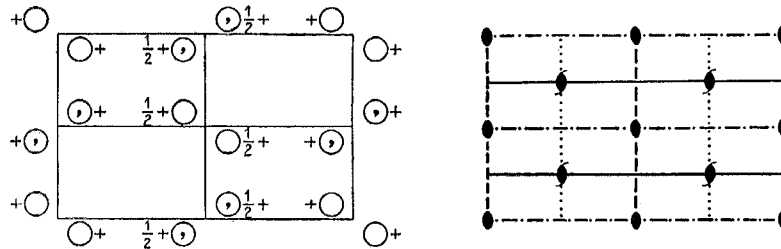
## Tables cristallographiques

*Ima*2  
 $C_{2v}^{22}$

No. 46

*Ima* 2

*m m 2* Orthorhombic



Origin on 2

Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$

General:

8    *c*    1     $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}-x, y, z; \frac{1}{2}+x, \bar{y}, z.$

$hkl: h+k+l=2n$   
 $Ok l: (k+l=2n)$   
 $h0l: h=2n; (l=2n)$   
 $hk0: (h+k=2n)$   
 $h00: (h=2n)$   
 $0k0: (k=2n)$   
 $00l: (l=2n)$

4    *b*    *m*     $\frac{1}{4}, y, z; \frac{3}{4}, \bar{y}, z.$

Special: as above, plus  
no extra conditions

4    *a*    2     $0,0,z; \frac{1}{2}, 0, z.$

$hkl: h=2n; (k+l=2n)$

Symmetry of special projections

$(001) cmm; a'=a, b'=b$

$(100) cm1; b'=b, c'=c$

$(010) p1m; c'=c/2, a'=a/2$

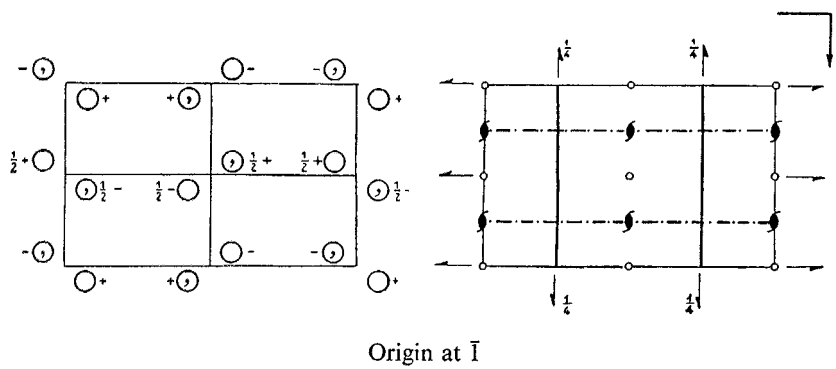
Ce groupe correspond à *Ibm*2 par permutation des paramètres a et b.

Orthorhombic  $m m m$

$P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$

No. 62

$Pnma$   
 $D_{2h}^{16}$



Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

8  $d$   $1$   $x, y, z;$   $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$   $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$   $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$   
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$   $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$   $x, \frac{1}{2} - y, z;$   $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z.$

General:

$hkl:$  No conditions  
 $Ok l:$   $k + l = 2n$   
 $h0l:$  No conditions  
 $hk0:$   $h = 2n$   
 $h00:$   $(h = 2n)$   
 $0k0:$   $(k = 2n)$   
 $00l:$   $(l = 2n)$

4  $c$   $m$   $x, \frac{1}{4}, z;$   $\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z};$   $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z;$   $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z.$

Special: as above, plus  
no extra conditions

4  $b$   $\bar{1}$   $0, 0, \frac{1}{2};$   $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$   $\frac{1}{2}, 0, 0;$   $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$

4  $a$   $\bar{1}$   $0, 0, 0;$   $0, \frac{1}{2}, 0;$   $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$   $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

}  $hkl:$   $h + l = 2n;$   $k = 2n$

Symmetry of special projections

(001)  $pgm;$   $a' = a/2, b' = b$

(100)  $cm;$   $b' = b, c' = c$

(010)  $pgg;$   $c' = c, a' = a$

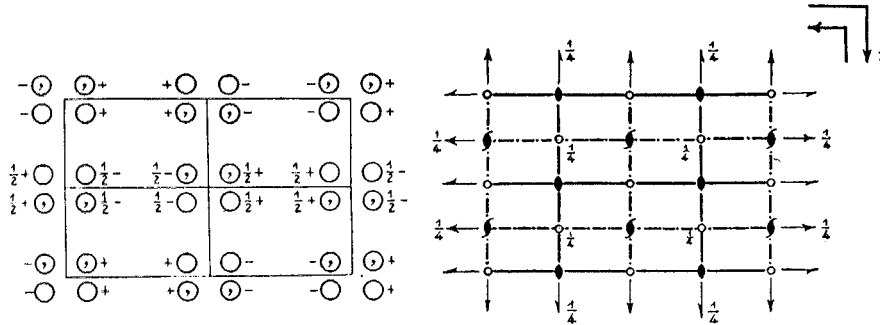
Ce groupe correspond à  $Pcmn$  par permutation des paramètres  $a$  et  $c$ .

*I m m a*  
*D<sub>2h</sub><sup>28</sup>*

No. 74

*I 2/m 2/m 2/a*

*m m m* Orthorhombic



Origin at centre (*2/m2<sub>1</sub>1*)

Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

(0,0,0;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) +

General:

16 *j* 1

$x, y, z;$   $x, \bar{y}, \bar{z};$   $x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$   $x, \frac{1}{2} - y, z;$   
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$   $\bar{x}, y, z;$   $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z;$   $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}.$

*hkl:*  $h+k+l=2n$   
*OkI:*  $(k+l=2n)$   
*h0l:*  $(l+h=2n)$   
*hk0:*  $h=2n; (k=2n)$   
*h00:*  $(h=2n)$   
*Ok0:*  $(k=2n)$   
*00l:*  $(l=2n)$

Special: as above, plus

8	<i>i</i>	<i>m</i>	$x, \frac{1}{4}, z;$	$\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z};$	$\bar{x}, \frac{1}{4}, z;$	$x, \frac{3}{4}, \bar{z}.$	} no extra conditions
8	<i>h</i>	<i>m</i>	$0, y, z;$	$0, \bar{y}, \bar{z};$	$0, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$	$0, \frac{1}{2} - y, z.$	
8	<i>g</i>	2	$\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, y, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}.$	<i>hkl:</i> $h=2n; (k+l=2n)$
8	<i>f</i>	2	$x, 0, 0;$	$\bar{x}, 0, 0;$	$x, \frac{1}{2}, 0;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, 0.$	<i>hkl:</i> $k=2n; (l+h=2n)$
4	<i>e</i>	<i>mm</i>	$0, \frac{1}{4}, z;$	$0, \frac{3}{4}, \bar{z}.$			no extra conditions
4	<i>d</i>	<i>2/m</i>	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4};$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}.$			} <i>hkl:</i> $h=2n; (k+l=2n)$
4	<i>c</i>	<i>2/m</i>	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}.$			
4	<i>b</i>	<i>2/m</i>	$0, 0, \frac{1}{2};$	$0, 0, \frac{1}{2}.$			} <i>hkl:</i> $k=2n; (l+h=2n)$
4	<i>a</i>	<i>2/m</i>	$0, 0, 0;$	$0, \frac{1}{2}, 0.$			

Symmetry of special projections

(001) *pmm;*  $a'=a/2, b'=b/2$

(100) *cmm;*  $b'=b, c'=c$

(010) *cmm;*  $c'=c, a'=a$

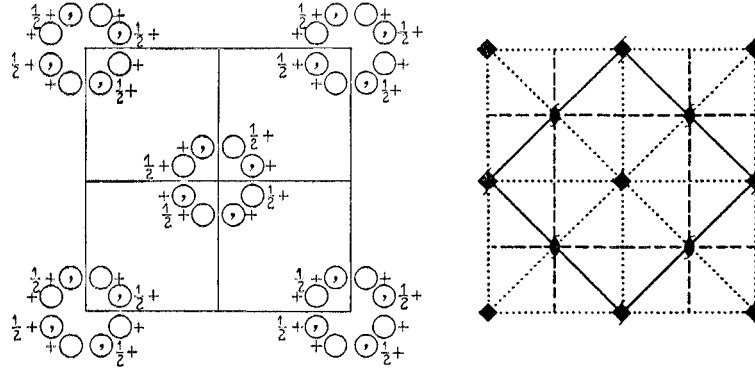
Ce groupe correspond à *Icmm* par permutation des paramètres a et c.

$I4cm$   
 $C_{4v}^{10}$

No. 108

$I4cm$

$4mm$  Tetragonal



Origin on 4

Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$

General:

16  $d$  1  $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z;$   
 $\bar{y}, x, z; y, \bar{x}, z; \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, z; \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, z.$

$hkl: h+k+l=2n$   
 $Ok\bar{l}: l, (k)=2n$   
 $hhl: (l=2n)$

8  $c$   $m$   $x, \frac{1}{2} + x, z; \bar{x}, \frac{1}{2} - x, z; \frac{1}{2} + x, \bar{x}, z; \frac{1}{2} - x, x, z.$

Special: as above, plus  
no extra conditions

4  $b$   $mm$   $\frac{1}{2}, 0, z; 0, \frac{1}{2}, z.$

4  $a$  4  $0, 0, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z.$

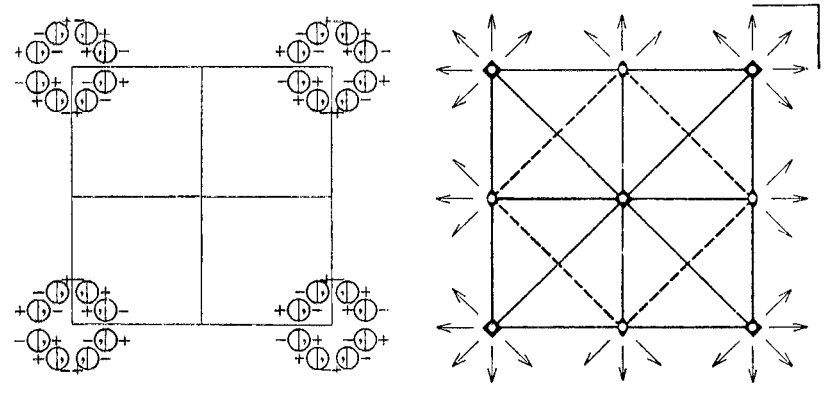
$hkl: l=2n; (h+k=2n)$

Tetragonal  $4/m\ m\ m$

$P\ 4/m\ 2/m\ 2/m$

No. 123

$P4/m\ m\ m$   
 $D_{4h}^1$



Origin at centre ( $4/mmm$ )

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions				Conditions limiting possible reflections
							General:
16	<i>u</i>	1	$x, y, z;$ $\bar{x}, y, z;$ $\bar{y}, x, z;$ $y, x, z;$	$\bar{x}, \bar{y}, z;$ $x, \bar{y}, z;$ $\bar{y}, \bar{x}, z;$ $y, \bar{x}, z;$	$x, y, \bar{z};$ $\bar{x}, y, \bar{z};$ $\bar{y}, x, \bar{z};$ $y, x, \bar{z};$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $x, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z};$ $y, \bar{x}, \bar{z};$	No conditions
8	<i>t</i>	<i>m</i>	$x, \frac{1}{2}, z;$ $\frac{1}{2}, x, z;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, z;$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, z;$	$x, \frac{1}{2}, \bar{z};$ $\frac{1}{2}, x, \bar{z};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z};$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, \bar{z};$	Special:  No conditions
8	<i>s</i>	<i>m</i>	$x, 0, z;$ $0, x, z;$	$\bar{x}, 0, z;$ $0, \bar{x}, z;$	$x, 0, \bar{z};$ $0, x, \bar{z};$	$\bar{x}, 0, \bar{z};$ $0, \bar{x}, \bar{z};$	
8	<i>r</i>	<i>m</i>	$x, x, z;$ $\bar{x}, x, z;$	$\bar{x}, \bar{x}, z;$ $x, \bar{x}, z;$	$x, x, \bar{z};$ $\bar{x}, x, \bar{z};$	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{z};$ $x, \bar{x}, \bar{z};$	
8	<i>q</i>	<i>m</i>	$x, y, \frac{1}{2};$ $\bar{y}, x, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2};$ $y, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, y, \frac{1}{2};$ $y, x, \frac{1}{2};$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2};$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2};$	
8	<i>p</i>	<i>m</i>	$x, y, 0;$ $\bar{y}, x, 0;$	$\bar{x}, \bar{y}, 0;$ $y, \bar{x}, 0;$	$\bar{x}, y, 0;$ $y, x, 0;$	$x, \bar{y}, 0;$ $\bar{y}, \bar{x}, 0;$	
4	<i>o</i>	<i>mm</i>	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2};$	
4	<i>n</i>	<i>mm</i>	$x, \frac{1}{2}, 0;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}, x, 0;$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, 0;$	
4	<i>m</i>	<i>mm</i>	$x, 0, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2};$	$0, x, \frac{1}{2};$	$0, \bar{x}, \frac{1}{2};$	
4	<i>l</i>	<i>mm</i>	$x, 0, 0;$	$\bar{x}, 0, 0;$	$0, x, 0;$	$0, \bar{x}, 0;$	
4	<i>k</i>	<i>mm</i>	$x, x, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$x, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, x, \frac{1}{2};$	
4	<i>j</i>	<i>mm</i>	$x, x, 0;$	$\bar{x}, \bar{x}, 0;$	$x, \bar{x}, 0;$	$\bar{x}, x, 0;$	

(continued on next page)

$P4/mmm$   
 $D_{4h}^1$

No. 123

$P 4/m 2/m 2/m$

$4/m m m$  Tetragonal

(continued)

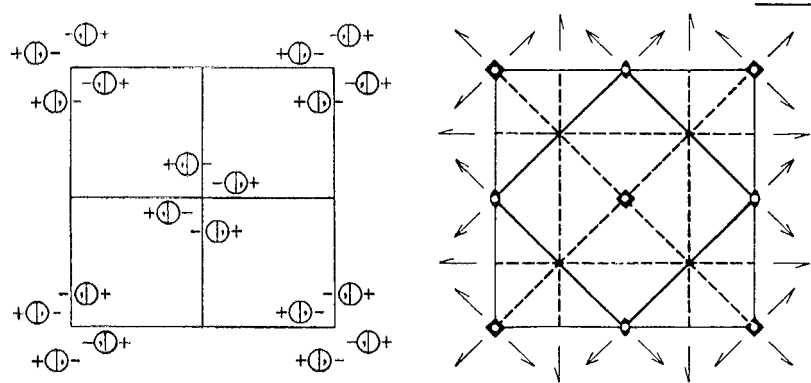
4	<i>i</i>	<i>mm</i>	$0, \frac{1}{2}, z; 0, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}, 0, z; \frac{1}{2}, 0, \bar{z}.$	$hkl: h+k=2n$
2	<i>h</i>	$4mm$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}.$	} No conditions
2	<i>g</i>	$4mm$	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}.$	
2	<i>f</i>	<i>mmm</i>	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0.$	} $hkl: h+k=2n$
2	<i>e</i>	<i>mmm</i>	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$	
1	<i>d</i>	$4/mmm$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$	} No conditions
1	<i>c</i>	$4/mmm$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$	
1	<i>b</i>	$4/mmm$	$0, 0, \frac{1}{2}.$	
1	<i>a</i>	$4/mmm$	$0, 0, 0.$	

Tetragonal  $4/m m m$

$P 4/m 2_1/b 2/m$

No. 127

$P 4/m b m$   
 $D_{4h}^5$



Origin at centre ( $4/m$ )

Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
16	<i>l</i>	1	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$ $x, y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$ $\bar{y}, x, z; y, \bar{x}, z; \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, z; \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, z;$ $\bar{y}, x, \bar{z}; y, \bar{x}, \bar{z}; \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \bar{z}; \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \bar{z}.$	General: $hkl$ : No conditions $hk0$ : No conditions $0kl$ : $k=2n$ $hhl$ : No conditions
8	<i>k</i>	<i>m</i>	$x, \frac{1}{2} + x, z; \bar{x}, \frac{1}{2} - x, z; \frac{1}{2} + x, \bar{x}, z; \frac{1}{2} - x, x, z;$ $x, \frac{1}{2} + x, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} - x, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \bar{x}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, x, \bar{z}.$	Special: as above, plus  } no extra conditions
8	<i>j</i>	<i>m</i>	$x, y, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2};$ $\bar{y}, x, \frac{1}{2}; y, \bar{x}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}.$	
8	<i>i</i>	<i>m</i>	$x, y, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 0; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 0;$ $\bar{y}, x, 0; y, \bar{x}, 0; \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, 0; \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, 0.$	
4	<i>h</i>	<i>mm</i>	$x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}; \bar{x}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} + x, \bar{x}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, x, \frac{1}{2}.$	
4	<i>g</i>	<i>mm</i>	$x, \frac{1}{2} + x, 0; \bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0; \frac{1}{2} + x, \bar{x}, 0; \frac{1}{2} - x, x, 0.$	
4	<i>f</i>	<i>mm</i>	$0, \frac{1}{2}, z; 0, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2}, 0, z; \frac{1}{2}, 0, \bar{z}.$	} $hkl: h+k=2n$
4	<i>e</i>	4	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}.$	
2	<i>d</i>	<i>mmm</i>	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0.$	
2	<i>c</i>	<i>mmm</i>	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$	
2	<i>b</i>	$4/m$	$0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$	
2	<i>a</i>	$4/m$	$0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$	



$Pm\bar{3}m$   
 $O_h^1$

No. 221

$P4/m\bar{3}2/m$

$m\bar{3}m$  Cubic

Origin at centre ( $m\bar{3}m$ )

Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
48	$n$	1	$x, y, z; z, x, y; y, z, x; x, z, y; y, x, z; z, y, x;$ $x, \bar{y}, \bar{z}; z, \bar{x}, \bar{y}; y, \bar{z}, \bar{x}; x, \bar{z}, \bar{y}; y, \bar{x}, \bar{z}; z, \bar{y}, \bar{x};$ $\bar{x}, y, \bar{z}; \bar{z}, x, \bar{y}; \bar{y}, z, \bar{x}; \bar{x}, z, \bar{y}; \bar{y}, x, \bar{z}; \bar{z}, y, \bar{x};$ $\bar{x}, \bar{y}, z; \bar{z}, \bar{x}, y; \bar{y}, \bar{z}, x; \bar{x}, \bar{z}, y; \bar{y}, \bar{x}, z; \bar{z}, \bar{y}, x;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{x}, \bar{y}; \bar{y}, \bar{z}, \bar{x}; \bar{x}, \bar{z}, \bar{y}; \bar{y}, \bar{x}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{y}, \bar{x};$ $\bar{x}, y, z; \bar{z}, x, y; \bar{y}, z, x; \bar{x}, z, y; \bar{y}, x, z; \bar{z}, y, x;$ $x, \bar{y}, z; z, \bar{x}, y; y, \bar{z}, x; x, \bar{z}, y; y, \bar{x}, z; z, \bar{y}, x;$ $x, y, \bar{z}; z, x, \bar{y}; y, z, \bar{x}; x, z, \bar{y}; y, x, \bar{z}; z, y, \bar{x}.$	General: $hkl:$ } $hhl:$ } No conditions $okl:$ }
24	$m$	$m$	$x, x, z; z, x, x; x, z, x; \bar{x}, \bar{x}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, \bar{z}, \bar{x};$ $x, \bar{x}, \bar{z}; z, \bar{x}, \bar{x}; x, \bar{z}, \bar{x}; \bar{x}, x, z; \bar{z}, x, x; \bar{x}, z, x;$ $\bar{x}, x, \bar{z}; \bar{z}, x, \bar{x}; \bar{x}, z, \bar{x}; x, \bar{x}, z; z, \bar{x}, x; x, \bar{z}, x;$ $\bar{x}, \bar{x}, z; \bar{z}, \bar{x}, x; \bar{x}, \bar{z}, x; x, x, \bar{z}; z, x, \bar{x}; x, z, \bar{x}.$	Special: No conditions
24	$l$	$m$	$\frac{1}{2}, y, z; z, \frac{1}{2}, y; y, z, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, z, y; y, \frac{1}{2}, z; z, y, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{z}, \frac{1}{2}, \bar{y}; \bar{y}, \bar{z}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{z}, \bar{y}; \bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{y}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, y, \bar{z}; \bar{z}, \frac{1}{2}, y; y, \bar{z}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{z}, y; y, \frac{1}{2}, \bar{z}; \bar{z}, y, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \bar{y}, z; z, \frac{1}{2}, \bar{y}; \bar{y}, z, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, z, \bar{y}; \bar{y}, \frac{1}{2}, z; z, \bar{y}, \frac{1}{2}.$	
24	$k$	$m$	$0, y, z; z, 0, y; y, z, 0; 0, z, y; y, 0, z; z, y, 0;$ $0, \bar{y}, \bar{z}; \bar{z}, 0, \bar{y}; \bar{y}, \bar{z}, 0; 0, \bar{z}, \bar{y}; \bar{y}, 0, \bar{z}; \bar{z}, \bar{y}, 0;$ $0, y, \bar{z}; \bar{z}, 0, y; y, \bar{z}, 0; 0, \bar{z}, y; y, 0, \bar{z}; \bar{z}, y, 0;$ $0, \bar{y}, z; z, 0, \bar{y}; \bar{y}, z, 0; 0, z, \bar{y}; \bar{y}, 0, z; z, \bar{y}, 0.$	
12	$j$	$mm$	$\frac{1}{2}, x, x; x, \frac{1}{2}, x; x, x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, x, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2}, x; x, \bar{x}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{x}, x; x, \frac{1}{2}, \bar{x}; \bar{x}, x, \frac{1}{2}.$	
12	$i$	$mm$	$0, x, x; x, 0, x; x, x, 0; 0, x, \bar{x}; \bar{x}, 0, x; x, \bar{x}, 0;$ $0, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, 0, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, 0; 0, \bar{x}, x; x, 0, \bar{x}; \bar{x}, x, 0.$	
12	$h$	$mm$	$x, \frac{1}{2}, 0; 0, x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, x; x, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, x, 0; 0, \frac{1}{2}, x;$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, 0; 0, \bar{x}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \bar{x}; \bar{x}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{x}, 0; 0, \frac{1}{2}, \bar{x}.$	
8	$g$	$3m$	$x, x, x; x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, x;$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, x; x, \bar{x}, x; x, x, \bar{x}.$	
6	$f$	$4mm$	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x; \bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}.$	
6	$e$	$4mm$	$x, 0, 0; 0, x, 0; 0, 0, x; \bar{x}, 0, 0; 0, \bar{x}, 0; 0, 0, \bar{x}.$	
3	$d$	$4/mmm$	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$	
3	$c$	$4/mmm$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$	
1	$b$	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$	
1	$a$	$m\bar{3}m$	$0, 0, 0.$	

## Annexe 2

### Spectroscopie d'impédance

#### I. Principe

La technique de spectroscopie d'impédance est basée sur la caractérisation de la réponse d'un échantillon à une tension alternative de fréquence variable. Les propriétés électriques d'un matériau sont dues à la conduction et aux propriétés diélectriques. L'échantillon, modélisé alors comme un circuit électrique, peut être décrit pour les cas les plus simples comme l'association en parallèle de sa résistance intrinsèque  $R$  et de sa capacité  $C$  (Figure 1).

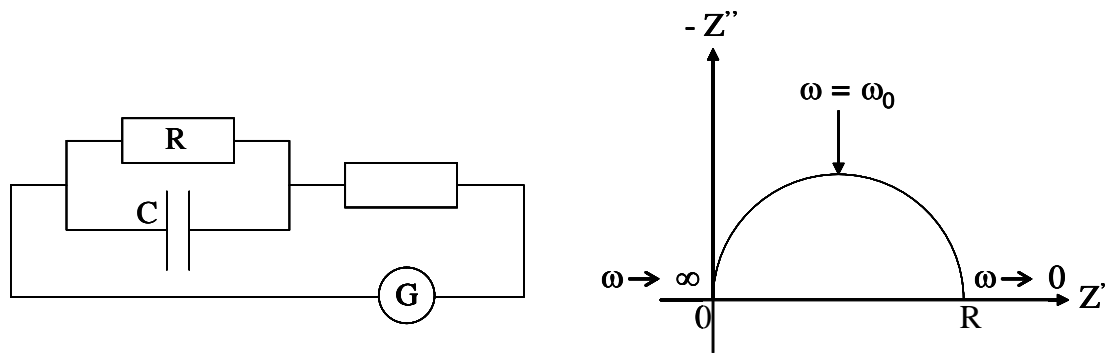


Figure 1. Schéma électrique équivalent de l'échantillon et diagramme d'impédance complexe associé ( $G$  : générateur de tension alternative de pulsation  $\omega$ )

D'après les lois de l'électricité,  $\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + jC\omega$  soit  $Z = \frac{R - jR^2C\omega}{1 + R^2C^2\omega^2}$

L'impédance équivalente  $Z$  caractéristique de l'échantillon est donc :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - j \frac{R^2C\omega}{1 + (RC\omega)^2} = Z' - jZ''$$

$$(\omega = 2\pi f, f \text{ fréquence})$$

On remarque que  $(Z')^2 + (Z'')^2 = RZ'$ . Cette relation est aussi équivalente à :

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

Dans le plan complexe (ou plan de Nyquist), cette équation correspond à l'équation d'un cercle centré en  $\frac{R}{2}$  de rayon  $\frac{R}{2}$  (Figure 1). D'après l'équation précédente,  $Z$  tend vers la résistance intrinsèque du matériau  $R$  lorsque la fréquence tend vers 0. Et vers 0 lorsque la

fréquence tend vers l'infini. Le maximum d'amplitude de  $Z''$  est obtenu à la résonance ( $\omega = \omega_0 = \frac{1}{RC}$  avec  $\omega_0$  : pulsation caractéristique du système). A partir de cette valeur, il est donc possible de déduire la capacité équivalente du système.

Le cas précédent correspond à un cas idéal d'un échantillon de compacité 100 % ou d'un monocristal avec un contact parfait avec les électrodes. En général, dans le cas d'échantillons polycristallins (*Figure 2*), plusieurs phénomènes interviennent. La résistance électrique mesurée prend alors en compte :

- la résistance intrinsèque des grains ou résistance intragranulaire  $R$ ,
- la résistance des joints de grains ou la résistance intergranulaire  $r$  (liée à la microstructure des échantillons),
- la résistance liée au contact entre l'échantillon et les électrodes.

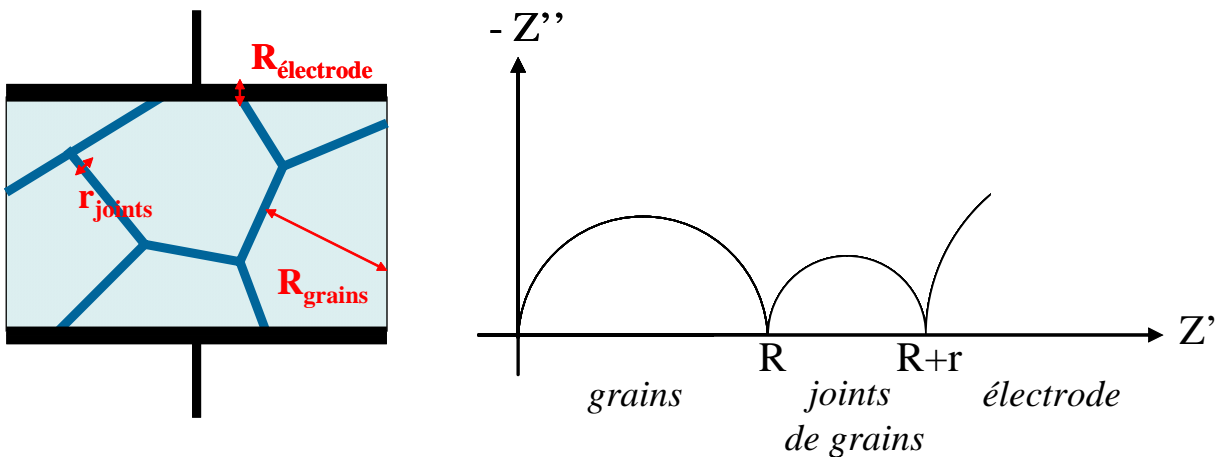


Figure 2. Cas d'un échantillon polycristallin

La conductivité est définie par :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

avec  $l$ , épaisseur échantillon,

$S$ , section échantillon,

$R$ , résistance totale déduite du diagramme complexe.

Dans le manuscrit, nous avons reporté la conductivité totale prenant en compte la résistance des grains et des joints de grains.

La conductivité  $\sigma_i$  est un phénomène activé thermiquement relié à la mobilité  $\mu$  des ions à considérer :

$$\sigma_i = N \cdot c \cdot Z_e \cdot \mu$$

avec  $N$ , nombre de sites cristallographiques pouvant être occupés par des ions mobiles,  
 $c$ , concentration de sites occupés par ions mobiles,  
 $Z_e$ , charge de l'ion.

$$\mu \text{ mobilité définie par : } \mu = \frac{Z_e}{kT} (1-c) \bar{a}^{-2} v_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

avec  $1-c$  : proportion de sites voisins libre

$v_0$  : fréquence du saut

$\Delta E$  : énergie d'activation

$T$  : température

$K$  : constante de Boltzmann

$\bar{a}$  : longueur moyenne de saut

Pour améliorer la mobilité, les facteurs à considérer sont la température, les compositions des solutions solides, l'énergie d'activation (liée au type structural, à la polarisabilité du réseau hôte). Globalement, la loi d'Arrhénius est exprimée par la relation :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

$$\log \sigma T = \log \sigma_0 - \frac{\Delta E}{2,3 \times 1000 \times R} \times \frac{1000}{T}$$

Si la concentration en ions mobiles est élevée, on peut considérer que :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

Le tracé des diagrammes d'Arrhénius  $\log \sigma T$  (ou  $\log \sigma$ ) en fonction de  $\frac{1000}{T}$  permet donc de déduire des informations macroscopiques de l'échantillon notamment l'énergie d'activation associée à la migration des ions oxyde.

## II. Conditions expérimentales

Les matériaux étudiés sont de type céramique (matériaux inorganique non métallique). Pour les mesures, l'idéal est de travailler avec des échantillons les plus denses possibles. La poudre est tout d'abord mise en forme par pressage uni axial, suivi d'une étape de pressage isostatique et d'un traitement thermique en dessous de la température de fusion. L'utilisation de ce traitement thermique, appelé frittage, permet de convertir une poudre céramique en solide polycristallin dense et permet d'éliminer toute porosité au sein du matériau. Le matériau initialement dispersé est alors consolidé sous l'effet de la chaleur, sans fusion (frittage en phase solide). Ce phénomène est associé à une augmentation de la densité, traduisant un retrait volumique. La granulométrie de la poudre initiale joue un rôle important dans le processus de densification.

Les mesures de conductivité ont été effectuées sur des pastilles de 5 mm de diamètre, 2-3 mm d'épaisseur, recouvertes d'une couche de platine sur chaque face fixée par un traitement thermique à 850°C. Les expériences sont menées sous atmosphère contrôlée avec un analyseur de réponses en fréquence SI 1255 (Solartron) dans la gamme de fréquences 1-10<sup>6</sup> Hz tous les 20°C et avec 1h de stabilisation entre chaque mesure. Plusieurs cycles de chauffage/refroidissement sont effectués.

## Annexe 3

### Diffraction sur poudre

#### I. Notion de poudre

Une « poudre » ou « échantillon polycristallin » est « une substance solide divisée en très petites particules homogènes ». Pour les expériences de diffraction, une poudre idéale est constituée d'un grand nombre de petites cristallites aléatoirement orientées les unes par rapport aux autres. La statistique de comptage est en effet améliorée quand la quantité de matière est importante. Dans ce cas, un grand nombre de cristallites vérifient la condition de diffraction. Plus les grains sont petits, plus les phénomènes de microabsorption et d'extinction sont limités. Un grain est une association de plusieurs cristallites, ces dernières étant les seuls domaines cohérents pour la diffraction. Un broyage minutieux s'avère donc primordial avant toute expérience de diffraction. Une orientation préférentielle des grains due à la forme des cristallites (plaquettes, aiguilles, ...) entraîne une modification des intensités du diagramme de diffraction en favorisant la diffraction selon les directions privilégiées. Une préparation minutieuse du porte-échantillon est donc nécessaire pour que la distribution des grains soit aléatoire.

#### II. Informations d'un diffractogramme de poudre

##### *II.1. Position des pics*

Les données brutes d'une expérience de diffraction consistent en une liste d'intensités  $I_{hkl}$  en fonction d'une position angulaire  $\theta_{hkl}$ . Il est alors possible en appliquant la loi de Bragg ( $2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda$ ) de déduire la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ . La mesure de la position angulaire d'un nombre suffisant de pics de diffraction suffit à identifier la phase par comparaison avec les fichiers de référence JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), à déterminer les paramètres de maille de l'échantillon et à indexer les pics de diffraction.

## II.2. Forme des pics

Les pics de diffraction peuvent être élargis par divers effets physiques. La largeur à mi-hauteur  $H$  ou FWHM (Full-Width at Half Maximum) quantifie habituellement cet élargissement. Les profils de diffractions mesurés sont définis par la convolution de la fonction de résolution instrumentale, caractéristique du diffractomètre de poudre, du profil de diffraction de l'échantillon et de l'état microstructural de l'échantillon [1-3].

En diffraction neutronique, d'après la théorie de Caglioti et al. développée dans les années 1950 [4], l'élargissement des pics dû aux échantillons peut être négligé, le profil de diffraction est donc Gaussien et la largeur à mi-hauteur est définie par :

$$H^2 = U.\tan^2\theta + V.\tan\theta + W$$

Les coefficients de Caglioti  $U, V, W$  dépendent des angles de la collimation, de la largeur des fentes et de la mosaïcité du monochromateur.

La résolution instrumentale des diffractomètres de poudres pour rayons X est meilleure que celle des diffractomètres de neutrons. La forme des pics de diffraction est donc plus dépendante de la nature de l'échantillon. Le profil de diffraction est donc modélisé par une composante Gaussienne  $G$  liée à l'instrument et une composante Lorentzienne  $L$  liée à l'échantillon. Plusieurs fonctions de profil ont été proposées. La fonction de type pseudo-Voigt est couramment utilisée :

$$\Omega(2\theta) = \eta.L(2\theta, H) + (1-\eta).G(2\theta, H)$$

Un élargissement supplémentaire dû à la microstructure de l'échantillon peut être observé sur les diffractomètres de bonne résolution instrumentale de diffraction des rayons X, mais aussi des neutrons. Ce phénomène est lié à la petite taille des cristallites et donc à la taille finie des domaines de diffraction cohérents. Cet élargissement  $\Delta(2\theta)$  est décrit par la loi de Scherrer :

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{D.\cos\theta}$$

$K$ , constante de Scherrer dépendant de la forme des cristallites ( $K \approx 1$ ) et  $D$ , taille des cristallites perpendiculaire aux plans  $(hkl)$  diffractant.

L'existence de microdéformations pouvant être générées par des contraintes externes, des défauts cristallins (lacunes, fautes d'empilement, ...) ou des fluctuations locales de compositions (solutions solides) entraîne aussi un élargissement des pics de diffraction.

### II.3. Intensité

L'intensité diffractée est obtenue en intégrant le profil de diffraction pour chaque réflexion  $h = (h, k, l)$ . Dans le cas de la diffraction des neutrons, la géométrie la plus couramment utilisée est l'arrangement Debye-Scherrer et l'intensité d'une raie de diffraction  $h$  est donnée par la relation suivante :

$$I_h = \left( \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{8\pi R} \right) \frac{\rho' V}{\rho} \frac{j_h}{V_c^2} L_p |F_h|^2$$

Dans le cas de la diffraction des rayons X, la géométrie Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée. L'expression de l'intensité diffractée est alors :

$$I_h = \left( \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64\pi R} \right) \frac{1}{\mu} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{j_h}{V_c^2} L_p |F_h|^2$$

- où
- $I_0$  = intensité du faisceau incident
  - $\lambda$  = longueur d'onde de la radiation utilisée
  - $\mu$  = coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon
  - $l_s$  = hauteur de la fente du détecteur
  - $R$  = distance échantillon-détecteur
  - $V$  = volume de l'échantillon irradié par le faisceau
  - $\rho', \rho$  = densité de l'échantillon de poudre et du matériau solide
  - $j_h$  = multiplicité de la réflexion  $h$
  - $V_c$  = volume de la maille unitaire
  - $L_p$  = pour les neutrons, ce facteur de Lorentz vaut :  $1/(\sin 2\theta \cdot \sin \theta)$

Pour les rayons X,  $L_p$  est la combinaison des facteurs de Lorentz et de polarisation adaptés à la configuration du diffractomètre. Dans le cas d'un faisceau monochromatique non polarisé, ce terme est égal à :  $(1 + \cos^2 2\theta_h) / (\sin^2 \theta_h \cdot \cos \theta_h)$ . Si un monochromateur est utilisé, ce terme devient :  $(1 + \cos^2(2\theta_M) \cdot \cos^2(2\theta_H)) / (\sin^2 \theta_h \cdot \cos \theta_h)$ ,  $2\theta_H$  étant l'angle de réflexion sur le monochromateur.

$F_h$  = facteur de structure pour la réflexion  $h$  défini par

$$F_h = \sum_{i=1}^{\text{maille}} f_i \cdot T_i \cdot \exp[2\pi i h \cdot x_i]$$

avec  $x_i = (x_i, y_i, z_i)$  coordonnées fractionnaires de l'atome  $i$  dans la maille,



$h = (h, k, l)$  indices de Miller de la réflexion considérée,

$f_i$  = pour les neutrons, le facteur de forme se réduit à la longueur cohérente de diffraction  $b_0$  (dépendante de l'isotope et ne variant pas avec l'angle de diffraction).

Pour les rayons X, ce terme est le facteur de diffusion atomique de l'atome  $i$  (facteur de forme) défini par la relation :  $f_i^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2$  où  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont les parties réelles et imaginaires du terme de dispersion anormale ;  $f_0$  dépend de l'angle de diffraction  $2\theta$  et est souvent approximé par une expression polynomiale du type :

$$f_0 = \sum_j A_j \cdot \exp(a_j \cdot \sin\theta/\lambda) + C \quad \text{où } A_j, a_j \text{ et } C \text{ sont des constantes tabulées.}$$

$T_i$  = facteur de Debye-Weller (ou de déplacement) de l'atome  $i$  (en  $\text{\AA}^2$ )

$T_i = \exp[-B_i \sin^2\theta/\lambda^2] = \exp[-8\pi^2 U_i \sin^2\theta/\lambda^2]$  dans le cas d'un déplacement atomique isotrope,

$T_i = \exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + \dots + u_{12}hka^*b^* + \dots)]$  dans le cas d'un déplacement anisotrope.

Si on regroupe les termes constants, l'expression de l'intensité peut s'écrire sous la forme suivante :

$$I_h = S \cdot j_h \cdot L_{ph} \cdot |F_h|^2$$

où  $S$  est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions

#### *II.4. Fond continu*

Le bruit de fond obtenu sur un diffractogramme est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution d'échantillon. Le bruit de fond instrumental peut être dû au rayonnement utilisé, pouvant être pas totalement monochromatique, au diffractomètre, au détecteur (bruit électronique), à l'environnement de l'échantillon (diffusion des rayons par l'air, diffractions parasites). L'étude du fond continu de l'échantillon peut fournir des informations structurales supplémentaires sur l'échantillon telles que la diffusion diffuse thermique, l'ordre à courte distance, la présence de phases amorphes.

### III. Affinement des diagrammes de diffraction de poudre

#### III.1. Affinement de profil avec contrainte de maille

Le profil global est analysé sous contrainte d'un groupe d'espace et d'une maille élémentaire, mais sans référence à un modèle structural. Dans cette méthode, les positions des pics sont contraintes par les paramètres de maille, les intensités sont déduites du profil expérimental, mais non fixées, puisqu'il n'y a pas de contrainte de maille. Les objectifs de l'affinement par contrainte de maille (ou « whole pattern matching fitting » ou « full pattern matching fitting » ou « cell constrained refinement ») sont essentiellement la vérification de la symétrie proposée, l'affinement des paramètres de maille, l'affinement des paramètres caractéristiques de la largeur à mi-hauteur FWHM, l'affinement des erreurs systématiques (décalage d'origine, ...), l'ajustement du bruit de fond.

L'intensité observée  $y_i$  à chaque pas  $i$  est modélisée par une intensité calculée  $y_{ci}$  définie par :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \cdot \Omega_{ki}$$

avec  $y_{bi}$  intensité du bruit de fond au pas  $i$ ,

$\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ , contribution au point  $i$  du pic  $k$  centré en  $2\theta_k$  décrite par une fonction de profil de type pseudo-Voigt le plus souvent,

$I_k$  intensité intégrée du  $k^{\text{ème}}$  pic au pas  $i$ .

Le programme d'affinement est basé sur la minimisation par la méthode des moindres carrés ou par maximum de vraisemblance de la fonction  $M$ , appelée résidu :

$$M = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2$$

avec  $\omega_i$  poids associé à l'intensité mesurée au  $i^{\text{ème}}$  pas. Pour un affinement par moindre carré,  $\omega_i = 1/y_i$  et pour un affinement par maximum de vraisemblance  $\omega_i = 1/y_{ci}$ .

#### III.2. Affinement Rietveld

Cette méthode, proposée par Rietveld en 1969 [5-7], est basée sur l'ajustement du diagramme expérimental en considérant non seulement les variables caractéristiques instrumentales, mais aussi les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions

atomiques, paramètres de déplacement, occupations partielles) et les paramètres microstructuraux de l'échantillon. L'intensité au pas  $i$  est calculée par la relation :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot M \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}$$

avec  $y_{bi}$  intensité du bruit de fond au pas  $i$  (position  $2\theta_i$ ),

$S_{\phi}$  facteur d'échelle de la phase  $\phi$  entre les valeurs calculées et observées,

$j_k$  facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ème}}$  réflexion,

$Lp_{\phi k}$  facteur de Lorentz-polarisation,

$O_{\phi k}$  facteur correctif prenant en compte l'effet d'orientation préférentielle,

$M$  facteur correctif de l'absorption,

$|F_{\phi k}|$  facteur de structure,

$\Omega_{i\phi k}$  fonction de profil des raies.

La minimisation du résidu  $M$  s'effectue par la procédure des moindres carrés utilisant soit l'algorithme traditionnel de Newton-Raphson, soit celui de Levenberg-Marquardt. Plusieurs résidus sont introduits, appelés facteurs d'accord  $R$ . Ils permettent de conclure quant à la qualité de l'affinement :

-  $R_p$  : R-profile (résidu de profil non pondéré) :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

-  $R_{wp}$  : R-weighted profile (résidu de profil pondéré) :

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot y_i^2} \right]^{1/2}$$

-  $R_{Bragg}$  : R de Bragg (résidu de Bragg) :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k}$$

avec  $I_k$  intensité intégrée « observée » de la  $k^{\text{ème}}$  réflexion.

Le  $R_{\text{Bragg}}$  est probablement le facteur permettant le mieux de valider la qualité de l'affinement.

-  $R_F$  : R-structure factor :

$$R_F = \frac{\sum_k |(I_k)^{1/2} - (I_k^{\text{calc}})^{1/2}|}{\sum_k (I_k)^{1/2}}$$

-  $R_{\text{exp}}$  : résidu lié aux fluctuations statistiques :

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i \cdot y_i^2}}$$

avec N nombre d'informations utilisées,

P : nombre de paramètres affinés,

C : nombre de contraintes,

N-P+C correspond au nombre de degrés de liberté.

-  $\chi^2$  ou g.o.f. (goodness of fit) :

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 = \frac{M}{N - P + C}$$

avec M, fonction à minimiser.

Le g.o.f. doit en principe tendre vers 1 pour un bon affinement. En pratique, les valeurs obtenues sont beaucoup plus élevées.

A partir des paramètres de maille et du modèle structural approximatif, un affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X ou des neutrons permet d'obtenir des informations sur la structure cristallographique de matériaux.

Dans le cas des résultats présentés dans ce manuscrit, les affinements présentés ont été effectués à l'aide du logiciel JANA 2000, option poudre [8]. Le logiciel Fullprof [9] a aussi été largement utilisé.

### III. 3. Synthèses de Fourier

Le facteur de structure est lié à la densité électronique. Son expression est la suivante :

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \cdot \exp 2i\pi (hx + ky + lz) \cdot dV$$

où  $f_j$  est le facteur de diffusion de l'atome  $j$ ,

$\rho$  la densité électronique au point de coordonnées  $(x,y,z)$ ,

$V$  le volume de la maille.

La densité électronique correspond donc à la transformée de Fourier inverse du facteur de structure. Une synthèse de Fourier observée correspond aux calculs de la densité électronique sur la base des facteurs de structure observés, leur module étant pris égaux à la racine carrée de l'intensité et leur phase correspondant à celle des atomes du modèle structural. Les synthèses de Fourier différence sont obtenues en soustrayant la densité électronique calculée sur la base des atomes déjà localisés.

Des synthèses de Fourier Différence apportent des informations intéressantes sur l'existence et la localisation d'atomes interstitiels par exemple. Le résidu apporte des informations sur la densité électronique ou de nucléons restante.

## IV. Rayons X - Neutrons

### IV.1. Rayons X

Le premier avantage des rayons X est la résolution, ce qui permet de mettre en évidence de faibles distorsions de réseau non détectables par diffraction des neutrons. Par contre, leur point faible est le facteur de forme. Son augmentation avec le numéro atomique  $Z$  explique pourquoi les diagrammes de diffraction des rayons X sont largement dominés par la contribution des atomes lourds de la structure. Il est donc difficile de localiser les atomes légers (H, O, ...) et l'absence de contraste entre éléments voisins du tableau périodique nous empêche d'obtenir des informations. Le facteur atomique décroît en fonction de  $\sin\theta/\lambda$ , ce qui entraîne une décroissance rapide à grands angles de l'intensité diffractée.

## *IV.2. Neutrons*

La diffraction neutronique diffère de la diffraction des rayons X par le type d'interaction du rayonnement avec la matière. Les neutrons interagissent en effet avec les noyaux atomiques et l'amplitude de diffraction des neutrons (ou longueur de Fermi) varie de façon aléatoire dans le tableau périodique, ce qui permet d'avoir des contrastes importants entre éléments mêmes voisins du tableau périodique. Les neutrons sont un outil d'investigation en volume. Ils sont en effet très faiblement absorbés par la matière, ce qui conduit à une forte pénétration au sein des matériaux. Des volumes d'échantillons importants (de l'ordre de quelques cm<sup>3</sup>) sont donc nécessaires. De plus, l'intensité diffractée ne varie pas avec l'angle de diffraction. Contrairement aux diagrammes de diffraction des rayons X, il est donc possible d'obtenir à haut  $\theta$  des données à partir des diagrammes de diffraction des neutrons.

## Références

1. Bordet, P., *Analyse des diagrammes de diffraction de poudres par les méthodes de profil total*. 2002: Nantes, France. p. 11ème formation permanente diffraction par les matériaux polycristallins.
2. Deniard, P., *Diffraction par les poudres*. 2002: Nantes, France. p. 11ème formation permanente diffraction par les matériaux polycristallins.
3. Pannetier, J., *Techniques d'analyses des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons par les poudres*. 1998.
4. Caglioti, G., A. Paleotti, and F.P. Rissi, *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*. Nucl. Instrum., 1958. **3**: p. 223-228.
5. Rodriguez-Carvajal, J., *Structural analysis from powder diffraction data - the Rietveld method*. 2004: Gif sur Yvette. p. Formation Annuelle à la Neutronique FAN 2004, Laboratoire Léon Brillouin LLB.
6. Custer, L.B.M., et al., *Journal of Applied Crystallography*, 1999. **32**: p. 36-50.
7. Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. *Journal of Applied Crystallography*, 1969. **2**: p. 65-71.
8. Petricek, V. and M. Dusek, *The crystallographic computing system JANA 2000* *Institute of Physics, Praha, Czech Republic*. 2004.
9. Rodriguez-Carvajal, J. *Fullprof: a program for full pattern refinement and pattern matching analysis*. in *satellite meeting on powder diffraction of the 15th congress of the international union of crystallography*. 1990. Toulouse, France.

## Annexe 4

### Distances atomiques caractéristiques des phases affinées

• **Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (T=T<sub>amb</sub>) *Icmm***

	neutrons	rayons X
In1-O1	4 × 2,1343(6)	4 × 2,1365(4)
In1-O2	2 × 2,329(10)	2 × 2,3268(4)
In2-In2	0,47(4)	0,41(3)
In2-O2	2 × 2,013(12)	2 × 2,014(4)
In2-O3	2,02(3)	2,05(2)
In2-O3	1,92(3)	1,917(11)
In2-O3	2,10(3)	2,076(13)
In2-O3	2,48(3)	2,44(2)
O1-O1	2 × 2,9792(5)	2 × 2,9818(4)

• **Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>5+3x/2</sub> avec x=0,1 (T=T<sub>amb</sub>) *Icmm***

	neutrons	rayons X
In1-O1	4 × 2,1200(2)	4 × 2,1207(4)
In1-O2	2 × 2,296(5)	2 × 2,2973(4)
In2-O2	2 × 1,984(6)	2 × 1,9703(19)
In2-O3	2 × 2,160(15)	2 × 2,179(3)
In2-O3	2 × 2,044(17)	2 × 2,099(7)
In2-O4	2 × 2,330(10)	2 × 2,285(6)
Mo2-O2	2 × 1,984(6)	2 × 1,9703(4)
Mo2-O3	2 × 2,160(14)	2 × 2,1793(4)
Mo2-O3	2 × 2,044(13)	2 × 2,0993(4)
Mo2-O4	2 × 2,3305(4)	2 × 2,2847(4)
O1-O1	2 × 2,9794(4)	2 × 2,9807(4)
O2-O4	2 × 2,747(5)	2 × 2,7482(4)
O3-O4	2,474(12)	2,4742(4)
O4-O4	2 × 2,9794(4)	2 × 2,9807(4)



• **Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>5+3x/2</sub> avec x=0,1 (T=T<sub>amb</sub>) *Icmm***

	neutrons	rayons X
In1-O1	4 × 2,1261(8)	4 × 2,1269(4)
In1-O2	2 × 2,295(13)	2 × 2,2948(4)
In2-In2	2 × 0,36(9)	2 × 0,19(17)
In2-O2	2 × 2,019(17)	2 × 2,000(11)
In2-O3	2,01(7)	2,10(12)
In2-O3	1,96(4)	2,03(5)
In2-O3	2,11(5)	2,11(6)
In2-O3	2,36(7)	2,29(12)
Sn2-Sn2	0,3572(4)	0,1916(4)
Sn2-O2	2 × 2,019(13)	2 × 2,0004(4)
Sn2-O3	2,01(3)	2,1008(4)
Sn2-O3	1,96(3)	2,0342(4)
Sn2-O3	2,11(3)	2,1125(4)
Sn2-O3	2,36(3)	2,287(4)
O1-O1	2 × 2,9779(4)	2 × 2,9798(4)

• **Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>5+x</sub> avec x=0,1 (T=T<sub>amb</sub>) *Icmm***

	neutrons	rayons X
In1-O1	4 × 2,1274(2)	4 × 2,1273(4)
In1-O2	2 × 2,330(4)	2 × 2,3309(4)
V1-O1	4 × 2,1274(2)	4 × 2,1273(4)
V1-O2	2 × 2,330(4)	2 × 2,3309(4)
In2-O2	2 × 1,981(4)	2 × 1,966(4)
In2-O3	2 × 2,211(8)	2 × 2,225(3)
In2-O3	2 × 2,053(10)	2 × 2,099(12)
In2-O4	2 × 2,371(6)	2 × 2,330(10)
O1-O1	2 × 2,9832(4)	2 × 2,9865(4)
O2-O4	2 × 2,707(3)	2 × 2,7073(4)
O3-O4	2,430(7)	2,4271(4)
O4-O4	2 × 2,9832(4)	2 × 2,9865(4)

•  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{5+x}$  avec  $x=0,1$  ( $T=750^\circ\text{C}$ ) *Icmm*

	neutrons
In1-O1	$4 \times 2,1428(2)$
In1-O2	$2 \times 2,372(5)$
V1-O1	$4 \times 2,1428(2)$
V1-O2	$2 \times 2,372(5)$
In2-O2	$2 \times 2,005(6)$
In2-O3	$2 \times 2,118(14)$
In2-O3	$2 \times 2,063(13)$
In2-O4	$2 \times 2,404(7)$
O2-O4	$2 \times 2,711(4)$
O3-O4	$2,455(10)$

•  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  avec  $x=0,1$  ( $T=T_{\text{amb}}$ ) *Icmm*

	neutrons	rayons X
In1-O1	$4 \times 2,1285(2)$	$4 \times 2,1297(14)$
In1-O2	$2 \times 2,277(5)$	$2 \times 2,2762(14)$
In2-O2	$2 \times 2,030(7)$	$2 \times 2,043(12)$
In2-O3	$2 \times 2,197(11)$	$2 \times 2,188(8)$
In2-O3	$2 \times 2,044(16)$	$2 \times 2 \times 2,01(3)$
Nb2-O2	$2 \times 2,030(5)$	$2 \times 2,0427(14)$
Nb2-O3	$2 \times 2,197(11)$	$2 \times 2,1884(14)$
Nb2-O3	$2 \times 2,044(10)$	$2 \times 2,0078(14)$
O1-O1	$2 \times 2,9793(4)$	$2 \times 2,9809(14)$

•  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  avec  $x=0,1$  ( $T=850^\circ\text{C}$ ) *P4/mmm*

	neutrons
In1-O1	$4 \times 2,1344(4)$
In1-O2	$2 \times 2,256(10)$
In2-O2	$2 \times 2,001(10)$
In2-O3	$4 \times 2,1344(4)$
Nb2-O2	$2 \times 2,001(10)$
Nb2-O3	$4 \times 2,1344(4)$
O2-O3	$4 \times 2,925(7)$

- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+3x/2}$   $x=0,1$  ( $T=700^\circ\text{C}$ )  $P4/mmm$

	neutrons	rayons X
In1-O1	$4 \times 2,1288(4)$	$4 \times 2,1294(14)$
In1-O2	$2 \times 2,306(7)$	$2 \times 2,308(14)$
In2-O2	$2 \times 1,950(7)$	$2 \times 1,9521(14)$
In2-O3	$4 \times 2,1288(4)$	$4 \times 2,1294(14)$
Mo2-O2	$2 \times 1,950(7)$	$2 \times 1,9521(14)$
Mo2-O3	$4 \times 2,1288(4)$	$4 \times 2,1294(14)$
O2-O3	$4 \times 2,887(5)$	$4 \times 2,8888(14)$

- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+3x/2}$   $x=0,1$  ( $T=950^\circ\text{C}$ )  $Pm\bar{3}m$

	neutrons	rayons X
In-O	$6 \times 2,1337(4)$	$6 \times 2,135(4)$
Mo-O	$6 \times 2,1337(4)$	$6 \times 2,135(4)$

- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+3x/2}$   $x=0,5$  ( $T= T_{\text{amb}}$ )  $Pm\bar{3}m$

	neutrons	rayons X
In-O	$6 \times 2,0852(4)$ (4)	$6 \times 2,0883(6)$
Mo-O	$6 \times 2,0852(4)$	$6 \times 2,0883(6)$

- $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5+3x/2}$   $x=0,5$  ( $T=750^\circ\text{C}$ )  $Pm\bar{3}m$

	neutrons
In-O1	$6 \times 2,1053(4)$
Mo-O1	$6 \times 2,1053(4)$

## Annexe 5

### Spectroscopie d'absorption des rayons X

#### I. Généralités sur les spectroscopies d'absorption des rayons X

Les premières études sur la spectroscopie d'absorption des rayons X datent du début des années 1920. Fricke et Hertz mettent alors en évidence les premiers spectres d'absorption des rayons X présentant des modulations au-delà du seuil d'absorption. Dans les années 30, Krönig obtient des spectres de très bonne qualité qui permettent des premiers essais d'interprétation. La relation entre les oscillations et la structure atomique locale autour de l'élément considéré se fera progressivement, mais il faudra attendre le milieu des années 1970 pour une signification physique des ondulations observées sur les spectres et le traitement des données par transformée de Fourier. Cette avancée (1975) est due à l'équipe de E. Stern, D. Sayers et F. Lytle de l'Université de Seattle. C'est à cette époque que se développe une nouvelle source de rayons X, le rayonnement synchrotron.

Les processus d'interaction d'un photon X (*Figure 1*) avec un atome sont multiples. Les photons X ont des énergies comparables aux énergies de liaison des électrons des couches « profondes » des atomes. L'absorption photoélectrique (*Figure 1-a*) d'un photon X correspond donc à l'excitation d'un électron d'une couche profonde (électron de cœur) vers un état lié vide ou vers le continuum. Le retour de l'atome excité vers son état fondamental stable d'origine se fait par des processus de désexcitation spontanée :

- désexcitation radiative ou fluorescence (*Figure 1-b*). Un électron d'une couche électronique moins profonde vient combler le « trou » de la couche profonde. L'énergie libérée par ce processus correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux états.

- désexcitation non-radiative ou processus Auger et Coster-Kronig (*Figure 1-c*). Un électron d'une couche plus externe vient occuper la place libérée par l'électron extrait de la couche profonde. L'énergie libérée n'est pas récupérée sous forme de radiation mais est cédée à un électron du même atome qui est éjecté à son tour.

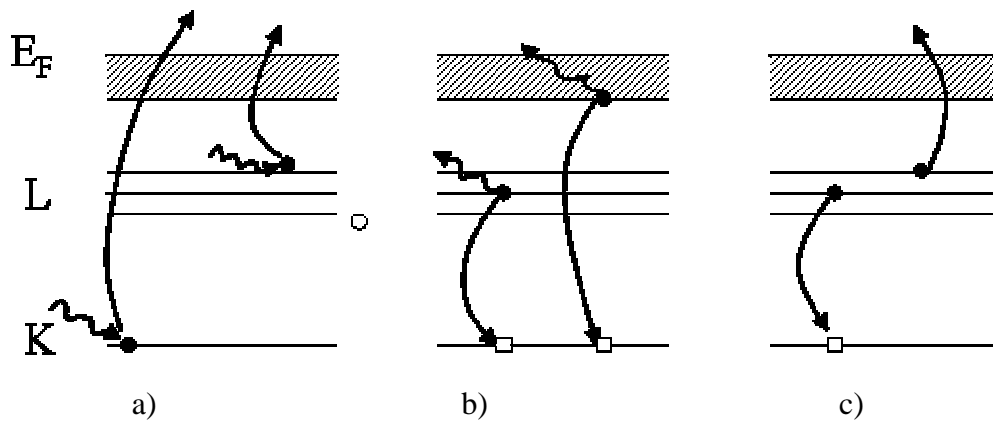


Figure 1. Diagramme des processus d'interaction d'un photon X avec un atome  
 a) absorption photoélectrique ; b) désexcitation radiative (fluorescence) ; c) désexcitation sélective (Auger)

Le spectre d'absorption caractéristique d'un échantillon correspond à la représentation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie E. Le coefficient d'absorption est défini par :

$$\mu(E) = \frac{1}{\rho \cdot x} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

avec  $\rho$ , densité de l'échantillon,  $x$ , épaisseur de l'échantillon,  $I_0$ , intensité du faisceau incident et  $I$ , intensité transmise. Les spectres d'absorption X classiques sont de la forme suivante (Figure 2) :

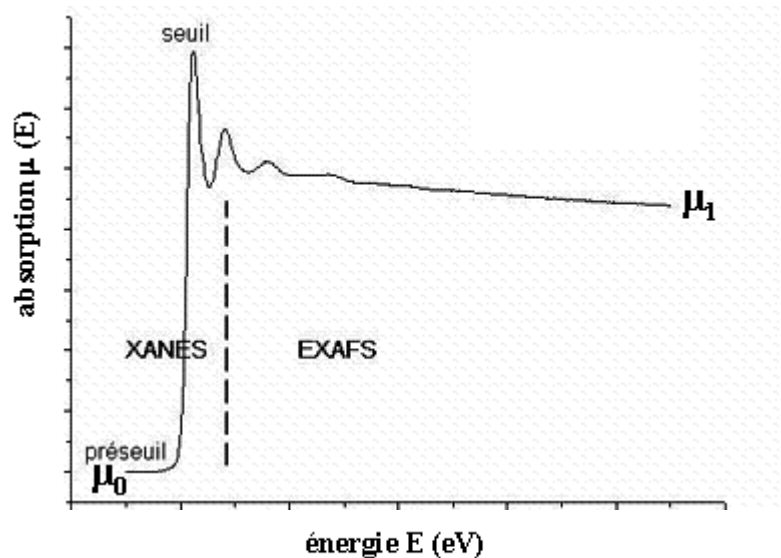


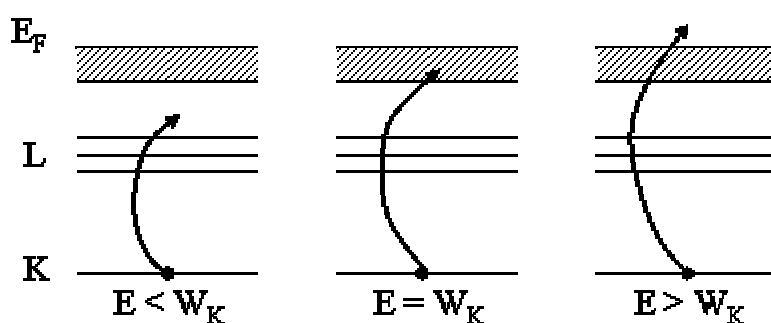
Figure 2. Spectre d'absorption X classique

Trois domaines correspondant à 3 gammes d'énergies différentes du photon incident (*Figure 3*) sont mis en évidence :

- le préseuil : l'énergie incidente est insuffisante pour extraire un électron des niveaux atomiques profonds. La transition d'un électron à partir du niveau le plus bas n'est pas encore possible. Le coefficient d'absorption provient des autres couches électroniques de l'atome, ou des autres éléments constitutifs de l'échantillon. Si les contributions des autres éléments constitutifs de l'atome possèdent des énergies éloignées de celle du photon exciteur, le coefficient d'absorption,  $\mu_0$ , décroît avec l'énergie selon une loi de type Victoreen ( $A.E^{-3} + B.E^{-4}$ ) et ne comporte pas de modulation.

- le seuil : l'énergie est juste suffisante pour extraire un électron du niveau considéré dans le continuum (énergie  $W_K$ ). Le coefficient d'absorption augmente.

- après le seuil : l'énergie est supérieure à l'énergie  $W_K$



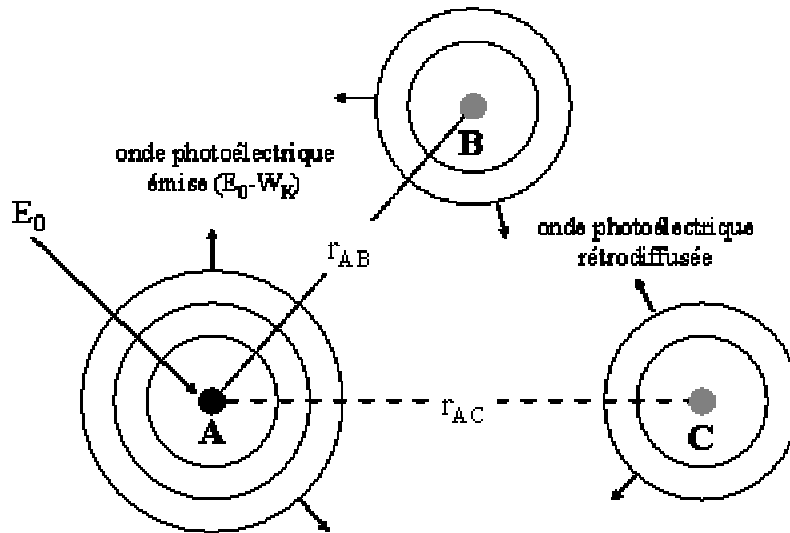
*Figure 3. Transitions énergétiques caractéristiques des spectres d'absorption X*

Le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) correspond au signal autour du seuil, c'est-à-dire à la structure fine avant et après l'arête d'absorption, reflétant l'existence d'états inoccupés vers lesquels le phénomène d'absorption présente des résonances ainsi que des phénomènes de diffusion multiple sur les atomes voisins.

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) correspond à la structure fine loin de l'arête d'absorption et peut s'étendre de quelques eV à quelques centaines d'eV au-delà du seuil, avec des ondulations d'amplitudes décroissantes. L'électron rétrodiffusé possède une énergie résiduelle égale à l'énergie du photon moins celle du seuil d'absorption

$E_0$ . Ces oscillations amorties se superposent au coefficient d'absorption moyen décroissant,  $\mu_1$ , tendant vers une allure de type Victoreen.

Le phénomène à l'origine du signal EXAFS est reporté *Figure 4*.



*Figure 4. Signification physique du phénomène EXAFS*

Soit l'exemple de l'excitation d'un atome A au seuil K avec un rayonnement d'énergie  $E_0$ . L'énergie  $W_K$  est absorbée par l'atome et un photoélectron est alors éjecté de la couche K. Une partie de l'onde associée au photoélectron émis est rétrodiffusée par les atomes voisins de l'atome A (atomes B et C dans le cas présenté ici). Les ondes diffusées revenant sur l'atome A avant la fin du stade d'excitation, interfèrent avec l'onde émise. Leurs amplitudes s'ajoutent ou se retranchent suivant leur différence de phase et donc suivant la distance  $r_{Aj}$  entre les atomes à considérer.

En absence de rétrodiffusion, l'énergie du photoélectron serait  $E = E_0 - W_K$ . La rétrodiffusion correspond à une variation périodique de l'amplitude de l'onde résultante en fonction de l'énergie. On introduit la fonction d'absorption normalisée définie par la relation :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)}$$

$\mu_1(E)$  étant le coefficient d'absorption massique en absence d'interférence et  $\mu_0(E)$  le coefficient d'absorption avant le seuil (*Figure 2*).

En introduisant généralement le vecteur d'onde  $k$  (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) défini par :

$$k^2 = 2m \times \frac{E_{\text{photon}} - E_0}{h^2}$$

la fonction d'absorption normalisée devient :

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{1}{kr_j^2} N_j e^{-2r_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2 k^2} |f_j(\pi)| \sin(2kr_j + \Phi_{Aj}) \quad (\text{éq. 1})$$

avec  $N_j$  est le nombre d'atomes voisins à la distance  $r_j$

$|f_j(k)|$  l'amplitude de rétrodiffusion par l'atome  $j$

$\Phi_{Aj}$  le déphasage à l'émission de A et au retour sur A, valeur fonction de A et j

$\sigma_j$  facteur de Debye – Waller ou facteur de désordre

$\lambda$  libre parcours moyen

$r_j$  la distance interatomique

La fonction d'onde normalisée renferme donc l'information sur les distances interatomiques  $r_{Aj}$  et le nombre de voisins  $j$ ,  $N_j$ . L'EXAFS permet donc d'obtenir des informations sur la structure locale autour d'un atome cible (nombre et type de voisins, distances interatomiques, désordre structural, ...). Les informations sont limitées à une distance donnée par le chemin libre moyen d'un photoélectron dans la matière, c'est-à-dire à une distance de 4 à 8 Å de l'atome cible. Cependant, deux autres termes interviennent. Le déphasage à l'émission de A et au retour sur A après rétrodiffusion de l'onde par l'atome  $j$ ,  $\Phi_{Aj}$ , et l'amplitude de rétrodiffusion  $|f_j(k)|$ . Pour extraire ces termes, des composés de référence de structure connue, la plus proche possible des composés étudiés, doivent être utilisés. Les informations sur la coordinence sont relativement imprécises, car tous les photoélectrons ne participent pas à la rétrodiffusion. La transformée de Fourier de  $\chi(k)$  (ou  $k \cdot \chi(k)$ ,  $k^2 \cdot \chi(k)$ ,  $k^3 \cdot \chi(k)$ ) donne la fonction de distribution radiale (distribution en distance des atomes voisins) autour de l'atome cible.

Le traitement du signal XANES permet, quant à lui, d'obtenir plusieurs informations qualitatives.

- L'état d'oxydation de l'atome absorbeur :

L'étude du seuil apporte des informations sur le degré d'oxydation de l'élément absorbeur. Par un raisonnement sur la stabilisation des niveaux moléculaires, on peut montrer que le seuil se déplace vers les hautes énergies lorsque le degré d'oxydation du métal augmente. Ce déplacement est dû à l'augmentation du potentiel attractif du noyau sur le photoélectron et à la réduction des interactions répulsives avec les autres électrons du composé. En parallèle, une variation de l'intensité de la raie peut être observée. Cette intensité



est directement liée au nombre de niveaux libres et donc au nombre d'électrons présents sur la couche périphérique de l'élément. Par conséquent, des informations supplémentaires sur le degré d'oxydation de l'élément peuvent être apportées.

- La coordinence et la symétrie géométrique de l'atome absorbeur :

Ces informations reposent sur les règles de sélection de spectroscopie. En spectroscopie atomique, les transitions dipolaires électriques autorisées suivent les règles de sélection :

$$\Delta S = 0, \Delta L = \pm 1, \Delta J = 0$$

avec  $\Delta S$  variation de l'état de spin de l'atome absorbant durant la transition,

$\Delta L$  variation de moment orbital,

$\Delta J$  variation de moment total  $J = L + S$ .

Aux seuils  $K$  et  $L_I$ , un électrons  $s$  ( $l=0$ ) ne peut donc être excité que vers des orbitales atomiques de symétrie  $p$  ( $\Delta l = +1$ ) et les transitions vers des niveaux  $d$  sont interdites ( $\Delta l = +2$ ).

Pour un environnement centrosymétrique de l'atome absorbeur (octaédrique, plan carré par exemple), la transition  $s \longrightarrow d$  est interdite. Dans une molécule, les orbitales atomiques de l'atome étudié s'associent avec celles des atomes environnant pour former des orbitales moléculaires. La symétrie formée par les atomes voisins influent sur l'énergie des transitions et leur intensité. Si la centrosymétrie n'est plus respectée (tétraédrique, octaédrique distordu), les orbitales  $nd$  et  $(n+1)p$  peuvent s'hybrider et la transition  $s \longrightarrow nd$  (« hybridée ») devient possible. L'écart à la centrosymétrie induit un préseuil situé avant le seuil d'absorption dont l'intensité est liée au degré de mélange des orbitales  $p$  et  $d$ .

Aux seuils  $L_{II}$  et  $L_{III}$ , un électron  $p$  ( $l=1$ ) est excité principalement vers les niveaux de symétrie  $d$  ( $\Delta l = +1$ ) et avec une plus faible probabilité vers les niveaux de symétrie  $s$  ( $\Delta l = -1$ ).

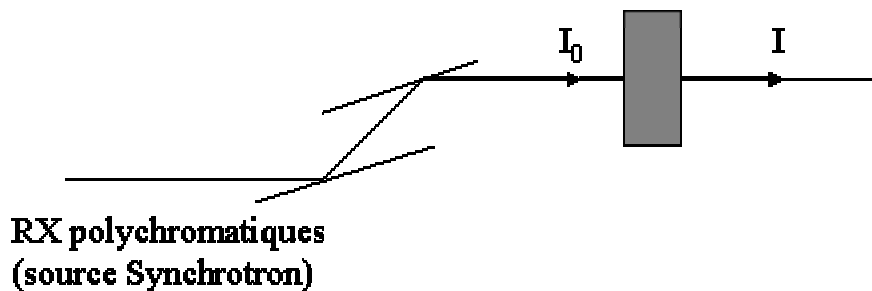
Le choix de l'énergie d'étude permet de sonder un atome donné et un niveau orbitalaire spécifique. Les seuils  $L_{II}$  et  $L_{III}$  sont plus adaptés à l'étude de la coordinence des éléments, alors que les seuils  $L_I$  et  $K$  sont plus adaptés à l'étude de la géométrie de l'environnement.

- L'ordre local autour de l'atome absorbeur et sa structure électronique

Quantitativement, il est possible d'obtenir des informations sur les sections efficaces d'absorption, les paramètres physiques décrivant l'état fondamental,...

## II. Conditions expérimentales

Le schéma du dispositif expérimental le plus répandu est reporté *Figure 5*.



*Figure 5. Schéma du dispositif expérimental le plus couramment utilisé (mesure en transmission)*

Ce schéma concerne les mesures d'absorption X en transmission. Le faisceau incident, d'intensité  $I_0$ , traverse l'échantillon et l'intensité du faisceau transmis est mesurée. Le signal correspond au rapport  $I/I_0$ . Deux détecteurs sont donc placés de part et d'autre de l'échantillon pour enregistrer simultanément le flux de photons incident  $I_0$  et transmis  $I$ .

Suivant les gammes d'énergies utilisées, il est parfois nécessaire de travailler sous vide, car aux faibles énergies, le rayonnement est fortement absorbé par l'air environnant l'échantillon. Plus les rayons X ont une énergie importante, moins ils sont absorbés par l'air. Ainsi, dans le cas des X « mous » ( $E < 800$  eV) et « doux » ( $800\text{eV} < E < 3$  keV), des chambres sous vide sont installées autour de l'échantillon.

D'autres mesures d'absorption sont aussi possibles :

- détection du flux de photoélectrons émis, c'est-à-dire du flux d'électrons Auger :

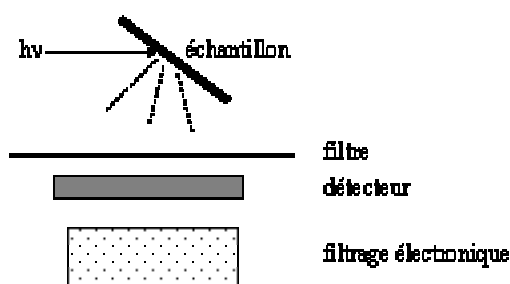
Ce mode de détection permet de s'affranchir des contraintes d'épaisseur d'échantillon et permet des études de surface. Le flux total de photoélectrons est une fonction directement proportionnelle au coefficient d'absorption de l'élément considéré et la profondeur sondée

varie de plusieurs centaines ou milliers d'Angströms en fonction de l'énergie du processus de désexcitation primaire du trou profond (émission Auger).

- détection du rayonnement par fluorescence :

Ce mode de détection est utilisé lorsque la concentration en élément absorbant sondé est très faible. Une étude d'absorption classique en transmission n'est pas envisageable du fait du très mauvais rapport signal/bruit lié au faible nombre d'atomes absorbeurs et à l'absorption globale des atomes environnant.

L'intensité de la fluorescence X est proportionnelle au nombre de trous créés dans la couche interne et donc à l'absorption. En utilisant la technique de fluorescence, les photons enregistrés correspondent à l'élément étudié car il est possible d'isoler le rayonnement réémis par l'échantillon et non voulu. Des temps de comptage beaucoup plus longs sont nécessaires. La géométrie du montage en mode fluorescence est la suivante (*Figure 6*) :



*Figure 6. Géométrie du montage en mode fluorescence*

L'échantillon est placé à 45° du faisceau incident et le détecteur à 90°. L'intensité du signal est fortement dépendante des positions échantillon – détecteur.

Le spectromètre d'absorption X est constitué d'une source polychromatique de rayons X produite par rayonnement synchrotron, d'une optique (monochromateur, miroirs, ...) permettant la sélection d'une énergie donnée de l'obtention d'un rayonnement monochromatique, de détecteurs mesurant les flux de photons avant et après l'échantillon.

Pour une détection optimale, les natures et pressions des gaz dans les chambres à ionisation varient en fonction des gammes d'énergie. Les données concernant les chambres à ionisation  $I_0$  et  $I_1$  sont reportées au *Tableau 1*.

Energie (keV)	Chambre à ionisation	Mélange de gaz et pressions associées en mbar					
3	I <sub>0</sub>	N <sub>2</sub>	40	He	1960		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	230	He	1770		
4	I <sub>0</sub>	N <sub>2</sub>	100	He	1900		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	550	He	1450		
5	I <sub>0</sub>	N <sub>2</sub>	200	He	1800		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	1100	He	900		
6	I <sub>0</sub>	N <sub>2</sub>	350	He	1650		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	1900	He	100		
7	I <sub>0</sub>	N <sub>2</sub>	580	He	1420		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	1000	Ar	90	He	910
8	I <sub>0</sub>	N <sub>2</sub>	870	He	1130		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	1000	Ar	160	He	840
9	I <sub>0</sub>	N <sub>2</sub>	1250	He	750		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	1800	Ar	200		
	I <sub>1</sub>	ou N <sub>2</sub>	1000	Ar	250	He	750
10	I <sub>0</sub>	N <sub>2</sub>	1700	He	300		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	1700	Ar	300		
	I <sub>1</sub>	ou N <sub>2</sub>	1000	Ar	350	He	650
	I <sub>1</sub>	non répertorié					

11	I <sub>0</sub>	Ar	40	N <sub>2</sub>	1960		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	1580	Ar	720		
	I <sub>1</sub>	ou N <sub>2</sub>	1000	Ar	450	He	550
12	I <sub>0</sub>	Ar	70	N <sub>2</sub>	1930		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	1350	Ar	650		
13	I <sub>0</sub>	Ar	110	N <sub>2</sub>	1890		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	1200	Ar	800		
14	I <sub>0</sub>	Ar	130	N <sub>2</sub>	1870		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	1000	Ar	1000		
15	I <sub>0</sub>	Ar	170	N <sub>2</sub>	1200		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	800	Ar	650		
16	I <sub>0</sub>	Ar	210	N <sub>2</sub>	1790		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	550	Ar	1450		
17	I <sub>0</sub>	Ar	250	N <sub>2</sub>	1750		
	I <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	250	Ar	1750		
18	I <sub>0</sub>	Ar	300	N <sub>2</sub>	1700		
	I <sub>1</sub>	Ar		2000			
19	I <sub>0</sub>	Ar	370	N <sub>2</sub>	1630		
	I <sub>1</sub>	non répertorié					
20	I <sub>0</sub>	Ar	450	N <sub>2</sub>	1550		
21	I <sub>0</sub>	Ar	550	N <sub>2</sub>	1450		
	I <sub>1</sub>	non répertorié					
22	I <sub>0</sub>	Ar	600	N <sub>2</sub>	1400		
	I <sub>1</sub>	non répertorié					
23	I <sub>0</sub>	Ar	650	N <sub>2</sub>	1350		
	I <sub>1</sub>	non répertorié					
24	I <sub>0</sub>	Ar	750	N <sub>2</sub>	1250		
	I <sub>1</sub>	non répertorié					
25	I <sub>0</sub>	Ar	900	N <sub>2</sub>	1100		
	I <sub>1</sub>	non répertorié					
26	I <sub>0</sub>	Ar	1100	N <sub>2</sub>	900		

Tableau 1. Natures et les pressions des gaz dans les chambres à ionisation

La distance échantillon – détecteur joue aussi un rôle important.

La qualité du signal obtenu est fortement dépendante du soin porté à la préparation des échantillons. Ces derniers doivent être homogènes, d'épaisseur constante. Les modes de préparation sont variés et dépendent du type d'échantillon et surtout de ses qualités d'absorption : dépôt sur membrane transparente aux rayons X ; pastillage avec un liant non absorbant tel que la cellulose dans un film de kapton ; pastillage du produit pur.

## Références

- Ouvrard, G., *et al.*, *Formation Initiation à l'absorption des rayons X*. 2004. Montpellier, France
- Konigsberger, D.C. and R. Prins, *X-ray absorption*: John Willey and sons

## **Nouvelles phases dérivées de Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : compréhension des mécanismes de substitution et de diffusion des ions oxyde**

La brownmillerite Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été largement étudiée pour ses propriétés de conduction par ions oxyde. A température ambiante, la structure peut être décrite comme une pérovskite lacunaire en oxygène constituée de couches d'octaèdres et de tétraèdres. Des propriétés de conduction par ions oxyde intéressantes sont mises en évidence pour des températures supérieures à la température de transition ordre-désordre ( $T_d \approx 925^\circ\text{C}$ ), domaine dans lequel la symétrie devient quadratique, puis cubique. Afin de stabiliser à plus basse température ces formes hautes températures purement conductrices par ions oxyde, l'étain, le vanadium, le tantale, le niobium, le molybdène et le tungstène ont été retenus pour des substitutions partielles de l'atome d'indium. Ces nouvelles phases ont été synthétisées par voie solide classique. Les structures du composé de référence Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et des composés substitués Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>ME<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> ( $ME = \text{Sn, V, Nb, Ta, Mo, W}$ ) ont été affinées à partir des données de diffraction des rayons X et des neutrons. Une attention particulière a été portée sur la localisation des substituants et des atomes d'oxygène interstitiels. Les propriétés de conduction par ions oxyde au sein de ces phases ont été mises en évidence par spectroscopie d'impédance complexe. La combinaison des données de diffraction des rayons X, de la diffraction des neutrons, de la spectroscopie d'absorption des rayons X et de la modélisation atomique a permis de comprendre les mécanismes de substitution de l'indium et les mécanismes de diffusion de l'oxygène dans ces phases. Le phénomène d'hydratation des matériaux a aussi été mis en évidence par analyse thermique ATD-ATG et par diffraction des rayons X haute température sous différentes atmosphères.

*Mots-clés* : oxydes de baryum et d'indium, brownmillerite, conducteur par ions oxyde, spectroscopie d'impédance complexe, diffraction des neutrons, diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption des rayons X, modélisation atomique

---

### **Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – based oxide ion conductors: substitution and diffusion mechanisms**

The brownmillerite Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> has been widely studied for its oxide ion conduction properties. At room temperature, the structure can be described as a defective perovskite composed of alternating octahedral and tetrahedral layers. Interesting conduction properties are observed for temperatures higher than the order-disorder transition temperature ( $T_d \approx 925^\circ\text{C}$ ), domain in which the symmetry becomes tetragonal and cubic. With the aim to stabilize these high temperature forms, which are purely oxide ions conductive, at lower temperature, partial substitution for indium with tin, vanadium, tantalum, niobium, molybdenum and tungsten were performed.

The phases were prepared by solid state reaction. The structure of the reference compound Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and of the Ba<sub>2</sub>In<sub>2-x</sub>ME<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> compounds ( $ME = \text{Sn, V, Nb, Ta, Mo, W}$ ) was refined using X ray and neutron diffraction data. Particular attention was paid on the substituant and oxygen interstitials location. The oxide ion conduction properties in the materials were evidenced by impedance spectroscopy. The combination of X ray diffraction and neutron diffraction data, X-ray absorption spectroscopy and atomic simulation allowed the determination of the substitution mechanism on the indium site and the evidence of oxygen diffusion mechanism in these phases. The hydration phenomenon was characterised by thermal analysis TDA-GTA and by high temperature X-ray diffraction under various atmospheres.

*Keywords*: barium and indium oxide, brownmillerite, oxide ion conductor, impedance spectroscopy, neutron diffraction, X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy, computer simulation techniques