



HAL
open science

Sur la distribution des lacunes anioniques dans les perovskites non stoechiométriques. Applications aux Ferrites

Stanislaw Komornicki

► **To cite this version:**

Stanislaw Komornicki. Sur la distribution des lacunes anioniques dans les perovskites non stoechiométriques. Applications aux Ferrites. Matériaux. Université de Bordeaux 1, 1981. Français. NNT: 1981BOR10586 . tel-01440989

HAL Id: tel-01440989

<https://theses.hal.science/tel-01440989>

Submitted on 19 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

Stanislaw KOMORNICKI

MAÎTRE ÈS SCIENCES

Sur la distribution des lacunes anioniques dans les perovskites
non stoechiométriques. Application aux Ferrites.

Soutenu le 29 janvier 1981, devant la Commission d'Examen :

| | |
|--------------------------|---------------------|
| MM. P. HAGENMULLER | <i>Président</i> |
| S. MROWEC | } <i>Examineurs</i> |
| M. POUCHARD | |
| L. FOURNES | |
| J.-C. GRENIER | |

A ma femme

A Catherine et Luc

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers

Temoignage d'affection

Au moment où s'achève ce travail, il m'est particulièrement agréable de remercier tous ceux qui m'ont permis de le mener à bien, en premier lieu Monsieur le Professeur HAGENMULLER, qui m'a invité au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, dont il est le Directeur. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour les conseils et encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je prie Monsieur le Professeur POUCHARD d'accepter mes remerciements pour toutes ses critiques constructives dont il m'a fait bénéficier et pour sa participation au Jury.

Monsieur le Professeur MROWEC, Directeur de l'Institut des Sciences des Matériaux de l'Académie des Mines et de Métallurgie de CRACOVIE, a accepté également de juger mon travail. Je l'en remercie vivement.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur GRENIER, Chargé de Recherches au CNRS, qui a dirigé mes travaux au Laboratoire avec beaucoup de gentillesse. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches, pour tous ses conseils, pour sa compétence et amicale coopération, qui ont été pour moi une aide précieuse tout au long de ce travail.

Monsieur FOURNES a apporté sa compétence à certaines parties de ce travail et a accepté de participer au Jury de Thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude.

Je tiens enfin à remercier, pour leur esprit de camaraderie et d'entraide, l'ensemble des chercheurs et techniciens du laboratoire, en particulier MM. EA, PLANTE et DUPEYRON.

**SUR LA DISTRIBUTION DES LACUNES
ANIONIQUES DANS LES PEROVSKITES
NON-STOECHIOMETRIQUES
APPLICATION AUX FERRITES**

19

19

mentaux

23

stoechiométrie

25

27

TABLE DES MATIERES

| | | |
|--|--|----|
| - INTRODUCTION | | |
| I - TRAVAUX ANTERIEURS: RAPPELS STRUCTURAUX | | 3 |
| II - ETUDE DU SYSTEME $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - LaFeO_3 | | 7 |
| II-1 - <u>Synthèse</u> | | 8 |
| II-2 - <u>Etude des phases $\text{La}_{1-2y}\text{Ca}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$</u> Analyse radiocristallographique Analyse thermomagnétique Etude par spectroscopie Mössbauer | | 9 |
| II-3 - <u>Etude des phases $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}^{3+}_{1-\tau}\text{Fe}^{4+}_{\tau}\text{O}_{3-y}$</u> Synthèse Analyse radiocristallographique Analyse thermomagnétique Etude par spectroscopie Mössbauer | | 12 |
| II-4 - <u>Conclusions</u> | | 17 |
| III - DISTRIBUTION DES LACUNES ANIONIQUES DANS LES PEROVSKITES NON-STOECHIOMETRIQUES AMO_{3-y} | | 18 |
| III-1 - <u>Hypothèses de travail</u> | | 19 |
| III-2 - <u>Calcul n°1</u> Recensement des divers "amas" de lacunes et types de sites Calcul du nombre de m-mères par mole AMO_{3-y} Dénombrement des divers sites Etude comparative des résultats expérimentaux et théoriques Discussion | | 19 |
| III-3 - <u>Calcul n°2</u> | | 23 |
| III-4 - <u>Conclusions: mécanisme de non-stoechiométrie</u> | | 25 |
| CONCLUSIONS GENERALES | | 27 |

INTRODUCTION

Durant les trente dernières années un nombre considérable de travaux ont été consacrés à la non-stoechiométrie des oxydes des métaux de transition. Parmi ceux-ci une place importante a été réservée à l'étude de la non-stoechiométrie en oxygène des oxydes binaires tels que TiO_{2-x} ou WO_{3-x} et de nombreux mécanismes ont été ou sont encore proposés pour expliquer la formation et la ségrégation des défauts dans ces oxydes (1 à 10).

En revanche assez peu de travaux ont concerné les oxydes ternaires du type AMO_{3-y} de structure dérivée de la perovskite. Ceci avait conduit J.C. GRENIER à s'intéresser de manière plus systématique à la non-stoechiométrie de ces phases et plus particulièrement des ferrites. Un modèle structural que nous rappellerons brièvement a été proposé et vérifié à l'occasion de l'étude approfondie du système $\text{CaFeO}_{2.50}$ - CaTiO_3 , c'est-à-dire de la solution solide $\text{CaTi}_{1-2y}\text{Fe}_{2y}\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq y < 0.50$). Pour des taux élevés de lacunes, $y \geq 0.25$, de nouvelles structures dans lesquelles les lacunes sont parfaitement ordonnées apparaissent. En revanche pour des taux plus faibles, celles-ci semblent macroscopiquement désordonnées. Seules, les conclusions d'études par résonance Mössbauer permettent de penser qu'un ordre à courte distance intervient en modifiant localement la coordinence du fer qui d'octaédrique devient tétraédrique.

Nous nous proposons dans ce travail d'étendre ces investigations au système proche $\text{CaFeO}_{2.50}$ - LaFeO_3 . Dans ce cas la non-stoechiométrie apparaît par remplacement du lanthane par le calcium alors que dans le cas précédent elle provenait d'une substitution du titane par le fer. De plus, quelle que soit la

composition de ces phases, le cation métallique, le fer, demeure inchangé. Nous comparerons les résultats à ceux antérieurement obtenus.

Dans une deuxième partie, nous tenterons sur la base de calculs de statistique et de considérations électrostatiques d'élaborer un mécanisme général de non-stoechiométrie pour les ferrites rendant compte des phénomènes observés dans tout le domaine de composition.

Chapitre I

TRAVAUX ANTERIEURS: RAPPELS STRUCTURAUX

1.1.1. Définitions

1.1.2. Notations

1.1.3. Symboles

1.1.4. Unités

1.1.5. Références

1.1.6. Bibliographie

1.1.7. Annexes

1.1.8. Index

1.1.9. Table des matières

la grande
susceptible d'adop-
l'évolution des
les propriétés magnéti-
électronique ou ionique de
en relation avec l'état

De nombreux composés du type AMO_{3-y} ($A = Ca, Sr, Ba, M = \text{élément } 3d$) dérivés de la perovskite ont un très large domaine d'existence et y peut parfois atteindre la valeur de 0.50 (11). Bien que ceci corresponde à un taux élevé de lacunes ($\approx 17\%$), la structure cubique de la perovskite est conservée. Tel est le cas par exemple des phases $SrTiO_{2.50}$, $SrVO_{2.50}$ ou de la forme haute température de $SrFeO_{2.50}$ (12 à 14).

Les auteurs antérieurs ont généralement conclu que les lacunes étaient statistiquement désordonnées au sein du réseau! Mais au fur et à mesure que les méthodes d'investigation se sont améliorées, la possibilité d'un ordre des lacunes a été envisagée.

Utilisant la microscopie électronique Alario-Franco observa des taches de surstructure dans $SrTiO_{2.50}$, signe d'un ordre probable des lacunes (15). De la même manière, Tofield et al. ont mis en évidence une nouvelle phase ordonnée $SrFeO_{2.50}$ dans le système $SrFeO_{3-x}$. Ces auteurs proposèrent un ordre des lacunes selon certaines rangées $[110]$ de la maille perovskite analogue à celui décrit pour $SrFeO_{2.50}$. La moitié des atomes de fer demeurent en coordinence $[6]$ tandis que l'autre moitié voit sa coordinence abaissée à $[5]$ (16).

Des conclusions similaires ont été établies par diffraction de neutrons pour les phases $Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{2.84}$ 4 H et $BaFeO_{3-x}$ 6 H (17, 18).

D'une façon générale, on doit déjà noter la grande importance jouée par la coordination qu'est susceptible d'adopter l'élément de transition et qui semble régir l'évolution des structures lorsque y varie.

Parmi les travaux antérieurs, les propriétés magnétiques et électriques (conductivité électronique ou ionique de l'oxygène) ont été largement étudiées en relation avec l'état

de valence mixte du cation M et la présence de lacunes anioniques. Tel est le cas des cobaltites qui ont un intérêt supplémentaire en relation avec la transition de spin qui se produit fréquemment (19 à 21).

Enfin, grâce à l'apport de la spectroscopie Mössbauer quant à l'état d'oxydation et l'environnement du fer que l'on pouvait aisément déterminer, les ferrites ont fait l'objet de très nombreux travaux et certaines hypothèses ont été émises relatives à l'existence d'un ordre des lacunes (22,23). C'est ainsi que lors de l'étude de la solution solide $\text{La}_{1-2y}\text{Sr}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$ YAMAMURA et al. ont mis en évidence le fer en sites octaédriques et tétraédriques dans tout le domaine de composition, $0 < y \leq 0.50$. De plus dans un domaine étroit, $0.30 \leq y \leq 0.45$, ils trouvaient un site supplémentaire de coordinence [5] (24). Ce résultat corrobore les conclusions de Tofield et al. pour l'étude de la phase $\text{SrFeO}_{2.75}$ (25). Généralement bien que peu de systèmes aient été examinés attentivement, il semble que pour de faibles taux de lacunes, la symétrie de la perovskite soit conservée alors que lorsque y croît, d'importants changements structuraux interviennent.

Ceci avait conduit J.C. GRENIER à proposer un modèle structural basé sur l'analogie des structures de la perovskite CaTiO_3 et de la brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (26).

La structure de ce composé qui peut se formuler $\text{CaFeO}_{2.50} \square_{0.50}$ (correspondant donc à $y = 0.50$), dérive de la structure de la perovskite si l'on suppose que les lacunes d'oxygène (1/6 des anions) sont ordonnées selon des rangées [101] dans un plan (OkO) sur deux (Fig.1). Les lacunes ainsi groupées en files transforment la moitié des plans d'octaèdres en plans de tétraèdres. La structure de la brownmillerite peut donc se décrire comme une succession de plans d'octaèdres et de tétraèdres. La moitié des cations Fe^{3+} sont en sites de coordinence [6], la moitié en sites de coordinence [4]. La coordinence du gros cation (Ca^{2+} par exemple) qui était [12] dans la perovskite devient égale à [10] dans la brownmillerite.

Fig.1: Structures idéales de $\text{Ca}_{1-2y}\text{Sr}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$ ($y=0.50$).

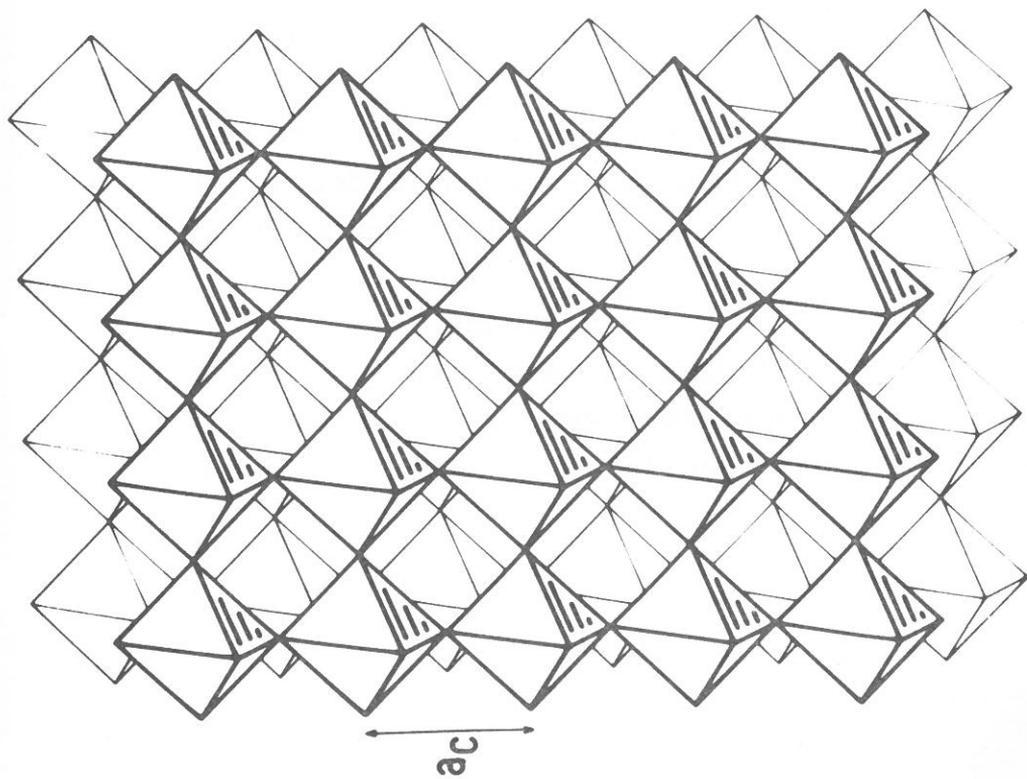
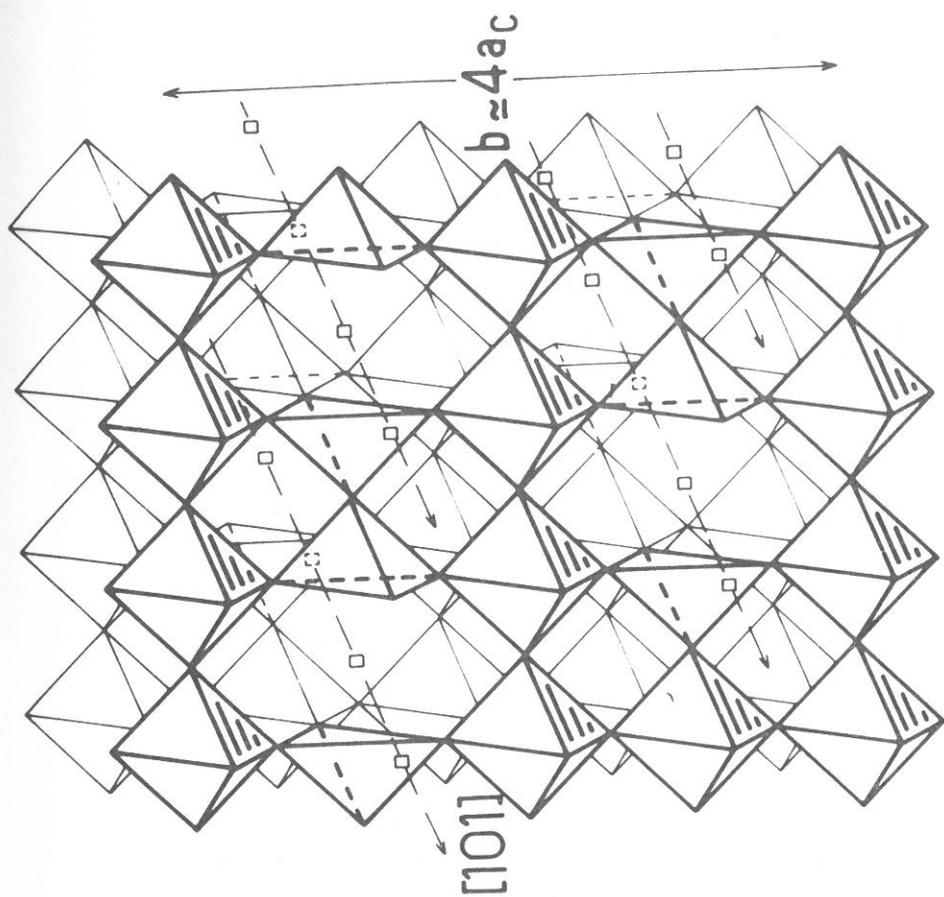


Fig.1: Structures idéalisées de la perovskite (CaTiO_3 , $y=0$) et de la brownmillerite $\text{CaFeO}_{2,50}$ ($y=0,50$).

Lorsque le taux y de défauts anioniques est différent de 0.50 ($y < 0.50$), la structure de la phase $AM_{n-1}O_{3-y}$ peut être décrite comme une succession de $(n-1)$ feuillet d'octaèdres séparés par un feuillet de tétraèdres. Quelques structures ont été représentées à la figure 2. La formule générale de ces phases est $A_n M_n O_{3n-1}$ ($n \geq 2$, $y = 1/n$).

Ce modèle a été largement vérifié par J.C. GRENIER, plus particulièrement lors de l'étude détaillée du système $Ca_2Fe_2O_5 - CaTiO_3$ c'est-à-dire de la solution solide $CaTi_{1-2y}Fe_{2y}O_{3-y}$ (27).

Les structures ordonnées telles que décrites ci-dessus, ont été mises en évidence pour des taux $y \geq 0.25$. En revanche pour des taux plus faibles, $y < 0.25$, aucun ordre à grande distance ne se produit. Des études par résonance Mössbauer ont permis néanmoins de montrer une continuité de l'environnement du fer et la présence de tétraèdres dans ce domaine de composition. Ceci suppose une ségrégation des lacunes autour du fer dont la coordinence est abaissée de [6] à [4]. En revanche, aucun site de coordinence [5] n'a pu être mis en évidence (28).

Il apparaissait donc nécessaire d'étendre ces études à d'autres systèmes. La solution solide $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ semblait être le choix le plus judicieux dans la mesure où le cation M demeure le même ($M = Fe$) quelle que soit la composition.

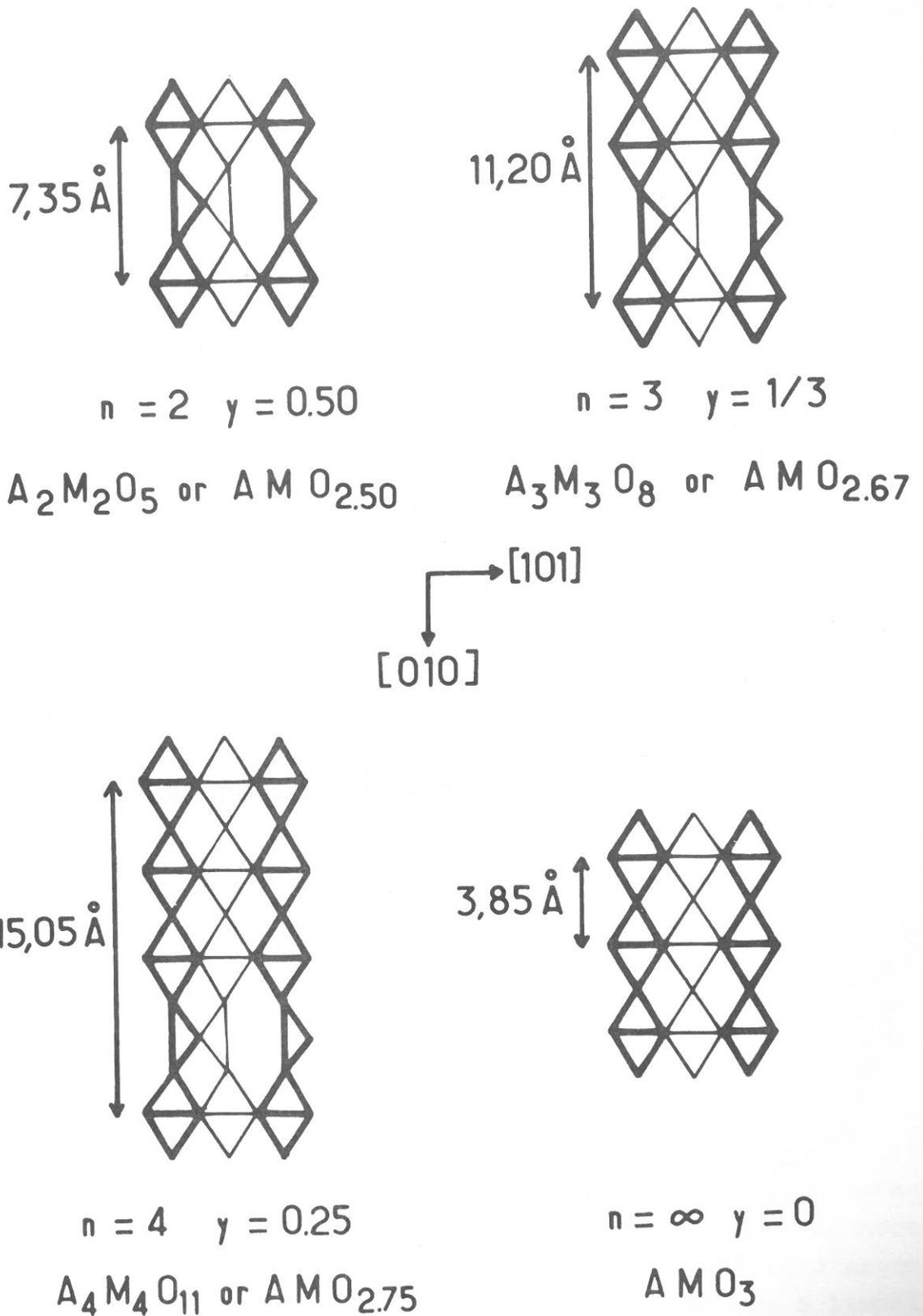


Fig.2: Structures idéalisées des phases $A_n M_n O_{3n-1}$.

Chapitre II

ETUDE DU SYSTEME $Ca_2Fe_2O_5 - LaFeO_3$

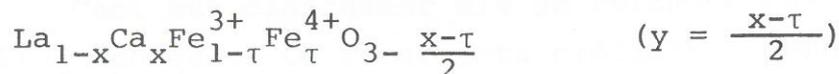
...sont
(x/2) ou
pendant
est néces-
d'argon
à limaille
la pression
est constam-
stabilisée.
couleur brune; l'absence
analyse chimique.

II-1 - Synthèse

La création de lacunes anioniques dans l'orthoferrite de lanthane LaFeO_3 se fait par substitution du La^{3+} par Ca^{2+} dont le rayon ionique est proche ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.32 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.35 \text{ \AA}$ (29)). La formule des phases obtenues est donc: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ où x est le taux de substitution en calcium et y le taux de lacunes.

Des échantillons de diverses compositions ont été préparés à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques de La_2O_3 , CaCO_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissous en milieu nitrique concentré. La solution est portée à sec, puis les nitrates obtenus sont décomposés à haute température. La réaction est complète après une chauffe à 1300°C pendant trois jours.

Cette synthèse conduit à des produits de couleur noire, très homogènes. Une analyse chimique du degré d'oxydation du fer montre que ces phases peuvent être formulées:



Nous les étudierons dans le chapitre suivant.

Pour obtenir les phases exemptes de fer tétravalent de formulation $\text{La}_{1-2y}\text{Ca}_{2y}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{3-y}$ (car dans ce cas $y = x/2$) ou encore $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$, un traitement final à 1100°C pendant 3 jours sous pression partielle d'oxygène contrôlée est nécessaire. Cette pression partielle est obtenue à partir d'argon du commerce ($p_{\text{O}_2} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ atm.}$) purifié dans un four à limaille de fer. La température de ce four est ajustée selon la pression partielle désirée ($10^{-20} < p_{\text{O}_2} < 10^{-3} \text{ atm.}$). Sa valeur est constamment mesurée par une "pile à oxygène" à zircone stabilisée. Les produits retraités sont alors de couleur brune; l'absence de fer tétravalent est vérifiée par analyse chimique.

II-2 - Etude des phases $\text{La}_{1-2y}\text{Ca}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$

Analyse radiocristallographique

Les phases ont été caractérisées par leur spectre de diffraction X (spectre Guinier-Hägg). Trois types de symétrie ont pu être distingués en fonction de la composition:

- $0 < y \leq 0.10$ - symétrie orthorhombique
 ($0 < x \leq 0.20$) de type LaFeO_3
- $0.10 < y \leq 0.25$ - symétrie cubique
 ($0.20 < x \leq 0.50$) de type perovskite
- $0.25 < y \leq 0.50$ - symétrie orthorhombique
 ($0.50 < x \leq 1$) prévue par le modèle structural

Le passage d'une symétrie à l'autre se fait de manière progressive, et aucun domaine biphasé n'a pu être réellement détecté.

Ceci est clairement mis en évidence par les données cristallographiques. On remarquera préliminairement qu'il est toujours possible de calculer un paramètre réduit a_c à partir des paramètres expérimentaux des diverses phases selon les relations:

- symétrie orthorhombique "type LaFeO_3 "
 $a_c = a/\sqrt{2}$; $a_c = b/\sqrt{2}$; $a_c = c/2$.
- symétrie cubique, type perovskite, a_c .
- symétrie orthorhombique, "modèle structural"

$$a_c = a_n/\sqrt{2} \quad ; \quad a_c = b_n/k = \sqrt{\frac{1}{d_{1kl}^2} - \frac{1}{a_n^2} - \frac{1}{c_n^2}};$$

$$a_c = c_n/\sqrt{2}$$

La figure 3 représente la variation de ces paramètres a_c en fonction de y.

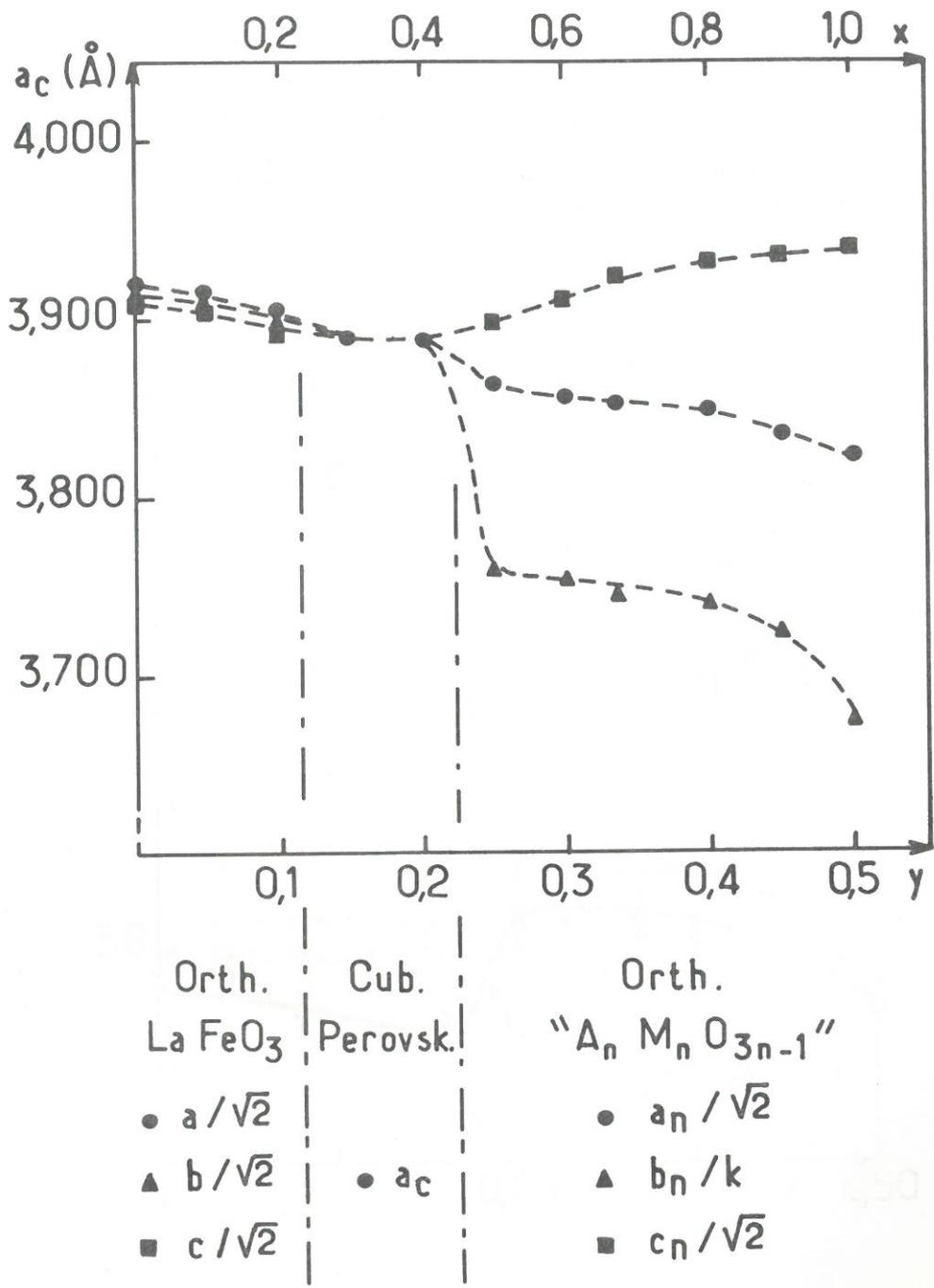


Fig. 3: Evolution des paramètres réduits a_c des phases $\text{La}_{1-2y}\text{Sr}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$ en fonction du taux de lacunes y ou de la composition x .

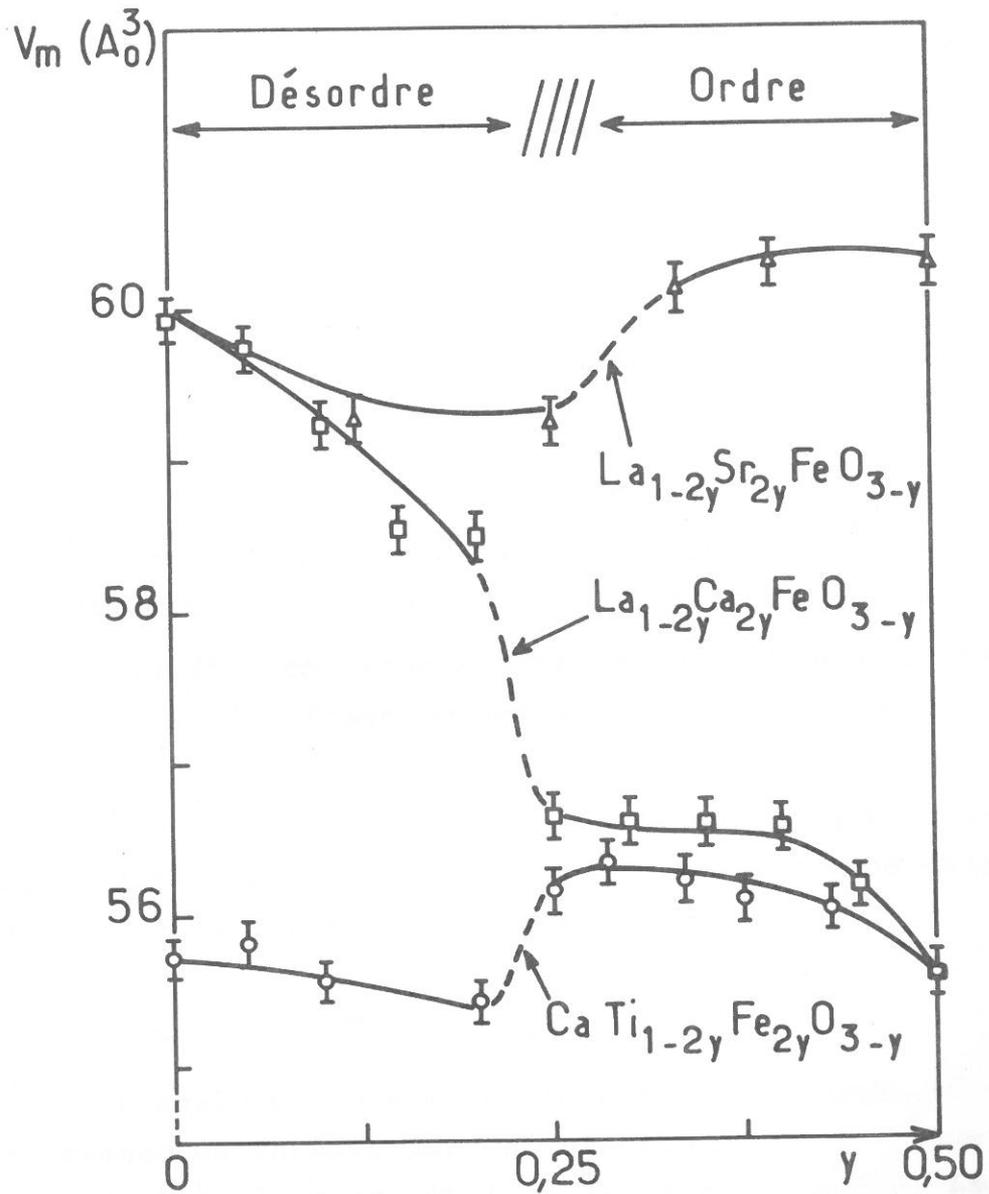


Fig.4: Evolution des volumes moyens V_m d'un motif des phases $\text{La}_{1-2y}\text{Sr}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$, $\text{La}_{1-2y}\text{Ca}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$ et $\text{CaTi}_{1-2y}\text{Fe}_{2y}\text{O}_{3-y}$ en fonction de y .

A partir de ces données il est aisé de calculer le volume moyen V_m d'un motif AMO_{3-y} . Son évolution est reportée à la figure 4.

A titre de comparaison, nous avons aussi reporté sur cette figure les variations de V_m pour deux autres solutions solides étudiées au laboratoire, $CaTi_{1-2y}Fe_{2y}O_{3-y}$ (J.C. GRENIER) et $La_{1-2y}Sr_{2y}FeO_{3-y}$ (N. EA).

Dans tous les cas apparaît nettement au voisinage de $y \approx 0.25$ une variation brutale des données cristallographiques.

Comme l'avait fait antérieurement J.C. GRENIER, ceci peut s'interpréter en terme d'ordre - désordre des lacunes:

- pour $y < 0.25$, les lacunes sont macroscopiquement désordonnées au sein du réseau conservant la symétrie de type perovskite.

- pour $y > 0.25$, la distorsion orthorhombique qui apparaît est caractéristique d'un ordre des lacunes à grande distance tel que le décrit le modèle structural.

Analyse thermomagnétique

L'analyse thermomagnétique a été réalisée au moyen d'une balance de Faraday par enregistrement de la force exercée sur l'échantillon en fonction de la température. Les courbes obtenues pour ces phases sont caractéristiques d'un comportement antiferromagnétique avec faible ferromagnétisme. De même que $Ca_2Fe_2O_5$ et $LaFeO_3$, il est raisonnable de conclure que la structure magnétique de type G est conservée quelle que soit la composition.

L'évolution de T_N en fonction de y est reportée à la figure 5. La valeur de T_N varie assez peu avec y et la transition ordre-désordre des lacunes semble ne pas avoir une

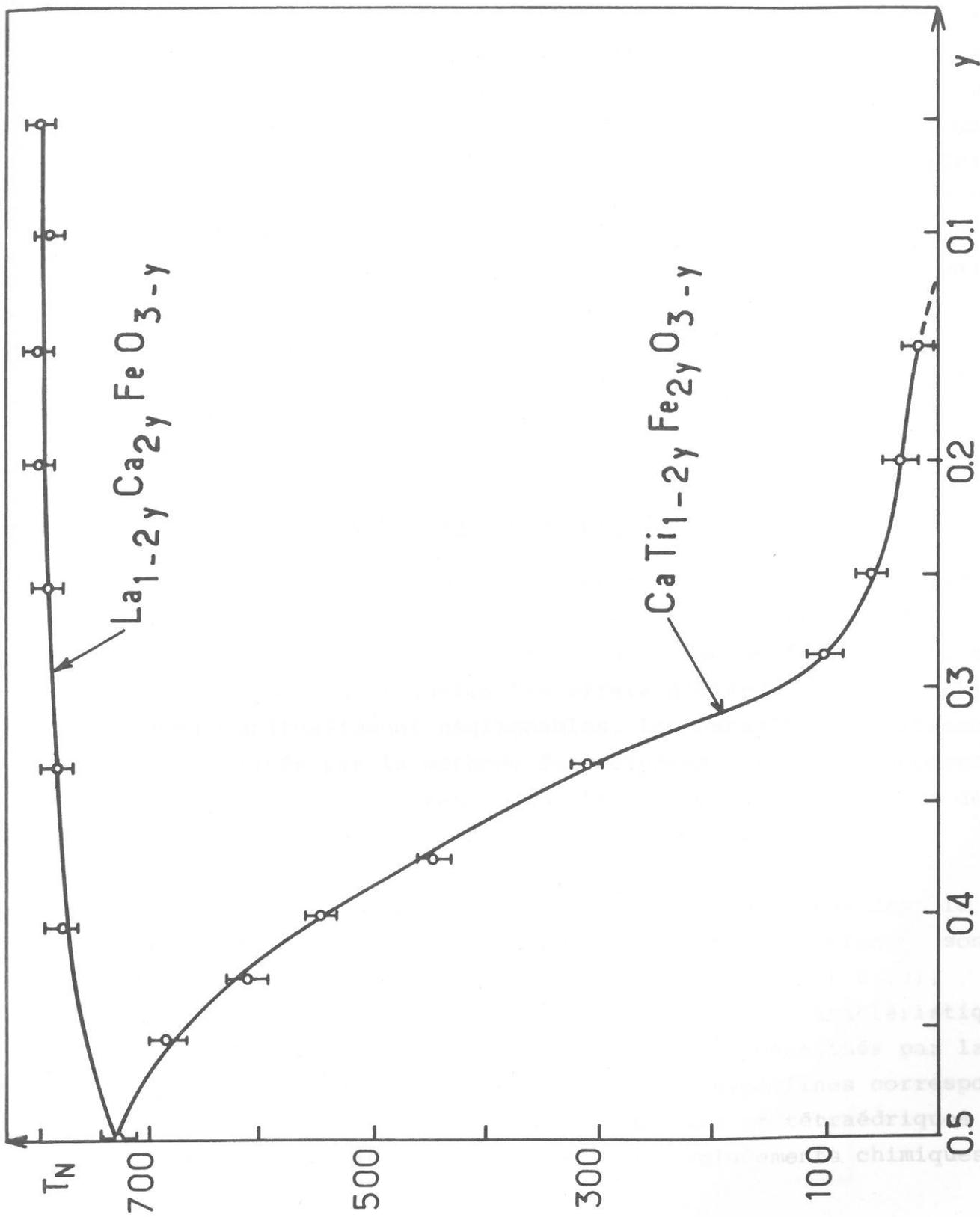


Fig. 5: Variation avec y des températures d'ordre magnétique T_N des solutions solides $La_{1-2y}Ca_{2y}FeO_{3-y}$ et $CaTi_{1-2y}Fe_{2y}O_{3-y}$.

influence notable sur celle-ci. Ce résultat ne saurait surprendre dans la mesure où T_N dépend essentiellement du nombre de premiers voisins magnétiques qui demeure constant lorsqu' y varie. Seul l'environnement anionique du fer évolue. Comme il l'a été montré antérieurement lors de l'étude des propriétés magnétiques de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, lorsque la coordinence du fer diminue le nombre de couplages magnétiques diminue alors que leur intensité augmente. Ces deux phénomènes opposés font que la valeur de T_N reste sensiblement constante.

Par ailleurs, l'ordre des lacunes n'affecte pas la valeur de T_N comme il l'avait été observé lors de l'étude de la solution solide $\text{CaTi}_{1-2y}\text{Fe}_{2y}\text{O}_{3-y}$ (cf. Fig. 5).

Etude par spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été obtenus au moyen d'un dispositif classique largement décrit par ailleurs (30). L'échantillon pulvérulent contenait 10mg de fer par cm^2 , concentration pour laquelle les effets d'élargissement de raies sont habituellement négligeables. Les paramètres Mössbauer ont été affinés par la méthode des moindres carrés en supposant des profils de raies lorentziens. La référence de l'échelle des vitesses était réalisée à partir du spectre du fer α .

Les résultats numériques sont consignés dans le tableau I. Les spectres, obtenus à température ambiante, sont reportés aux figures 6 ($y = 0.50$), 7 ($y = 0.40$ et 0.33), 8 ($y = 0.25$ et 0.10) et 9 ($y = 0.05$). Ils sont caractéristiques d'un état magnétiquement ordonné et sont constitués par la présence simultanée de deux structures hyperfines correspondant aux ions Fe^{3+} en sites octaédriques et tétraédriques comme en témoignent les valeurs des déplacements chimiques (δ) et des champs hyperfins (H).

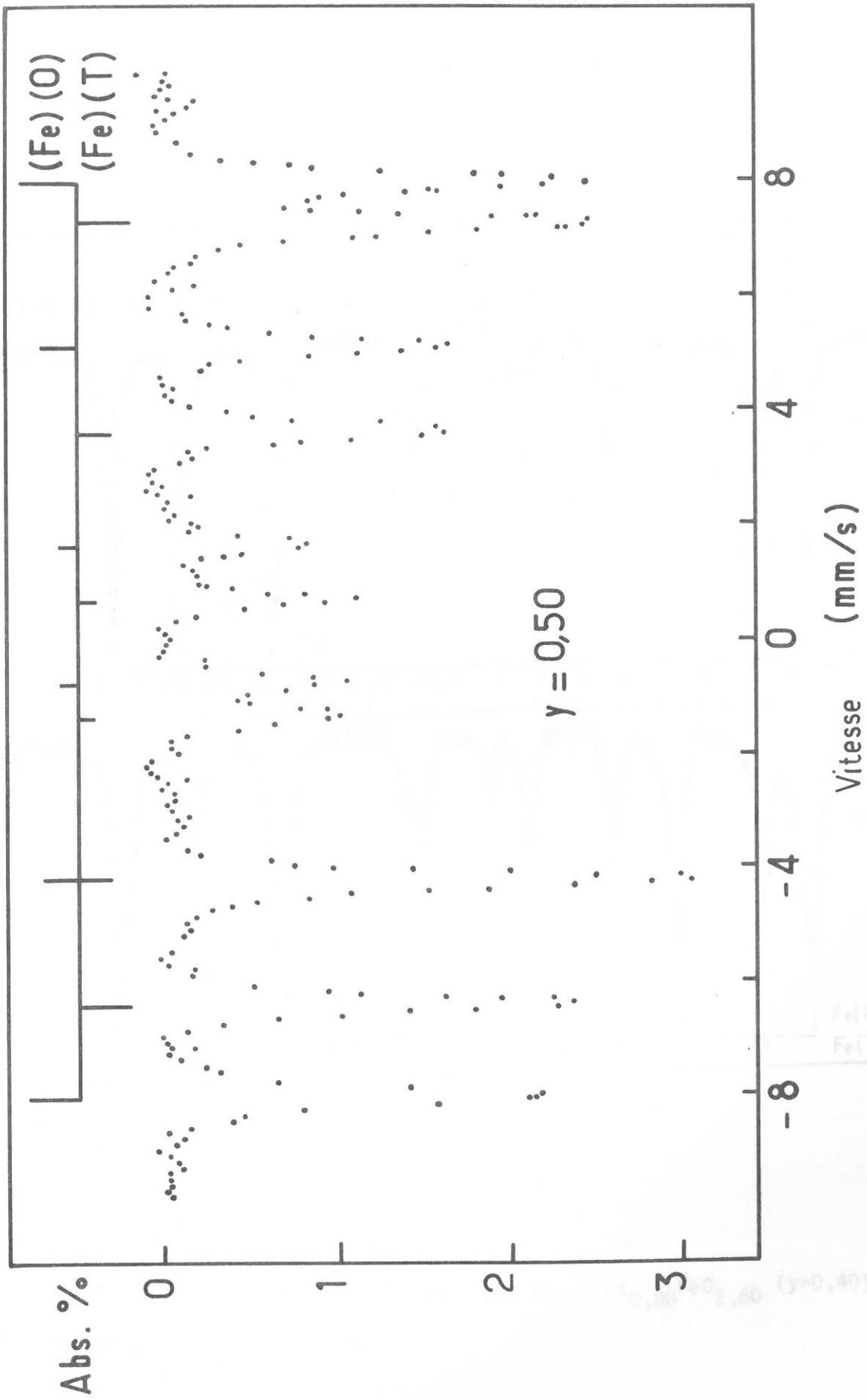


Fig.6: Spectre de résonance Mössbauer à 300 K de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\gamma=0,50$).

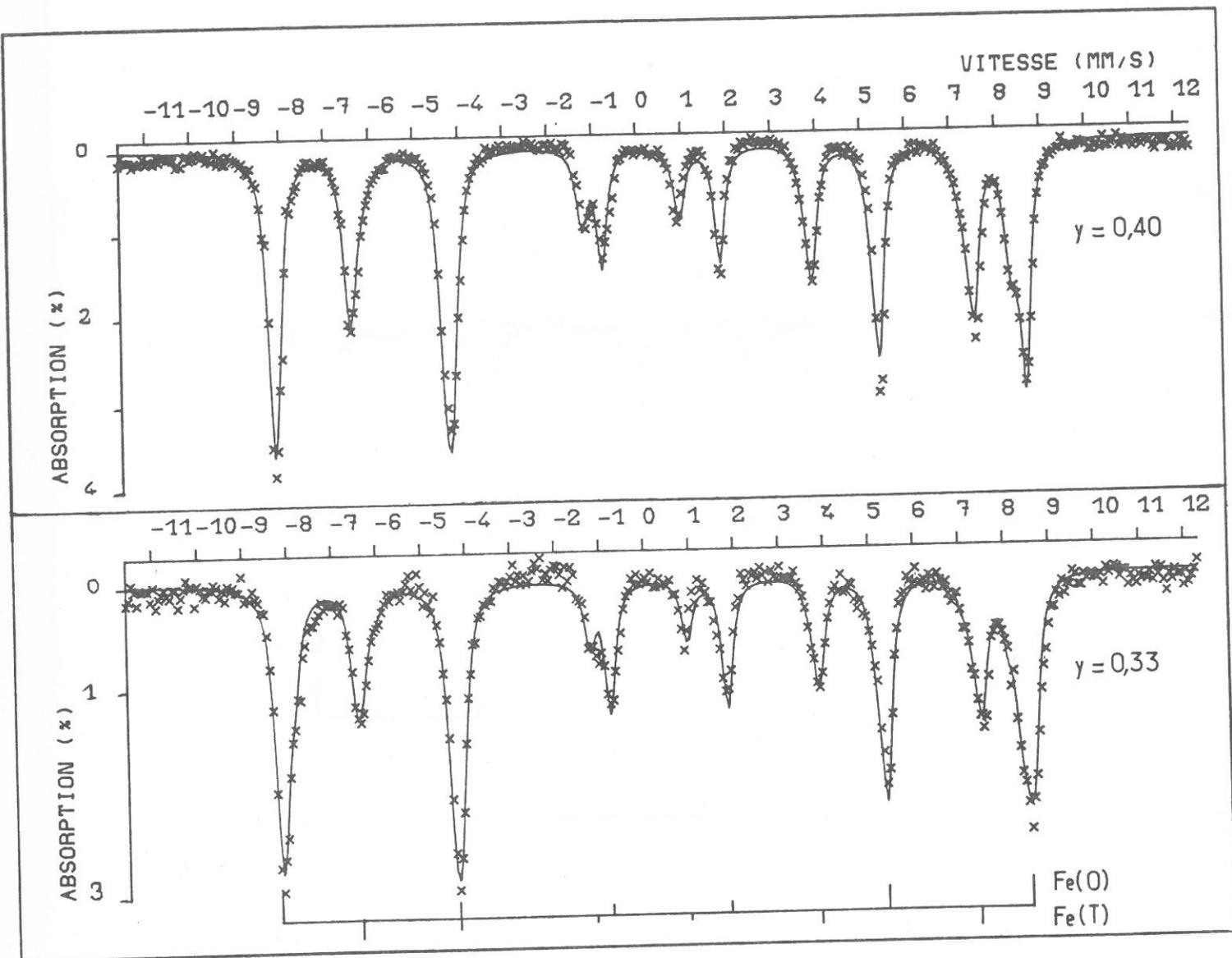


Fig.7: Spectres de résonance Mössbauer à 300 K de $\text{La}_{0.20}\text{Ca}_{0.80}\text{FeO}_{2.60}$ ($y=0.40$) et $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{FeO}_{2.67}$ ($y=0.33$).

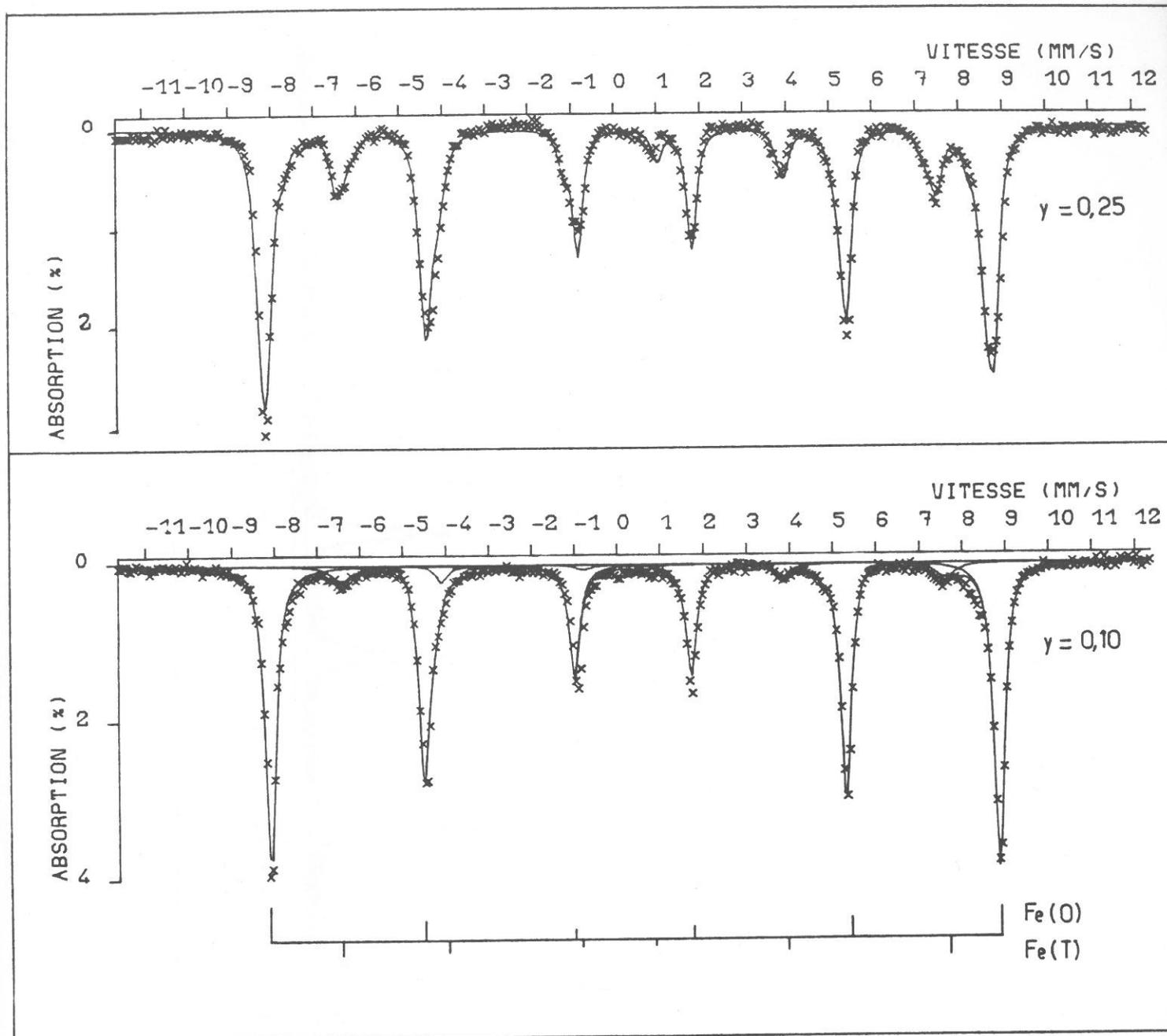


Fig. 8: Spectres de résonance Mössbauer à 300 K de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_{2,75}$ ($y=0,25$) et $\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_{2,90}$ ($y=0,10$).

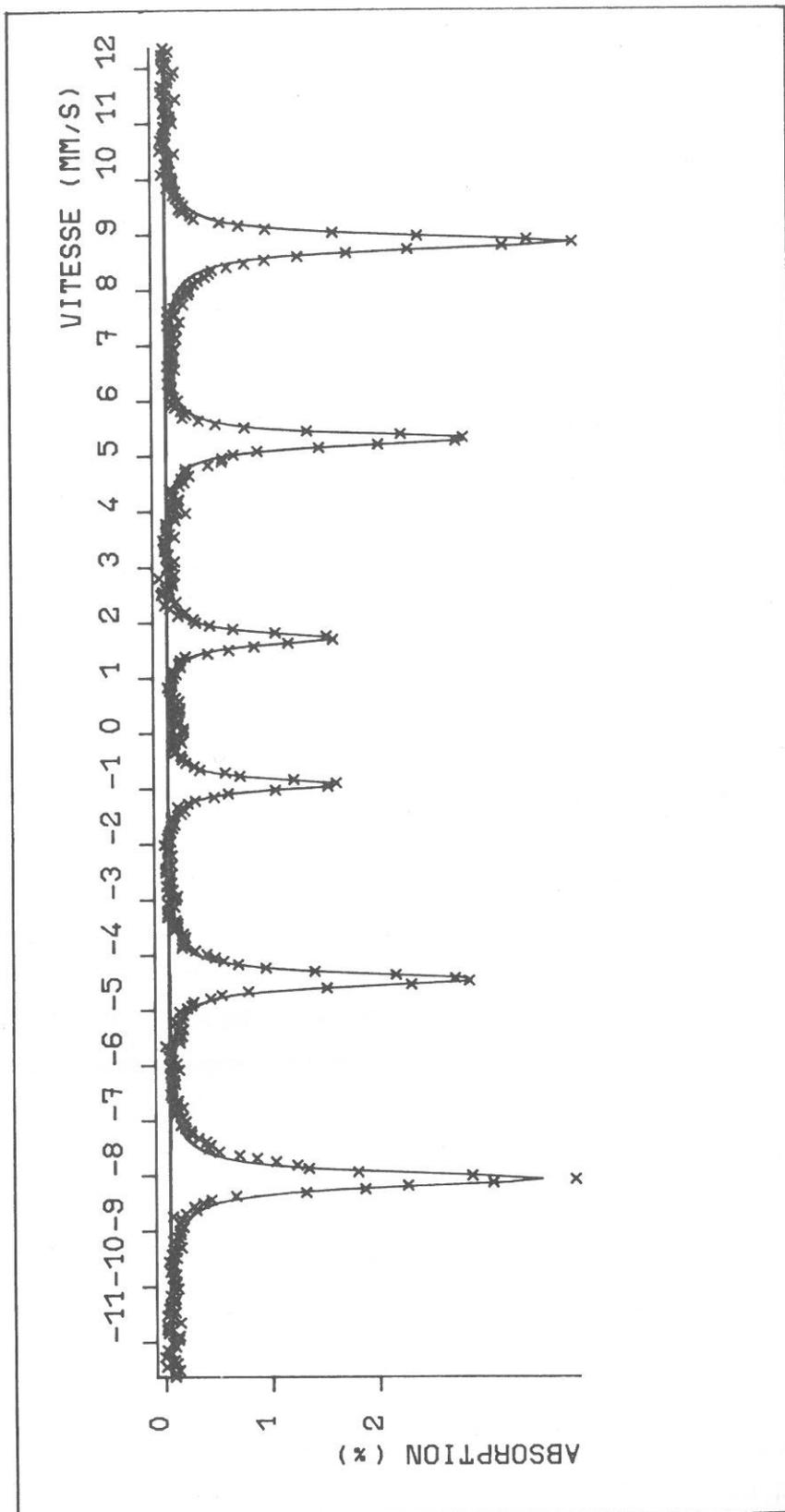


Fig. 9: Spectre de résonance Mössbauer à 300 K de $\text{La}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{Fe}_{0,95}$ ($y=0,05$).

Par ailleurs la mesure des aires des raies relatives à chaque type de site conduit directement à la détermination du taux d'occupation du fer dans ces deux sites (Fe(O)/Fe(T), tableau I).

Pour les structures ordonnées ($y > 0.25$), le rapport Fe(O)/Fe(T) est égal à celui déduit de la structure prédite. Ceci corrobore pleinement le modèle structural proposé par J.C. GRENIER.

En revanche pour $y < 0.25$, ce rapport s'éloigne progressivement du rapport théorique traduisant ainsi l'apparition du désordre des lacunes dans la structure. Néanmoins la présence de fer en sites tétraédriques (pour $y < 0.25$) implique un ordre au moins local des lacunes dans ce domaine de composition. Pour de faibles taux de y ($y < 0.10$), la sensibilité des mesures n'est plus suffisante pour détecter la présence de fer en coordinence tétraédrique.

Nous reprendrons ces résultats dans le chapitre III lors de l'étude du mécanisme de non-stoechiométrie. Remarquons simplement que ceux-ci sont sensiblement identiques à ceux trouvés par J.C. GRENIER pour une solution solide assez différente ($\text{CaTi}_{1-2y}\text{Fe}_{2y}\text{O}_{3-y}$) de celle que nous avons étudiée (28).

II-3 - Etude des phases $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{Fe}_{\tau}^{4+}\text{O}_{3-y}$

Synthèse

Ces phases que nous appellerons par la suite "fer-rates", ont été préparées selon la méthode précédemment décrite après un recuit final pendant 3 jours à 1100°C à l'air suivi d'une trempe.

Le taux de non-stoechiométrie y est déduit du taux en fer tétravalent τ déterminé par analyse chimique. Celle-ci

TABLEAU I

Paramètres Mössbauer des phases $\text{La}_{1-2y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{3-y}$

| x | y | δ_0 (mm/s) (± 0.02) | δ_T (mm/s) (± 0.02) | H_0 (T) | H_T (T) | Fe(O)/Fe(T) |
|------|------|--|--|----------------|--------------|-----------------|
| 0.10 | 0.05 | 0.40 | - | 52.0 | - | - |
| 0.20 | 0.10 | 0.39 | 0.22 | 52.3 | 41.0 | 12 ± 0.5 |
| 0.50 | 0.25 | { 0.39 0.37 | 0.225 | { 53.9 52.2 | 40.1 | 3.6 ± 0.3 |
| 0.67 | 0.33 | { 0.39 0.34 | 0.20 | { 52.0 51.0 | 42.9 | 1.99 ± 0.05 |
| 0.80 | 0.40 | { 0.39 0.34 | 0.21 | { 52.4 51.1 | 43.1 | 1.47 ± 0.05 |
| 1.00 | 0.50 | 0.37 | 0.21 | 50.9 | 42.9 | 0.98 ± 0.02 |

rapide
ction de x.FeO_{3-y}, trois

utilise la réaction d'oxydo-réduction:



L'échantillon est dissous en milieu acide (HCl3N) en présence de sel de Mohr en excès qui est ensuite dosé en retour par une solution de bichromate en présence de diméthyl-sulfonate de baryum.

Les résultats de cette analyse sont reportés au tableau II et à la figure 10 en fonction de x. De plus nous avons reporté à la figure 11 le taux de non-stoechiométrie y par formule unitaire AMO_{3-y} pour les ferrates et les ferrites.

Ces figures mettent en évidence que:

- pour de faibles taux de substitution $x(x \leq 0.30)$, le taux de fer +IV qui apparaît est tel que la formulation de la phase est proche de celle de la perovskite. Ceci correspond à un taux de fer +IV qui croît simultanément avec la surstoechiométrie par rapport aux ferrites.
- pour des taux élevés de substitution, $x \geq 0.60$, le taux de fer +IV est faible et correspond à de faibles surstoechiométries des ferrites "ordonnés".
- pour des taux de substitution intermédiaires, $0.30 \leq x \leq 0.60$, domaine de la transition ordre-désordre des lacunes, la formulation est intermédiaire entre celle de la perovskite et du ferrite.

Ceci explique le maximum et la décroissance rapide observée dans l'évolution du taux de fer +IV en fonction de x.

Analyse radiocristallographique

Comme pour les ferrites $\text{La}_{1-2y}\text{Ca}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$, trois types de symétrie ont pu être déterminés:

TABLEAU II

Analyse chimique des phases $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}_{\tau}^{4+}\text{Fe}_{1-\tau}^{3+}\text{O}_{3-\frac{x-\tau}{2}}$

$$0 < x < 1$$

| x | τ | y | Formule |
|------|--------|-------|---|
| 0.10 | 0.07 | 0.015 | $\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{FeO}_{2.985}$ |
| 0.20 | 0.15 | 0.025 | $\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{FeO}_{2.975}$ |
| 0.30 | 0.21 | 0.045 | $\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{FeO}_{2.955}$ |
| 0.40 | 0.24 | 0.08 | $\text{Ca}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{FeO}_{2.92}$ |
| 0.50 | 0.36 | 0.07 | $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.93}$ |
| 0.60 | 0.12 | 0.24 | $\text{Ca}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{FeO}_{2.76}$ |
| 0.67 | 0.06 | 0.30 | $\text{Ca}_{0.67}\text{La}_{0.33}\text{FeO}_{2.70}$ |
| 0.70 | 0.05 | 0.32 | $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_{2.68}$ |
| 0.80 | 0.04 | 0.38 | $\text{Ca}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_{2.62}$ |
| 0.83 | 0.03 | 0.40 | $\text{Ca}_{0.83}\text{La}_{0.17}\text{FeO}_{2.60}$ |
| 0.90 | 0.02 | 0.44 | $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{2.56}$ |

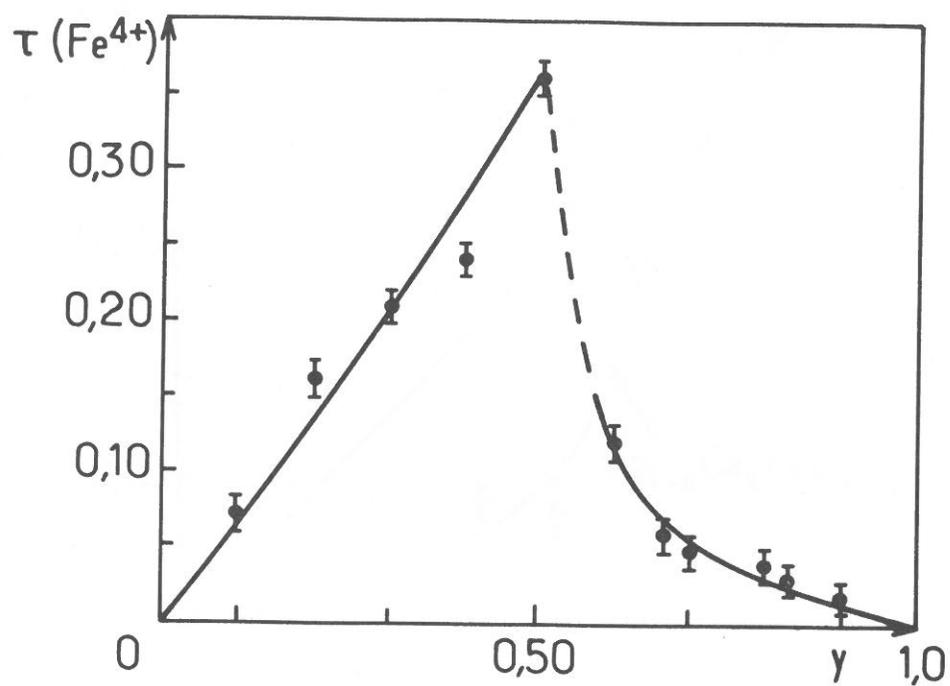


Fig. 10: Evolution du taux de fer +IV (τ) en fonction de y des phases $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$.

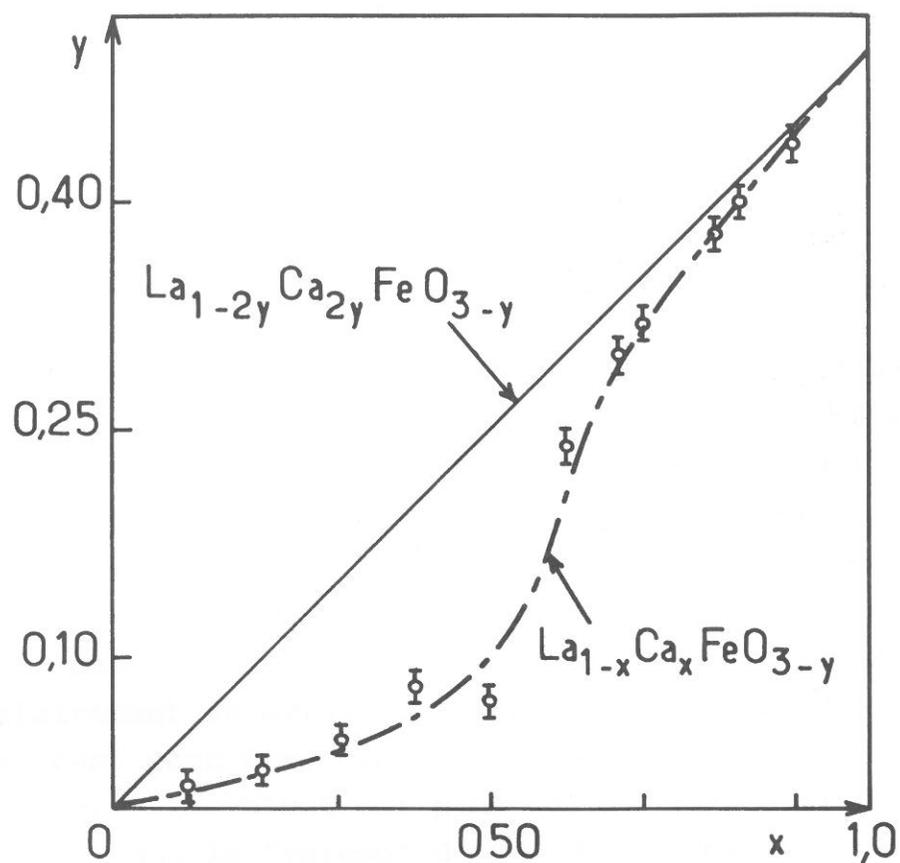


Fig. 11: Evolution du taux de non-stoechiométrie y des ferrates $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ en fonction de la composition x .

- | | |
|-----------------------------|---|
| - $0 \leq x \leq 0.30$ | - symétrie orthorhombique "type LaFeO_3 " |
| - $0.30 \leq x < 0.60$ | - symétrie cubique "type perovskite" |
| - $0.60 \leq x \leq 1.00$, | - symétrie orthorhombique "type ordonné" |

Nous avons reporté à la figure 12 les variations des paramètres réduits a_c en fonction de x (calculés de la même façon que précédemment), à la figure 13(a) la variation du volume moyen V_m d'un motif en fonction de x et à la figure 13(b) la variation de V_m en fonction de taux de lacunes y .

Dans ce cas, les données cristallographiques mettent moins clairement en évidence la transition ordre-désordre des lacunes. Ceci peut être expliqué par le fait que le rayon ionique du fer tétravalent est plus faible que celui du fer trivalent alors que le "volume" d'une lacune anionique est plus important que celui d'un anion d'oxygène. Ces deux phénomènes d'influence opposée rendent difficile l'interprétation de l'évolution de V_m .

On peut néanmoins conclure que pour $x \approx 0.60$ ($y \approx 0.25$) les phases sont du type "ordonné" ce qui conduit à penser que le facteur déterminant la transition ordre-désordre des lacunes est le taux en lacunes y .

Analyse thermomagnétique

L'analyse thermomagnétique a été conduite de la même manière que pour les ferrites. Elle avait pour but de déterminer la température d'ordre T_N en vue de l'étude par résonance Mössbauer.

L'évolution de T_N est reportée à la figure 14. La décroissance observée semble être essentiellement fonction du taux de fer +IV et indépendante de la composition en calcium

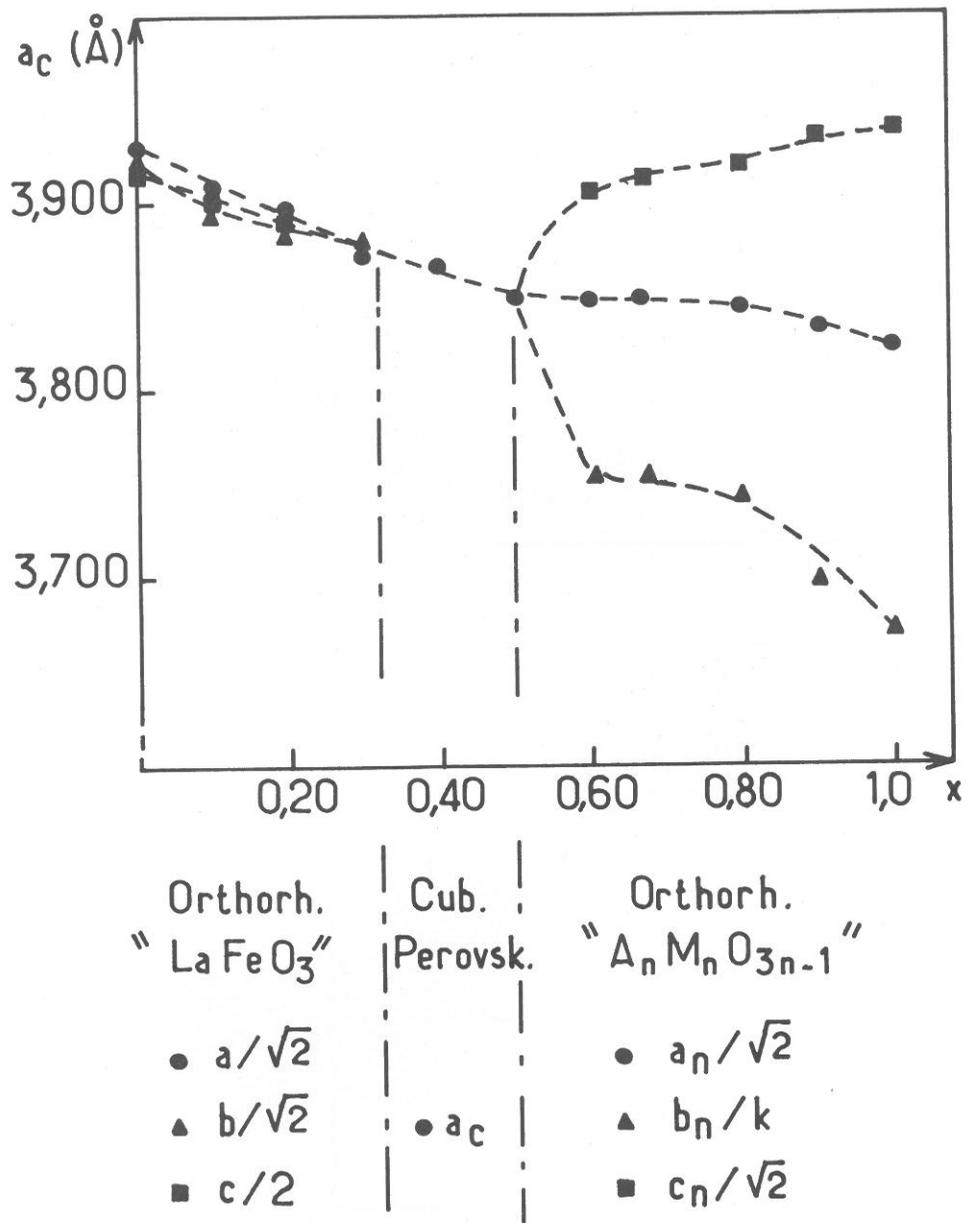
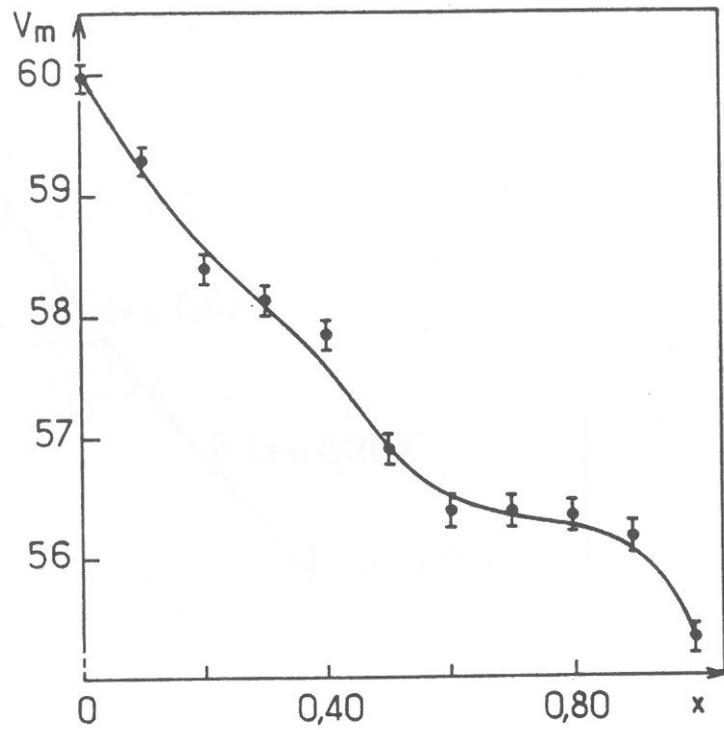
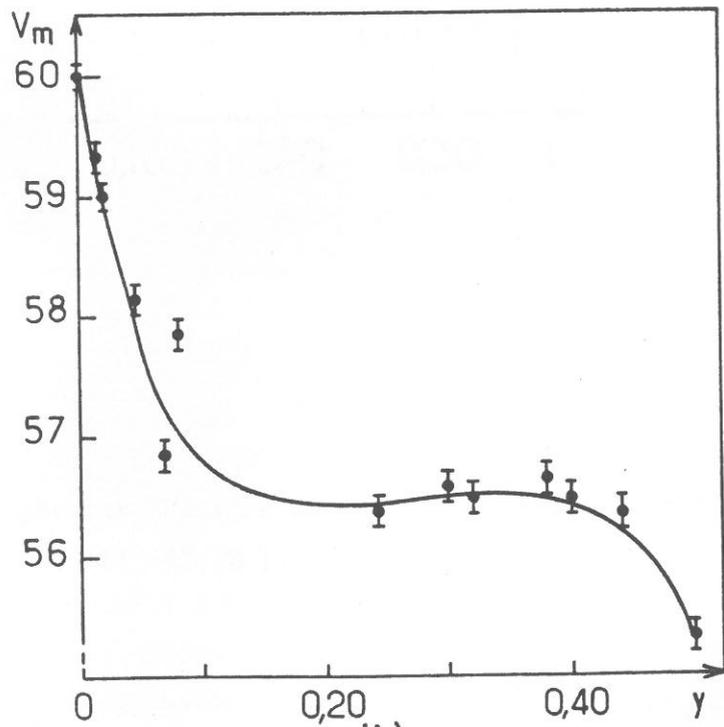


Fig.12: Variation des paramètres réduits a_c des phases $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ en fonction de la composition x .



(a)



(b)

Fig. 13: Variations du volume moyen V_m d'un motif des phases $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$

(a) en fonction de la composition x

(b) en fonction du taux de lacunes y

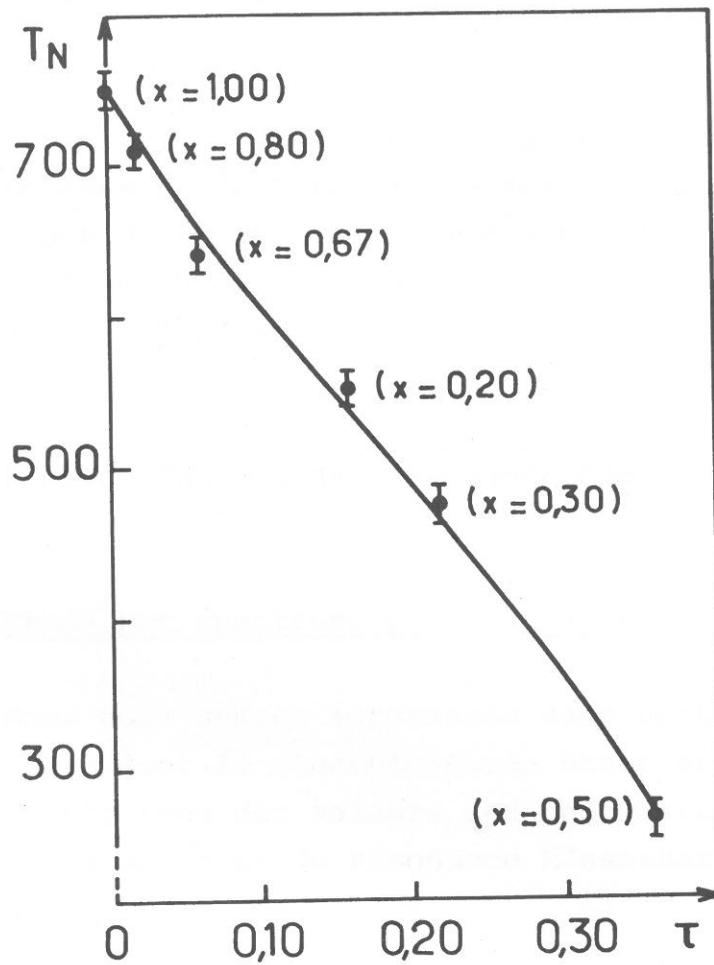


Fig.14: Evolution de la température d'ordre magnétique T_N des phases $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ en fonction du taux de fer +IV (τ).

ou lanthane et du taux de non-stoechiométrie y .

Ceci ne saurait surprendre dans la mesure où T_N dépend essentiellement du nombre d'électrons célibataires des ions magnétogènes et de l'intensité des couplages magnétiques. Le remplacement du fer trivalent ($3d^5$) par le fer +IV ($3d^4$) explique cette décroissance. On peut néanmoins penser qu'une décroissance aussi brutale milite en faveur d'un état bas spin du fer +IV.

L'étude du domaine paramagnétique devrait confirmer ceci.

Etude par spectroscopie Mössbauer

Nous nous sommes intéressés dans cette étude uniquement aux phases dont la stoechiométrie était proche de la perovskite. Compte tenu des valeurs des températures d'ordre magnétique, les spectres de résonance Mössbauer ont été réalisés à 4.2 K (Fig. 15).

Les paramètres calculés selon la méthode précédemment décrite conduisent à un lissage des spectres relativement mauvais et à une très forte largeur de raies ($\Gamma > 0.50$ mm/s). La présence de deux structures hyperfines du fer apparaît néanmoins nettement. L'affinement a été considérablement amélioré en déconvoluant le site 1 en deux types de sites en supposant une largeur de raie de 0.28 mm/s pour chacun d'eux. Les résultats numériques ont été reportés au tableau III.

La mesure des intensités de raies conduit sans ambiguïté à proposer à basse température une dismutation du fer +IV selon le schéma:



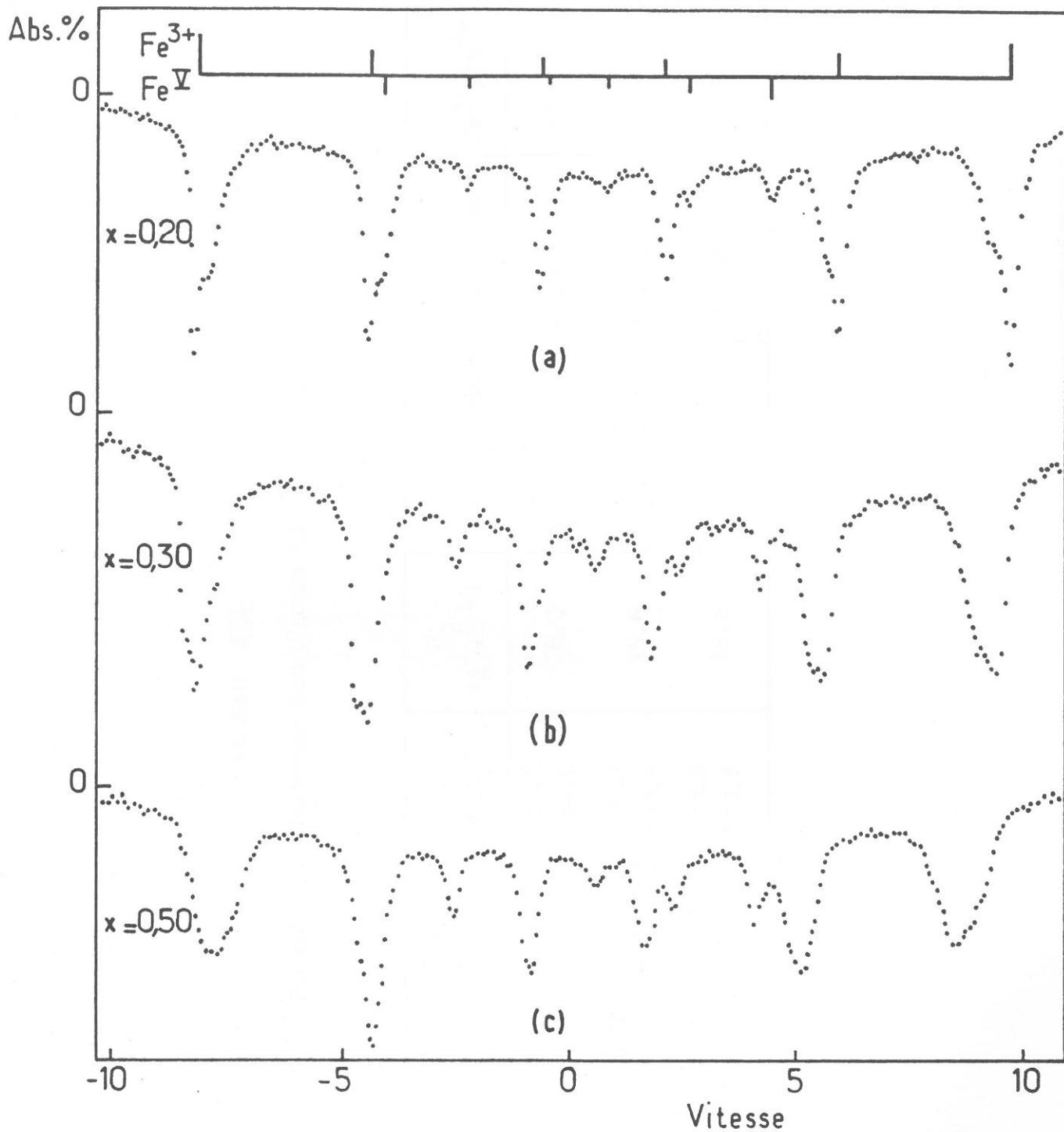


Fig. 15: Spectres de résonance Mössbauer à 4,2 K des phases $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$
 (a) $x = 0,20$ (b) $x = 0,30$ (c) $x = 0,50$

TABLEAU III

Paramètres Mössbauer des phases $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$

| x. | τ | Fe_1/Fe_2 | δ_1 (mm/s) (± 0.02) | δ_2 (mm/s) (± 0.02) | H_1 (± 0.5 T) | H_2 (± 0.5 T) | ϵ_1 (± 0.002 mm/s) | ϵ_2 (± 0.002 mm/s) | $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ | $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{5+}$ |
|------|--------|---------------------------|--|--|--|-------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0.20 | 0.15 | 92.3/7.7 | $\begin{cases} 0.51 \\ 0.47 \end{cases}$ | - 0.07 | $\begin{cases} 56.5 \\ 54.0 \end{cases}$ | 26.5 | $\begin{cases} -0.008 \\ -0.007 \end{cases}$ | +0.013 | 85 / 15 | 92.5/7.5 |
| 0.30 | 0.21 | 90 / 10 | $\begin{cases} 0.49 \\ 0.46 \end{cases}$ | - 0.07 | $\begin{cases} 56.1 \\ 53.4 \end{cases}$ | 26.6 | $\begin{cases} +0.002 \\ +0.002 \end{cases}$ | +0.002 | 79 / 21 | 89.5/10.5 |
| 0.50 | 0.30 | 82.7/17.3 | $\begin{cases} 0.47 \\ 0.45 \end{cases}$ | - 0.07 | $\begin{cases} 53.8 \\ 50.6 \end{cases}$ | 26.6 | $\begin{cases} +0.030 \\ +0.003 \end{cases}$ | -0.009 | 74 / 36 | 82/18 |

Ceci est corroboré par :

- la valeur du déplacement chimique du fer₂, ($\delta_2 \approx -0.07$ mm/s), qui est inférieur à celle généralement trouvée pour le fer +IV ($\delta \approx 0.14$ mm/s dans SrFeO₃ par exemple (22)).

- la très faible valeur du champ hyperfin (26.5 T).

- l'étude de la conductivité électrique de la phase de composition $x = 0.50$ qui montre une très forte localisation des électrons à basse température ($\sigma_{(100\text{ K})} = 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\Delta E = 0.26$ eV) et en revanche un caractère conducteur marqué de ces phases à température ambiante ($\sigma \approx 0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

L'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température est reportée à la figure 15'.

On notera par ailleurs une très faible valeur de l'éclatement quadrupolaire qui confirme l'absence de distorsion structurale notable et la dismutation proposée conduisant à des structures électroniques du fer trivalent ($3d^5$) et pentavalent ($3d^3$) stables en site octaédrique régulier.

L'élargissement progressif des raies relatives au site octaédrique est la conséquence de l'augmentation du taux de fer +V et de sa distribution dans le réseau. En effet un calcul de distribution statistique montre l'existence de divers environnements pour le fer trivalent, essentiellement deux pour la composition $x = 0.20$, et trois pour les compositions $x = 0.30$ et $x = 0.50$. Un lissage plus affiné des spectres Mössbauer est actuellement en cours.

Cette dismutation du fer à basse température a déjà été proposé pour CaFeO₃ par Takano et al. (31). Nos résultats confortent leurs conclusions sur un phénomène apparemment surprenant.

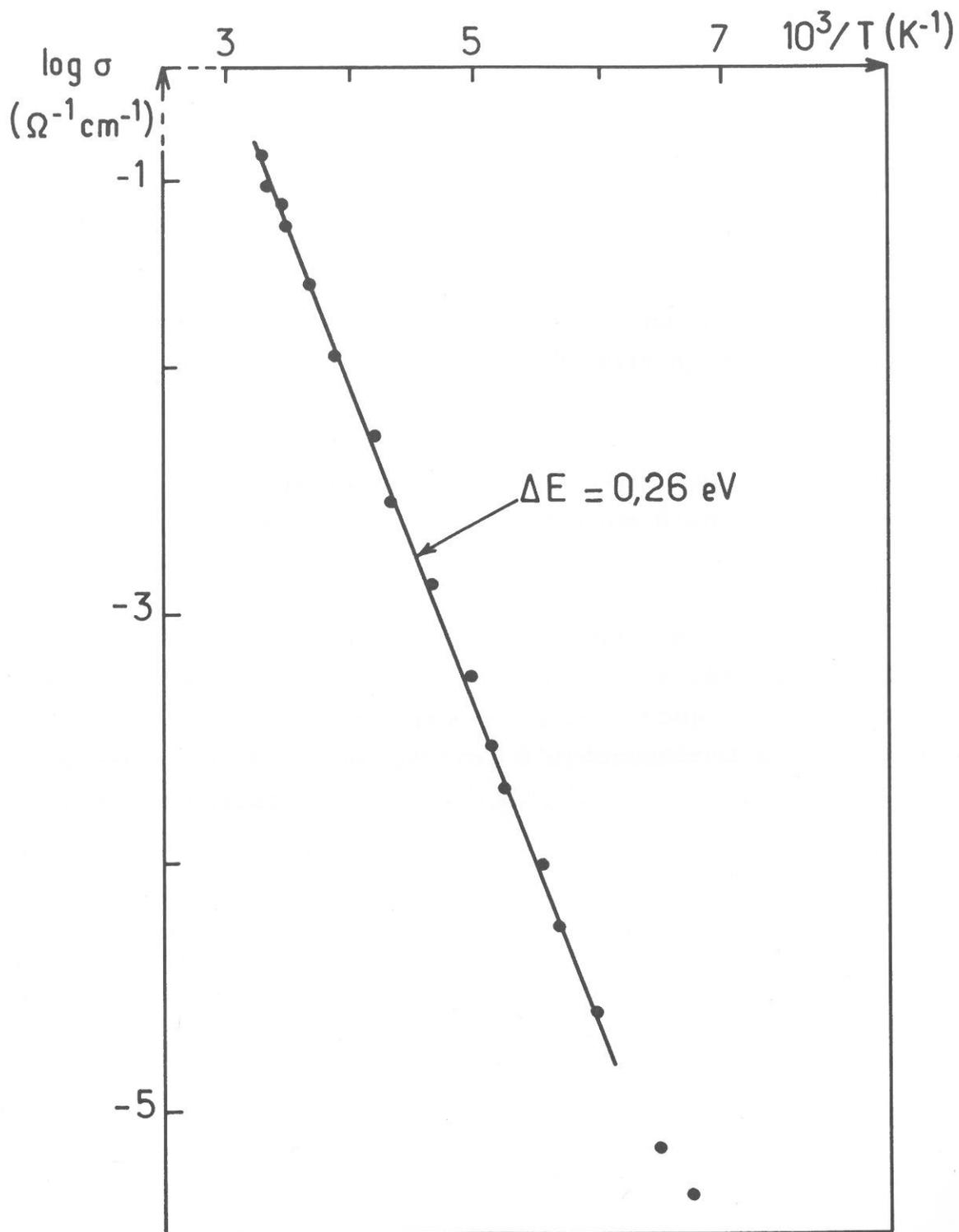


Fig. 15': Evolution de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température de la phase $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{FeO}_{2,93}$.

II-4 - Conclusions

L'étude menée sur le système $\text{CaFeO}_{2.50}$ - LaFeO_3 a montré que, quel que soit le mode de synthèse conduisant dans le premier cas aux ferrites, dans le second aux ferrates, la transition désordre - ordre des lacunes apparaissait pour un taux voisin de $y = 0.25$.

De plus la spectroscopie Mössbauer a confirmé pour de faibles taux de lacunes l'existence d'un ordre à courte distance.

Ces phénomènes observés dans deux systèmes relativement différents ($\text{CaFeO}_{2.50}$ - CaTiO_3 et $\text{CaFeO}_{2.50}$ - LaFeO_3), comportant néanmoins toujours du fer, nous ont conduit à rechercher un mécanisme général d'ordonnement des lacunes dans ces phases.

Chapitre III

DISTRIBUTION DES LACUNES ANIONIQUES
DANS LES PEROVSKITES NON - STOECHIOMETRIQUES



... types de sites
... lacunes peuvent
... différentes, formant
... même arête (positions
... lacunes occupent deux
... Figure 16(c) représente les divers
... se former ainsi pour
... non-stoechiométrique.

Nous nous proposons dans ce chapitre, moyennant des hypothèses appropriées, d'étudier mathématiquement la loi de distribution spatiale des lacunes. Nous supposerons au cours d'un premier calcul que les lacunes sont distribuées statistiquement au sein du réseau, pourvu que la coordinence du cation M demeure égale ou supérieure à 4. Puis, lors d'une seconde analyse mathématique, nous tiendrons compte à la fois des coordinences des cations A et M et nous tirerons les conséquences qu'entraîne une telle hypothèse. Les résultats des calculs théoriques seront confrontés à ceux de l'expérience.

III-1 - Hypothèse de travail

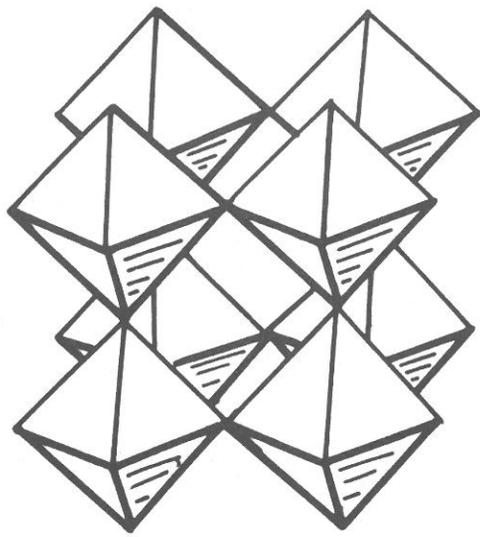
Le réseau anionique de la perovskite (fig.16 (a)) peut être décrit dans un système cubique à faces centrées dans lequel un site sur quatre reste inoccupé. Ce n'est qu'avec le cation A en effet que l'oxygène forme un réseau c.f.c. complet. Pour des raisons de commodités, la structure sera représentée en projection dans le plan xOy (Fig. 16(b)).

Compte tenu des résultats expérimentaux antérieurs on supposera que deux lacunes au maximum peuvent se fixer sur un même octaèdre. Trois lacunes donneraient d'ailleurs naissance à un site de coordinence [3] peu vraisemblable pour un cation 3d. Sur la base de cette hypothèse, on supposera dans un premier calcul (n° 1) que s'établit une distribution aléatoire des lacunes au sein du réseau n'impliquant entre elles aucun type d'interactions.

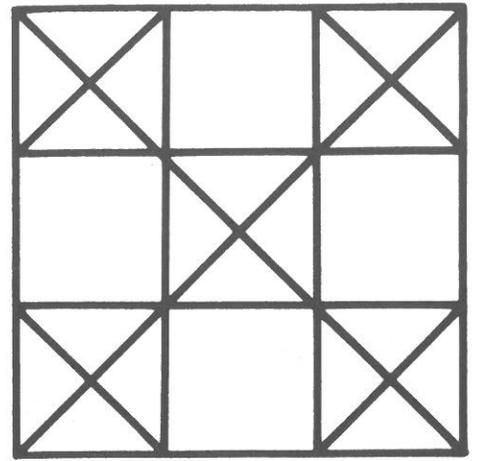
III-2 - Calcul n°1

Recensement des divers "amas" de lacunes et types de sites

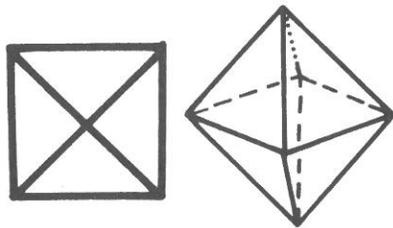
On remarquera préliminairement que deux lacunes peuvent se placer sur un octaèdre de deux manières différentes, formant soit un site tétraédrique si elles sont sur une même arête (positions cis), soit un site plan carré si les deux lacunes occupent deux sommets opposés (positions trans). La figure 16(c) représente les divers types de sites théoriquement susceptibles de se former ainsi pour le cation M dans une perovskite non-stoechiométrique.



(a)

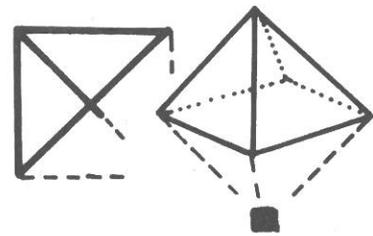


(b)



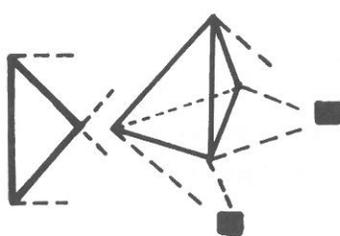
[6]

Octaèdre



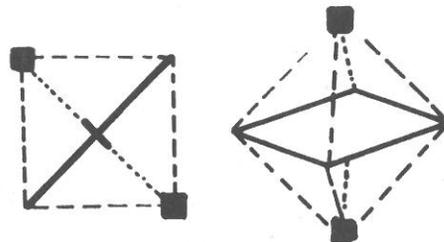
[5]

Pyramide à base carrée



[4]

Tétraèdre



[4]

Plan carré

Fig. 16: Structure idéalisée de la perovskite et divers types de sites susceptibles de se former dans une perovskite non-stoechiométrique .

Sur la base des hypothèses précédentes, on peut donc imaginer l'existence d'amas de lacunes ("vacancy clusters") que nous appellerons "m-mères" où m est le nombre de lacunes appartenant à l'amas.

Ainsi est-il possible de dénombrer 1 type de monomère (i = 1), 2 types de dimères (i = 1, 2), 5 types de trimères (i=1 à 5) 13 types de tétramères (i = 1 à 13) et environ 30 types de pentamères (Fig.17).

Pour des raisons de simplicité les calculs n'ont été effectués que pour m = 1, 2, 3 et 4. Comme nous le justifierons par la suite, le nombre de pentamères est en effet faible et n'intervient que très peu pour les taux de lacunes considérés ($y < 0,25$).

Calcul du nombre de m-mères par mole AMO_{3-y}

On appellera z le taux de lacunes par site anionique :

$$z = y/3$$

$$0 \leq z \leq 1/6, \text{ puisque } 0 \leq y \leq 0,50$$

La probabilité pour qu'un site l donné soit une lacune appartenant à un m-mère de type i est donnée par la relation :

$$P_{l,i} = A_i z^{m-1} (1-z)^p$$

où m est le nombre de lacunes dans le m-mère i considéré, p le nombre d'atomes d'oxygène nécessaires pour isoler ce m-mère et A_i le nombre des divers m-mères pouvant être constitués à partir du site l.

Du nombre de lacunes composant ce m-mère ($P_{l,i} \cdot 3 Nz$) on peut déduire le nombre de m-mères par mole :

$$M_{m,i}(z) = \frac{P_{l,i} \cdot 3 Nz}{m}$$

Le calcul a été effectué pour m = 1, 2, 3 et 4 et pour chaque type i de m-mère en fonction du taux de lacunes z pour ($0 \leq z \leq 0,10$). Les résultats sont donnés à l'annexe I.

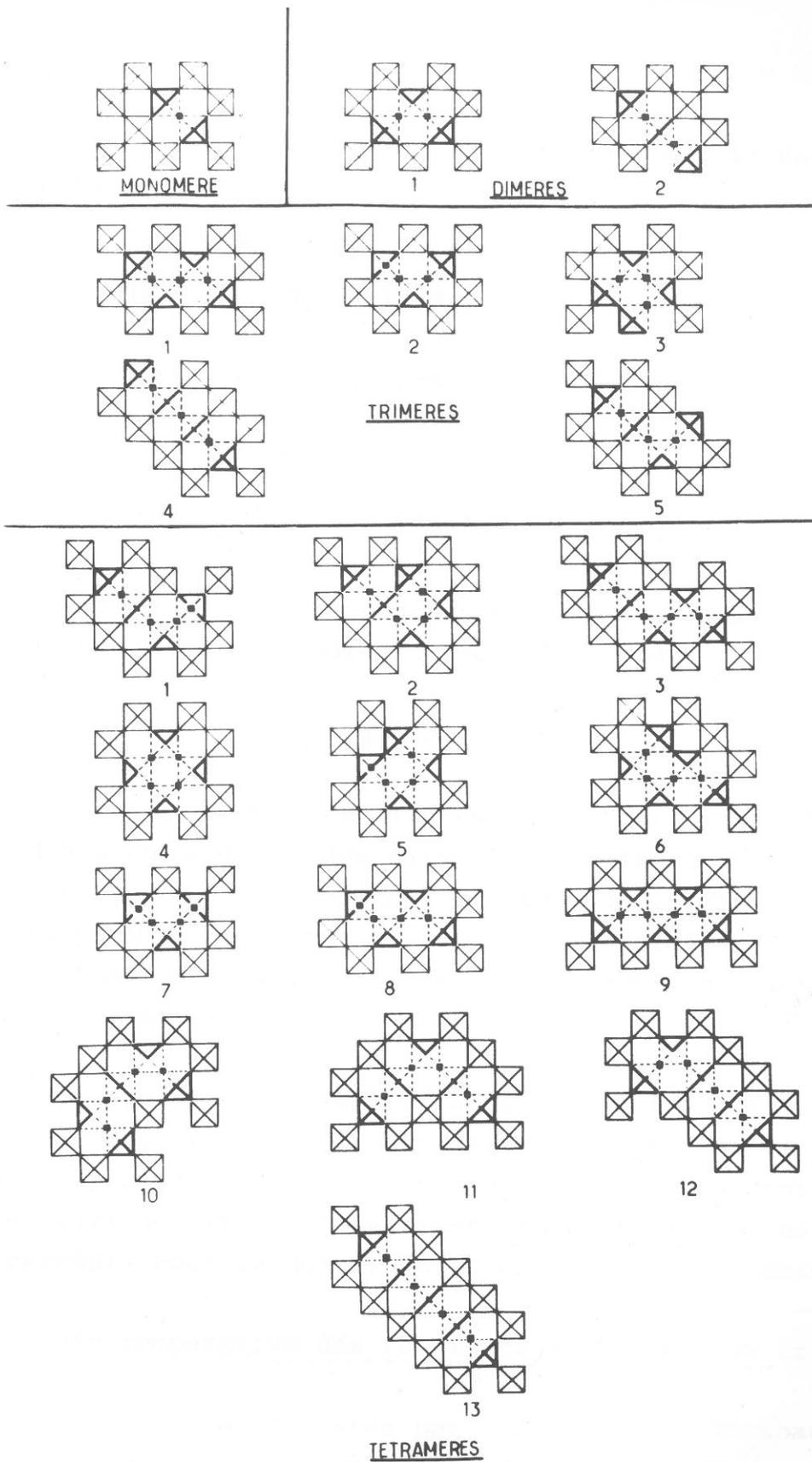


Fig. 17: Divers types d'amas de m lacunes ($m = 1, 2, 3, 4$).

La figure 18 représente en fonction de z la variation des expressions :

$$S(z) = M_{1,1}(z)/3N$$

$$D(z) = \sum_{i=1}^2 M_{2,i}(z)/3N$$

$$T(z) = \sum_{i=1}^5 M_{3,i}(z)/3N$$

$$Q(z) = \sum_{i=1}^{13} M_{4,i}(z)/3N$$

où $3N$ représente le nombre de sites anioniques par mole.

Ces fonctions sont proportionnelles au nombre de monomères, dimères, trimères ou tétramères présents par mole.

Dénombrement des divers sites

Il est aisé de voir (fig.18) que chaque variété de m-mère possible donne naissance à des sites de coordinence [5] ou [4]. Des relations de type $M_{m,i}(z)$ on déduit le taux de sites [5] (que nous appellerons $p(z)$) et des sites [4] ($t(z)$). Par différence, on obtient le taux d'octaèdres ($o(z)$) en léger excès compte tenu de nos approximations (voir annexe I).

Il apparaît ainsi à la figure 19 qu'outre les sites octaédriques restants qui demeurent les plus nombreux quel que soit z , le nombre $p(z)$ de sites [5] formés est très important comparé au nombre $t(z)$ de sites [4] ($t(z)$ est la somme des sites tétraédriques et plan-carrés). Pour le détail on se reportera à l'annexe I.

Etude comparative des résultats expérimentaux et théoriques

Des études antérieures par spectroscopie Mössbauer des phases $\text{CaTi}_{1-2y}\text{Fe}_{2y}\text{O}_{3-y}$ (28) et précédemment des phases $\text{La}_{1-2y}\text{Ca}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$ ont permis d'accéder de manière précise non seulement à la connaissance de l'environnement du fer, mais aussi à une évaluation quantitative du taux d'occupation des divers sites mis en évidence.

Ces études ont montré que le fer 3+ occupait quel que soit y , deux types de sites seulement (octaèdres et tétraèdres) et que

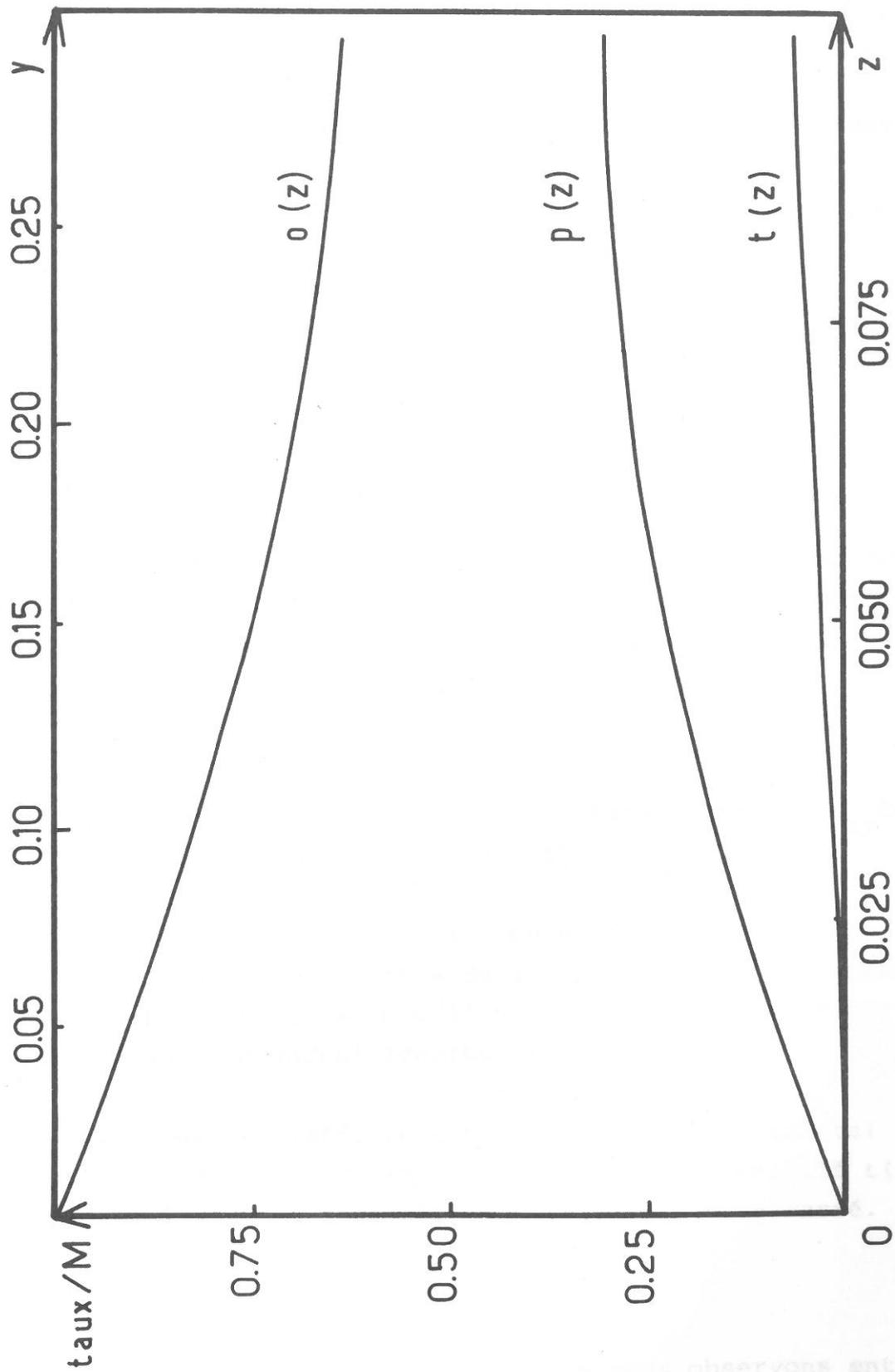


Fig. 19: Taux par mole des divers types de sites au sein des perovskites AMO_{3-y} (hypothèse n°1).

l'évolution des taux d'occupation était monotone. Le taux expérimental de tétraèdres $t'(z)$ par mole AMO_{3-y} est déduit du rapport R des taux de fer en sites octaédriques et tétraédriques :

$$R = o'(\text{Fe})/t'(\text{Fe}) \quad (1)$$

($R = \text{Fe(O)}/\text{Fe(T)}$, tableau I, réf.(28); tableau II, ce travail)

Pour une composition y donnée de la solution solide $\text{CaTi}_{1-2y}\text{Fe}_{2y}\text{O}_{3-y}$ par exemple, on peut écrire que :

$$No'_{(\text{Fe})} + Nt'_{(\text{Fe})} = 2yN, \text{ soit } o'_{(\text{Fe})} + t'_{(\text{Fe})} = 6z \quad (2)$$

Des relations (1) et (2) on tire :

$$t'_{(\text{Fe})} = \frac{6z}{R+1}$$

Or comme nous l'avons montré antérieurement pour ces phases, le fer seul est susceptible d'occuper les tétraèdres oxygénés (28). Le taux expérimental de tétraèdres par mole est donc :

$$t'_{(z)} = t'_{(\text{Fe})} = \frac{6z}{R+1}$$

De la même manière, pour la solution solide $\text{La}_{1-2y}\text{Ca}_{2y}\text{FeO}_{3-y}$, la relation $o'_{(\text{Fe})} + t'_{(\text{Fe})} = 1$ mène à : $t'_{(z)} = \frac{1}{R+1}$.

La figure 20 donne l'évolution expérimentale de $t'_{(z)}$ (en % par mole) issue des données de la spectroscopie Mössbauer pour ces deux systèmes ainsi que l'évolution de $t_{(z)}$ (en % par mole) telle que la donne le calcul (courbe 1).

Il apparaît immédiatement que le taux expérimental de tétraèdres est beaucoup plus important que le taux calculé $t(z)$ de sites [4] qui inclut de surcroît la coordinence plan-carré.

Discussion

La discordance très sensible que nous observons entre les résultats expérimentaux et ceux que donne le calcul, a conduit aux deux réflexions suivantes :

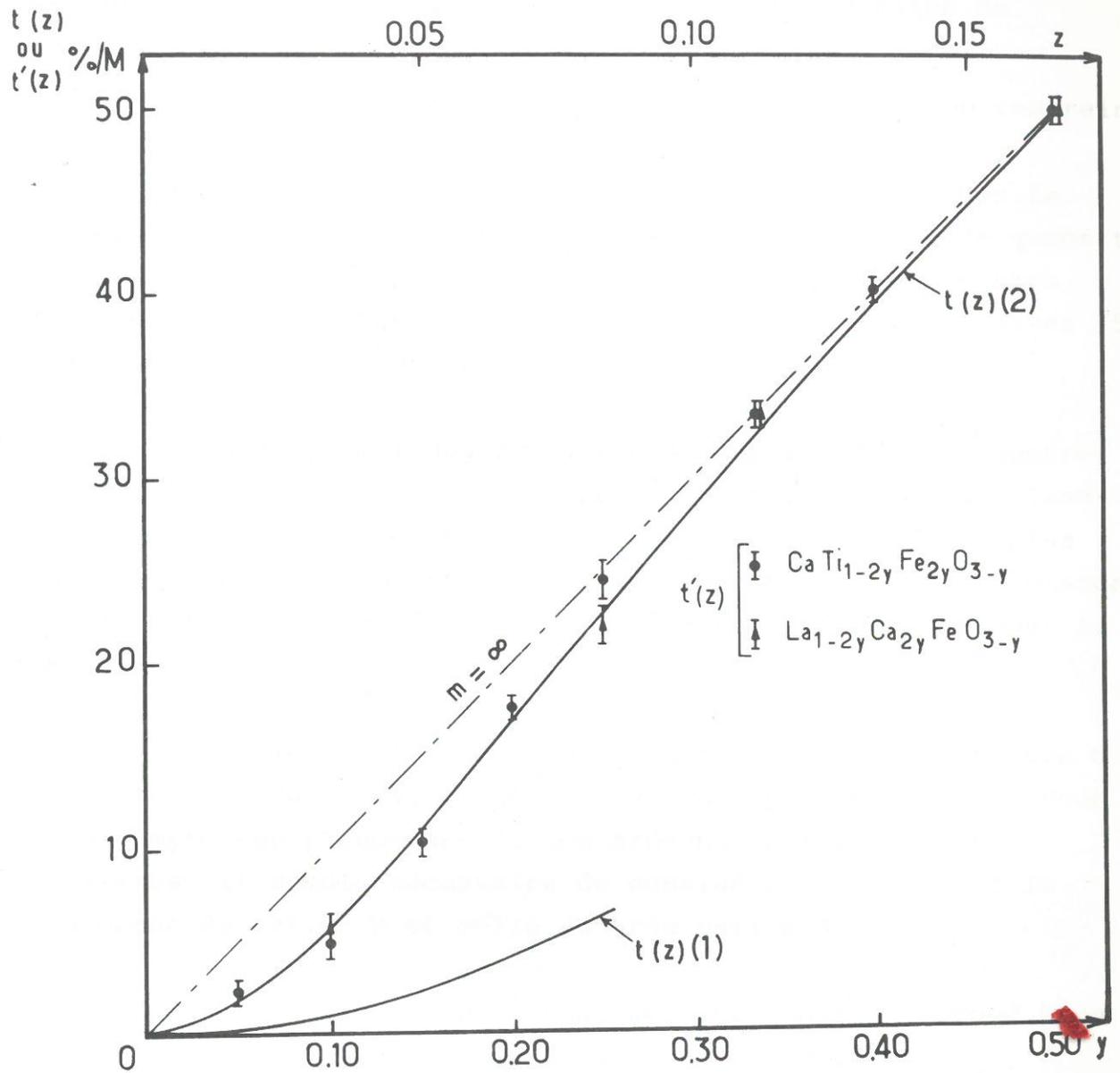


Fig. 20: Comparaison entre les données expérimentales de spectroscopie Mössbauer et les courbes théoriques (hypothèses n°1 et n°2).

- ou bien dans le modèle choisi une ségrégation des lacunes se produit autour des atomes de fer conduisant à un accroissement important du nombre de tétraèdres au détriment des sites de coordinence [5]

- ou bien nos hypothèses structurales initiales sont trop restreintes.

La première remarque est confortée par le fait que la résonance Mössbauer ne permet pas de mettre en évidence de quantité appréciable de sites de coordinence [5], alors que les courbes théoriques de la fig.19 supposeraient que le taux $p(z)$ de sites [5] est très supérieur au taux $t(z)$ de sites [4].

D'autre part l'observation des m-mères (fig.17) montre que dans de nombreux cas la coordinence du gros cation (alcalino-terreux ou terre rare) peut devenir très faible. Le cas le plus défavorable, bien que statistiquement peu probable, est le voisinage de 2 tétramères de type 6 qui conduit à une coordinence 4 pour le gros cation !

La seule considération de la distribution statistique des lacunes au sein du réseau oxygéné n'est donc pas suffisante. Pour rendre compte des phénomènes de non-stoechiométrie dans les perovskites, il semble nécessaire de considérer globalement la coordinence du cation M et celle du gros cation A.

Ces réflexions nous ont amené à proposer un second mode de calcul (n° 2) s'appuyant sur de nouvelles hypothèses.

III-3- Calcul n°2

Dans le réseau de la perovskite l'indice de coordination du cation A est de [12] alors que dans celui de la brownmillerite il n'est plus que de [10]. Il semble donc raisonnable de supposer que, dans les phases de composition intermédiaire AMO_{3-y} , la coordinence de A peut être [12], [11] ou [10].

Compte tenu des configurations spatiales représentées à la figure 17, il apparaît ainsi que seule une configuration de lacunes alignées est possible. Elle englobe les lacunes isolées, les dimères de type 1, les trimères de type 1, les tétramères de type 1 etc ... (fig.21).

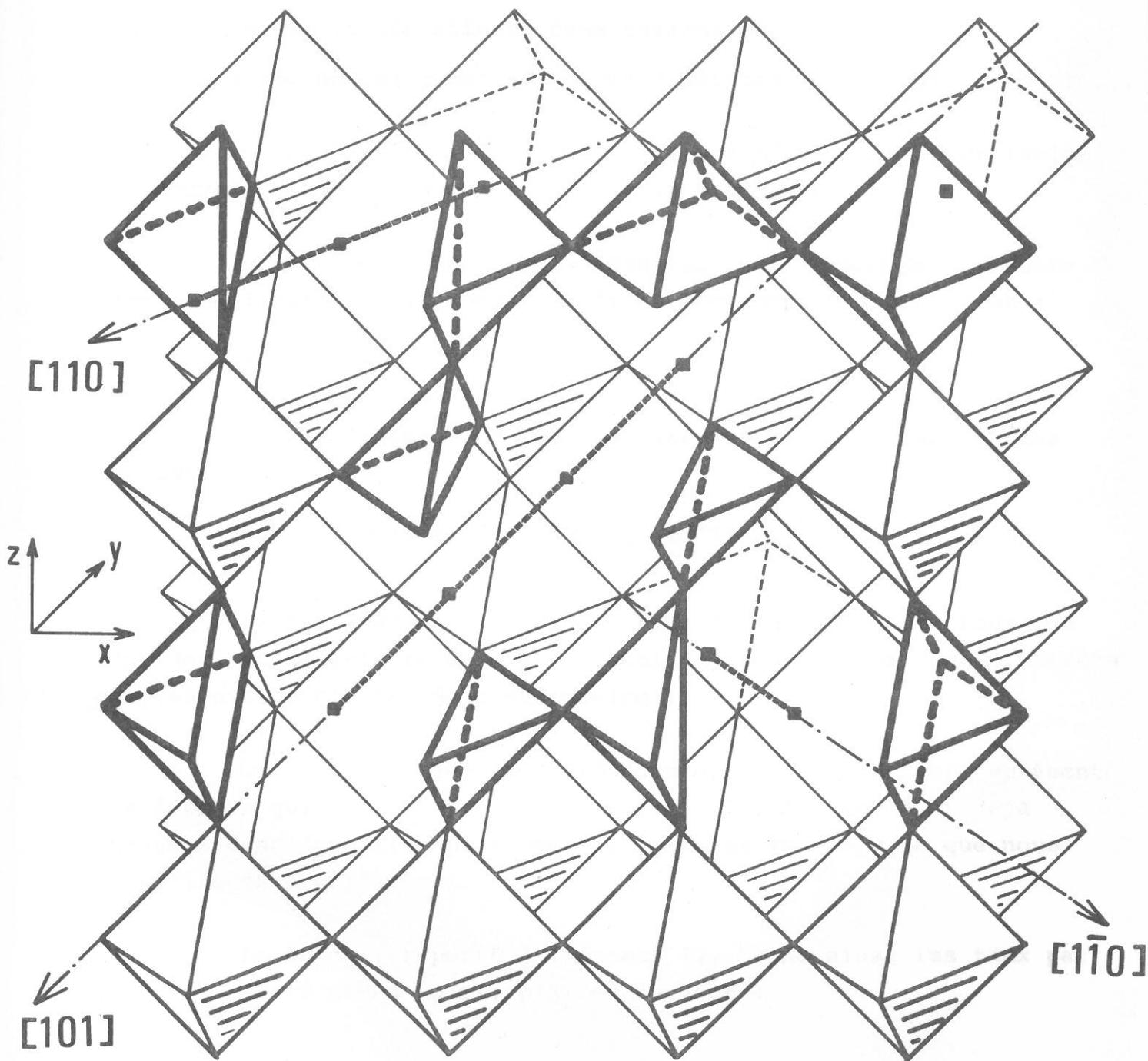


Fig. 21: Amas linéaires de m-lacunes dans le réseau de la perovskite et sites engendrés pour le cation M (hypothèse n°2).

Pour des raisons de simplicité, nous négligerons dans ce calcul la coordinence plan-carré dont la probabilité est très faible.

Sur la base de ces nouvelles hypothèses, on remarquera :

- qu'une lacune isolée affecte deux cations M et 4 cations A
- que deux lacunes alignées affectent 3 cations M et 6 cations A etc...

Ainsi le nombre d'atomes d'oxygène nécessaires pour isoler ces nouvelles entités m-mères devient-il très grand.

Le nombre de lacunes isolées est ainsi donné par la relation : $3Nz(1-z)^{28}$ et le nombre de files contenant m lacunes est :

$$12 Nz^m(1-z)^{16+12m} \text{ (annexe II).}$$

Le nombre total de lacunes mises en jeu dans ces entités est donc :

$$f(z) = 3 Nz(1-z)^{28} + 12 N \sum_{m=2}^{\infty} mz^m(1-z)^{16+12m}$$

Il est aisé de montrer que très rapidement cette fonction $f(z)$ devient inférieure au nombre total de lacunes $3 Nz$. Une hypothèse complémentaire s'avère donc nécessaire :

On supposera que la différence $g(z) = 3 Nz - f(z)$ représente les lacunes qui, n'appartenant pas à ces files finies, sont déjà engagées dans des files pratiquement infinies ($m = \infty$), ce que nous justifierons a posteriori.

Le calcul, reporté à l'annexe II, donne ainsi les taux par mole des divers sites $o(z)$, $p(z)$ et surtout :

$$t(z) = 3N \left[z - z(1-z)^{28} - \frac{4z^2(1-z)^{40}}{1-z(1-z)^{12}} \right]$$

Leur variation reportée à la figure 22 montre que, si on part de ces nouvelles hypothèses, le taux de tétraèdres devient important en regard de celui des octaèdres.

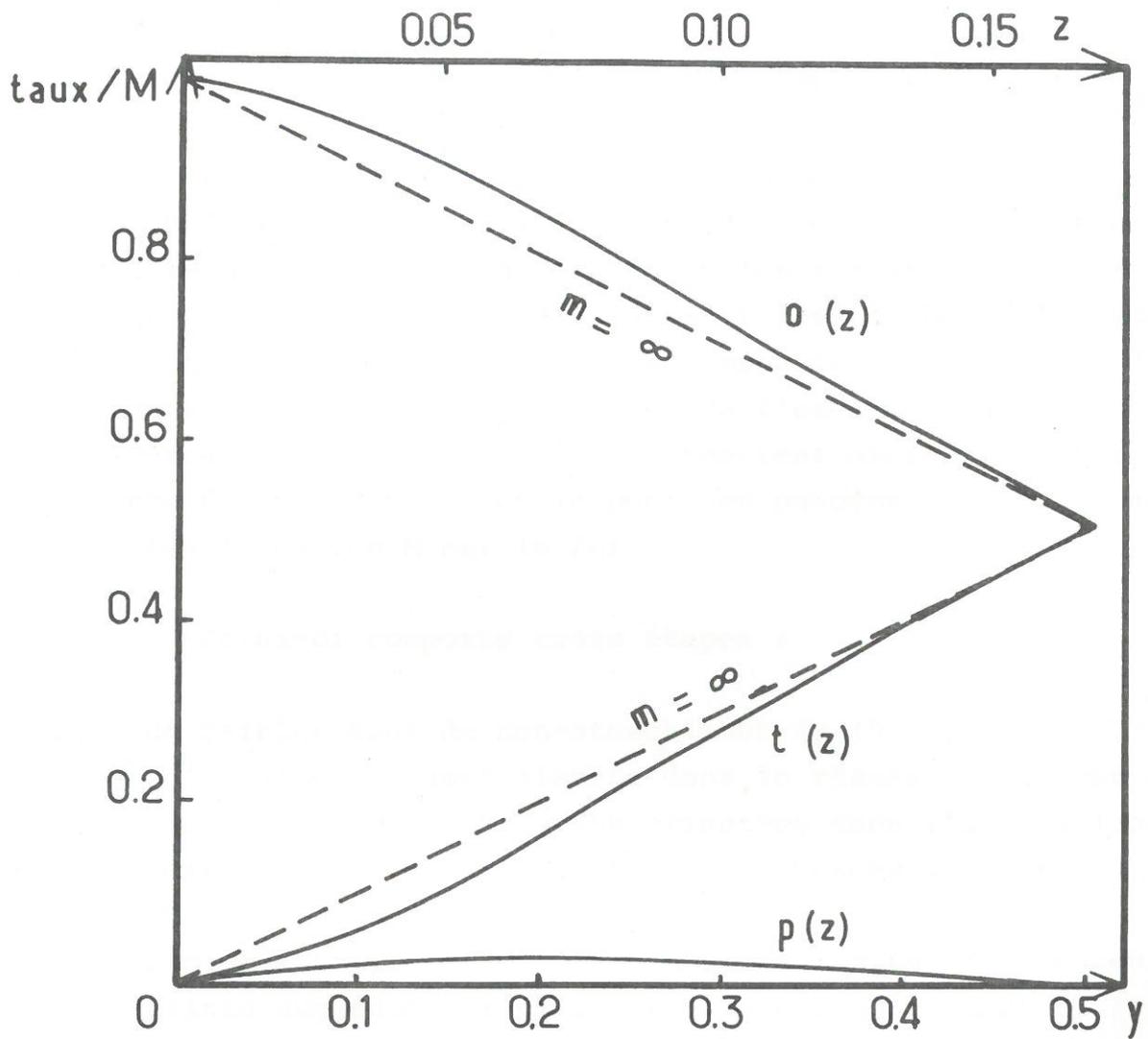


Fig. 22: Taux par mole des divers sites de coordinences [6], [5] et [4] au sein des perovskites AMO_{3-y} (hypothèse n°2).

En revanche le taux de sites [5] est devenu très faible, ce qui est en parfait accord avec les conclusions des études par résonance Mössbauer. La courbe théorique ainsi obtenue pour $t(z)$ (courbe n° 2 de la figure 20) est en très bon accord également avec les résultats expérimentaux dans tout le domaine de composition envisagé.

III-4 - Conclusions: Mécanisme de non-stoechiométrie

Les calculs effectués sur la base d'une distribution aléatoire des lacunes au sein du réseau anionique de la structure perovskite montrent que l'accord entre les résultats expérimentaux donnés par la spectroscopie Mössbauer et les courbes théoriques n'est possible qu'en tenant simultanément compte des coordinences du gros cation A et du cation M. Compte tenu de l'excellent accord obtenu, les diverses hypothèses formulées permettent alors de proposer un mécanisme de non-stoechiométrie pour les perovskites AMO_{3-y} dans lesquelles le cation M est le fer.

Celui-ci comporte trois étapes :

- pour de faibles taux de non-stoechiométrie ($0 \leq y \leq 0,15$), les lacunes d'oxygène qui apparaissent dans le réseau s'alignent selon des rangées de longueurs diverses orientées dans l'une quelconque des six directions cristallographiques du réseau perovskite
- très rapidement ($y \approx 0,20$), le nombre de rangées de longueur quasi infinie augmente. Elles ont tendance à s'ordonner en files parallèles dans des microdomaines distribués aléatoirement dans l'espace
- enfin pour $y \approx 0,25$ le nombre de files de lacunes de longueur infinie est tel qu'un ordre à grande distance apparaît. Les files sont alors alignées parallèlement dans des plans.

Pour $y > 0,25$, l'augmentation du taux de lacunes se traduit par une augmentation progressive du nombre de plans de défauts - c'est-à-dire des plans de tétraèdres ainsi formés - par rapport au nombre de plans d'octaèdres. Ce phénomène a été largement décrit lors d'études antérieures de microscopie électronique.

Ce mécanisme ne tient pas compte de considérations énergétiques, en particulier au moment de la transition désordre-ordre, si ce n'est par les hypothèses de caractère électrostatique formulées dans le calcul sur la nature des coordinences des cations A et M. L'absence d'autres hypothèses de nature énergétique explique sans doute la légère différence observée entre les courbes expérimentales et théorique (n° 2) pour $y > 0,25$. En revanche dans le domaine apparemment "désordonné" ($y < 0,25$), nos hypothèses paraissent suffisantes pour décrire les phénomènes observés.

Par ailleurs on comprend aisément dans le cadre du mécanisme proposé pourquoi, lorsque disparaît pour $y \approx 0,25$ l'ordre à grande distance, le pourcentage de tétraèdres en fonction de z devient inférieur à ce qu'il serait si la structure était ordonnée (droite $m = \infty$ à la fig.20). Ce fait justifie l'introduction de la fonction $g(z)$ qui représente les lacunes ordonnées dans des files infinies, alors que $f(z)$ traduit seulement le nombre de lacunes engagées dans des files de longueur finie.

CONCLUSIONS GENERALES

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du fer-57, obtenu à l'aide d'un spectromètre à haute résolution, a été étudié dans divers composés organiques et inorganiques. Les résultats obtenus ont permis de déterminer les constantes de couplage hyperfine et les déplacements chimiques des pics de résonance. Ces données ont été comparées à celles obtenues pour d'autres systèmes de référence.

Il a été constaté que les déplacements chimiques des pics de résonance du fer-57 sont fortement influencés par la nature chimique des ligands et par la présence de liaisons de coordination.

On ne peut pas espérer que les résultats obtenus par la RMN du fer-57 soient directement applicables à la détermination de structures organiques complexes. Cependant, la RMN du fer-57 peut être utilisée comme méthode de contrôle de la pureté des composés organiques et inorganiques, ainsi que pour l'étude de la structure électronique des complexes de coordination.

Ce travail avait pour double but, d'une part d'étudier la non-stoechiométrie en oxygène de quelques nouvelles perovskites et par là-même d'étendre les travaux de J.C. GRENIER à d'autres systèmes, d'autre part de tenter de proposer un mécanisme d'ordonancement des lacunes dans ces phases.

L'étude par diffraction X, spectroscopie Mössbauer et mesures magnétiques du système $\text{CaFeO}_{2.50}\text{-LaFeO}_3$ nous a permis de corroborer les résultats et les phénomènes observés antérieurement dans le système $\text{CaFeO}_{2.50}\text{-CaTiO}_3$, c'est à dire:

- l'existence d'une solution solide continue où le taux de lacunes y est constamment croissant,

- une transition désordre-ordre qui semble dépendre essentiellement du taux y ; elle se produit pour un taux voisin de 0.25.

Cette constance dans le comportement de nombreux ferrites (ou ferrites substitués) de structure perovskite nous a conduit à rechercher une solution à la fois "mathématique" et "cristallochimique" décrivant le mécanisme de non-stoechiométrie de ces phases.

C'était l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

Toutefois, on ne peut raisonnablement pas espérer que ce mécanisme décrive les phénomènes de non-stoechiométrie de toutes les perovskites AMO_{3-y} car l'existence de structures ordonnées semble assujettie à la présence d'un cation susceptible d'occuper un site tétraédrique tel que le fer, le gallium ou

l'aluminium. Il pourrait néanmoins expliquer pourquoi dans de nombreux cas le domaine de stabilité de la perovskite est très réduit mettant ainsi en évidence l'importance que revêt la structure électronique du cation M. La conséquence est qu'un large domaine de non-stoechiométrie n'est possible que dans la mesure où le cation M est susceptible d'accepter une coordinence [5] ou [4].

Jusqu'à ce jour l'investigation d'autres systèmes AMO_{3-y} sans fer a été infructueuse excepté les cobaltites qui semblent adopter le même type de stoechiométrie dû au fait que le cobaltite de strontium $Sr_2Co_2O_5$ possède aussi la structure de la brownmillerite.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D.J.M. BEVAN,
Non-stoichiometric compounds, Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, 1973, p. 453.
- 2 - LE ROY-EYRING and M. O'KEEFFE,
The chemistry of extended defects in non-metallic solids, North Holland, Amsterdam, 1970.
- 3 - A.D. WADSLEY,
Non-stoichiometric compounds, Mandelcorn Ed., Academic Press, (1964).
- 4 - S. MROWEC,
Rev. Int. Hautes Temp. et Réfractaires, 14, 4, 225-242, (1977)
- 5 - ANDERSON and A. MAGNELI,
Naturwiss., 43, (1956).
- 6 - J. SPYRIDELIS, P. DELAVIGNETTE and S. AMELINCKX,
Mat. Res. Bull., 2, 615, (1967).
- 7 - L.A. BURSILL, B.G. HYDE, O. TERASAKI and D. WATANABE,
Phil. Mag., 20, 347, (1969).
- 8 - J.G. ALPRESS and P. GADO,
Cryst. Lattice Defects, 1, 331, (1970)
- 9 - L.A. BURSILL and B.G. HYDE,
J. Sol. State Chem., 4, 430, (1972).

- 10 - S. IIJIMA,
J. Sol. State Chem., 14, 52, (1975).
- 11 - J.B. GOODENOUGH and J.M. LONGO,
Crystallographic and magnetic properties of perovskite and
perovskite-related compounds, Landolt-Bornstein **Tabellen**,
Neue Serie III 4 a, Springer Verlag, BERLIN 1970.
- 12 - G.J. MC CARTHY, W.B. WHITE and R.J. ROY,
J. Amer. Chem. Soc., 52, 463, (1969).
- 13 - M. KESTIGIAN, J.G. DICKINSON and R. WARD,
J. Amer. Chem. Soc., 79, 5598, (1957).
- 14 - S. SHIN, M. YONEMURA, H. IKAWA,
Mat. Res. Bull., 13, 1017, (1978).
- 15 - M.A. ALARIO-FRANCO and M. VALLET REGI,
Nature, 270, 706, (1977).
- 16 - B.C. TOFIELD, C. GREAVES and B.E.F. FENDER,
Mat. Res. Bull., 10, 737, (1975).
- 17 - A.J. JACOBSON and J.W. HORROX,
Acta Cryst., B32, 1003, (1976).
- 18 - A.J. JACOBSON,
Acta Cryst., B32, 1087, (1976).
- 19 - J.B. GOODENOUGH,
J. Phys. Chem. Solids, 6, 287, (1958).
- 20 - F.R. van BUREN, G.H.J. BROERS, C. BOESVELD and A.J. BOUMAN,
J. Electroanal. Chem., 87, 381, (1978).
- 21 - H. WATANABE and T. TAKEDA,
Proceedings of the International Conference on Ferrites,
Japan, 1970, p. 588.

- 22 - P.K. GALLAGHER, J.B. MC CHESNEY, D.N.E. BUCHANAN,
J. Chem. Phys. 41, 2429 (1964).
- 23 - P.K. GALLAGHER, J.B. MC CHESNEY, D.N.E. BUCHANAN,
J. Chem. Phys., 43, 516, (1965).
- 24 - H. YAMAMURA and R. KIRAYAMA,
Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2702, (1972).
- 25 - B.C. TOFIELD,
Proceedings of the 8th. International Symposium on the
Reactivity of Solids, Göteborg, 1976, p. 253.
- 26 - J.C. GRENIER, J. DARRIET, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER,
Mat. Res. Bull., 11, 1219, (1976).
- 27 - J.C. GRENIER, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, G. SCHIFFMACHER
and P. CARO,
J. Phys., 38, 12, C7-84, (1977).
- 28 - J.C. GRENIER, F. MENIL, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER,
Mat. Res. Bull., 13, 329, (1978).
- 29 - R.D. SHANNON and C.T. PREWITT,
Acta Cryst., B25, 928, (1969).
- 30 - J.C. GRENIER,
Thèse Docteur ès-Sciences, Université de Bordeaux-I, (1976).
- 31 - M. TAKANO, N. NAKANISHI, Y. TAKEDA, S. NAKA and T. TAKADA,
Mat. Res. Bull., 12, 923, (1977).

ANNEXE I : calcul du nombre de m-mères par mole dans l'hypothèse n°1

- Monomères : $M_{1,1} = 3Nz(1-z)^{10}$ $S(z) = M_{1,1}/3N$

- Dimères : $M_{2,1} = 12Nz^2(1-z)^{14}$
 $M_{2,2} = 3Nz^2(1-z)^{14}$ $D(z) = \sum_{i=1}^2 M_{2,i}/3N$

- Trimères : $M_{3,1} = 12 Nz^3(1-z)^{18}$
 $M_{3,2} = 24 Nz^3(1-z)^{18}$
 $M_{3,3} = 12 Nz^3(1-z)^{17}$
 $M_{3,4} = 3 Nz^3(1-z)^{18}$
 $M_{3,5} = 24 Nz^3(1-z)^{18}$ $T(z) = \sum_{i=1}^5 M_{3,i}/3N$

- Tétramères : $M_{4,1} = 12 Nz^4(1-z)^{22}$
 $M_{4,2} = M_{4,3} = M_{4,9} = M_{4,10} = 48 Nz^4(1-z)^{22}$
 $M_{4,4} = M_{4,8} = 24 Nz^4(1-z)^{21}$
 $M_{4,5} = 48 Nz^4(1-z)^{21}$
 $M_{4,6} = 2 Nz^4(1-z)^{16}$
 $M_{4,7} = M_{4,12} = 24 Nz^4(1-z)^{22}$
 $M_{4,11} = 9 Nz^4(1-z)^{22}$
 $M_{4,13} = 3 Nz^4(1-z)^{22}$ $Q(z) = \sum_{i=1}^{13} M_{4,i}/3N$

- Nombre $t(z)$ de sites de coordinence [4] par mole

- Nombre de tétraèdres par mole :

$$tt(z) = M_{2,1} + 2 \sum_{i=1}^3 M_{3,i} + M_{3,5} + 3 \sum_{i=1}^5 M_{4,i} + 4 M_{4,6} + 2 \sum_{i=7}^{10} M_{4,i} \\ + M_{4,11} + M_{4,12}$$

- Nombre de sites plan-carrés par mole :

$$pc(z) = M_{2,2} + 2 M_{3,4} + M_{3,5} + \sum_{i=7}^{10} M_{4,i} + 2(M_{4,11} + M_{4,12}) \\ + 3 M_{4,13}$$

- Nombre de sites [4] par mole :

$$t(z) = tt(z) + pc(z)$$

- Nombre de sites [5] par mole

$$p(z) = 2 \left[M_{1,1} + M_{2,1} + M_{2,2} + \sum_{i=1}^5 M_{3,i} + \sum_{i=1}^5 M_{4,i} + \sum_{i=7}^{13} M_{4,i} \right]$$

- Nombre de sites [6] par mole :

$$o(z) = N - p(z) - t(z)$$

ANNEXE II : calcul du nombre de files de lacunes par mole dans l'hypothèse n° 2

- Hypothèse : Coordinence de A : [12] , [11] ou [10]
 Coordinence de M : [6] , [5] ou [4]

- Nombre de monomères : $3Nz(1-z)^{28}$ [1]

- Nombre de m mères ($m \geq 2$) : $3N \cdot 4z^m(1-z)^{16+12m}$ [2]
 pour m donné

dont le nombre de lacunes est $12 Nz^m(1-z)^{16+12m}$

- Nombre de tétraèdres issus d'un m-mère donné :
 $12 N(m-1)z^m(1-z)^{16+12m}$ ($m \geq 2$)

Le nombre total de lacunes mises en jeu par les m-mères ($m \geq 2$)

est : $12 N \sum_{m=2}^{\infty} mz^m(1-z)^{16+12m}$,

soit encore : $12 N \sum_{m=1}^{\infty} (m+1) z^{m+1} (1-z)^{28+12m}$ [3]

Le nombre de tétraèdres issus de tous les m-mères est alors :

$12N \sum_{m=2}^{\infty} (m-1) z^m (1-z)^{16+12m}$ $m \geq 2$ [4]

ou encore : $12 N \sum_{m=1}^{\infty} mz^{m+1} (1-z)^{28+12m}$ $m \geq 1$

Par ailleurs on remarquera que le nombre total de lacunes mises en jeu par ces m-mères est :

[1] + [3] $\rightarrow f(z) = 3 Nz(1-z)^{28} + 12 N \sum_{m=1}^{\infty} (m+1) z^{m+1} (1-z)^{28+12m}$

Il est aisé de voir que cette somme est inférieure au nombre total de lacunes $3 Nz$.

On définira donc une fonction $g(z)$ qui représentera le nombre de lacunes qui, n'appartenant pas à des files de longueur finie variable, sont engagées dans des files infinies. Dans ce cas le nombre de tétraèdres formés est égal au nombre de lacunes :

$$g(z) = 3N(z-z(1-z))^{28} - 4 \sum_{m=1}^{\infty} (m+1) z^{m+1} (1-z)^{28+12m} \quad [5]$$

= Nombre de sites [4] par mole

Des relations [4] et [5] on déduit le nombre total de tétraèdres par mole :

$$t(z) = 3N(z-z(1-z))^{28} - 4 \sum_{m=1}^{\infty} z^{m+1} (1-z)^{28+12m}$$

La somme de cette série géométrique est : $\frac{4z^2(1-z)^{40}}{1-z(1-z)^{12}}$

$$\text{D'où : } t(z) = 3N(z-z(1-z))^{28} - \frac{4z^2(1-z)^{40}}{1-z(1-z)^{12}}$$

= Nombre de sites [5] par mole

Des relations [1] et [2] :

$$p(z) = 6Nz(1-z)^{28} + 24N \sum_{m=1}^{\infty} z^{m+1} (1-z)^{28+12m}$$

$$\text{soit : } p(z) = 6N(z(1-z))^{28} + \frac{4z^2(1-z)^{40}}{1-z(1-z)^{12}}$$

= Nombre de sites [6] par mole

$$o(z) = N - p(z) - t(z)$$