



HAL
open science

Nouveaux molybdo-sulfates et molybdo-phosphates de type LAMOX : études structurales et vibrationnelles en relation avec la conduction anionique

Noureddine Mhadhbi

► **To cite this version:**

Noureddine Mhadhbi. Nouveaux molybdo-sulfates et molybdo-phosphates de type LAMOX : études structurales et vibrationnelles en relation avec la conduction anionique. Autre. Le Mans Université; Université de Sfax (Tunisie), 2012. Français. NNT : 2012LEMA1015 . tel-00770659

HAL Id: tel-00770659

<https://theses.hal.science/tel-00770659>

Submitted on 7 Jan 2013

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.



THÈSE EN COTUTELLE

Présentée à

L'Université du Maine

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'Université du Maine

Mention Chimie de l'État Solide

Par

Noureddine MHADHBI

*Nouveaux molybdo-sulfates et molybdo-phosphates de
type LAMOX : études structurales et vibrationnelles en
relation avec la conduction anionique*

Soutenue le 28 septembre 2012 devant la commission d'examen suivante :

M. J-M. KIAT	<i>Directeur de Recherche au CNRS, Ecole Centrale de Paris</i>	<i>Rapporteur</i>
M. M. DAMMAK	<i>Maître de conférences, Université de Sfax (FSS)</i>	<i>Rapporteur</i>
M. P. LAFFEZ	<i>Professeur, Université François Rabelais de Tours</i>	<i>Examineur</i>
M. A. BULOUE	<i>Professeur, Université du Maine</i>	<i>Examineur</i>
M. G. CORBEL	<i>Chargé de Recherche au CNRS, Université du Maine</i>	<i>Examineur</i>
M. T. MHIRI	<i>Professeur, Université de Sfax (FSS)</i>	<i>Examineur</i>
M. H. NAÏLI	<i>Maître de conférences, Université de Sfax (FSS)</i>	<i>Examineur</i>
M. P. LACORRE	<i>Directeur de Recherche au CNRS, Université du Maine</i>	<i>Invité</i>

Equipe de direction de thèse à l'Université du Maine

- * *Alain BULOUE* : directeur de thèse
- * *Philippe LACORRE* : co-directeur de thèse
- * *Gwenaël CORBEL* : co-encadrant de thèse

Equipe de direction de thèse à l'Université du Sfax

- * *Tahar MHIRI* : co-directeur de thèse
- * *Houcine NAÏLI* : co-encadrant de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé, dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Maine, à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) sous la direction de Monsieur **Alain BULO**, Professeur à l'Université du Maine, Monsieur **Philippe LACORRE**, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université du Maine et Monsieur **Gwenaël CORBEL**, Chargé de Recherche au CNRS à l'Université du Maine et l'Université de Sfax, sous la direction de Monsieur **Tahar MHIRI**, Professeur et Directeur du Laboratoire de l'Etat Solide à la Faculté des Sciences de Sfax et Monsieur **Houcine NAÏLI**, Maître de Conférences à la même Faculté.

Tout d'abord, je voudrais exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur **Alain BULO**, pour ses hautes qualités humaines, sa disponibilité, ses discussions fructueuses. Je tiens, à le remercier pour l'attention et la patience qu'il m'a accordées.

Je suis extrêmement reconnaissant à Monsieur **Philippe LACORRE**, qui m'a fait le grand honneur de bien vouloir m'encadrer dans ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour toute l'attention, la patience et le temps qu'il m'a consacré.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à Monsieur **Gwenaël CORBEL**, qui a dirigé avec compétence ce travail qu'il accepte mes remerciements pour la disponibilité qu'il a témoignée à mon égard.

Ma plus grande gratitude et le plus grand respect à Messieurs **Tahar MHIRI** et **Houcine NAÏLI**, qui m'ont accueilli dans leur Laboratoire et qui ont dirigé ma thèse avec compétence, qu'ils acceptent mes remerciements pour leurs conseils, leurs encouragements et leur accueil bienveillant.

Je tiens également à remercier Monsieur **Patrick LAFFEZ**, Professeur à l'Université François Rabelais de Tours, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider la soutenance de ce mémoire.

Que Monsieur **Jean-Michel KIAT**, Directeur de Recherche au CNRS à l'Ecole Centrale de Paris, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements, d'avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail en tant qu'examineur.

Je tiens à remercier Monsieur **Mohamed DAMMAK**, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Sfax, pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être membre du jury de cette thèse.

Mes remerciements s'étendent à l'ensemble du personnel à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans: étudiants, doctorants, post-doctorants, enseignants, chercheurs que j'ai pu côtoyer au cours de ces années de thèse.

Je suis très reconnaissant à tous les chercheurs du Laboratoire de l'Etat Solide à la Faculté des Sciences de Sfax, pour les encouragements et les conseils qu'ils m'ont réservés.

Enfin, j'aimerais remercier les membres de ma famille : mes parents, mes frères, mes sœurs et ma chère fiancée Nadia, pour leur soutien tout au long de ces années.

SOMMAIRE

Introduction générale.....1

Chapitre I : Revue bibliographique

I- Les principales familles de conducteurs par ions O^{2-}	6
II- $La_2Mo_2O_9$	7
III- Origine de la conductivité ionique dans $La_2Mo_2O_9$	10
IV- Famille LAMOX	12
<i>IV-1- Solution solide $La_{2-y}B_yO_9$.....</i>	<i>12</i>
<i>IV-2- Substitutions simples isovalentes et aliovalentes sur le site de molybdène.....</i>	<i>13</i>
<i>IV-3- Effet des substitutions sur la structure de $La_2Mo_2O_9$</i>	<i>15</i>
<i>IV-3-1- Origine structurale de l'augmentation de conduction.....</i>	<i>19</i>
Conclusion et objectifs de l'étude.....	21
Références.....	22

Chapitre II : Synthèse et caractérisation physico-chimique de $La_2Mo_{2-y}S_yO_9$

I- Synthèses et déterminations des domaines d'existence.....	25
<i>I-1- Méthode de synthèse.....</i>	<i>25</i>
<i>I-2- Substitution du S^{6+} sur le site du molybdène.....</i>	<i>25</i>
II- Etude de la stabilité des phases.....	31
III- Expansion thermique.....	40
IV- Effet du broyage et du frittage sur la stabilité de phase.....	43
<i>IV-1- Difficultés rencontrées lors de la préparation des pastilles.....</i>	<i>43</i>
<i>IV-2- Frittage des pastilles.....</i>	<i>44</i>
V- Etude des propriétés électriques des composés LAMOX substitués au soufre.....	52
VI- Conclusion.....	56

Références.....	57
-----------------	----

Chapitre III : Synthèse et caractérisation physico-chimique de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$

I- Etude de l'identification des phases de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$	58
<i>I-1- Synthèse (voie solide)</i>	58
<i>I-2- substitution du phosphore sur le site du molybdène</i>	58
<i>I-3- Préparation des pastilles</i>	63
II- Etude de la stabilité et de l'expansion thermique des poudres.....	67
<i>II-1- Analyse thermique différentielle</i>	67
<i>II-2- Expansion thermique</i>	69
III- Etude par résonance magnétique nucléaire du ^{139}La et ^{31}P	71
<i>III-1- RMN ^{139}La</i>	71
<i>III-2- RMN ^{31}P</i>	73
<i>III-3- Expériences d'échange</i>	76
<i>III-4- Couplage ^{31}P-^{31}P</i>	76
<i>III-5- Excitation de cohérences multiples quantiques ^{31}P</i>	77
IV- Etude des propriétés électriques.....	81
Conclusion.....	84
Références.....	85

Chapitre IV : Etude par spectrométrie Raman des matériaux de type LAMOX

I- Technique expérimentale.....	86
<i>I-1- Principe de la spectrométrie Raman</i>	86
<i>I-2- Appareillage / Conditions expérimentales</i>	88
II- Prédiction théorique des spectres de vibration.....	89
III- Caractérisation Raman des phases α et β de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pures et stabilisées.....	89
III-1- α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur à température ambiante.....	89
<i>III-1-1- Choix de la radiation excitatrice</i>	89
<i>III-1-2- Etude de l'effet de puissance</i>	90
<i>III-1-3- Caractéristiques du spectre Raman de α-$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$</i>	91
III-2- β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	92

<i>III-2-1- β-La₂Mo₂O₉ pur dans la phase stable (à haute température)</i>	92
<i>III-2-2-β-La₂Mo₂O₉ stabilisé à température ambiante</i>	93
IV- Interprétation des spectres Raman de β-La₂Mo₂O₉ et des composés apparentés	94
<i>IV-1- Etude comparative des composés parents</i>	94
<i>IV-2- Etude de SrMoO₄</i>	95
<i>IV-2-1- Structure et vibrations de SrMoO₄</i>	95
<i>IV-2-2- Caractéristiques vibrationnelles de l'ion tétraédrique MoO₄²⁻</i>	96
<i>IV-2-3- Description des vibrations de SrMoO₄</i>	97
<i>IV-3- Etude de β-SnWO₄</i>	99
<i>IV-4- Interprétation des spectres de β-La₂Mo₂O₉</i>	103
<i>IV-4-1- Calcul du spectre de LaMoO₄ et procédure d'analyse</i>	106
<i>IV-4-2- Analyse qualitative des spectres expérimentaux de β-La₂Mo₂O₉</i>	106
<i>IV-6- Caractéristiques particulières des spectres Raman de La₂Mo₂O₉</i>	112
V- Etudes Raman des molybdo-sulfates	115
VI- Etudes Raman des molybdo-phosphates	120
VII- Conclusion	122
Références	124
Conclusion et perspectives	126
Annexes	129

Introduction

Les composés à forte conduction par ions O^{2-} sont très étudiés en raison des importantes applications auxquelles ils peuvent donner lieu, dans plusieurs domaines différents [1]. On peut citer, par exemple, ceux des électrolytes solides pour piles à combustibles (SOFC), des capteurs à oxygène pour l'analyse des processus d'oxydation, de l'extraction électrochimique de l'oxygène de l'air, entre autres. A lui seul, le domaine des piles à combustible suscite depuis deux décennies un regain d'intérêt en tant que source énergétique propre, susceptible de pallier aux inconvénients des sources d'énergie traditionnelles (émissions polluantes). Il peut ainsi contribuer à l'effort global sur la limitation des gaz à effet de serre et l'accroissement de la part des énergies renouvelables.

En ce qui concerne les piles à combustibles à oxydes solides, la recherche d'électrolytes plus performants que les conducteurs anioniques utilisés à l'heure actuelle (zircons stabilisés à structure type fluorine [2]) est très active. La découverte de nouvelles familles de conducteurs par ions oxydes est cependant relativement rare. On peut citer en France celle des BIMEVOX (intercroissances de couches Bi_2O_2 et pérovskites déficitaires) découverte au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide de l'Université de Lille à la fin des années 1980 [3]. Plus récemment, une nouvelle famille de conducteurs par ions oxydes a été découverte au Laboratoire des Oxydes et Fluorures du Mans, la famille LAMOX [4].

Le composé parent de la famille LAMOX est le molybdate de lanthane $La_2Mo_2O_9$ dont l'existence est connue depuis plus de 40 ans, mais dont le type structural, et surtout la propriété de conduction par les ions oxydes, étaient restés inconnus jusqu'aux travaux du Laboratoire des Oxydes et Fluorures. $La_2Mo_2O_9$, le composé parent de cette famille, présente une transition structurale et résistive vers $580^\circ C$, d'une forme α basse température moins conductrice vers une forme β haute température de conductivité ionique supérieure à la meilleure zircone stabilisée YSZ8%.

Des travaux antérieurs à cette thèse ont permis de montrer que la plupart des substitutions partielles du lanthane ou du molybdène par un cation iso- ou aliovalent suppriment la transition en stabilisant, au-delà d'un certain taux de substitution, la forme cubique β à température ambiante. Cette stabilisation est liée à l'introduction, par substitution, d'un désordre cationique, supprimant l'ordre oxygène / lacune de la forme α .

Mise à part une étude limitée aux deux composés β - $\text{La}_2\text{Mo}_{1.6}\text{S}_{0.4}\text{O}_9$ et β - La_2MoSO_9 [5] et réalisée peu de temps après la découverte de la famille LAMOX, aucune étude détaillée de la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ n'avait jusque ce jour été entreprise.

La substitution du molybdène hexavalent par le phosphore pentavalent étudiée également au cours de cette thèse est quant à elle totalement inédite et intéressante du point de vue de la propriété de conduction puisqu'elle permet d'introduire des lacunes anioniques supplémentaires.

Pour ces deux séries de composés, le domaine d'existence des solutions solides a été déterminé. La stabilité thermique des phases obtenues a été caractérisée par analyses thermiques ATD-ATG. La thermodiffraction a permis d'identifier la nature des phases impliquées dans les événements thermiques détectés par ATD-ATG. Enfin, l'évolution thermique de la conductivité a été obtenue à partir de spectres d'impédance complexe mesurés sur des pastilles dont la compacité a été optimisée.

La solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ a fait également l'objet d'une étude par spectroscopie RMN du ^{139}La et ^{31}P . Malgré la stabilisation de la forme β dans un large domaine de température, tous les composés β -LAMOX présentent, à une température de l'ordre de 400-450°C, à la fois une augmentation de conductivité (écart à la loi d'Arrhénius) et une augmentation du coefficient d'expansion thermique (sans changement de structure) [6]. La partie haute température de la courbe de conduction peut être modélisée à l'aide d'un modèle de type Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). Dans ce modèle, la migration des ions oxyde serait thermiquement assistée par les vibrations/distorsions du réseau cationique hôte. A cette transition Arrhénius / VTF, la modification des forces de liaisons inter-atomiques Mo-O est susceptible d'avoir une signature caractéristique en spectroscopie Raman. Cette technique a donc été utilisée pour caractériser et/ou interpréter les anomalies repérées sur les courbes d'expansion thermique et de conductivité des deux séries de composés $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$.

Ce mémoire s'organise autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre bibliographique sera dédié à une revue des travaux antérieurs de notre équipe et d'autres laboratoires sur les matériaux de la famille LAMOX.

Le second et le troisième chapitre seront consacrés aux études des séries $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$.

Le quatrième et dernier chapitre tentera d'expliquer les propriétés vibrationnelles et dynamique de ces composés LAMOX par spectroscopie Raman.

Une conclusion générale sur les différents points abordés dans ce travail est présentée à la fin de ce manuscrit.

Références

[1]: B.C.H. Steele, "Oxygen ion conductors" in *High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications*, (ed. Takahashi T.) 402-446 (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, **1989**).

[2]: E.C. Subbarao, "Zirconia-an overview" in *Advances in Ceramics*, (eds A.H. Heuer, A.H. & Hobbs, L.W.) Vol. 3, *Science and Technology of Zirconia I*, 1-24 (American Ceramic Society, Columbus, OH, **1981**).

[3]: F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, "The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors." *Solid State Ionics* 40-41 (**1990**) 934-937.

[4]: P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, "Designing fast oxide-ion conductors based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ", *Nature* 404 (**2000**) 856-858.

[5]: F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, P. Lacorre, *J. Mater. Chem.* 11 (**2001**) 119-124.

[6]: G. Corbel, E. Chevereau, S. Kodjikian, P. Lacorre, *Inorg. Chem.* 46 (**2007**) 6395-6404.

Chapitre I

Revue bibliographique

Les composés à forte conduction par ions O^{2-} sont très étudiés [1-2], du fait des importantes applications auxquelles ils peuvent donner lieu, notamment dans divers domaines : électrolytes solides pour piles à combustibles (SOFC), capteurs à oxygène pour l'analyse des processus d'oxydation, ou membrane d'extraction électrochimique de l'oxygène de l'air. A lui seul, le domaine des piles à combustible suscite à l'heure actuelle un grand intérêt car ces piles constituent une alternative propre aux sources d'énergie traditionnelles à émissions polluantes. En effet, l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode d'une pile SOFC conduisent à la production d'électricité de chaleur tout en ne rejetant que de l'eau comme déchet (voir schéma).

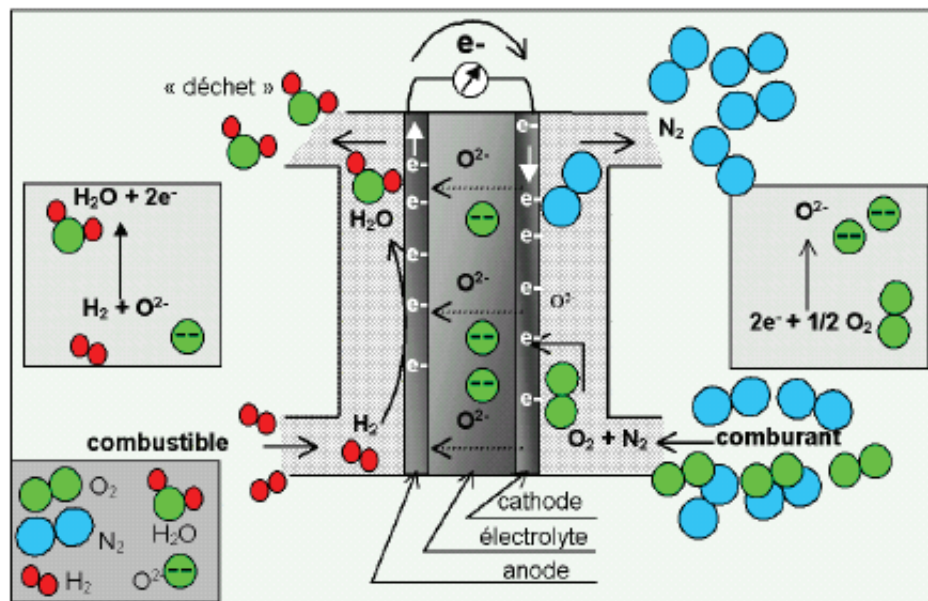


Figure 1 : Schéma de principe d'une cellule élémentaire de SOFC [3].

Bien entendu nombreux critères de sélection entrent en jeu lors du choix des matériaux constituant une cellule SOFC, qu'il s'agisse de l'électrolyte, de l'anode ou de la cathode. Ainsi, ces matériaux doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de conserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages thermiques. Ils doivent être chimiquement compatibles à la température de fonctionnement afin qu'aucune réaction chimique ne se produise entre eux évitant ainsi la formation de phases isolantes néfastes au bon fonctionnement de la pile. Ils doivent aussi être stables vis-à-vis des gaz, combustible et comburant, utilisés.

I- Les principales familles de conducteurs par ions O^{2-}

La littérature donne plusieurs exemples de matériaux dont les propriétés de conduction anionique sont intéressantes. Dans ce chapitre, un bref aperçu des grandes familles structurales sera présenté suivi d'une présentation détaillée des caractéristiques de $La_2Mo_2O_9$ et de la famille LAMOX, dont certains membres ont été étudiés dans cette thèse. La grande majorité des matériaux appartient aux grandes familles structurales répertoriées ci-dessous.

➤ Fluorine (YSZ, CGO, Bi_2O_3)

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium notée YSZ (ZrO_2 ; 4-10%mol Y_2O_3) est classiquement utilisée dans les dispositifs. Sa conductivité à $1000^\circ C$ est de $10^{-1} S.cm^{-1}$ mais elle diminue fortement au dessous de $700^\circ C$ [4].

Les cérites gadolinée CGO ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$) ou yttrée YDC ($Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$) sont conçues pour travailler à des températures inférieures à $600^\circ C$ [5-6]. Dans ces conditions, elles possèdent une meilleure conductivité ionique que YSZ (gain d'un ordre de grandeur à $600^\circ C$). Au-delà de $600^\circ C$, la réduction partielle du cérium Ce^{4+} en Ce^{3+} engendre l'apparition d'une conductivité électronique.

Dans ce même type structural, la cériine CeO_2 , à la suite de substitutions du cérium par des cations aliovalents, a donné naissance à d'autres conducteurs anioniques performants. L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 et ses isotopes partiellement substitués par des terres rares, également de structure type fluorine, sont parmi les meilleurs conducteurs anioniques connus.

➤ Pérovskite (LSGM, $Ba_2In_2O_5$)

De nombreux composés ABO_3 présentent la structure pérovskite, parmi lesquels le galate de lanthane ($LaGaO_3$). La famille LSGM ($La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$) [7-8] dérivant de ce composé a donné par substitution de nombreux matériaux conducteurs purement ioniques possédant également une meilleure conductivité ionique que la zircone yttrée.

Des pérovskites déficitaires en oxygène sont également connues pour présenter des propriétés intéressantes de transport ionique à haute température. Il s'agit notamment de la phase $Ba_2In_2O_5$, qui présente à température ordinaire une structure où les lacunes d'oxygène sont ordonnées ce qui est défavorable à la conduction [9-10]. Cependant, elle présente à haute température une transition ordre / désordre sur les lacunes d'oxygène s'accompagnant d'une forte augmentation de la conductivité.

➤ **Apatites**

De nombreuses études ont été entreprises afin d'utiliser les oxy-apatites comme électrolyte. Leur structure hexagonale laisse en effet apparaître des tunnels de conduction ionique. Après optimisation de la composition chimique, les compositions les plus étudiées sont $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ et $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ [11-12]. Les premiers résultats sont prometteurs (conductivité identique à celle de YSZ). L'inconvénient majeur réside dans leur température de synthèse élevée ($>1500^\circ\text{C}$).

➤ **BiMeVOx**

La famille BIMEVOX dérive de la phase d'Aurivillius $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ par substitution partielle du vanadium $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ [13-14]. La structure de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ peut être décrite comme une intercroissance de couches pérovskite déficitaires en oxygène $(\text{VO}_{3,5}\square_{0,5})^{2-}$ et de couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ dans lesquelles les atomes de bismuth sont situés alternativement en dessous et au dessus de plans carrés d'oxygènes. La conduction anionique provient des lacunes d'oxygène de la couche pérovskite. Le composé $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ présente trois formes cristallographiques stables:

- i) $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ est stable de la température ambiante jusqu'aux environs de 430°C , et présente une légère distorsion monoclinique ;
- ii) $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, est stable de 430°C à 570°C et de symétrie orthorhombique ;
- iii) $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, est stable de 570°C à environ 870°C (son point de fusion) et de symétrie quadratique I 4/mmm [15].

II- $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Le composé parent de la famille LAMOX est le molybdate de lanthane $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ dont les propriétés de conduction anionique ont été mises en évidence dans notre laboratoire par Lacorre et coll. [16]. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente, vers 580°C ($=T_{\alpha/\beta}$), une transition structurale d'une forme α basse température vers une forme β haute température. Cette transition s'accompagne d'une brusque augmentation du volume de maille ($\approx 0.5\%$) couplée à une élévation soudaine de la conductivité au point que cette dernière est supérieure à la conductivité de la meilleure zircone stabilisée YSZ8 %.

Le saut de conduction produit par le changement de phase dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ permet d'atteindre une conduction du même ordre de grandeur que dans YSZ mais à une température inférieure de 170°C .

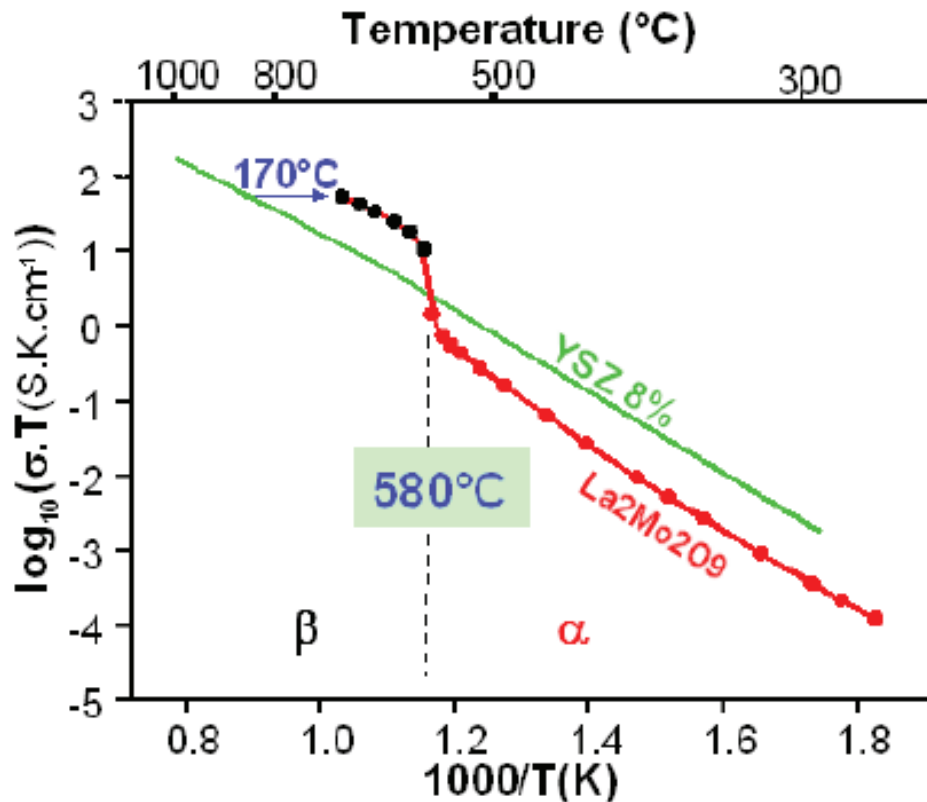


Figure 2 : Courbes de conductivité anionique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (points et ligne pleine) et YSZ8%, la meilleure zircone stabilisée à l'yttrium.

La structure de la forme hautement conductrice $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (0.06 S.cm^{-1} à 800°C) a été déterminée par diffraction de rayons X et diffraction neutronique sur poudre [17]. La symétrie de la structure est cubique (groupe d'espace $P2_13$) et le paramètre de maille vaut $a = 7.20 \text{ \AA}$ à 617°C . La particularité de cette structure réside dans l'occupation partielle (resp. 78% et 38%) et des facteurs thermiques élevés des sites d'oxygènes désignés par O2 et O3. De ce fait la mobilité des anions O^{2-} est permise par la proximité de sites vacants (lacunes).

Les cations Mo^{6+} sont entourés de 7 sites d'oxygène avec des distances interatomiques allant de 1.71 à 1.84 \AA . L'occupation des sites O2 et O3 étant partielle, la coordinence moyenne du molybdène n'est que de 4.5. Les cations La^{3+} sont entourés de 15 sites d'oxygène. Les distances interatomiques varient de 2.51 à 2.81 \AA . En tenant compte de l'occupation partielle, la coordinence moyenne du lanthane est de 10.

Par rapport à cette forme β , la phase $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente une très légère distorsion monoclinique (groupe d'espace $P2_1$ distorsion $< 0,5^\circ$) et une maille multiple $\times 2$, $\times 3$, $\times 4$ (superstructure). Elle fut beaucoup plus difficile à résoudre du fait du grand volume de la maille élémentaire 24 fois plus grand que celui de la forme β .

Sur les diagrammes de diffraction des rayons X, la distorsion monoclinique se manifeste par l'éclatement du pic cubique (231) situé à un angle 2θ de l'ordre de 47° lorsqu'on utilise le rayonnement $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ (Figure 3).

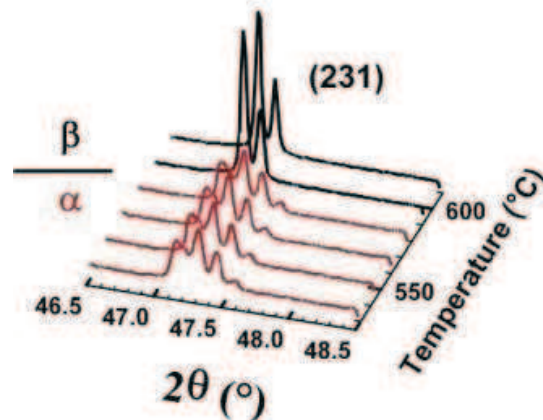


Figure 3 : Evolution du pic cubique 231 avec la température.

C'est en 2005 que la structure de la forme α a pu être déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal [18]. Avec 312 atomes indépendants cristallographiquement (48 La, 48 Mo et 216 O), la structure de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ constitue la 2^{ème} structure la plus grande résolue sur monocristal dans la base de donnée ICSD [19] (la première et la troisième comprenant respectivement 441 et 105 atomes uniques). Le matériau contient une distribution de Mo en coordinences 4, 5 et 6 dont les polyèdres de coordination sont représentés sur la figure (4a). Ainsi, la forme α est supposée être la forme ordonnée des ions oxygène et lacunes de la forme haute température β .

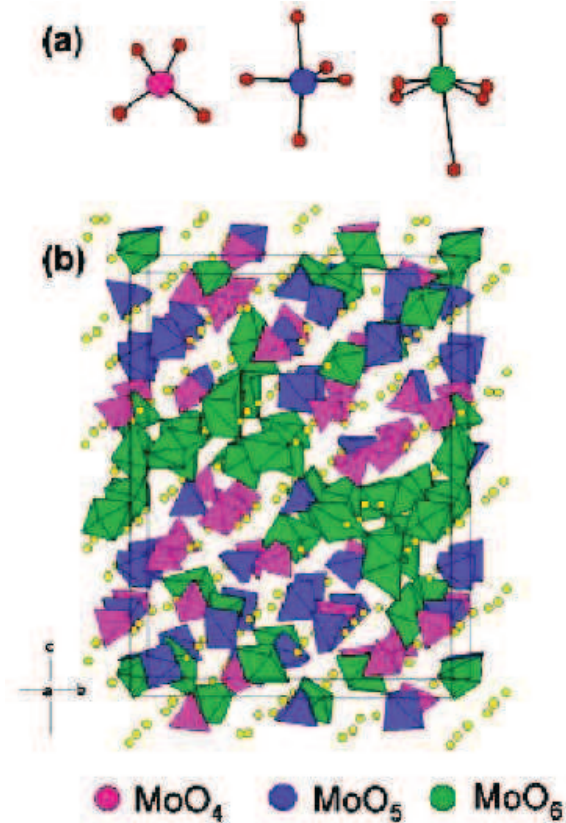


Figure 4 : Structure de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ d'après la référence [17] :

(a) trois polyèdres de coordinence du Mo observées dans $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; (b) représentation polyédrique de la structure: tétraèdre en rose, bipyramides à base triangulaire en bleu, octaèdre en vert ; les sphères jaunes représentent les atomes La.

Evans et al. [18] pensent que cette variation de coordinence du molybdène joue un rôle prépondérant dans la production de chemins de conduction de faible énergie. Par ailleurs, l'arrangement de base des cations dans la structure de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est, comme pour la forme β , similaire à celui de $\beta\text{-SnWO}_4$; les différences qui résident principalement dans le sous réseau formé par les ions oxygène [18], indiquent que la forme α est une variante ordonnée de la forme β désordonnée.

III- Origine de la conductivité ionique dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

L'analogie structurale mise en évidence entre $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\beta\text{-SnWO}_4$ a fourni une explication rationnelle de l'origine de la conduction dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Cette analogie a par ailleurs permis de proposer un concept cristalochimique inédit pour l'élaboration de nouvelles familles de conducteurs anioniques [20]. Celui-ci a été appelé concept LPS (pour Lone Pair

Substitution). La figure 5 illustre cette analogie structurale. Les deux composés (formes haute température) sont de symétrie cubique (groupe d'espace $P2_13$).

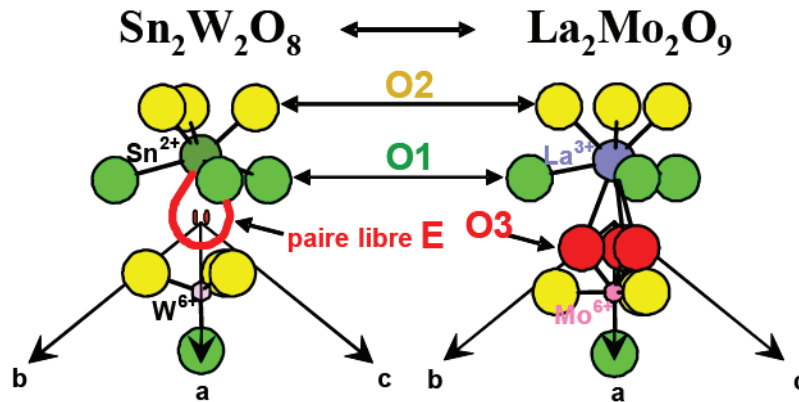
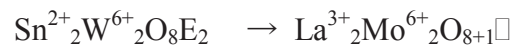


Figure 5 : Environnements cationiques dans β - SnWO_4 (à gauche) et dans β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (à droite).

Les positions cationiques sont très voisines dans les deux composés, mais la stoechiométrie et la position de certains atomes d'oxygène diffèrent légèrement. Cela est dû à une paire électronique $5s^2$ non liée dans le cortège électronique de l'étain divalent. Or cette paire libre est connue pour occuper un volume voisin de celui d'un atome d'oxygène [21-22].

Il est ainsi possible de passer formellement de la structure du tungstate à celle du molybdate par la substitution totale de l'étain divalent par le lanthane trivalent et du tungstène hexavalent par le molybdène hexavalent (respectivement voisins en termes de rayons ioniques):



(où E est une paire électronique libre et \square est une lacune d'oxygène)

La substitution formelle nécessite aussi un ajout d'oxygène dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par rapport à SnWO_4 (pour contrebalancer l'excédent de charge apporté par le lanthane trivalent qui ne compense que partiellement le départ des paires libres): $2\text{E} \rightarrow \text{O} + \square$. Deux paires libres sont ainsi remplacées par un atome d'oxygène et une lacune par laquelle cet atome peut migrer, ce qui explique la conduction par les ions O^{2-} du molybdate. Une telle substitution d'éléments à paire électronique non liée pourrait être étendue à quantité d'autres oxydes afin de les rendre conducteurs anioniques: c'est le concept LPS.

La figure 6 compare la distribution des oxygènes dans β - SnWO_4 , β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ que l'on peut écrire sous la forme $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\delta = 0/1$ respectivement)). On peut voir qu'il existe une corrélation entre la distribution des oxygènes de la forme β désordonnée et la distribution des atomes d'oxygènes dans la forme α .

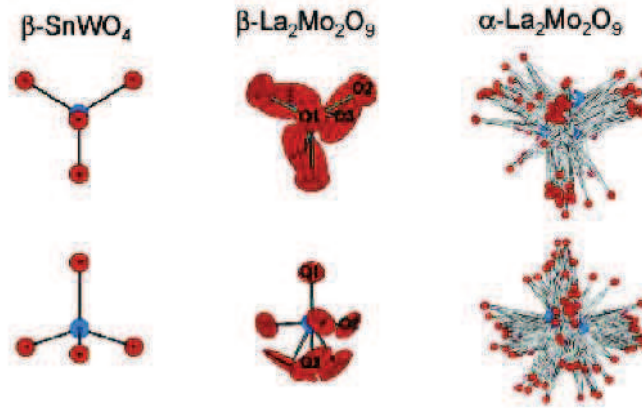


Figure 6 : Comparaison du polyèdre de coordination du site B (dans $A_2B_2O_{8+\delta}$) des structures β - SnWO_4 , β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

IV- Famille LAMOX

IV.1. Solution solide $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_9$

Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a deux inconvénients qui empêchent son utilisation directe au sein de dispositif. Le premier est l'augmentation de volume à la transition de phase et le second est la réductibilité du molybdène hexavalent sous les faibles pressions partielles d'oxygène qui engendre l'apparition d'une conductivité électronique.

De nombreuses substitutions ont été réalisées dans le but de supprimer cette transition. La substitution d'une partie du molybdène par le tungstène W offre en plus la possibilité de minimiser la réductibilité. Les tableaux 1, 2 et 3 rassemblent l'ensemble des substitutions possibles.

Tableau 1 : substitutions simples aliovalentes et isovalentes sur le site de lanthane La_2 .

Substituant aliovalent	% substitution étudiés	Références	% substitution de stabilisation de la forme β à RT
Na^+	5%	[26]	-
K^+	1.5%, 2.5%, 3.75%, 5% et 7.5	[26-27] [43]	$\geq 2.5\%$
Rb^+	5%	[26]	5%
Ca^{2+}	Tous les 1% de 1 à 5%, 10% et 15%	[28, 44]	4%
Sr^{2+}	5%	[25, 28]	5%
Ba^{2+}	10% 3 à 10% 2 à 10%	[25, 28, 44] [29] [30]	-
Substituant isovalent	% substitution étudiés	Références	% substitution de stabilisation de la forme β à RT
Y^{3+}	2%, 5% et 10% 5%	[31] [32]	$\geq 5\%$
Ce^{3+}	10%	[33]	-
Nd^{3+}	5 à 50% 30% 10% 10 à 87.5%	[31] [32] [33] [34]	$\geq 65\%$
Sm^{3+}	5%, 10%, 15% et 20% 10%	[35] [33]	$\geq 10\%$
Eu^{3+}	0.5% à 12.5% 12.5% à 20%	[36] [37]	- $\geq 12.5\%$
Gd^{3+}	5% à 25% 15% 10%	[31] [32] [33]	$\geq 10\%$
Dy^{3+}	1%, 5% et 10%	[33]	10%
Er^{3+}	1% et 10%	[33]	10%
Yb^{3+}	10%	[33]	10%
Bi^{3+}	2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 15% et 20%	[31, 35] [25]	$\geq 5\%$

IV.2. Substitutions simples isovalentes et aliovalentes sur le site de molybdène

La substitution de Cr^{6+} sur le site du molybdène stabilise la forme cubique β contrairement au tungstène, le chrome entraîne une diminution régulière du volume de maille.

La substitution du molybdène par Re^{6+} a seulement été testée avec succès par Goutenoire et *al.* à 5 mol% Re et permet également de stabiliser la forme β à température ambiante [25].

Tableau 2: Substitutions simples isovalentes de Mo^{6+} par S^{6+} , W^{6+} , Re^{6+} et Cr^{6+}

Substituant	% substitution étudiés	Références	% substitution de stabilisation de la forme β à RT
S^{6+}	20% et 50%	[25]	-
W^{6+}	15%, 50%, 75% et 80% 5%, 12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 60% et 70%	[25] [24,38]	$\geq 25\%$
Cr^{6+}	5%, 10%, 15%, 20% et 25%	[24]	$\geq 5\%$
Re^{6+}	5%	[25]	5%

La substitution maximale de Nb^{5+} sur le site du molybdène est de 20% Nb. Ces substitutions par Nb^{5+} ne permettent pas de supprimer la transition α/β . Les substitutions par Ta^{5+} expérimentées jusqu'à 20% n'avait pas présenté d'amélioration par rapport à la conductivité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Tableau 3 : Substitutions simples aliovalentes de Mo^{6+} par V^{5+} , Nb^{5+} et Ta^{5+}

Substituant	% substitution étudiés	Références	% substitution de stabilisation de la forme β à RT
V^{5+}	2.5% et 7.5% 2.5%	[25] [39-41]	$\geq 2.5\%$
Nb^{5+}	3%, 5%, 10% et 20%	[42]	aucun
Ta^{5+}	Entre 0 et 20%	[43]	-

IV-3- Effet des substitutions sur la structure de $La_2Mo_2O_9$

La plupart des substitutions partielles du lanthane ou du molybdène par un cation isovalent (de même charge) ou aliovalent (de charge différente) suppriment la transition en stabilisant, au-delà d'un certain taux de substitution, la forme cubique β à température ambiante. Cette suppression de la transition α/β améliore les propriétés mécaniques et électriques du matériau d'origine à température intermédiaire.

Toutefois, malgré une stabilisation définitive de la forme β , tous les composés cubiques présentent un pic endothermique détecté par ATD, comme le montre la figure 7.

Tous les composés cubiques présentent également à cette température de l'ordre de 400-450°C, à la fois une augmentation de conductivité (figure 7) et une augmentation du coefficient d'expansion thermique sans changement de structure (figure 8). Le régime de conduction haute température a une évolution thermique particulière comparable à celle d'un régime de type VTF observé dans les conducteurs polymères au-dessus de leurs transitions vitreuses. Pour ces derniers, la migration ionique est assistée par les vibrations/ déplacements des chaînes polymères.

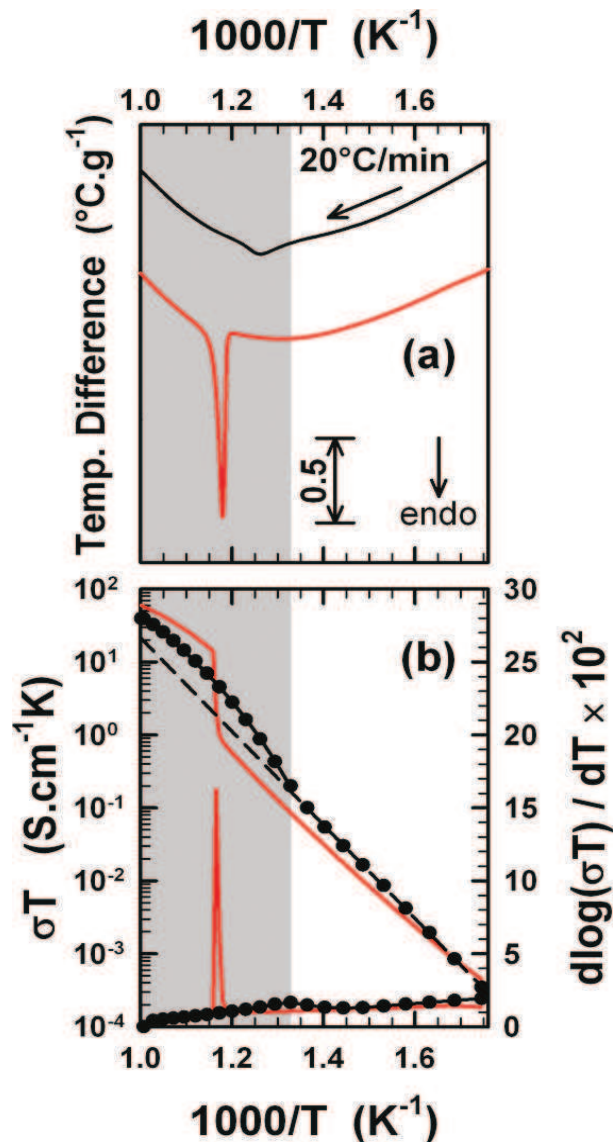


Figure 7 : ^(a) Diagramme d'analyse thermique différentielle lors du chauffage dans l'air du composé $\beta\text{-La}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ montrant la transition de phase structurale $\alpha \rightarrow \beta$ pour $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (ligne rouge) et la trace thermique de $\beta\text{-La}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ (ligne noire) ; ^(b) changement de régime de conduction Arrhenius \rightarrow VTF dans $\beta\text{-La}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$. La courbe de conductivité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est ajoutée comme référence [23].

Cette étroite relation entre la structure et la conductivité dans les composés $\beta\text{-LAMOX}$, nous a suscité l'étude de l'expansion thermique afin de déterminer si la charpente pourrait assister la migration des ions oxydes de manière analogue à ce qui est observé dans les polymères conducteurs.

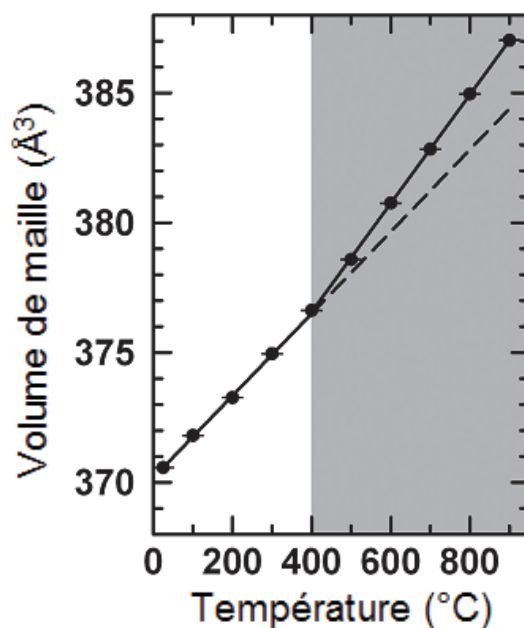


Figure 8 : Evolution en température du volume de maille du composé $\beta\text{-La}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ déterminé à partir des affinements de Rietveld des données de diffraction de neutrons à des températures contrôlées [23].

Dans ce but, une nouvelle description de la structure de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a été proposée. Elle est basée sur la coordinence de l'atome d'oxygène O1 seul site d'oxygène totalement occupé dans la forme β .

Chaque atome O1 est entouré de 3 atomes de lanthane et d'un atome de molybdène, formant un anti-tétraèdre $[\text{O1La}_3\text{Mo}]$.

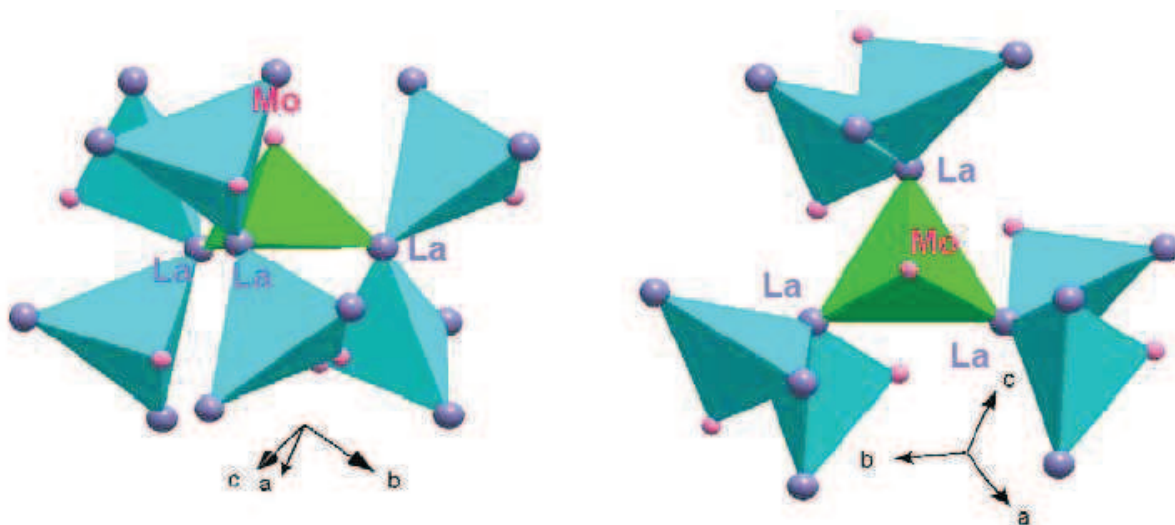


Figure 9 : Anti-tétraèdres $[\text{O1La}_3\text{Mo}]$ interconnectés par les lanthanes pour former un réseau 3D.

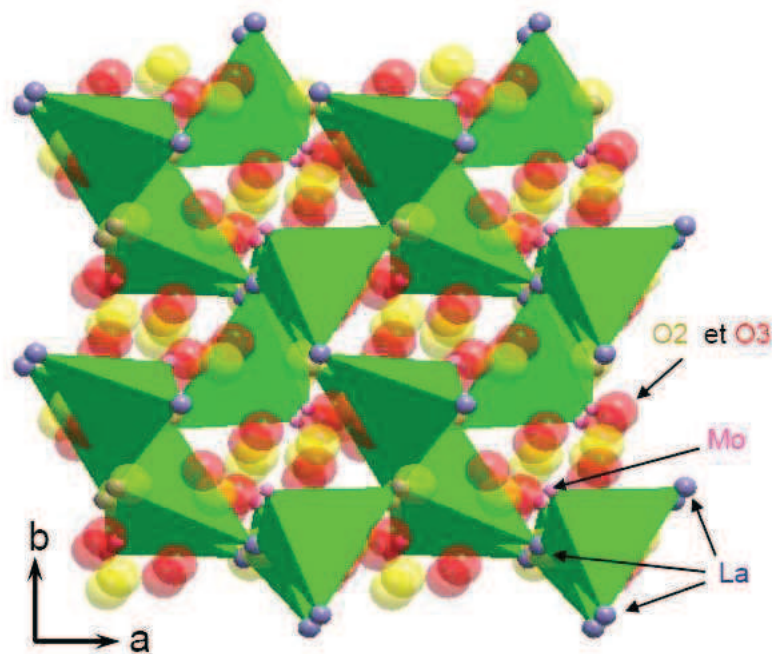


Figure 10 : Représentation du type structural β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ par une matrice tridimensionnelle $[\text{OLaMo}]$ construite à partir d'unités anti-tétraédriques $[\text{O1La}_3\text{Mo}]$ interconnectées via les sites La. Les sites des ions oxydes O2 et O3 sont localisés dans les tunnels formés par la matrice [24].

La figure 9 montre que chaque anti-tétraèdre $[\text{O1La}_3\text{Mo}]$ partage ses trois sommets La avec deux autres anti-tétraèdres du même type pour former un réseau 3D de formulation $[\text{OLaMo}]$. A travers ce réseau se dessinent des tunnels dans lesquels sont localisés les sites 12b des oxygène O2 et O3, partiellement occupés (Figure 10). La formule de β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ peut alors être reformulée $[\text{OLaMo}]_2\text{O}_7$ avec sept ions oxyde (et une lacune, conformément au concept LPS [20]) à l'intérieur de la charpente $[\text{OLaMo}]_2$.

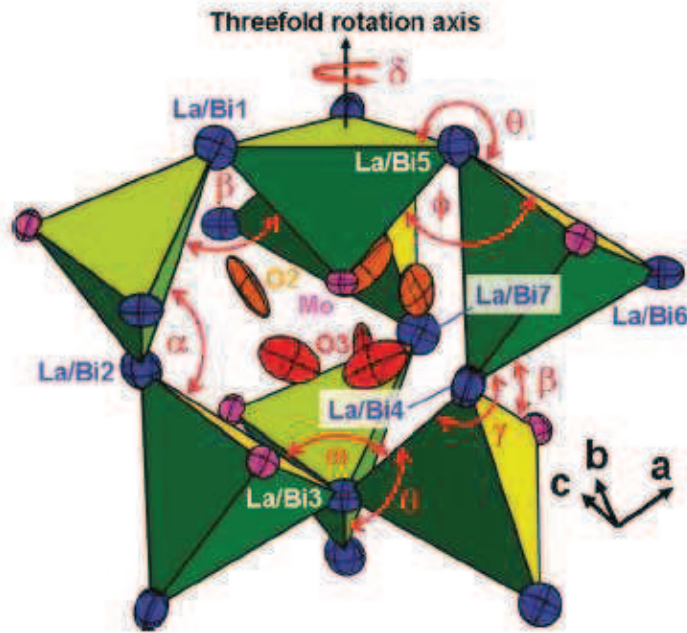


Figure 11 : Cage formant la charpente cationique tridimensionnelle, construite à partir de sept unités $[O1(La / Bi)_3Mo]$ anti-tétraédriques accueillant les ions oxydes mobiles O2/O3 dans β - $La_{1.7}Bi_{0.3}Mo_2O_9$. Ellipsoïdes thermiques (à 50% de probabilité) de Mo^{6+} (rose), La^{3+} ou Bi^{3+} (bleu), O1 (vert), O2 (orange) et O3 (rouge) déterminées à température ambiante à partir des affinements Rietveld des données de diffraction de neutrons [23].

IV-3-1- Origine structurale de l'augmentation de conduction

Les composés LAMOX chimiquement stabilisés dans la forme β montrent lors du chauffage une élévation singulière de la conductivité ionique au-delà de $450^\circ C$ corrélée avec l'augmentation de TEC. L'évolution thermique de la conductivité supérieure à $450^\circ C$ peut être reproduite par un modèle VTF suggérant ainsi une mobilité accrue des ions oxydes assistée par les vibrations du réseau.

La structure cristalline de β - $La_{1.7}Bi_{0.3}Mo_2O_9$ a été raffinée à partir des données de diffraction de neutrons à différentes températures dans la gamme T_{amb} à $900^\circ C$. Dans la structure β - $La_{1.7}Bi_{0.3}MoMo_2O_9$, les sites cristallographiques O2 et O3 sont partiellement occupés. Les tunnels peuvent être décrits comme résultant de la connexion dans les 3 dimensions de petites cages. Ces cages sont formées par 7 unités $[O_1La_3Mo]$ anti-tétraédrique partageant leurs sommets lanthane (figure 11).

Le volume de tunnels a un taux d'expansion constante dans la gamme de température T_{amb} à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. C'est la distorsion -expansion de l'antitétrahédre qui induit l'augmentation de TEC au-delà de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure 12). Celle-ci occasionne l'ouverture des forces de l'antitétrahédre, libérant ainsi de sa cage l'oxygène O1. L'augmentation corrélée de conduction serait donc liée à une participation des anions O1 aux chemins de conduction.

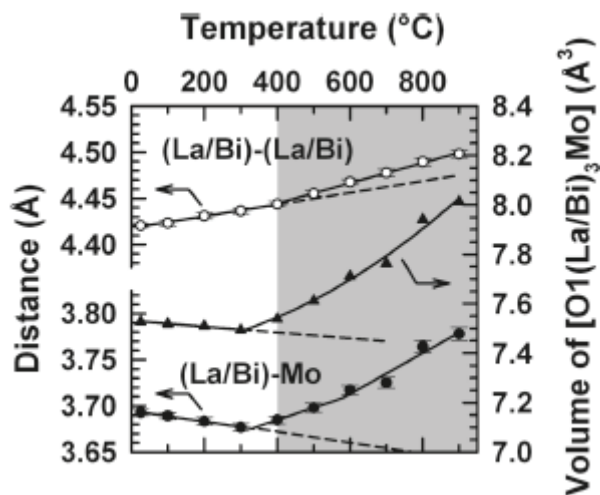


Figure 12 : Evolution thermique du distance La / Bi - La / Bi et La / Bi - Mo et du volume anti-tétrahédrique du $[\text{O}_1(\text{La} / \text{Bi})_3 \text{Mo}]$ dans $\beta\text{-La}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$ [23].

V- Conclusion et objectifs de l'étude

L'utilisation des matériaux LAMOX en tant qu'électrolyte semble prometteuse par leur grande conductivité ionique, la possibilité de supprimer la transition de phase α/β dans de nombreux cas, la possibilité de remédier à leur réductibilité et par leur compatibilité avec certains matériaux d'électrode. Cependant, de nombreuses questions restent en suspens et l'étude de ces matériaux doit être continuée et approfondie.

Le but du travail présenté ici était d'étudier deux comportements de deux séries d'échantillons LAMOX de compositions originales $\text{La}_2(\text{Mo,P})_2\text{O}_{9-\delta}$ et $\text{La}_2(\text{Mo,S})_2\text{O}_9$, pouvant présenter la phase conductrice β à plus basses températures par substitution du molybdène par du soufre ou du phosphore, qui à ce jour n'ont fait l'objet d'aucune étude détaillée de ce type. L'introduction de lacunes dans la structure a un effet sur les propriétés électriques et vibrationnelles de ces deux séries de compositions.

Nous nous attacherons à étudier ces comportements en utilisant d'une part la diffraction et la thermodiffraction des rayons X, l'analyse thermique et la spectroscopie d'impédance complexe et d'autre part la spectrométrie micro-Raman à température ambiante et en température, la spectrométrie Infra-Rouge et RMN.

Les évolutions non linéaires des paramètres de maille en fonction du taux de substitution ont été mises en évidence dans le cas des substitutions par le phosphore, cette substitution ouvre la voie à l'utilisation de la spectroscopie RMN du ^{31}P comme sonde alternative de la dynamique anionique, en vue d'une meilleure compréhension de la dynamique de migration anionique dans cette famille de conducteurs par ions oxygène O^{2-} .

La spectroscopie Raman en température contrôlée permet de donner des preuves expérimentales du rôle joué par les ions sulfates et les ions phosphates, ainsi de comprendre le mécanisme de conduction anionique dans la famille LAMOX.

Références

- [1]: Oxygen ion conductors, B.C.H. Steele in High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications, (ed. T. Takahashi) 402-446 (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, **1989**).
- [2]: Recent material developments in fast oxide ion conductors, J.C. Boivin and G. Mairesse, Chemistry of Materials; 10, 2870-2888, **1998**.
- [3]: Samuel GEORGES, thèse en chimie de l'état solide, université du Maine, **2003**
Etude de nouveaux conducteurs par ions O^{2-} dérivés de $La_2Mo_2O_9$.
- [4]: Grove, W.R., Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 15 (96), **1839**.
- [5]: Steele, B.C.H. and Bae, J.M., Solid State Ionics, vol. 86-88, p. 1223-1234, **1996**.
- [6]: J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya; Solid State Ionics, 86-88, p. 1255-1258, **1996**.
- [7]: M. Feng, J. B. Goodenough, Eur. Journal of Solid State Inorganic Chemistry, 31, 663, **1994**.
- [8]: T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, Journal of the American Chemical Society, 116, 3801, **1994**.
- [9]: D H. Gregory, M T. Weller, Journal of Solid State Chemistry B I, 134-148, **1993**.
- [10]: K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda et T. Atake, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 57, Issue 3, 737-743, **1999**.
- [11]: S. Celerier, C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Calmet and P. Stevens, Journal of the European Ceramic Society, vol. 25, p. 2665-2668, **2005**.
- [12]: A. Brisse, A.L.Sauvet, N. Pin, S. Beaudet, C. Barthet and J. Fouletier, Proc, 6th Eur. SOFC Forum, ISBN: 3-905592-15-0, vol. 3, p. 1434-1443, **2004**.
- [13]: C. Pirovano, M.C. Steil, E. Capoen, G. Nowogrocki and R.N. Vannier, Solid State Ionics, vol. 176 (25-28), p. 2079-2083, **2005**.
- [14]: V.V. Kharton, Marques, F.M.B., and A. Atkinson, Solid State Ionics, vol. 174 (1-4), p. 135-149, **2004**.
- [15]: F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 934, 40-41, **1990**.
- [16]: P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, and Y. Laligant Nature 404, 856-858, **2000**.
- [17]: F. Goutenoire; O. Isnard; R. Retoux; P. Lacorre; Chemistry of Materials, 12, 2575-2580, **2000**.

- [18]: I. Radosavljevic Evans; J.A.K. Howard; J.S.O. Evans; Chemistry of Materials, 17, 4074 - 4077, **2005**.
- [19]: ICSD, Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, **2004**.
- [20]: P. Lacorre, Solid State Science, 2, 755-758, **2000**.
- [21]: J. Galy, G. Meunier, S. Anderson, A. Aström, Journal of Solid State Chemistry, 13, 142-159, **1975**.
- [22]: S. Anderson, A. Aström, NBS Special Publication, 364, Solid State Chemistry, Proceedings of the 5th Material Research Symposium, p.3, **1972**.
- [23]: G. Corbel; E. Suard; P. Lacorre, Journal of Chemistry of Materials, 23, 1288- 1298, **2011**.
- [24]: G. Corbel; Y. Lalignant; F. Goutenoire; E. Suard; P.Lacorre, Chemistry of Materials, 17, 4678- 4684, **2005**.
- [25]. F. Goutenoire, O. Isnard , E. Suard, O. Bohnke, Y. Lalignant, R. Retoux, P. Lacorre, Journal of Materials Chemistry, 11, 119-124, **2001**.
- [26]: C. Tealdi; G. Chiodelli; L. Malavasi; G. Flor,; Journal of Materials Chemistry, 14, 3553-3557 , **2004**.
- [27]: X.P.Wang; Z.J.Cheng; Q.F. Fang; Solid State Ionics, 176, 761-765, **2005**.
- [28]: R. Subastri; D. Matusch; H. Näfe,; F. Aldinger; Journal of the European Ceramic Society, 24, 129- 137, **2004**.
- [29]: S. Basu ; P. Sujatha Devi ; H.S. Maiti; Applied Physics Letters, Vol. 85, No. 16, 3486-3488, , **2004**.
- [30]: T. He; Y. Huang; Q. He; Y. Ji; L. Pei; J. Liu; Z. Lu; Journal of Alloys and Compounds, 388, 145-152, **2005**.
- [31]: S. Georges; F. Goutenoire; F. Altorfer; D. Sheptyakov; F. Fauth; E. Suard; P. Lacorre; Solid State Ionics, 161, 231-241, **2003**.
- [32]: S. Georges; F. Goutenoire; P. Lacorre; M. C.Steil; Journal of the European Ceramic Society, 25, 3619-3627, **2005**.
- [33]: D-S. Tsai; M-J. Hsieh; J-C. Tseng; H-Y. Lee; Journal of the European Ceramic Society, 25, 481-487, **2005**.
- [34]: D. Marrero-López; J. Canales-Vázquez; W. Zhou; J.T.S. Irvine; P. Núñez; Journal of Solid State Chemistry, 179, 278-288, **2006**.
- [35]: J. Yang; Z. Gu; Z. Wen; D. Yan; Solid State Ionics, 176, 523-530, **2005**.
- [36]: D. Marrero-López; P. Núñez ; M. Abril; V. Lavín; U.R. Rodríguez-Mendoza; V.D. Rodríguez; Journal of Non-Crystalline Solids, 345&346, 377-381, **2004**.

- [37]: G. Corbel; E. Chevereau; S. Kodjikan; P. Lacorre; Journal of Inorganic Chemistry, 46, 6395-6404, **2007**.
- [38]: X.P. Wang, Q.F. Fang; Z.S. Li; G.G. Zhang; Z.G. Yi,; Applied Physics Letters, 81, 18, **2002**.
- [39]: I.P. Marozau; D. Marrero-López; A.L. Shaula; V.V. Kharton; E.V. Tsipis; P. Núñez; J.R. Frade; Electrochimica Acta, 49, 3517-3524, **2004**.
- [40]: Voronkova Crystallography Reports, vol. 55 p. 276-282, **2010**.
- [41]: I.P. Marozau; A.L. Shaula; V.V. Kharton; N.P. Vyshatko; A.P. Viskup; J.R. Frade; F.M.B. Marques, Materials Research Bulletin, 40, 361-371, **2005**.
- [42]: S. Basu; P. Sujatha Devi ; H.S. Maiti; Journal of The Electrochemical Society, 152 (11), A2143-A2147, **2005**.
- [43]: Z.S. Khadasheva; N.U. Venskovskii; M.G. Safronenko; A.V. Mosunov; E.D. Politova; S.Yu. Stefanovich; Inorganic Materials, Vol. 38, No. 11, 1168-1171, **2002**.
- [44]: A. Selmi; C. Galven; G. Corbel; P. Lacorre, Dalton Transactions, 39 (1), 93-102, **2010**.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation

physico-chimique de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ □

Plusieurs substitutions partielles du molybdène par des cations hexavalents ont été testées (Cr, W, Re et S) [1] dans le but de stabiliser à température ambiante la forme hautement conductrice β . Parmi ces substitutions, le soufre a été très peu étudié.

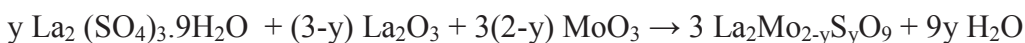
Ce chapitre traite de l'étude de la série des composés substitués au S^{6+} . La motivation du travail présenté dans ce chapitre est de déterminer le domaine d'existence de la solution solide et de mieux connaître l'influence du soufre sur la structure, la stabilité et les propriétés électriques. Nous présentons ici un résumé des résultats de ces études qui ont été publiés dans l'article en réf [2].

I- Synthèses et déterminations des domaines d'existence

I-1- Méthode de synthèse

Nous avons synthétisé ces matériaux par réaction en phase solide à haute température à partir des réactifs La_2O_3 , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MoO_3 pulvérulents (de pureté systématiquement contrôlée par diffraction des rayons X). L'oxyde de lanthane est préalablement déshydraté et décarbonaté par chauffage à 1000°C pendant 12 heures, puis conservé au dessiccateur. Les réactifs sont ensuite pesés dans les proportions stœchiométriques afin d'obtenir deux grammes de produit final. Les poudres de départ sont intimement mélangées dans un mortier d'agate en présence de liquide (acétone) pour assurer une bonne dispersion des grains et une grande homogénéité. Plusieurs recuits successifs ont été nécessaires avant d'obtenir des composés purs au regard des diagrammes de diffraction des rayons X. Les poudres sont chauffées dans un creuset en alumine à 500°C pendant 12 heures (vitesse de chauffage et de refroidissement de $2^\circ\text{C}/\text{min}$). Il est à noter que le réactif $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est complètement déshydraté à 350°C et commence à se décomposer à l'air pour former l'oxysulfate La_2SO_6 au-dessus de 890°C [3] avec un dégagement de dioxyde de soufre et de dioxygène. Afin d'empêcher la décomposition de $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, plusieurs étapes intermédiaires de chauffage pendant 12 heures ont été effectuées à partir et au-dessus de 600°C par incrément de 50°C pour obtenir des échantillons purs. Les compositions de la série $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ ont été finalement obtenues après chauffage à 850°C pendant 12 heures et refroidissement à température ambiante à la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

La réaction chimique bilan de cette transformation est la suivante :



I-2- Substitution du S^{6+} sur le site du molybdène

Les substitutions de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 et 50 % mol de soufre ont été testées (Tableau 1). Les compositions se sont toutes révélées pures sauf la dernière composition 50 %

mol qui présente une impureté de type La_2SO_6 au regard des diagrammes de diffraction de rayons X.

Tableau 1 : Substitutions étudiées pour la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$.

composition	% mol S	Pureté	Symétrie /forme Groupe d'espace	Paramètre de maille a (Å)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$	5	pur	cubique / β $P2_13$	7.1484 (8)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_9$	10	pur	cubique / β $P2_13$	7.1375 (6)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{S}_{0.3}\text{O}_9$	15	pur	cubique / β $P2_13$	7.1268 (7)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.6}\text{S}_{0.4}\text{O}_9$	20	pur	cubique / β $P2_13$	7.1181 (2)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_9$	25	pur	cubique / β $P2_13$	7.1086 (6)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$	30	pur	cubique / β $P2_13$	7.1005 (1)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.2}\text{S}_{0.8}\text{O}_9$	40	pur	cubique / β $P2_13$	7.0860 (7)
La_2MoSO_9	50	Impureté La_2SO_6	cubique / β $P2_13$	7.0728 (7)

Toutes les compositions préparées cristallisent en symétrie cubique dans le groupe d'espace non centrosymétrique $P2_13$ en stabilisant la forme β (forme haute température de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) à température ambiante comme le montrent les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à température ambiante et présentés à la figure 1.

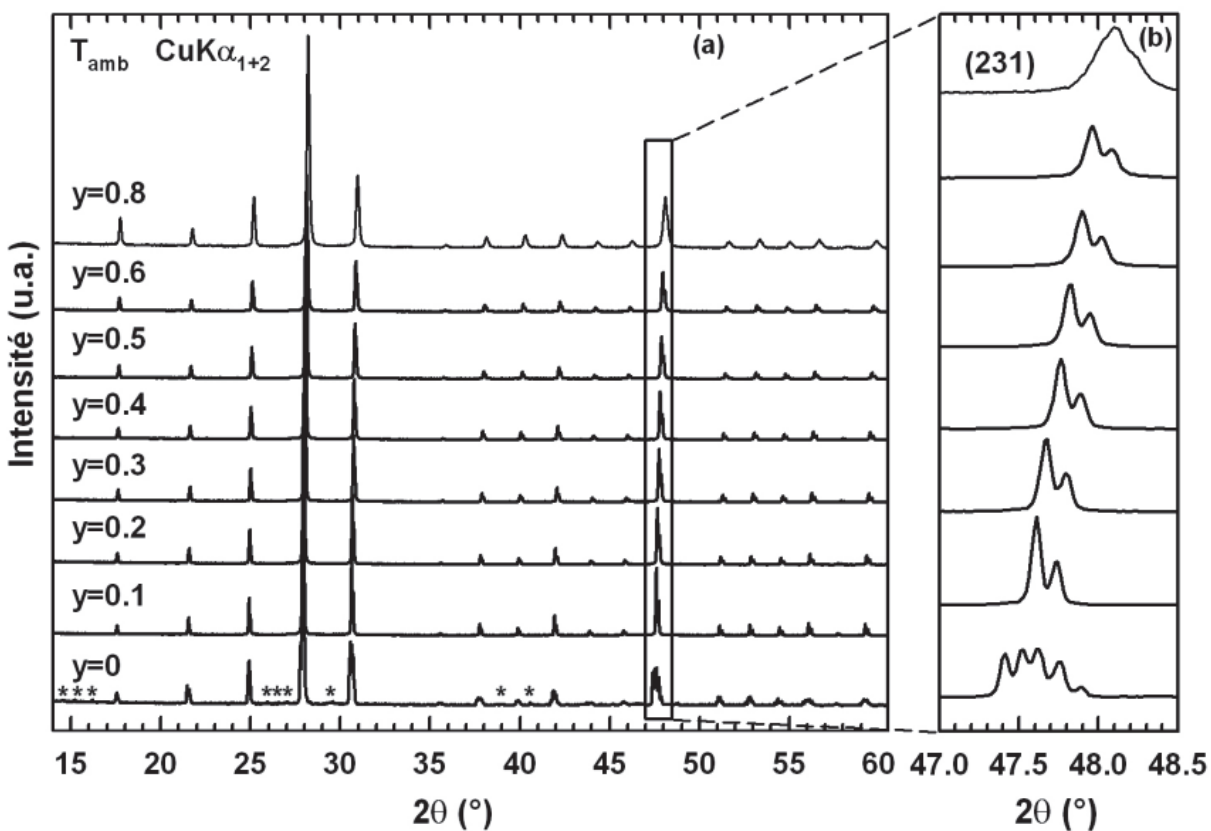


Figure 1 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante (acquisitions lentes) des composés $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$; (b) agrandissement de la région $47 - 48.5^\circ$ en 2θ montrant la stabilisation de la forme β dès $y = 0.1$.

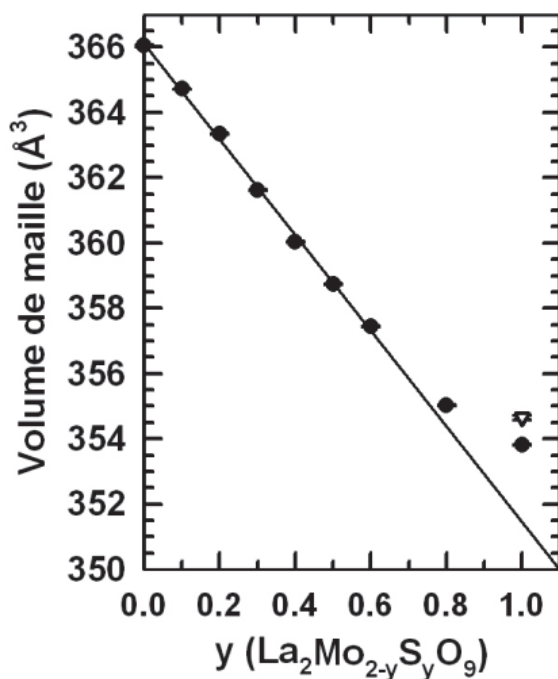


Figure 2 : Evolution du volume de maille en fonction de y pour la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$.

Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode de Le Bail [4] en utilisant le programme FULLPROF. Le volume de la maille, présenté dans la figure 2, évolue linéairement en fonction du taux de substitution y , entre 365.2 \AA^3 pour 5%S et 358 \AA^3 pour 30%S. La loi de Végard est donc bien vérifiée jusqu'à un taux de soufre de $y = 0.6$. La diminution du volume avec le taux de soufre introduit, reflète bien que le rayon ionique du S^{6+} est inférieur à celui de Mo^{6+} (tableau 2).

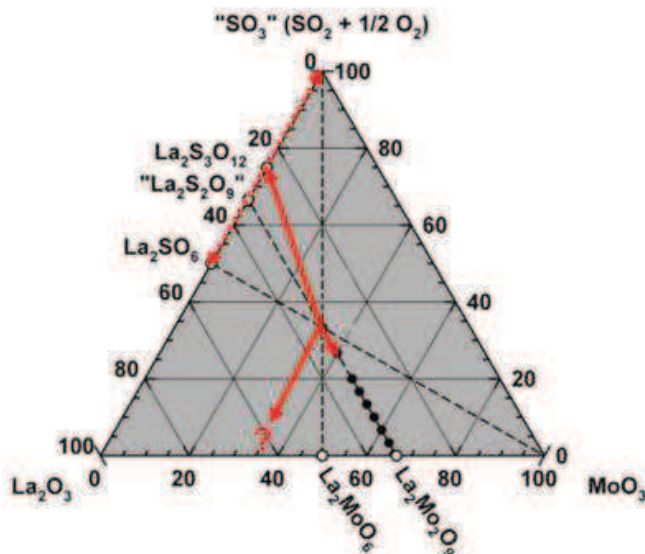
Tableau 2 : Rayons ioniques des cations étudiés (\AA) [5].

	Coordinnence IV	Coordinnence V	Coordinnence VI
Mo^{6+}	0.41	0.5	0.59
S^{6+}	0.12	-	0.29

Les tentatives pour étendre la solution solide dans les conditions de synthèse précédentes ont été réalisées. Pour la composition $y = 0,8$, le diffractogramme, reporté dans la figure 1, montre qu'une seule phase de type $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est obtenue après le dernier recuit à 850°C mais avec toutefois des profils de raies différents. Pour une teneur en soufre supérieure ($y = 1$), des pics d'impuretés d'intensité très faible dans la gamme $2\theta [27^\circ\text{-}32^\circ]$ restent présents en plus de pics de diffraction d'une phase de type $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ après recuits effectués à $800, 825$ ou 850°C de 12 h chacun. Ils correspondent à une phase de type La_2SO_6 [6]. Comme déjà souligné, en comparaison avec les diffractogrammes des phases LAMOX faiblement substituées au soufre, les pics de diffraction des compositions $y = 0.8$ (figure 1) et $y = 1$ sont élargis. Il n'est toutefois pas observé de pics de surstructure caractéristique de la forme α .

La présence d'oxysulfate La_2SO_6 pourrait provenir :

- soit de la décomposition d'une fraction du réactif $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ en excès par rapport à la limite de substitution,



- soit de la décomposition thermique de la phase LAMOX elle-même.

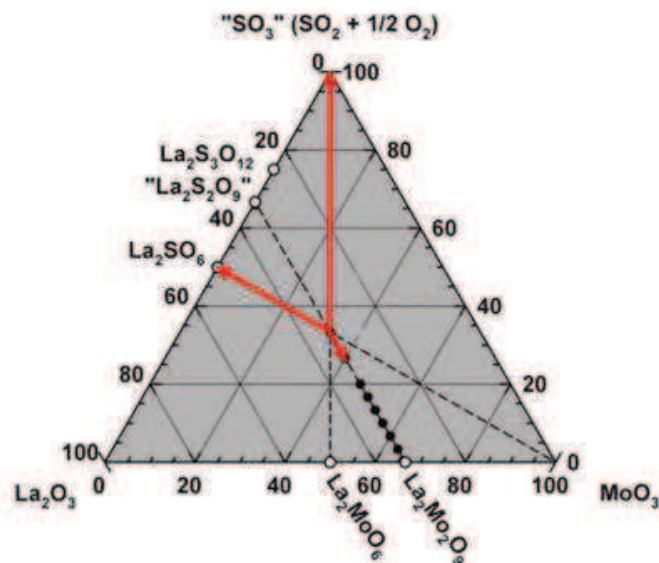
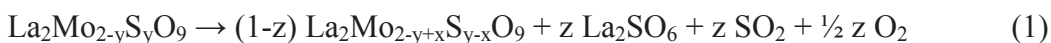


Figure 3 : Les deux origines possibles de la présence de La_2SO_6 dans les composés $\text{La}_2(\text{Mo,S})_2\text{O}_9$ riches en soufre.

Dans le premier cas, on peut s'attendre à déceler, dans le diffractogramme de la composition $y = 1$, la trace d'une phase ayant un rapport La/Mo plus grand que l'unité afin de compenser l'excès de lanthane. L'absence évidente d'une troisième phase signifie que l'oxysulfate La_2SO_6 provient de la décomposition de la phase LAMOX substituée en soufre. Le mécanisme d'exsolution de l'oxysulfate implique l'enrichissement en molybdène de la phase LAMOX pour compenser la perte de soufre, selon le diagramme de phase ternaire La_2O_3 -

MoO_3 -" SO_3 " établi à l'issue de l'étude de la stabilité des phases. L'équation de la réaction d'exsolution est la suivante:



avec $z = x / (2-y+x)$

Le départ de lanthane et de soufre de la matrice LAMOX est susceptible de provoquer un désordre cationique et / ou gradient de composition Mo/S dans les grains, tous deux compatibles avec les élargissements des raies de diffraction de la phase LAMOX observés à température ambiante. Pour l'échantillon $y = 1$, recuit à 850°C , l'ajustement Le Bail du diagramme de diffraction avec une phase LAMOX simple cubique a été effectué. Le volume de maille moyen de $353.82 (1) \text{ \AA}^3$, beaucoup plus élevé que celui attendu par la loi de Végard pour $y = 1$ (figure 2), est compatible avec une diminution de la teneur en soufre. La différence de volume de maille de $\approx 2.4 \text{ \AA}^3$ entre la valeur calculée à partir de la loi de Végard et la valeur expérimentale correspondrait à une diminution importante de la teneur en soufre de $\approx 8.1 \text{ mol\%}$. Lorsque l'échantillon est préparé à 800°C , une petite quantité de La_2SO_6 est détectée sur le diffractogramme collecté avec un temps de comptage plus élevé. Ainsi, contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature [7], la composition $y = 1$ préparée à 800°C n'était probablement pas pure. Comme le montre la figure 2, une diminution d'un sixième de la teneur nominale en soufre ($\approx 10.9 \text{ mol\%}$) peut être estimée à partir du volume de la maille expérimentale de $354.65 (8) \text{ \AA}^3$. Pour la composition $y = 0.8$, l'élargissement des raies, similaire à celui observé pour l'échantillon $y = 1$, signifie qu'une décomposition a également eu lieu. En comparaison avec le volume de maille attendu de la loi de Végard pour $y = 0.8$, la différence avec le volume déduit de l'affinement Le Bail du diagramme de diffraction est beaucoup plus faible ($\approx 0.65 \text{ \AA}^3$) que celui observé pour $y = 1$ (figure 2). Avec une telle perte de soufre ($\approx 2.2 \text{ mol\%}$), la fraction massique de la phase La_2SO_6 ($\approx 1.5\%$) est probablement inférieure à la limite de détection par diffraction des rayons X (avec les conditions de collecte des données utilisées) ce qui pourrait expliquer pourquoi la composition $y = 0.8$ est apparemment monophasique. Castellanos et West ont proposé qu'un écart positif à la loi de Végard dans une solution solide pouvait indiquer la présence de clusters au sein de phase apparemment homogènes et uniques [8]. Dans le cas présent, une tendance au regroupement de soufre dans une structure de type LAMOX pourrait donc également expliquer que la composition $y = 0.8$ est macroscopiquement homogène (pas d'impureté La_2SO_6 détectable) et qu'un écart à la loi de Végard existe cependant, au moins dans la gamme de composition de $y = 0.6$ à 0.8 .

Compte tenu des difficultés pour obtenir des échantillons purs dans la gamme de composition $0.6 < y < 1$ à température de synthèse inférieure à 850°C tout en gardant le contenu nominal de soufre, aucune autre tentative pour déterminer la limite de substitution n'a été entreprise. Dans les parties suivantes, l'influence du soufre sur la stabilité thermique et sur les propriétés de transport ne sera seulement analysée que pour les compositions de la solution solide allant de $y = 0.1$ à $y = 0.6$.

II- Etude de la stabilité des phases

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et différentielles (ATD) permettent principalement de détecter et caractériser les pertes de masse et les changements de phases. En enregistrant les variations de température de l'échantillon par rapport à une référence (ATD), on a une image de l'énergie absorbée ou dissipée au cours de ces transitions.

Ces analyses ont été effectuées sur un appareil TGA/DSC Q600 SDT TA Instruments sous air ($100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), avec des masses d'échantillons de 100 mg (poudres de caractéristiques identiques pour tous les composés). Les poudres ont été placées dans des creusets en platine chauffés puis refroidis à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 40 et 1400°C ; une poudre d'alumine a été prise comme référence. Les thermogrammes d'ATG sont présentés à la figure 4.

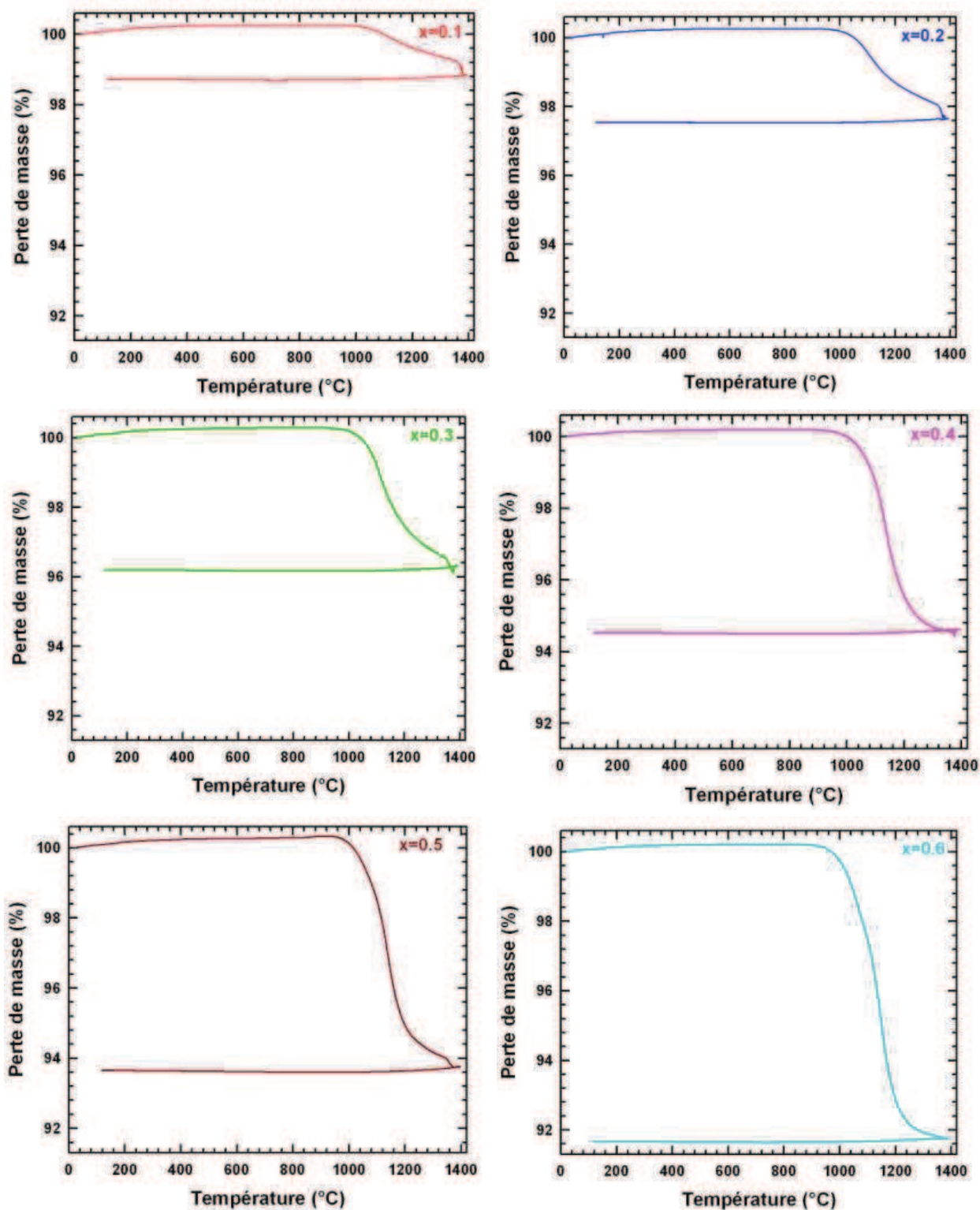


Figure 4 : Thermogrammes des analyses thermogravimétriques enregistrés sur les composés substitués au soufre, montrant la décomposition au-dessus de 900°C.

Une perte de masse est observée au-dessus de 900 °C environ pour toutes les compositions. On peut en outre noter que le pourcentage de perte de masse croît proportionnellement à la teneur en soufre (figure 7).

Le produit final étant fondu et difficile à récupérer, une seconde analyse TG jusqu'à 1350 °C a été effectuée sur l'échantillon $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ dans le but d'analyser la poudre par diffraction des rayons X. Le diffractogramme correspondant, présenté figure 5, révèle la présence de plusieurs pics intenses correspondant à une phase de type La_2MoO_6 [6], ainsi que des pics de diffraction d'une phase de type $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ monoclinique.

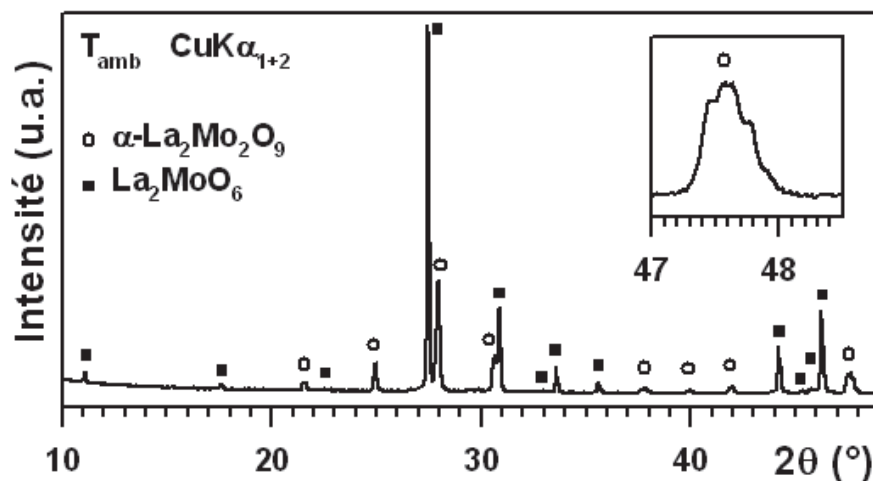


Figure 5 : Diagramme de diffraction X de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ enregistré à température ambiante.

Par contre, aucune trace d'une phase de La_2SO_6 n'a été identifiée. Les structures de La_2MoO_6 [9] et La_2SO_6 [10] sont lamellaires. Elles peuvent être décrites comme un empilement de couches de fluorine, comme $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$ en alternance avec des couches simples de tétraèdres isolés $[\text{MO}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{S}$) le long d'un axe cristallographique (axe c pour La_2MoO_6 et axe a pour La_2SO_6).

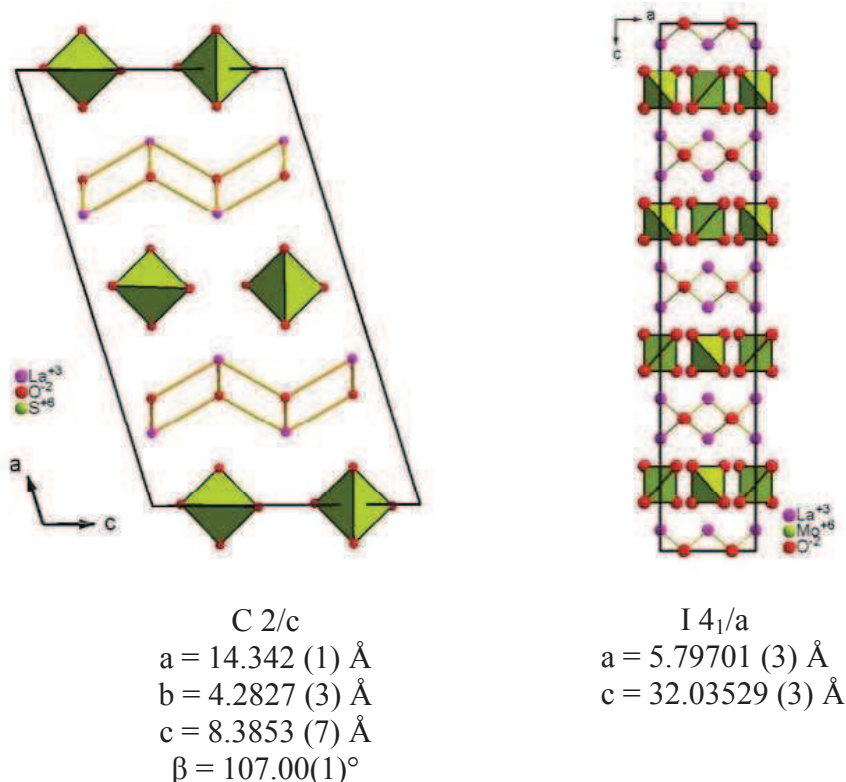


Figure 6 : Projection des structures selon l'axe b de La_2SO_6 (gauche) et La_2MoO_6 (droite).

En comparaison avec la structure tétragonale de La_2MoO_6 , les anions sulfate SO_4^{2-} tétraédrique dans La_2SO_6 ont une orientation singulière qui implique une distorsion monoclinique de la structure et la réduction de moitié de la maille selon la direction d'empilement et son doublement dans le plan contenant les ions sulfates. Les diffractogrammes étant différents, l'identification de la phase de type La_2MoO_6 , comme produit final de décomposition de l'échantillon $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ est de ce fait non ambiguë. La phase $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$ ayant une symétrie cubique à température ambiante, la perte de soufre dans l'échantillon $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ devrait donc être supérieure à 83.3 % (soit $y = 0.5$ ou 25 % mol S) pour expliquer l'apparition d'une phase monoclinique $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. La réaction de décomposition de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ conduisant à ces deux composés et en supposant que le produit final ne contient pas de soufre est:



Le pourcentage de perte de masse calculé dans le cadre de cette hypothèse est représenté par la droite en trait plein sur la figure 7. On peut constater que le taux de perte mesuré expérimentalement est en très bon accord avec cette relation. Ceci démontre que la décomposition thermique dans la gamme de température 900-1400°C résulte effectivement de la perte du soufre.

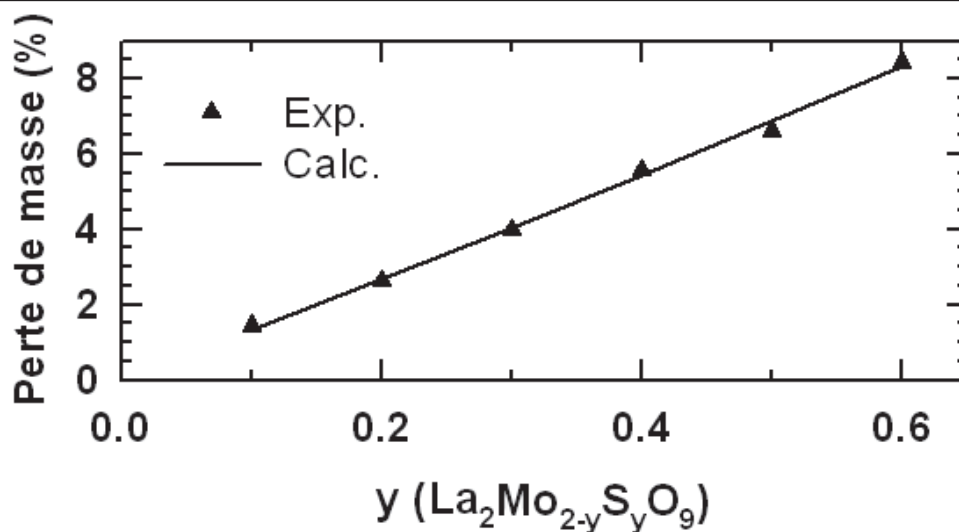


Figure 7 : Evolution en fonction de y du taux de perte de masse de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ mesuré expérimentalement par ATG lors du chauffage jusqu'à 1400°C. La droite représente le taux de perte de masse calculé dans le cas d'une décomposition telle que le produit final ne contienne plus de soufre.

Dans le diagramme de phase ternaire La_2O_3 - MoO_3 -" SO_3 " de la figure 8, le chemin de décomposition totale correspond aux flèches noires.

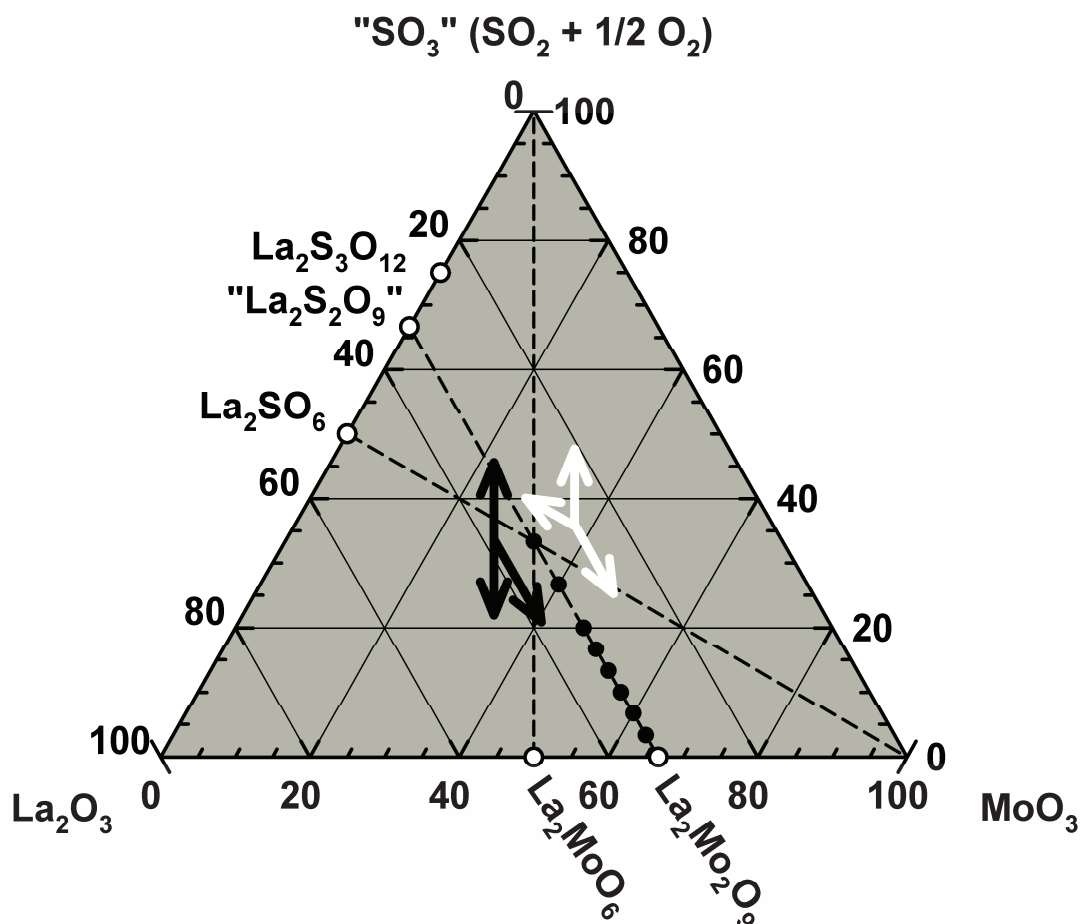


Figure 8 : diagramme de phase ternaire de La_2O_3 - MoO_3 - SO_3 : phases $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ (ronds noirs) et les phases binaires (ronds blancs). Les flèches blanches et noires correspondent aux chemins de décomposition thermique totale.

A la lumière de ce qui a été observé lors de la synthèse de la composition $y=1$, l'étape clé de la décomposition thermique des composés LAMOX faiblement substitués par le soufre ($x = 0.1$ à 0.6) pourrait être également l'exsolution de la phase La_2SO_6 . Afin de mettre en évidence cette exsolution dans les compositions de la série $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{S}_x\text{O}_9$ pour $x < 0.6$, l'effet d'un recuit isotherme à 900°C sur deux échantillons représentatifs $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{S}_{0.3}\text{O}_9$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ a été étudié *in situ* par diffraction des rayons X. Les évolutions dans le temps des diffractogrammes de rayons X enregistrés à 900°C pour ces deux compositions sont présentées figure 9.

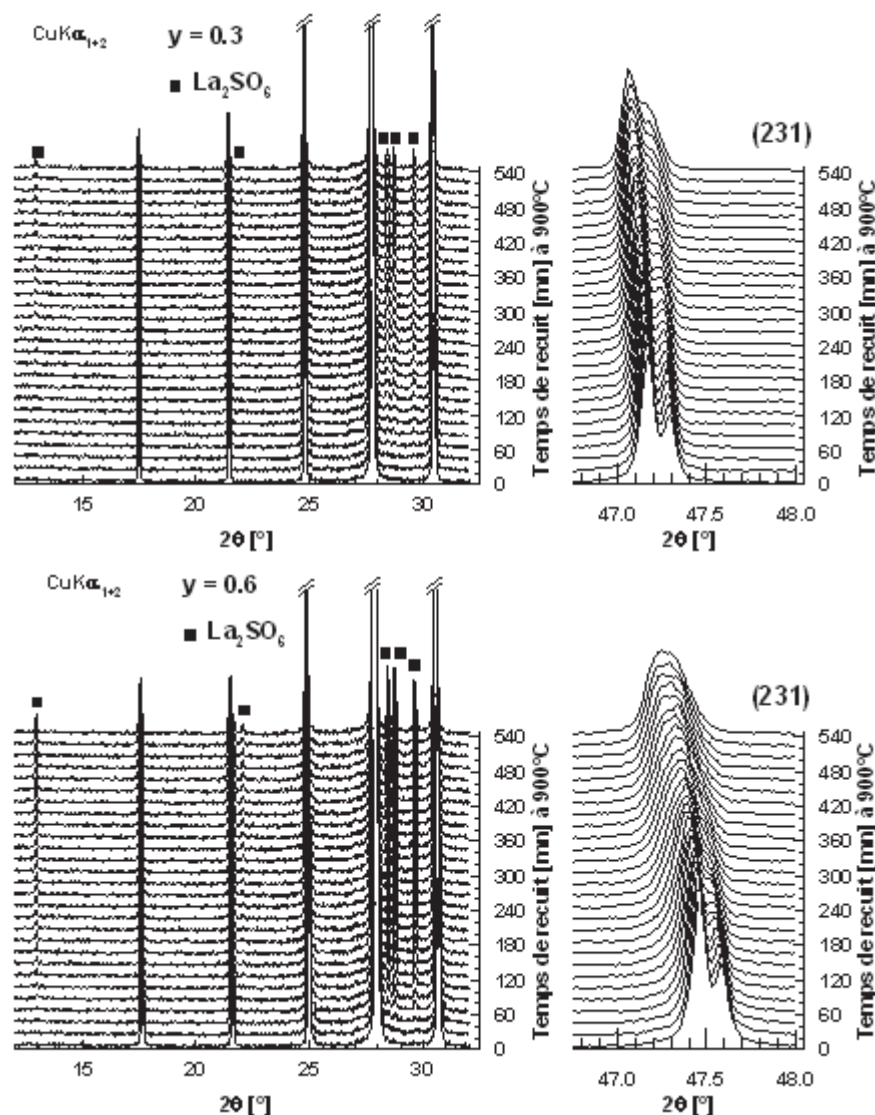
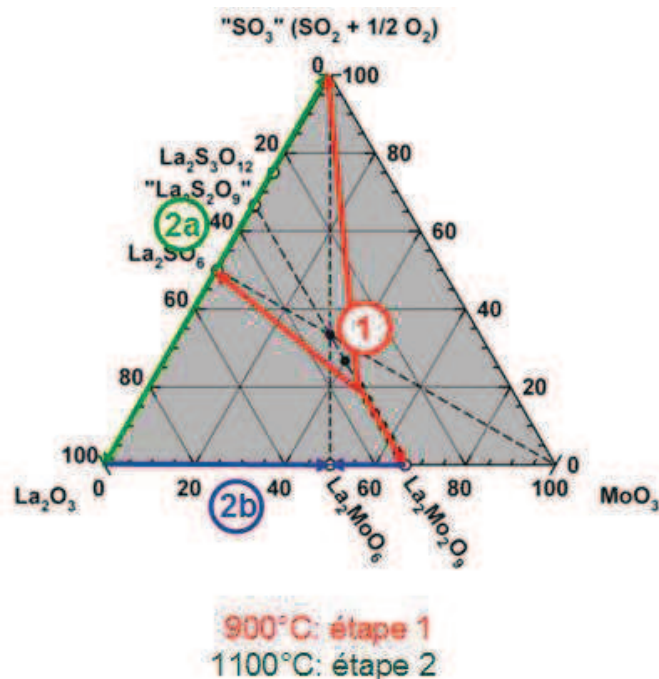
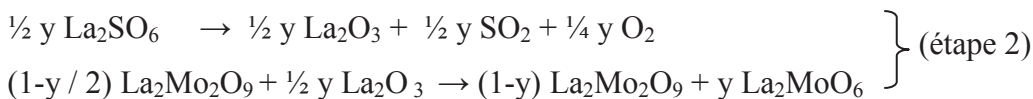
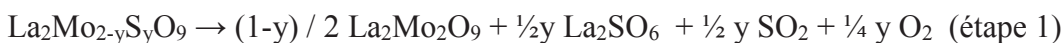


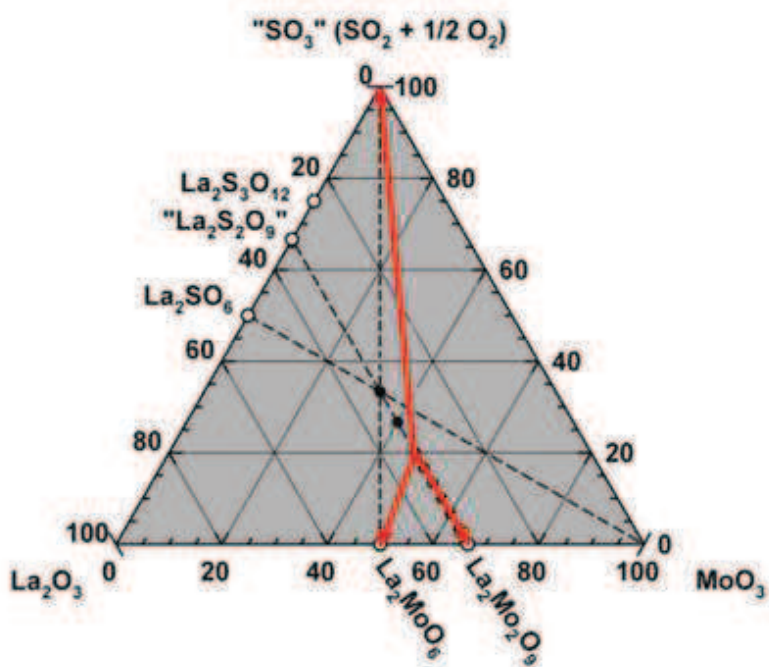
Figure 9 : Evolution avec le temps des diffractogrammes de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{S}_{0.3}\text{O}_9$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ (poudres brutes), pendant leur recuit à 900°C sous flux d'air (vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) : (Gauche) vue d'ensemble des diffractogrammes. (Droite) changement progressif de position et élargissement de la réflexion cubique (231) de la phase de type $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ résultant de la formation de La_2SO_6 avec le temps de recuit.

Après 40 minutes en palier isotherme à 900°C , l'échantillon $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ commence à se décomposer: plusieurs pics d'impureté attribués à une phase de type La_2SO_6 , apparaissent et augmentent en intensité avec le temps de recuit. L'apparition de La_2SO_6 comme seule impureté implique l'enrichissement de la phase LAMOX en molybdène afin de compenser la perte de soufre. On voit en outre sur la figure 8 un déplacement des pics de diffraction de la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ vers les bas angles 2θ et ces pics s'élargissent ce qui indique que la structure devient moins ordonnée ou que les grains sont plus petits. Ceci témoigne d'une augmentation

du volume de maille ce qui est en accord avec la diminution du taux de soufre de la phase LAMOX. Pour $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{S}_{0.3}\text{O}_9$, la perte de soufre est moins importante et commence seulement après un temps, deux fois plus long (80 min) que celui observé pour $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ (figure 9). Cette différence de comportement pourrait provenir de la teneur en soufre deux fois plus petite dans la première composition que dans la seconde. Les résultats ci-dessus confirment l'hypothèse que l'étape clé, dans la décomposition thermique des $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$, est l'exsolution progressive de la phase La_2SO_6 . Comme La_2SO_6 se décompose en La_2O_3 lors du chauffage au-dessus de 1100°C , l'oxyde de lanthane ainsi formé peut à son tour réagir avec $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ conduisant à la formation de la phase La_2MoO_6 , observée par diffraction des rayons X après la décomposition complète. Les équations pour les deux étapes de la réaction de décomposition sont donc les suivantes:



L'équation bilan :



La présence de deux pics dans la dérivée première de la masse par rapport à la température pour échantillon $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ (figure 10) est en bon accord avec un mécanisme de décomposition thermique en deux étapes. Le deuxième pic étant plus étroit que le premier voudrait dire que la décomposition thermique de La_2SO_6 est plus rapide que son exsolution de la phase LAMOX.

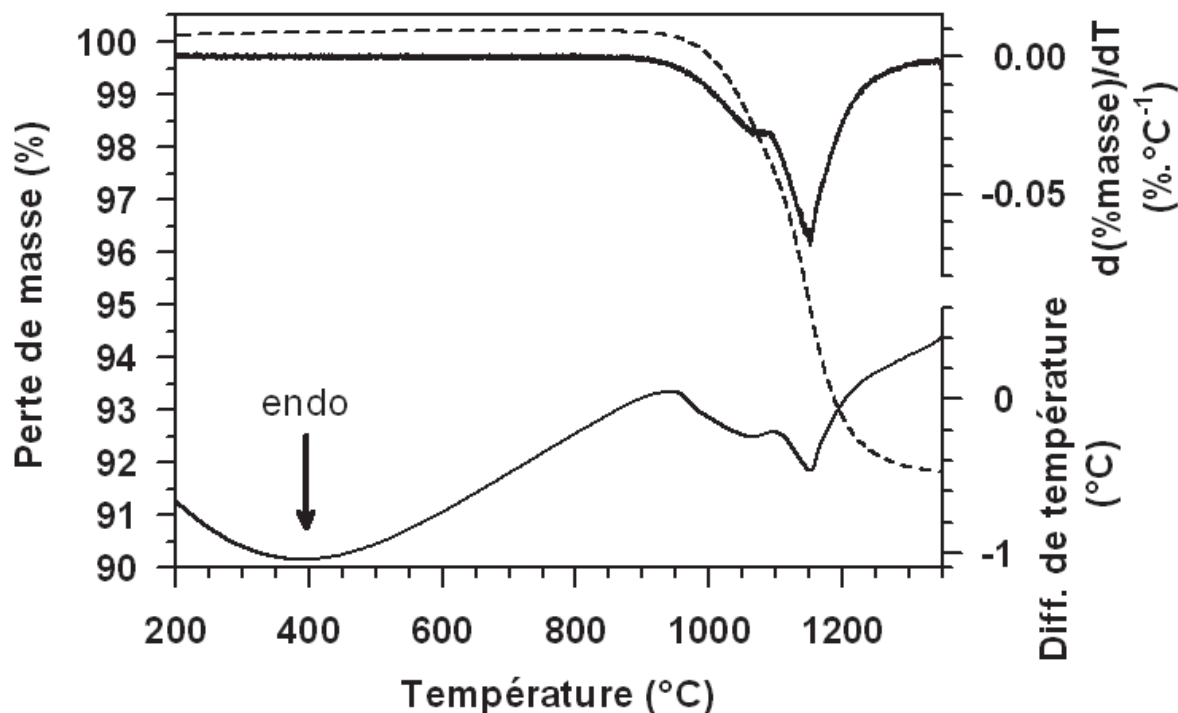


Figure 10 : Courbes d'analyse thermogravimétrique ATG (trait en pointillés) et d'analyse thermique différentielle ATD (trait plein fin) lors du chauffage sous air de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$.

La dérivée du signal d'ATG est également tracé en trait dans la partie haute de la figure.

III- Expansion thermique

Les composés LAMOX stabilisés sous la forme β , présentent une augmentation du coefficient de dilatation thermique (TEC) au dessus de 400°C [11]. Récemment, il a été montré que l'augmentation de ce coefficient avait pour origine la distorsion du réseau construit à partir d'anti-tétraèdres $[\text{O}_1\text{La}_3\text{Mo}]$ [12].

Comme le rayon ionique de S^{6+} est beaucoup plus petit que celui de Mo^{6+} , l'expansion thermique du réseau est certainement affectée par cette substitution. La thermodiffraction a été utilisée afin de déterminer la stabilité thermique de la forme β et l'évolution thermique du volume de maille pour chaque composition. Comme le montre la figure 11 pour les compositions extrêmes $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$, l'évolution thermique du pic de diffraction (231), le plus sensible à la déformation monoclinique de la forme β , ne présente pas de transition $\beta/\alpha/\beta$ résultant du retour à l'état stable d'une forme β métastable. Par ailleurs, aucune trace d'une phase secondaire n'a été détectée au cours du chauffage jusqu'à 845°C , tous les échantillons restants purs quelle que soit la composition. Ainsi, on peut conclure que la forme β de tous les composés LAMOX substitués au soufre est stable dans la

gamme de température allant de la température ambiante à 845°C . Le volume de la maille a été obtenu par affinement du diffractogramme selon la méthode de Le Bail en utilisant le groupe d'espace P2_13 (n°198). La figure 12 montre son évolution thermique pour les diverses compositions dans la gamme de température $T_{\text{ambiante}} - 845^\circ\text{C}$.

Comme il a été observé pour les compositions de la série $\beta\text{-La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x = 0.2 - 0.4$) [11], le volume augmente linéairement avec la température jusqu'à environ 400°C , température T_{onset} au-dessus de laquelle un changement de régime est observé pour les échantillons $y = 0.1; 0.2$ et 0.3 .

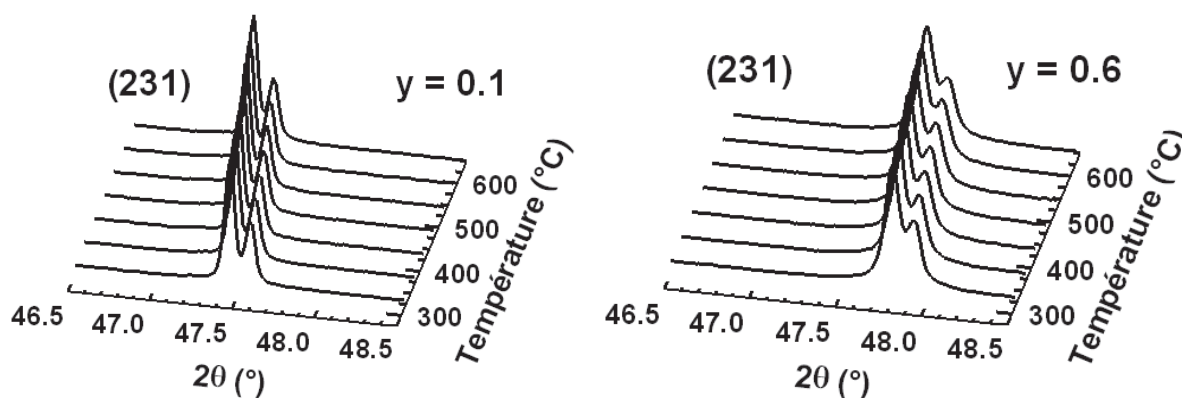


Figure 11 : Evolution du pic de diffraction (231) des composés $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ en fonction de la température.

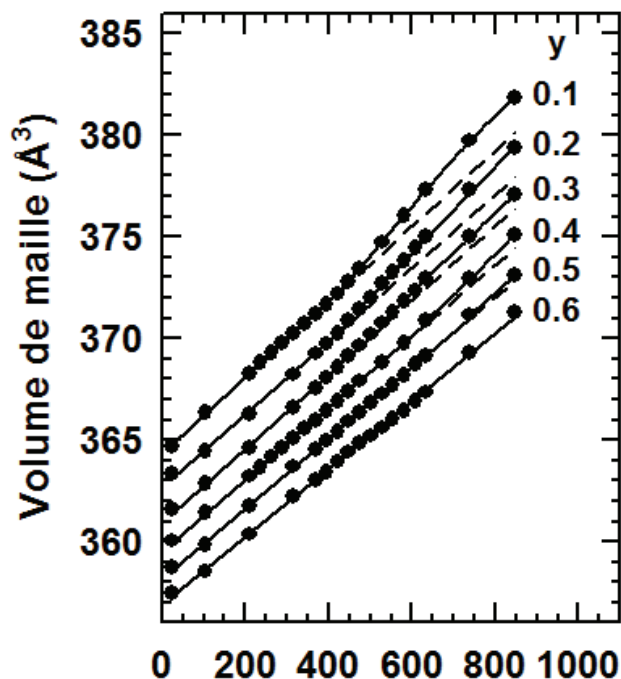


Figure 12 : Evolution du volume de maille avec la température dans la série $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$.

L'amplitude de cette déviation au sein de la série $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ tend à être moins prononcée lorsque la teneur en soufre y est plus élevée. La température estimée à laquelle l'écart se produit, augmente avec la teneur en soufre, comme le montre la figure 12. Aucun écart n'est visible pour la composition $y = 0.6$, l'expansion du volume étant linéaire dans toute la gamme $T_{\text{ambiante}} - 845^\circ\text{C}$. La diminution de l'expansion relative du volume $[V_{845^\circ\text{C}} - V_{25^\circ\text{C}}] / V_{25^\circ\text{C}}$ avec le taux de substitution y reflète également l'affaiblissement de l'écart à l'évolution linéaire du volume lorsque le taux de soufre y croît (figure 13).

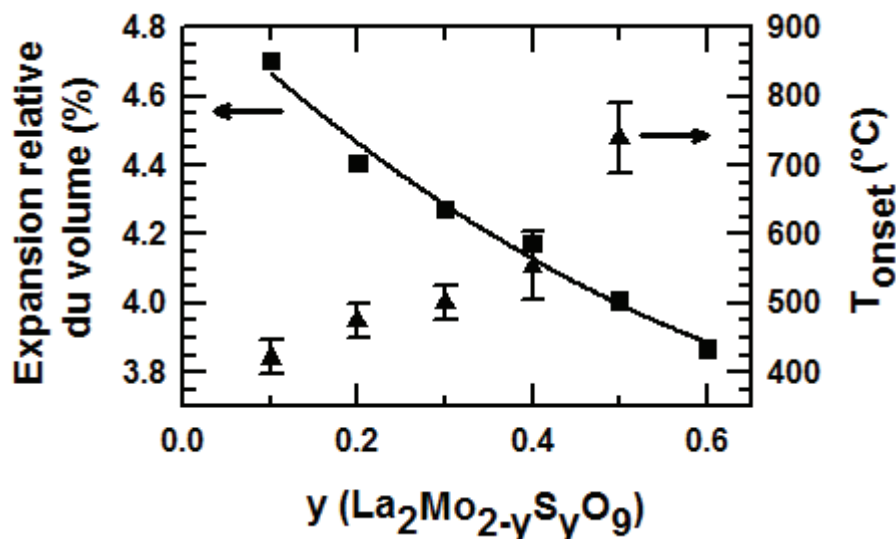


Figure 13 : Variation de l'expansion du volume relatif et de T_{onset} avec la teneur en soufre.

Comme le montre cette figure, une réduction de l'expansion thermique de $\approx -0.8\%$ survient en substituant 5 à 30 % mol de molybdène par le soufre dans $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Cette diminution de l'expansion relative est, jusqu'à présent, atypique au sein de la famille LAMOX. Par exemple, l'expansion relative du volume de la série $\beta\text{-La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ reste constante avec l'augmentation de x , bien que l'euprium trivalent soit plus petit que l'ion lanthane.

Dans la série $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$, cette réduction d'expansion est sans doute liée à la différence de taille entre S^{6+} et Mo^{6+} (variation relative $\approx -70.7\%$ entre les rayons ioniques pour une coordination 4 d'après Shannon [5]) presque neuf fois plus grande que celle entre Eu^{3+} et La^{3+} (variation relative $\approx -8\%$ quel que soit le nombre de coordination).

IV- Effet du broyage et du frittage sur la stabilité de phase

Les mesures électriques nécessitent la préparation d'échantillons relativement denses. Un taux élevé de densification peut être réalisé à partir d'une réduction préalable de la taille des particules de poudre par broyage, avant mise en forme en pastille et frittage pendant plusieurs heures à la température maximale pour laquelle l'échantillon est stable. Cette température de frittage est généralement déterminée à partir des diagrammes d'ATG. Dans la partie précédente, nous avons montré que les LAMOX substitués au soufre se décomposent avec le temps sous condition isotherme à 900°C .

IV-1- Difficultés rencontrées lors de la préparation des pastilles

Les poudres de couleur blanches de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ ($y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ et 0.6) issues du broyage planétaire sont d'abord mélangées à un liant organique, le rhodoviol,

avant leurs mises en forme. Chaque pastille a été préparée à partir de 300 mg de poudre. Celles-ci sont placées dans un moule de 5 mm de diamètre et soumises à une pression (d'environ 750 Bar). Les premières élaborations ont toutefois conduit à des pastilles présentant des taches noires, et les parties du moule en contact avec la poudre étaient corrodées. Ces échantillons à base de soufre avec l'eau de la solution d'alcool polyvinylique peuvent conduire à la formation d'acide sulfurique, si la poudre n'est pas parfaitement sèche. Pour résoudre ce problème, à chaque fois avant d'utiliser à la presse uniaxiale, la poudre broyée avec le rhodoviol en solution dans l'eau) est séchée dans une étuve pendant 4 heures à $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$.

IV-2- Frittage des pastilles

L'étape de frittage consiste à chauffer à température constante pendant un temps déterminé, l'échantillon mis sous la forme d'une pastille afin de souder les grains de poudre entre eux. Cette opération s'accompagne d'une diminution de la taille de la pastille (retrait) et a pour but d'augmenter sa compacité en réduisant la porosité.

Des mesures dilatométriques sont réalisées sous balayage d'air sec. Les vitesses de montée et de descente en température sont de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

La figure 14 présente les études dilatométriques effectuées sur les compositions $y = 0.1$ à $y = 0.6$.

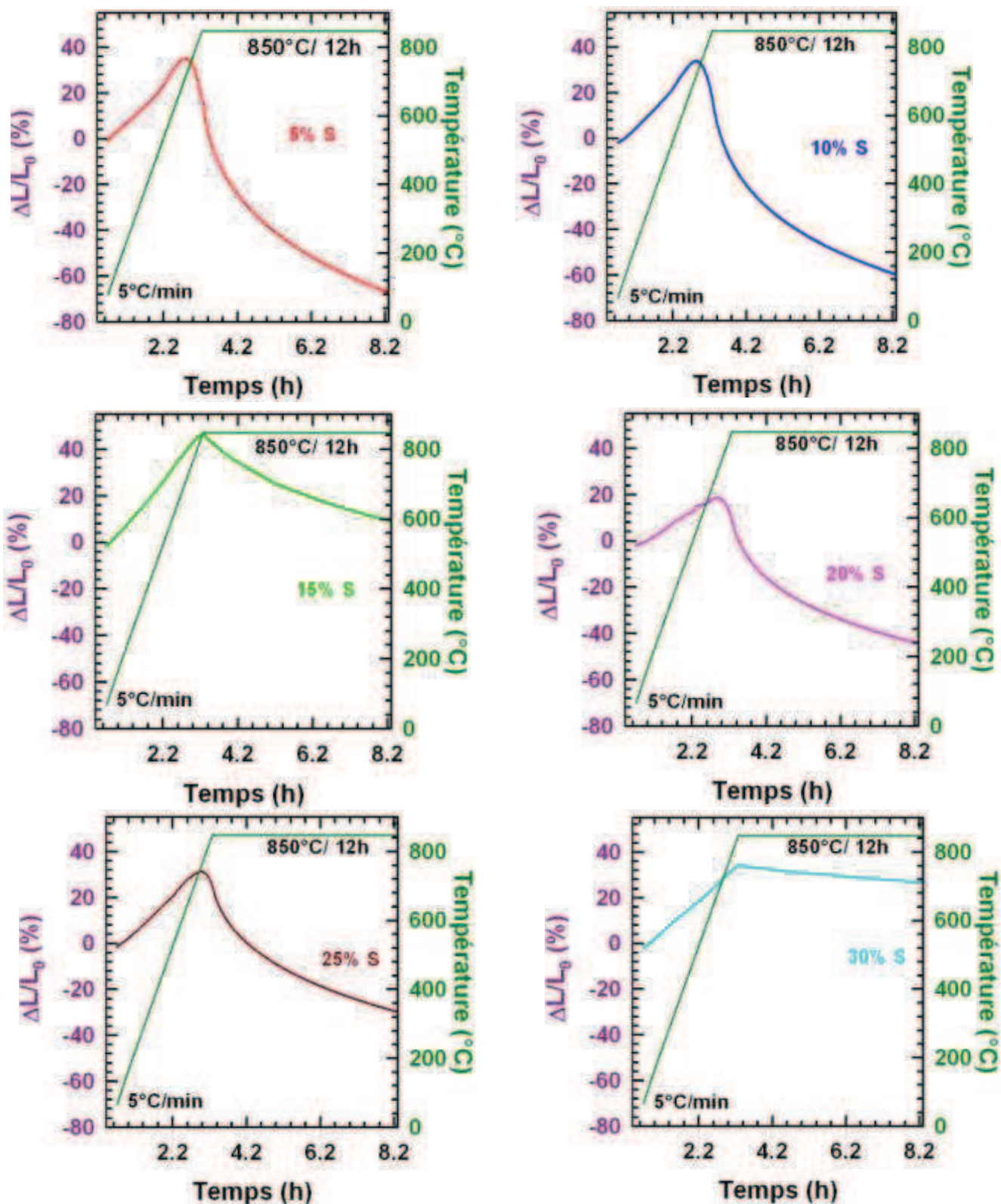


Figure 14 : Etudes dilatométriques des composés substitués par du soufre montrant la variation relative ($\Delta L/L_0$) de l'épaisseur L des pastilles au cours du chauffage.

La température de frittage est celle la température de synthèse (850°C) et la durée du palier est de 12 h pour toutes les compositions de cette série au soufre. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Compositions choisies pour l'étude des propriétés de conduction et caractéristiques des pastilles obtenues après frittage.

composition	L (mm)	d (mm)	V (cm^3)	m (g)	$d_{\text{mes}}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	compacité (%)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$	2.73	4.71	0.047	0.2546	5.35	97(1)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_9$	2.85	4.77	0.050	0.2575	5.15	92(1)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{S}_{0.3}\text{O}_9$	3.44	4.93	0.065	0.2910	4.47	89(1)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.6}\text{S}_{0.4}\text{O}_9$	2.28	4.82	0.041	0.1904	4.64	85(1)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_9$	3.09	4.89	0.058	0.2581	4.45	82(1)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$	2.83	4.99	0.055	0.2265	4.11	79(1)

Après frittage les pastilles présentent des compacités (densités relatives) allant de 79% à 97 %, décroissant linéairement quand la teneur en soufre augmente.

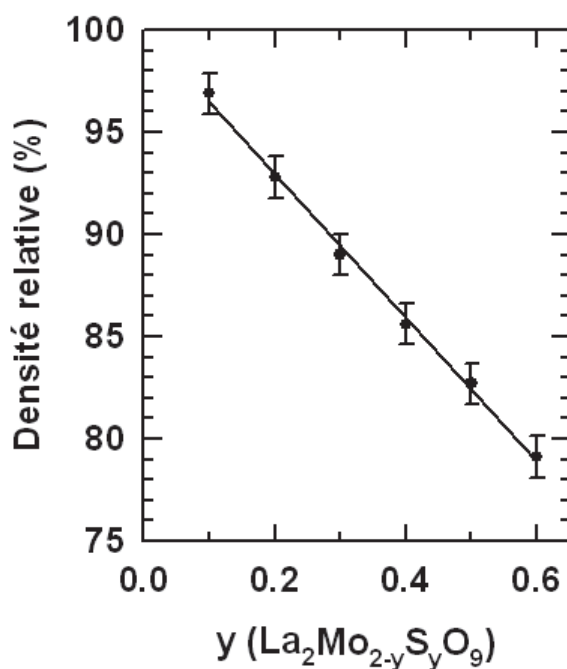


Figure 15 : Evolution de la densité relative en fonction de la teneur en soufre de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$.

Nous avons donc choisi de vérifier par diffraction des rayons X la pureté des poudres et des pastilles avant et après recuit à 850°C de 12h.

Notre attention s'est portée sur le domaine angulaire 2θ [$27^\circ - 32^\circ$] gamme dans laquelle les pics de diffraction les plus intenses des produits de décomposition La_2MoO_6 et La_2SO_6 sont situés. Un temps de comptage très élevé a été utilisé pour ce genre de collecte de données (260 mn), et de pastilles de diamètre $\approx 13\text{mm}$ et d'épaisseur $\approx 0.8\text{mm}$. Les acquisitions ont été réalisées tous les 25°C de T_{amb} à 850°C (vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, stabilisation de la température pendant 20 min). Les diffractogrammes sont présentés en figures 16 et 17.

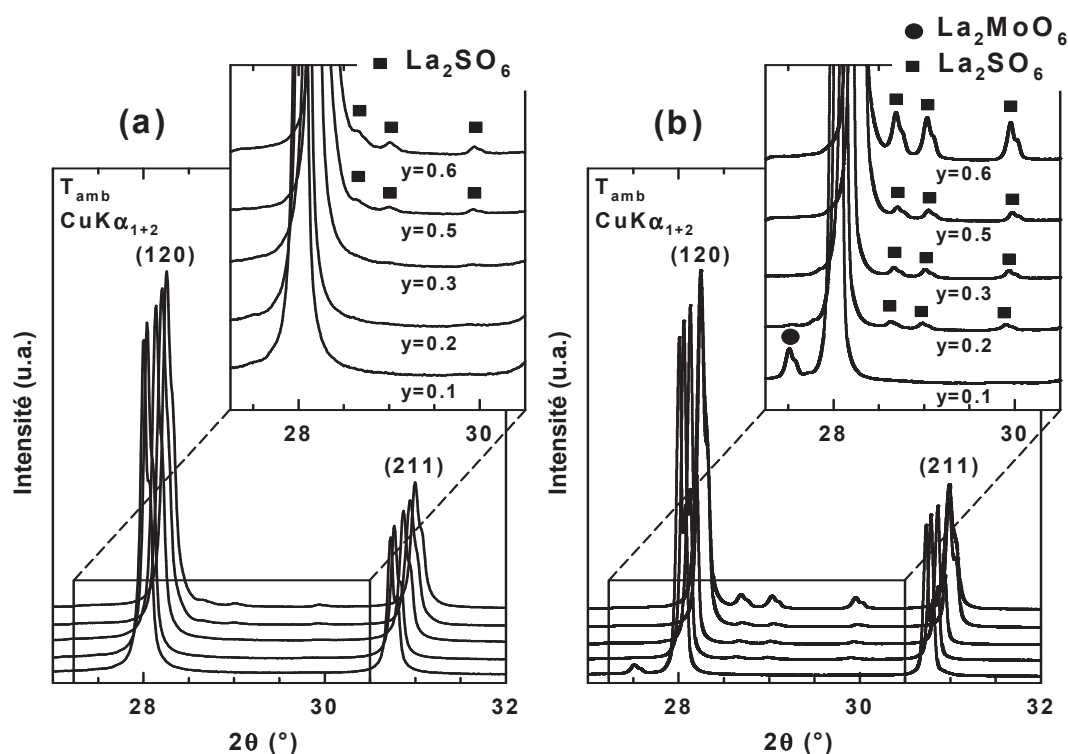


Figure 16 : Diffractogrammes de poudres de la série $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$: après leur broyage et après leur recuit à 850°C pendant 12 h.

Tandis que les poudres de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_9$ restent pures, après broyage, trois petits pics de la phase de type La_2SO_6 [6] sont mis en évidence sur les diffractogrammes pour $y = 0.5$ et 0.6 et très diffus pour $y = 0.3$ (figure 16a). Ce comportement des phases indique que le broyage peut affecter la stabilité de la phase conduisant à la décomposition, comme précédemment observé dans les alliages par exemple [13, 14]. Cette décomposition lors du broyage mécanique peut provenir soit de l'augmentation des contraintes internes et de

la concentration en défauts ponctuels, soit du réchauffement de la particule après impact par les billes perdant partiellement leur énergie mécanique, ou soit d'une combinaison des deux phénomènes. Lorsque la poudre de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ est recuite à 850°C pendant 12h, l'exsolution de la phase de type La_2SO_6 augmente en amplitude sans déstabiliser toutefois la forme β (figure 16b). La figure 16b montre que le recuit à 850°C de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_9$ des poudres conduit à leur décomposition partielle avec l'apparition d'une phase de type La_2MoO_6 ou La_2SO_6 , respectivement. Dans des études précédentes, le broyage a été utilisé pour réduire la taille des particules de poudre de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avant le frittage sans qu'aucune décomposition n'ait jamais été observée. Pour les poudres brutes $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$, les vibrations des tétraèdres des ions SO_4^{2-} sont révélés dans les spectres infrarouges rapportés dans la figure 17 avec l'absence de mode de vibrations H_2O (bandes IR des ions molybdate apparaissant au bas nombre d'onde).

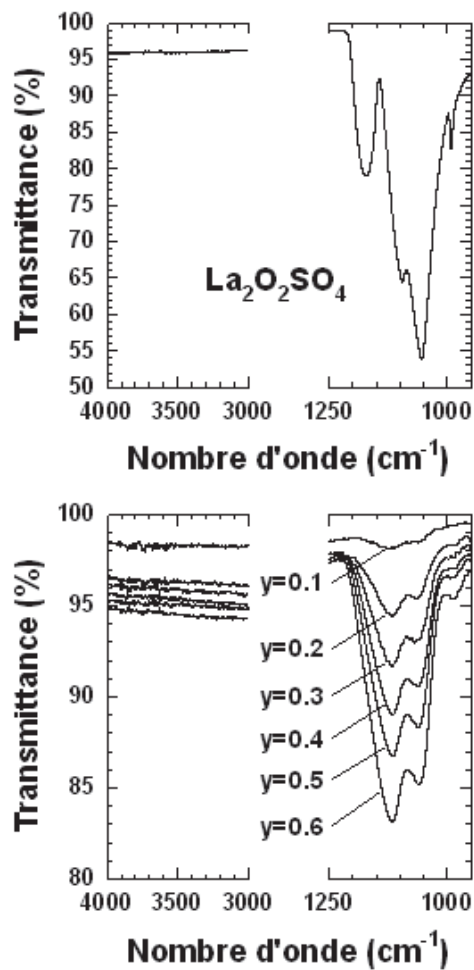


Figure 17 : Spectres infrarouges collectés à température ambiante sur la série $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ montrant les vibrations antisymétrique ν_3 et symétrique ν_1 d'élongation des tétraèdres des ions $(\text{SO}_4)^{2-}$ dans la gamme 1250 à 950 cm^{-1} (les vibrations des ions molybdate sont hors de cette gamme spectrale) et l'absence de vibrations de valence des ions hydroxyles OH dans la gamme 4000-3000 cm^{-1} . Le spectre infrarouge du La_2SO_6 oxysulfate est ajouté à titre de référence.

La décomposition thermique des poudres de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ pourrait être interprétée comme résultant de la diffusion dans l'état solide cluster soufre/ lacune d'oxygène à la surface des grains qui conduit à la précipitation de l'impureté La_2SO_6 .

Comme l'étude du sulfate $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [15] le montre, une réduction de la taille des grains par broyage mécanique est susceptible d'entraîner une décomposition thermique à une température inférieure à celle rapportée pour les poudres brutes de synthèse en raison de la longueur plus courte de diffusion des ions dans des particules d'une taille plus petite. Quelle que soit l'impureté La_2SO_6 ou La_2MoO_6 formée conformément à l'équation (1) ou (2), les

deux décompositions partielles impliquent l'existence de gradients de concentration entre les différents grains de la phase LAMOX.

Les diffractogrammes montrent à la température ambiante que le compactage des poudres broyées n'empêche pas la décomposition de $\text{La}_2\text{Mo}_{1,9}\text{S}_{0,1}\text{O}_9$ de se produire pendant le frittage. Même si les trois petits pics de la phase de type La_2SO_6 [6] sont très diffus pour $y = 0,3$, ils sont clairement détectés pour les diffractogrammes $y = 0,4$ et $0,6$. Cependant, à la figure 18, aucun élargissement et/ou déplacement du pic (231) de la phase de type $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et aucune évolution de l'intensité du pic de la phase de type La_2SO_6 dans les pastilles $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1,6}\text{S}_{0,4}\text{O}_9$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1,4}\text{S}_{0,6}\text{O}_9$ sont remarqués quand la température augmente.

La forme β étant préservée, ceci indique que la décomposition se produisant pendant l'étape de broyage/ frittage reste de faible amplitude et n'évolue plus lors d'un chauffage ultérieur.

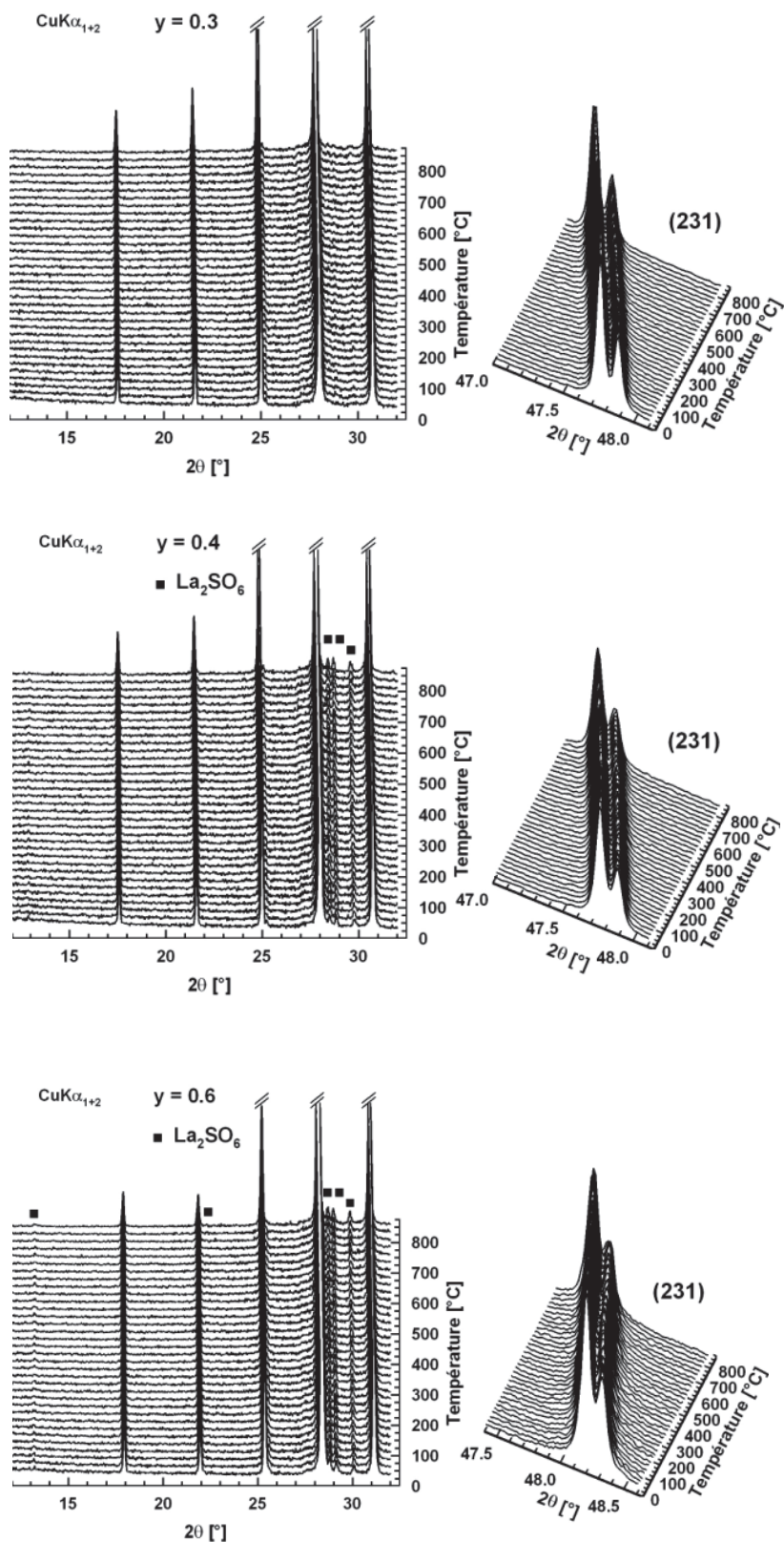


Figure 18 : Evolution des diffractogrammes des rayons X collectés lors du chauffage sur des pastilles de la série $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$, frittées à 850 °C pendant 12 h.

V- Etude des propriétés électriques des composés LAMOX substitués au soufre

Nous avons effectué des mesures de spectroscopie d'impédance sur des pastilles issues du frittage à 850°C des poudres broyées. Les pastilles (≈ 4.7 à 5.0 mm de diamètre et de 2.7 à $3.0 \approx$ mm d'épaisseur) ont été obtenues avec une densité relative (par rapport à la valeur théorique absolue calculée à partir des données de diffraction des rayons X) diminuant linéairement de 97 (1) à 79% (1)% en fonction de y (figure 15). Les spectres d'impédance complexe de $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ enregistrés à 380°C sont présentés dans la figure 19.

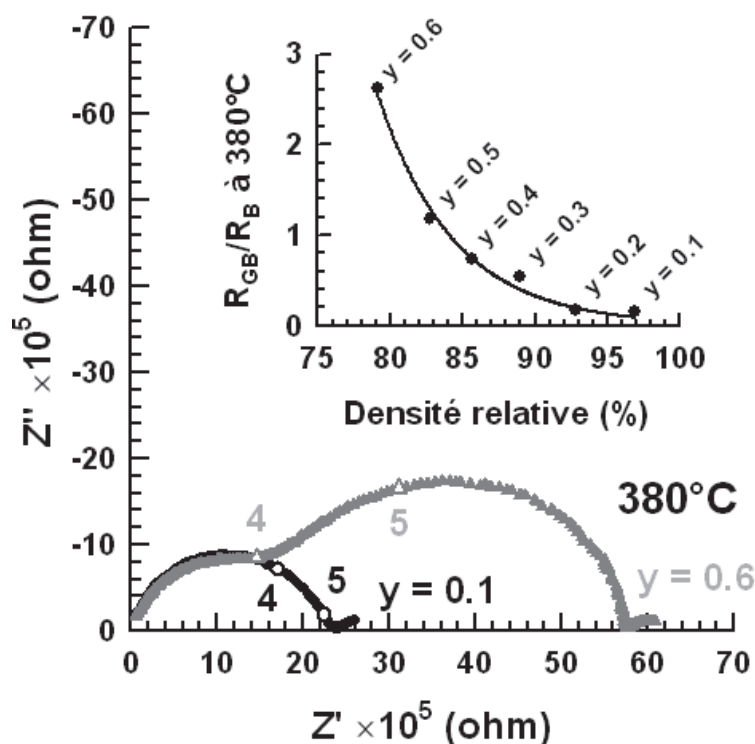


Figure 19 : Spectres d'impédance complexe mesurés à 380°C sur les céramiques de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ dans l'air. Insertion: Evolution du R_{GB}/R_B en fonction de la densité relative des pastilles $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$.

Comme le montre cette figure, deux demi-cercles distincts sont observés pour $\text{La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$ qui se chevauchent fortement. Les spectres d'impédance ont été affinés en utilisant une combinaison de trois éléments en série $R // CPE$ (où R est une résistance pure et CPE est une pseudo-capacité) du logiciel Z-view 3.0a [16]. Sur la base des valeurs de capacité obtenue, le premier arc ($\approx 8.5 \cdot 10^{-12}$ à $1.2 \cdot 10^{-11}$ F) a été attribué à la réponse du bulk (B), tandis que le second ($\approx 2.3 \cdot 10^{-10}$ à $4.1 \cdot 10^{-8}$ F) est caractéristique d'une contribution d'un joint de grain (GB). A la figure 18, la résistance des joints de grain R_{GB} déterminée à 380°C augmente

exponentiellement à mesure que la densité relative diminue le long de la série. Pour la pastille la moins dense de composition $\text{La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$, la Résistance R_{GB} est plus de deux fois plus grande que la résistance R_{B} . Comme indiqué précédemment, une ségrégation de la phase secondaire (La_2SO_6 ou La_2MoO_6) de la phase LAMOX a été survenue soit pendant le broyage des poudres brutes ou plus tard, quand les poudres broyées ont été recuites à la température de frittage de 850°C . Aucune conduction ionique n'a été rapportée dans la littérature pour ces phases. Ainsi, il est probable que la phase mentionnée, située à la limite du grain, engendre un effet de blocage. Il semblerait que l'effet majeur de blocage provienne de la présence de pores et non pas de la ségrégation de la phase secondaire (La_2SO_6 ou La_2MoO_6). Le troisième arc ($\approx 10^{-4}$ F) du côté des basses fréquences a été attribué au phénomène de polarisation associé à la conduction par ions oxyde entre l'échantillon et les électrodes de platine. Afin de mesurer l'incidence de la substitution du soufre sur le transport anionique, la conductance a été calculée à partir de la résistance en tenant compte du facteur géométrique de la pastille. Les résultats de l'évolution thermique de la conductance électrique sont présentés à la figure 20.

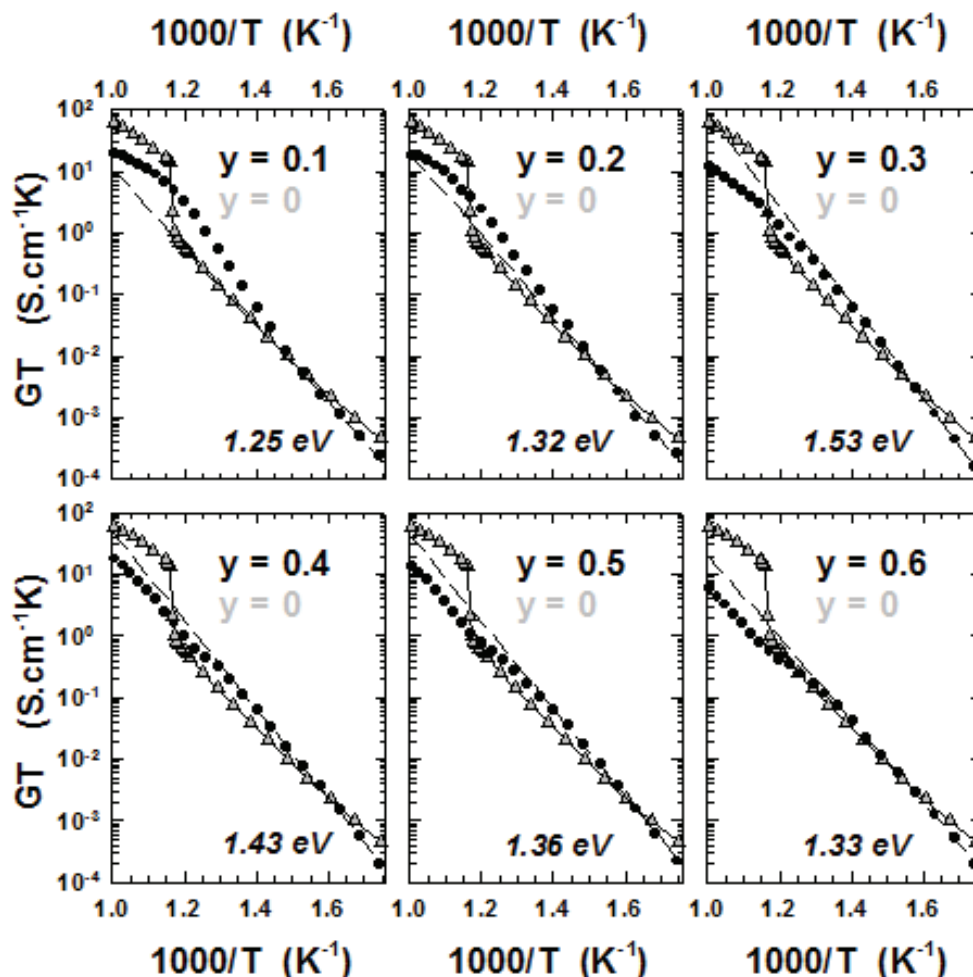


Figure 20 : Evolution thermique de la conductance électrique mesurée sous air sur la série $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$. L'énergie d'activation du régime de conduction de type Arrhenius à basse température est donnée pour chaque composition. La courbe de conductance de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (triangles gris) a été ajoutée pour comparaison.

Dans les échantillons de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_9$, la conductance présente un comportement de type Arrhenius à $1000/T \approx 1.5 \text{ K}^{-1}$ et $\approx 1.45 \text{ K}^{-1}$, avant d'augmenter puis de se stabiliser à température plus élevée. Dans le régime de conduction à haute température au-dessus de $\approx 400^\circ\text{C}$, la conductance est toujours plus élevée que les valeurs calculées à partir de l'extension à haute température de la loi d'Arrhenius du régime de conduction à basse température. Une telle évolution thermique de la conductance est caractéristique des composés $\beta\text{-LAMOX}$ stabilisés [11]. Un affaiblissement de l'inflexion de la courbure est noté quand la teneur en soufre augmente de $y = 0.1$ à 0.2 . Pour les compositions $y \geq 0.3$, un changement progressif est noté dans la partie haute température de la courbe de la conductance d'une courbure positive à une courbure négative par rapport au régime d'Arrhenius à basse température. A 725°C , une forte diminution d'environ un ordre de

grandeur de la conductance relative à $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur est remarquée pour l'échantillon $y = 0.6$. La diminution de la teneur en soufre dans la phase LAMOX jusqu'à $y = 0.1$ réduit cette différence dans la conductance, sans jamais atteindre la valeur mesurée pour le composé parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (figure 20).

Dans les composés β -LAMOX stabilisés, il a été récemment [12] montré que l'augmentation singulière de la conductance au-dessus de 400-450°C serait due à la migration des ions oxyde O1 vers les lacunes des sites O2 et O3 grâce aux distorsions et vibrations thermiques de sa coordinence anti-tétraédrique $[\text{La}_3\text{Mo}]$. Au-dessus de 400°C, l'expansion thermique du réseau construit à partir des anti-tétraèdres $[\text{O1La}_3(\text{Mo}, \text{S})]$ diminue quand la teneur en soufre y augmente au sein de la série $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ (figure 13). Le caractère plus covalent de la liaison soufre-oxygène par rapport à celui de la liaison molybdène-oxygène pourrait être responsable de la faible capacité de l'anti-tétraèdre $[\text{La}_3\text{S}]$ à se déformer et à assister les migrations des ions oxyde O1.

Cette hypothèse est cohérente avec la diminution progressive de la conductance au-delà de 400°C quand la teneur en soufre augmente.

VI- Conclusion

La solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ a été étudiée dans le but de déterminer son domaine d'existence et sa stabilité thermique. Toutes les compositions cristallisent dans la forme cubique β à température ambiante pour une teneur en soufre y supérieure ou égale à 0.1. L'étude par diffraction des rayons X et les analyses thermogravimétriques ont montré que la décomposition thermique des poudres brutes de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ se déroule en deux étapes. A 900°C , la perte du soufre enrichissant la phase LAMOX en molybdène conduit à la formation de La_2SO_6 . La phase La_2SO_6 se décompose en La_2O_3 à température plus élevée, qui réagit à son tour avec la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pour former La_2MoO_6 . La présente étude révèle que selon le taux de substitution y , cette décomposition peut survenir lors du broyage des poudres brutes ou lors du recuit des poudres broyées à la température de synthèse de 850°C . La préparation de céramiques denses fut difficile à cause de cette faible stabilité.

La présente étude a également montré que la substitution isovalente de molybdène par le soufre tend à restreindre l'importance de (ou même à supprimer) l'expansion de distorsion thermique de la structure cubique β , diminuant fortement la conductance. Il a été proposé que le caractère plus covalent de la liaison soufre-oxygène par rapport à celui de la liaison molybdène-oxygène pourrait être responsable de la faible capacité du réseau cationique à se déformer.

La spectroscopie Raman en température contrôlée pouvant fournir des preuves expérimentales du rôle joué par les ions de soufre, ce type d'étude a été réalisé et les résultats seront présentés au chapitre IV.

Références

- [1]: F. Goutenoire, O. Isnard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux and Ph. Lacorre, Journal of Materials Chemistry, 11, 119-124, **2001**.
- [2]: N. Mhadhbi, G. Corbel, Ph. Lacorre and A. Bulou, Journal of Solid State Chemistry, 190, 246-256, **2012**.
- [3]: M.W. Nathans, W.W. Wendlandt, Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 24, 869-879, **1962**.
- [4]: A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Materials Research Bulletin, 23, 447-452, **1988**.
- [5]: R.D. Shannon, Acta Crystallographica, A32, 751-767, **1976**.
- [6]: in, PDF-4+**2009**; The International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Boulevard, Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [7]: F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, P. Lacorre, J. Mater. Chem., 11, 119-124, **2001**.
- [8]: M. Castellanos, A.R. West, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 76, 2159-2169, **1980**.
- [9]: J.S. Xue, M.R. Antonio, L. Soderholm, Chemistry of Materials, 7, 333-340, **1995**.
- [10]: S. Zhukov, A. Yatsenko, V. Chernyshev, V. Trunov, E. Tserkovnaya, O. Antson, J. Hölsä, P. Baulés, H. Schenk, Materials Research Bulletin, 32, 43-50, **1997**.
- [11]: G. Corbel, E. Chevereau, S. Kodjikian, P. Lacorre, Inorganic Chemistry, 46, 6395-6404, **2007**.
- [12]: G. Corbel, E. Suard, P. Lacorre, Chemistry of Materials, 23, 1288-1298, **2011**.
- [13]: K.B. Gerasimov, A.A. Gusev, E.Y. Ivanov, V.V. Boldyrev, J. Mater. Sci., 26, 2495-2500, **1991**.
- [14]: T. Alonso, H. Yang, Y. Liu, P.G. McCormick, Appl. Phys. Lett., 60, 833-834, **1992**.
- [15]: M. Ghasri-Khouzani, M. Meratian, M. Panjepour, J. Alloy. Compd., 472, 535-539, **2009**.
- [16]: D. Johnson, Scribner Associates Inc., 150 E. Connecticut Avenue, Southern Pines, NC, USA, 8, 1774-1796, **2008**.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation physico-
chimique de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2} \square_{1+y/2}$

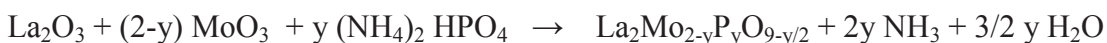
La substitution du molybdène hexavalent par le phosphore pentavalent a été étudiée dans ce chapitre, le but de cette étude est de déterminer le domaine d'existence de la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ et l'effet que pouvait avoir l'introduction de lacunes dans la structure, sur les propriétés électriques de ces matériaux.

I- Etude de l'identification des phases de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$

I-1- Synthèse (voie solide)

La synthèse conventionnelle par voie solide, méthode la plus communément employée pour synthétiser des oxydes, a été utilisée pour préparer des matériaux étudiés dans ce chapitre. La pureté des réactifs pulvérulents (La_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et MoO_3) a été systématiquement contrôlée par diffraction des rayons X avant leur utilisation. Le protocole est le même pour toutes les synthèses. L'oxyde de lanthane La_2O_3 est préalablement déshydraté et décarbonaté par chauffage à 1000 °C pendant 12 heures puis conservé à l'étuve. Les réactifs sont ensuite pesés dans les proportions stœchiométriques afin d'obtenir 2g de produit. Les oxydes de départ sont ensuite mélangés intimement dans un mortier en agate, transvasés dans des nacelles en alumine puis mis au four. Plusieurs recuits successifs sont nécessaires avant d'obtenir des poudres pures par diffraction des rayons X. Les températures finales de synthèses sont de 1175°C. Avec des vitesses de chauffage (et de refroidissement) contrôlées (typiquement de quelques degrés par minute). Le premier recuit est effectué à 500°C pendant 12 heures pour éviter la sublimation de MoO_3 avant sa réaction. Six recuits successifs de 12 heures chacun, dans les domaines de température 900-1175°C sont nécessaires à la disparition complète des impuretés contenues dans les préparations de phases LAMOX contenant du phosphore. Les préparations sont broyées entre chaque recuit dans l'acétone afin d'augmenter l'homogénéité de la poudre.

L'équation bilan de la réaction est la suivante :



I-2- Substitution du phosphore sur le site du molybdène

Les substitutions 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 et 5 % mol P furent testées (tableau 1). Les compositions sont révélées pures par diffraction des rayons X et n'ont conduit à des phases homogènes que jusqu'à 2.5 % ($x=0.05$). Les compositions 3 mol %P jusqu'à 5 mol %P présentent des pics d'impuretés correspondant à la phase LaPO_4 de structure monazite. Seuls les composés à 1.5 %P, 2.0 %P et 2.5 %P permettent de stabiliser la forme cubique β à température ambiante ; la substitution à 1.5 % de phosphore mène à la formation d'une phase

pseudo cubique β sans pic de surstructure mais avec des pics de diffraction élargis à la base. En revanche, les composés 0.5 %P et 1 %P adoptent la forme monoclinique α , comme le montrent l'éclatement caractéristique de la raie de diffraction (231) et la présence de pics de surstructure repérés par un astérisque à la figure 1.

Tableau 1 : Substitutions étudiés pour la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$

composition	% mol P	Pureté	Symétrie /forme Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å), β (°)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.99}\text{P}_{0.01}\text{O}_{8.995}$	0.5	pur	monoclinique/ α $P2_1$	a = 7.1439 (9) b = 7.1565 (8) c = 7.1566 (4) β = 89.5799 (3)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.98}\text{P}_{0.02}\text{O}_{8.99}$	1	pur	monoclinique/ α $P2_1$	a = 7.1475 (8) b = 7.1573 (8) c = 7.1540 (7) β = 89.5850 (8)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.97}\text{P}_{0.03}\text{O}_{8.985}$	1.5	pur	cubique/ β $P2_13$	7.1561 (8)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.96}\text{P}_{0.04}\text{O}_{8.98}$	2	pur	Cubique/ β $P2_13$	7.1510 (6)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{P}_{0.05}\text{O}_{8.975}$	2.5	Impureté (LaPO_4)	Cubique/ β $P2_13$	7.1495 (3)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.94}\text{P}_{0.06}\text{O}_{8.97}$	3	Impureté (LaPO_4)	Cubique/ β $P2_13$	7.1491 (4)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.93}\text{P}_{0.07}\text{O}_{8.965}$	3.5	Impureté (LaPO_4)	Cubique/ β $P2_13$	7.1532 (2)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.92}\text{P}_{0.08}\text{O}_{8.96}$	4	Impureté (LaPO_4)	Cubique/ β $P2_13$	7.1496 (7)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{P}_{0.1}\text{O}_{8.95}$	5	Impureté (LaPO_4)	Cubique/ β $P2_13$	7.1506 (5)

Les paramètres de maille ont été déterminés par affinement des diffractogrammes par la méthode de le Bail [1] en utilisant le programme FULLPROF [2].

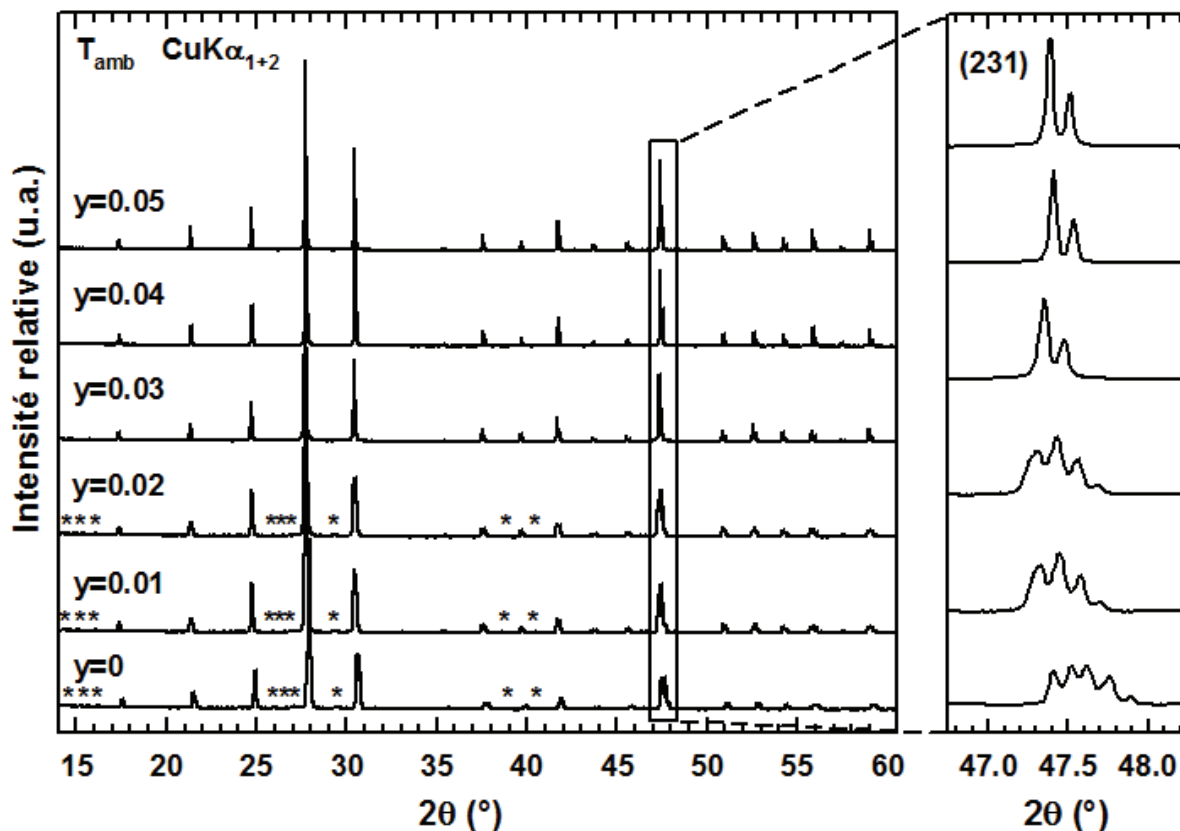


Figure 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante (acquisitions lentes) des composés $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$. Les étoiles indiquent les pics de surstructure de la maille monoclinique. La région de 46.5 à 48.5° montre une transition de phase d'une phase monoclinique (α) à une phase cubique (β).

Les échantillons avec des compositions $y = 0.06$ à 0.10 montrant la présence de l'impureté LaPO_4 .

A mesure que le taux de phosphore y augmente, les diagrammes de diffraction révèlent une transition de phase d'une phase monoclinique α ($y = 0.01$ et 0.02) vers une phase cubique β ($y = 0.03$; 0.04 et 0.05) (figure 1). Ceci est intéressant car il y a une analogie avec le passage à la haute température, phase cubique β à haute conductivité du composé parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Comme signe de l'existence d'une solution solide, l'évolution du volume de maille en fonction de la teneur en phosphore est tracée dans la figure 2. Le phosphore ayant un rayon plus petit que le molybdène (0.17 \AA et 0.41 \AA , respectivement, pour $\text{CN} = 4$), une diminution du volume de maille est attendue jusqu'à $y = 0.05$. Au-delà de ce taux, le volume est supposé ne plus diminuer en raison de la présence de LaPO_4 comme impureté, signe de dépassement de la limite de solubilité.

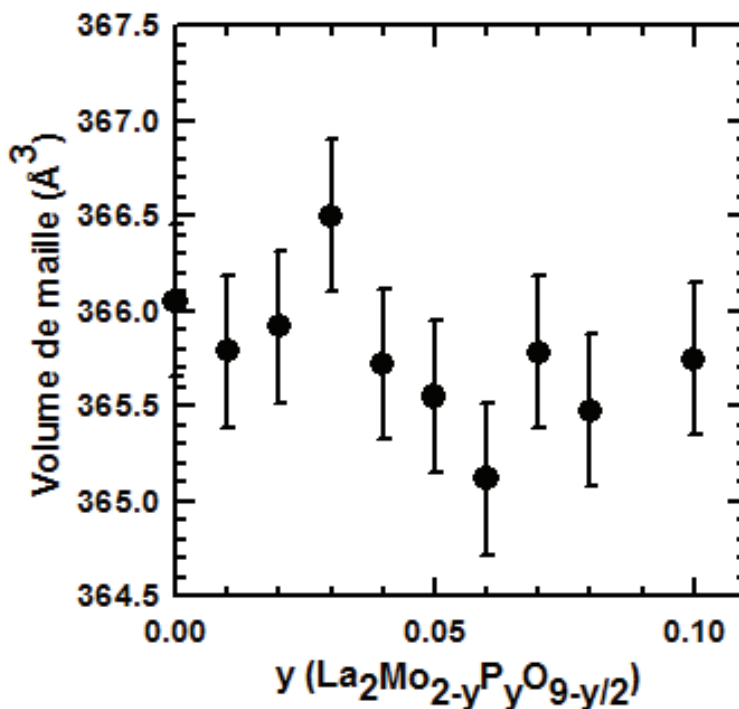


Figure 2 : Evolution du volume de maille en fonction de y pour la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$.

La figure 2 semble montrer une faible diminution globale du volume avec la teneur en phosphore, mais cette baisse est à peine plus distincte que l'erreur expérimentale de chaque point. Le facteur limitant pour la précision semble être la mécanique du diffractomètre. L'intensité du pic intense de diffraction (120) de LaPO_4 à 28.64° [3] a été enregistrée avec une grande précision lors d'une mesure très longue (un scan de 150 min, une gamme angulaire 2θ [27.2 à 29.2°] et un pas de 0.0084°) (figure 3). Ces diffractogrammes ont révélé que la composition $y = 0.05$ contient une petite quantité d'impureté LaPO_4 alors que pour la composition $y = 0.04$ aucun signal n'a été détecté (figure 3).

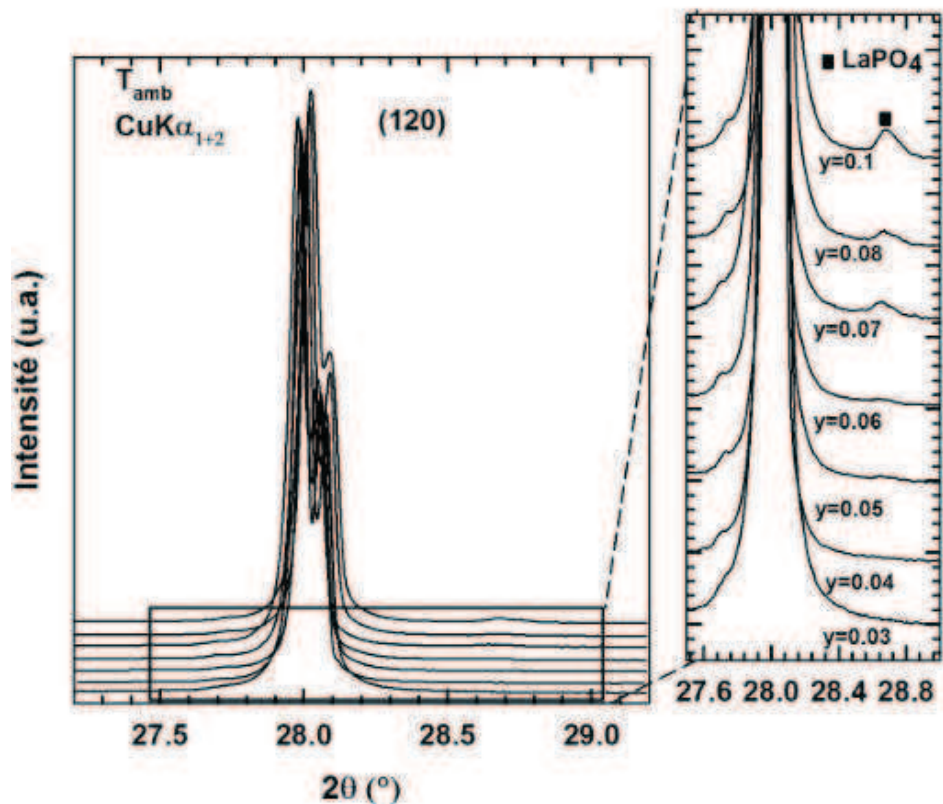


Figure 3 : Evolution du pic d'impureté LaPO_4 en fonction de la teneur en phosphore.

L'intensité intégrée du pic de diffraction (120) a été déterminée en utilisant l'option « Fit Profile » du logiciel X'Pert High Score Plus. La figure 4 montre l'évolution de l'intensité intégrée en fonction de y . A partir de la régression linéaire, la limite de la solution solide a été déterminée comme étant légèrement inférieure à $y = 0.05$.

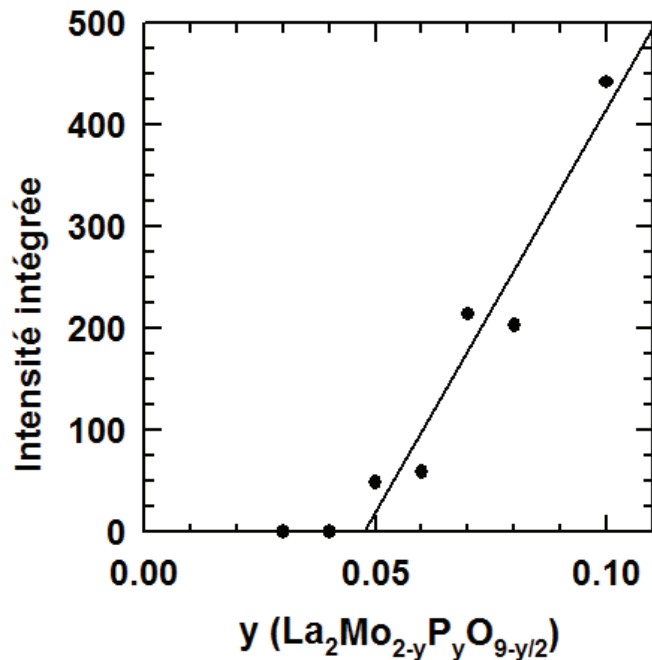


Figure 4 : Evolution de l'intensité du pic de diffraction (120) de LaPO_4 ($2\theta = 28.6^\circ$) en fonction de la concentration de phosphore y . Une régression linéaire a été effectuée à partir des points pour lesquels une intensité a été déterminée ($0.05 \leq y \leq 0.1$).

1-3- Préparation des pastilles

Les mesures de conductivité électrique nécessitent la préparation d'échantillons denses de céramique. Le produit est broyé avec un broyeur planétaire, dans le but de réduire la taille des grains et d'améliorer la densification des pastilles préparées à partir de ces poudres broyées. Un taux élevé de compacité peut être réalisé à partir d'une réduction préalable de la taille des particules de poudre par broyage, avant mise en forme de pastille et frittage pendant plusieurs heures à la température maximale pour laquelle l'échantillon est stable. Aucune perte de masse significative n'a été mesurée par ATG pour toutes les compositions dans tout le domaine thermique $T_{\text{amb}} - 1400^\circ\text{C}$ (figure 5).

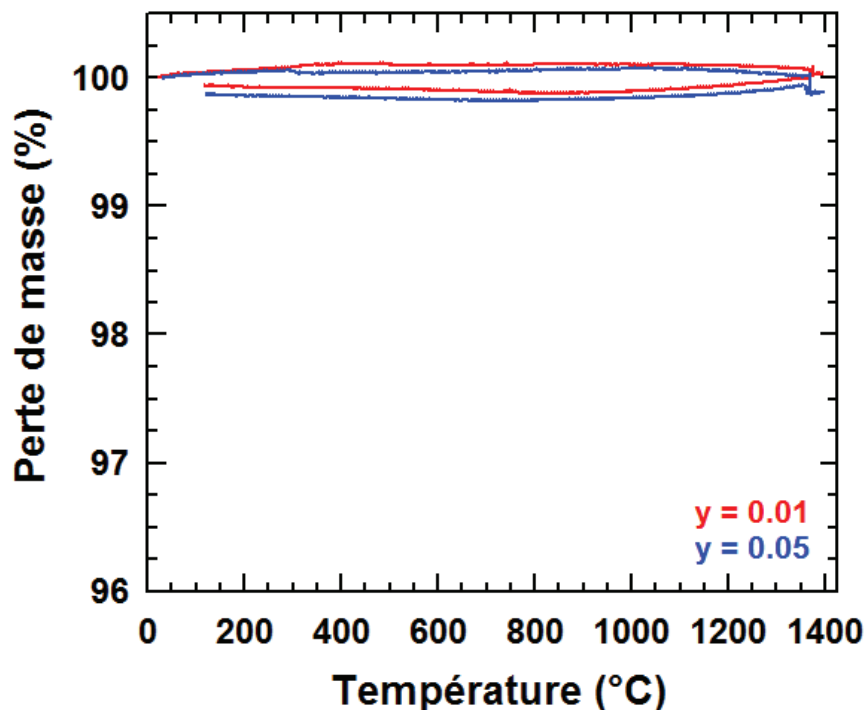


Figure 5 : Thermogrammes des analyses thermogravimétriques enregistrés sur les composés substitués au phosphore ($y=0.01$ et $y=0.05$), montrant la stabilité des poudres dans le domaine thermique.

L'étape de frittage consiste à chauffer à température constante pendant un temps déterminé, l'échantillon mis sous la forme d'une pastille afin de souder les grains de poudre entre eux. Cette opération s'accompagne d'une diminution de la taille de la pastille (retrait) et a pour but d'augmenter sa compacité en réduisant sa porosité.

Des mesures dilatométriques sont réalisées sous balayage d'air sec et les vitesses de montée et de descente en température sont de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La durée du frittage est de 6 heures sous air.

La figure 6 présente les études dilatométriques effectuées sur les compositions $y = 0.01$ à $y = 0.05$.

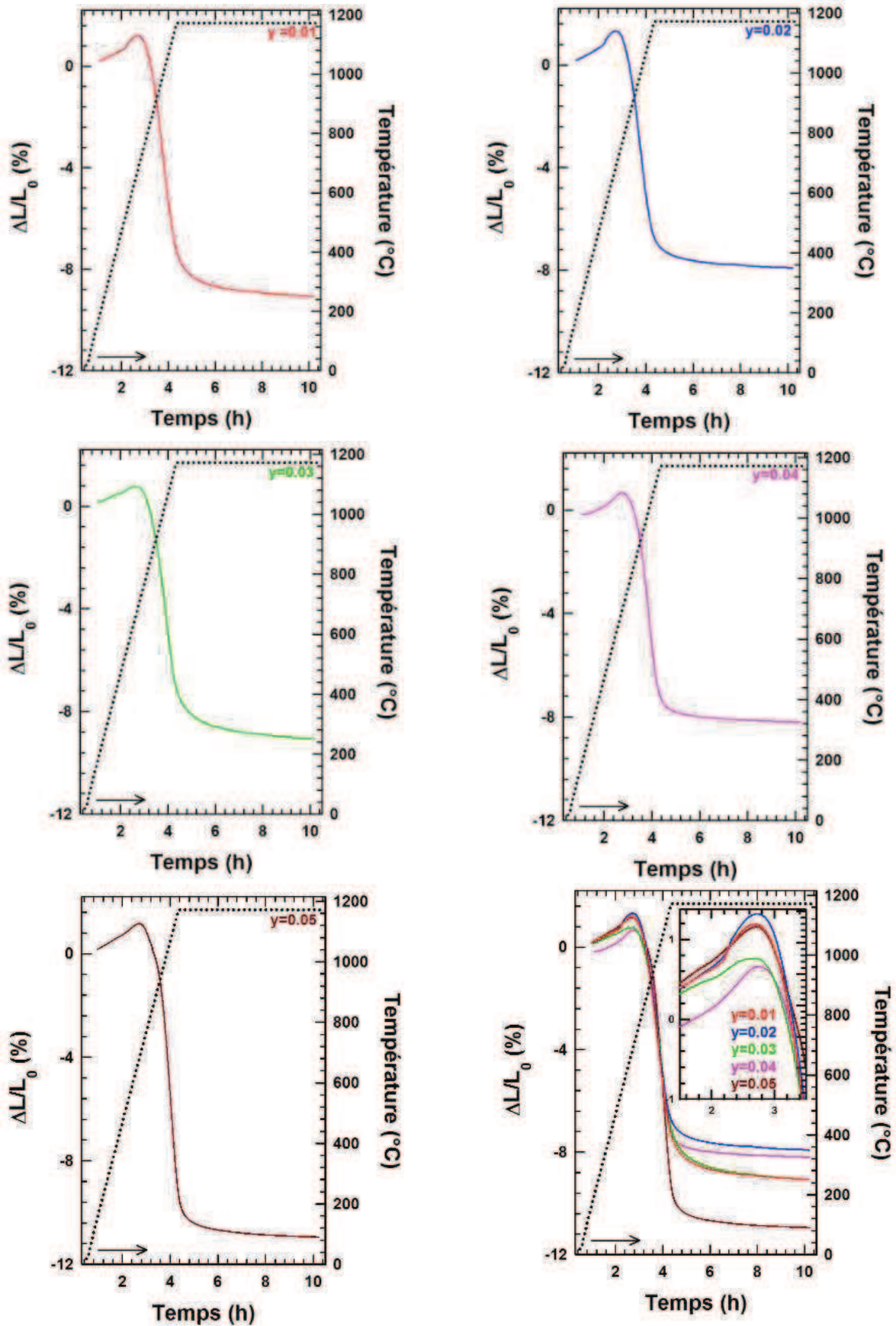


Figure 6 : Variation relative $(\Delta L/L_0)$ de l'épaisseur L des pastilles de composition $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ au cours de leur frittage.

Tableau 2 : Compositions choisies pour l'étude des propriétés de conduction et caractéristiques des pastilles obtenues après frittage.

composition	L (mm)	d (mm)	V (cm³)	m (g)	d_{mes}(g.cm⁻³)	compacité (%)	T_{frittage} (°C)
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.99}\text{P}_{0.01}\text{O}_{8.995}$	3.07	4.60	0.050	0.2787	5.46	98(1)	1125
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.98}\text{P}_{0.02}\text{O}_{8.99}$	3.06	4.58	0.054	0.2737	5.44	98(1)	1125
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.97}\text{P}_{0.03}\text{O}_{8.985}$	2.87	4.57	0.047	0.2562	5.45	97(1)	1150
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.96}\text{P}_{0.04}\text{O}_{8.98}$	2.94	4.56	0.047	0.2603	5.42	97(1)	1175
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{P}_{0.05}\text{O}_{8.975}$	2.56	5.09	0.045	0.2592	5.40	97(1)	1175

Après frittage les pastilles présentent des compacités (densités relatives) allant de 97% à 98 % (Tableau 2).

Plusieurs essais de frittage ont été nécessaires à la détermination des températures de frittage retenues (Tableau 2). Les premiers essais ont tous été effectués à 1175°C quelle que soit la teneur y. Pour les faibles teneurs $y \leq 0.03$, des fissures à la surface des pastilles étaient visibles après leurs frittage. Pour ces compositions, la température a été progressivement diminuée de 25°C jusqu'à obtenir des pastilles denses exemptes de fissures.

II- Etude de la stabilité et de l'expansion thermique des poudres

Les composés de la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ ont été analysés par analyse thermique différentielle ATD et par diffraction des rayons X en température, afin de déterminer les températures des transitions structurales éventuelles et étudier leur expansion thermique.

II-1- Analyse thermique différentielle

Pour chaque composition, une masse d'environ 100 mg de produit pulvérulent est tassée dans une nacelle de platine en contact avec un thermocouple.

Ces analyses ont été effectuées sur un appareil TGA/DSC Q600 SDT TA Instruments sous un balayage air ($100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Les poudres (échantillon et alumine) ont été placées dans des creusets en platine chauffés puis refroidis à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 40 et 1400°C , la poudre d'alumine a été prise comme référence.

Les compositions $y=0.01$ et $y=0.02$ de la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ présentent une symétrie monoclinique à température ambiante comme le composé parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, la transition réversible $\alpha \rightarrow \beta$ ($T_{\alpha/\beta}$) au chauffage et au refroidissement est clairement observée sur les courbes ATD (figure 7). Cette transition se produit à des températures de plus en plus basses à mesure que le teneur y augmente (figure 8).

Pour les compositions $y=0.03$, $y=0.04$ et $y=0.05$ aucune transition structurale n'a été observée, montrant ainsi que la forme β est thermodynamiquement stable dans le domaine de température $T_{\text{amb}} - 1325^\circ\text{C}$.

Au-delà de cette température, toutes les compositions présentent une fusion non congruente.

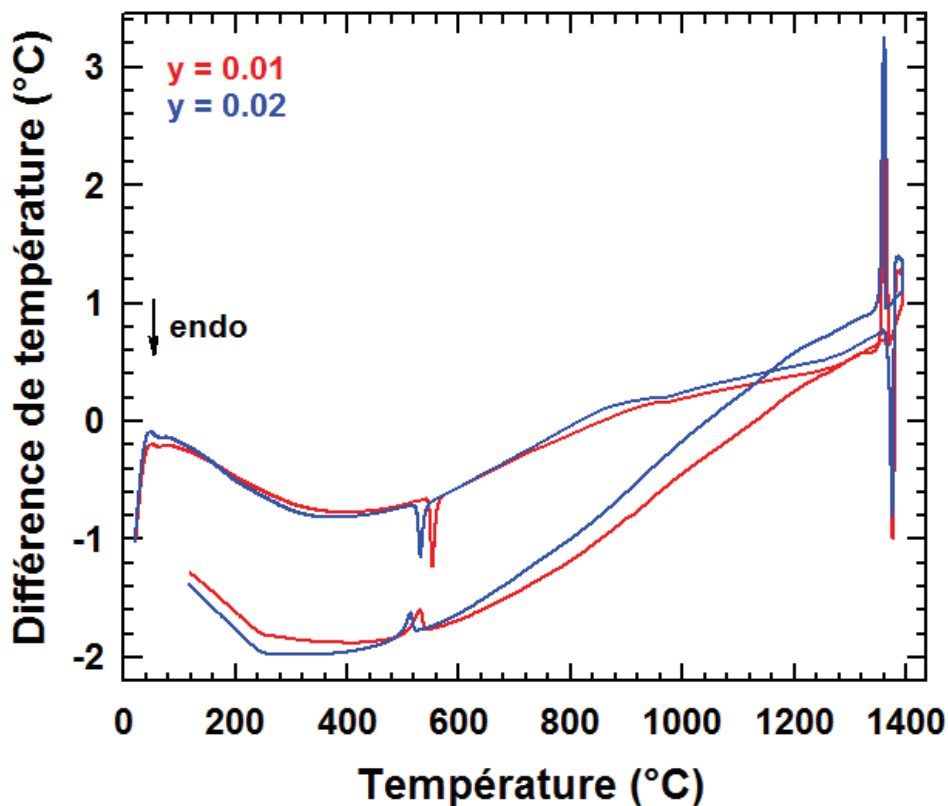


Figure 7 : Mesures d'analyse thermique différentielle (ATD) de la solution solide $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ pour $y=0.01$ et $y=0.02$: Evolution thermique du pic de transition et mise en évidence d'une hystérésis thermique.

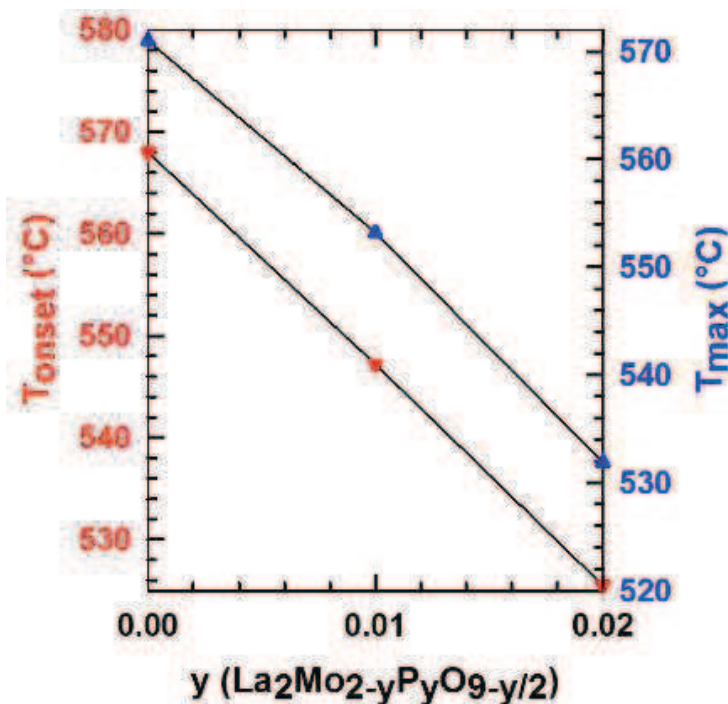


Figure 8 : Evolution de la température de transition déterminée à partir de l'ATD au cours du chauffage en fonction de la teneur en phosphore ($y=0.00$, $y=0.01$ et $y=0.02$).

II-2- Expansion thermique

Le volume de la maille a été obtenu par ajustement du diffractogramme calculé sur l'observé selon la méthode de Le Bail. La figure 9 montre son évolution thermique pour les diverses compositions dans la gamme de température $T_{\text{ambiante}}-900\text{ }^\circ\text{C}$.

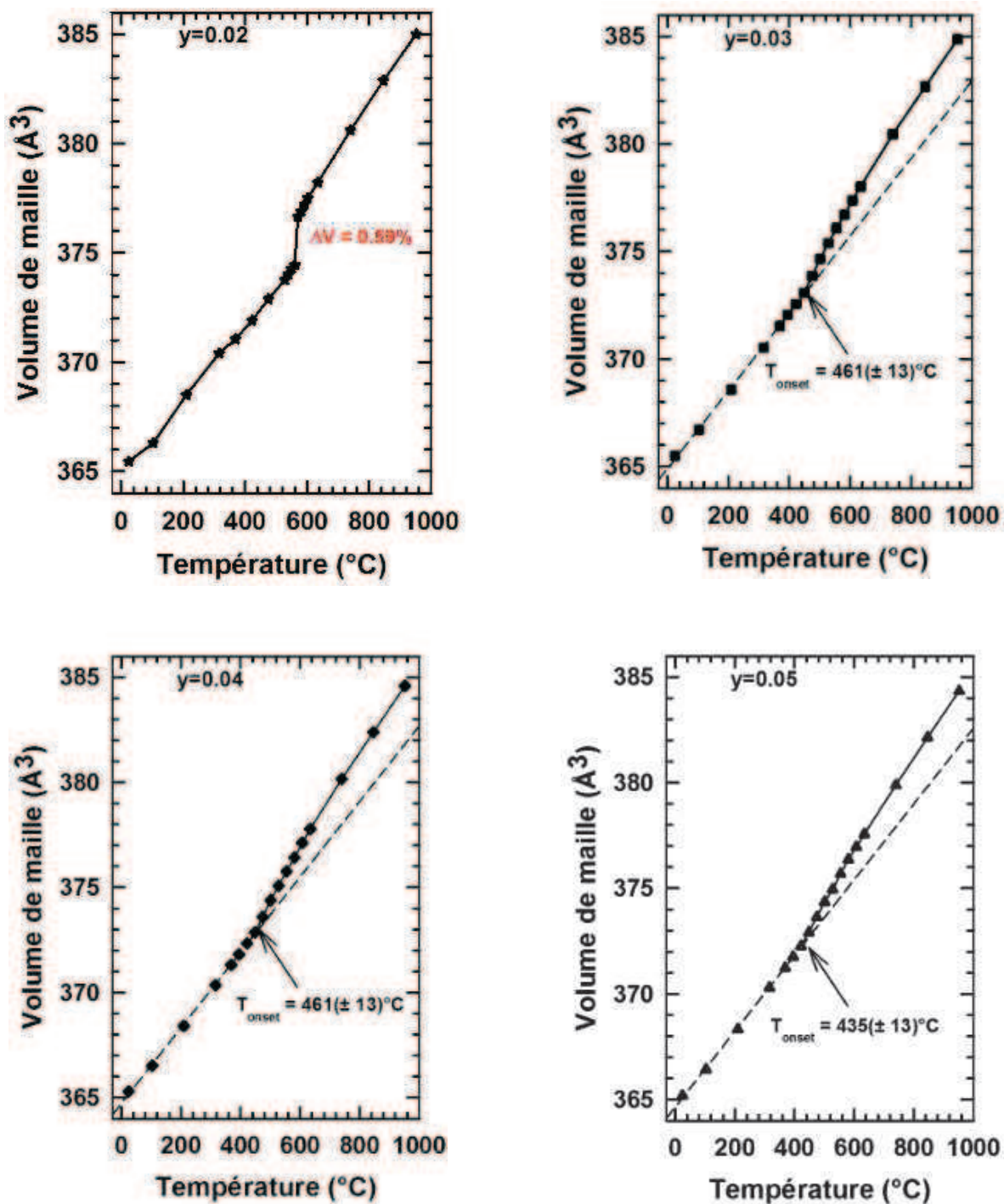


Figure 9 : Evolution des volumes de maille avec la température des composés LAMOX substitués au phosphore.

L'évolution du volume de maille du composé 1%mol P présente à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ une brusque variation d'environ $\Delta V = 0.59\%$, comparable à celle déterminée pour le composé parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\Delta V = 0.53\%$) [4].

Les paramètres de maille de la composition $y=0.02$ ont été affinés par la méthode de le Bail, sur la base d'une symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2_1$), considérant la maille simple à partir des diffractogrammes obtenus (figure 10).

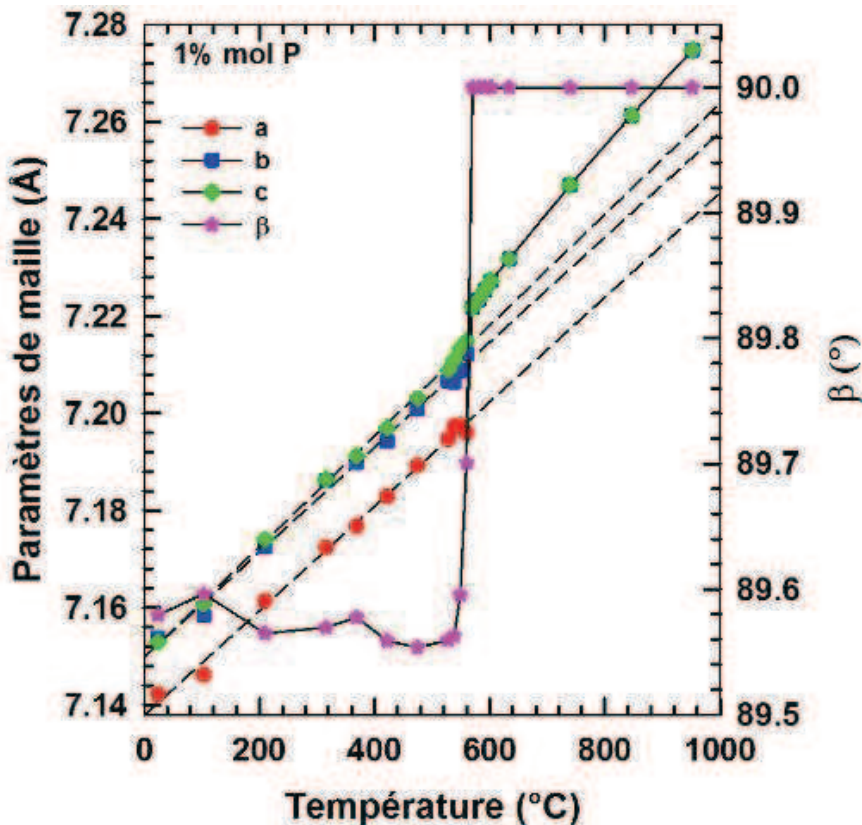


Figure 10 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température du composé 1%mol P.

Pour les compositions 1.5, 2 et 2.5%P, le volume augmente linéairement avec la température jusqu'à environ 400°C, température T_{onset} au dessus de laquelle un changement de régime est observé. Les évolutions thermiques de volume présentées à la figure 9 sont représentatives des composés de forme β de la famille LAMOX.

Au sein de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$, l'expansion thermique relative diminue en substituant 1.5 à 2.5 % mol de molybdène par le phosphore. Cette diminution est toutefois nettement plus faible en amplitude que celle observée précédemment pour les composés $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$. Cette réduction plus faible peut s'expliquer par la teneur y en phosphore beaucoup plus faible dans ces composés.

III- Etude par résonance magnétique nucléaire du ^{139}La et ^{31}P

Nous avons entrepris des analyses à température ambiante par RMN (travail réalisé en collaboration avec J. Dittmer et B. Pahari, IRIM2F/LPEC), technique particulièrement bien adaptée à l'étude des environnements du noyau sonde. Nous présentons ici un résumé des résultats de ces études qui ont été publiés dans l'article en réf [5].

III-1- RMN ^{139}La

Le noyau ^{139}La ($I = 7/2$) présente une constante de couplage quadripolaire non négligeable ce qui aboutit généralement à des signaux extrêmement larges. Les spectres de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ avec $y = 0.00$ à 0.06 (par incréments de 0.01), 0.08 et 0.10 ont été enregistrés. La figure 12A montre des spectres ^{139}La de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ avec $y = 0.00$ à 0.05 et 0.10 , et de la monazite LaPO_4 à des fins de comparaison. Le spectre de la monazite montre une transition centrale large perturbée par les interactions quadripolaires et de constante de couplage énorme $\nu_Q = 3.4$ MHz. Ce spectre peut être reconstruit à l'aide d'une fonction Gaussienne de largeur 64 kHz et un paramètre d'asymétrie $\eta = 0.68$. Les raies des spectres de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ est asymétrique et très large. L'environnement anionique variable du Lanthane dans les composés LAMOX [6-7], n'est pas compatible avec un gradient de champ électrique nul imposé par la symétrie cubique. La distribution statistique des oxygènes et des lacunes sur les sites O2 et O3 dans la forme cubique β , de même que le nombre important des sites indépendants (48) à environnements différents du lanthane dans la forme monoclinique α , donnent globalement une répartition anionique très disparate autour du lanthane. Comme la forme de raie est assez atypique pour un composé polycristallin, nous avons essayé de modéliser les spectres avec une distribution de Czjzek [8] des interactions quadripolaires, qui est normalement utilisée pour les composés amorphes. Comme le montre la figure 12, ce modèle permet de reconstruire correctement les spectres des composés LAMOX. Les constantes de couplage quadripolaires ainsi obtenues (figure 12b) sont du même ordre de grandeur que celle observée dans LaPO_4 . D'un point de vue structural, l'utilisation d'une distribution de gradient de champ électrique est compatible avec la multitude d'environnements possibles du lanthane. L'ajustement des spectres de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ est toutefois amélioré en utilisant une largeur de pic de 30 kHz et une distribution de déplacement de ± 350 ppm autour d'un déplacement chimique moyen d'environ 700 ppm. La constante quadripolaire augmente avec la teneur en phosphore y . Il y a une variation importante de cette constante entre $y = 0.02$ et $y = 0.03$ qui correspond au passage de la forme α de symétrie monoclinique à la forme β de symétrie cubique. La forme globale du pic est cependant conservée.

Au-delà de $y=0.03$, la constante de couplage ne varie pratiquement plus. Cette augmentation de la constante à la transition α/β est contre-intuitive, car on se serait attendu à ce que cette constante diminue avec l'augmentation de la symétrie cristalline. L'absence de changement de profil de la raie indique que la symétrie locale est en moyenne préservée entre les formes α et β . L'augmentation de la constante de couplage serait due à une distorsion de l'environnement du lanthane qui est en moyenne plus forte dans la forme β en raison de l'occupation statistique des sites O(2) et O(3).

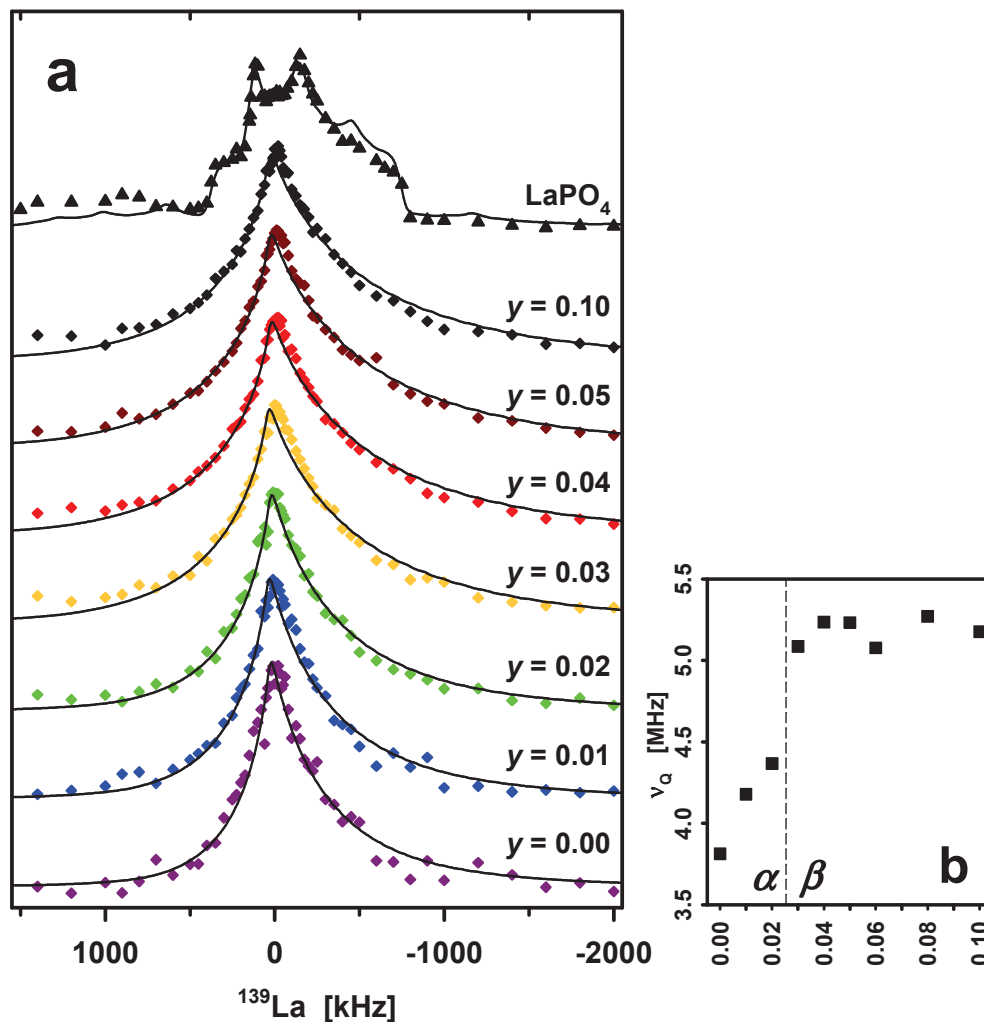


Figure 12 : (a) Spectres RMN de ^{139}La de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ pour $y = 0.00$ à 0.05 et 0.10 et LaPO_4 (ligne : fit avec une distribution de Cjzek) (b) constante de couplage quadripolaire en fonction de la teneur en phosphore

III-2- RMN ^{31}P

Chaque spectre RMN du ^{31}P de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ [$y = 0.01$ à 0.04] présente un seul pic asymétrique, dont la position du sommet se déplace lorsque la teneur en phosphore augmente [d'environ -1 à -4.5 ppm] (figure 13).

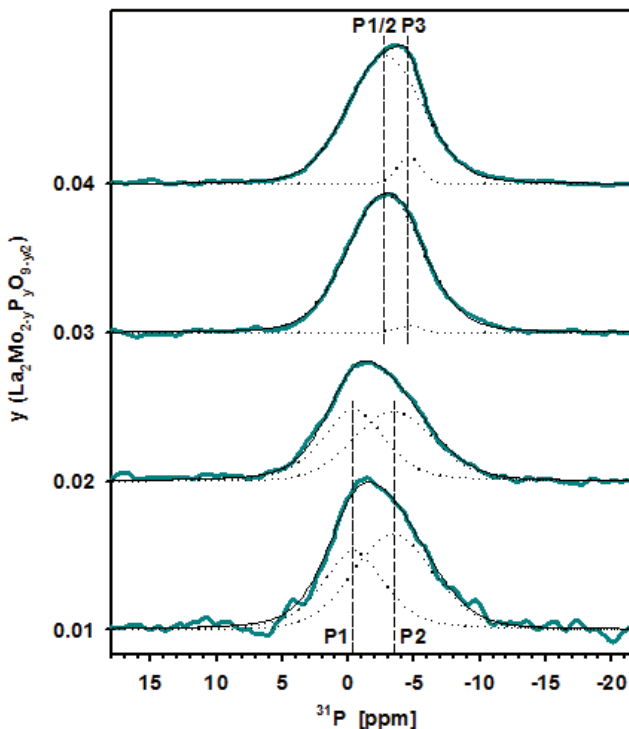


Figure 13 : Déconvolution des spectres RMN ^{31}P de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ avec $y = 0.01$ à 0.04 , normalisée à la teneur en phosphore (ligne bleue). Déconvolution par ajustement couplé des deux groupes $y = 0.01 - 0.02$ et $0.03 - 0.04$, avec deux signaux chacun : lignes pointillées : signaux séparés des modèles partiels, ligne noire pleine : sommation.

Pour déconvoluer les spectres, les spectres ont été normalisés à la concentration de phosphore (pondérée par $1/y$). L'utilisation d'un seul spectre ne permettait pas une déconvolution satisfaisante. Afin de réduire le nombre de paramètres à affiner, nous avons effectué dans une première approche un affinement global de l'ensemble des spectres, en supposant que les positions des pics restaient inchangées et que seules les intensités des pics variaient (figure 14). Ces contraintes réduisent le nombre de paramètres pour un modèle lorentzien/ gaussien à trois sites de 48 à 21.

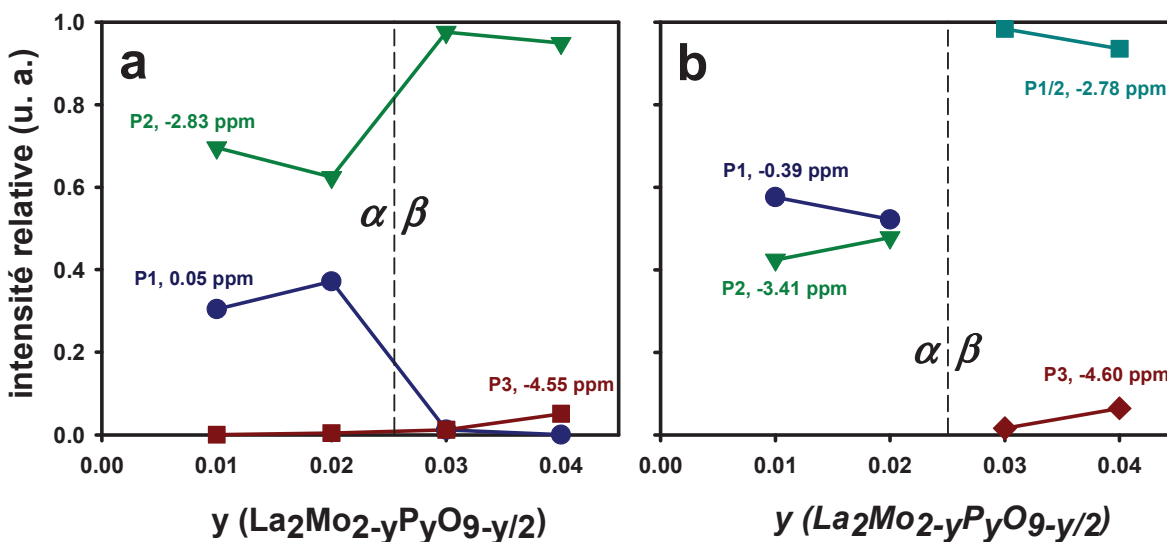


Figure 14 : Populations normalisées des trois sites de phosphore en fonction de la teneur en phosphore y . (a) forme commune de tous les quatre spectres ^{31}P avec un modèle en trois sites. (b) modèle à deux sites de chacun des deux groupes $y = 0.01- 0.02$ et $y = 0.03$ à 0.04 , respectivement.

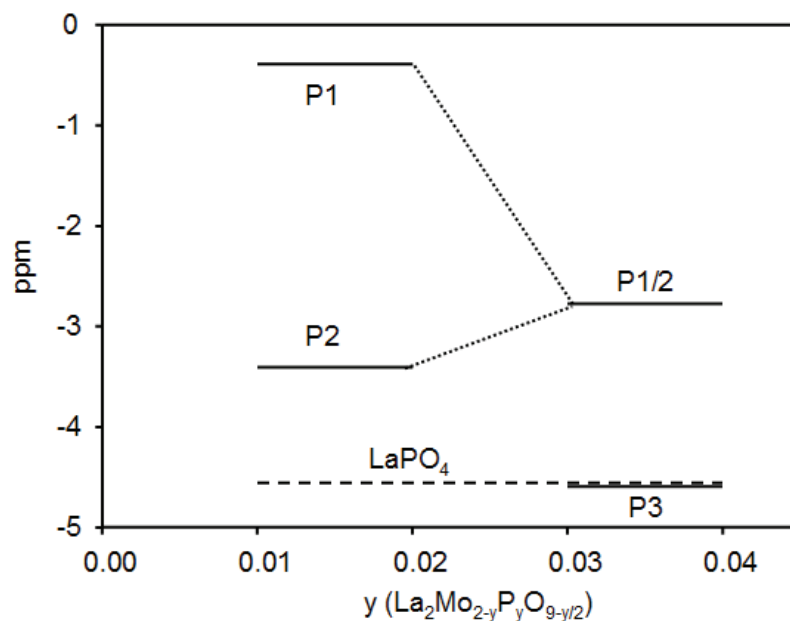


Figure 15 : Déplacements chimiques des pics RMN ^{31}P de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$.

La figure 14a montre l'évolution de l'intensité relative des trois pics utilisés dans le modèle en fonction de y . A faibles concentrations en phosphore, les spectres peuvent être décrits par deux pics à 0.05 ppm (signal P1) et -2.83 ppm (signal P2). Au-delà de $y=0.03$, le pic P1 disparaît et un pic P3 apparaît, l'intensité du pic P2 augmente brusquement. Cette transition coïncidant avec la transition structurale α/β observée entre $y = 0.02$ et 0.03 montre que notre façon d'affiner notre modèle n'est pas appropriée : la même contrainte de position et de forme de pic a été imposée pour les deux formes α et β . En conséquence, nous avons séparé les quatre spectres en deux groupes, le premier groupe correspond aux spectres des compositions $y = 0.01$ et 0.02 et le second aux spectres des compositions $y = 0.03$ et 0.04 . Nous réduisons le nombre de sites à deux dans l'approche séparée. La somme des erreurs augmente légèrement de 5%, avec 20 plutôt que 21 paramètres. Pour $y \geq 0.03$, les signaux P1 et P2 donnent un seul pic commun P1/2 et un signal apparaît à -4.60 ppm (signal P3), augmentant avec la concentration de phosphore (figure 14b). Nous avons acquis des spectres RMN ^{31}P de composés de plusieurs références, le plus pertinent étant l'impureté LaPO_4 observée dans la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ pour $y = 0.05$ ou plus. La monazite (LaPO_4) donne un pic à -4.56 ppm, semblable à P3, ce qui indique qu'une partie du phosphore dans $\text{La}_2(\text{Mo,P})_2\text{O}_{9-y/2}$ adopte une coordinence tétraédrique identique à celle rencontrée dans LaPO_4 . En fait, à une concentration $y = 0.10$ la contribution de ce signal devient dominante. Ceci suggère que la composition $y=0.04$ contient une très faible proportion de monazite LaPO_4 , ce qui semble toutefois en contradiction avec le résultat de l'étude par diffraction des rayons X.

Afin de tester si l'hétérogénéité du site est due à la présence d'ions hydroxyde dans la sphère de coordinence du phosphore dans la phase LAMOX, des spectres IR de ces composés ont été acquis ainsi que des spectres RMN ^{31}P de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Aucune bande de vibration caractéristique de groupement OH n'est détectée par IR dans la gamme de nombre d'onde $3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (figure 16). D'autre part, les signaux mesurés par RMN présentent des déplacements chimiques différents (0.88 et 1.24 ppm) de ceux déterminés à partir des spectres des composés $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$. La présence de groupements hydroxydes a par conséquent été exclue.

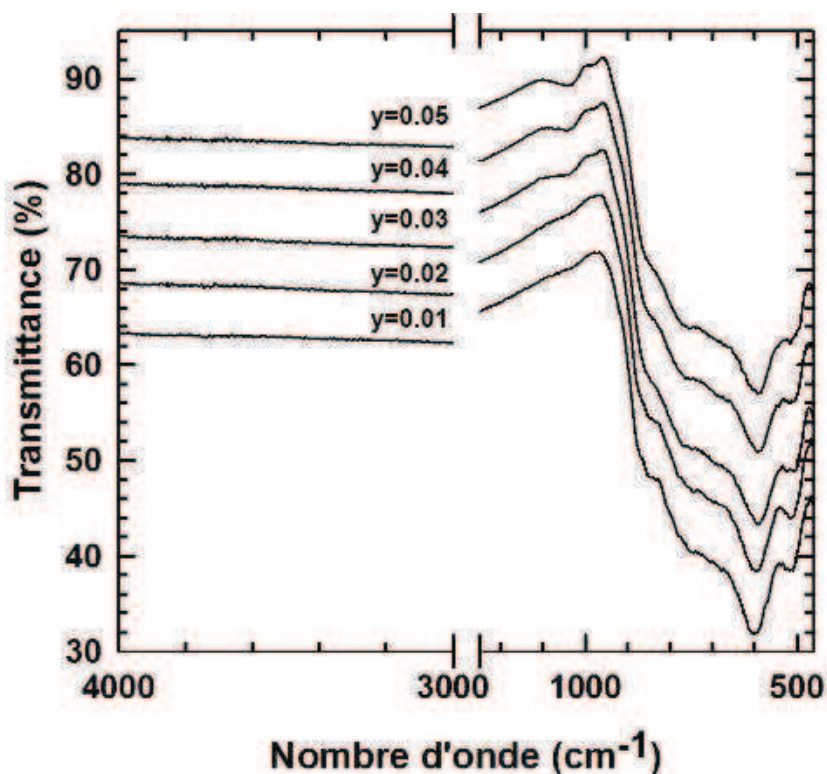


Figure 16: Spectres infrarouges collectés à température ambiante sur la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ montrant l'absence de vibrations de valence des ions hydroxydes OH^- dans la gamme $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$.

III-3- Expériences d'échange

Les noyaux ^{31}P dans les composés $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ ont des temps de relaxation T_1 longs de l'ordre de quelques minutes, qui permettent d'étudier via des expériences d'échange les mouvements ioniques dans les solides. Quand un ion O^{2-} rentre ou quitte la sphère de coordination du phosphore, le déplacement chimique correspondant change. Si cet échange est plus lent, la présence de taches hors de la diagonale du spectre 2D montre l'existence d'échange entre les ions phosphore de coordinances différentes. Ces expériences d'échange ont été réalisées sur les échantillons $y = 0.03$ et 0.04 avec un temps de mélange de 1 ms à 60 s. Cependant, aucun spectre ne présente de pics caractéristiques d'un échange chimique entre les sites P1/2 et P3, que ce soit à la température ambiante, ou à plus haute température (350 K).

III-4- Couplage ^{31}P - ^{31}P

Afin de déterminer la nature de P3 et de comprendre l'absence d'échange avec P1/2, une expérience DQ-SQ en utilisant une séquence POST-C7 [9] a été menée sur la

composition $y = 0.04$ (figure 17A). Le spectre 2D présente un pic croisé correspondant à une corrélation entre la résonance SQ à 4.6 ppm du site P3 et sa propre résonance DQ à -9.2 ppm. La présence de pic croisé met en évidence l'existence d'un échange chimique entre sites P3 relativement proches. Aucun pic entre P3 et P1/2, ou entre P1/2 et P1/2 n'est observé.

Dans une phase $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$, la distance moyenne entre deux sites Mo voisins occupés par un atome de phosphore est d'environ 4.5 Å. Ceci engendre un couplage dipolaire de 200 Hz juste suffisant pour un transfert en utilisant une séquence d'impulsions adéquates. Dans la phase LAMOX, les atomes de phosphore occupant les sites P1/2 doivent être encore plus éloignés les uns des autres car leur couplage dipolaire est trop faible pour exciter les cohérences DQ.

La figure 17B représente l'intensité du pic hors de la diagonale en fonction de y (il devrait donc être corrélé au comportement du signal P3 dans la figure 14B). Après une acquisition suffisamment longue, un signal DQ-SQ significatif est observé pour $y = 0.03$, et légèrement plus intense que le fond continu pour $y = 0.02$. Afin de résoudre la contradiction apparente avec les résultats de diffraction et d'étudier le signal P3 plus en détail, nous avons mesuré les temps de relaxation longitudinale du signal P3 pour $y = 0.04$ et pour LaPO_4 . La séparation avec les autres signaux a été réalisée par un filtre-DQ. Comme le montre la figure 17C, la relaxation du signal P3 en $y = 0.04$ est nettement plus rapide que celle de LaPO_4 . Les temps sont $T_1 = 78$ s pour $y = 0.04$ et 186 s pour LaPO_4 .

III-5- Excitation de cohérences multiples quantiques ^{31}P

Dans le cas d'une répartition homogène de P, il existe une certaine probabilité que deux atomes de phosphore remplacent deux Mo sur des sites voisins. Toutefois, dans ce cas, un pic hors de la diagonale sur le spectre 2D DQ-SQ entre sites P1/2 aurait dû être observée. Nous avons essayé d'exciter des cohérences multiple quantum d'ordre supérieur. Ces expériences de spin-counting réalisées à l'aide d'une séquence BABA [10-11] montrent que des cohérences d'ordre 5 peuvent être excitées.

Dans le cas du composé $y=0.04$, uniquement des cohérences d'ordre 1, 2 et 3 du signal P3 peuvent être excitées avec une intensité significative tandis que les cohérences correspondantes au signal P1/2 sont absentes. Cette observation indique qu'au moins trois sites Mo voisins sont occupés par des atomes de phosphore formant ainsi un cluster dans le composé $y=0.04$.

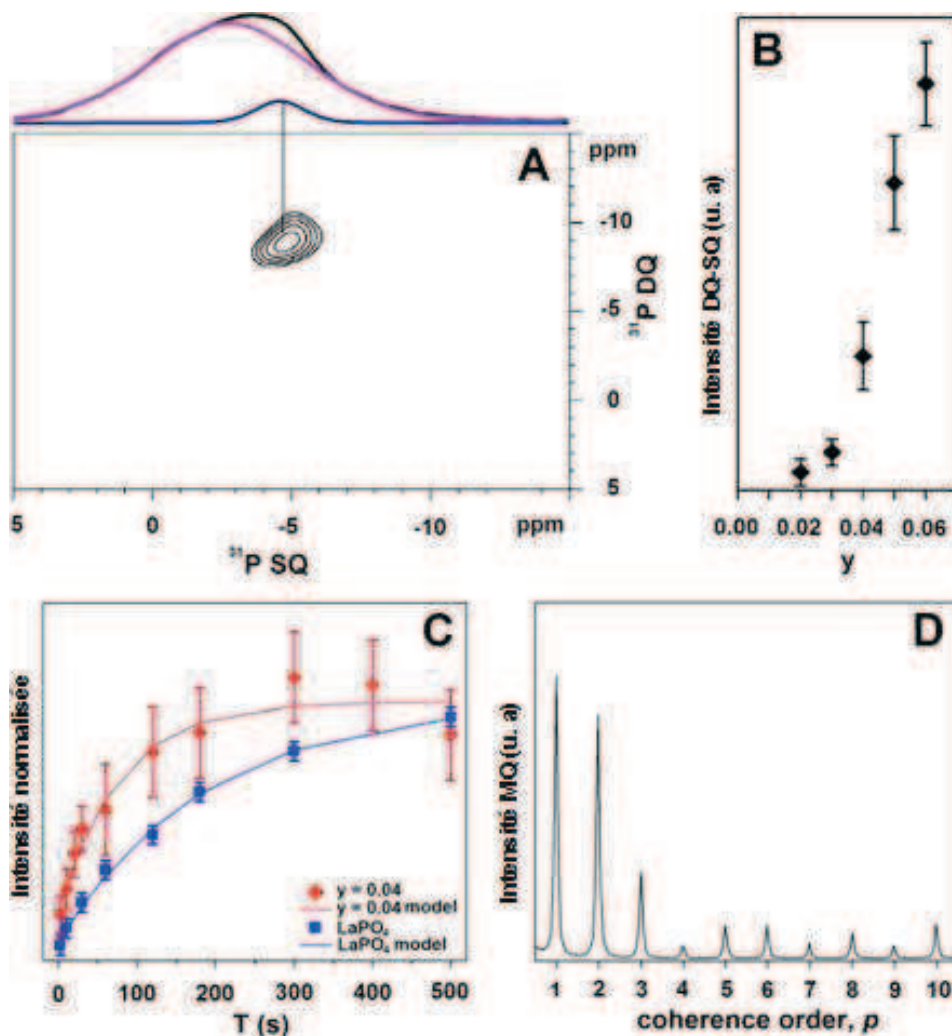


Figure 17 : (A) Spectre MAS DQ-SQ du ^{31}P de $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ avec $y = 0.04$. Le signal 1D supérieure (noir) avec déconvolution (violet, bleu)
 (B) Intensité du pic DQ-SQ ($2P_3 \times P_3$) en fonction de y .
 (C) signal filtré DQ-P3 de $y = 0.04$ et de LaPO_4 . Temps de relaxation, pour $y = 0.04$: $T_1 = 78 \pm 20$ s; pour LaPO_4 : $T_1 = 186 \pm 10$ s.
 (D) Diagramme d'excitation quantique multiple (spin counting).

Les résultats des différentes expériences RMN du ^{31}P , en particulier l'excitation quantique multiple de P3 et l'absence d'échange chimique entre P3 et P1/2 indiquent que P3 est de nature différente. Les deux types de phosphore P1 et P2 sont répartis aléatoirement sur les différents sites Mo. À des concentrations en phosphore $y \geq 0.03$ (phase β), les pics associés à P1 et P2 peuvent être décrits par un modèle à un seul site, tandis que pour les

concentrations inférieures (phase α), un modèle à deux sites est nécessaire. Les largeurs et les chevauchements de pics et le faible rapport signal / bruit, ne permettent pas une interprétation en termes de deux sites de phosphore d'environnements distincts. En revanche, un modèle de deux pics est suffisant pour décrire une multitude potentielle de sites, pour lesquels des informations plus détaillées ne pourraient être obtenues.

En fait, les atomes de Mo dans la phase α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ occupent 48 sites distincts répartis en trois groupes correspondants aux trois types de coordinence 4, 5 et 6. Dans la forme β les atomes de Mo occupent un seul site cristallographique dont la coordinence fluctue avec le désordre anionique. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ se caractérise par le passage d'un ordre statique des atomes d'oxygène à un désordre dynamique autour de l'atome de molybdène ; ceci expliquerait la transition vers un seul site RMN ^{31}P pour $y \geq 0.03$. Dans des conditions normales (de pression), le phosphore dans les phosphates de terre rare est entouré de quatre atomes d'oxygène en raison de sa petite taille. D'autre part on peut faire valoir que, dans les composés LAMOX, la structure et les distances métal-oxygène sont gouvernées par le Mo en raison de la faible concentration en phosphore, ce dernier adoptant ainsi la coordinence du molybdène qu'il remplace. Le déplacement chimique du phosphore dans les composés LAMOX substitués au phosphore présente une faible dispersion par rapport à la gamme de déplacement chimique de ^{31}P . Cela indique plutôt que le phosphore adopte une coordinence 4 quelle que soit la teneur y . A titre de comparaison, l'étude RMN du ^{89}Y (dans YSZ) montre un décalage significatif de déplacement chimique des pics associés aux coordinences 8 vers des coordinences 7 puis 6 uniquement pour des concentrations en Y_2O_3 élevées, au-delà toutefois de 20% (coordinence 7) et 40% (coordinence 6) de concentration [12]. La possibilité d'exciter les cohérences quantiques multiples de P3 et l'absence d'échange entre les pics P3 et P1/2 indiquent la formation de clusters dans lesquels le molybdène est substitué par le phosphore. Le signal P3 est similaire à celui de phosphore dans LaPO_4 . Les données de RMN pourraient donc à elles seules être interprétées en termes de précipitation des grains de LaPO_4 . Cependant, le début de la précipitation a été estimée pour des teneurs nominales à $y \geq 0,048$ par diffraction des rayons X, tandis qu'elle est observée pour $y = 0.03$ ou même 0.02 par RMN (figure 17B).

Si l'on considère que le phosphore P3 dans l'échantillon LAMOX a un environnement chimique similaire au phosphore de la monazite LaPO_4 , la relaxation longitudinale devrait être comparable. La différence de comportement de la relaxation longitudinale indique que le regroupement des atomes P n'a pas le caractère tridimensionnel rencontré dans LaPO_4 .

Dans le premier article sur le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [13], une comparaison avait été faite

entre l'arrangement cationique dans la structure $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et celui rencontré dans la structure monazite LaPO_4 . Chaque arrangement pouvant être considéré comme résultant d'un micro-maillage périodique de l'autre. On peut donc considérer que, si les cations P ont tendance à se regrouper dans une structure de type LAMOX, ils occuperont préférentiellement le plan de micro-maillage dont l'arrangement correspond à celui rencontré dans la phase LaPO_4 (figure 18). Ce type de regroupement a un caractère 2D. Pour un taux de substitution supérieur à 2% en moles (à savoir 1.9% de P en mole distribués de façon aléatoire dans les grains LAMOX et 0.1% de P en mole présents dans des plans de micro-maillage), le regroupement perd son caractère 2D, et conduit à la formation de grains de LaPO_4 détectable par diffraction des rayons X. Les images obtenues par MET (Microscope JEOL 2010) de l'échantillon $y = 0.05$, montrent que les grains sont formés de domaines dont la taille varie de 5 à 100 nm. Les domaines, bien cristallisés, sont légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. La formation de domaines, non observée dans toutes les autres phases LAMOX de symétrie cubique, pourrait être liée aux distorsions inhérentes à la formation des plans de types LaPO_4 .

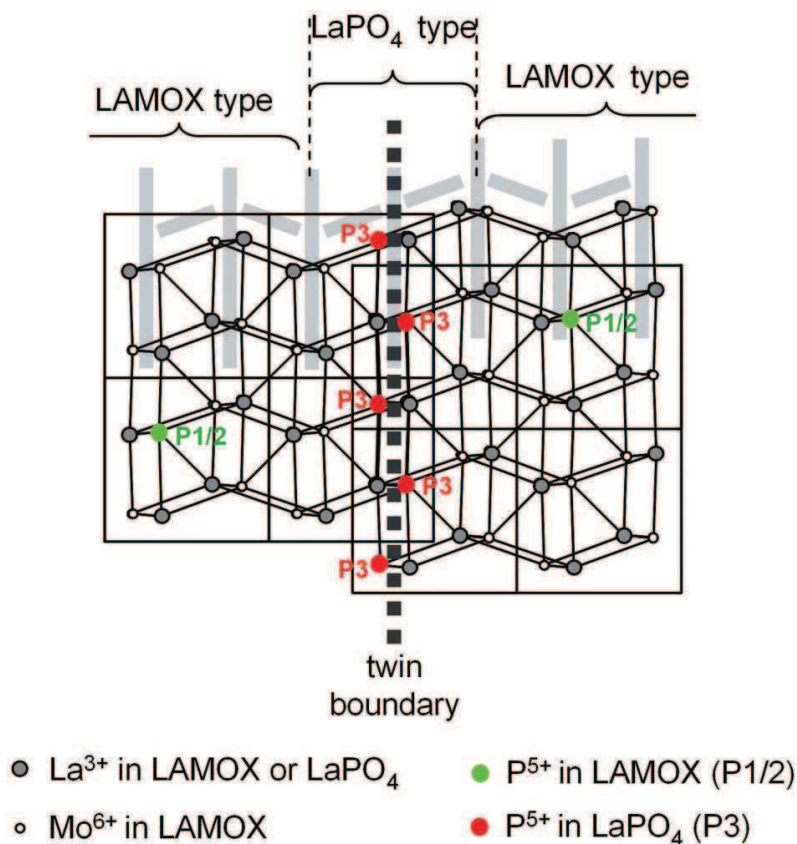


Figure 18: Modèle hypothétique de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{LaPO}_4/\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ conforme à la fois aux données de RMN et aux résultats de diffraction des rayons X.

IV- Etude des propriétés électriques

Nous avons effectué des mesures de spectroscopie d'impédance sur des pastilles issues du frittage à des températures de frittage retenues (Tableau 2) des poudres broyées. Les pastilles (≈ 4.6 à 5.1 mm de diamètre et de ≈ 2.6 à 3.1 mm d'épaisseur) ont été obtenues avec une densité relative (par rapport à la valeur théorique absolue calculée à partir des données de diffraction des rayons X) d'environ 97(1) à 98(1) %.

Les spectres d'impédance ont été modélisés en utilisant une combinaison de trois éléments en série R // CPE (où R est une résistance pure et CPE est une pseudo-capacité) du logiciel Z-view 3.0a [14]. Les résultats de l'évolution thermique de la conductance électrique sont présentés à la figure 19.

Les courbes de conduction des composés $y = 0.01$ et 0.02 ne présentent pas de variation brutale de conductivité à la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ détectée par ATD et diffraction des rayons X. L'évolution thermique de la conductance est d'allure similaire à celle d'un composé de symétrie cubique de la famille LAMOX. Cette allure se caractérise par un écart à la loi d'Arrhénius au-delà de 400°C ($1000/T < 1.5 \text{ K}^{-1}$). Ceci suggère que les pastilles de compositions $y = 0.01$ et 0.02 sont de symétrie cubique dans tout le domaine thermique exploré cette stabilisation de la forme β par la pression existant au sein d'une pastille frittée à déjà été mise en évidence pour plusieurs membres de la famille LAMOX : $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_9$ [15] et $\text{La}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Mo}_2\text{O}_{8.96}$ [16].

Malgré l'introduction de lacunes, la conductivité des composés $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ reste inférieure à haute température à celle mesurée pour le composé parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ au dessus de la transition α/β .

Dans cette série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$, l'évolution de la conductance à une température donnée est très erratique en fonction de la teneur y . D'autre part, deux mesures réalisées dans les mêmes conditions sur deux pastilles de même composition $y = 0.04$ conduisent à deux évolutions thermiques de la conductance très différentes (figure 20).

Il est important de rappeler que l'existence de clusters de phosphore, ayant un arrangement comparable à celui rencontré dans LaPO_4 , a été mise en évidence par RMN du phosphore ^{31}P . La monazite LaPO_4 n'étant pas conductrice par ions oxyde, il est naturel de penser que la présence de ces clusters au sein des pastilles est susceptible d'entraver// perturber la migration des ions oxyde même si leur proportion est faible (étude RMN).

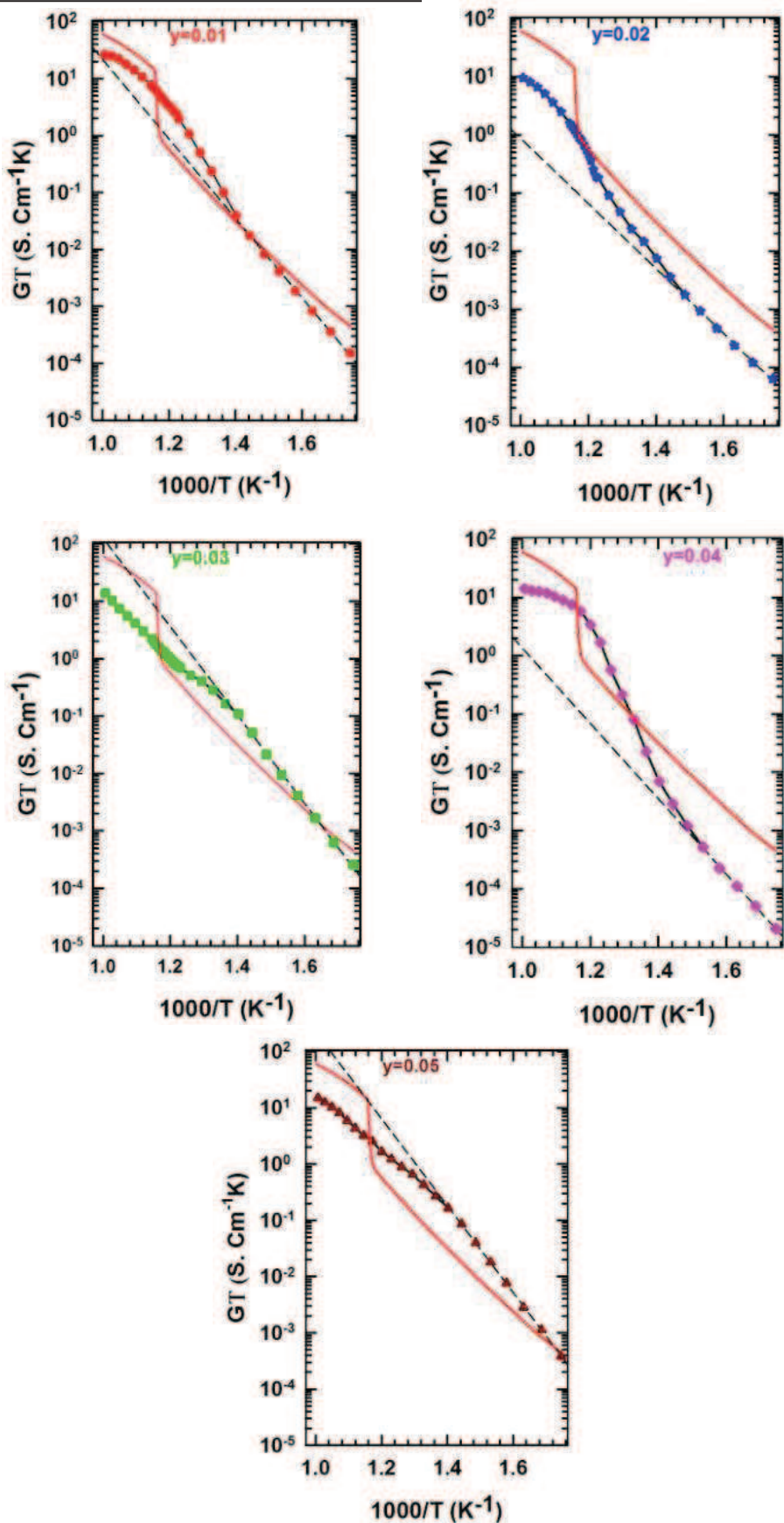


Figure 19: Evolution thermique de la conductance électrique mesurée sous air sur la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$. La courbe de conduction de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (ligne rouge) a été ajoutée pour comparaison.

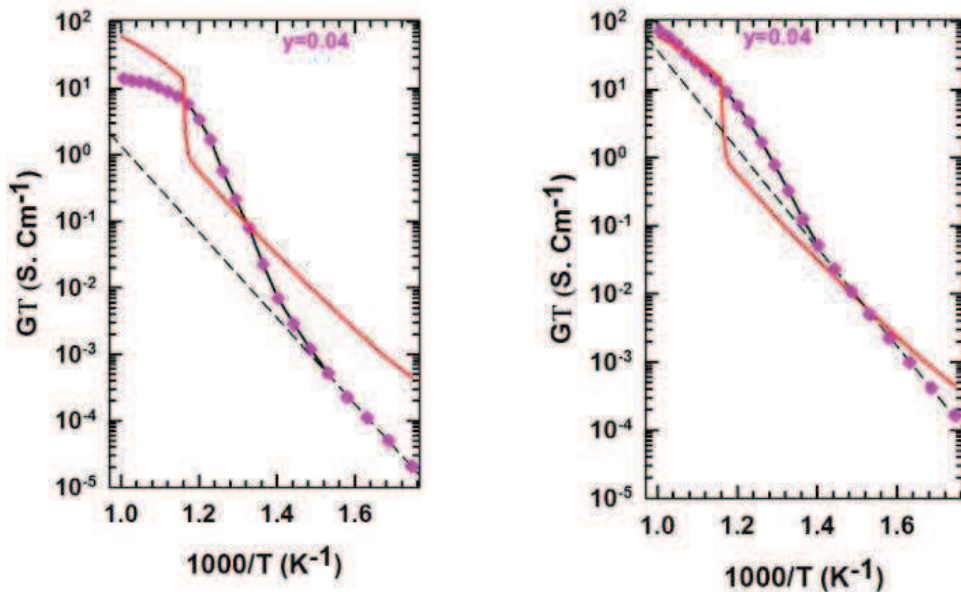


Figure 20: Evolution thermique de la conductance sur deux compositions $y=0.04$ réalisées dans les mêmes conditions montrant la non reproductibilité des résultats.

V- Conclusion

La synthèse par réaction dans l'état solide a été utilisée pour préparer pour la première fois des nouveaux membres de la famille LAMOX, pour lesquels le molybdène hexavalent est partiellement substitué par le phosphore pentavalent $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$.

Des phases pures au regard de la diffraction ont été obtenues pour des teneurs en phosphore inférieures à 2.5 mol% ($y = 0.05$). Au-delà de cette teneur, une phase LaPO_4 de structure monazite apparaît.

Les compositions $y = 0.01$ et $y = 0.02$ cristallisent dans la forme monoclinique α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ tandis qu'une stabilisation de la forme cubique β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est observée pour des teneurs y supérieures à $y = 0.03$. Ceci a été confirmé par thermodiffraction des rayons X et analyse thermique différentielle : seules les compositions $y = 0.01$ et 0.02 présentent une transition α/β accompagnée d'une variation brutale de volume de maille, dont l'amplitude est comparable à celle observée pour le composé parent α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Pour les teneurs en phosphore $y \geq 0.03$, il a été montré que la substitution tend à diminuer progressivement l'expansion thermique de la structure β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ au-delà de 400°C à mesure que la teneur y augmente. Toutefois, cette diminution est plus faible en amplitude que celle observée pour les composés $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ en raison probablement de la plus faible teneur en substituant dans la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$.

L'étude par spectroscopie RMN du lanthane ^{139}La a montré que la stabilisation de la forme β pour des teneurs $y \geq 0.03$ s'accompagnait d'une augmentation du couplage quadripolaire moyen du lanthane. La spectroscopie RMN du phosphore ^{31}P a quand à elle permis de déterminer la limite réelle de la solution solide, celle-ci étant inférieure à $y = 0.05$, limite déterminée par diffraction des rayons X. Cette étude a également mis en évidence l'existence en faible quantité de clusters d'atomes de phosphore pour les compositions $y = 0.03$ et $y = 0.04$ avec un arrangement cationique de LaPO_4 pouvant être considéré comme résultant d'un micromaclage de celui rencontré dans la structure β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Nous en avons déduit que ces clusters possédaient un caractère bidimensionnel.

Pour les teneurs $y \geq 0.04$, ces clusters perdent leur caractère 2D engendrant ainsi la précipitation de grains de LaPO_4 , dont nous avons pu détecter par diffraction des rayons X la présence uniquement pour les teneurs $y \geq 0.06$.

Références

- [1]: A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Mater. Res. Bull. 23, 447–452, **1988**.
- [2]: J. Rodriguez Carvajal, Physica B 192, 55–69, **1993**.
- [3]: PDF- 4 + **2009**; The International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Boulevard, Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [4]: G. Corbel, S. Mestiri, P. Lacorre, Solid State Sci. 7, 1216–1224, **2005**.
- [5]: B. Pahari, N. Mhadhbi, G. Corbel, P. Lacorre and J. Dittmer, Dalton Trans., 41, 5696-5703, **2012**.
- [6]: F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux and P. Lacorre, Chem. Mater., 12, 2575, **2000**.
- [7]: I. R. Evans, J. A. K. Howard and J. S. O. Evans, Chem. Mater., 17, 4074, **2005**.
- [8]: G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. M. D. Coey, J. P. Rebouillat and A. Liénard, Phys. Rev. B, 23, 2513, **1981**.
- [9]: M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Edén, M. H. Levitt and N. C. Nielsen, J. Chem. Phys., , 108, 2686, **1998**.
- [10]: M. Munowitz and A. Pines, Science, 1986, 233, 525; C. E. Hughes, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., 45, 301-313, **2004**.
- [11]: M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner and H. W. Spiess, J. Magn. Reson., Ser. A, 122, 214-221, **1996**.
- [12]: K. Kawara, H. Maekawa, T. Nemoto and T. Yamamura, Solid State Ionics, 177, 1687, **2006**.
- [13]: P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux and Y. Laligant, Nature, 404, 856, **2000**.
- [14]: D. Johnson, Scribner Associates Inc, Southern Pines NC, USA.
- [15]: G. Corbel, E. Chevereau, S. Kodjikian, P. Lacorre, Inorg. Chem. 46, 6395–6404, **2007**.
- [16]: A. Selmi, G. Corbel, P. Lacorre, Solid State Ionics 177, 3051–3055, **2006**.

Chapitre IV

Etude par spectrométrie Raman des matériaux de type LAMOX

Il ressort de l'ensemble des travaux menés sur les LAMOX que ces composés présentent de multiples singularités :

- transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ (liée à la mise en ordre des oxygènes/lacunes) provoquant doublement, triplement et quadruplement des paramètres de maille cubique selon les directions [100], [010] et [001] ;
- gel de la phase β par substitution de Mo ou La par divers cations, et ce à faibles taux ;
- existence de séquences de transitions inusuelles ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$) ;
- changement du régime de conduction en fonction de la température et des substituants.

Toutes ces particularités sont liées à des propriétés dynamiques de l'arrangement atomique. Nous présentons dans ce chapitre les résultats des études de ces propriétés à travers des mesures par spectrométrie Raman effectuées sur les LAMOX eux-mêmes, et sur les composés apparentés issus de substitutions par du soufre et du phosphore. Ce travail s'appuie en grande partie sur des travaux antérieurs effectués par S. Troptard [1] (travaux expérimentaux) et J. Wojcik [2] (études par théorie de groupes et calculs *ab-initio*). L'ensemble nous a permis de mettre en évidence des signatures spécifiques des phases cubique et monoclinique des LAMOX malgré la complexité due, d'une part au désordre structural en phase β , et d'autre part au très grand volume de maille en phase α . Les spectres ont pu être interprétés et exploités sur la base :

- de comparaisons à ceux de composés modèles parents (SrMoO_4 et $\beta\text{-SnWO}_4$) ;
- de calculs *ab initio* des spectres de vibration de polyèdres constitutifs (ions MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}) et du système archétype modèle (sans désordre) $\beta\text{-SnWO}_4$ présentant une filiation structurale avec $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, via une structure moyenne ordonnée « virtuelle » $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$ (soit $\beta\text{-LaMoO}_4$) dans laquelle les deux sites de la paire libre de l'étain (lacunes) resteraient inoccupés.

Les spectres expérimentaux ont aussi permis d'identifier des signaux pouvant être liés aux arrangements spécifiques en lien avec la mobilité anionique.

I- Technique expérimentale

I-1- Principe de la spectrométrie Raman

La diffusion Raman est un phénomène de diffusion de la lumière par un échantillon avec changement de longueur d'onde. L'interaction entre l'onde incidente et les vibrations thermiques des atomes de l'échantillon amène en effet à une diffusion avec changement de direction et de nouvelles pulsations : il s'agit donc d'une diffusion inélastique. Les énergies de vibration des liaisons atomiques de tout solide, liquide ou gaz donnent ainsi une réponse en

différence de fréquence par rapport à l'excitatrice (généralement donnée par le nombre d'onde exprimé en cm^{-1}).

La source monochromatique utilisée pour illuminer l'échantillon est un laser. Les photons qui composent cette lumière interagissent avec l'échantillon et sont majoritairement diffusés élastiquement, c'est-à-dire sans modification de leur longueur d'onde. Une infime partie d'entre eux (approximativement un pour dix millions) va interagir avec les modes de vibration et créer de la diffusion inélastique de deux types : le photon incident cède une partie de son énergie et crée un quantum de vibration (phonon dans un solide cristallisé) ou bien absorbe l'énergie d'un quantum de vibration déjà existant dans le matériau. Dans le premier cas le photon diffusé aura une énergie inférieure à celle du photon incident et on parle alors de diffusion Raman Stokes ; dans le second cas il aura une énergie supérieure et on parle de diffusion Raman anti-Stokes. La Figure 1 illustre le principe du processus de diffusion Raman en description quantique. Les mesures Raman portent généralement sur la partie Stokes car les signaux sont plus intenses puisque les photons correspondants proviennent de niveaux d'énergie vibrationnels inférieurs, donc plus peuplés thermiquement.

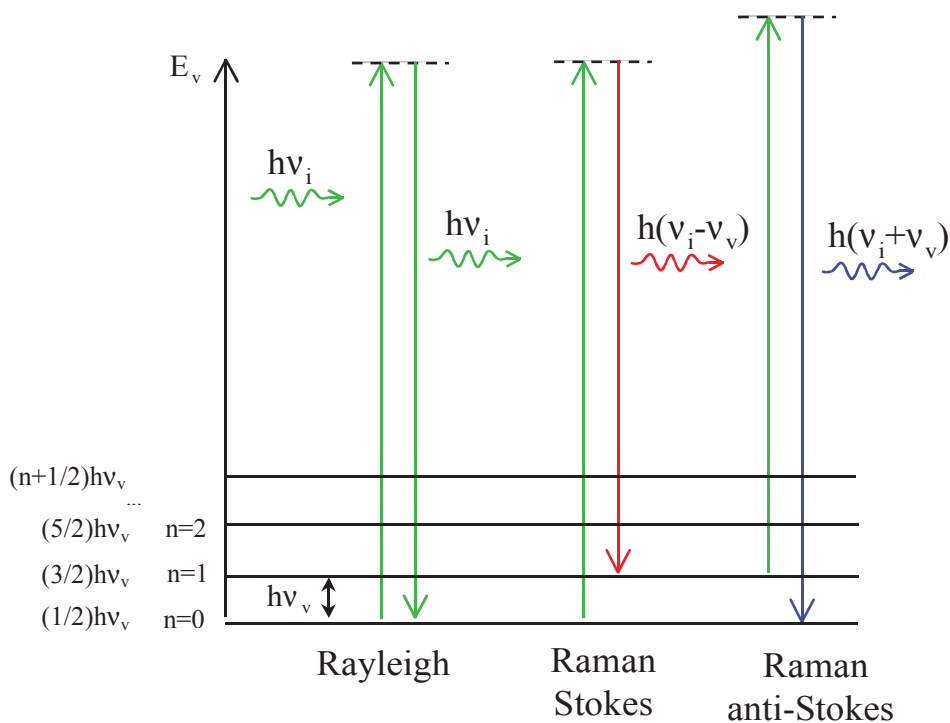


Figure 1 : description schématique des processus quantiques de diffusion Rayleigh et Raman (E_v représentent les niveaux d'énergie vibrationnels du système, ν_i la fréquence de la radiation excitatrice, ν_v la fréquence de la vibration atomique, n les nombres quantiques vibrationnels, et h la constante de Planck).

I-2- Appareillage / Conditions expérimentales

La technique utilisée consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique (source laser à Argon-Krypton ionisés pour nos mesures) sur l'échantillon à étudier, et à analyser la lumière diffusée en rétrodiffusion (dans le cas de nos mesures). Des radiations de diverses longueurs d'ondes peuvent être utilisées pour une telle excitation (une dizaine dont les longueurs d'ondes vont de 454 nm à 647 nm, et notamment celle de 514 nm choisie chaque fois que possible car elle peut être obtenue avec une plus grande puissance). Des filtres (monochromateur et filtres interférentiels) sont aussi introduits sur le faisceau incident excitateur afin d'éliminer les « raies plasma » c'est-à-dire l'ensemble des radiations émises mais non sélectionnées pour l'amplification laser.

Le spectromètre Raman utilisé (Horiba Jobin-Yvon T64000) est composé d'un spectrographe utilisant un réseau, soit à 600 tr/mm, soit à 1800 tr/mm (qui offre une plus haute résolution spectrale) ; le détecteur est de type CCD refroidi à -133°C (par azote liquide) pour réduire le bruit de fond d'origine thermique.

L'appareil permet de faire les analyses spectrales, soit en simple monochromateur en utilisant un filtre « edge » pour rejeter la radiation Rayleigh, très intense, avant l'entrée du signal diffusé dans le spectrographe, soit en triple monochromateur en utilisant un monochromateur à deux réseaux (montage soustractif) pour sélectionner une bande spectrale sans la raie Rayleigh avant l'entrée du signal dans le spectrographe. La première configuration donne des signaux plus intenses mais ne permet pas d'analyser les gammes spectrales situées au dessous de 120 cm^{-1} environ. Avec la seconde configuration, il est possible d'obtenir des spectres à partir de quelques cm^{-1} de la radiation Rayleigh.

Les mesures ont été réalisées sous microscope, typiquement avec un objectif X50 LF.

Pour les mesures en fonction de la température, nous avons utilisé :

- une platine chauffante pour microscope (LINKAM TS 1500) capable d'atteindre 1000°C avec une régulation de température au dixième de degré ;
- une platine refroidissante (LINKAM FDCS 96) par circulation d'azote liquide (donc pour des températures pouvant descendre jusqu'à 77 K).



Figure 2 : platine chauffante

II- Prédiction théorique des spectres de vibration

Dans les cristaux ordonnés, d'après le groupe d'espace, on peut prédire par théorie des groupes le nombre et la symétrie des modes de vibration ν_n avec leur degré de dégénérescence. Lorsque la symétrie est élevée, comme en symétrie cubique, la dégénérescence peut aller jusqu'à trois. Si on dispose d'un monocristal, il est possible de caractériser chacune des raies Raman en fonction des directions de propagations et de polarisations de la lumière incidente et de la lumière diffusée par rapport aux axes cristallographiques, et ainsi d'identifier la symétrie des modes de vibrations correspondants. En outre, lorsqu'à l'issue d'une transition de phase la symétrie d'un cristal diminue, il peut y avoir des levées de dégénérescences, et on s'attend alors à observer des dédoublements de raies. On peut de ce fait observer des massifs composés de plusieurs pics ayant une origine commune.

Dans le cas des LAMOX cette approche n'a pas pu être utilisée de façon standard car :

- pour ce qui concerne la phase cubique β , la structure est désordonnée ;
- pour ce qui concerne la phase ordonnée α , nous ne disposons pas de monocristal.

L'interprétation des spectres a alors d'abord été menée qualitativement, en premier lieu sur la phase cubique, par comparaison avec des composés cristallisés ordonnés présentant soit une structure apparentée (β -SnWO₄), soit des composés comportant le même ion moléculaire (MoO₄²⁻). Cette approche s'appuie aussi sur des techniques de théorie des groupes (méthode du site). L'analyse des spectres de la phase monoclinique a été effectuée aussi par comparaison aux spectres de la phase cubique.

III- Caractérisation Raman des phases α et β de La₂Mo₂O₉ pures et stabilisées

III-1- α -La₂Mo₂O₉ pur à température ambiante

III-1-1- Choix de la radiation excitatrice

Les composés comportant des lanthanides risquant de contenir des terres rares en impureté, nous avons effectué une étude préalable de α -La₂Mo₂O₉ en utilisant différentes radiations excitatrices afin d'identifier la présence éventuelle de signaux parasites de luminescence dont l'intensité et la position spectrale dépendent de la radiation excitatrice, contrairement aux signaux Raman. Or, comme le montre la figure 3, les spectres collectés en excitant à 458 nm, 514 nm et 647 nm sont strictement identiques sur toute la gamme spectrale où sont attendus les signaux Raman de ces composés (<1000 cm⁻¹). Ils correspondent donc exclusivement à des signaux Raman.

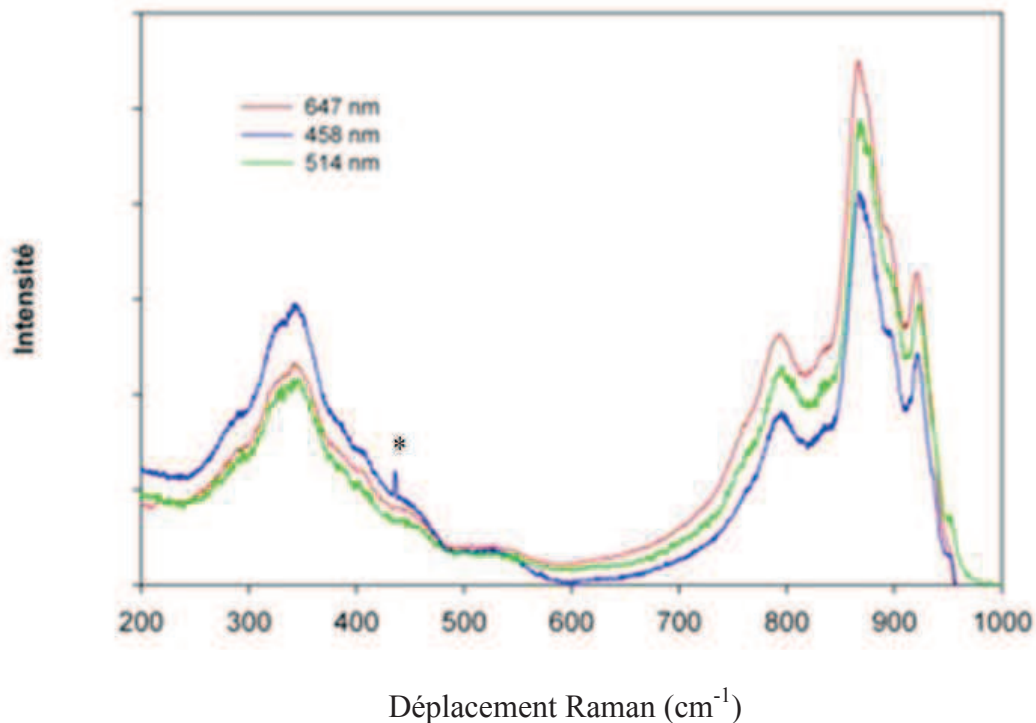


Figure 3 : spectres Raman de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à température ambiante (sur la gamme spectrale 200-1000 cm^{-1}) collectés en utilisant trois excitatrices différentes : 458 nm, 514 nm et 647 nm (d'après [1]). Le pic marqué par * est un artéfact instrumental.

Pour la suite de l'étude, nous avons conservé une longueur d'onde de 514 nm qui donne le meilleur compromis entre résolution spectrale (qui augmente lorsque la longueur d'onde excitatrice augmente) et intensité (qui diminue lorsque la longueur d'onde augmente).

III-1-2- Etude de l'effet de puissance

Nous avons par ailleurs montré que les échantillons ne subissaient aucune dégradation par le faisceau exciteur puisque les spectres Raman restaient strictement identiques dans la gamme 5 mW à 320 mW (Figure 4 pour la gamme spectrale 600-1000 cm^{-1}). Pour toutes nos mesures ultérieures, la puissance de laser a été choisie au voisinage de la moitié de la puissance maximale testée, c'est-à-dire typiquement entre 150 à 200 mW.

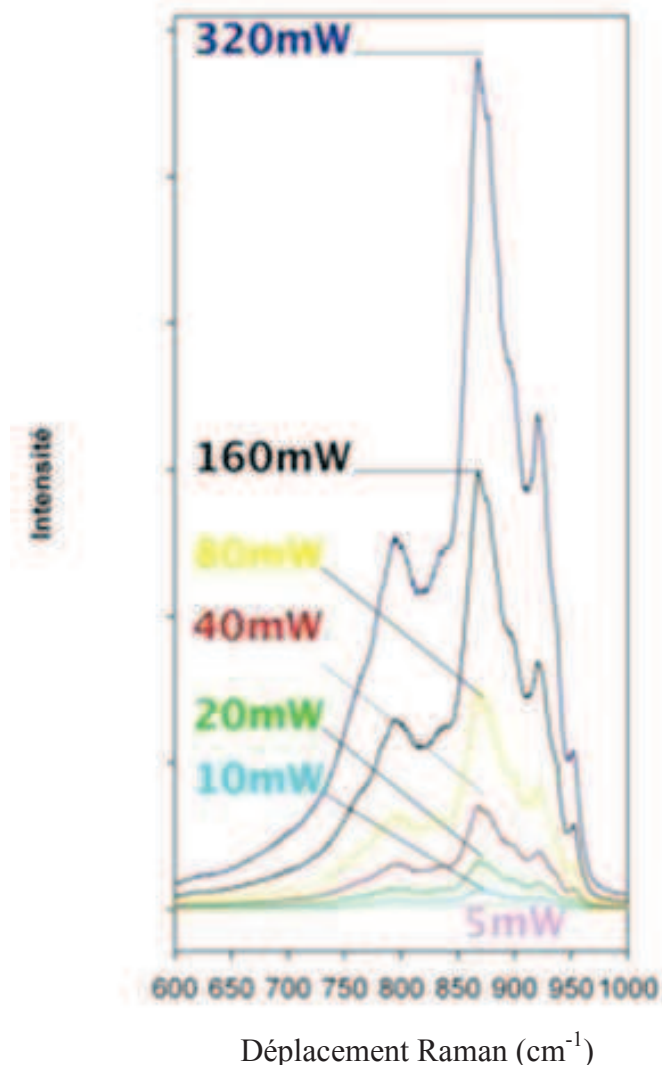


Figure 4 : spectres Raman de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (dans la gamme spectrale 600-1000 cm^{-1}) à température ambiante excités à 514 nm avec diverses puissances (mesures sous microscope, objectif x50 LF) (d'après [1]).

III-1-3- Caractéristiques du spectre Raman de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

L'ensemble du spectre Raman de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (monoclinique) enregistré à température ambiante est présenté Figure 5. Il est composé de trois bandes principales centrées sur 80, 350 et 870 cm^{-1} présentant elles-mêmes des structures fines. L'origine de ces structures sera discutée ultérieurement.

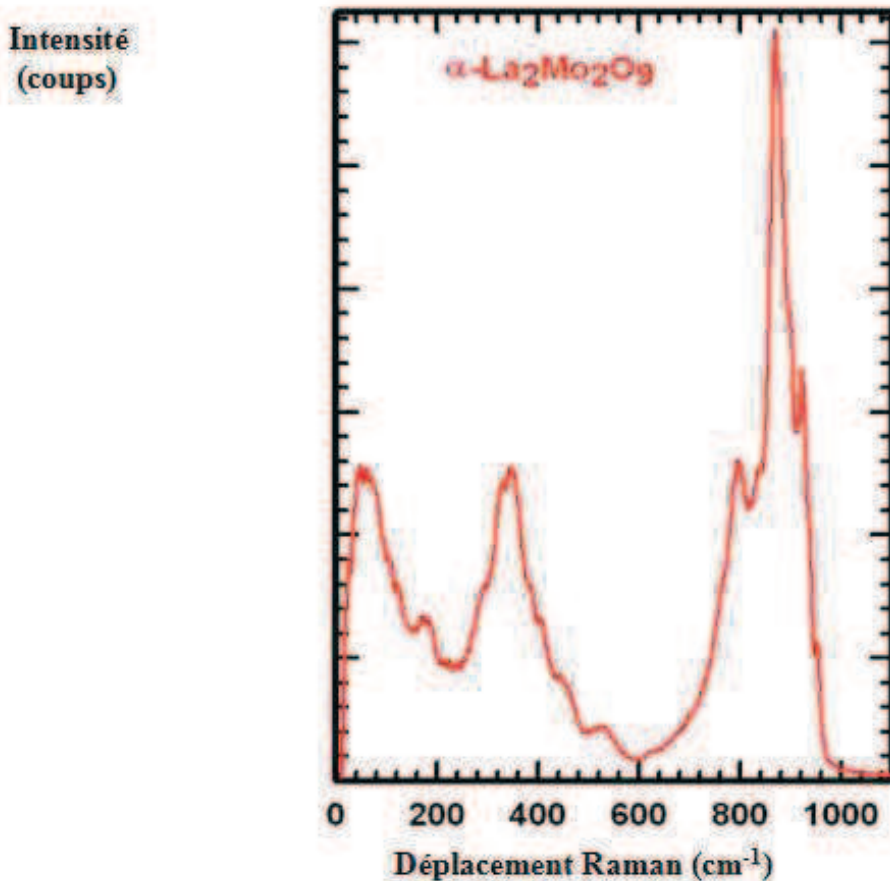


Figure 5 : spectre Raman de α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à température ambiante (d'après [1]).

III-2- β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

La phase β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est stable à haute température (au-dessus de 580°C) et elle peut aussi être stabilisée à température ambiante par diverses substitutions. L'étude des spectres Raman a donc été effectuée sur ces deux types de systèmes.

III-2-1- β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur dans la phase stable (à haute température)

Nous avons utilisé une platine de microscope chauffante pour obtenir les spectres Raman de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur à diverses températures comprises entre 25°C à 900°C (les variations de température ont suivi une rampe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ avec un temps de stabilisation d'une dizaine de minutes sur les paliers avant de procéder à l'acquisition). Les spectres sont présentés à la figure 6a. La transition de phase à 580°C est plus particulièrement caractérisée par un changement important du profil de la bande principale centrée vers 840 cm^{-1} qui devient essentiellement constituée de deux pics avec un épaulement vers les basses fréquences. Pour toutes les températures au dessus de 600°C , le spectre conserve qualitativement le même profil.

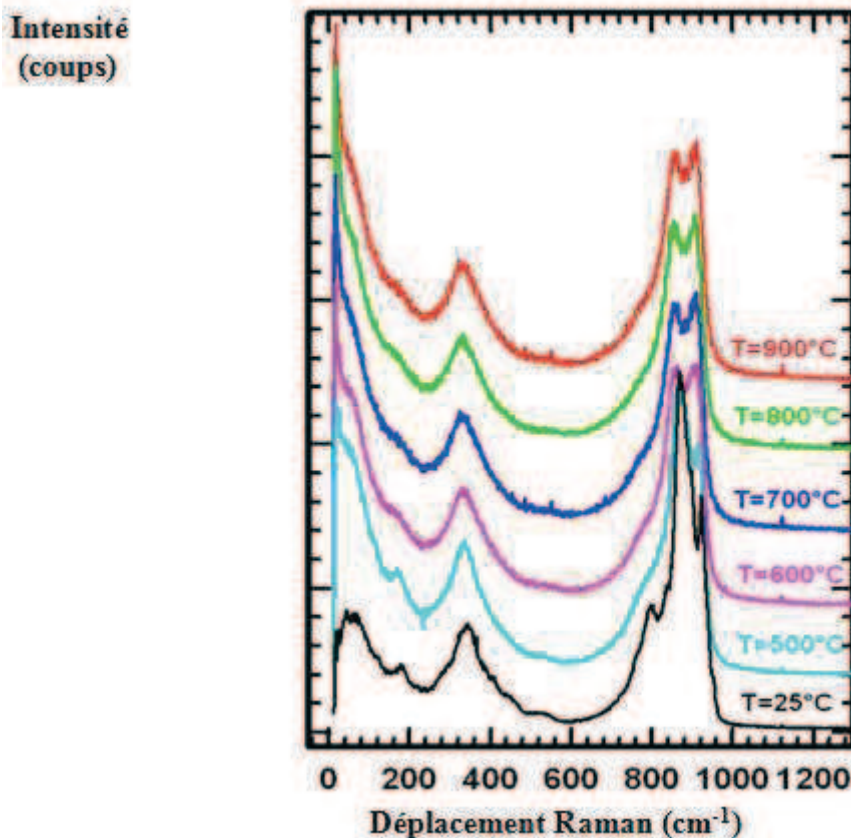


Figure 6a : spectres Raman du $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur en fonction de la température, au-dessous et au-dessus de la température de transition (580°C), d'après [1].

On note aussi que l'augmentation de la température provoque une augmentation de l'intensité du signal à très basse fréquence (en plus du léger décalage global des raies vers les basses fréquences, phénomène existant dans tout matériau en raison de l'augmentation de l'anharmonicité).

III-2-2- β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ stabilisé à température ambiante

Les phases LAMOX cubiques stabilisées à température ambiante par des substitutions avaient déjà fait l'objet de travaux antérieurs (figure 6b). Il apparaît que les profils des bandes sont qualitativement très semblables à ceux que nous avons obtenus dans la phase cubique du composé pur à haute température. Ainsi, ces spectres sont spécifiques de la phase cubique, quel que soit le mode de stabilisation, et il sont très différents de ceux de la phase α monoclinique.

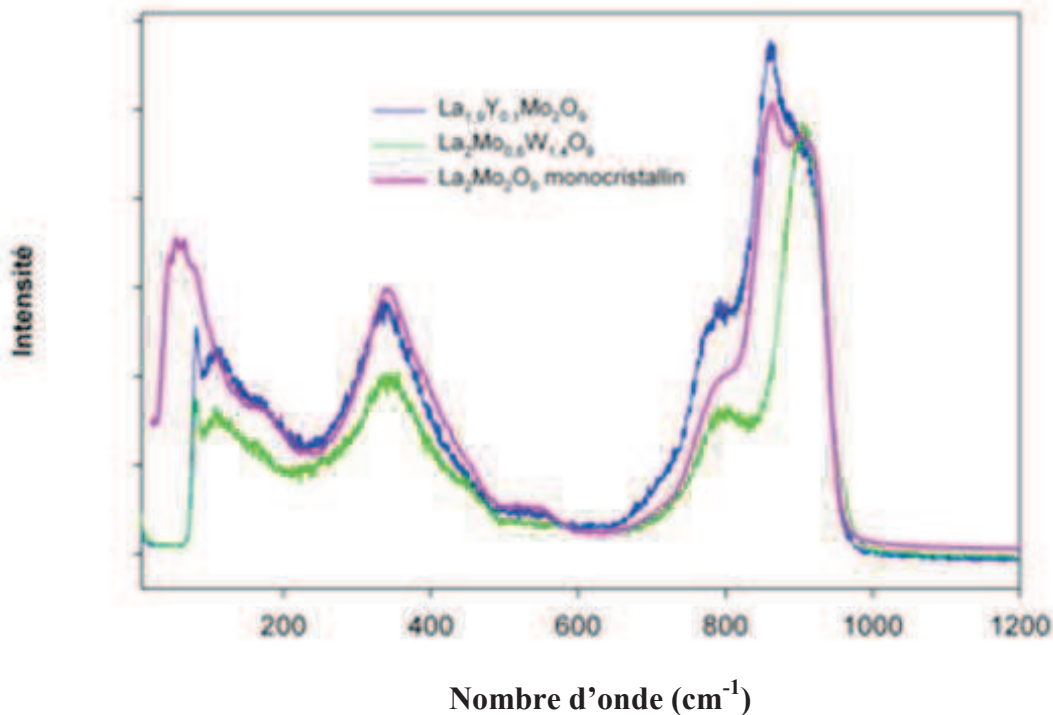


Figure 6b : spectres Raman à température ambiante de la phase β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ([d'après [1]]) stabilisée par substitution du lanthane (par l'yttrium), du molybdène (par le tungstène), et pour le composé pur monocristallin. Ce dernier a été élaboré selon un procédé décrit dans l'article de V.I. Voronkova, V.K. Yanovskii and E.P. Kharitonova, Crystallography Report, vol 50(5), 874-876 (2005) (monocristal gracieusement prêté par cette équipe).

IV- Interprétation des spectres Raman de β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et des composés apparentés

IV-1- Etude comparative des composés parents

Le spectre Raman de β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente principalement trois larges bandes centrées sur 80 cm^{-1} , 350 cm^{-1} et 870 cm^{-1} . La structure de la forme β à haute température étant désordonnée, il n'est pas possible de prédire exactement le spectre Raman par les techniques standards de théorie du groupe. Une alternative consiste à effectuer une comparaison avec des composés semblables à certains égards à β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Dans ce cadre, deux composés ont été considérés : β - SnWO_4 (élaboré par F. Goutenoire) et SrMoO_4 (que nous avons élaboré). Le premier, totalement ordonné, présentant une filiation structurale avec β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ via une structure moyenne ordonnée « virtuelle » β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$ (soit β - LaMoO_4) dans laquelle les deux sites de la paire libre de l'étain (lacunes) resteraient inoccupés ; l'oxygène O2 occupe alors son site avec un taux de 100% comme dans β - SnWO_4 au lieu des sites O2 et O3 avec des

taux d'occupation de 78% et 38% dans $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Le second composé contient quant à lui le même ion tétraédrique isolé MoO_4^{2-} . Les spectres des trois composés, présentés figures 7, montrent bien une grande parenté. On voit aussi la très grande largeur des signaux Raman de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, caractéristique attribuable au désordre structural qui entraîne une grande distribution des interactions atomiques.

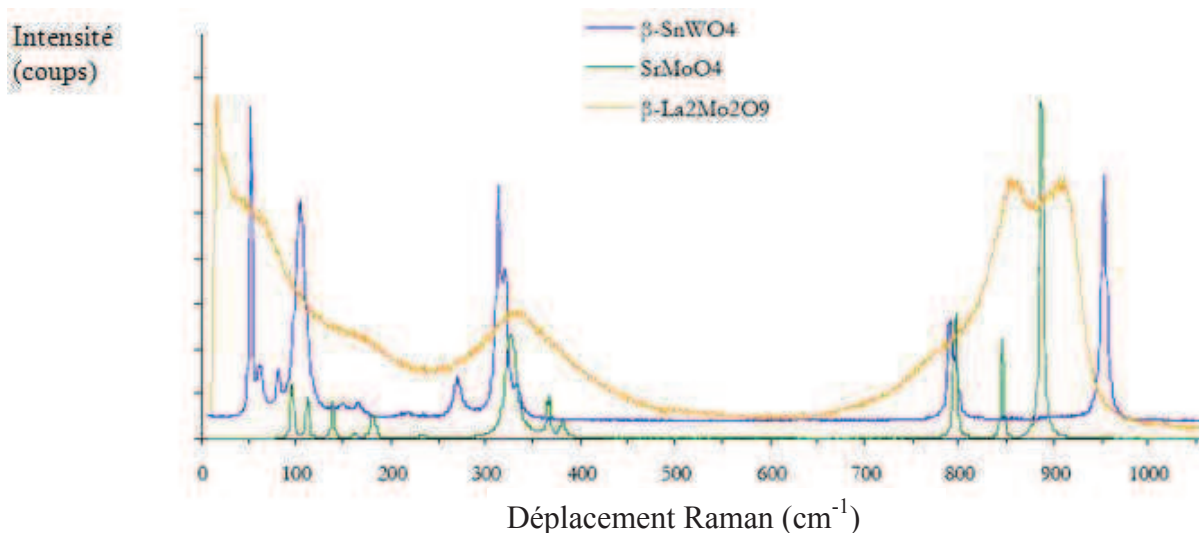


Figure 7 : superposition des spectres Raman de $\beta\text{-SnWO}_4$, SrMoO_4 et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à température ambiante (d'après [1]).

Les interprétations présentées ci-après ont été effectuées sur la base d'approche par théorie des groupes et de calculs *ab initio*, avec le logiciel de chimie quantique GAUSSIAN pour les polyèdres constitutifs (ions moléculaires tétraédriques isolés MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ...), et avec le logiciel QUANTUM ESPRESSO pour les cristaux.

IV-2- Etude de SrMoO_4

IV-2-1- Structure et vibrations de SrMoO_4

Les molybdates AMoO_4 présentent une structure de type scheelite dont la maille élémentaire est schématisée fig. 8. Ils cristallisent dans le système quadratique selon le groupe d'espace $I4_1/a-C_{4h}^6$. Les ions Mo^{6+} occupent des sites tétraédriques réguliers, les tétraèdres étant isolés les uns des autres (c'est-à-dire ne partageant pas d'oxygènes communs), comme dans les LAMOX. Les ions alcalino-terreux, quant à eux, présentent une coordinence de 8, les premiers voisins oxygène formant ainsi un cube distordu (dodécaèdre) avec deux distances A-O distinctes (symétrie ponctuelle S_4).

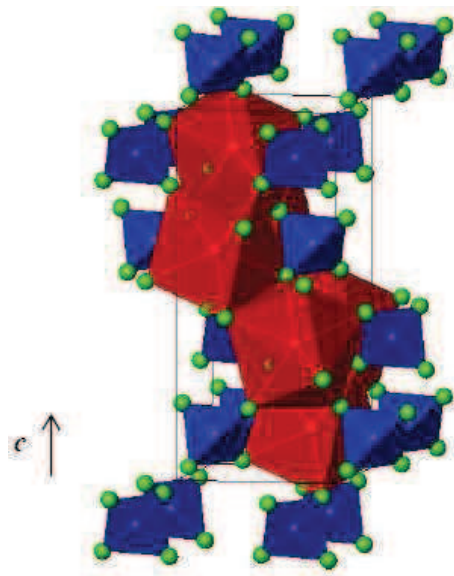


Figure 8 : structure cristalline des scheelites AMoO₄. Les polyèdres de coordination des ions de transition Mo sont en bleu et ceux des alcalino-terreux A en rouge.

Nous nous sommes intéressés ici à SrMoO₄. Sur la base de la théorie des groupes [2,3], on prévoit que les modes normaux de vibration se répartissent avec les symétries suivantes du groupe C_{4h} :

$$\Gamma^M = 3A_g \oplus 5B_g \oplus 5E_g \oplus 5A_u \oplus 3B_u \oplus 5E_u$$

Seuls les modes A_g, B_g et E_g sont actifs en Raman, soit un total de 13 raies.

IV-2-2- Caractéristiques vibrationnelles de l'ion tétraédrique MoO₄²⁻

L'ion moléculaire MoO₄²⁻ a une symétrie T_d. Il y a quatre modes de vibration [5], un de symétrie A₁ associé à la fréquence ν₁, un de symétrie E (doublement dégénéré) correspondant à la fréquence ν₂, et deux de symétrie T₂ (triplement dégénéré) de fréquences ν₃ et ν₄. Les caractéristiques de ces modes sont présentées dans le tableau IV.1 avec les fréquences reportées dans la littérature [4,5] et calculées avec GAUSSIAN [6,2]. Tous les modes sont actifs en Raman, mais le mode ν₁ est généralement beaucoup plus intense que les autres (et seuls les modes T₂ sont actifs en spectrométrie infrarouge).

Tableau IV-1 : caractéristiques des modes normaux de vibration de MoO_4^{2-} . Les valeurs calculées ont été obtenues avec GAUSSIAN en Hartree-Fock/base LanL2DZ [2]. (POUR INFO : l'ordre est $\nu_1, \nu_3, \nu_4, \nu_2$ car c'est un classement par fréquences décroissantes ; les noms sont définis par le type de vibration, quelle que soit l'entité tétraédrique ; les fréquences relatives dépendent des atomes mis en jeu).

Mode	Symétrie	Caractéristiques vibrationnelles			Type de vibration
		Calculées [2]		Expérimentales [5]	
		Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensités Raman		
ν_1	A_1	957	38	897	élongation symétrique(Mo-O)
ν_3	T_2	897	4	837	élongation asymétrique (Mo-O)
ν_4	T_2	347	1	317	déformation asymétrique (O-Mo-O)
ν_2	E	324	7	317	déformation symétrique (O-Mo-O)

IV-2-3- Description des vibrations de SrMoO_4

Les relations entre les symétries des modes de vibrations internes de MoO_4^{2-} (libre, cf. IV.2.2) et les modes normaux d'un cristal ordonné dans lequel ils sont introduits (IV.2.1) peuvent être établies par théorie des groupes. Ainsi, la corrélation entre la symétrie moléculaire (T_d) de MoO_4^{2-} , la symétrie du site (S_4) et la symétrie du groupe facteur (C_{4h}) du groupe d'espace (C_{4h}^6) dans SrMoO_4 est donnée figure 9 [2].

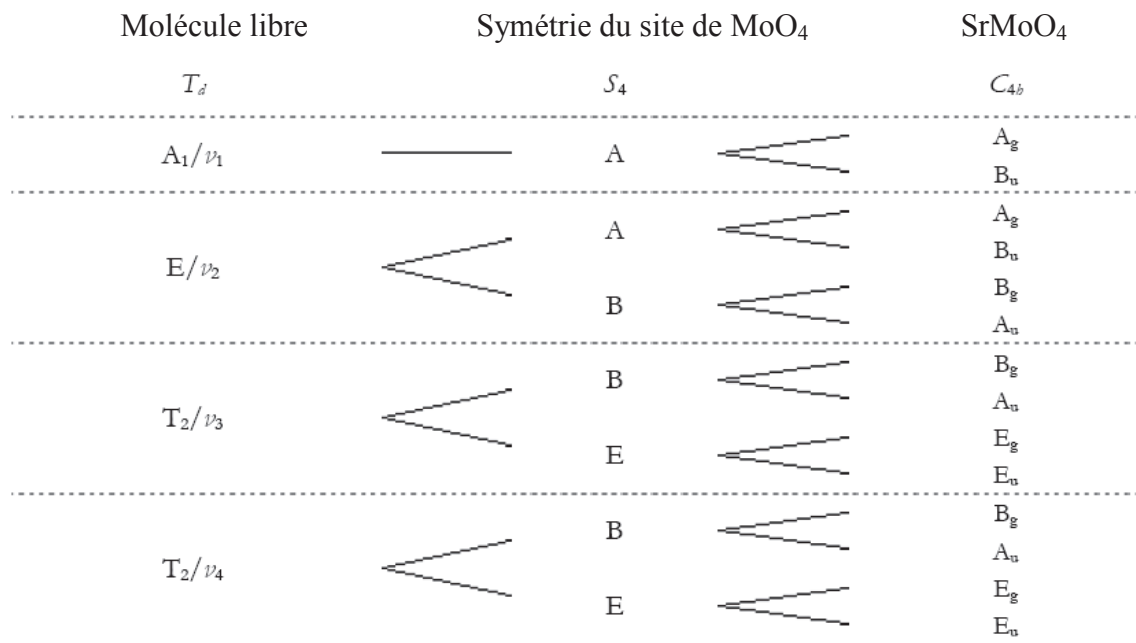


Figure 9 : corrélation entre la symétrie moléculaire (T_d), la symétrie du site (S_4) et le groupe facteur symétrie (C_{4h}) pour les vibrations internes de MoO_4^{2-} dans SrMoO_4 [2].

Dans ce cadre, il apparaît que le mode ν_1 de la molécule libre MoO_4^{2-} , dans la gamme 897/957 cm^{-1} (tableau IV.1), doit donner deux modes dans le cristal de SrMoO_4 de symétrie C_{4h} (A_g et B_u), dont un seul actif en Raman (A_g) ; la raie intense à 887 cm^{-1} (figure 10) est sans ambiguïté attribuable à cette vibration.

Le mode ν_3 de MoO_4^{2-} libre, vers 837-897 cm^{-1} doit donner deux raies Raman de symétries E_g et B_g dans SrMoO_4 . Ce sont les deux raies observées (figure 10) respectivement à 797 cm^{-1} et 842 cm^{-1} , comme établi par Porto et Scott [4] d'après l'étude d'un monocristal de ce composé.

D'après la littérature, au regard de diverses études expérimentales, les fréquences des modes ν_2 (E) et ν_4 (T_2) de la molécule libre MoO_4^{2-} sont très proches, de l'ordre de 317 cm^{-1} (tableau IV.1) ; les calculs indiquent que la fréquence du mode ν_4 est environ 20 cm^{-1} plus élevée que celle du mode ν_2 . On s'attend à ce que dans SrMoO_4 ces deux modes conduisent à deux doublets (figure 9), de symétries B_g et E_g dans le cas de ν_4 , et de symétries A_g et B_g dans le cas de ν_2 . Sur la base de ces éléments [2] et des travaux de Porto et Scott [4], le doublet de SrMoO_4 à 367 cm^{-1} et 381 cm^{-1} est attribuable aux deux modes B_g et E_g issus de ν_4 , et la raie large à 327 cm^{-1} est attribuable aux modes A_g et B_g issus de ν_2 .

Toutes les autres raies, au-dessous de 300 cm^{-1} , sont attribuées à des modes dits externes spécifiques de l'arrangement structural du cristal de SrMoO_4 : librations des MoO_4 ou vibrations relatives de Sr par rapport à MoO_4 .

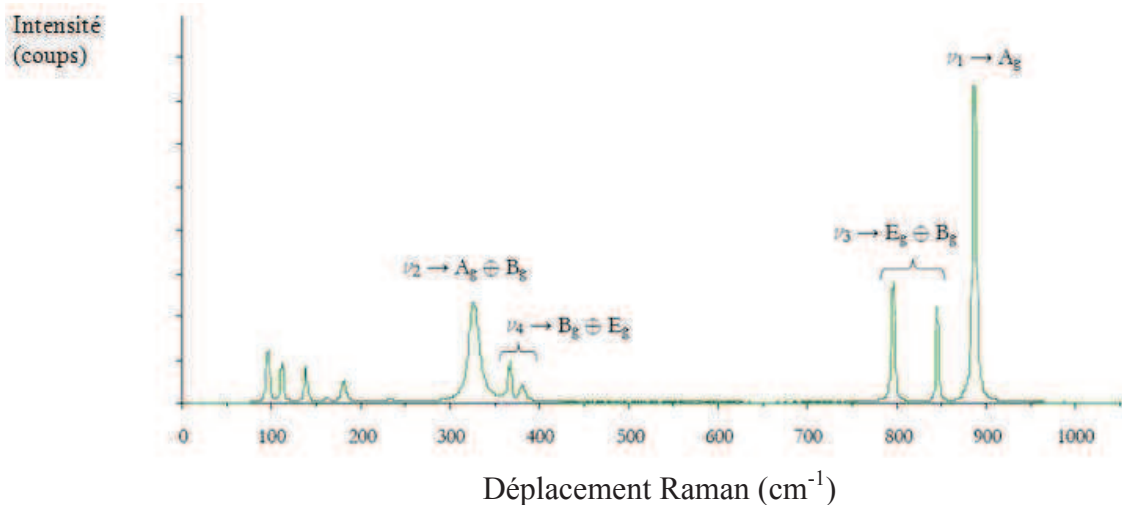


Figure 10 : spectre Raman de SrMoO_4 avec attribution des raies issues des modes internes ν_i de MoO_4^{2-} (d'après [4,5,2]).

IV-3- Etude de $\beta\text{-SnWO}_4$

P. Lacorre [7] a montré que le composé $\beta\text{-SnWO}_4$ peut être considéré comme l'archetype ordonné d'une partie sous-réseau d'oxygènes de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Une étude détaillée des caractéristiques vibrationnelles de ce composé est donnée en annexe. Nous présentons ci-dessous un résumé de cette étude.

Selon la théorie des groupes, $\beta\text{-SnWO}_4$, de groupe d'espace T^4 ($P2_13$), doit donner 30 modes :

$$\Gamma^M = 6A \oplus 6E \oplus 18T$$

, l'un des modes triplement dégénérés (T) étant associé aux trois vibrations acoustiques de fréquences nulles. On peut noter que, dans ce composé, tous les modes optiques sont actifs en diffusion Raman [3]. Vingt-neuf raies sont donc attendues (chacun des 17 modes T, polaires, pouvant en outre présenter un doublet LO-TO c'est-à-dire Longitudinal Optique-Transverse Optique). La corrélation entre les modes internes du tétraèdre WO_4^{2-} et les modes correspondants de $\beta\text{-SnWO}_4$ est décrite figure 11. Le spectre Raman à température ambiante de ce composé est présenté figure 12.

Molécule libre T_d		Site de WO_4 dans $\beta\text{-SnWO}_4$ C_3		$\beta\text{-SnWO}_4$ T
A_1/ν_1	—	A		A T
E/ν_2	—	E		E T T
T_2/ν_3		A E		A T E T T
T_2/ν_4		A E		A T E T T

Figure 11 : corrélation entre les symétries des modes internes de l'ion moléculaire WO_4^{2-} libre (de groupe ponctuel T_d), la symétrie dans le site occupé par cet ion dans $\beta\text{-SnWO}_4$ (groupe ponctuel C_3), et la symétrie des modes de $\beta\text{-SnWO}_4$ de groupe facteur (T) du groupe d'espace T^4 (d'après [2]).

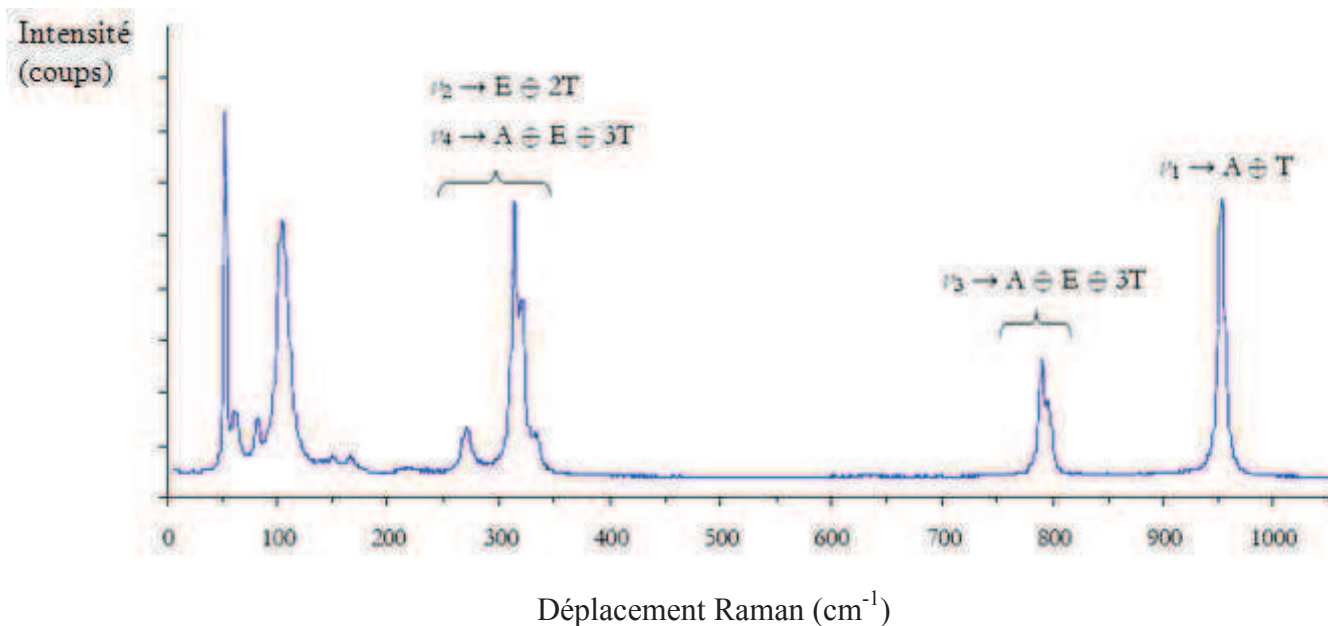


Figure 12 : spectre Raman expérimental (non polarisé) de $\beta\text{-SnWO}_4$ enregistré à température ambiante, et attribution des raies aux modes issus des modes internes de WO_4^{2-} .

Les fréquences de vibrations expérimentales Raman et infrarouges de β -SnWO₄ sont présentées dans le tableau IV.2 extrait du manuscrit en annexe (spectres Raman enregistrés à basse température, 100K, pour obtenir une meilleure résolution spectrale par réduction de l'anharmonicité). Les symétries expérimentales des raies Raman ont été déterminées par la mesure des rapports de dépolarisation (cf. manuscrit de l'article en annexe).

Les calculs ab-initio du spectre de β -SnWO₄ ont été effectués par Justyna Wojcik [2] et Florent Calvayrac avec le logiciel de chimie quantique QUANTUM ESPRESSO [8]. Ces calculs par DFT utilisant des pseudo-potentiels GGA ont permis d'obtenir les coordonnées normales de vibrations (avec leurs symétries) et les fréquences correspondantes. Ceux-ci ne fournissent toutefois pas les sections efficaces de diffusion Raman : ces dernières ont été obtenues par un calcul annexe utilisant des pseudo-potentiels de type LDA (cf. article manuscrit en annexe). Les fréquences de vibrations obtenues selon cette approche (table IV-2) ne peuvent toutefois pas être considérées comme aussi fiables que celles calculées les pseudo-potentiels GGA.

Tableau IV-2 : caractéristiques vibrationnelles de β -SnWO₄ mesurées par spectrométrie Raman à 100 K et spectrométrie infrarouge (IR) à température ambiante, et valeurs calculées avec QUANTUM ESPRESSO (ν : nombre d'onde ; $\Delta\nu$ largeur ; I : intensité expérimentale ; ρ : rapport de dépolarisation ; I_{cRaman} et I_{cIR} : intensité Raman et infrarouges calculées).

Expérimental				IR (295K)	Symétrie	Calcul			
Raman (100 K)						GGA	LDA		
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	I	ρ			$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	I_{cRaman}	I_{cIR}
0		-			T(1) TO	-30	29	-	-
0		-			T(1) LO	-19	30	-	-
26.2	2.1	1	0.39		T(2) TO	19	52	0.1	4
36.7	2.1	1	*		T(2) LO	34	52	0.2	0
43.3	2.1	1	0.16		T(3) TO	38	69	0.6	5
					T(3) LO	48	70	0.4	0
56.4	2.3	45	0.74		E(1)	59	43	3.8	0
64.7	3.1	23	0.53		T(4) TO	58	77	0.7	4
67.9	3.1	11	0.58		T(4) LO	63	78	0.7	0
75.0	1.4	1	0.09		A(1)	67	66	0.3	0
86.4	2.5	11	0.39		T(5) TO	84	98	0.0	80
95.1	8.1	*	*		T(5) LO	94	111	0.2	11
111.3	4.8	177	0.82		E(2)	118	107	16.3	0
144.5	4.5	13	-0.10		A(2)	154	129	0.0	0
					T(6) TO	134	138	1.3	79
158.1	3.8	11	0.42		T(6) LO	143	149	0.5	12
					T(7) TO	146	161	0.1	51
					T(7) LO	150	167	0.0	2
170.0	3.5	6	0.70		E(3)	161	160	1.6	0
					T(8) TO	167	168	0.2	10
180.8	3.2	2	0.46		T(8) LO	171	179	0.9	41
					T(9) TO	180	194	0.2	26
					T(9) LO	209	202	0.0	52
220.1	8.2	32	-0.09		A(3)	223	189	1.3	0
265.7	4.4	35	-0.06		A(4)	269	229	12.0	0
270.7	4.6	35	0.86		E(4)	265	232	17.6	0
					T(10) TO	273	229	0.1	27
					T(10) LO	288	235	0.1	50
					T(11) TO	307	281	2.3	1
					T(11) LO	308	281	2.2	1
315.0	3.1	130	0.83		E(5)	332	281	76.3	0
					T(12) TO	321	297	6.7	4
321.3	3.3	158	0.43		T(12) LO	322	297	9.6	0
334.5	4.1	25	0.43		T(13) TO	336	298	6.5	39
					T(13) LO	337	305	5.4	51
					T(14) TO	355	319	9.1	2
					T(14) LO	361	319	7.9	5
793.4	2.6	51	0.57	-	E(6)	798	791	71.1	0
798.0	2.5	97	-0.01	-	A(5)	788	771	94.8	0
				789	T(15) TO	796	781	8.0	662
800.9	2.2	27	0.41		T(15) LO	801	792	16.9	40
802.3	2.6	12	0.28	804	T(16) TO	806	802	10.6	314
826.7	2.1	0.9	*		T(16) LO	827	815	1.6	116
				~850	T(17) TO	857	838	0.0	567
				~904	T(17) LO	916	884	0.1	1000
				950	T(18) TO	945	908	0.6	51
					T(18) LO	952	916	0.4	548
955.8	3.6	1000	0.00	-	A(6)	947	905	1000.0	0

Il apparaît que les caractéristiques calculées (fréquences avec GGA et intensités avec LDA) sont en remarquable accord avec les résultats expérimentaux (cf. annexe, figures 2, 4 et 5). L'ensemble de ces résultats permet d'une part d'interpréter complètement le spectre de vibration β -SnWO₄, et d'autre part de déterminer complètement les caractéristiques de chacun des modes (cf. annexe). Pour la transposition à l'analyse des spectres des LAMOX, on peut tout particulièrement souligner les caractéristiques suivantes.

- En spectrométrie Raman, le mode à haute fréquence ν_1 de l'ion tétraédrique (WO₄²⁻ dans le cas présent) doit donner 2 raies, de symétries A et T (figure 11) ; toutefois, la raie de type T est prévue avec une intensité quasi nulle (tableau IV.2). Dans β -SnWO₄, cette raie n'est effectivement pas observée expérimentalement (cf. annexe).
- Le mode issu de ν_3 de l'ion tétraédrique conduit à plusieurs raies (5), et en plus il y a un élargissement important des modes de symétrie T en raison de dédoublements LO-TO significatifs.
- Les modes issus de ν_2 et ν_4 de l'ion tétraédrique sont de fréquences très voisines et sont couplés ; ils se situent toutefois dans une gamme spectrale (260-360 cm⁻¹) distincte des modes de réseau (dont les fréquences sont inférieures à 250 cm⁻¹).

Ces éléments vont permettre d'interpréter plusieurs caractéristiques spectrales des composés LAMOX.

IV-4- Interprétation des spectres de β -La₂Mo₂O₉

IV-4-1- Calcul du spectre de LaMoO₄ et procédure d'analyse

Nous avons vu sur l'exemple de β -SnWO₄ que le calcul des spectres de vibration fournit des résultats en très bon accord avec les valeurs expérimentales, tant en ce qui concerne les fréquences des modes, que les intensités Raman (cf. annexe). L'application à β -La₂Mo₂O₉ constituerait une approche très utile à la compréhension des spectres de ce composé. Il n'est toutefois pas possible d'effectuer aussi simplement un tel calcul dans ce composé car il est désordonné (les oxygènes O2 et O3 ayant des taux d'occupation de site respectivement de 78% et 38%). En admettant que les temps de résidence sur les sites des oxygènes mobiles soient grands, un calcul réaliste exigerait de considérer différentes distributions dans des mailles beaucoup plus grandes, et de moyenniser les résultats sur ces diverses distributions. Ceci nécessiterait des temps de calculs beaucoup trop longs. Or, au regard des études structurales, on peut considérer que β -La₂Mo₂O₉ consiste en un sous-réseau LaMoO₄ d'ions non mobiles, de type β -SnWO₄, au sein duquel des ions oxygène mobiles

occupent le site de la paire libre de l'étain avec un taux de 1/2 (cf. chapitre I). On peut donc l'écrire formellement comme $(\text{LaMoO}_4)\text{O}_{1/2}$. Le spectre de vibration du cristal doit refléter avant tout le spectre du sous-réseau rigide LaMoO_4 , l'incidence des ions oxygène additionnels pouvant être considérée comme une perturbation en raison à la fois de leur désordre et de leur plus faible interaction avec le réseau rigide comme on peut le postuler du fait de leur mobilité (le champ électrique qu'ils créent se trouvant « moyenné »). Les corrélations avec les modes internes sont alors identiques à celles établies entre WO_4 et $\beta\text{-SnWO}_4$ présentées figure 11. Les perturbations attendues sont principalement les suivantes.

- Pour les modes quasi-localisés (issus des modes internes de MoO_4^{2-}), du fait de la présence ou non d'un oxygène ou d'une lacune dans l'environnement proche on peut avoir :
 - modification des fréquences ;
 - levées de dégénérescences par brisure de symétrie locale.
- Pour les modes collectifs, il peut y avoir activation en Raman (et en infrarouge) de modes hors du centre de zone de Brillouin en raison de la brisure de symétrie de translation du fait du désordre. Les signaux reflèteront alors plutôt la densité d'états de modes ; on peut s'attendre également à des signaux à basse fréquence de type « pic boson » résultant du désordre du sous-réseau d'oxygènes mobiles [1].

Résultats

Les fréquences de vibration calculées dans une phase « virtuelle » LaMoO_4 sont présentées dans le tableau IV.3 [2]. On peut noter que la fréquence la plus basse est affectée d'un signe négatif. Ceci signifie en fait une fréquence imaginaire, ce qui correspond à un mode amorti et non propagatif. Un tel résultat pourrait être attribué au fait que la structure proposée n'est pas stable. De fait, cette structure virtuelle, qui de plus est électriquement non neutre, n'a pas lieu d'être stable. On pourra toutefois noter que toutes les fréquences issues des modes internes des MoO_4^{2-} restent assez proches des valeurs expérimentales, que ce soit pour les composés LAMOX ou pour les ions MoO_4^{2-} libres. Les attributions que nous proposons sont donc aussi soutenues par ce modèle.

Tableau IV-3 : Corrélation entre le spectre calculé [2] avec QUANTUM ESPRESSO [8] d'une phase "virtuelle" β -LaMoO₄ (voir texte) et les modes internes de MoO₄²⁻ sur la base de calculs [2] utilisant GAUSSIAN [6] et de compilations de données expérimentales [5].

La ₂ Mo ₂ O ₈						
n°	Dégénérescence	Symétrie	Fréquences calculées [cm ⁻¹]			
1-3	3	T	-85.4			
4-6	3	T	0 (acoustiques)			
7-9	3	T	76.4			
10-11	2	E	82.1			
12	1	A	83.5			
13-15	3	T	95.0			
16-18	3	T	109.4			
19-20	2	E	122.7			
21-23	3	T	143.9			
24	1	A	144.6			
25-27	3	T	151.1			
28-29	2	E	169.8			
30	1	A	178.5			
31-33	3	T	179.7			
34-36	3	T	205.4			
37-39	3	T	218.8			
40-41	2	E	237.4			
42-44	3	T	268.2			
45-47	3	T	301.3			
48	1	A	318.8			
49-51	3	T	352.5			
52-53	2	E	357.7			
54-56	3	T	380.2			
57-59	3	T	674.4			
60-62	3	T	693.7			
63-64	2	E	720.9			
65	1	A	733.9			
66-68	3	T	749.8			
69-71	3	T	800.5			
72	1	A	877.0			
				v ₂ (E)	320/324	317
				v ₃ (T ₂)	951/897	837
				v ₁ (A ₁)	999/957	897
				Symétrie	Calcul [2,6]	Exp [4,5]
				MoO ₄ ²⁻ libre		

IV-4-2- Analyse qualitative des spectres expérimentaux de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Au regard de l'étude comparée des spectres (figure 7) avec ceux des SrMoO_4 (figure 10) et de $\beta\text{-SnWO}_4$ (figure 12), ainsi que l'analyse des résultats des calculs (tableau IV.3), on peut préciser sans ambiguïté l'origine des signaux Raman de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$:

- le massif intense à haute fréquence ($1000\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) est issu du mode ν_1 de l'ion tétraédrique MoO_4^{2-} ;
- l'épaule de moindre intensité s'étendant de 650 à 850 cm^{-1} est associé au mode ν_3 du tétraèdre MoO_4^{2-} ;
- la bande à fréquence moyenne ($500\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) est associée aux modes ν_2 et ν_4 des MoO_4^{2-} ;
- les signaux au-dessous de 250 cm^{-1} sont des modes de réseau (modes externes aux MoO_4^{2-}).

Caractéristiques du signal issu du mode ν_1 de l'ion tétraédrique MoO_4^{2-}

Dans LaMoO_4 , le signal issu de ν_1 (A+T) devrait être constitué d'une seule raie car le mode T est prévu avec une intensité quasi nulle dans $\beta\text{-SnWO}_4$, et il n'est effectivement pas observé expérimentalement (cf. IV.3). Dans $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ nous observons dans cette gamme de fréquence une bande, mais avec une structure (fig 13). Un ensemble de trois raies (centrées à 889 cm^{-1} , 910 cm^{-1} et 945 cm^{-1}), dont deux résolues, de largeurs spectrales relativement faibles (notamment au regard de la température élevée) et d'intensités comparables permet de rendre compte du profil de cette bande. Ces signaux présentent par ailleurs un fort facteur de dépolarisation (figure 14/spectre réalisé sur un monocristal) puisque l'intensité est fortement diminuée en polarisation croisée, comme attendu pour un mode de symétrie A (elle serait nulle en absence de contamination, cf. annexe). Ils sont donc vraisemblablement issus du mode ν_1 de symétrie A (et non pas T) dans le cristal. L'existence d'une telle structure en multiplet sera discutée au paragraphe IV.6 à l'issue de la présentation des résultats en phase monoclinique ($\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$).

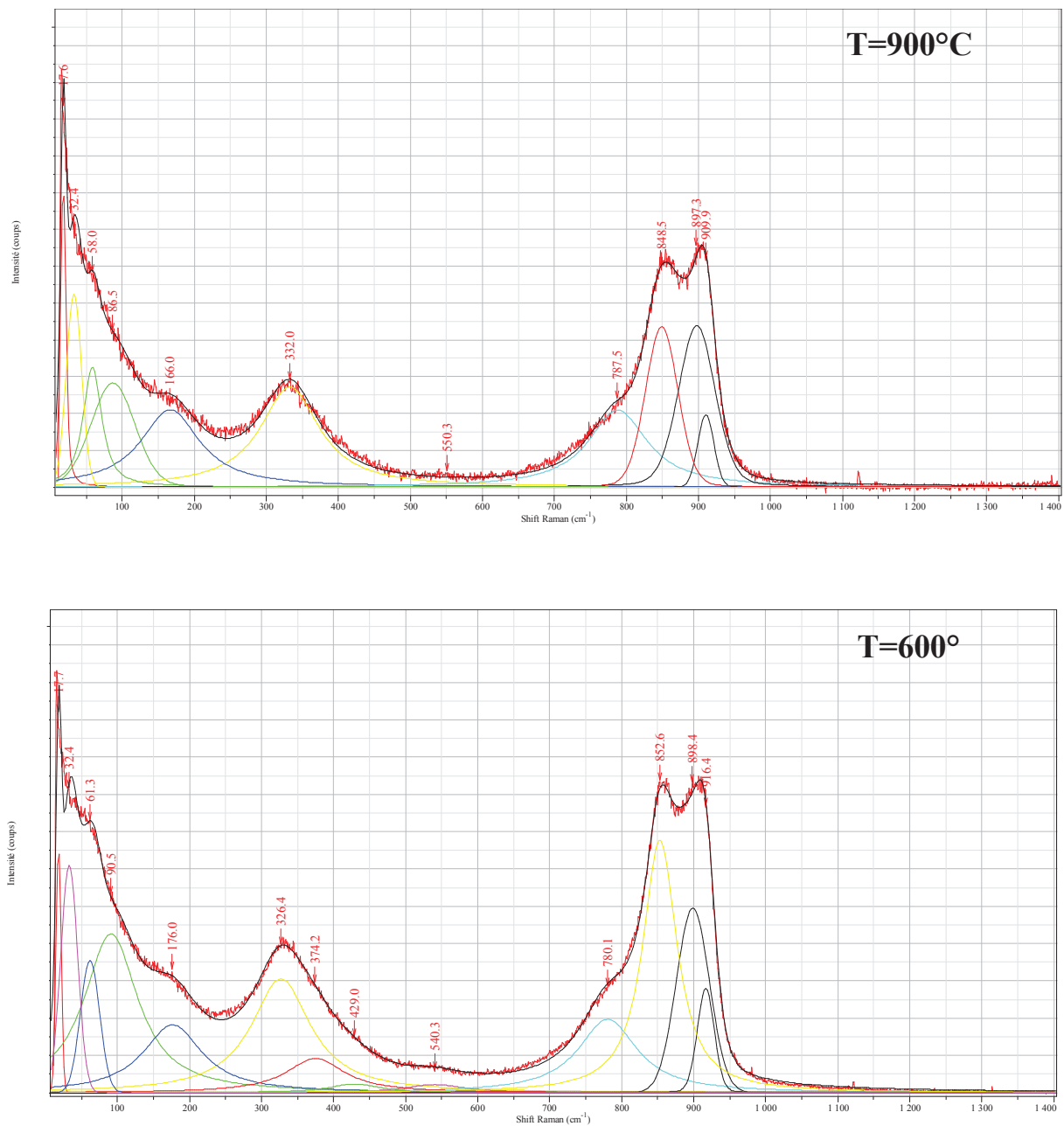


Figure 13 : mise en évidence de la structure de la bande Raman de haute fréquence de β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur par affinement de profil des spectres à 900°C et 600°C.

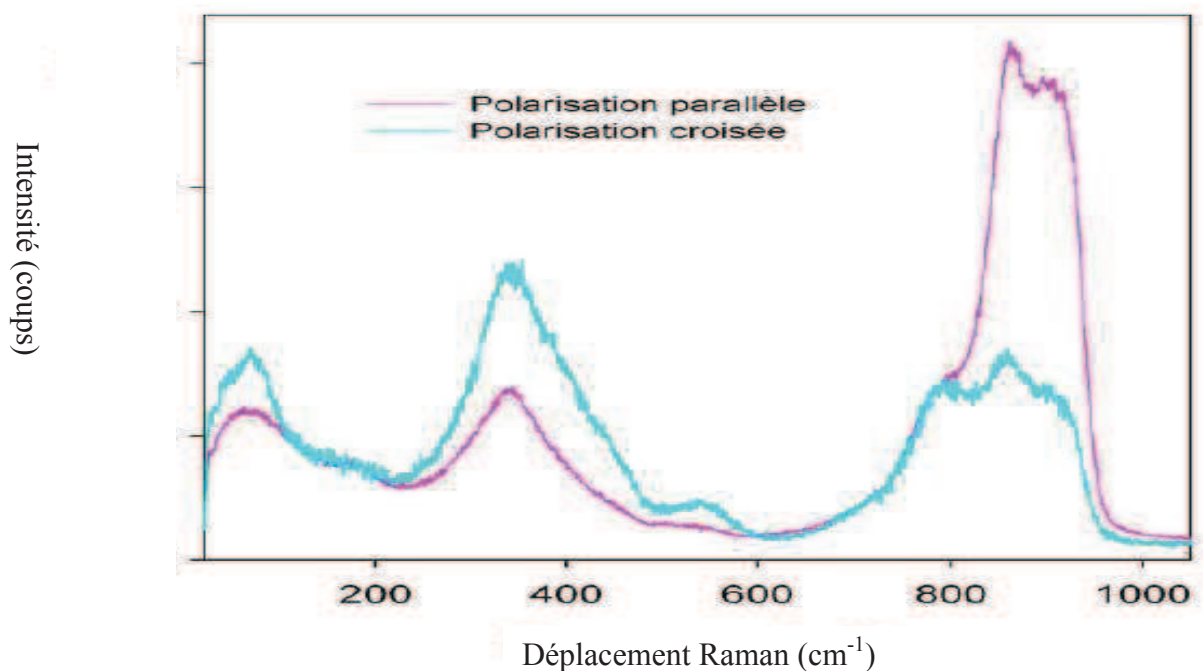


Figure 14 : comparaison des spectres de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (monocristal) en polarisations parallèle et croisée.

Caractéristiques du signal issu du mode ν_3 de l'ion tétraédrique MoO_4^{2-}

Le signal centré sur 750 cm^{-1} (apparaissant comme un épaulement de la bande issue de ν_1) s'étend sur une large gamme spectrale et est vraisemblablement issu du mode ν_3 de MoO_4^{2-} ; cette attribution est soutenue par le fait que, comme le montre la figure 14, cette bande n'est quasiment pas polarisée (comme attendu pour un mode de type T ; cf annexe). Sa grande largeur peut être expliquée par le fait que :

- même dans le cristal ordonné $\beta\text{-SnWO}_4$, les modes issus de ν_3 (de WO_4^{2-}) s'étendent sur une large gamme de fréquences en raison de doublets LO-TO (tableaux IV.2 et IV.3) et d'une grande dispersion (cf. annexe) ;
- les raies de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sont multiples (et assez larges) puisque même la raie issue de ν_1 , non dégénérée, est apparue multiple.

Au regard d'une telle complexité de structure, on ne peut pas s'attendre à obtenir des informations facilement exploitables dans cette bande.

Caractéristiques des signaux issus des modes ν_2 et ν_4 de l'ion tétraédrique MoO_4^{2-}

Les signaux dans la bande centrée sur 300 cm^{-1} sont issus des modes ν_2 et ν_4 , vraisemblablement couplés entre eux, mais non couplés aux modes de réseau (cf. annexe). Ils

sont encore plus nombreux et complexes que ceux issus de ν_3 ; ils sont donc encore moins exploitables.

Caractéristiques des signaux au-dessous de 250 cm^{-1}

Les signaux au-dessous de 250 cm^{-1} sont attribuables à des modes de réseau. Vu le nombre de modes, comme démontré expérimentalement dans $\beta\text{-SnWO}_4$ (cf. annexe), et leur élargissement par le désordre dans $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, il n'est pas possible d'identifier de raie spécifique.

Dans cette gamme de basse fréquence, on voit en outre un signal à très basse fréquence dont l'intensité croît avec la température (figure 6a). Une telle évolution peut toutefois être due simplement au facteur thermique intervenant dans le processus de diffusion [1]. Elle ne sera pas étudiée dans ce travail.

Conclusion

Le bilan des attributions du spectre Raman de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est présenté figure 15.

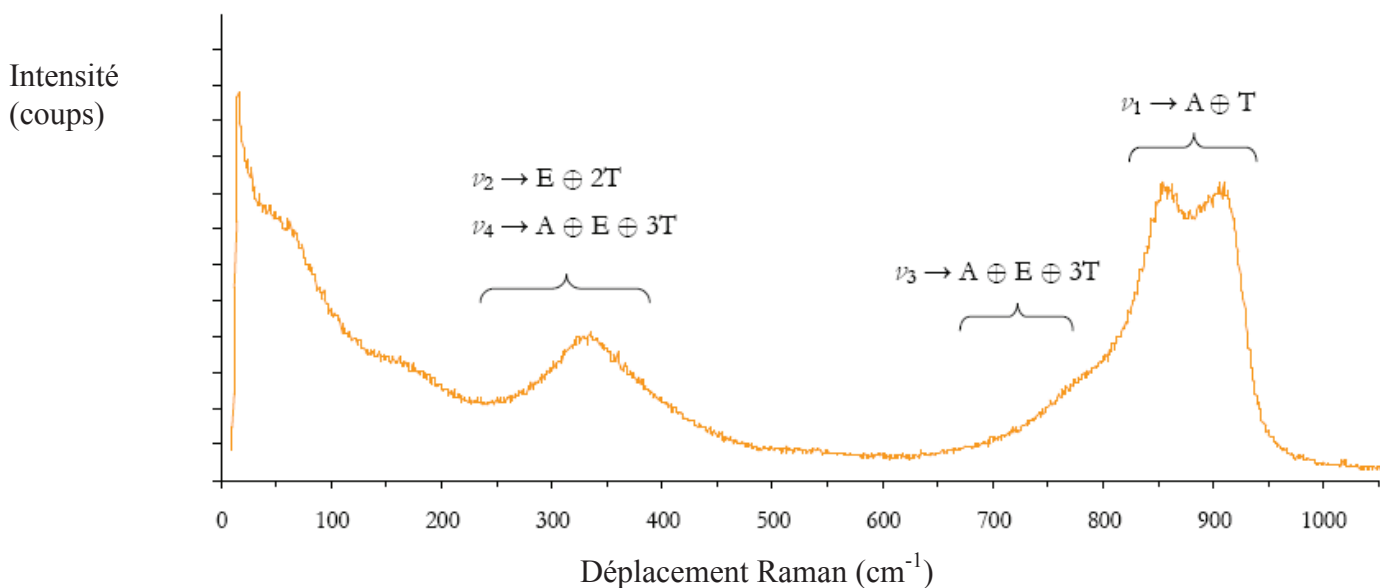


Figure 15 : spectre Raman de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à $T=550^\circ\text{C}$ avec attribution des bandes associées aux modes internes de MoO_4^{2-} .

IV-5- Analyse des spectres de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

D'après la littérature [9], $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est ordonné, et on pourrait donc s'attendre à observer des raies Raman fines. La symétrie est monoclinique, de groupe d'espace $\text{P2}_1\text{-C}_2^2$, et sa maille avec $Z=48$ unités formulaires (624 atomes) est composée de 312 atomes

indépendants : 48 atomes de lanthane, 48 atomes de molybdène et 216 atomes d'oxygène [9]. La structure étant ordonnée, on peut appliquer la théorie des groupes pour prévoir les symétries des modes [3]. On prévoit ainsi que :

$$\Gamma^M = 936 A \oplus 936 B$$

; ce résultat inclut les 3 modes acoustiques de fréquences nulles ($A \oplus 2B$). Tous les modes optiques sont actifs en diffusion Raman [3]. On peut donc s'attendre à observer 1869 raies, c'est-à-dire un nombre exceptionnellement élevé. Pour tenter de les résoudre, nous avons effectué des mesures à très basse température (77 K) afin de réduire les largeurs de raies induite par la diminution de l'anharmonicité. Le spectre est présenté figure 16. Ce spectre présente effectivement des structures un peu plus marquées qu'à température ambiante sans toutefois que les 1869 raies attendues soient résolues.

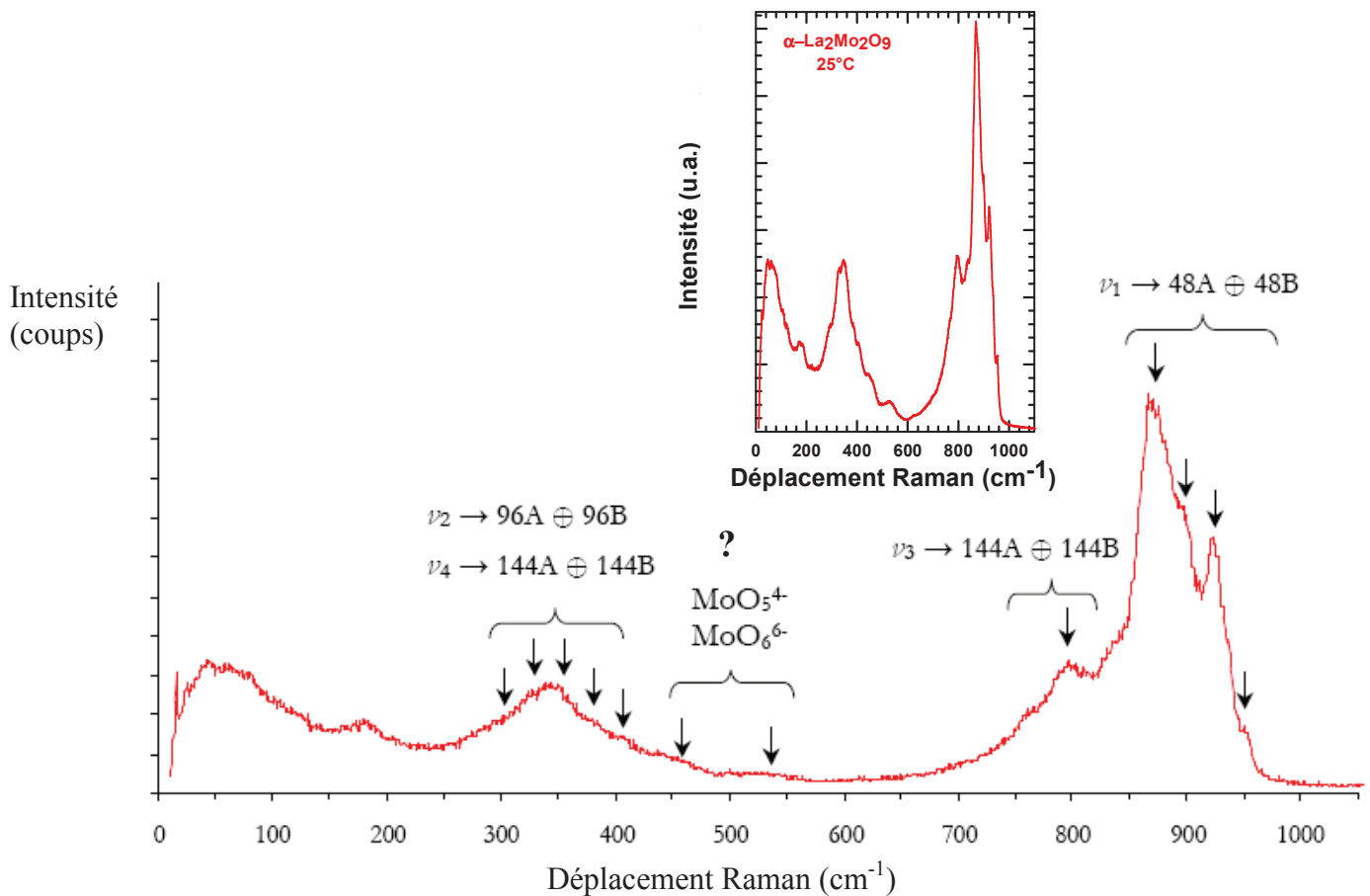


Figure 16 : spectre Raman de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ à 77 K avec propositions d'attributions, d'après les modes de MoO_4^{2-} .

Comme nous l'avons montré dans le cas de la phase cubique, l'analyse des spectres est facilitée sur la base d'une corrélation avec les modes internes des entités MoO_4 . Le diagramme correspondant est présenté figure 17.

MoO ₄ libre	Site de MoO ₄ dans $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	C_1	$\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	C_2
T_d				
A_1/ν_1	—	A		48 A 48 B
E/ν_2		A A		48 A 48 B 48 A 48 B
T_2/ν_3		A A A		48 A 48 B 48 A 48 B
T_2/ν_4		A A A		48 A 48 B 48 A 48 B

Figure 17 : corrélation entre la symétrie moléculaire (T_d) de MoO_4^{2-} , la symétrie du site (C_1) de cet ion dans $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, et le groupe facteur (C_2) du groupe d'espace ($P2_1$) de la phase $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (d'après [2]).

En outre, d'une façon générale, à l'issue d'une transition de phase structurale, les spectres de phonons ne subissent pas de changements importants de fréquences dans la phase de basse symétrie (sauf pour le ou les modes dont la condensation pilote la transition qui sont généralement mous). Sur cette analogie avec la phase β , et à l'aide du diagramme de corrélation, on peut ainsi proposer l'attribution reportée sur le spectre figure 16.

On s'attend ainsi à ce que le mode ν_1 , à 897 cm^{-1} dans MoO_4^{2-} libre (tableau IV.1, IV.3), donne lieu à 96 modes dans $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, 48 de symétrie A et 48 de symétrie B. Expérimentalement on n'observe pas une structure à 96 raies, mais un simple massif assez

intense au voisinage de 900 cm^{-1} structuré en au moins trois pics centrés sur 870 cm^{-1} , 930 cm^{-1} , 960 cm^{-1} (voire une quatrième vers 900 cm^{-1}).

Le mode ν_3 à 837 cm^{-1} dans MoO_4^{2-} libre [5] doit donner lieu à 288 modes. Le massif centré sur 780 cm^{-1} peut être naturellement attribué à cet ensemble de modes.

D'après l'étude expérimentale de la phase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, ainsi que d'après les calculs effectués dans la phase virtuelle $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$, les modes issus de ν_2 et ν_4 de MoO_4^{2-} , estimés dans la gamme spectrale de l'ordre de $300\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ pour l'ion libre d'après les calculs et la littérature (table IV-3), s'étendaient typiquement de 220 à 380 cm^{-1} . Dans la phase α , on attend 480 raies : on observe en fait dans cette gamme une bande présentant simplement 5 pics, à 300 , 340 , 360 , 380 et 410 cm^{-1} au lieu des 480 raies attendues.

Enfin, comme pour la phase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, la gamme spectrale au-dessous de 220 cm^{-1} , résultant des modes externes, ne peut pas faire l'objet d'une attribution précise en raison du très grand nombre de raies attendues (plus de 1000) et des couplages forts entre les divers mouvements atomiques mis en jeu.

Signaux additionnels

Il convient en outre de souligner qu'il existe sans ambiguïté des signaux Raman centrés sur environ 450 cm^{-1} et 540 cm^{-1} (figures 3-6, 13, 14), c'est-à-dire bien au-delà des valeurs attendues pour ν_2 et ν_4 . Cette particularité est discutée au paragraphe IV.6.

IV-6- Caractéristiques particulières des spectres Raman de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Il ressort de l'étude des spectres Raman des deux phases de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ les caractéristiques suivantes.

- L'ensemble du spectre peut être globalement expliqué en termes de vibrations internes des MoO_4^{2-} et des modes de réseau ; les arrangements structuraux permettent de prédire un grand nombre de modes actifs en Raman, y compris en phase β (et en plus il y a beaucoup de modes polaires devant donner des doublets).
- Les largeurs importantes des signaux observés en phase β sont attribuables au désordre du sous-réseau d'oxygènes mobiles.
- Bien que d'après la structure publiée [9] la phase α soit ordonnée, il n'a pas été possible de mettre en évidence de raies résolues, même à basse température (100K). Ceci peut être attribué au fait que la maille est non seulement très grande, mais aussi au fait qu'en raison de la structure, tous les modes sont actifs en Raman. Nos résultats

ne sont toutefois pas en déaccord avec la structure complexe proposée pour la phase α [9]. On peut par ailleurs noter que la bande attribuable aux modes issus de ν_1 comporte une structure composée de 3 raies principales (éventuellement 4). Ce résultat pourrait être relié au fait qu'il existe trois types principaux de sites [9]. D'après la ref [9], les 3 types de sites sont associés à 3 types très distincts de polyèdres de coordinence du molybdène : tétraèdres, bipyramides trigonales, et octaèdre.

A ces caractéristiques générales pouvant s'expliquer dans le cadre des structures déterminées par les techniques de diffraction s'ajoutent deux caractéristiques spécifiques.

- L'existence en phase β d'une structure (avec au moins deux raies résolues) sur la bande spectrale à haute fréquence ;
- L'observation en phase α de signaux Raman entre les fréquences des modes issus de ν_3 et ceux issus de ν_2/ν_4 .

Ces deux caractéristiques sont discutées ci-dessous.

Structure en phase β de la bande issue de ν_1

La caractéristique la plus marquante est l'existence de la structure au moins double, voire triple, de la bande de haute fréquence associée au mode ν_1 de MoO_4^{2-} . Nous tentons ici d'expliquer son origine.

Tout d'abord, si on considère le sous-réseau $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$ isostructural de $\beta\text{-SnWO}_4$, le mode ν_1 devrait conduire à 2 modes actifs en Raman, un mode de symétrie A tel que tous les MoO_4^{2-} de la maille vibrent en phase, et un mode T pour lequel ce n'est pas le cas. Les calculs comme les expériences menées sur $\beta\text{-SnWO}_4$ ont toutefois montré que l'intensité Raman de ce dernier était quasiment nulle ; par ailleurs, ce mode serait très peu polarisé, contrairement à ce qui est observé dans $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (figure 14). On peut donc sans ambiguïté affirmer que la structure de la bande n'est pas associée à l'existence du mode T (dont la dégénérescence triple aurait pu être levée par une brisure de symétrie locale comme invoqué ci-après).

Les intensités comparables, grandes, d'au moins deux des composantes de la bande permettent d'attribuer une origine commune à ces signaux (mode ν_1 de MoO_4^{2-}). Ceci amène à rejeter l'hypothèse d'une origine due à des harmoniques ou combinaisons de modes (dont les intensités auraient un comportement en température spécifique).

Une première interprétation pourrait être une activation de l'ensemble des modes de vibration de toute la zone de Brillouin du $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$ du fait de la rupture de symétrie de translation

induite par le sous-réseau d'oxygènes mobiles. On s'attend alors à ce que le spectre soit le reflet de la densité d'états. Quoique celle-ci présente effectivement une structure avec 3 pics dans le cas de β -SnWO₄ (cf. annexe) et que cette hypothèse ne puisse pas être rejetée, on s'attendrait plutôt à ce que les signaux Raman induits par les modes en dehors du centre de zone de Brillouin soient moins intenses, et donc à un pic plus fortement asymétrique.

Une alternative pour expliquer cette structure avec au moins un doublet issu du même mode ν_1 de MoO₄²⁻ serait l'existence d'au moins deux types d'environnements pour cet ion. Ceci amène à supposer que les MoO₄²⁻ sont essentiellement indépendants au lieu de vibrations coopératives du réseau puisqu'il y aurait rupture de périodicité de translation. L'hypothèse d'entités MoO₅ ou MoO₆ libre ne peut pas être invoquée pour cette gamme de fréquence, de telles entités vibrant à plus basses fréquences (tableau IV.4 [2] ci-après) en raison de plus grandes distances interatomiques. Par contre, l'effet pourrait être dû au contraire au déficit en oxygène autour du molybdène en raison de la distribution statistique des O2 et O3. Cette interprétation permettrait aussi d'expliquer l'écart relativement important de fréquence entre les composantes, et notamment les deux composantes principales résolues. Elle est soutenue également par le fait que le profil de bande Raman en phase α (dans laquelle a été invoquée l'existence de trois catégories de sites de Mo [9]) s'inscrit globalement dans ce profil en phase β . Ceci prouverait que, en phase β , les oxygènes sont distribués sur plusieurs sites discrets, et non pas totalement mobiles. Dans ce cadre, la transition $\alpha \rightarrow \beta$ serait de type ordre-désordre (en dépit de l'existence des singularités signalées dans le spectre de très basse fréquence en fonction de la température). L'étude de l'évolution de ces structures en température et avec les taux de substitution pourrait ainsi amener des informations essentielles sur le mécanisme de transition.

Existence de signaux Raman sur la gamme de fréquence entre ν_3 et ν_2/ν_4

Les calculs effectués aussi bien sur β -SnWO₄ que sur La₂Mo₂O₈ ne font pas apparaître de doublets LO-TO de largeurs significatives des modes issus de ν_2 et ν_4 (c'est-à-dire que les modes ne sont pas « très polaires »). D'autre part les modes polaires issus de ν_3 sont plutôt à haute fréquence. Il n'est donc pas attendu de modes dans la gamme de fréquence entre ces bandes. Or des signaux sont observés vers 450 et 540 cm⁻¹ (figures 16 et 3, particulièrement avec l'excitatrice à 458 nm). Ils pourraient être issus d'autres polyèdres présents dans le matériau, éventuellement de polyèdres, tels que MoO₅⁴⁻ ou MoO₆⁶⁻ dont la présence peut être

expliquée par l'incorporation d'un oxygène supplémentaire dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Des calculs *ab initio* avec GAUSSIAN sur MoO_5^{4-} ou MoO_6^{6-} [2] prévoient effectivement des modes de vibration pour de telles entités dans cette gamme de fréquence (table IV.4). En particulier pour MoO_6^{6-} libre, de symétrie O_h , les modes internes se répartissent comme suit :

$$\Gamma^M = A_{1g}(\nu'_1) \oplus E_g(\nu'_2) \oplus 2T_{1u}(\nu'_3, \nu'_4) \oplus T_{2g}(\nu'_5) \oplus T_{2u}(\nu'_6)$$

Parmi les trois modes actifs en diffusion Raman, A_{1g} , E_g et T_{2g} , le premier (mode d'élongation symétrique de toutes les liaisons Mo-O) est prévu dans cette gamme de fréquence et avec une intensité notable (on peut noter que les fréquences de modes de MoO_6^{6-} sont inférieures à celles de MoO_4^{2-}).

Cette hypothèse serait aussi soutenue par le fait que :

- ni SrMoO_4 , ni $\beta\text{-SnWO}_4$ ne comportent de signaux Raman dans cette gamme de fréquence ;
- les signaux Raman dans cette bande de fréquences deviennent très large et disparaissent dans la phase de haute température (phase β), ce qui pourrait être imputé à l'accroissement de la mobilité des oxygènes et à la diminution du temps de résidence des oxygènes mobiles auprès des MoO_4 , donc au temps de vie de MoO_5^{4-} ou MoO_6^{6-} .

Tableau IV-4 : Caractéristiques des modes normaux de vibration de l'octaèdre MoO_6^{6-} isolé obtenues par calculs ab-initio avec GAUSSIAN en RHF/base 3-21G [2].

	T_{1u}	T_{2u}	E_g	T_{1u}	T_{2g}	A_{1g}
Fréquence (cm^{-1})	109	241	242	380	384	691
Intensités Raman relatives	0	0	100	0	17	34

V- Etudes Raman des molybdo-sulfates

Nous avons montré au chapitre II que les S^{6+} peuvent être substitués par Mo^{6+} en stabilisant la phase β à hautes températures. Nous décrivons ici les signatures spectrales de ces substituants, puis l'application aux caractérisations des molybdo-sulfates.

Signatures spectrales des ions SO_4

Comme WO_4 ou MoO_4 , le groupe ponctuel de symétrie de l'ion SO_4^{2-} libre est T_d . Il présente (cf. Tableau IV-1) quatre modes de vibrations internes de symétrie $A_1(\nu_1)$, $E(\nu_2)$ et $T_2(\nu_3)$ et

v₄). Les modes v₁ et v₃ correspondent aux élongations des liaisons S-O alors que les modes v₂ et v₄ sont associés aux déformations O-S-O. Le tableau IV.5 rassemble les fréquences correspondantes issues de compilations de résultats expérimentaux [5]. Tous les modes sont actifs en Raman et les modes T₂ sont actifs en infrarouge. En diffusion Raman, le plus intense est le mode v₁ de symétrie A₁ (non dégénéré), et il se situe au voisinage de 981 cm⁻¹, c'est-à-dire juste au-dessus de la bande spectrale de MoO₄²⁻ dans les LAMOX et donc distincte de celle-ci. Il offre ainsi une signature de la présence d'ions sulfate dans les molybdo-sulfates. Cette approche est soutenue par le fait qu'il est supposé occuper le même site que MoO₄ : de ce fait, selon les résultats obtenus sur β-SnWO₄ (tableau IV.2) et sur la phase virtuelle La₂Mo₂O₈ (tableau IV.3) on s'attend à ce qu'il conduise à une seule raie intense de symétrie A, la raie de type T étant prévue avec une intensité quasi nulle. Toutefois, comme déjà souligné, l'existence des deux modes A et T du cristal repose sur l'existence de vibrations coopératives d'un réseau strictement périodique. Du fait que les SO₄²⁻ sont substitués aléatoirement, il n'est pas attendu pour ces ions de vibrations coopératives, mais plutôt des modes localisés, comme s'ils étaient libres, et donc une seule raie issue de v₁ dans l'hypothèse d'un seul type d'environnement. Il devrait toutefois éventuellement présenter une structure comme le mode v₁ issu de MoO₄²⁻ s'il était soumis aux mêmes environnements.

Tableau IV-5: bandes de vibration de l'anion SO₄²⁻ et leurs désignations [5].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Désignation	symétrie	Type de vibration
1105	v ₃	T ₂	élongation asymétrique (S-O)
983	v ₁	A ₁	élongation symétrique (S-O)
611	v ₄	E	déformation symétrique (O-S-O)
450	v ₂	T ₂	déformation asymétrique (O-S-O)

Résultats des études des La₂Mo_{2-y}S_yO₉

Les analyses Raman ont été effectuées sur les pastilles de La₂Mo_{2-y}S_yO₉ décrites au chapitre II, c'est-à-dire pour des taux de soufre allant de 5% (y=0.1) à 30% (y=0.6). Les spectres sont présentés figure 18. Le profil des spectres des composés substitués est comparable à celui observé pour le composé parent La₂Mo₂O₉ au-dessus de la température de transition α-β. Ceci confirme la stabilisation à température ambiante de la forme β lorsque y≥0.1 (figure 18a). Il apparaît aussi que la raie issue de v₁ de l'ion SO₄²⁻, attendue au voisinage de 983 cm⁻¹ (tableau IV.5), est ici à 999 cm⁻¹, c'est-à-dire dans une gamme spectrale bien distincte de celle de

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ associée au mode ν_1 de MoO_4 (945 cm^{-1} pour sa composante de plus haute fréquence). La croissance continue, sans changement de profil, de cette raie avec l'augmentation de la teneur en soufre donne une preuve expérimentale de la présence de ces ions (nous avons choisi La_2SO_6 comme spectre de référence associé aux ions SO_4^{2-} car d'une part c'est un sulfate anhydre formé de couches de $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$ en alternance avec des couches simples de tétraèdres isolés SO_4^{2-} , et d'autre part le mode ν_1 du sulfate est à la même fréquence que dans les LAMOX).

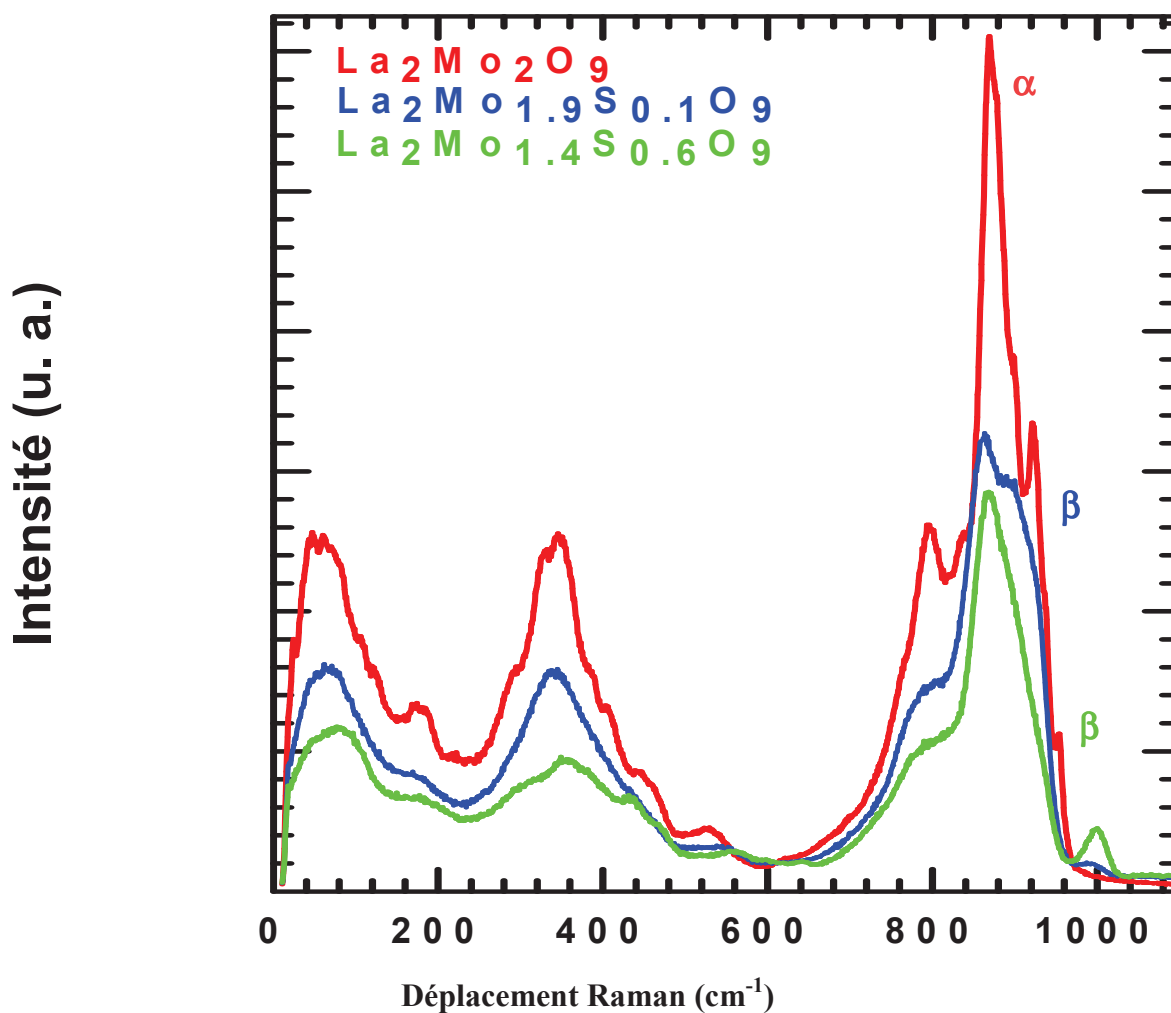


Figure 18a : Spectres Raman de $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_9$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ enregistrés à température ambiante montrant la stabilisation de la forme β à $y \geq 0.1$.

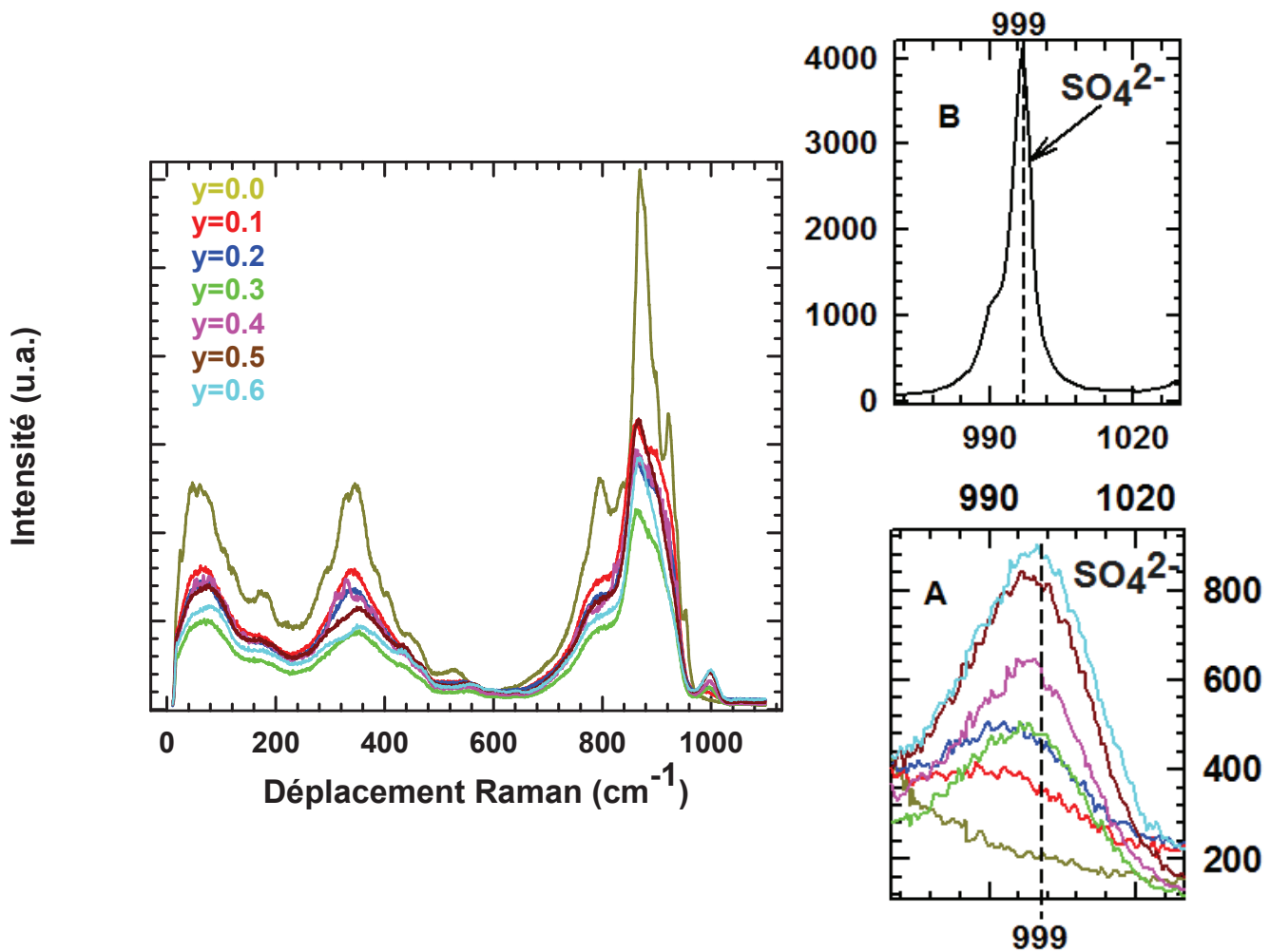


Figure 18b : spectres Raman de la série La₂Mo_{2-y}S_yO₉, (A) ; spectre Raman de La₂SO₆ (B), enregistrés à température ambiante.

L'étude quantitative à l'issue de l'affinement des spectres montre que l'évolution des intensités des ions sulfate en fonction du rapport $(y/1-y)I_{(MoOx)}$. Les intensités choisies correspondent à l'ensemble de la bande associée aux vibrations ($\nu_1 + \nu_3$) à 865 cm⁻¹, 899 cm⁻¹ et 924 cm⁻¹. Il y a une allure quasiment linéaire (figure 19a), c'est-à-dire que plus on introduit de soufre dans la structure, plus l'intensité de bande de vibration SO₄ croît. De même l'évolution du rapport d'intensité $I_{(SO_4)}/I_{(MoOx)}$ croît avec la teneur en soufre (figure 20b). Ce résultat est conforme à ce qui serait attendu si l'ion SO₄²⁻ était préservé dans la structure, c'est-à-dire s'il n'existait pas au voisinage du soufre d'oxygène additionnel (on peut ainsi dire que

des "lacunes sont piégées autour du soufre"). En accord avec cette conclusion, on peut souligner que cette raie issue de mode ν_1 du SO_4^{2-} ne semble pas présenter une structure en triplet comme la raie issue de MoO_4^{2-} ; une telle caractéristique reste toutefois difficile à établir sans ambiguïté en raison de l'intensité nettement plus faible du signal par rapport à celui du mode issu du ν_1 de MoO_4^{2-} .

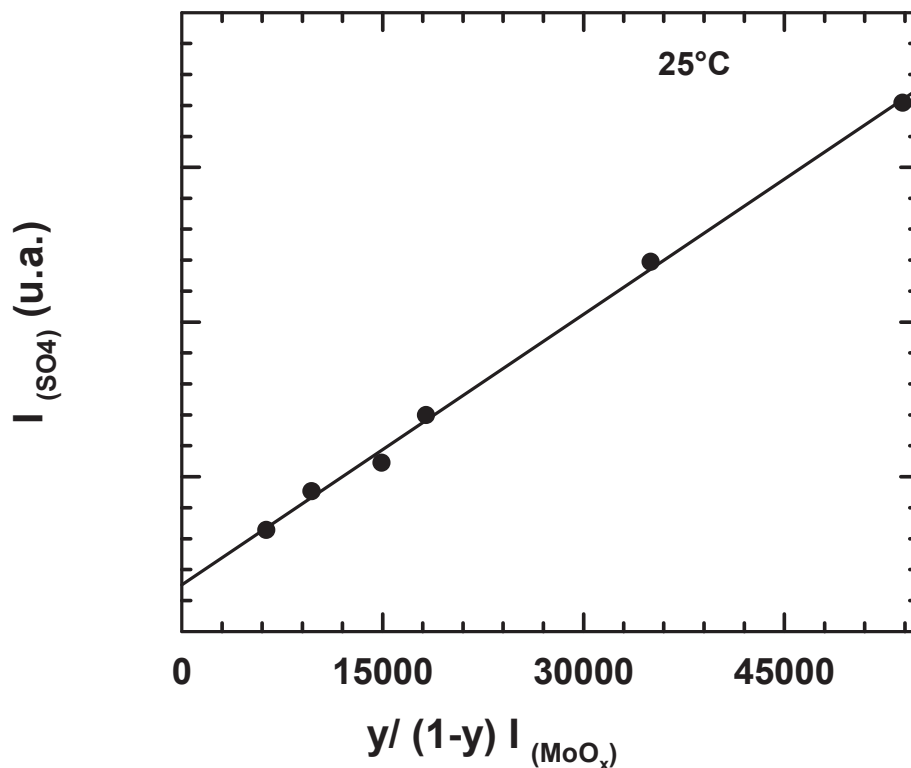


Figure 19a : Evolution de $I_{(\text{SO}_4)}$ en fonction de $I_{(\text{MoO}_x)}$ dans la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$.

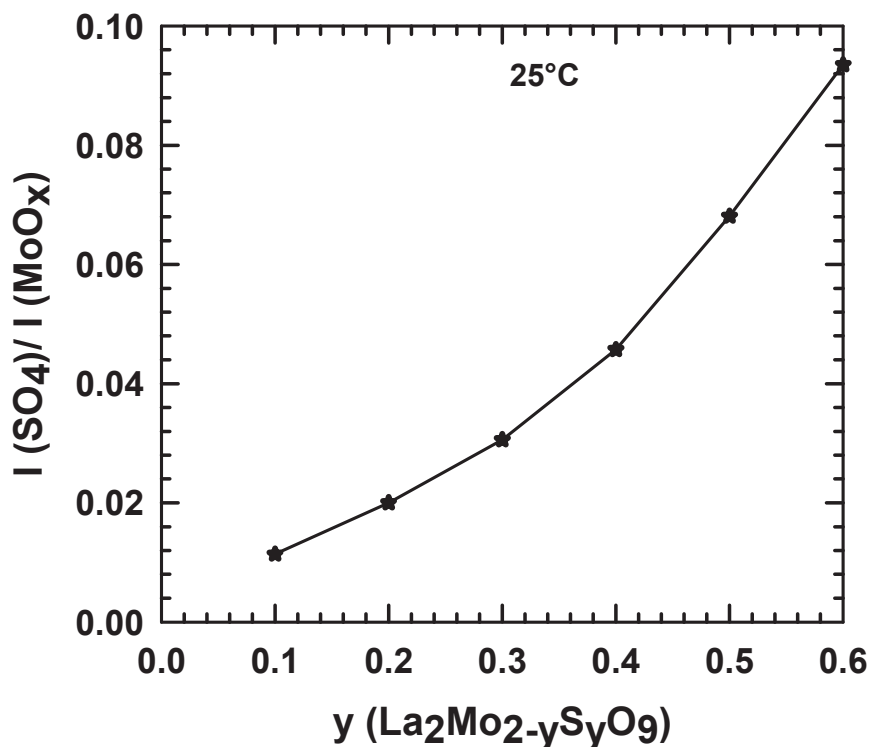


Figure 19b : Variation du rapport d'intensité $I_{(SO_4)}/I_{(MoO_4)}$ en fonction de la teneur en soufre dans la série $La_2Mo_{2-y}S_yO_9$.

VI- Etudes Raman des molybdo-phosphates

L'analyse des molybdo-phosphates peut être conduite exactement comme celle des molybdo-sulfates puisque l'ion PO_4^{3-} isolé présente la même symétrie que MoO_4^{2-} et SO_4^{2-} , et il est supposé occuper le même site que ce dernier dans les LAMOX. Les nombres d'ondes des vibrations des PO_4^{3-} issus de compilations sont rappelés dans le tableau IV.6 [5].

Tableau IV-6 : bandes de vibration de l'anion PO_4^{3-} et leurs désignations [5].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Désignation	Symétrie	Type de vibration
1017	ν_3	T ₂	élongation asymétrique (P-O)
938	ν_1	A ₁	élongation symétrique (P-O)
567	ν_4	T ₂	déformation asymétrique (O-P-O)
420	ν_2	E	déformation symétrique (O-P-O)

L'évolution des spectres Raman de la série P-LAMOX à température ambiante est présentée figure 21. Il apparaît un changement de profil des spectres associé au changement de phase

monoclinique \rightarrow cubique lorsque $y \geq 0.3$. Ceci est en accord avec les études par diffraction X et par RMN [10]. Toutefois, contrairement au cas des composés au soufre, on ne voit pas apparaître de signal significatif en provenance du ν_1 de PO_4^{3-} , donc pas de possibilité de sonder le taux de phosphate (ceci peut notamment être attribué aux plus faibles taux de substitution par des PO_4^{3-}).

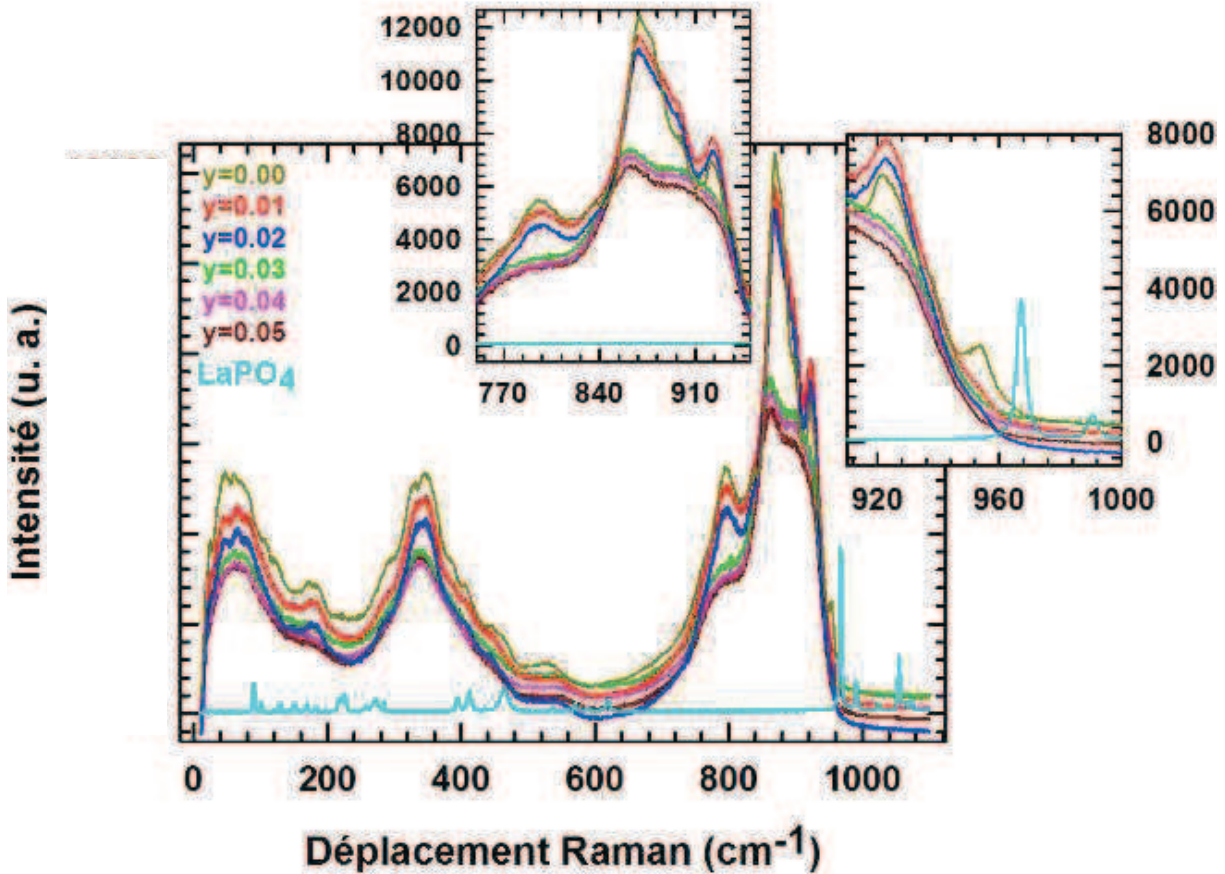


Figure 20 : Spectres Raman de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ et de LaPO_4 enregistrés à température ambiante.

VII- Conclusion

L'étude par spectrométrie Raman des LAMOX avait été entreprise dans le but :

- de suivre les propriétés dynamiques du système en fonction de la température,
- de contribuer à la compréhension du mécanisme de transitions, et en particulier des changements de volumes de maille inusuels observés ;
- de trouver l'origine du changement de régime de conduction en fonction de la température.

Il est en fait apparu que les spectres étaient extrêmement complexes, notamment en raison du désordre dans la phase β et du nombre exceptionnellement grand de modes en phase α . Pour tenter d'exploiter les résultats expérimentaux, nous nous sommes appuyés sur des études expérimentales additionnelles et sur des calculs ab-initio :

- d'un composé de structure scheelite (SrMoO_4) comportant le même type d'ion moléculaire MoO_4^{2-} ;
- d'un composé ordonné ($\beta\text{-SnWO}_4$) présentant une filiation structurale avec $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ via une structure moyenne ordonnée « virtuelle » $\beta\text{-LaMoO}_4$ dans laquelle les deux sites de la paire libre de l'étain resteraient inoccupés.

L'accord remarquable entre les spectres calculés et expérimentaux de $\beta\text{-SnWO}_4$ a permis de valider la méthode de calcul et de la transposer au cas de $\beta\text{-LaMoO}_4$. Ce travail a conduit à attribuer sans aucune ambiguïté les bandes spectrales des spectres Raman des LAMOX ce qui a permis de :

- mettre en évidence l'existence de signatures d'un environnement local spécifique au voisinage du molybdène, y compris aux plus hautes températures (multiplet du signal associé à ν_1) ;
- souligner l'existence de signaux dont la gamme de fréquence pourrait témoigner de l'existence d'ions molybdène en coordinences 5 ou 6.

Des informations intéressantes sur les processus et mécanismes de conduction pourraient probablement être obtenues à partir de l'étude détaillée de la structure de la bande de haute fréquence (y compris en polarisation) en fonction de la température et des taux de substitutions. Il serait aussi important de voir plus précisément si de telles structures apparaissent sur la bande issue du ν_1 des substituants SO_4^{2-} .

Nous avons noté l'existence de signaux d'intensité faible mais significative, dans la gamme de fréquences intermédiaires ($450-700\text{ cm}^{-1}$) dans laquelle aucune fréquence n'est attendues au regard des polyèdres déduits des études cristallographiques de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Il serait important d'étudier quantitativement l'évolution de tels signaux susceptibles de prouver l'existence de polyèdres spécifiques qui pourraient être liés au mécanisme de conduction ionique.

Enfin, bien que les résultats actuels avec la parenté de profil dans les phases α et β de la bande de haute fréquence soient en faveur d'un mécanisme de transition de type ordre-désordre, nous avons observé que les signaux de très basse fréquence se rapprochaient de la raie Rayleigh à haute température. Ceci pourrait indiquer l'existence de modes de vibration mous et donc d'un caractère displacif de la transition. Il conviendrait pour cela de mener une étude détaillée intégrant les corrections d'effet de température.

Références

- [1]: Samuel Troptard, rapport de stage de Master 2, **2008**.
Préparation et étude par spectroscopie Raman de conducteurs d'ions O^{2-} de type LAMOX.
- [2]: Justyna Wojcik, Master Research Report, **2009**.
Investigation of the mechanism of ionic conduction in LAMOX materials : lattice dynamics studies by group theory and ab initio calculations.
- [3]: D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, Journal of Raman spectroscopy, 10, **1981**.
- [4]: S. P. S. Porto, J. F. Scott, Physical Review, 3, 157, **1967**.
- [5]: K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [6]: Gaussian 09, Revision B.01,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [7]: P. Lacorre, *Solid State Sci.*, 2, (8), 755-758, **2000**.
The LPS concept, a new way to look at anionic conductors.
- [8]: P. Giannozzi, et al, *J.Phys.:Condens.Matter*, 21, 395502 (**2009**)
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502> . (BibTeX format).
- [9]: I. Radosavljevic Evans, J. A. K. Howard, J. S. O. Evans, *Chemistry of Materials*, , 17, 4074- 4077, **2005**.

[10]: B. Pahari, N. Mhadhbi, G. Corbel, P. Lacorre and J. Dittmer, Dalton Trans., 41, 5696-5703, **2012**.

Conclusion et perspectives

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre général de l'étude de la famille LAMOX, plus particulièrement sur l'effet des substitutions partielles du molybdène Mo^{6+} par le soufre S^{6+} (composés $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$) et le phosphore P^{5+} (composés $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$) sur les propriétés de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

J'ai synthétisé des composés LAMOX de compositions 5, 10, 15, 20, 25 et 30 % mol de soufre qui se sont toutes révélées pures au regard des diagrammes de diffraction de rayons X. Cette série cristallise en symétrie cubique dans le groupe d'espace non centrosymétrique $\text{P}2_13$ en stabilisant la forme haute température à température ambiante. L'étude thermogravimétrique a montré que la décomposition thermique des poudres brutes de la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ se déroule en deux étapes. A 900°C , la perte du soufre enrichissant la phase LAMOX en molybdène conduit à la formation de La_2SO_6 . La phase La_2SO_6 se décomposant en La_2O_3 à température plus élevée, réagit à son tour avec la phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pour former La_2MoO_6 .

Les études dilatométriques lors des frittages conduisent à conclure que, dans le domaine de stabilité thermique des phases, la compacité des céramiques diminue lorsque le taux de soufre augmente. La substitution du soufre sur le site du molybdène à température ambiante tend à supprimer l'expansion de distorsion thermique de la structure cubique β , aucun saut de conductivité n'est observé. Ces évolutions thermiques de conductivité ont été modélisées par une loi d'Arrhénius à basse température. Il apparaît que la conductivité diminue par rapport à celle de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ lorsque $T > 580^\circ\text{C}$, cette étude a également montré que la substitution isovalente de molybdène par le soufre tend à restreindre l'importance de l'expansion de distorsion thermique de la structure cubique β , diminuant fortement la conductance. Il a été proposé que le caractère plus covalent de la liaison soufre-oxygène par rapport à celui de la liaison molybdène-oxygène pourrait être responsable de la faible capacité du réseau cationique à se déformer.

Dans le cas des composés dans lesquels le molybdène est substitué par du phosphore, la substitution n'a conduit à des phases homogènes que jusqu'à 2 % mol P ($y=0.04$). Seuls les composés à 1.5 % mol P et 2.0 % mol P permettent de stabiliser la forme cubique β à température ambiante. En revanche, les composés 0.5 % mol P et 1 % mol P adoptent la forme monoclinique α , comme le montrent l'éclatement caractéristique de la raie de diffraction (231) et la présence de pics de surstructure.

A des teneurs $y > 0.04$, il y a apparition d'une phase d'impureté LaPO_4 , ce pic d'impureté évolue en augmentant la concentration du phosphore.

L'étude thermogravimétrique montre que toutes les compositions sont stables dans tout le domaine thermique de la température ambiante à 1400°C , aucune perte de masse significative n'a été mesurée.

Du fait de la sensibilité thermique des matériaux, leur compaction sous forme de céramiques denses a été obtenue après broyage planétaire des poudres et frittage à des températures de moins en moins élevée à mesure que la teneur en phosphore diminue. Les conditions de densification déterminées ont permis dans la plupart des cas d'atteindre des hautes compacités, supérieures ou égales à 97%.

Pour $y \geq 0.03$, aucune transition structurale n'a été détectée montrant par ailleurs que la forme β est thermodynamiquement stable de la température ambiante à 1325°C ; au-delà de cette température, toutes les compositions présentent une fusion non congruente.

L'évolution du volume de maille de la composition 1%, présente à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ une brusque variation $\Delta V = 0.59\%$ comparable à celle déterminée par composé parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Toutefois, l'augmentation brutale de la conductivité associée à cette transition structurale (caractéristique du composé parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) n'a pas été observé pour cette composition. Une stabilisation définitive de la forme β par les contraintes internes existant au sein de la pastille, déjà observée pour certains composés LAMOX étudiés auparavant, a été envisagée.

Par ailleurs, tous les composés substitués montrent une évolution non linéaire de $\log(\sigma T) = f(1/T)$ à haute température, interprétée comme une transition d'un mécanisme de transport activé à basse température (Arrhenius), à un transport assisté par le réseau à haute température (Vogel-Tammann-Fulcher).

L'étude par RMN, technique particulièrement bien adaptée à l'étude des environnements du ^{31}P , nous a permis de déceler la formation de clusters de phosphore. Les intensités des raies RMN de ce noyau augmentent proportionnellement au taux de phosphore. Par contre, elles sont larges et peuvent être décrites par plusieurs composantes. Cette caractéristique est attribuée à l'existence de plusieurs environnements chimiques, ceci est expliqué par la présence des clusters de phosphore dans la structure LAMOX, ou de plans de micromâclage d'arrangement type LaPO_4 entre domaines de type $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Une étude par spectroscopie Raman a été effectuée en liaison avec des calculs ab-initio des spectres de phonons. L'interprétation des spectres a été effectuée en s'appuyant sur la parenté structurale avec le composé modèle ordonné β -SnWO₄. Ce système a permis de démontrer un haut degré de fiabilité des calculs ab-initio sur la base de comparaisons à des études expérimentales par Raman polarisé. Ces calculs transposés au cas du sous-réseau ordonné de LaMoO₄ ont amenés à une attribution des signaux Raman. Ceci a permis notamment de démontrer que des structures observées sur des bandes vibrationnelles Raman devaient être attribuées à l'existence de différents environnements atomiques.

L'une des perspectives les plus prometteuses de ce travail est l'étude de l'évolution des structures des signaux Raman de haute fréquence en fonction de la température et de la composition, y compris de la structure des signaux associés aux substituants S⁶⁺ et P⁵⁺. Il est probable que ces signaux, que nous avons attribués à des signatures de l'environnement local autour du site du molybdène, apporteraient des informations de premier plan sur les mécanismes de conduction ionique.

Annexes

I- Etudes par diffraction des rayons X

La pureté de poudres brutes a été vérifiée par l'enregistrement de diffraction des rayons X de poudre à la température ambiante à l'aide d'un diffractomètre X'Pert MPD Pro (détecteur X'celerator) à porte échantillon horizontal fixe (mode θ/θ dit méthode Bragg Brentano). Ce dernier est équipé d'une anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde correspondent à $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$: 1.54056/1.544330 Å. Les acquisitions de « routine » ont été effectuées dans un domaine angulaire de 5 à 60° avec un temps d'enregistrement de 9 min.

Afin de vérifier la stabilité des composés synthétisés, des études de diffraction des rayons X à haute température ont été menées.

Le diffractomètre θ/θ Bragg-Brentano Philips X'pert MPD PRO (détecteur X'celerator - longueurs d'onde $\text{CuK}\alpha_{1+2}$) a été utilisé, équipé d'une chambre HTK 1200 Anton Paar. Le porte-échantillon utilisé est en alumine. Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés dans différentes conditions selon les phénomènes étudiés.

Les diffractogrammes des rayons X ont été collectées sous air de la température ambiante à 845°C, la vitesse de chauffage est de 10°C/min entre deux plateaux thermiques et une stabilisation de température est de 20°C. Une correction de température a été apportée pour tenir compte du décalage entre la consigne de température et la température réelle à laquelle l'échantillon est soumis.

Les acquisitions « lentes » ont été utilisées dans le cadre des études structurales avec un domaine angulaire de [9-130°] avec un temps d'enregistrements de 193 min. Elles ont permis de déterminer les paramètres de maille des composés synthétisés ont été déterminés par affinement des diffractogrammes par la méthode de le Bail [1] en utilisant le programme FULLPROF [2].

L'étude de la stabilité de la poudre brute sous recuit isotherme à 900°C (vitesse de chauffage de 10°C/min) a été réalisée sur les échantillons $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{S}_{0.3}\text{O}_9$ et $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{S}_{0.6}\text{O}_9$ dans la gamme angulaire [10-60°] et un pas de 0.01671 avec une acquisition de 20 min.

Afin de vérifier la pureté des poudres broyées, des diffractogrammes des rayons X ont été collectés dans une gamme angulaire 2θ [27 ° - 32 °], un temps de comptage très élevé a été utilisé pour ce genre de collecte de données (260 mn) et de pastilles de diamètre \approx 13mm et d'épaisseur \approx 0.8 mm. Les acquisitions ont été réalisées tous les 25°C de T_{amb} à 850°C (vitesse de chauffage de 10°C/min, stabilisation de la température pendant 20 min et avec un pas de 0.01671).

Une mesure très longue (un scan de 150 min, une gamme angulaire 2θ [27.2 à 29.2 °] et un pas de 0.0084 °) a été enregistrée sur le pic intense de diffraction (120) de LaPO_4 à 28.64 ° [3] pour les compositions substitués au phosphore pour $y \geq 0.03$. Le but de cette étude est d'identifier la phase d'impureté LaPO_4 . L'intensité intégrée du pic de diffraction (120) a été déterminée en utilisant l'option « Fit Profile » du logiciel X'Pert High Score Plus.

II- Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATG-ATD)

Les analyses thermogravimétriques, couplées à l'analyse thermique différentielle, ont été réalisées sur un appareil TGA/DSC Q600 SDT TA Instruments. La masse des échantillons à analyser et de référence ($\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$) est comprise entre 95 à 100 mg, la température varie de la température ambiante à 1400°C sous un flux d'air (100mL/min) et la vitesse de chauffage/refroidissement est de 10°C/min.

L'ensemble est couplé à un micro-ordinateur qui assure le pilotage et permet le traitement des données via les programmes Advantage for Q Series et Universal Analysis 2000 respectivement. Les températures et les pertes de masse liées aux événements thermiques peuvent être ainsi déterminées.

III- Broyage et frittage des pastilles :

Le broyage a été réalisé au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine, à l'aide d'un broyeur planétaire « FRITSCH planetary micromill pulverisette 7 » équipé d'un plateau portant deux jarres en agate de volume 45 mL. Le plateau et les jarres sont en rotation à la vitesse de 700 trs/min dans des sens opposés. Cette méthode de broyage s'applique à de petites quantités de poudre (quelques grammes). Dans chaque jarre ont été placées une masse de 900 mg d'échantillon pulvérulent et 6 billes en agate (12 mm de diamètre), l'ensemble étant recouvert d'éthanol.

Après le broyage, l'éthanol est évaporé et la pureté de la poudre broyée obtenue est contrôlée par diffraction des rayons X. Le broyeur est commandé par ordinateur ce qui permet de créer des séquences de broyage et de repos successives pour éviter l'échauffement du dispositif. La durée de chaque broyage a été fixée arbitrairement à 15 min et ces plages de 15 min succèdent à des temps de repos de 15 min. Le nombre de séquences de broyage a été optimisé de façon à obtenir, après pressage des poudres et recuit, des pastilles de densité maximale avec le temps de broyage le plus court possible.

La poudre est mise en forme de pastille à l'aide d'un moule de 5 mm de diamètre et d'une presse uniaxiale (pression appliquée ~ 3000 à 5000 Bar, correspondant à la pression nécessaire pour avoir une tenue mécanique suffisante). La masse de poudre pressée est de 300 mg et permet d'obtenir des pastilles d'environ 5 mm de diamètre et d'environ 3 mm d'épaisseur après frittage.

Des mesures dilatométriques des pastilles une fois pressées sont utilisées pour déterminer les conditions de frittage nécessaires à l'obtention de pastilles compactes. Ce type de mesure permet d'enregistrer, en continu, la variation relative $\Delta l/l_0$ (%) de l'épaisseur l d'une pastille (d'épaisseur initiale l_0) au cours du chauffage progressif et d'un maintien en palier isotherme.

L'appareil utilisé est un dilatomètre SETARAM TMA Setsys Evolution de construction verticale équipé d'un porte-échantillon et d'un palpeur cylindrique à extrémité plate en alumine. Après avoir été broyé, mis en forme de pastille et pressé isostatiquement, l'échantillon est placé dans le dilatomètre entre le porte-échantillon et le palpeur, le contact étant assuré par l'application d'une charge faible de 15 g.

Pour les compositions LAMOX substituées au soufre, la température de frittage est de 850°C, deux plaques d'alumine (d'environ 6 mm de côté) sont intercalées entre le palpeur et l'échantillon pour isoler le palpeur. A haute température, pour les compositions LAMOX substituées au phosphore, des plaques de platine et d'alumine sont intercalées entre le palpeur et l'échantillon, ces plaques de platine isolent l'échantillon des plaques d'alumine afin d'éviter la réaction des composés LAMOX substitués au phosphore avec l'alumine. Initialement, la température est celle de la pièce et le palpeur est alors à sa position zéro. Lorsque la température varie pour atteindre ensuite un palier, la pastille se dilate puis se contracte entraînant alors un mouvement du palpeur vers le haut ou vers le bas, détecté par la bobine.

Références

[1]: A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Mater. Res. Bull. 23, 447–452, **1988**.

[2]: J. Rodriguez Carvajal, Physica B 192, 55–69, **1993**.

[3]: PDF- 4 + **2009**; The International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Boulevard, Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.

Le travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude de la famille LAMOX, dont le prototype est $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, de structure monoclinique à température ambiante (phase α), et qui présentent au dessus de 580°C une phase cubique (β) ayant une conduction anionique supérieure à la meilleure zirconne stabilisée actuellement utilisé comme électrolyte de pile SOFC (Solid Oxid Fuel Cell), et ce à températures plus basses. L'analogie structurale de la forme $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ avec le composé $\beta\text{-SnWO}_4$ a permis de proposer une explication à l'origine structurale de la conduction dans le molybdate de lanthane. Le remplacement de l'étain divalent par le lanthane trivalent implique un apport d'oxygène et la création de lacunes, qui viennent se substituer à la place de la paire libre E ($5s^2$) de l'étain ($\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8\text{E}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8+1}$). La migration de cet oxygène supplémentaire par la lacune créée engendre l'apparition d'une conduction anionique.

Le travail de thèse comporte deux volets :

- recherche de nouvelles compositions pouvant présenter la phase conductrice β à plus basses températures par substitution du molybdène par du soufre et du phosphore, systèmes n'ayant pas jusqu'alors fait l'objet d'investigations avancées ;
- étude des propriétés vibrationnelles et dynamiques de ce type structural afin de comprendre le mécanisme de conduction anionique, et notamment l'existence des changements de régimes de conduction observés en fonction de la température.

Des phases pures $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ et $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$ ont pu être élaborées jusqu'à des teneurs en soufre de 30% ($y = 0.6$) et de phosphore de 2.5% ($y = 0.05$). La forme β recherchée est stabilisée à la température ambiante pour des taux de soufre supérieurs à 5% et de phosphore supérieurs à 1.5%. Des analyses thermogravimétriques ont révélé que la substitution du molybdène par le soufre diminuait fortement la stabilité thermique des phases rendant ainsi leurs caractérisations par diffraction des rayons X et spectroscopie d'impédance délicates. Pour la série $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{P}_y\text{O}_{9-y/2}$, une ségrégation partielle du phosphore a été mise en évidence par spectroscopie RMN. Les mesures électriques réalisées sur les deux séries d'échantillons ont montré une conductivité significative, mais néanmoins moindre que celle observée à haute température pour le composé parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Le second volet visant à comprendre le mécanisme de conduction repose sur l'étude des propriétés vibrationnelles. Il s'est appuyé sur des études expérimentales par spectrométrie Raman en liaison avec des calculs ab-initio des spectres de phonons. Malgré des raies Raman très larges en raison du désordre structural, il a été possible de mettre en lumière des signatures caractéristiques des différentes phases en lien avec le réarrangement structural. L'interprétation des spectres a été effectuée en s'appuyant sur la parenté structurale avec le composé modèle ordonné $\beta\text{-SnWO}_4$. Ce système a permis de démontrer un haut degré de fiabilité des calculs ab-initio sur la base de comparaisons à des études expérimentales par Raman polarisé. Ces calculs transposés au cas du sous-réseau ordonné de LaMoO_4 ont amenés à une attribution des signaux Raman. Ceci a permis d'une part de démontrer que des structures observées sur des bandes vibrationnelles Raman devaient être attribuées à l'existence de différents environnements atomiques, et d'autre part l'existence de singularités dans les spectres de phonons, lesquelles soutiennent le modèle préalablement proposé de conduction anionique assistée par phonons.