

## CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+\delta}$

Mohammed Sadok MAHBOUB<sup>1</sup>, Soria ZEROUAL<sup>1</sup> et Ali BOUDJADA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire d'exploitation et valorisation des ressources énergétiques sahariennes LEVRES, Département de physique, Faculté des Sciences Exactes, Université d'El-Oued, BP 789 El-Oued R.P. 39000, El-Oued, ALGERIE.

<sup>2</sup> Laboratoire de Cristallographie, Unité de Recherche de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Constantine 1, Constantine 25000, ALGERIE.

### RESUME:

L'échantillon du composé  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+\delta}$  a été synthétisé par solution solide à 1200°C. Le résultat final de l'affinement Le Bail du diffractogramme des rayons X sur poudres dans le groupe d'espace orthorhombique *Imma* nous a donné des valeurs correspondant aux trois phases ce qui signifie l'existence de la « miscibility gap ». La première phase  $\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_{2.5+\delta}$  est enrichie en Ca avec les paramètres de mailles  $a=5.46799(18)\text{Å}$ ,  $b=15.05175(62)\text{Å}$  et  $c=5.62380(18)\text{Å}$ , la deuxième  $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{2.5+\delta}$  est enrichie en Sr avec  $a=5.49090(53)\text{Å}$ ,  $b=15.26665(126)\text{Å}$  et  $c=5.63900(84)\text{Å}$ , et la troisième  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+\delta}$  enrichie en Sr avec  $a=5.51623(68)\text{Å}$ ,  $b=15.38207(186)\text{Å}$  et  $c=5.65523(61)\text{Å}$ , avec une valeur d'affinement final  $\chi^2=1.38$ .

**Mots clés :** Affinement Le Bail, Brownmillerite, Diffraction des rayons X sur poudres, Miscibility gap, Solution solide.

---

Author Correspondence, e-mail: [mmsad1@yahoo.fr](mailto:mmsad1@yahoo.fr)

## 1. INTRODUCTION

Les composés ayant une structure de type Brownmillerite, tels que  $\text{SrFeO}_{2.5}$  et  $\text{SrCoO}_{2.5}$  possèdent une haute mobilité de l'oxygène dès la température ambiante. Ils sont capables d'intercaler l'oxygène déjà à température ambiante pour former les perovskites  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$  [1,2] dans une réaction redox topotactique réversible [3], i.e. par oxydation électrochimique, tandis que l'oxydation du composé  $\text{CaFeO}_{2.5}$  qui a une structure homologue n'est permise que dans des conditions extrêmes.

Pour expliquer cette importante différence de la mobilité de l'oxygène à basse température, Paulus et al. [4] ont étudié ces deux composés  $\text{SrFeO}_{2.5}$  et  $\text{CaFeO}_{2.5}$ . Ils ont observé des différences significatives à l'ambiante pour des faibles énergies d'excitation des oxygènes apicaux, située à 7 et 12 meV pour  $\text{SrFeO}_{2.5}$  et  $\text{CaFeO}_{2.5}$  respectivement.

Donc, l'examen des changements structuraux et l'étude de la stabilité du réseau par la réduction des structures intermédiaires  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ , donnera un coup de main pour une bonne compréhension du mécanisme de la diffusion des atomes d'oxygène dans les oxydes solides. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce présent travail, qui est l'étude structurale du composé  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+\delta}$  synthétisé par la méthode conventionnelle connue sous le nom de « la solution solide », à cause de la grande importance de ce composé comme clef pour comprendre le mécanisme du transport ionique.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

### 2.1. Diffractogramme des rayons X

Le diffractogramme des rayons X sur poudre de l'échantillon  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$  obtenu par la méthode de solution solide conventionnelle est représenté sur la Figure 1.

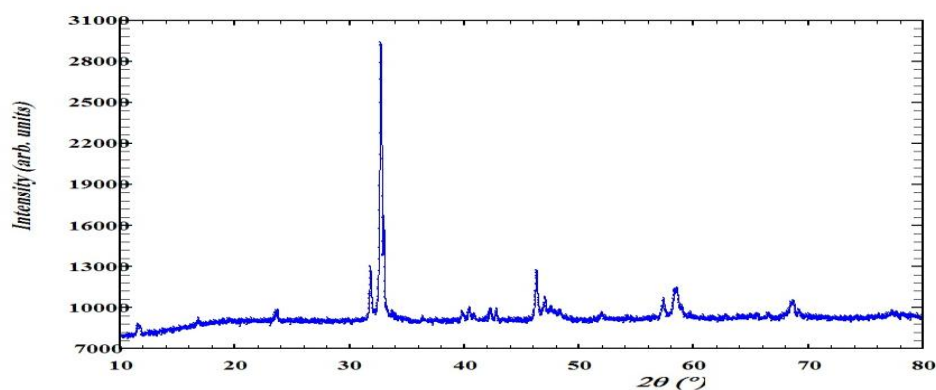


Fig. 1 : Diffractogramme sur poudre du composé  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$  obtenu par solution solide.

Un clin d'œil sur le diffractogramme du composé  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$  montre clairement un dédoublement des raies de diffraction (020) et (161) sous la forme du dos du chameau (Fig. 2).

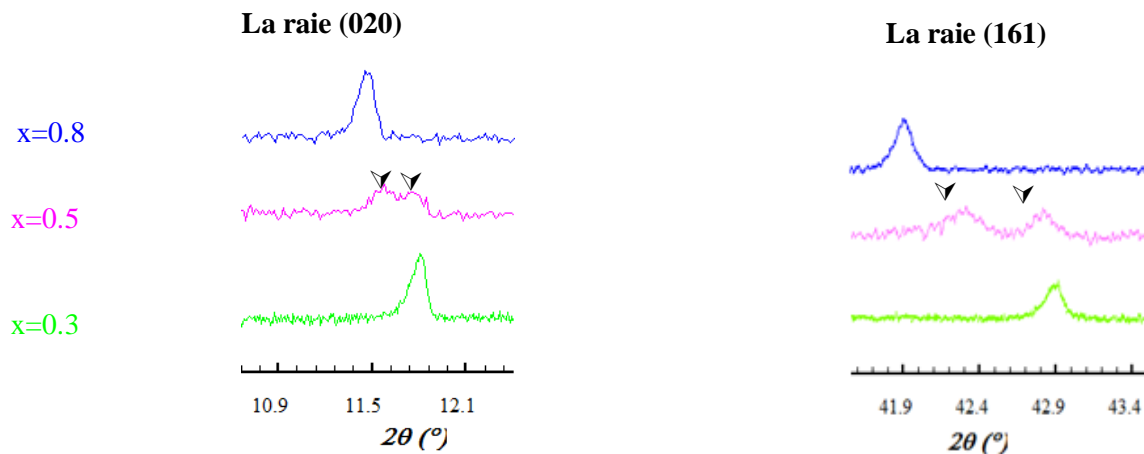


Fig. 2 : Zoom des deux raies (020) et (161) dans les diffractogrammes des composés  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$  ( $x=0.3, 0.5$  et  $0.8$ )

L'exploitation de ce spectre de diffractogramme obtenu par la diffraction des rayons X permet de déduire qu'il pourrait y avoir la coexistence de plus d'une phase solide. Le spectre de diffraction des RX sur poudre est analysé en utilisant le programme FULLPROF [5] afin de déterminer les paramètres de la maille. La comparaison de ce diffractogramme avec ceux des composés purs  $\text{CaFeO}_{2.5}$  et  $\text{SrFeO}_{2.5}$  cités dans la littérature [6,7], a montré qu'il y a disparition de l'intensité des réflexions ( $hkl$ ) de type  $h + k + l \neq 2n$  tel que les raies (131), (111) et (153) ; ce qui nous a poussé à les affiner dans les deux groupes d'espace  $Imma$  et  $I2mb$ . Mais au vu des résultats très semblables dans les limites des erreurs expérimentales entre les deux groupes d'espace  $Imma$  et  $I2mb$ , on a entrepris de travailler avec un seul groupe d'espace  $Imma$  en sachant qu'il décrit mieux le désordre.

## 2.2. Affinements par la méthode Le Bail

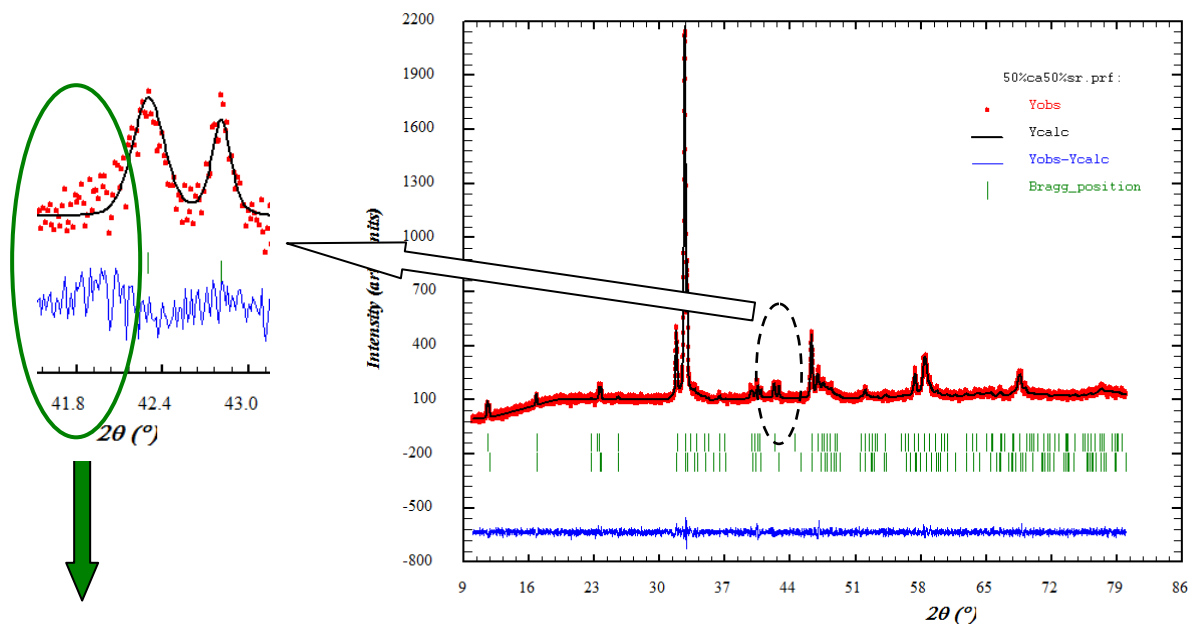
Pour la maille de départ, nous avons, dans un premier temps, démarré par les paramètres de Nemudry et al. [8]. L'affinement dans le groupe d'espace orthorhombique  $Imma$  a donné des valeurs correspondant à deux phases (voir Tab. 1).

Tab. 1 : Récapitulatif de l'affinement du composé  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ .

Phase N°	Paramètres de maille (Å)			$\chi^2$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1 (enrichie en Ca)	5.46293	15.03077	5.62475	1.28
2 (enrichie en Sr)	5.46891	15.27760	5.61288	

Après affinement, nous avons remarqué que le paramètre *c* de la phase enrichie en Ca est supérieure à celui de la phase enrichie en Sr. En effet, l'épaulement aux pieds des raies correspondant aux raies de diffraction  $(161)_1$  et  $(161)_2$  n'est pas correctement affiné dans cette hypothèse (Fig. 3). Nous avons remarqué qu'il y a une raie de faible intensité à environ  $2\theta \approx 41.9^\circ$  qui n'a pas été indexé, ce qui montre que le modèle proposé n'est pas le bon.

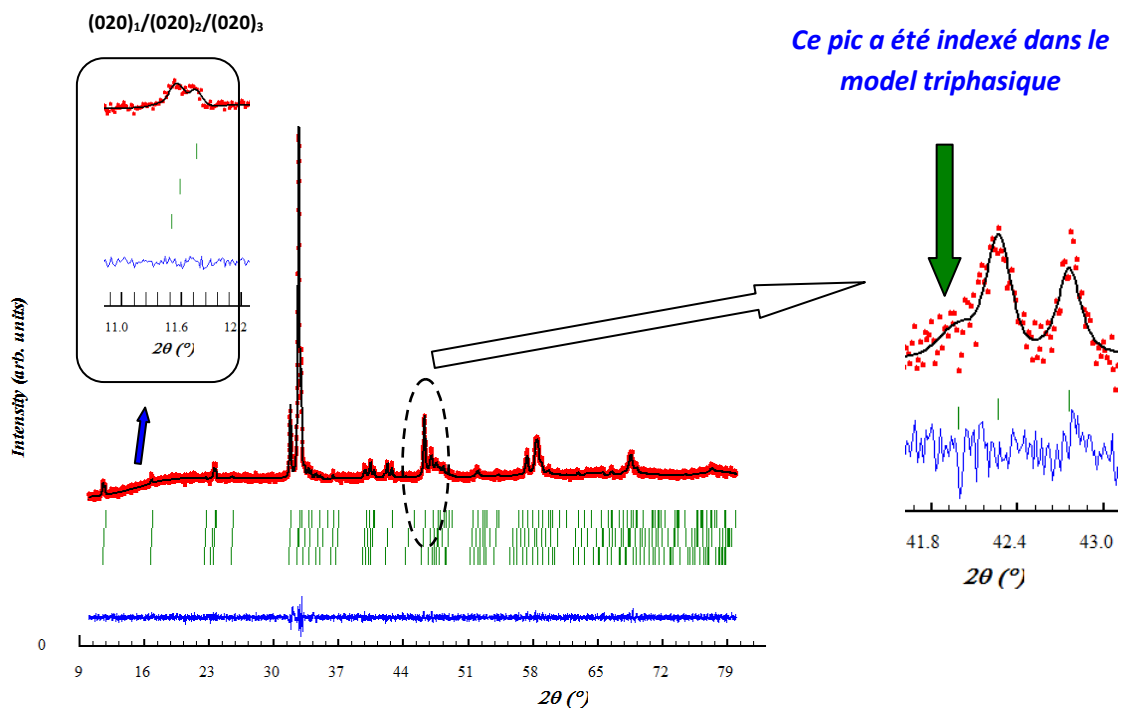
Fig. 3 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$  dans le model biphasique.



Confirmation d'une 3<sup>ème</sup> phase

Afin de réajuster notre model, une phase additionnelle a été ajoutée. L'affinement de ce diffractogramme dans le model multiphasique (Fig. 4) et toujours dans le groupe d'espace orthorhombique *Imma* nous a donné des valeurs correspondant aux trois phases (Tab. 2). La première phase est enrichie en Ca est  $\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{FeO}_{2.5+y}$ , la deuxième et la troisième sont enrichies en Sr sont respectivement  $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{2.5+y}$  et  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+y}$ . La raie située à  $2\theta \approx 41.9^\circ$  est indexée, ce qui prouve l'exactitude de ce model. C'est ce qu'on appelle en anglais la « **miscibility gap** », i.e. l'obtention d'un composé non homogène dans un intervalle bien défini.

Fig. 4 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$  dans le model tri-phasique.



Tab. 2 : Paramètres de maille du composé  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$  synthétisé par la méthode de solution solide conventionnelle.

Phase N°	Paramètres de maille (Å)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	5.46799 (18)	15.05175 (62)	5.62380 (18)
2	5.49090 (53)	15.26665 (126)	5.63900 (84)
3	5.51623 (68)	15.38207 (186)	5.65523 (61)

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. Synthèse

L'échantillon en poudre de la formule  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5}$  a été préparé par la méthode de la solution solide. Des quantités stœchiométriques de  $\text{CaCO}_3$  (Aldrich, 98%),  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich, 99,9% +) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99% +) sont mélangées puis broyées ensemble dans un mortier en agate. Le mélange est calciné à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 12 heures dans le four. La poudre est ensuite broyée et compactée en pastilles. Dans chacune des pastilles de 13 mm de diamètre on met 1 g de ce mélange. Les pastilles sont frittées dans l'air dans un four conventionnel à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, puis trempées dans l'azote liquide. Cette opération est reprise plusieurs fois.

#### 3.2. Diffraction des rayons X

L'échantillon synthétisé est systématiquement caractérisé par la diffraction des rayons X sur poudre. Le diagramme de diffraction a été obtenu avec le diffractomètre Brucker D8 Advance, en configuration Bragg-Brentano, utilisant la radiation  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Ce diffractomètre est équipé d'un monochromateur arrière en graphite et un détecteur PSD. Le diagramme de diffraction a été enregistré pour des valeurs en  $2\theta$ , dans le domaine angulaire  $10\text{-}80^\circ$ .

### 4. CONCLUSION

Le dédoublement des pics trouvé dans le composé  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$  synthétisé par la méthode de solution solide conventionnelle suggère l'existence d'inhomogénéités dans la distribution des ions du strontium au sein de la structure. En effet, la différence de taille entre les ions

calcium et strontium ( $r(\text{Ca}^{2+})= 1.34 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Sr}^{2+})= 1.44 \text{ \AA}$  [9]) est associée à une ségrégation  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ . Cette ségrégation conduit à la formation de microdomaines enrichis soit par Ca ou par Sr.

## 5. REMERCIEMENTS

Je remercie d'abord monsieur le Professeur Werner PAULUS, responsable de l'équipe MICDR à l'université de rennes 1 pour ses nombreux conseils et son soutien. Mes remerciements s'adressent aussi aux membres d'équipe et précisément à Dr. Monica CERETTI, Mr. Serge PAOFAI, Pr. John GUILLEVIC, Dr. Olivier HERNANDEZ, Loïc Le DREU et Pr. Jean MEINNEL pour leurs aides pendant mes séjours successifs.

## 6. REFERENCES

- [1] R. Le Toquin, W. Paulus, A. Cousson, C. Prestipino and C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13161-13172.
- [2] A. Nemudry, P. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev and R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2403.
- [3] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1455.
- [4] W. Paulus, H. Schober, S. Eibl, M. Johnson, T. Berthier, O. Hernandez, M. Ceretti, M. Plazanet, K. Conder, and C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (47) (2008) 16080-16085.
- [5] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55-69.
- [6] P. Berastegui, S.-G. Eriksson, S. Hull, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 303-314.
- [7] J. P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S.M. Mini, C.W. Kimball, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 190-209.
- [8] A. Nemudry, A. Rogatchev, I. Gainutdinov and R. Schöllhorn, *J. Solid State Electrochem.* 5 (2001) 450-458.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32, (1976) 751-767.