

Service d'Analyses des Surfaces et Interfaces - SASI



Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable(s) : E. Beche (IR)
Permanents : D. Perarnau (AI)

Mots clés

Caractérisation multi-échelle, modélisation, formation, management qualité

Les thèmes

1. Les projets techniques

Les coefficients de sensibilité et la contribution instrumentale des spectromètres ESCA
Les effets des sources excitatrices sur les surfaces des matériaux : artefacts et modifications

2. Les études scientifiques

Qualification de composés LCZO élaborés par voie solaire
Etude de la substitution du lanthane par le strontium dans des matériaux perovskites (LSM)
Oxydation à hautes températures de composés à base de ZrB₂-SiC fibre (UHTC)

Les collaborations

Nationales

- V. Flaud (ICGM, Montpellier) ; S. Roualdès (IEM, Montpellier) ; V. Rouessac (IEM, Montpellier) ; Van der Lee (IEM, Montpellier) ; J. Esvan (CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse) ; T. Duguet (CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse) ; P. Fau (LCC, Toulouse) ; F. Berger (LCE, Besançon).

Internationales

- L. Mercatelli (CNR-INO, Firenze, Italia) ; E. Sani (CNR-INO, Firenze, Italia) ; D. Sciti (ISTEC-CNR, Faenza, Italia) ; D. Alfano (CIRA, Capua, Italia) ; O. Levasseur (Dpt Phys. Montreal, Canada) ; L. Stafford (Dpt Phys. Montreal, Canada)

Quelques projets de collaboration 2013-2015 (7/18)

- MSFI (projet), responsable ; IMSI (projet), responsable ; LCZO (projet), co-responsable ; T3 – WP13 – SFERA (projet), responsable ; ECHREF (projet), responsable ; PEROVSKITE (projet), partenaire ; UHTC (projet), partenaire

Gros équipements (>90 k€)

- Diffractomètre de RX MPD X' Pert PRO ($\theta-\theta$), (PANalytical, 2011), financement laboratoire + projet SFERA
 - Appareillage ESCA (XPS-AES-ELS), (RIBER-CAMECA, 1987-1992), financement laboratoire
 - Spectromètre Infra-Rouge Nexus 670 (FT-IR), (NICOLET, 2001), financement laboratoire
-

Rapport du service

INTRODUCTION

Le SASI est un service du laboratoire PROMES depuis 2001. 4 techniques de caractérisation des matériaux sont mises en œuvre (XPS, AES, DRX, FT-IR).

Les missions du service :

- Atteindre un haut niveau de professionnalisme dans nos études sur la microstructure et les propriétés des matériaux.
- Apporter un niveau de formation d'excellence dans le domaine de la caractérisation des matériaux.

La politique du service :

- Garantir aux utilisateurs la fiabilité et la traçabilité des résultats mesurables.
- Garantir au laboratoire une capitalisation et un partage des savoir-faire.
- Garantir une qualité de formation des personnels du SASI et d'autres plateformes régionales.
- Garantir au laboratoire une valorisation scientifique des études du service.

Les objectifs du service :

- Optimiser le développement des appareillages et des méthodes.
- Collaborer à des actions de recherche dans des projets internes et externes au laboratoire.
- Développer des formations techniques pour les utilisateurs.

1. LES PROJETS TECHNIQUES

Permanents : D. Perarnau, E. Beche

Partenaires : V. Flaud (ICGM, Montpellier), J. Esvan (CIRIMAT, Toulouse)

Projet : **MSFI** (Modélisation multi-Spectromètres de Fonctions Instrumentales)

Projet : **IMSI** (Identification des Modifications de Surfaces Irradiées)

La qualification des nouveaux matériaux requière de plus en plus la mise en œuvre de techniques spécifiques multi-échelles de caractérisation. Afin de répondre de manière optimale et réactive à ces enjeux, le personnel du service travaille sur les appareillages du laboratoire et pilote des études sur d'autres plateformes.

Nos Objectifs

- Développer et mettre à disposition de la communauté "caractérisation des matériaux" des méthodes simples et des outils de calcul utilisés sur l'ensemble des appareillages de spectroscopie sur lesquels nous travaillons en interne (PROMES) et en externe (ICGM, Montpellier, CIRIMAT, Toulouse...). Projet **MSFI**
- Optimiser et corrélérer les paramètres d'acquisition pour chaque type de matériaux analysés et enregistrer un signal de qualité optimale pour l'exploitation des données. Projet : **IMSI**
- Mettre en place des outils qualité (procédures, modes opératoires...) traduisant une volonté d'amélioration continue de la démarche qualité (atelier qualité 2014 PROMES). Projet **MSFI et IMSI**

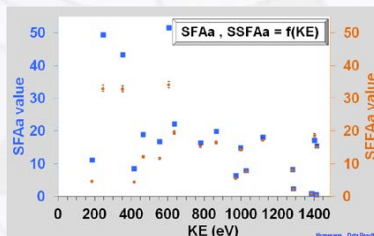


Figure 1 : Evolution des facteurs de sensibilités calculés (SFFAa) et théoriques (SFAa) en fonction de l'énergie cinétique mesurée des photoélectrons (EK).

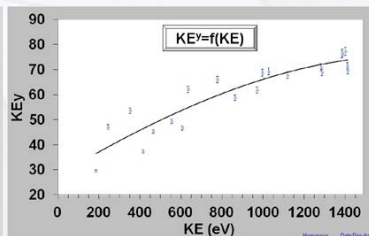


Figure 2 : Contribution expérimentale d'un spectromètre (KEY) en fonction de l'énergie cinétique mesurée des photoélectrons (EK).

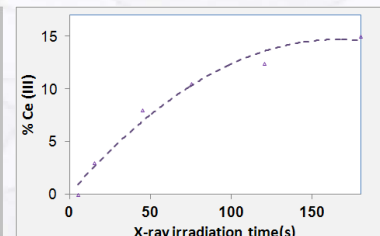


Figure 3 : Evolution du taux d'espèces Ce(III) créées à la surface d'un oxyde de cérium CeO₂ sous irradiation X

Ces travaux techniques se situent en amont des études microstructurales des matériaux. Ils sont devenus indispensables pour garantir aux acteurs de la recherche (chercheurs, IR, doctorants...) le suivi de performance des méthodes et des appareillages, la validation des matériaux de référence. L'objectif final est donc de définir une fiabilité des résultats.

2. LES ETUDES SCIENTIFIQUES

Enjeux et défis des études présentées

Les enjeux sont de corrélérer la microstructure des matériaux étudiés, aux propriétés physicochimiques et aux paramètres d'élaboration ou de traitement de surface. Notre approche est une qualification microstructurale multi-échelle (du nano au macroscopique) couplée à une modélisation d'un matériau pour une application définie. Notre but est de garantir aux acteurs de la recherche (chercheurs, IR...) une fiabilité et une valorisation des interprétations.

Nous menons ces travaux en interne et en externe principalement pour les personnels de recherche du laboratoire (chercheurs, IR...). Nos études majeures concernent des oxydes mixtes.

2.1. Qualification de composés LCZO élaborés par voie solaire

Permanents : D. Perarnau, E. Beche, G. Peraudeau (co-responsable du projet)

Partenaires : V. Flaud (ICGM, Montpellier)

Projet : **LCZO** (LaZrCeO)

Des études précédentes sur des composés mixtes LCZO de compositions chimiques comprises entre les oxydes $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_8$ ont révélé un composé prometteur $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ de transition de phase pyrochlore \leftarrow \rightarrow phase fluorite

L'objectif final de ces travaux est de proposer des matériaux LCZO élaborés par voie solaire pour des applications dans le domaine de la catalyse chimique solaire. Les deux étapes primordiales sont le suivi de l'évolution de la transition d'une phase pyrochlore vers une phase fluorite (DRX), la qualification et la quantification des taux de Ce^{3+} et de Ce^{4+} (XPS).

Les échantillons de compositions chimiques théoriques $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ ont été élaborés par voie solaire sous air et sous H_2 à partir de mélange de poudres stœchiométriques (CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2).

Le composé $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ H_2 correspond à une structure type pyrochlore (maille CFC, groupe d'espace Fd-3m). Cette structure cristalline est clairement identifiée par la présence de deux pics de diffraction (331) et (511) localisés à 27.37° et 43.51° en 2θ (Figure 4). Ce composé est une solution solide déficitaire en oxygène mais de structure ordonnée dans laquelle des anions sont manquants (présence de lacunes d'oxygène).

La structure cristalline du composé $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ air est proche d'une structure type fluorite (maille CFC). Les intensités des deux pics de diffraction (331) et (511) sont très faibles. La structure cristalline est désordonnée et certaines lacunes d'oxygène ont été comblées.

L'état ionique Ce^{4+} est caractérisé par 3 états finaux ($\text{Ce}3d^9 4f^2 \text{O}2p^4$, $\text{Ce}3d^9 4f^1 \text{O}2p^5$, $\text{Ce}3d^9 4f^0 \text{O}2p^6$). L'état ionique Ce^{3+} est caractérisé par 2 états finaux ($\text{Ce}3d^9 4f^2 \text{O}2p^5$, $\text{Ce}3d^9 4f^1 \text{O}2p^6$) (Figure 5 et 6).

Les taux de Ce^{3+} (composantes vertes, Figures 6 et 5) calculés sont respectivement de 25.2 % et 3.8 % pour les composés LCZO élaborés sous H_2 et air, pour la même quantité de Ce mesurée (environ 7.5 %). Ces valeurs sont corrigées des taux de Ce^{3+} induits sous une exposition de rayons X (source $\text{Al K}\alpha$) voir § 1.2.

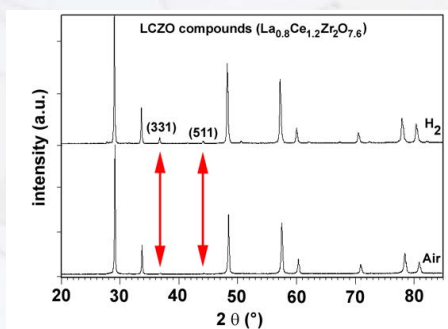


Figure 4 : Diffractogrammes collectés sur les composés $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ élaborés sous H_2 et air.

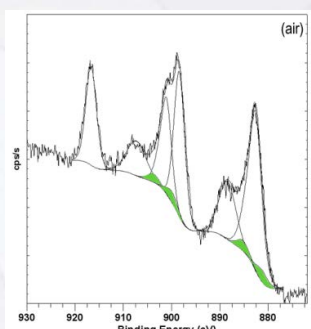


Figure 5: Spectres Ce $3d_{3/2,5/2}$ collectés sur les composés $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ (sous air)

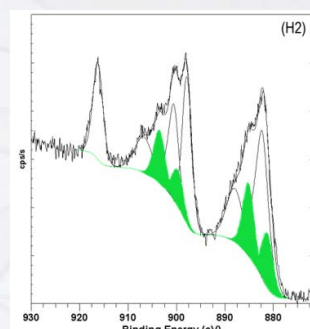


Figure 6: Spectres Ce $3d_{3/2,5/2}$ collectés sur les composés $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.6}$ (sous H_2)

2.2. Etude de la substitution du lanthane par le strontium dans des matériaux perovskites (LSM)

Permanents : E. Beche, A. Demont, D. Perarnau, S. Abanades (Responsable du projet)

Partenaires : V. Flaud (ICGM, Montpellier)

Projet : **PEROVSKITE**

Collaboration : Airbus Group Corporate Foundation (CNRS CT 084210) et CNRS (défi ENRS, VALTHER-CO2)

Dans la littérature, les couples redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ des oxydes stœchiométriques $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ et $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ et des oxydes de manganèse $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ sont thermodynamiquement inactifs dans la réaction d'oxydation du CO_2 dans des cycles thermochimiques solaires. L'objectif est d'élaborer des composés prometteurs de type LSM favorisant les réactions solide gaz et conduisant à une activité maximale des couples redox cités précédemment.

Cette étude présente les modifications de la microstructure au cours de la substitution progressive des atomes de lanthane (La^{3+}) par les atomes de strontium (Sr^{2+}) dans des composés LaMnO_3 .

Les échantillons polycristallins $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM35), $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM50), $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM65) et $\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM80) ont été élaborés par voie solide classique à partir de mélanges de poudres La_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 de composition chimique stœchiométrique. L'identification des phases cristallines a été réalisée par DRX (Figure 7). Les résultats d'affinement de pics de diffraction (méthode de LeBail) révèlent que l'ensemble des compositions étudiées est une phase de type pérovskite.

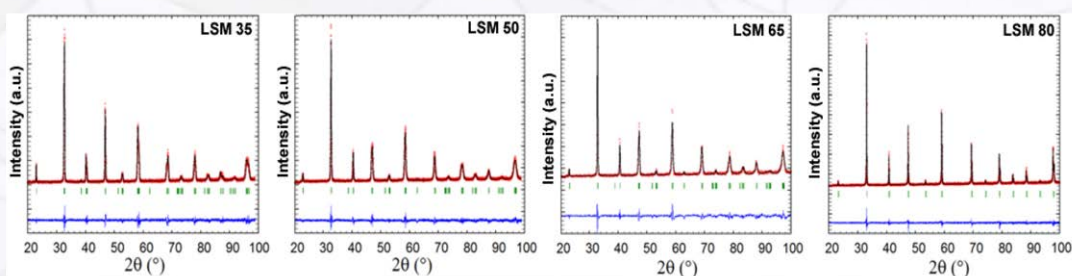


Figure 7 : Diffractogrammes affinés (méthode de LeBail), collectés sur les échantillons pérovskites LSM. Courbes expérimentales rouge, calculées (noir) et différences (bleu).

Une variation de composition chimique conduit à une modification des paramètres de maille (Figure 8), à un changement de symétrie cristalline et à des distorsions du réseau cristallin des pérovskites LSM35, 50 et 65 (formation de superstructures d'ordres différents). La courbe des valeurs calculées des facteurs de Goldschmidt est monotone sur la série des composés LSM (Figure 9). La substitution des atomes de La par des atomes de Sr conduit à une modération de la distorsion du réseau cristallin initialement présente dans le composé LaMnO_3 . Une symétrie cubique est observée pour l'oxyde mixte LSM80.

Le rayon ionique de Sr^{2+} (1.36 Å) est plus grand que celui de La^{3+} (1.44 Å). La substitution des cations La^{3+} par les cations Sr^{2+} est accompagnée par la substitution des cations Mn^{3+} par les cations Mn^{4+} . La différence de taille entre les cations Mn^{3+} (0.645 Å) et Mn^{4+} (0.53 Å) est importante (> 0.1 Å), la diminution du volume de maille est donc accentuée (Figure 8).

Lors d'expérimentations par ATG, les composés LSM montrent une forte activité oxydo-réductrice du couple redox $\text{Mn}^{4+} / \text{Mn}^{3+}$ pour la dissociation du CO_2 dans les cycles thermochimiques par voie solaire.

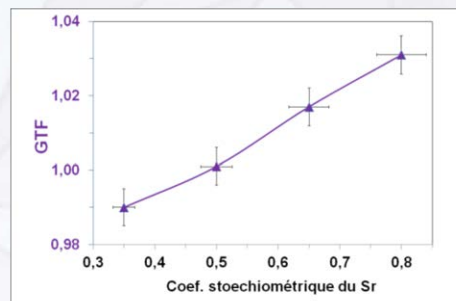
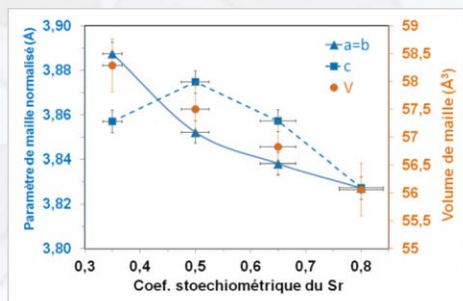


Figure 8 : Données cristallographiques des composés LSM déterminées à partir de la méthode de LeBail. Les paramètres de mailles de superstructure (a, b, c) ont été normalisés par rapport à un paramètre de maille (a_p) d'une structure simple cubique de pérovskite.

Figure 9 : Facteur de tolérance de Goldschmidt (GTF) calculés pour les composés LSM.

2.3. Etude de l'oxydation à hautes températures de composés à base de ZrB_2 -SiC fibre (UHTC) : qualification microstructurale multi-échelle

Permanents : E. Beche, D. Perarnau,, M. Balat-Pichelin (Responsable du projet)
 Partenaires : V. Flaud (ICGM, Montpellier), J. Esvan, T. Duguet (ENSIACET-CIRIMAT, Toulouse), D. Sciti (ISTEC-CNR, Faenza, Italy), D. Alfano (CIRA, Capua, Italy).
 Projet : **UHTC** - Collaboration: SFERA grant agreement N° 228296

L'objectif de cette étude est de caractériser les propriétés physico-chimiques, les environnements chimiques de surface et de volume de matériaux UHTC ((Ultra High-Temperature Ceramics)) afin de définir les processus d'oxydation mis en jeu dans des conditions critiques (P, T...) correspondant à ceux de re-entrée atmosphérique d'un véhicule spatial. La qualification des propriétés microstructurales est un des paramètres clef à l'éligibilité de ces matériaux UHTC pour la fabrication de bouclier de protection thermique.

La composition chimique (% vol.) du composé de référence (A) sélectionné est ZrB_2 15% $\text{SiC}_{\text{fibre}}$ 5% Si_3N_4 . Les échantillons ont été traités à hautes températures (1760 K (A1) et 2210 K (A2)) avec un **M**oyen d'**E**ssai **S**olaire d'**O**xydation (MESOX) présent au laboratoire. Les résultats obtenus par imagerie chimique Auger (SAM) et AES confirment la nature de l'échantillon A. Les fibres de SiC sont insérées dans une matrice de ZrB_2 (Figure 10).

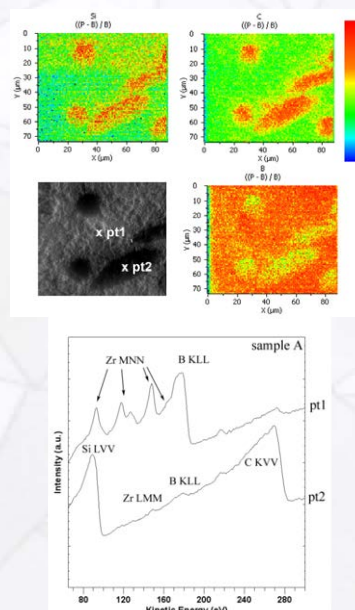


Figure 10 : Visualisation multi-technique des fibres de SiC dispersées dans une matrice de ZrB_2 (échantillon de référence A) : SAM, MEB (haut), AES (bas).

Après traitement thermique, deux composés sont détectés, ZrO_2 et SiO_2 . Plus la température de traitement thermique augmente, plus le taux de ZrO_2 est important et plus le taux de SiO_2 diminue (Figure 11). A $T=1760$ K, les fibres de SiC sont oxydées en surface et dispersées dans une matrice de ZrO_2 .

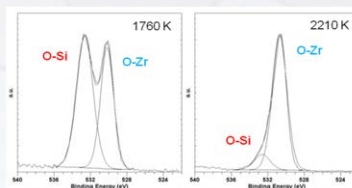


Figure 11 : Spectres O 1s (XPS) collectés sur les surfaces des échantillons A1 (1760 K) et A2 (2210 K).

Au cours du refroidissement des échantillons A1 et A2, la zirconite ZrO_2 formée à haute température (système tétragonal) cristallise dans le système monoclinique. La coordinence des ions Zr^{4+} passe de 8 (phase quadratique) à 7 (phase monoclinique). Les polyèdres d'oxygène se distordent pour former 1 tétraèdre et 1 pyramide par maille cristalline (1 atome d'oxygène est délocalisé) (Figure 12).

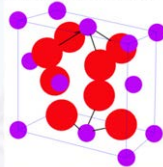


Figure 12 : Maille de la zirconite (système monoclinique) : Atomes d'O (rouge), atomes de Zr (violet).

L'épaisseur de la couche de zirconite augmente avec la température de traitement thermique (Figure 13).

A $T=1760$ K, la couche de zirconite-silice contient des fibres SiC oxydées et quelques trous proches de la surface de la couche protectrice. Le processus d'oxydation passive du SiC ($SiC(s) + 4O \cdot \rightarrow SiO_2(s) + CO_2(g)$) est majoritaire par rapport au processus d'oxydation active ($SiC(s) + 2O \cdot \rightarrow SiO(g) + CO(g)$).

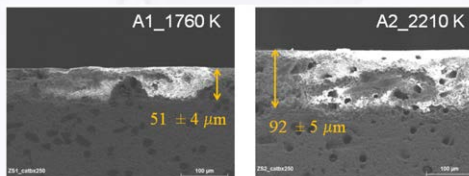


Figure 13 : Coupe MEB collectées sur les échantillons traités à 1760 K (A1) et 2210 K (A2).

A $T=2210$ K, la couche de ZrO_2 contient des trous correspondant à la position initiale de fibres calcinées de SiC. Une perte de masse a été observée. Le processus d'oxydation active du SiC est très majoritaire.

A l'avenir, les matériaux devront résister à des températures approchant 2500 K car la vitesse d'entrée atmosphérique des véhicules augmente.