



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. JULIANO SCHORNE PINTO

le mercredi 22 janvier 2020

Titre :

Etude expérimentale et modélisation thermodynamique de systèmes de delafossites à base de cuivre

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)

Directeur(s) de Thèse :

M. ANTOINE BARNABE

M. LAURENT CASSAYRE

Rapporteurs :

M. ANTOINE MAIGNAN, ENSICAEN

Mme CHRISTINE GUENEAU, CEA SACLAY

Membre(s) du jury :

Mme CATHERINE COLIN, TOULOUSE INP, Président

M. ANTOINE BARNABE, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

M. JACQUES POIRIER, UNIVERSITE D'ORLEANS, Membre

M. LAURENT CASSAYRE, CNRS TOULOUSE, Membre

A Dieu et à mes parents.

« Ma muse inspiratrice est ma date limite ».

(Traduit du portugais)

Luis Fernando Veríssimo

« Science is organized knowledge ».

Herbert Spencer

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut Carnot CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux) de l'Université de Toulouse, dans l'équipe Oxydes à Valences Mixtes ainsi qu'au Laboratoire de Génie Chimique (LGC), dans l'équipe Procédé et Système Industriels.

Ce travail de thèse a été réalisé avec le soutien financier de la Région Occitanie.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur Antoine Maignan, directeur de recherche CNRS et Madame Christine Guéneau, directrice de recherche CEA d'avoir accepté de juger mon travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Madame Catherine Colin, professeur à Toulouse INP d'avoir accepté la présidence de ce jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Jacques Poirier, professeur de l'Université d'Orléans d'avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse. Merci à Alexander Pisch, chargé de recherche CNRS et à Jacques Lacaze, directeur de recherche CNRS d'avoir accepté d'être membre invité du jury de cette thèse mais également pour l'intérêt qu'ils y ont porté ainsi que pour les commentaires qu'ils ont formulés. Je suis honoré de leur intérêt pour mes travaux.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mes encadrants Messieurs Antoine Barnabé, professeur université Toulouse-III-Paul-Sabatier, et Laurent Cassayre, chargé de recherche CNRS, qui m'ont accordé leur confiance pour mener ces travaux. Ils ont toujours été très attentifs et disponibles, en consacrant un temps très important à ma formation scientifique et à la relecture de ce manuscrit. Au cours de ces trois années de thèse, j'ai pu beaucoup apprendre à leur côté. Je suis chanceux d'avoir des directeurs de thèse formidables, d'une grande richesse humaine et scientifique. Grace à eux, j'ai pu me préparer l'après thèse et ma nouvelle vie à Columbia.

Je tiens à remercier Monsieur Patrice Chartrand, professeur Polytechnique Montréal, pour m'avoir accueillie au sein du Centre de recherche en calcul thermochimique (CRCT) pendant mon échange au Canada mais surtout pour ses précieux conseils et discussions très enrichissantes. Merci également à la Soutien Mobilité Internationale (SMI) Toulouse INP qui m'a permis d'accomplir cet échange.

J'adresse également mes remerciements au GDR CNRS n° 3584 TherMatHT pour sa contribution financière aux mesures expérimentales et pour les discussions fructueuses dans les travaux collaboratifs.

Mes remerciements vont également à Philippe De Parseval et Sophie Gouy pour les analyses de microsonde.

Je remercie amicalement mes collègues de bureau B130 (Clément, Arnaud, Andreas et Antoine sans oublier Glenda) ainsi que le bureau Yellow Minion (Claire, Sérgio, Manuel et Jesus). Enfin, je remercie chaleureusement tous les membres du CIRIMAT et du LGC dont la sympathie m'a permis de passer trois années formidables. Merci également à l'équipe foot de lundi soir CIRIMAT, l'équipe foot du LGC, et aussi aux membres du MPG. Un grand merci à Benjamin, Geoffroy, Abdé, Marie-Claire, Jessie, Inthuga, Lionel, Yohann et bien d'autres...

Je souhaiterais également remercier mes parents et mon frère pour leur soutien et leur aide en toutes circonstances. J'associe aussi mes amis à ces remerciements qui, malgré la distance, s'ont toujours inquiété pour moi et m'ont aidé à persister dans mes rêves.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	5
Chap. I : Revue de la littérature	7
A. Présentation des phases delafossite	13
A.1 Minéralogie de la phase delafossite.....	13
A.2 Famille structurale AMX_2 de type delafossite	15
A.3 Intérêts et applications	17
A.4 Conclusion.....	18
B. Modélisation thermodynamique de systèmes à base d'oxydes métalliques	
20	
B.1 Principe de la méthode Calphad	20
B.2 Modèles décrivant l'enthalpie libre d'une phase	22
B.3 Types de données expérimentales pour l'évaluation d'un système.....	28
B.4 Conclusion.....	29
C. Revue du système Cu-Cr-Fe-O	30
C.1 Fonctions thermodynamiques pour les corps purs	30
C.2 Systèmes métalliques.....	33
C.3 Systèmes oxydes ne contenant pas la phase delafossite	36
C.4 Evaluation des systèmes avec la phase delafossite.....	46
Conclusions du chapitre	64
Références bibliographiques.....	67
Chap. II : Matériels et méthodes	85
A. Matériaux étudiés	91
A.1 Précurseurs oxydes et mélanges de poudres	91
A.2 Préparation de couples de diffusion	95
A.3 Conclusion.....	97
B. Caractérisations élémentaires et structurales.....	98
B.1 Diffraction des rayons X à haute température	98
B.2 Spectroscopie Raman.....	104
B.3 Microscopie électronique à balayage.....	105
B.4 Microsonde de Castaing.....	106
B.5 Conclusion.....	107
C. Caractérisations thermiques et calorimétriques	108
C.1 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie	108
C.2 Calorimétrie différentielle à balayage	110
C.3 Calorimétrie de chute	111
C.4 Conclusion.....	113
D. Choix des modèles thermodynamiques et outil de calcul	114
D.1 Outil de calcul : logiciel FactSage	114

D.2	Choix des modèles thermodynamiques.....	115
D.3	Estimation des paramètres thermodynamiques.....	116
D.4	Conclusion	116
	Conclusions du chapitre.....	117
	Références bibliographiques	118
Chap. III :	Le système Cu-Fe-O.....	121
A.	Etude expérimentale du système Cu-Fe-O	127
A.1	Analyse des équilibres de phases par DRX-HT et ATD/ATG	127
A.2	Température et composition du point eutectique	137
A.3	Exploration de la possible non stœchiométrie de CuFeO ₂	144
B.	Modélisation thermodynamique du système Cu-Fe-O.....	152
B.1	Description de la phase liquide.....	152
B.2	Description de la phase spinelle	159
B.3	Phase delafossite non-stoechiométrique	161
B.4	Description complète du modèle Cu-Fe-O :.....	169
	Conclusion du chapitre	171
	Références bibliographiques	172
Chap. IV :	Le système Cu-Cr-O.....	177
A.	Etude expérimentale du système Cu-Cr-O.....	183
A.1	Analyse systématique du système.....	183
A.2	Etude de la possible non stœchiométrie de CuCrO ₂	189
A.3	Propriétés thermodynamiques de la phase CuCrO ₂	196
B.	Modélisation thermodynamique du système Cu-Cr-O.....	206
B.1	Description de la phase liquide.....	206
B.2	Description complète du modèle Cu-Cr-O.....	210
	Conclusion du chapitre	215
	Références bibliographiques	217
Chap. V :	Vers le système Cu-Cr-Fe-O.....	221
A.	Bilan en vue de l'extrapolation du quaternaire	225
B.	Phase liquide	225
C.	Phase spinelle cubique.....	228
D.	Phase spinelle quadratique	229
E.	Phase delafossite	232
	Conclusion du chapitre & perspectives	234
	Références bibliographiques	236
Conclusion	générale	237

Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans une perspective de recherche fondamentale en science des matériaux, avec un caractère interdisciplinaire basé sur deux socles complémentaires : l'étude expérimentale incluant l'élaboration et les caractérisations élémentaires, thermiques et structurales de phases oxydes, et la modélisation des propriétés thermodynamiques et thermostructurales de ces phases. Le sujet concerne plus spécifiquement l'approfondissement des connaissances de la famille d'oxydes appelée delafossite dont le composé parent est le minéral CuFeO_2 [1]. Cette famille présente une forte flexibilité structurale menant à des applications socioéconomiques larges, telles que l'optoélectronique, la photocatalyse, la thermo-électricité, Malgré un fort intérêt académique au cours des deux dernières décennies suite en particulier à la publication des propriétés p-TCO (Oxydes Conducteurs Transparents de type p) par H. Kawazoe *et al.* en 1997 [2] sur le composé CuAlO_2 , peu d'études présentent en réalité aujourd'hui une base thermodynamique et structurale nécessaire à la compréhension des phénomènes intrinsèques mis en jeu dans ces phases delafossite. L'exemple majeur de ces phénomènes est la non prise en compte des possibles non stœchiométries cationiques et anioniques dans les comportements thermodynamiques de ces composés en fonction de la température, alors même qu'ils sont connus pour contrôler les propriétés physico-chimiques recherchées [3, 4].

Dans ce travail nous avons choisi de nous focaliser sur deux composés précis de cette famille delafossite, à savoir les phases CuFeO_2 et CuCrO_2 . En s'appuyant sur la littérature mais aussi sur les travaux préliminaires menés au CIRIMAT [5, 6], l'état des lieux initial des connaissances et des lacunes autour des propriétés thermodynamiques des phases delafossite CuFeO_2 et CuCrO_2 a permis de montrer que, jusqu'à présent, les propriétés de ces phases ainsi que leurs équilibres avec les autres phases du système n'ont été que peu décrites dans la littérature, et parfois de manière contradictoire, ce qui justifie une étude plus approfondie. De manière à rationaliser et à capitaliser au mieux l'ensemble des connaissances disponibles ainsi que les nouvelles données acquises, nous avons choisi de mettre en œuvre la méthodologie de modélisation thermodynamique Calphad. L'objectif général de ces travaux est donc de contribuer à construire une base de données thermodynamiques décrivant les systèmes Cu-Fe-O et Cu-Cr-O. De plus, comme une solution solide complète existe entre CuFeO_2 et CuCrO_2 [7], une extrapolation au système Cu-Cr-Fe-O fait partie également des objectifs ultimes de ce travail. En conséquence, il faut envisager un modèle plus élaboré que celui d'un composé simple pour décrire la phase delafossite du système Cu-Cr-Fe-O, en s'inspirant des descriptions existantes pour la phase spinelle.

Dans l'objectif de répondre au mieux à ces diverses problématiques, nous avons entrepris une étude expérimentale approfondie portant sur les phases oxydes des systèmes Cu-Fe-O et Cu-Cr-O, puis la construction d'un modèle thermodynamique générique décrivant les propriétés des phases delafossite, en partant des systèmes Cr-Cu-O et Cu-Fe-O, pour finalement

contribuer à l'établissement d'un modèle complet pour le système quaternaire Cr-Cu-Fe-O. Les résultats de ces travaux ont conduit à rédiger le manuscrit en cinq chapitres.

- i) **Revue bibliographique** : il présente la famille des delafossite et la méthode Calphad (*Calculations of Phase Diagrams*) ainsi qu'une liste exhaustive des données thermodynamiques des sous-systèmes du quaternaire Cu-Cr-Fe-O.
- ii) **Matériels et méthodes** : il regroupe la description des différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation, ainsi que les considérations pour une description homogène d'un système complexe par la méthode Calphad.
- iii) **Le système Cu-Fe-O** : il concerne l'étude expérimentale et la modélisation thermodynamique de ce système.
- iv) **Le système Cu-Cr-O** : il est dédié à la phase CuCrO_2 et à la modélisation thermodynamique de ce système.
- v) **Vers le quaternaire Cu-Cr-Fe-O** : enfin, la dernière partie plus prospective, traite de la réflexion d'un modèle unifié pour les phases delafossite ainsi que les premiers essais d'un modèle thermodynamique pour la solution solide $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_2$ de ce système quaternaire.

Ce travail a bénéficié d'un financement collaboratif entre l'Université de Toulouse et la région Occitanie et a été mené dans deux laboratoires toulousains : le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) dans l'équipe « Oxydes de Valence Mixtes », encadré par Prof. Antoine Barnabé et le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) dans l'équipe « Procédé et Systèmes Industriels », encadré par Dr. Laurent Cassayre. Outre les activités expérimentales et de modélisations menées au sein des deux laboratoires toulousains, ces travaux de thèse se sont appuyés sur deux collaborations extérieures. La première s'inscrit dans le cadre du groupe de recherche « Thermodynamique des Matériaux à Haute Température » (GDR CNRS 3584 TherMatHT), et a mené à la détermination expérimentale et théorique des fonctions thermodynamiques de la phase CuCrO_2 . La seconde concerne le Prof. Patrice Chartrand du Centre de recherche en calcul thermochimique (CRCT) à Montréal (Canada), et a porté sur la réflexion d'un modèle thermodynamique générique pour les phases delafossite, au cours d'un séjour de 2 mois financé par l'INP Toulouse.

Références bibliographiques

- [1] C. Friedel, « Sur une combinaison naturelle des oxydes de fer et de cuivre et sur la reproduction de l'atacamite. », Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, vol. 1, p. 211-214, 1873
- [2] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, et H. Hosono, « P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 », *Nature*, vol. 389, no 6654, p. 939-942, oct. 1997.
- [3] G. Thomas, « Materials science : invisible circuit. », *Nature*, vol. 389, p. 907-908, oct 1997
- [4] P. Lunca-Popa, J. Afonso, P. Grysan, J. Crépellière, R. Leturcq, et D. Lenoble, « Tuning the electrical properties of the p-type transparent conducting oxide $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}\text{O}_2$ by controlled annealing », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, p. 1-8, 2018.
- [5] E. Mugnier, « Elaboration et caractérisation de couches minces du système Cu-Fe-O : des nanocomposites $\text{Cu}/\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à la delafossite CuFeO_2 . Vers l'élaboration de conducteurs transparents de type p », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007
- [6] M. Lalanne, « Etude de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: vers de nouveaux TCO de type p. », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [7] M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, et P. Tailhades, « Synthesis and Thermostructural Studies of a $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ delafossite Solid Solution with $0 \leq x \leq 1$ », *Inorg. Chem.*, vol. 48, no 13, p. 6065-6071, juill. 2009

Chap. I : Revue de la littérature

Préambule

Dans ce chapitre, nous aborderons trois segments de la construction d'une base de données thermodynamique pour le système quaternaire Cu-Cr-Fe-O.

Le premier, intitulé « Présentation des phases delafossite », s'intéresse à décrire les composés présentant une structure de type delafossite qui possèdent des propriétés uniques suscitant un fort intérêt de la communauté scientifique.

Le second, intitulé « Modélisation thermodynamique de systèmes à base d'oxydes métalliques » présente les bases fondamentales de la thermodynamique pour la description des équilibres entre phases par des modèles de type *Calphad*, ainsi qu'une synthèse des formalismes disponibles dans la littérature.

Enfin le dernier, intitulé « Revue des systèmes », vise à établir un état de l'art détaillé des données et modèles existants sur les sous-systèmes du système quaternaire Cu-Cr-Fe-O, en s'attachant tout particulièrement aux systèmes Cu-Fe-O et Cu-Cr-O qui présentent la phase delafossite comme composé stable.

« An understanding of thermodynamics and phase diagrams is fundamental and essential to the study of materials science. A knowledge of the equilibrium state under a given set of conditions is the starting point in the description of any phenomenon or process. »

Prof. Dr. Arthur D. Pelton

Sommaire

A. Présentation des phases delafossite	13
A.1 Minéralogie de la phase delafossite	13
A.1.1 Origine	13
A.1.2 Composition chimique	14
A.1.3 Structure cristalline	14
A.2 Famille structurale AMX₂ de type delafossite	15
A.2.1 Nature des composés.....	15
A.2.2 Stœchiométrie	16
A.3 Intérêts et applications	17
A.4 Conclusion	18
B. Modélisation thermodynamique de systèmes à base d'oxydes métalliques ...	20
B.1 Principe de la méthode Calphad	20
B.2 Modèles décrivant l'enthalpie libre d'une phase	22
B.2.1 Corps purs.....	22
B.2.2 Composés stœchiométriques.....	23
B.2.3 Solutions solides de substitution.....	24
B.2.4 Description des phases spinelles par le <i>Compound Energy Formalism</i> .	25
B.2.5 Phase liquide.....	26
B.3 Types de données expérimentales pour l'évaluation d'un système	28
B.4 Conclusion	29
C. Revue du système Cu-Cr-Fe-O	30
C.1 Fonctions thermodynamiques pour les corps purs.....	30
C.1.1 Corps purs pour T>298,15 K.....	31
C.1.2 Description des corps purs jusqu'à 0 K.....	32
C.2 Systèmes métalliques.....	33
C.3 Systèmes oxydes ne contenant pas la phase delafossite	36
C.3.1 Système Cu-O.....	36
C.3.2 Système Cr-O	39
C.3.3 Système Fe-O	41
C.3.4 Système Cr-Fe-O	45
C.4 Evaluation des systèmes avec la phase delafossite	46
C.4.1 Système Cu-Fe-O.....	46
C.4.2 Système Cu-Cr-O	54
C.4.3 Système Cu-Cr-Fe-O	61
Conclusions du chapitre	64
Références bibliographiques	67

A. Présentation des phases delafossite

Les oxydes mixtes sont des matériaux multifonctionnels qui présentent une large gamme d'applications et de multiples intérêts pour les domaines de l'énergétique, de l'optoélectronique, de la catalyse, etc. [1]. Ces matériaux peuvent être classés de différentes manières selon leur structure chimique (par exemple silicate, ferrite, chromite, etc.) ou en fonction de leur structure cristalline (par exemple spinelle, pérovskite, delafossite, etc.). Parmi les nombreuses possibilités, les scientifiques des matériaux travaillent à la recherche de nouveaux couples « nature de la phase » et « optimisation des paramètres de préparation ». Pour cela, il est fondamental que certaines informations telles que les domaines de stabilité et les propriétés intrinsèques soient connues avant l'exploration de concepts et de voies d'industrialisation.

Dans ce chapitre, un état des lieux des connaissances est rappelé pour la phase delafossite, en présentant ses principales caractéristiques et ses propriétés uniques qui suscitent un fort intérêt de la communauté scientifique.

A.1 Minéralogie de la phase delafossite

A.1.1 Origine

C'est en 1873 que Charles Friedel, minéralogiste et chimiste français qui était conservateur des collections de minéraux à l'Ecole des Mines de Paris, rapporte l'existence d'un nouveau minéral composé d'oxyde de cuivre et de fer [2], originaire de la mine de Nizhnii Tagil, dans la région Sverdlovsk en Sibérie [3]. Le nom **delafossite** est alors proposé en honneur du professeur de minéralogie et cristallographe français Gabriel Delafosse, reconnu pour ses travaux sur le concept de maille en cristallographie. Suite à cette première identification, ce minéral a été trouvé dans des mines aux États-Unis, en Espagne, en Allemagne, en France, au Chili [4]. La delafossite est généralement un minéral secondaire qui se forme dans les zones oxydées de gisements de cuivre et beaucoup plus rarement un minéral primaire. Il est assez répandu dans le monde entier, en association avec la cuprite, le cuivre, la ténorite et l'hématite entre autres [4]. La **Fig. I-1** montre deux exemples de ce minéral delafossite.

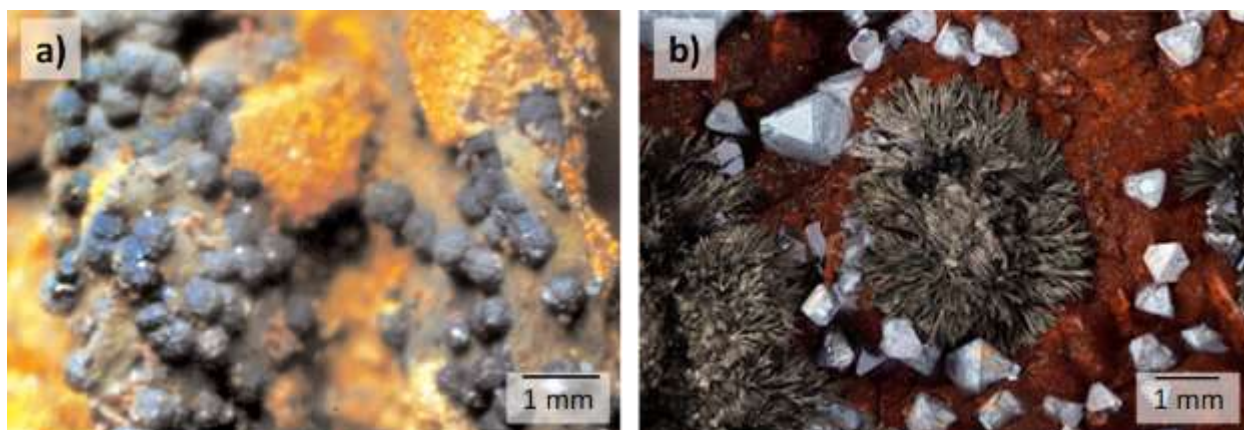


Fig. I-1 : Delafossite minéral. a) Sphérules noires de 0.05 mm environ, placées sur des cristaux de cuprite [5] ; b) Delafossite et cuprite de la Mine Le Moulinal, Midi-Pyrénées, France [6].

A.1.2 Composition chimique

Depuis le travail de Rogers en 1913 [7], la composition de la phase delafossite a été définie comme $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) du fait d'une stœchiométrie 1:1:2 entre les atomes de cuivre, de fer et d'oxygène. Suite à des caractérisations thermo-gravimétriques, cette composition a été contestée par Buist *et al.* [8] en 1965 où une nouvelle formule ($\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{O}_7$) a été proposée. Trois ans après, Wiedersich *et al.* [9] ont comparé les deux compositions par un couplage de techniques (diffraction des rayons X, spectroscopie Mössbauer et analyses chimiques) : la composition $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) était capable de former une phase pure de structure delafossite alors que la composition $3\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{O}_7$) ne l'était pas. Des études complémentaires menés par Hey [3] sur le minéral delafossite et par Schaefer *et al.* [10] sur des composés élaborés à différentes pressions partielles d'oxygène et température ont finalement confirmé que la composition $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, aussi notée CuFeO_2 , est la plus cohérente.

A.1.3 Structure cristalline

La structure cristalline de la phase delafossite a été établie par Soller et Thompson [11] en 1935 puis confirmée par Pabst [12] en 1946 sur des échantillons respectivement naturel et synthétique. Cette structure peut se décrire comme un empilement de couches de Cu^{1+} avec des couches d'octaèdres FeO_6 légèrement déformés reliés entre eux par les arêtes. Cet empilement selon l'axe \vec{c} de la maille cristallographique donne à cette structure un caractère bidimensionnel assez marqué. Suivant l'empilement des plans d'oxygènes, deux polytypes peuvent être distingués : le polytype rhomboédrique 3R (**Fig. I -2a**, le plus courant, groupe d'espace $R\bar{3}m$) et le polytype hexagonal 2H (**Fig. I -2b**, groupe d'espace $P6_3/mmc$).

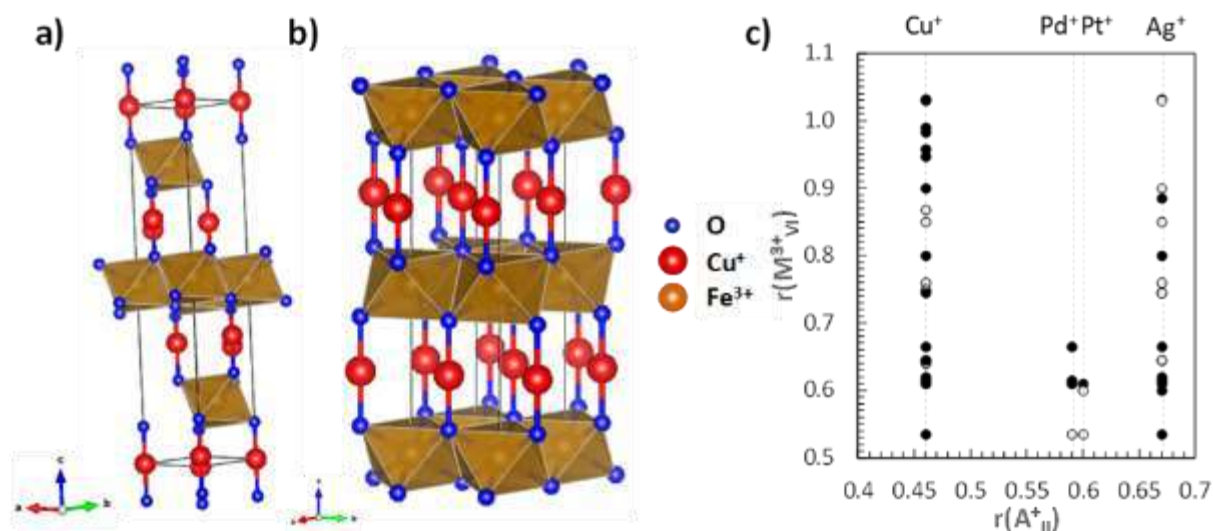


Fig. I -2 : a) La structure delafossite rhomboédrique ; b) La structure delafossite hexagonale; c) Diagramme représentant la taille des cations A_{II}^+ en fonction de la taille des cations M_{IV}^{3+} pour différents composés AMO_2 à structure delafossite existants (●) ou prédits (○), d'après [13].

A.2 Famille structurale AMX_2 de type delafossite

A.2.1 Nature des composés

La structure de type AMX_2 peut exister pour un grand nombre de cations, où A est un cation monovalent ($A = Cu^+, Ag^+, Pd^+$ et Pt^+) en coordination II linéaire et M un cation trivalent en coordination VI octaédrique qui a son rayon ionique compris entre celui de l'aluminium ($r(Al^{3+}_{VI}) = 0,535 \text{ \AA}$) et celui du lanthane ($r(La^{3+}_{VI}) = 1,032 \text{ \AA}$). L'anion X est principalement l'anion O^{2-} mais peut également être à base d'azote [14]. Le terme delafossite fait ainsi référence à tous les composés oxydes et nitrures de formulation AMX_2 qui cristallisent comme $CuFeO_2$. De nombreux oxydes de formule générale AMO_2 peuvent donc cristalliser dans le type structural delafossite (Fig. I -2c). Ils peuvent également présenter d'autres types structuraux comme $\alpha\text{-NaFeO}_2$, $\alpha\text{-LiFeO}_2$, $\beta\text{-NaFeO}_2$, $KFeO_2$, ... en fonction de la coordination des cations A (de II à VIII) et M (de IV à VI). Shi *et al.* [15] ont estimé par une approche de calculs *ab initio* qu'il y aurait environ 93 composés présentant une structure delafossite AMO_2 . Cette structure, notamment pour $A = Cu$, présente en effet la propriété remarquable d'être stable pour des éléments M de tailles très différentes (30 parmi les 93 composés peuvent former une phase delafossite $CuMO_2$ selon Cerqueira *et al.* [16]). Cette structure peut également être stabilisée pour des combinaisons d'éléments à différents états de valence sur le site M comme par exemple $Cu(Ni_{0.50}Ti_{0.50})O_2$ ou $Cu(Ni_{0.50}Sn_{0.50})O_2$ [17]. Malgré cette grande souplesse structurale, la formation de solutions solides de type $CuM_{1-x}M'_xO_2$ n'est cependant possible que pour des éléments M et M' de tailles semblables [18] et dans certaines conditions d'élaboration.

Récemment, un nouveau groupe des matériaux de type structural identique à celui de la delafossite a été découvert par l'équipe du professeur Richard Dronskowski en Allemagne : les carbodiimides de métaux de transition (MNCN avec M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [19,20]. Ces composés présentent des cations M^{2+} dans l'octaèdre, entourés par 6 atomes d'azote $[MN_6]$ et un atome de carbone C^{4+} en coordination linéaire ($[N=C=N]^{2-}$).

Donc, la famille delafossite n'est pas limitée aux oxydes et nitrures et une grande variété de composés peut être formée avec cette structure, en présentant des propriétés très diverses.

A.2.2 Stœchiométrie

La non-stoichiométrie d'une phase delafossite $CuFeO_2$ signifie que sa composition s'écarte du ratio 1:1:2 entre les atomes de cuivre, de fer et d'oxygène. Ce phénomène est de première importance dans la modulation des propriétés physiques macroscopiques de ces matériaux. En effet, du fait de la neutralité électrique globale du composé, la non stœchiométrie implique une contrainte sur les valences des cations métalliques. Dans les phases delafossite, deux types de non-stroichiométrie peuvent être envisagés.

Insertion d'oxygène dans les sites interstitiels

La possibilité d'insérer des atomes d'oxygène supplémentaires [21] à l'intérieur des couches métalliques A (**Fig. I -3a**) permet de stabiliser des composés non stœchiométriques $AMo_{2+\delta}$ [22] avec des valeurs de δ qui peuvent atteindre $\delta = 0,66$ et former des super-oxydes [23,24] lorsque le cation M^{3+} est de grande taille comme $M^{3+} = La^{3+}$.

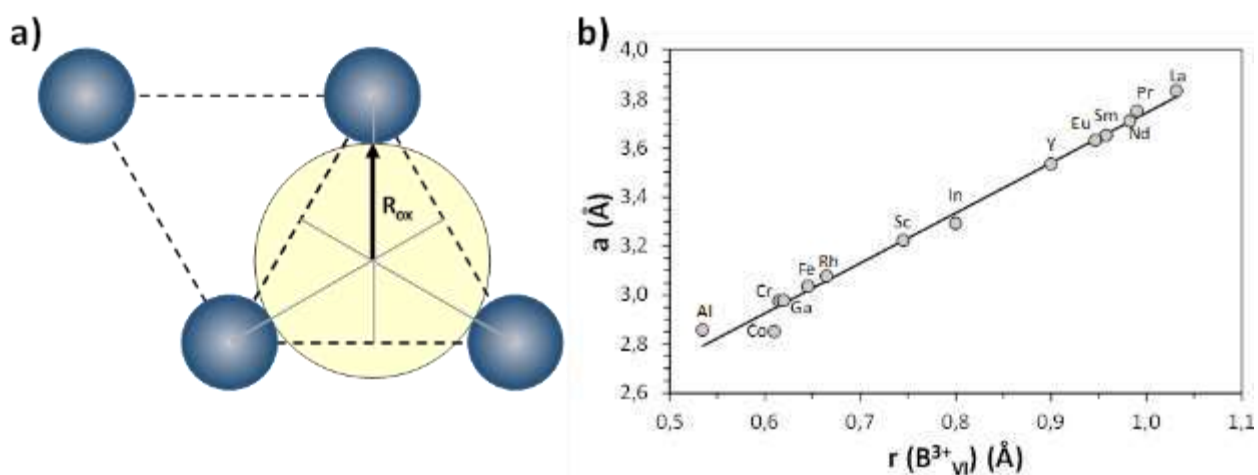


Fig. I -3 : a) Vue schématique d'un site d'insertion d'oxygène selon le plan [001] de $CuMO_2$ (d'après [22]) ; b) Evolution du paramètre de maille « a » d'une delafossite $CuMO_2$ en fonction de la taille du cation M^{3+} .

Lorsque $\delta > 0,66$, l'insertion d'oxygène déstabilise les phases delafossite et aboutit à la formation de phases de type spinelle AM_2O_4 [25]. Dans le cas de cations M^{3+} de plus petite taille comme $M = Fe^{3+}$, la phase delafossite est stable pour $\delta < 0,18$, comme rapporté sur des poudres [22, 26] ou monocristaux [27, 28]. Ces structures et limites de stabilité peuvent être

rationalisées par de simples considérations de rayons ioniques et de forces électrostatiques [29] et leurs paramètres cristallographiques peuvent être directement reliés à la taille du cation M^{3+} (**Fig. I -3b**).

Non stœchiométrie cationique

De légères déviations de la stœchiométrie cationique ont été rapportées pour certains composés de cette famille, tels que $Cu_{1-y}GaO_2$ ($-0,01 \leq y \leq 0,02$) [30], $Cu_{1+y}Mn_{1-y}O_2$ ($0 \leq y \leq 0,2$) [31] et $CuCr_{1-y}O_2$ ($0 \leq y \leq 0,1$) [32, 33]. L'un des enjeux fondamentaux de la connaissance de la non stœchiométrie cationique est que ce phénomène peut, au même titre que l'insertion d'oxygène ou le dopage par substitution de l'élément M^{3+} par des éléments M^{2+} favoriser la formation de couples Cu^{1+}/Cu^{2+} , et ainsi induire des modifications majeures des propriétés physiques comme la conductivité électronique par exemple. Il y a donc un intérêt majeur à explorer et comprendre ces aspects liés à la composition des composés de type delafossite, notamment en vue de l'amélioration de leurs propriétés pour divers aspects applicatifs (voir le paragraphe suivant).

A.3 Intérêts et applications

Les composés à structure delafossite AMO_2 ont globalement été peu étudiés au $XX^{ième}$ siècle malgré l'intérêt à la fois fondamental et appliqué qu'ils peuvent présenter. En effet, la grande flexibilité structurale de la structure type delafossite permet de contrôler les propriétés physicochimiques de ces phases dans de très larges gammes [34]. A titre d'exemple, il est ainsi possible d'obtenir un comportement de type métallique pour $PtCoO_2$ [35], isolant pour $AgFeO_2$ [35], semi-conducteur de type p pour $CuAlO_2$ [36] ou de type n pour $CuInO_2$ [37]. Depuis les travaux publiés par Kawazoe *et al.* [36] en 1997 démontrant qu'il était possible d'obtenir de la semi-conductivité électrique de type p associée à une transparence optique dans le domaine du visible dans des films de $CuAlO_2$, l'intérêt de la communauté scientifique mondiale pour ces composés p-TCO (*p-type Transparent Conducting Oxides*) a réellement explosé. Aujourd'hui, les phases de structure type delafossite sont étudiées pour des applications dans le domaine de :

- i) Optoélectronique : p-TCO [36, 38, 39, 40, 41 et 42] et dispositifs électroniques transparents [43, 44, 45 et 46],
- ii) Photovoltaïque [47, 48, 49 et 50] et photocatalyse [51, 52, 53, 54, 55, 56 et 57]
- iii) Magnétique et électrique [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67 et 68]
- iv) Thermoélectrique [69, 70]
- v) Détection de gaz et de température [71, 72, 73 et 74].
- vi) Autres [75, 76, 77], etc.

La versatilité de cette structure est remarquable, et selon les éléments utilisés, les propriétés peuvent changer drastiquement.

Lorsque $M^{3+} = Fe^{3+}$, la phase delafossite est un semi-conducteur de type p avec la plus grande conductivité électrique de la famille ($\sigma = 2 \text{ S/cm}$ [40]) qui peut être augmentée par une légère sur-stœchiométrie en oxygène. Sa transmission dans le domaine du visible est relativement faible pour des applications TCO en raison de sa bande interdite étroite d'environ 2 eV. $CuFeO_2$ a ainsi été plutôt étudié pour plusieurs applications telles que les photoélectrodes [78], catalyse [79, 80], photocatalyse [81, 82], ainsi que ses propriétés thermoélectriques [83, 84] et multiferroïques [58, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 85 et 86].

Lorsque $M^{3+} = Cr^{3+}$, la phase delafossite est aussi un semi-conducteur de type p, cependant avec une conductivité beaucoup plus faible que $CuFeO_2$ ($\sigma = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ à température ambiante [41]), mais celle-ci peut être largement augmentée grâce à un dopage approprié. En revanche, ce composé est un p-TCO plus prometteur que $CuFeO_2$ en raison d'une meilleure transparence dans le domaine du visible avec une bande interdite d'environ 3,1 eV. $CuCrO_2$ a été largement étudié pour plusieurs applications telles que les dispositifs électroniques transparents [43, 45 et 46], les cellules solaires [47, 49] et les propriétés thermoélectriques [69, 70] et multiferroïques [59, 60, 61, 87, 88, 89, 90, 91, 92 et 93] entre autres.

Par conséquent, la solution solide $Cu(Fe,Cr)O_2$ entre ces deux phases delafossite est d'un grand intérêt vis-à-vis de l'amélioration des propriétés dans la gamme des applications existantes.

A.4 Conclusion

Les phases à structure delafossite correspondent donc à des systèmes extrêmement riches avec des domaines d'application variés. L'un des grands enjeux dans la production de connaissances liées à ces systèmes concerne le domaine de stabilité de ces phases, principalement en termes de composition et de température. Parmi les divers systèmes oxydes (93 possibles d'après Shi *et al.* [94]), de récentes études, comme par exemple celle d'Amrute *et al.* [95] publiée en 2013, s'intéressent justement à établir précisément le domaine de stabilité de ces phases $CuMO_2$ avec $M = Al, Cr, Fe, Ga$ et Mn , à l'aide de la diffraction des rayons X à haute température, de calculs théoriques par DFT et d'analyses thermiques. Cependant, plusieurs de ces systèmes n'ont pas été analysés de manière détaillée et des informations fondamentales sont encore manquantes pour presque tous ces systèmes.

Dans cette thèse, deux composés ont été sélectionnés, en raison de leur versatilité et de leur importance vis-à-vis de la famille delafossite. D'une part, le composé de référence $CuFeO_2$,

Chap. I : Chap. I : Revue de la littérature

qui est l'une des phases du système Cu-Fe-O, lequel est important pour l'industrie du cuivre [96] et de ce fait déjà très bien décrit. D'autre part, le composé CuCrO_2 , qui est un candidat très prometteur pour les applications p-TCO et qui fait partie du système Cu-Cr-O, beaucoup moins documenté dans la littérature. De plus, le chrome et le fer étant de taille relativement proches ($r_{\text{VI}} = 0,615$ et $0,645$ Å, respectivement), il existe une solution solide complète de type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ [97], avec des applications pour le stockage d'oxygène [98] et la production d'hydrogène [99].

En complément des approches expérimentales, la modélisation thermodynamique est l'un des moyens les plus performants pour capitaliser et réutiliser les connaissances concernant les domaines de stabilité en composition et en température de ces composés. Ainsi, l'établissement de modèles, par l'identification de paramètres déterminés grâce aux données expérimentales disponibles, permet alors de disposer d'outils de calculs basés sur la détermination de l'état d'équilibre de systèmes multiconstituants. Ce type de calcul vise à prévoir et à maîtriser tant les procédés d'élaboration des matériaux que leur comportement dans les conditions d'usage. Les grands principes relatifs à ces outils de calcul, qui ont été mis en œuvre dans ce travail, sont présentés dans la partie suivante.

B. Modélisation thermodynamique de systèmes à base d'oxydes métalliques

B.1 Principe de la méthode Calphad

La méthode Calphad (*Computer Coupling of Phase Diagrams*) est une méthode de modélisation classiquement employée pour décrire des systèmes multiconstituants et multiphasiques [100, 101, 102 et 103] tels que ceux constitués par les oxydes mixtes. Elle est basée sur la minimisation des énergies de Gibbs des différentes phases du système (ex. delafossite, spinelle, monoxyde, métal, liquide, etc.) permettant la reproduction la plus fidèle des données expérimentales disponibles et nécessite : i) le choix d'un modèle adapté pour décrire chacune des phases, ii) une optimisation des paramètres de chaque modèle. Le modèle permet alors, grâce à des logiciels de calculs dédiés (ex. FactSage®, Thermo-Calc®, ...), de générer différents types de diagrammes représentant l'état d'équilibre du système en fonction des conditions (température, composition, pression partielle d'oxygène, ...). Les modèles donnent également la possibilité de calculer, dans le cas de solutions solides, la répartition cationique et le degré d'oxydation de chaque espèce sur les différents sites cristallographiques.

Le principe de cette méthode est basé sur la description de l'enthalpie libre de chaque phase du système. L'enthalpie libre totale G^{tot} est alors déterminée par la somme des enthalpies libres molaires de chaque phase multipliée par sa quantité, selon :

$$G^{tot}(T, P, N_i) = \sum_{\alpha} n^{\alpha} \cdot G^{\alpha}(T, P, x_i^{\alpha}) \quad \text{Eq. I-1}$$

Avec N_i : nombre de moles de chaque constituant i , n^{α} : nombre de moles de la phase α , G^{α} : enthalpie libre molaire de la phase α .

Pour chaque phase α , l'enthalpie libre molaire est la somme des produits des fractions molaires x_i^{α} par les potentiels chimiques μ_i^{α} de ses constituants i :

$$G^{\alpha}(T, P, x_i^{\alpha}) = \sum_i x_i^{\alpha} \cdot \mu_i^{\alpha}(T, P, x_i^{\alpha}) \quad \text{Eq. I-2}$$

La conservation de la masse implique que le nombre total N_i de chaque constituant i vaut :

$$N_i = \sum_{\alpha} n^{\alpha} \cdot x_i^{\alpha} \quad \text{Eq. I-3}$$

Le principe de base du calcul d'équilibre thermodynamique de systèmes multiconstituants est que, à T, P et nombres de moles N_i fixés, l'enthalpie libre totale du système est minimale. L'équilibre est ainsi défini par la relation :

$$\min (G^{tot}(T, P, N_i)) = \min \left(\sum_{\alpha} n^{\alpha} \cdot G^{\alpha}(T, P, x_i^{\alpha}) \right) \quad \text{Eq. I -4}$$

La résolution de ce problème consiste à satisfaire la condition d'équilibre par la détermination numérique des valeurs n^{α} et x_i^{α} , c'est à dire la quantité et la composition de chaque phase stable du système.

Dans cette approche, l'enthalpie libre de chaque phase d'intérêt doit être décrite par un modèle thermodynamique adéquat (un résumé des principaux modèles est proposé dans le paragraphe suivant), faisant appel à des paramètres ajustables. Un point important est donc que, si l'on s'intéresse à la stabilité d'un type de phase (la phase delafossite dans ce travail), il est absolument nécessaire de décrire également les autres phases du système.

Comme l'illustre la **Fig. I -4**, un logiciel dédié permet au final de réaliser différents calculs d'équilibres ou de tracer des diagrammes de phase en faisant appel aux différents modèles et à leurs paramètres, par résolution de l' **Eq. I -4**.

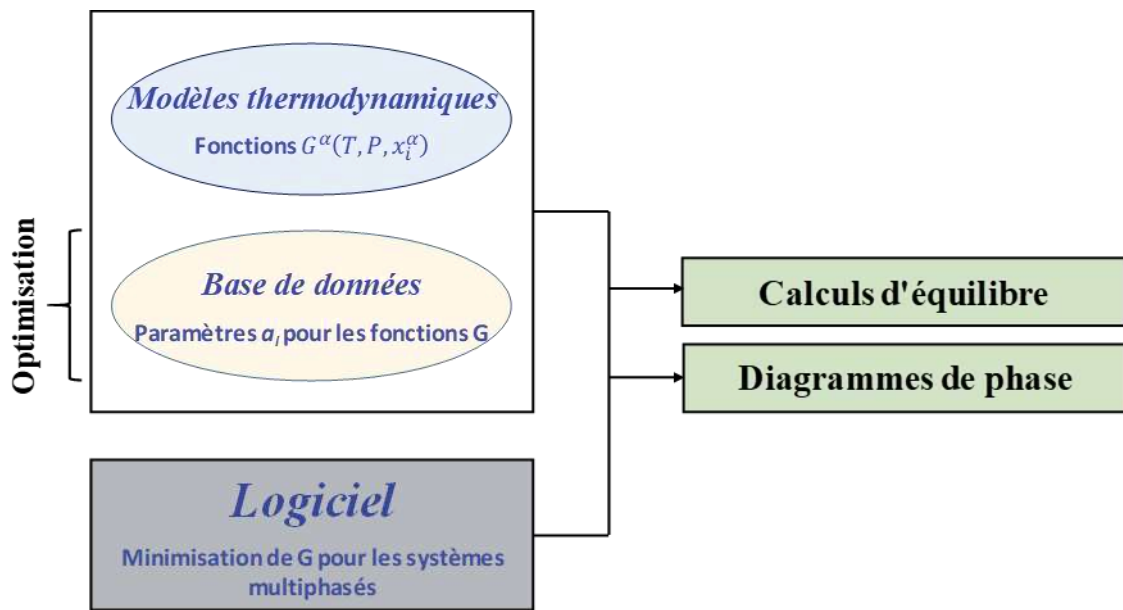


Fig. I -4 : Représentation du principe d'un calcul d'équilibre, adapté d'après Dechterov [104].

B.2 Modèles décrivant l'enthalpie libre d'une phase

La description de l'enthalpie libre de Gibbs d'une phase fait appel à une distinction fondamentale entre les corps purs d'une part et les solutions d'autre part. Le corps pur est un élément (ex : Cu) ou composé (i.e. une combinaison d'éléments, par exemple CuO) dont la composition est fixée, tandis qu'une solution est un mélange de corps purs stable sur une gamme de composition donnée (par exemple, un mélange $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formant une solution solide). Selon leur nature, les solutions sont décrites par différents formalismes avec des expressions analytiques dépendant de la température et des fractions molaires, en introduisant un certain nombre de paramètres liés à chaque phase. A noter que l'énergie de Gibbs peut également être décrite en fonction de la pression, mais cela n'a pas été pris en compte dans ce travail.

Les différents formalismes mathématiques existants dans la littérature pour les principales phases d'un système multiconstitué sont décrits dans ce qui suit.

B.2.1 Corps purs

L'enthalpie libre d'un corps pur s'exprime en fonction de la température selon :

$$G_i^{\circ\alpha}(T) = H_i^{\circ\alpha}(T) + T \cdot S_i^{\circ\alpha}(T) \quad \text{Eq. I -5}$$

où $H_i^{\circ\alpha}$ est l'enthalpie standard, et $S_i^{\circ\alpha}$ est l'entropie standard. Ces grandeurs thermodynamiques sont difficiles à obtenir par des méthodes expérimentales ; par conséquent, elles peuvent être décrites en fonction d'une grandeur mesurable, comme, par exemple, la capacité calorifique ($c_{p_i}^{\alpha}$), définie comme la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un corps pur ou composé pour élever sa température de 1 K. La relation précédente est généralement décrite en fonction de la capacité calorifique c_p , selon :

$$G_i^{\circ\alpha}(T) = H_i^{\circ\alpha}(298) + \int_{298}^{T_0} c_{p_i}^{\alpha}(T) dT - T_0(S_i^{\circ\alpha}(298)) + \int_{298}^{T_0} \frac{c_{p_i}^{\alpha}}{T} dT \quad \text{Eq. I -6}$$

avec $H_i^{\circ\alpha}(298)$: enthalpie standard de formation et $S_i^{\circ\alpha}(298)$: entropie standard absolue. Lorsque la fonction $c_{p_i}^{\alpha}(T)$ est connue, l'enthalpie libre de la phase peut donc être déterminée à toute température. On décrit généralement cette fonction par un polynôme aux paramètres ajustables, facilement utilisable pour les algorithmes de minimisation, selon l'Eq. I -7 :

$$G_i^{\alpha}(T) = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln T + \sum_2^n d_n \cdot T^n \quad \text{Eq. I -7}$$

où n est un entier de valeur généralement égale à 2, 3, -1. Le coefficient « a » représente l'enthalpie, « b » peut être évalué grâce aux données pour l'entropie, et les autres termes correspondent à la capacité calorifique (c_p). Pour les transitions magnétiques, des contributions additionnelles sont prises en compte ; elles sont décrites par l'approche proposée par Hillert et Jarl [105].

B.2.2 Composés stœchiométriques

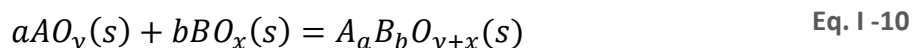
Dans le cas des composés stœchiométriques, l'expression mathématique utilisée pour décrire l'enthalpie libre est la même que pour les éléments purs (**Eq. I -7**) si la capacité calorifique est connue. Lorsqu'il n'existe pas de données de capacité calorifique disponible dans la littérature, il est possible d'utiliser l'expression suivante :

$$G^\alpha(T) = \Delta H_f^\alpha + T \cdot \Delta S_f^\alpha + \sum_i x_i^\alpha \cdot \mu_i^\alpha(T, P, x_i^\alpha) \quad \text{Eq. I -8}$$

où ΔH_f^α et ΔS_f^α sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation du composé référencé aux éléments purs. Dans le cas d'un binaire de composition $A_m B_n$, son énergie de Gibbs, notée $G_{A_m B_n}$, est exprimée selon :

$$G_{A_m B_n} = \frac{m}{m+n} \cdot G_A + \frac{n}{m+n} \cdot G_B + a + bT \quad \text{Eq. I -9}$$

Cette relation utilise comme principe la règle de Neumann-Kopp, développée il y a environ 190 ans et basée sur des concepts empiriques [106, 107]. La règle de Neumann-Kopp (NKR) est une simple addition : par exemple, si le solide $A_a B_b O_{y+x}$ (s) est formé par la réaction entre AO_y et BO_x



alors, la capacité calorifique (c_p) de ce composé peut être estimée comme :

$$c_p(A_a B_b O_{y+x}) = a c_p(A_a O_y) + b c_p(B_b O_x) \quad \text{Eq. I -11}$$

L'intérêt majeur de cette méthode, qui est l'une des plus simple et des plus utilisée, est d'estimer les propriétés thermodynamiques d'oxydes mixtes à partir de données fiables des différents oxydes simples (i.e. ne contenant qu'un seul type d'atome métallique).

B.2.3 Solutions solides de substitution

La fonction G des solutions solides métalliques ou d'oxydes simples est la somme de quatre termes : (i) l'enthalpie libre de référence, (ii) l'enthalpie libre du mélange idéal, (iii) l'enthalpie libre d'excès, et (iv) l'enthalpie libre d'excès générée par des phénomènes physiques comme les transitions magnétiques. Dans ce modèle, les constituants ont la même probabilité d'occupation des sites dans la maille unitaire. Dans un système binaire A-B, par exemple, une solution solide de substitution (A,B)₁ d'atomes A et B est décrite selon l'équation suivante (Eq. I -12) :

$$G^\phi = {}^{ref}G^\phi + {}^{id}G^\phi + {}^{ex}G^\phi + {}^{phys}G_m^\phi \quad \text{Eq. I -12}$$

Avec : (i) ${}^{ref}G^\phi$ enthalpie libre de référence de la phase ϕ , résultat de la somme des différents constituants purs; (ii) ${}^{id}G^\phi$ enthalpie libre du mélange idéal ; (iii) ${}^{ex}G^\phi$ énergie libre d'excès de mélange représentent des déviations à l'idéalité et finalement (iv) ${}^{phys}G_m^\phi$ qui représente la contribution magnétique.

L'expression mathématique du modèle de solution de substitution est la suivante :

$$G^\phi = \sum_i x_i^\phi \cdot \mu_i^\phi + RT \sum_i x_i^\phi \cdot \ln(x_i^\phi) + \sum_j \sum_j x_i^\phi \cdot x_j^\phi \cdot I_{i,j}^\phi + {}^{phys}G_m^\phi \quad \text{Eq. I -13}$$

où x_i^ϕ est la fraction molaire de l'élément i , μ_i^ϕ est le stabilité du réseau non-magnétique de l'élément i pur dans la phase ϕ , $I_{i,j}^\phi$ est le paramètre d'interaction binaire décrivant l'écart par rapport à la non-idéalité dans le mélange entre i et j . La dépendance de la composition du paramètre d'interaction peut être décrite à l'aide d'un polynôme sous la forme d'une série de puissance de Redlich-Kister [108].

$$I_{i,j}^\phi = \sum_{v=0}^n {}^vL_{i,j}^\phi (x_i^\phi - x_j^\phi)^v \quad \text{Eq. I -14}$$

où le terme ${}^vL_{A,B}^\phi$ est le paramètre d'interaction d'ordre v et dont la dépendance en température peut être décrite selon :

$${}^vL_{i,j}^\phi = A + B \cdot T \quad \text{Eq. I -15}$$

Avec les différents ordres d'interaction v , il est possible de modifier la forme de la contribution du terme d'excès de l'énergie de Gibbs selon la Fig. I -5.

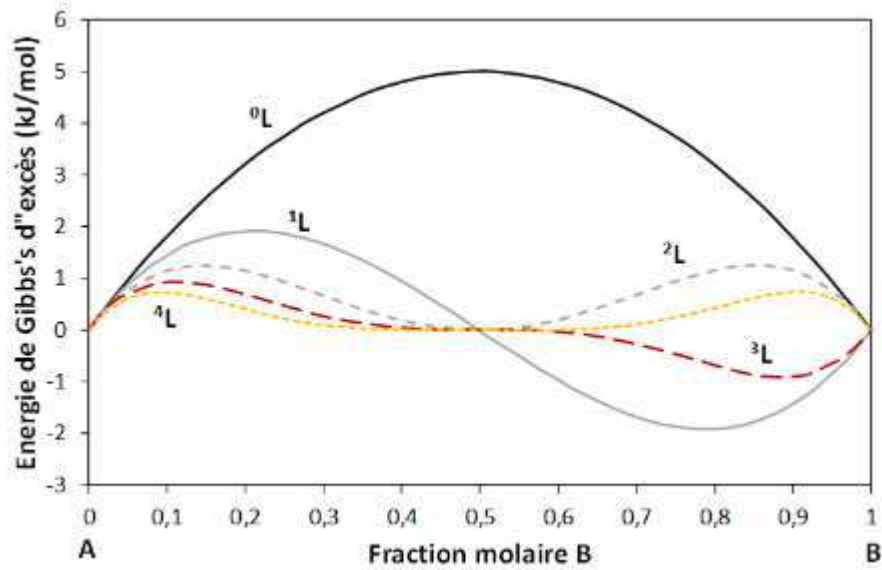


Fig. I -5 : Influence de l'ordre du paramètre $L_{A,B}^{\varphi}$ sur le terme d'énergie libre de Gibbs.

B.2.4 Description des phases spinelles par le *Compound Energy Formalism*

Les travaux présentés dans ce manuscrit se sont appuyés sur une description existante des phases spinelle du système Cu-Cr-Fe-O par le formalisme *Compound Energy Formalism* (CEF). Cette méthode, développée par Hillert [109, 110, 111, 112 et 113], est basée sur la description des propriétés thermodynamiques des phases via l'expression de l'énergie de Gibbs entre composés, qu'ils soient réels ou hypothétiques. Les sous-réseaux sont les sites atomiques physiques réels, décrits par les positions de *Wyckoff*, qui composent la structure cristalline.

La phase spinelle découle d'une structure cubique à faces centrées des atomes d'oxygène (fcc - *Face Centered Cubic*), dans laquelle une maille unitaire spinelle est composée de 8 motifs. Les anions O^{2-} occupent les nœuds du réseau fcc. Les cations divalents A^{2+} occupent 1/8ème des sites tétraédriques, tandis que les cations trivalents B^{3+} occupent la moitié des sites octaédriques [114].

Les sites tétraédriques et octaédriques sont généralement représentés dans les phases spinelles comme $(A, B, \dots)^{Tetra}[A, B, \dots]_2^{Oct}O_4$, où A et B sont des cations de charge 2+ et 3+, et, rarement, 4+ et 1+. La distribution cationique dans cette structure donne deux classes distinctes : (i) la structure spinelle normale, avec les cations divalents dans les sites tétraédriques et trivalents dans les positions octaédriques, et (ii) la structure spinelle inverse où les cations trivalents peuvent aussi occuper les positions tétraédriques.

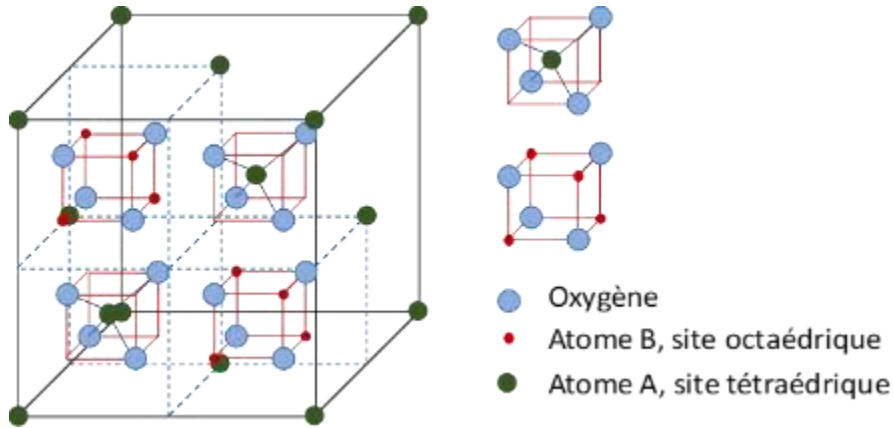


Fig. I -6 : Structure cristalline des ferrites spinelles AB_2O_4 .

Des descriptions thermodynamiques spécifiques des phases spinelles avec deux sous-réseaux ont déjà été développées, notamment par Dechterov [114]. L'expression de l'énergie de Gibbs pour un spinelle décrit par deux sous-réseaux selon la méthode CEF est :

$$G^{spinelle} = \sum_j \sum_j Y_i^{Tetra} \cdot Y_j^{Oct} \cdot G_{ij} - T \cdot S^{conf} + {}^{ex}G \quad \text{Eq. I -16}$$

où Y_i^{Tetra} et Y_j^{Oct} sont les fractions dans les sous-réseaux, G_{ij} est l'énergie de Gibbs du « end-member » (i)^{Tetra}[j]₂^{Oct} O_4 , et S^{conf} est l'entropie configurationnelle, définie comme :

$$S^{conf} = -R \left(\sum_i Y_i^{Tetra} \cdot \ln(Y_i^{Tetra}) + 2 \sum_j Y_j^{Oct} \cdot \ln(Y_j^{Oct}) \right) \quad \text{Eq. I -17}$$

${}^{ex}G$ est l'énergie libre d'excès, définie comme :

$${}^{ex}G = \sum_j \sum_j \sum_k Y_i^{Tetra} Y_j^{Tetra} Y_k^{Oct} L_{ij:k} + \sum_j \sum_j \sum_k Y_k^{Tetra} Y_i^{Oct} Y_j^{Oct} L_{k:ij} \quad \text{Eq. I -18}$$

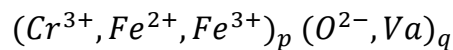
où $L_{ij:k}$ et $L_{k:ij}$ sont les énergies d'interaction entre les cations i et j sur un sous-réseau lorsque l'autre sous-réseau n'est occupé que par k . Pour plus de détails sur le formalisme CEF développé pour décrire la phase spinelle, voir la référence [114].

B.2.5 Phase liquide

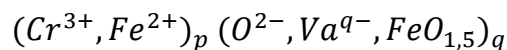
La description thermodynamique de la phase liquide qui se forme à haute température dans les systèmes d'oxydes métalliques doit tenir compte de la présence d'une phase de type métallique (i.e. pauvre en élément oxygène) et d'une autre de type oxyde, avec généralement une miscibilité complète au-delà d'une température critique. Ce type de description, particulièrement utile dans le domaine de la métallurgie extractive, constitue l'un des principaux défis pour la construction de larges bases de données thermodynamiques de ces systèmes. Plusieurs approches ont été proposées dans la littérature pour décrire cette

phase liquide. Un bref résumé est présenté ici, en s'appuyant sur l'exemple de la description thermodynamique de la phase liquide du système Cr-Fe-O.

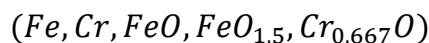
- i) **Le modèle du liquide ionique** : Pour les systèmes métalliques, la phase liquide peut être traitée comme une phase de substitution aléatoire (voir paragraphe **B.2.3**). Dans les cas où la phase comprend de l'oxygène, cela nécessite de définir plus précisément les fonctions thermodynamiques de la phase afin d'éviter un ensemble assez complexe de paramètres dépourvus de signification physique. Dans la description ci-dessous, les lettres « p » et « q » font référence à 2 sous-réseaux, le premier cationique et le deuxième anionique et/ou neutre. Taylor et Dinsdale [115] ont ainsi décrit le système Cr-Fe-O en 1993 avec un modèle de deux sous-réseaux en utilisant ce principe :



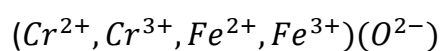
- ii) **Le modèle du liquide ionique partiel** : Ce modèle correspond au formalisme CEF, adapté aux phases liquides [116, 117]. Cette description a par exemple été utilisée par Kjellqvist *et al.* [118] pour décrire la phase liquide du système Cr-Fe-O en 2008. Ce même modèle peut être utilisé à la fois pour les fondus métalliques et oxydes. À de faibles niveaux d'oxygène, le modèle devient équivalent à un modèle de solution de substitution entre atomes métalliques (comme celui décrit précédemment). Deux sous-réseaux sont utilisés par les auteurs, l'un contenant des cations chargés et l'autre contenant des anions chargés, des neutres et des lacunes :



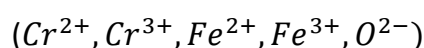
- iii) **Le modèle associé** : Luoma [119] a décrit ce même système à l'aide d'un modèle avec un seul sous-réseau, le liquide étant traité comme une solution de substitution de métaux et d'oxydes :



- iv) **Le modèle quasichimique modifié (Modified quasichemical model -MQM)** [100, 120, 121, 122, 123 et 124] est issu de l'équipe de Pelton et Chartrand et implémenté dans le logiciel FactSage [125]. Dans le modèle actuel, la phase liquide est décomposée en deux phases selon (i) une phase riche en oxygène, nommée « slag », et décrite par deux sous-réseaux :

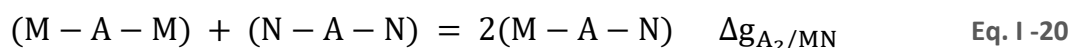
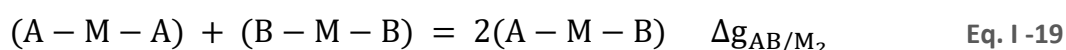


Et une phase riche en métal, cette fois-ci modélisée avec un seul sous-réseau :

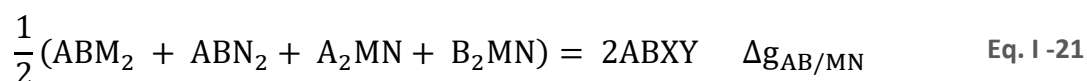


Dans cette thèse, nous sommes intéressés dans le modèle quasichimique modifié qui permet tenir en compte des phénomènes d'ordonnance à courte distance dans les solutions liquides. Le modèle MQM avec l'Approximation des Quadruplets (MQMAQ) est le plus adapté pour la modélisation de ces phénomènes, en prenant en compte l'ordonnement à courte distance entre les 1^{ers} et les 2^{es} plus proches voisins, avec un modèle à deux sous-réseaux, un cationique et l'autre anionique.

Dans un cas hypothétique d'un système A-B-M-N, où A et B représentent deux cations tandis que M et N représentent deux anions. Pour représenter les interactions entre ces espèces, le concept de quadruplet doit être défini. Il consiste en deux cations qui sont 2^{es} plus proches voisins et deux anions 2^{es} plus proches voisins qui sont 1^{ers} voisins les plus proches mutuels. Les réactions d'échange de paires de voisins les plus proches sont définies par les réactions suivantes :



$\Delta g_{AB/M_2}$ et $\Delta g_{A_2/MN}$ sont des paramètres ajustables qui représentent les énergies d'échange, permettant de reproduire les données expérimentales. Le modèle peut être élargi dans un système réciproque (A, B // M, N) par l'ajout d'un paramètre $\Delta g_{AB/MN}$ pour la réaction suivante :



Pour chaque ion dans un quadruplet, un nombre de coordination Z doit être défini. Cette valeur Z permet de déplacer la composition d'ordonnement maximale d'un système d'intérêt, et elle est notée, par exemple, $Z_{A_2/MN}^M$ pour représenter le nombre de 2^{es} plus proches voisins de l'anion M dans le quadruplet AAMN. D'autre paramètre est aussi utilisé, le ζ qui représente le ratio entre les nombres de coordination 2^{es} et 1^{ers} plus proches voisins.

B.3 Types de données expérimentales pour l'évaluation d'un système

L'établissement d'un modèle thermodynamique consiste en premier lieu à agréger toutes les données connues sur le système étudié, via une étude bibliographique exhaustive. Les diverses informations expérimentales peuvent être divisées en différentes catégories.

- i) **Données diagrammatiques** : ces données englobent les données relatives aux équilibres de phases dans un système, telles que les températures des réactions invariantes, du liquidus, du solidus, de limites de solubilité ainsi que les compositions d'invariants, des lignes de conjugaison, etc. Les valeurs des paramètres ajustables de

l'enthalpie libre sont optimales lorsque le calcul des différents équilibres d'un système restitue au mieux l'ensemble des données diagrammatiques.

- ii) **Données calorimétriques et thermodynamiques** : ce sont les informations thermodynamiques relatives à la capacité calorifique issues de mesures directes par des méthodes adiabatiques ou dérivées des données d'entropie. Les données d'enthalpie de formation sont obtenues par calorimétrie de dissolution, ou des calculs théoriques comme la DFT. D'autres enthalpies peuvent être aussi mesurées, associées à des changements de phase ou au mélange entre les composés. Ce type de données présente l'avantage d'être reliées directement aux grandeurs qui sont modélisées.
- iii) **Données cristallographiques** : Les informations sur la structure cristalline des phases sont le groupe d'espace, l'occupation de sites, etc. Ils sont d'importance majeure dans le choix des modèles thermodynamiques appropriés pour chaque phase.

B.4 Conclusion

La seconde partie de ce chapitre a été dédiée à la présentation des grands principes de la modélisation thermodynamique applicable aux systèmes d'oxydes mixtes tels que ceux contenant les phases delafossite CuFeO_2 et CuCrO_2 . Ainsi, pour être en mesure de calculer le domaine de stabilité d'une phase en fonction de la composition et de la température du système, il est nécessaire de pouvoir exprimer la fonction d'enthalpie libre de chacune des phases du système. Les principaux modèles décrivant les différents types de phases (composés purs, solutions solides et liquides) ont été présentés.

La dernière partie de ce chapitre regroupe une revue bibliographique se voulant la plus exhaustive possible des données et paramètres de modèles existants.

C. Revue du système Cu-Cr-Fe-O

Cette partie est dédiée à la description des sous-systèmes issus du quaternaire Cu-Cr-Fe-O. En effet, le principe de la méthode Calphad impose, pour établir le modèle d'un système multiconstituant, de décrire au préalable tous les sous-systèmes formés par toutes les combinaisons possibles entre constituants. Pour le système Cu-Cr-Fe-O, il s'agit donc de quatre éléments qui forment six systèmes binaires et quatre ternaires. Afin de mieux illustrer cette problématique, la **Fig. I -7** montre schématiquement l'ensemble des systèmes avec une division en trois catégories : (i) les systèmes métalliques, (ii) les systèmes oxydes sans la phase delafossite et finalement (iii) les systèmes avec la présence de la phase delafossite.

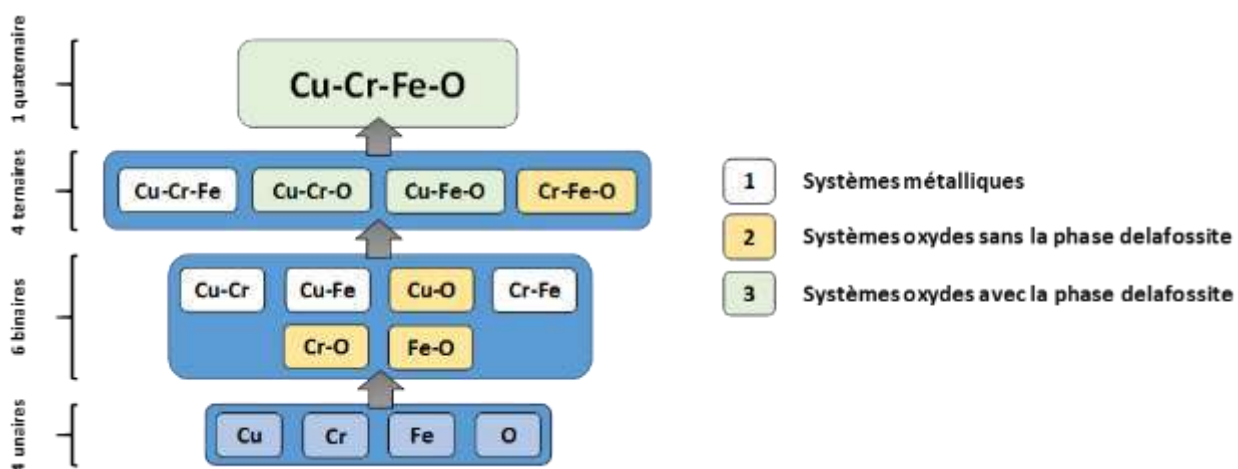


Fig. I -7 : Schéma de l'ensemble des sous-systèmes composant le système quaternaire Cu-Cr-Fe-O.

Certains de ces systèmes sont déjà bien décrits du point de vue thermodynamique, d'autres présentent des limitations du point de vue des données expérimentales et de la description des phases. Dans cette partie, les données et les modèles existants sont compilés afin de faire un état des lieux précis des connaissances actuelles. Il s'agit d'une part d'identifier les lacunes dans certains systèmes, d'autre part de sélectionner parmi les modèles existants ceux qui pourront être utilisés pour l'élaboration d'un modèle du système quaternaire.

C.1 Fonctions thermodynamiques pour les corps purs

Pour la description d'un système multiconstitué, les données thermodynamiques des phases ainsi que des éléments purs doivent être cohérentes. Pour cela, le choix d'un référentiel doit être fait parmi les diverses descriptions thermodynamiques disponibles dans la littérature. Différents référentiels sont énumérés ci-dessous.

C.1.1 Corps purs pour T>298,15 K

Eléments

Les énergies libres de Gibbs des éléments dans leur état de référence sont compilées dans des bases de données développées par le consortium SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*) [126]. Une description commune des corps purs est adoptée pour tous les éléments, condition nécessaire à leur compatibilité. Les enthalpies libres y sont décrites en fonction de la température, par des fonctions de la forme de celle montrée par l'Eq. I -7.

Les descriptions proposées par le consortium SGTE sont adoptées par la communauté internationale pour l'évaluation critique des données thermodynamiques, en vue d'éviter la réévaluation des données thermodynamiques pour les systèmes binaires et ternaires. Les enthalpies libres de l'élément cuivre sont présentées ci-dessous en utilisant la base de données SGTE V 5.0.

Cuivre (Cu)	
Phase fcc (stable jusqu'à 1357,77 K)	
Domaine de T	$G^{\circ}(T) - H^{\circ}_{298}$
298,15<T<1 357,77	$-7\,770,458 + 130,485235T - 24,112392T\ln(T) - 2,65684 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,129223 \cdot 10^{-6}T^3 + 52\,478T^{-1}$
1 357,77<T<3 200	$-13\,542,026 + 180,803828T - 31,38T\ln(T) + 364,167 \cdot 10^{27}T^{-9}$
Phase bcc (métastable)	
298,15<T<3 200	Fonction G pour le cuivre fcc + (4 017 - 1,255T)
Phase hcp (métastable)	
298,15<T<3 200	Fonction G pour le cuivre fcc + (600 + 0,2T)
Phase liquide (stable à partir de 1357,77 K)	
298,15<T<1 357,77	Fonction G pour le cuivre fcc + 12 964,735 - 9,511904T - 584,89 · 10 ⁻²³ T ⁷
1 357,77<T<3 200	-46,545 + 173,881484T - 31,38Tln(T)

Les phases métastables sont aussi répertoriées dans la base de données SGTE afin de pouvoir ensuite décrire les solutions solides. Cependant, en d'absence de données, cette fonction est référencée à celle de la structure stable de l'élément pur à laquelle est ajoutée une valeur arbitraire positive. La valeur qui correspond à la différence de stabilité entre les états stable et métastable de l'élément pur est appelée « *lattice stability* » [126]. L'exemple des différentes phases du cuivre est présentée dans la Fig. I -8.

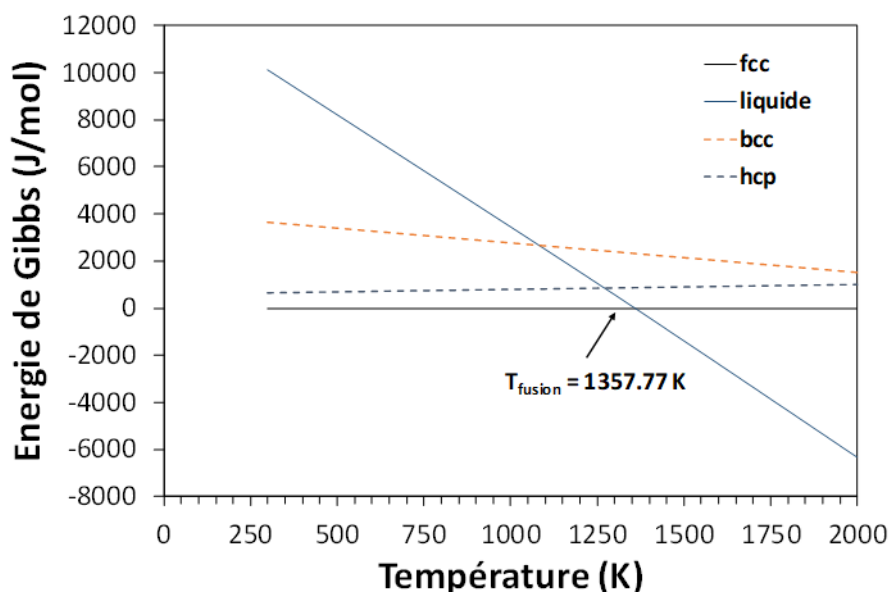


Fig. I -8 : Energie de Gibbs (ΔG) des phases de cuivre par rapport à la phase stable du cuivre (fcc).

Composés

Les données thermodynamiques pour les composés (ex : CuO, Cu₂O, Fe₂O₃ ...) sont issues de compilations telles que JANAF [127] et Barin [128] ainsi que les bases de données thermodynamiques des logiciels commerciaux tels que FactSage [125], Thermo-Calc [129] ou MTDATA [130]. Pour les phases oxydes, par exemple, la base de données thermodynamiques FToxid du logiciel FactSage et les bases SLAG4 et TCOX9 du logiciel Thermo-Calc sont le résultat d'années de collecte et d'évaluation des données relatives à l'équilibre structural et thermodynamique. Un principe fondamental dans la construction d'une base de données, comme mentionné dans le paragraphe précédent, est la cohérence et la compatibilité de la description des phases. Si ce prérequis n'est pas satisfait, le calcul des équilibres de phase et les diagrammes de phase pour les extrapolations sont fondamentalement affectés.

C.1.2 Description des corps purs jusqu'à 0 K

Eléments

Des nouvelles descriptions pour les éléments à partir de 0 K, dites de « 3^{ème} génération » et s'appuyant sur les méthodes de calcul par DFT, sont actuellement en développement au sein de la communauté Calphad pour modéliser les propriétés thermodynamiques des matériaux à partir de l'échelle atomique et de manière uniforme. Cependant, il n'y a pas actuellement de bases de données disponibles comme celles évoquées à $T > 298,15$ K, et, par conséquent, les données à basse température utilisées dans ce travail ont été extraites directement des recueils du NIST-JANAF, ou de publications avec des données expérimentales tabulées.

Composés

A fortiori, il n’y a pas non plus de bases de données pour les composés oxydes à basse température. Par conséquent, ces données sont extraites directement des revues où des publications avec l’objectif de choisir les données les plus fiables pour les oxydes simples, en vue d’appliquer la règle de Neumann-Kopp aux oxydes mixtes. La **Fig. I-9** compile ainsi une revue non exhaustive des capacités calorifiques entre 0 et 300 K des principaux oxydes simples considérés au cours de ces travaux.

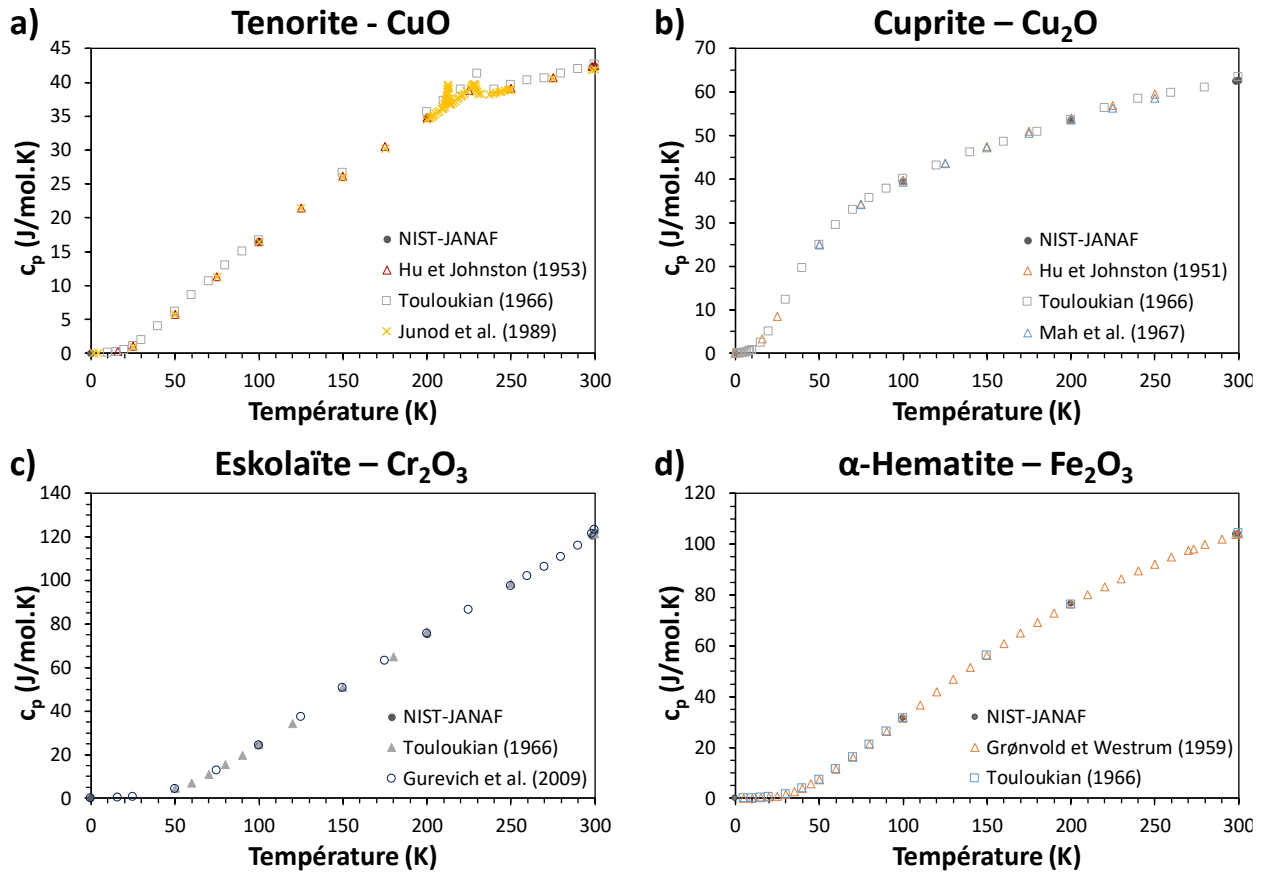


Fig. I-9 : Capacité calorifique c_p en fonction de la température : a) Tenorite (CuO), données d’après [127, 131, 132 et 133] ; b) Cuprite (Cu_2O), données d’après [127, 132, 134 et 135] ; c) Eskolaïte (Cr_2O_3), données d’après [127, 132 et 136] ; d) α -Hematite (Fe_2O_3), données d’après [127, 132 et 137].

C.2 Systèmes métalliques

Du fait de préoccupations liées à la métallurgie, les systèmes métalliques ont été largement décrits dans la littérature, principalement ceux avec l’élément fer. Dans cette section, une revue non-exhaustive des modèles thermodynamiques est présentée pour chacun d’entre eux. Comme pour le cuivre métallique présenté comme exemple dans la section précédente, trois phases solides (fcc, bcc et hcp) et une phase liquide sont usuellement décrites pour chaque système métallique. Les phases solides sont généralement modélisées comme des solutions solides de substitution (cf. **B.2.3**). A l’inverse, du fait des nombreux formalismes

existants (cf. **B.2.5**), il y a une grande hétérogénéité dans les descriptions de la phase liquide, selon les auteurs et les bases de données. Une compilation de modèles thermodynamiques publiés est présentée dans le **Tableau I -1** pour illustrer la richesse des données, et les principaux modèles qui ont été utilisés pour tracer et comparer les différents diagrammes de phases à la **Fig. I -10**.

Tableau I -1 : Liste des principaux modèles thermodynamiques publiés pour les systèmes métalliques

Cu-Cr	Cu-Fe	Cr-Fe	Cr-Cu-Fe
Saunders 1987 [138]	Jansson 1987 [139]	Anderson 1987 [140]	Dreval 2010 [141]
Hämäläinen 1990 [142]	Swartzendruber 1993 [143]	Lee 1993 [144]	Turchanin 2014 [145]
Zeng 1995 [146]	COST 507 [147]	Xiong 2011 [148]	Cui 2017 [151]
Turchanin 2006 [149]	Turchanin 2003 [150]	Cui 2017 [151]	
Cui 2017 [151]	Shubhank 2014 [152]	Jacob 2018 [153]	

Modèles pour la phase liquide :

MQM	Ionique/Solution de substitution
-----	----------------------------------

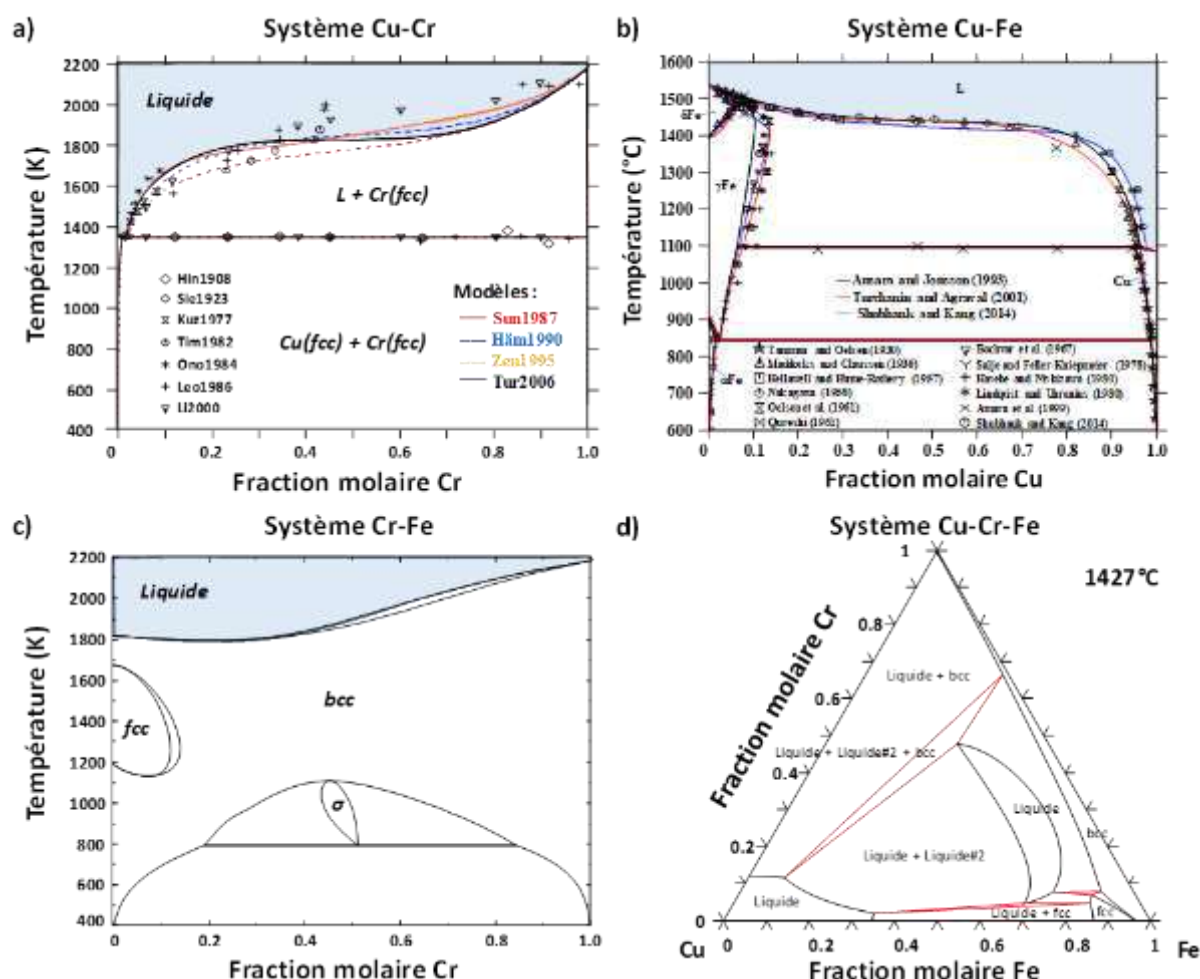


Fig. I -10 : a) Diagrammes de phases pour le système Cu-Cr calculés selon les modèles thermodynamiques de Saunders [138], Hämäläinen *et al.* [142], Zeng et Hämäläinen [146] et Turchanin *et al.* [149]. b) Diagrammes de phases pour le système Cu-Fe calculés selon les modèles thermodynamiques de Jansson [139], Turchanin *et al.* [150] et Shubhank *et al.* [152]. c) Diagramme de phases pour le système Cr-Fe, accepté par le projet européen COST 507 [147]. d) Isotherme calculée pour le système Cu-Cr-Fe pour la température de 1427 °C, en utilisant les descriptions de Dreval *et al.* [141].

Système Cu-Cr

Aucun intermétallique stable n'est rapporté pour ce système [154], qui a fait l'objet de nombreuses études [155, 156, 157, 158, 159, 160 et 161] et de modèles thermodynamiques indiqués dans le **Tableau I -1** [138, 142, 146, 149 et 151]. Il faut souligner la formation d'une lacune de miscibilité entre les deux liquides, un riche en cuivre et l'autre riche en chrome.

Système Cu-Fe

Comme pour le système précédent, aucun intermétallique stable n'est rapporté [154]. Ce système a été étudié par différents auteurs [152, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168 et 169]. Il présente au minimum cinq modèles thermodynamiques [139, 143, 147, 150 et 152] listés dans le **Tableau I -1**. De manière analogue au système précédent, il existe une lacune de miscibilité entre les deux liquides, un riche en cuivre et l'autre riche en fer.

Système Cr-Fe

Ce système est l'un des plus importants pour la production et le développement des aciers inoxydables. Par conséquent, il a été intensivement étudié au niveau thermodynamique [147, 151, 140, 144, 148 et 153] et le **Tableau I -1** montre une liste non exhaustive des modèles thermodynamiques publiés. Contrairement aux systèmes précédents, il présente une phase intermétallique stable, la phase sigma [154].

Le système Cu-Cr-Fe

Ce système ternaire a été modélisé par différents auteurs, tels que Dreval *et al.* [141], Turchanin *et al.* [145], et Cui et Jung [151]. Il n'y a pas d'intermétallique ternaire rapporté dans la littérature [154].

Cette recherche bibliographique illustre la richesse des modèles thermodynamiques existants pour ces systèmes métalliques. La différence majeure entre les divers modèles est le formalisme utilisé pour décrire la phase liquide. Comme l'indique le **Tableau I -1**, deux options prévalent : les solutions ioniques ou le modèle quasichimique modifié.

La compatibilité entre les descriptions des phases constitutives est un principe fondamental pour la construction d'une base de données thermodynamiques cohérente et homogène. En conséquence, il faut garder à l'idée que, dans le cas du système Cu-Cr-Fe-O, le formalisme décrivant les phases liquides métalliques doit être le même que celui décrivant les phases liquides d'oxydes.

C.3 Systèmes oxydes ne contenant pas la phase delafossite

Une revue des systèmes oxyde ne comprenant pas la phase delafossite est présentée dans ce paragraphe. Pour chaque système, un récapitulatif des phases existantes, de leurs symétries caractéristiques (groupe d'espace), des données thermodynamiques les plus pertinentes et des modèles établis selon la méthodologie Calphad est présenté.

C.3.1 Système Cu-O

Phases

Ce système présente deux phases stables (CuO et Cu_2O) et une phase métastable (Cu_4O_3) [170]. Les données cristallographiques de ces trois phases ainsi que leurs mailles unitaires sont indiquées dans le **Tableau I -2**. Ces données sont issues de deux revues de données cristallographiques, *l'inorganic material database* (organisé par le *National Institute for Materials Science* (NIMS), Japon) [171] et l'ouvrage « Handbook of Inorganic substances », qui compile les données de nombreux systèmes [154].

Tableau I -2 : Données cristallographiques des phases solides du système Cu-O.

Cu-O	Phase	Nom	Groupe d'espace	N°	Prototype
	CuO	<i>Tenorite</i>	$C2/c$	15	CuO
	Cu_2O	<i>Cuprite</i>	$Pn\bar{3}m$	224	Cu_2O
	Cu_4O_3	<i>Paramelaconite</i>	$I4_1/amd$	141	Cu_4O_3

Inorganic Material Database
Handbook of Inorganic substances 2013

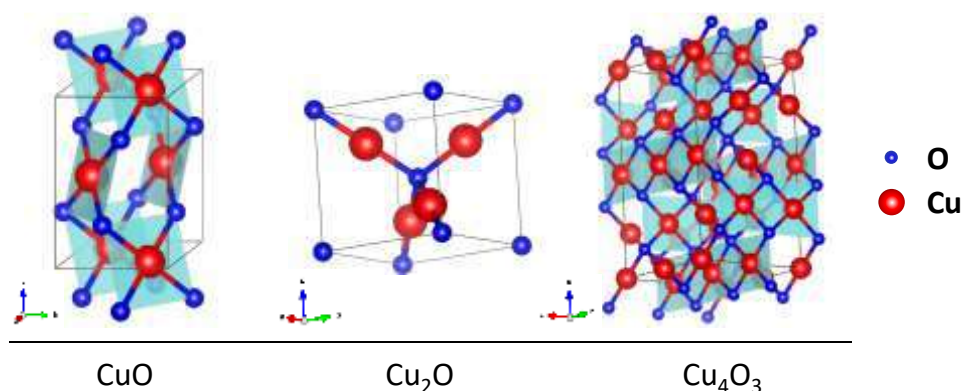


Fig. I -11 : Structure cristallographiques des phases solides du système Cu-O, construit par le logiciel VESTA® [172].

Données thermodynamiques

Les deux composés stables CuO et Cu₂O sont bien connus et leurs propriétés thermodynamiques sont répertoriées dans de nombreuses bases de données et utilisées dans de nombreux travaux, comme celui de Shishin *et al.* [173, 174] dans l'étude des systèmes d'intérêt pour l'extraction du cuivre.

Par contre, la phase « paramelaconite » Cu₄O₃ est beaucoup moins connue. En 1998, Moiseev et Vatolin [175, en russe] ont évalué cette phase en proposant une enthalpie de formation. Du point de vue expérimental, la seule donnée disponible a été publiée par Blobaum *et al.* [176], par mesure DSC de l'entropie de réaction suivante :



Les propriétés magnétiques de ce composé sont plus connues. Pinsard-Gaudart *et al.* [177] ont constaté une transition magnétique à 42.3(1) K par mesures de perméabilité magnétique sur un échantillon minéral et postérieurement Djurek *et al.* [178] ont observé une autre transition magnétique à 120 K.

A partir des années 2000 les calculs *ab initio*/DFT ont été largement employés dans les études de ces composés, en extrapolant des données à 0 K, notamment pour le composé Cu₄O₃ (voir **Tableau 0-3**). Par ailleurs, des estimations peuvent être faites pour les températures supérieures à 0 K, comme, par exemple, les travaux de Giar *et al.* [179] qui ont rapporté des valeurs de capacité calorifique isochorique (c_v) entre 0 et 1000 K. Les valeurs ont été reprises dans cette thèse et une estimation de l'entropie S°_{298} a été faite au travers de l'intégration numérique de $\int_0^{298} \frac{c_v}{T}$. Il faut souligner que cette estimation ne prend en compte que les possibles contributions produites pour les transitions magnétiques dans ce domaine.

Tableau 0-3 : Compilation des données thermodynamiques pour les composés du système Cu-O :

Phase	T K	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ J.mol ⁻¹	S°_{298} J.mol ⁻¹	c_p° J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	Référence
CuO(s)	298-2000	-156 063	42,594	48,59488 + 0,007427 T - 761 304,588 T ⁻²	FToxid [180]
	298-900	-170 707	92,36	105,25185 + 0,008024 T - 233 211 481,485 T ⁻² + 19 262,79 T ⁻¹ - 1 569,352 T ^{-0,5}	FToxid [180]
Cu ₂ O(s)	900-1517			1 543,43089 - 0,09489 T - 233 221,485 T ⁻² + 1 838 574,12 T ⁻¹ - 94 003,995 T ^{-0,5}	FToxid [180]
Cu ₄ O ₃ (s)	Propriétés magnétiques: T _{Néel} = 42,3(1); B _{mag} = 0,46(2)-0,66(2) [177]				
		-573 500 ± 24 000			Moiseev et Vatolin[175]
		-471 000			Blobaum <i>et al.</i> [176]
		-493 040*			Devine <i>et al.</i> [181]
	-549 098*			Jain <i>et al.</i> [182]	
	298-1000		175,4 ^k	167,77190 + 0,005980 T - 2536435,35 T ⁻²	Giar <i>et al.</i> [179]

* Valeurs estimées à 0 K , ^k Intégration du c_v/T

A ce jour, aucun modèle thermodynamique ne prend en compte la phase paramelaconite parce qu'elle n'est pas stable. Par contre, il est important d'évaluer ses propriétés de manière à justifier sa non stabilité ainsi que de faire évoluer les modèles existants vers des conditions de métastabilité.

Modèles disponibles pour le système Cu-O

Les équilibres thermodynamiques du système Cu-O ont été décrits par différents auteurs [173, 183, 184 et 185]. Les phases stables sont la phase métallique (cuivre fcc), les deux composés oxydes (CuO et Cu₂O), une phase liquide riche en métal (L#1) et une deuxième phase liquide (L#2) riche en oxygène. La Fig. I -12 montre la comparaison entre le modèle proposé par Shishin et Decterov [173] et celui de Hallstedt et Gauckler [186], ainsi qu'une revue non exhaustive des descriptions thermodynamiques de la phase liquide selon les formalismes du modèle du liquide ionique, du modèle associé et du MQM.

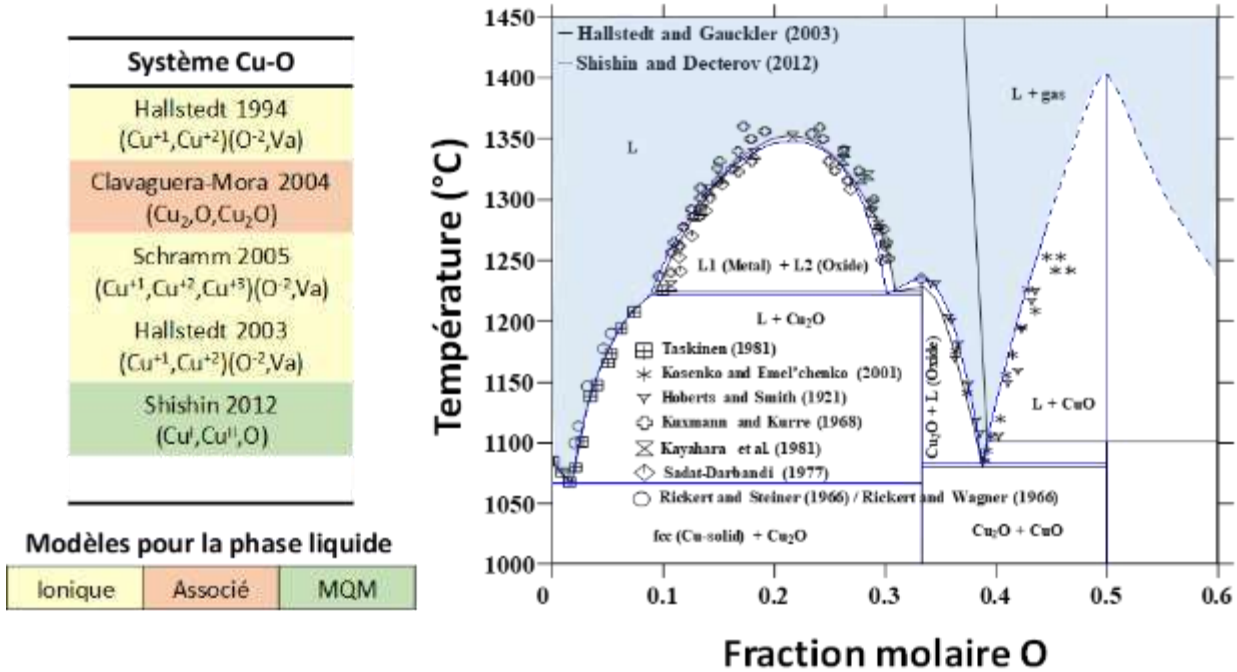


Fig. I -12 : Diagrammes de phases pour le système Cu-O calculés selon les modèles thermodynamiques de Shishin et Decterov [173] et de Hallstedt et Gauckler [186] ; Tableau avec une revue non exhaustive des diverses descriptions pour la phase liquide de ce système.

C.3.2 Système Cr-O

Phases

Le chrome peut se présenter dans plusieurs états d'oxydation, variant de Cr^{1+} jusqu'à Cr^{6+} . Sous air, son état stable est Cr^{3+} , présent dans la phase eskolaïte (Cr_2O_3) de structure corundum. Deux composés solides sont stables pour une pression partielle d'oxygène inférieure ou égale à 1 : l'eskolaïte et la phase Cr_3O_4 , qui se stabilise pour des températures supérieures à 1650 °C [187]. Cette phase est membre de la famille spinelle, dite normale, avec les cations divalents et trivalents respectivement dans les sites tétraédriques et octaédriques.

De nombreux autres composés de ce système sont rapportés dans la littérature, le **Tableau I-4** montre les données cristallographiques pour ces phases ainsi que les représentations des mailles.

Tableau I -4 : Données cristallographiques des phases solides du système Cr-O.

	Phase	Nom	Groupe d'espace	N°	Prototype
Cr-O	Cr_2O_3	<i>Eskolaïte</i>	$R\bar{3}c$	167	Al_2O_3
	CrO_2		$P4_2/mnm$	136	TiO_2
	CrO_3		Ama2	40	CrO_3
	Cr_5O_{12}		Pbcn	60	Cr_5O_{12}
	Cr_8O_{21}		P-1	2	Cr_8O_{21}
	Cr_3O_4	<i>Spinelle</i>	$Fd\bar{3}m$	227	Fe_3O_4

Inorganic Material Database
Handbook of Inorganic substances 2013

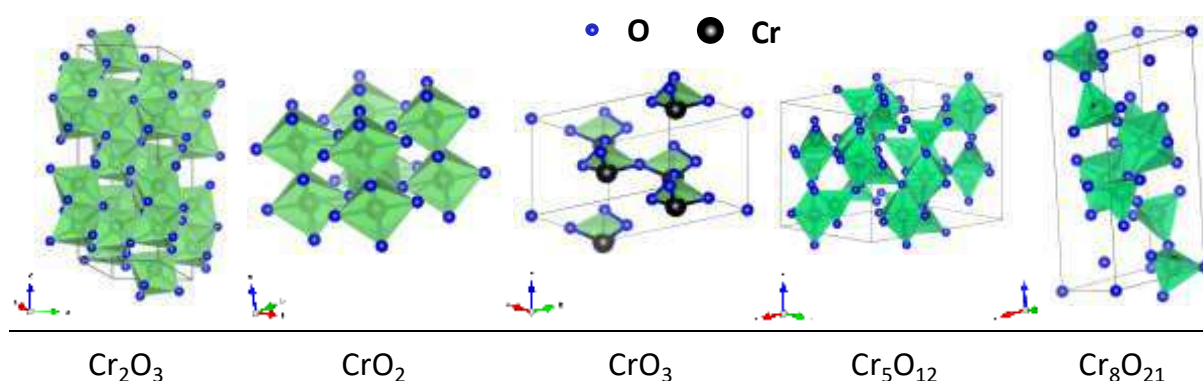


Fig. I -13 : Structures cristallographiques des phases solides du système Cr-O.

Données thermodynamiques

Ces informations ont été compilées dans la base de données du logiciel FactSage®, où les phases Cr_2O_3 et Cr_3O_4 ont été évaluées par Deckerov et Pelton [188]. Les autres phases (CrO_2 ,

CrO₃, Cr₅O₁₂ et Cr₈O₂₁) ont été reprises de différentes sources, comme l'indique le **Tableau I -5**.

Tableau I -5 : Compilation des données thermodynamiques pour les composés du système Cr-O :

Phase	T K	$\Delta_f H^\circ_{298}$ J.mol ⁻¹	S°_{298} J.mol ⁻¹	c_p° J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	référence
Cr ₂ O ₃ (s)	Propriétés magnétiques: T _{Néel} = -306; B _{mag} = 1,938				
	298-3000	-1 127 120	84,77	121,44 + 0,0078 T - 2 000 000 T ⁻² + 3,10 ⁻⁷ T ²	FToxid [180]
CrO ₂ (s)	298-700	-588300	48,1	67,4+0,0126 T - 12 600 000 T ⁻²	Ryabin [189]
	298-600	-597 894	51,045	94,55829 + 0,017155 T + 13,23515 T ⁻²	Barin [128]
	298-800	-586 012	41,44	59,145 + 0,0243 T - 921 000 T ⁻²	Schick [190]
	298-750	-581 576	53,555	48,5344 + 0,01188256 T - 1 138 048 T ⁻²	SGTE [191]
		-587 600*			Stevanovic [192]
		-594 832*			Jain [182]
	298-600	-581 576	51,045	94,558 + 0,017154 T	FactPS [180]
CrO ₃ (s)		-583 300			Ball [193]
	298-471	-589 526	73,22	82,55 + 0,0217 T - 1 750 000 T ⁻²	Barin [128]
	298-470	-587 000	73,20	71,76 + 0,0879 T - 1 670 000 T ⁻²	Binnewies [194]
		-589 500	67,00		Dellien [195]
	298-470	-581 158	63,178	71,7556 + 0,087864 T - 1 673 600 T ⁻²	SGTE [191]
		-577 640			Muldrow [196]
		-594 802	72,00		Neugebauer [197]
	298-470	-591 872	76,43	75,85 + 0,0326 T - 879 000 T ⁻²	Schick [190]
		-586 600			Slobodov [198]
		-592 806*			Jain [182]
	298-470	-578 229	71,965	82,55 + 0,021673 T - 1 748 900 T ⁻²	FactPS [180]
Cr ₃ O ₄ (s)	298-2600	-1 447 685	150,554	174,276 + 0,005597 T - 3 598 476 T ⁻² + 0,000001989T ⁻² 174,5439 - 0,00053276 T - 2844858 T ⁻² + 0,0000000803 T ²	Taylor [199]
	298-2603	-1 417 465	169,42	- 0,0000000014835 T ³	Decterov [188]
Cr ₅ O ₁₂ (s)	298-1200	-2 962 272	334,72	387,02 + 0,0887008 T - 7 112 800 T ⁻²	SGTE [191]
		-3 029 544*			Jain [182]
	298-700	-2 935 076	297,064	366,9368 + 0,074266 T - 6 811 552 T ⁻²	FactPS [180]
Cr ₈ O ₂₁ (s)	298-640	-4 715 368	558,564	602,496 + 0,3481088 T - 12 133 600 T ⁻²	SGTE [191]
		-4 740 500			Ryabin [189]
		-4 781 912*			Jain [182]
	298-700	-4 677 712	512,958	614,6296 + 0,1393272 T - 12 049 920 T ⁻²	FactPS [180]

* Valeurs estimées à 0 K par DFT

Parmi ces phases, la phase CrO₃ requiert une attention toute particulière en raison de la présence du Cr⁶⁺, qui est un produit extrêmement toxique, classé comme cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR) et soumis à la réglementation européenne REACH (*Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals*). Par ailleurs, la connaissance des propriétés de cette phase est importante en vue d'appliquer la règle de Neumann-Kopp pour l'estimation des propriétés des oxydes mixtes contenant le Cr⁶⁺ (i.e. CuCrO₃) et pour lesquels il n'existe pas de données thermodynamiques.

Ball et Nordsrom [193] ont estimé l'enthalpie de formation de CrO₃ en utilisant le résultat expérimental publié par Roth et Becker [200] pour la réaction :



A notre connaissance, cette valeur est la seule mesure disponible dans la littérature et plusieurs auteurs l'ont utilisée pour estimer l'enthalpie de formation ($\Delta_f H^\circ_{298}$) de $CrO_3(s)$.

Modèles disponibles pour la description du système Cr-O

Les équilibres thermodynamiques entre la phase métallique du chrome, les deux composés oxydes (Cr_2O_3 et Cr_3O_4) stables à pression d'oxygène inférieure ou égale à 1 atm et les deux liquides (un riche en métal et l'autre riche en oxyde) ont été décrits par divers auteurs [118, 188, 199, 201, 119 et 202]. La **Fig. I -14** montre le diagramme de phases calculé par le modèle de Povoden *et al.* [202] ainsi qu'une revue exhaustive des diverses descriptions thermodynamiques pour la phase liquide de ce système.

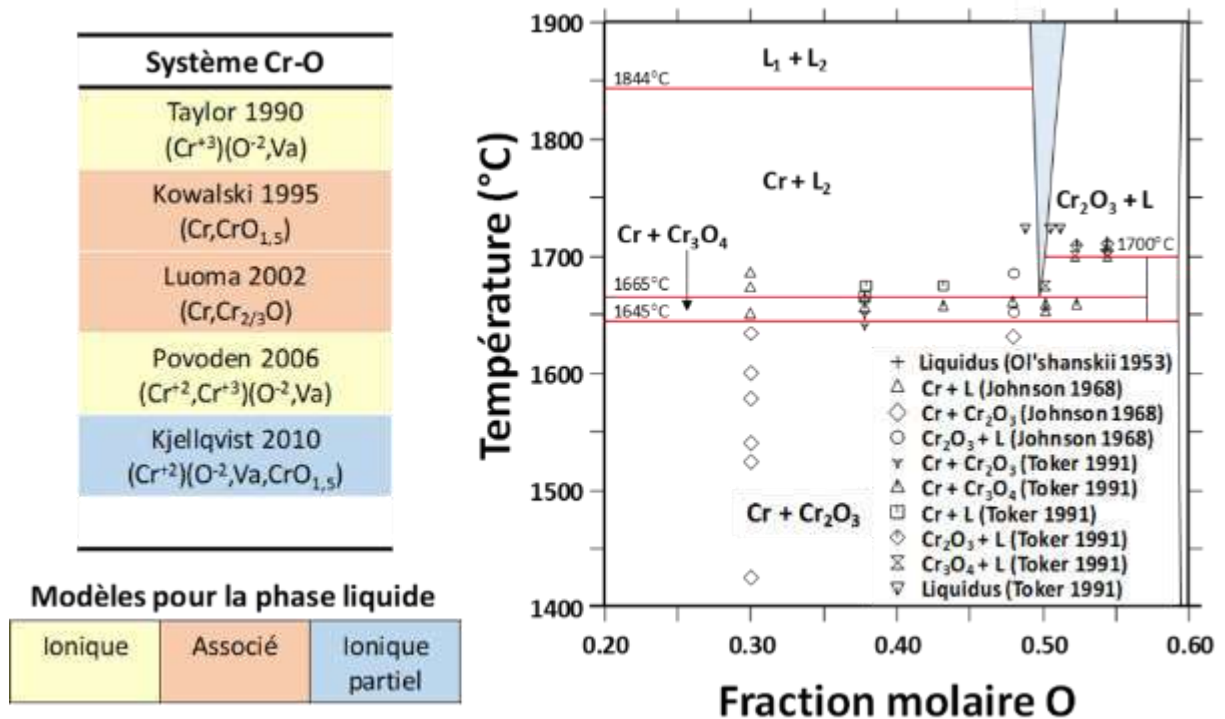


Fig. I -14 : Diagrammes de phases pour le système Cr-O calculés selon les modèles thermodynamiques de Povoden *et al.* [202] ; descriptions thermodynamiques pour la phase liquide d'après [199, 201, 119, 202 et 118].

C.3.3 Système Fe-O

Phases

Ce système présente trois composés stables ($Fe_{1-x}O$, Fe_2O_3 et Fe_3O_4) en plus des phases métalliques du fer. Le **Tableau I -6** montre les données cristallographiques de ces trois phases

ainsi que la représentation de leurs mailles unitaires. La phase Fe_3O_4 présente deux polytypes, l'un à structure cubique (α) et l'autre à structure quadratique (β).

Tableau I -6 : Données cristallographiques des phases solides du système Fe-O.

	Phase	Nom	Groupe d'espace	N°	Prototype
Fe-O	Fe_{1-x}O	<i>Wüstite</i>	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	225	NaCl
	Fe_2O_3	<i>Hematite</i>	$\text{R}\bar{3}\text{c}$	167	Al_2O_3
	Fe_3O_4	<i>Magnetite</i>	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	227	Fe_3O_4
	Fe_3O_4	<i>Magnetite</i>	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	166	Fe_3O_4

Inorganic Material Database
Handbook of Inorganic substances 2013

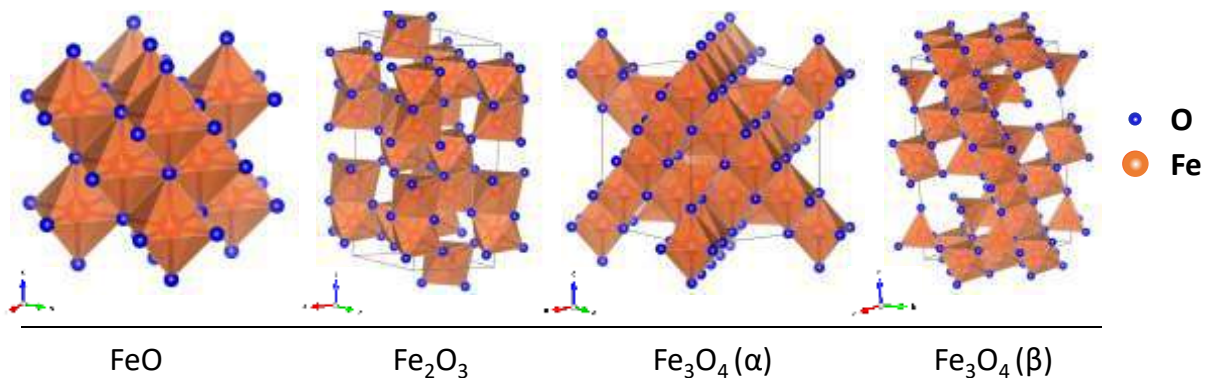


Fig. I -15 : Structures cristallographiques des phases solides du système Fe-O.

Données thermodynamiques

Le **Tableau I -7** regroupe les nombreuses données thermodynamiques disponibles pour FeO , Fe_2O_3 et $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (cubique).

En complément au **Tableau I -7**, la **Fig. I -16** montre le comportement du c_p pour les phases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ en fonction de la température, comparé à une sélection de données expérimentales.

Chap. I : Revue de la littérature

Tableau I -7 : Données thermodynamiques pour les composés du système Fe-O.

Phase	T K	$\Delta_f H^\circ_{298}$ J.mol ⁻¹	S°_{298} J.mol ⁻¹	c_p° J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	référence
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	Propriétés magnétiques: $T_{\text{Néel}} = 955,667$; $B_{\text{mag}} = 8,36667$				
	298-2500	-825 787	87,728	137,009 - 2 907 640 T ⁻²	FToxid [180]
		-825 000	87,2		SGTE [191]
$\text{FeO}(\text{s})$	298-1644	-265 832,2	59,50	- 18,024 + 0,0306T - 2 533 300T ⁻² + 1 500,9T ^{-0,5}	
	1644-2000			68,1992	
$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	Propriétés magnétiques : $T_{\text{Curie}} = 848$; $B_{\text{mag}} = 44,54$				
	298-848	-1 117 402,55	146,11	207,93 + 0,038T - 724 337,03T ⁻² - 0,000238T ² + 3,7255.10-7T ³ + 664356356,3T ⁻³	FactPS [180]
	298-1870			207,93 - 724337,03T ⁻² + 664356356,3T ⁻³	
		-1 120 894	145,266		SGTE [191]
		-1 112 330 ± 12 360			Sahu et Navrotsky [203]

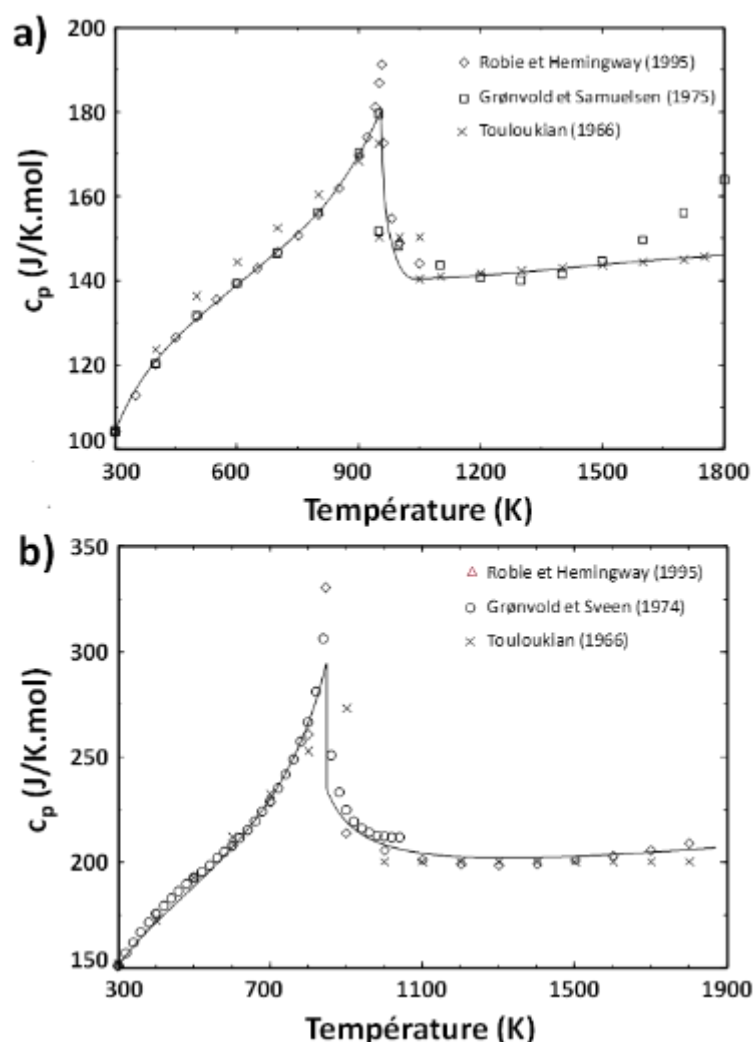


Fig. I -16 : Capacité calorifique isobare (c_p) a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ selon une sélection de données expérimentales [132, 204 et 205] et les fonctions de la base FToxid [180] (trait plein) b) spinelle Fe_3O_4 selon une sélection de données expérimentales [132, 204 et 206] et les fonctions de la base de données FToxid [180] (trait plein).

Modèles thermodynamiques du système Fe-O

Le système Fe-O est un des plus importants pour la description des phénomènes d'oxydation des aciers, les sciences géologiques, etc. De ce fait, la description thermodynamique de ce système binaire a des influences essentielles dans tous les systèmes d'ordres supérieurs qui contiennent les éléments Fe et O. Au niveau de la modélisation thermodynamique, trois modèles [117, 118 et 207] utilisant des formalismes distincts pour la description de la phase liquide sont présentés dans la Fig. I -17.

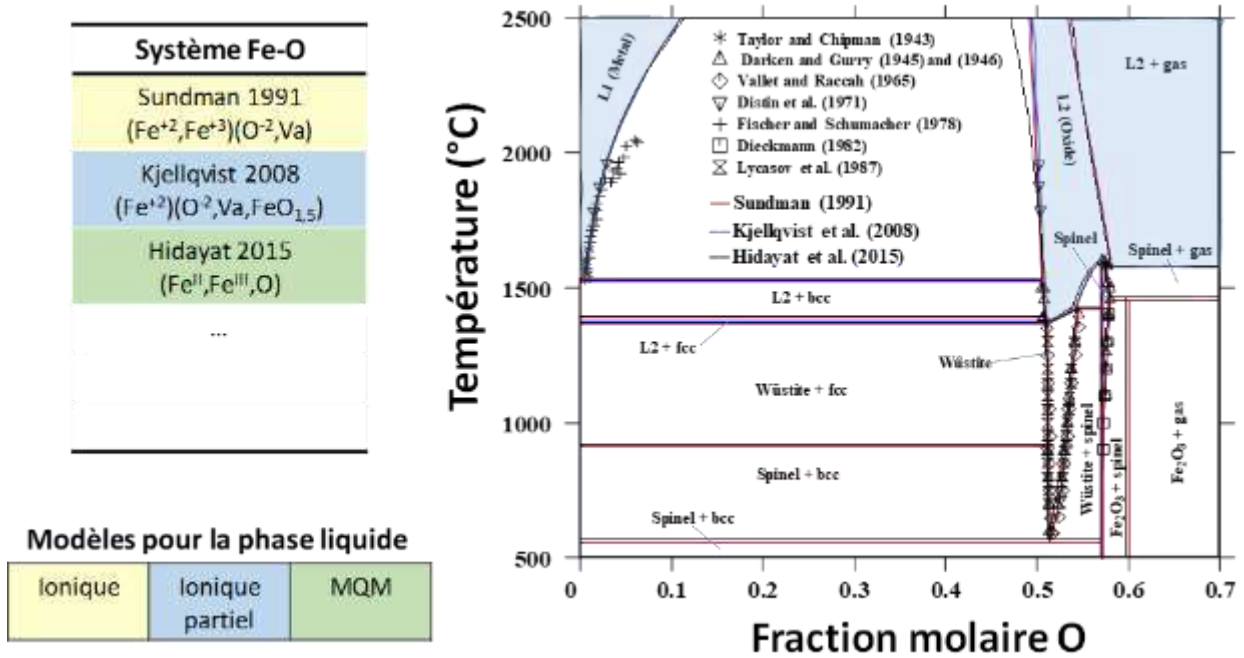


Fig. I -17 : Diagrammes de phases pour le système Fe-O calculés selon les modèles thermodynamiques de Sundman [117], de Kjellqvist *et al.* [118] et Hidayat *et al.* [207] ; revue non exhaustive des diverses descriptions pour la phase liquide de ce système.

C.3.4 Système Cr-Fe-O

Phases

Ce système ternaire présente une extension des phases du système Cr-O et Fe-O, formant conjointement des solutions solides. Ainsi, la phase Cr_2O_3 forme une solution solide totale avec Fe_2O_3 , nommée « corundum » à cause de sa structure de type Al_2O_3 . La phase monoxyde FeO, stable sous pression réduite d'oxygène, forme aussi une solution solide de type (Cr,Fe)O avec CrO. La dernière phase présente dans ce système ternaire est la phase spinelle, résultat du mélange entre Fe_3O_4 et l'oxyde mixte FeCr_2O_4 . Les mailles unitaires de ces phases sont similaires à celles montrées dans le système Fe-O (voir Fig. I -15).

Données thermodynamiques

Ces phases ont été largement étudiées depuis le début du XX^{ème} siècle, principalement la solution solide Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 . Nous ne présentons pas ici une revue exhaustive des propriétés thermodynamiques, lesquelles ont été traités par plusieurs travaux et reprises dans les modèles thermodynamiques décrits ci-après.

Modèles thermodynamiques du système Cr-Fe-O

Il y a plusieurs modèles thermodynamiques disponibles pour ce système (notamment [115, 118 et 119]) et ils ont été déjà présentés dans la section (B.2.5), dans laquelle le système Cr-Fe-O a été utilisé comme exemple pour décrire les différents formalismes utilisés pour la modélisation de la phase liquide. Le diagramme de phases Cr-Fe-O à $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ a ici été calculé à l'aide du logiciel FactSage® et la base de données FToxid (Fig. I -18).

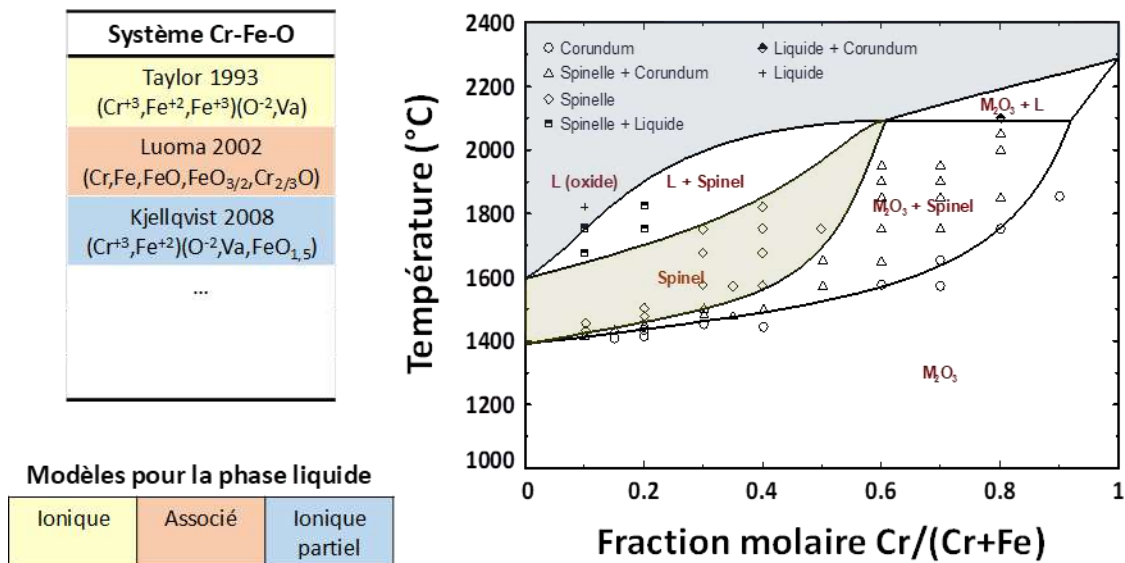
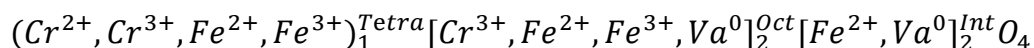


Fig. I -18 : Diagramme de phases sous air pour le système Cr-Fe-O calculé selon les modèles thermodynamiques issus de la base de données FToxid [180] ainsi qu'une revue non exhaustive des diverses descriptions thermodynamiques pour la phase liquide [115, 118 et 119].

Le modèle utilisé dans la base FToxid [180] suit le formalisme proposé par Deckerov pour modéliser la phase spinelle (**B.2.4**). En dehors de cette description, le modèle thermodynamique proposé par Taylor et Dinsdale [115] est celui retenu par divers auteurs, selon le formalisme CEF.



Ce modèle utilise un sous-réseau interstitiel pour décrire la dépendance de l'activité de l'oxygène (O) sur le composé $(Cr_xFe_{1-x})_{3-\delta}O_4$. Ce modèle a été repris par Kjellqvist *et al.* [118] en 2008. Il convient de souligner que le nombre de « *end-member* » découlant de cette description est beaucoup plus important que celui issu de la description de Deckerov (64 contre 16), ce qui complique fortement l'étape de modélisation.

En conclusion, le système Fe-Cr-O ainsi que ses sous-systèmes sont très bien décrits dans la littérature, notamment du fait de leur importance dans les applications liées à la métallurgie et l'utilisation des alliages Fe-Cr.

C.4 Evaluation des systèmes avec la phase delafossite

Cette partie est dédiée à l'évaluation de l'état des connaissances thermodynamique et thermo-structurale des systèmes contenant une phase delafossite. Un récapitulatif similaire à celui de la partie précédente est présenté.

C.4.1 Système Cu-Fe-O

Phases

Le **Tableau I -8** présente la phase delafossite et les deux phases spinelles (une cubique (α) et une quadratique (β)), résultat de la solution solide entre Fe_3O_4 et $CuFe_2O_4$.

Tableau I -8 : Données cristallographiques des phases solides du système Cu-Fe-O.

	Phase	Nom	Groupe d'espace	N°	Prototype
Cu-Fe-O	$CuFeO_2$	<i>Delafossite</i>	$R\bar{3}m$	166	$CuFeO_2$
	$Cu_2Fe_{3-2}O_4$	<i>Spinelle</i>	$Fd\bar{3}m$	227	$MgAl_2O_4$
	$CuFe_2O_4$	<i>Spinelle</i>	$I4_1/amd$	141	$CuCr_2O_4$

Inorganic Material Database
Handbook of Inorganic substances 2013

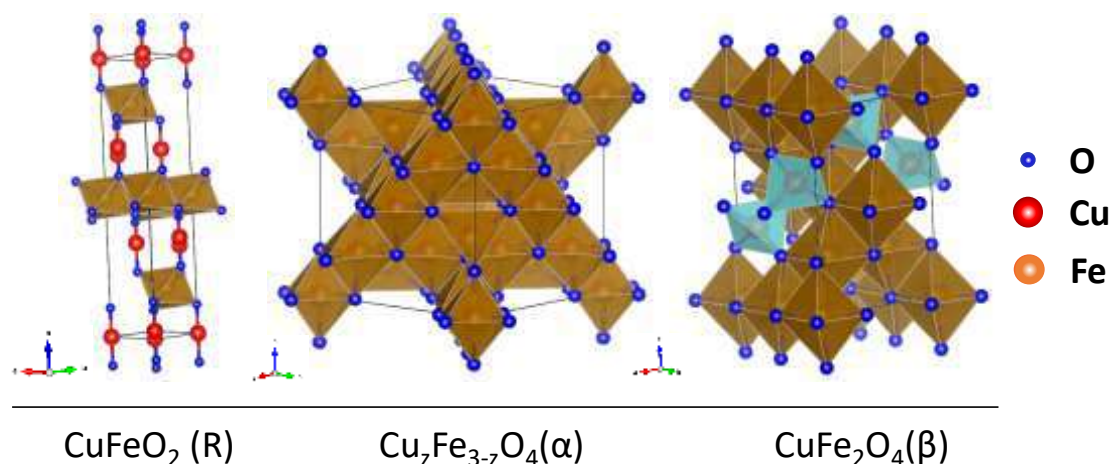


Fig. I -19 : Structures cristallographiques des phases solides du système Cu-Fe-O.

Ce tableau synthétise les informations cristallographiques des phases qui peuvent être stables dans le système Cu-Fe-O. La phase delafossite est la première listée, elle peut être trouvée sous forme rhomboédrique ($R\bar{3}m$), la plus stable. D'un autre côté, deux phases de la famille spinelle sont listées dans le tableau : $\text{Cu}_2\text{Fe}_{3-z}\text{O}_4$ peut exister sous forme quadratique ou cubique. Elle est décrite comme une phase spinelle inverse, où les ions Cu^{2+} peuvent occuper les deux sites tétraédriques et octaédriques. Sa forme cristalline la plus courante est la phase cubique et la phase quadratique est seulement obtenue lorsque $\text{Cu}_2\text{Fe}_{3-z}\text{O}_4$ est recuite au-dessous de 950°C [203].

Données thermodynamiques

Tableau I -9 : Données thermodynamiques pour les composés ternaires du système Cu-Fe-O :

Phase	T K	$\Delta_f H^\circ_{298}$ J.mol ⁻¹	S°_{298} J.mol ⁻¹	c_p° J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	référence
CuFeO₂(s)	Propriétés magnétiques: $T_{\text{Néel}} = 14$; $B_{\text{mag}} = 2,54$				
	298-1273	-498 652,1 ^A	100,262 ^A	$97,38 + 0,00879 \text{ T} - 4.10^{-10} \text{ T}^2 + 1 773 515 \text{ T}^{-2}$	Shishin [174]
	298-1090	-530 489,4 ± 2385		$96,60 + 0,0106274 \text{ T} - 1 665 232 \text{ T}^{-2}$	Barany [208]
		-489 747*			Jain [209]
		-559 436*			Jain [182]
$\alpha\text{-Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4(\text{s})$		-1 045 090 ± 17 570			Sahu [203]
		-1 055 870 ^A	141,39 ^A		Shishin [174]
		-1 114 818			Jain [182]
$\alpha\text{-Cu}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4(\text{s})$		-997 360 ± 14 670			Shishin [174]
		-1 006 020 ^A	142,19 ^A		Sahu [203]
$\alpha\text{-CuFe}_2\text{O}_4(\text{s})$	Propriétés magnétiques: $T_{\text{Curie}} = 751$; $B_{\text{mag}} = 4,00$				
		-965 449 ^A	146,74 ^A		Shishin [174]
		-963 533,4 ± 3012			Barany [208]
		-966 730			Navrotsky [210]
		-963 730 ± 13 690			Sahu [203]
		-967 968	146,758		Barin [128]
	-935 771*			Jain [209]	
	-1 051 982*			Jain [182]	

* Valeurs estimées à 0 K par DFT

^A Valeurs optimisés par la méthode Calphad

Le **Tableau I -9** regroupe une revue des propriétés thermodynamiques des phases du système Cu-Fe-O, hors oxydes simples et intermétalliques. Différentes précisions sont apportées dans la suite de ce paragraphe pour les phases spinelle et delafossite.

Spinelle $\text{Cu}_2\text{Fe}_{3-2}\text{O}_4$

La phase cuprospinelle est historiquement la plus étudiée en raison de ses propriétés magnétiques, électriques et optiques, mais aussi pour ses applications dans le domaine de la catalyse [211, 212 et 213] et de l'énergie (électrodes de batterie) [214] entre autres [215, 216]. De façon surprenante, les données thermodynamiques pour cette phase restent cependant limitées. Ainsi, la première étude complète de l'enthalpie de mélange entre Fe_3O_4 et CuFe_2O_4 n'a été publiée qu'en 2017 par Sahu et Navrotsky [203], par calorimétrie de dissolution en oxydes fondus et en complément des données d'activité obtenues par mesure emf de Jacob *et al.* [217]. Pour la capacité calorifique, King et Kelly [218] ont publié les uniques données disponibles à basse température (de 54 jusqu'à 296 K). Deux autres auteurs ont mesuré cette capacité calorifique [219, 220] à haute température. Ces données sont compilées dans la **Fig. I -20**.

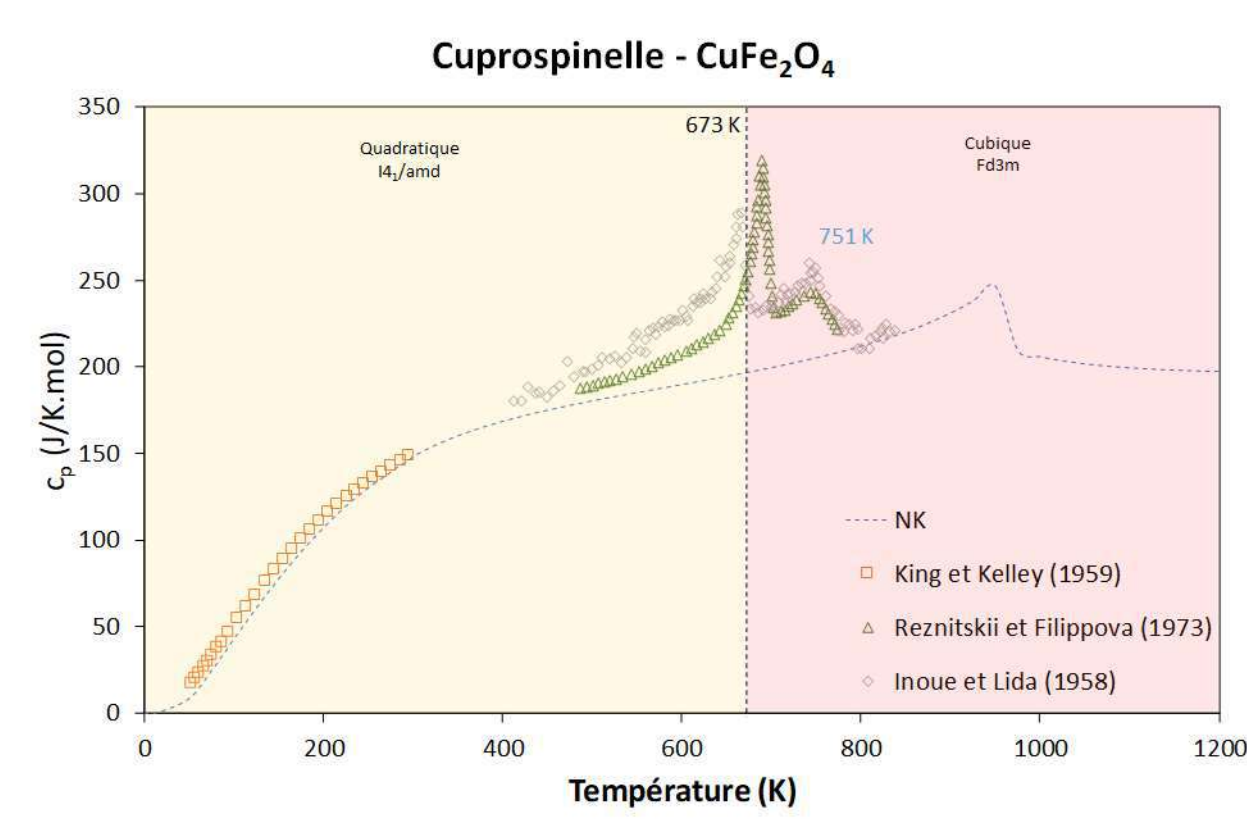


Fig. I -20 : Compilation des données de c_p pour la phase CuFe_2O_4 qui présente une transition quadratique \leftrightarrow cubique à 673 K et une température de Curie à 751 K [218, 219 et 220]. Fonction Neumann-Kopp (NK) obtenue par l'addition des fonctions de CuO et Fe_2O_3 (**Tableau 0-3** et **Tableau I -7**, respectivement).

Delafossite CuFeO_2

Cette phase n'a pas été réellement étudiée jusqu'à la fin du XX^{ième} siècle. La seule étude thermodynamique approfondie est celle de Barany *et al.* [209], publiée en 1964, avec des données de c_p à basses températures (de 50 à 300 K), d'enthalpie ($H(T) - H^\circ_{298}$) et d'enthalpie de formation ($\Delta_f H^\circ_{298}$), mesurées par calorimétrie de dissolution (**Tableau I -9**). Trente ans après, en 1994, Takeda *et al.* [67] ont étudié les propriétés magnétiques à très basse température par l'analyse de la capacité calorifique. Deux températures de Néel ont été reportées : la première à $T_{N1} = 14,0 \pm 0,5$ K et la deuxième à $T_{N2} = 11,0 \pm 0,5$ K (**Fig. I -21**). Petrenko *et al.* [221] ont revisité ce composé dans les années 2000 en confirmant T_{N1} et T_{N2} .

Plus récemment, Song *et al.* [222] ont refait des mesures de c_p sur un monocristal CuFeO_2 dans le domaine compris entre 0,4 et 250 K par PPMS (*Physical Properties Measurement System*). Sur ces données de c_p , à 250 K, un écart de 11 % est constaté entre la valeur de Song *et al.* [222] et celle de Barany *et al.* [209]. De plus, ces données de c_p de Song *et al.* [222] ne convergent pas avec les mesures de la dérivée de $H(T) - H^\circ_{298}$ à haute température. Ceci porte à conclure que les seules données cohérentes dans le domaine de 50 à 1090 K sont celles publiés par Barany *et al.* [209].

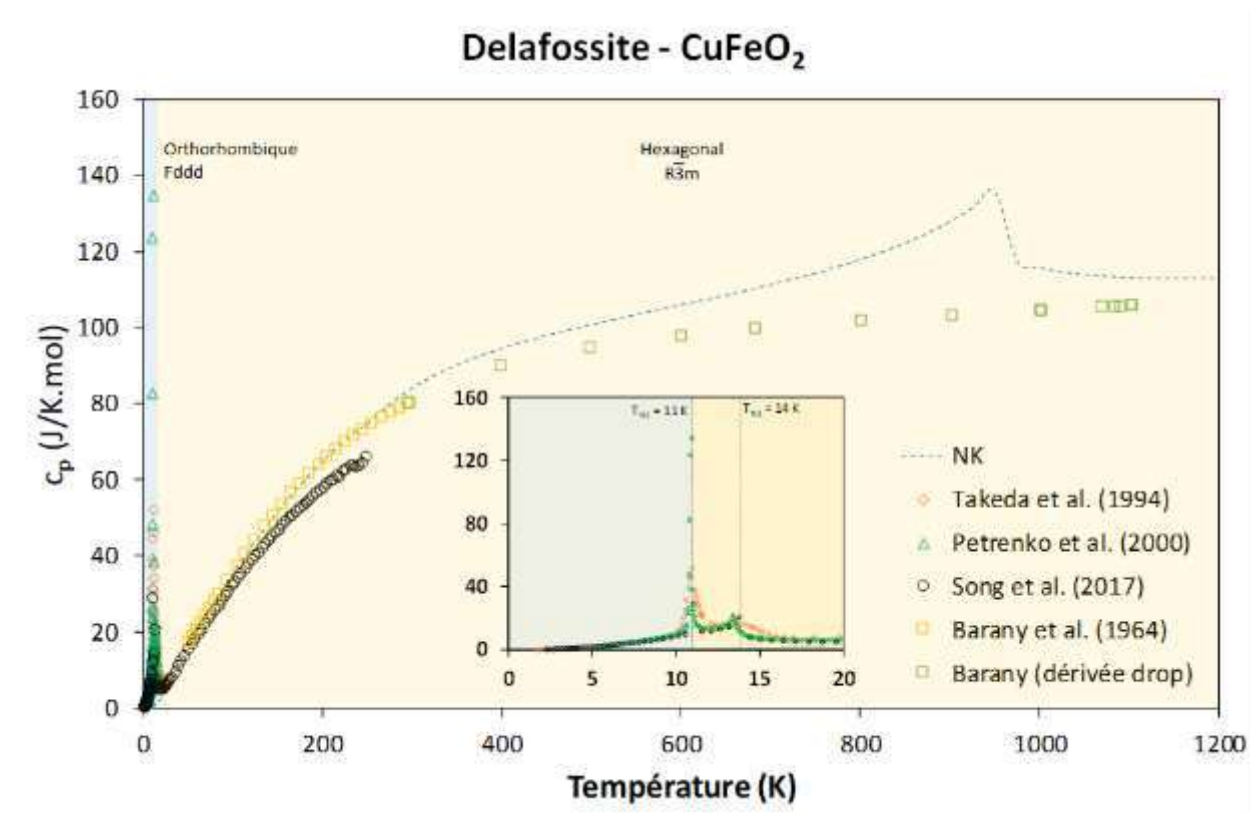
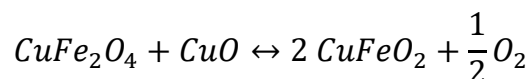


Fig. I -21 : Compilation des données de c_p pour la phase CuFeO_2 avec un zoom sur le domaine à basse température. Cette phase est de structure orthorhombique au-dessous de 11 K [67]. Données d'après [209, 221, 222 et 223], fonction Neumann-Kopp (NK) obtenue par l'addition des fonctions de Cu_2O et Fe_2O_3 (**Tableau 0-3** et **Tableau I -7**, respectivement).

La phase mixte de structure spinelle est plus stable que la phase delafossite. Donc, il est important de connaître le lien entre ces deux phases mixtes afin de prédire les conditions d'élaboration. Cette relation est décrite en fonction de la température/ p_{O_2} pour la dissociation de la phase cuprospinelle en delafossite selon l'équation suivante :



La **Fig. I -22** montre les données acquises par diverses auteurs [10, 174, 224, 225, 226 et 227] pour cette dissociation qui a lieu à environ 1020 °C sous air :

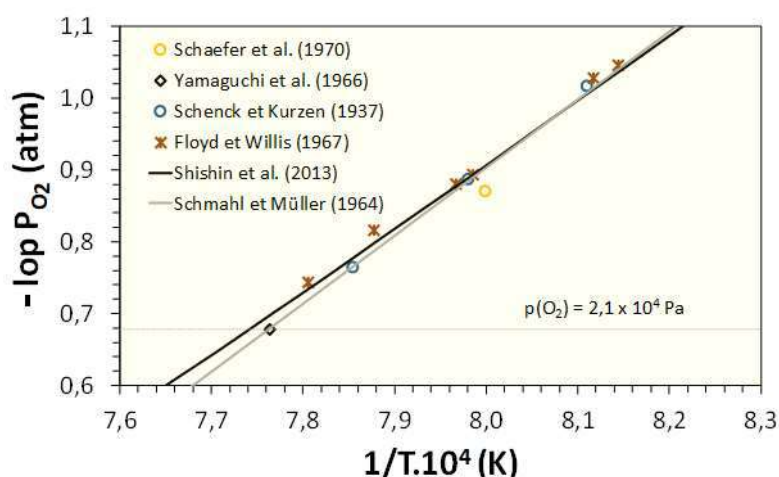


Fig. I -22 : Relation pression-température de dissociation de la phase cuprospinelle en delafossite.

En ce qui concerne la stœchiométrie de la phase delafossite, jusqu'à présent aucun travail n'a fourni de preuve réelle de l'existence d'une non stœchiométrie cationique, mais certaines indications disponibles dans la littérature suggèrent toutefois cette éventualité. En effet, dans un travail récent, Wuttig *et al.* [78] ont rapporté une non stœchiométrie en Cu dans $Cu_{1-y}FeO_2$, avec des valeurs faibles de y (0,005 et 0,02). Cependant, dans cette étude, aucune caractérisation structurale ne prouve l'existence de la structure delafossite. Lors d'une caractérisation élémentaire d'une phase d'inclusion dans une matrice de Cu [228], Trofimov a proposé une formule chimique $CuFe_{0,87}O_{1,79}$ pour ce type de phase. Encore une fois, aucune caractérisation structurale n'a été fournie pour confirmer l'existence de cette phase delafossite riche en Cu.

Modèles thermodynamiques du système Cu-Fe-O

Ce système a été intensivement étudié au niveau expérimental dans les dernières décennies notamment à cause des phases de type ferrite spinelle qui ont une application dans l'industrie du cuivre et du fer, ainsi que comme composés catalytiques. Cela a conduit à la proposition de plusieurs diagrammes de phase [8, 10, 217, 224, 229, 230, 231, 232]. La **Fig. I -23** montre la comparaison entre le diagramme proposé par Perrot *et al.* [233], s'appuyant sur une revue exhaustive de la littérature, et celui calculé par le modèle thermodynamique de Shishin *et al.* [174]. Il est important de préciser que le focus de la plupart de ces études

est la phase spinelle, donc la partie riche en fer du diagramme. La partie médiane incluant la phase delafossite et la partie riche en Cu ont par contre été souvent négligées.

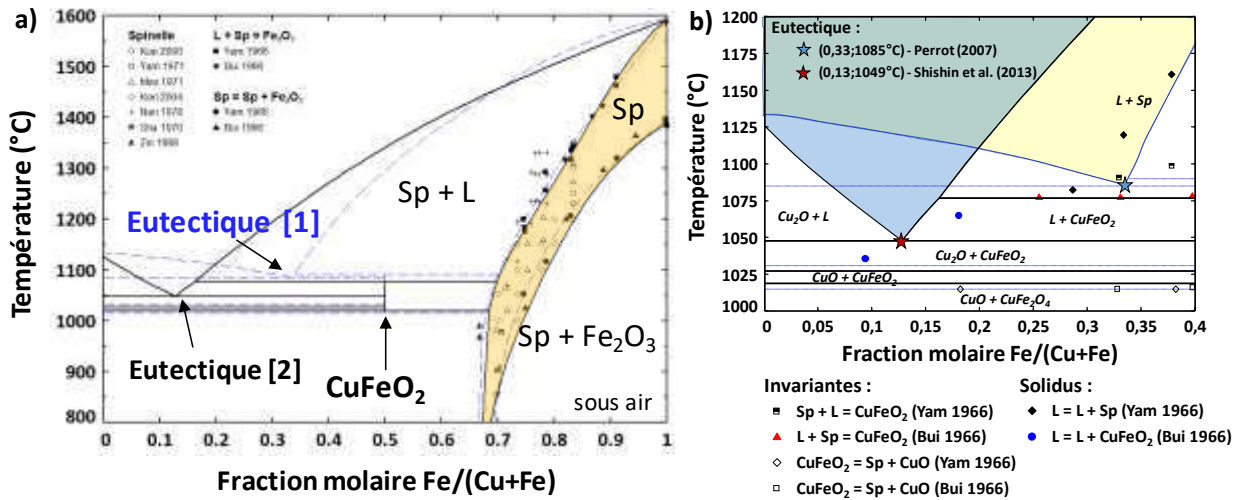


Fig. I -23 : a) Diagramme de phases du système Cu–Fe–O sous air, selon la revue bibliographique de Perrot *et al.* [233] (lignes bleues pointillées), et calculé par le modèle thermodynamique de Shishin *et al.* [174] (lignes noires pleines). Les points expérimentaux clés pour la description du domaine de la solution solide de structure spinelle sont aussi présentés [8, 10, 224, 230, 232, 234, 235, 236 et 237]. a) Mise en évidence des divergences sur le point eutectique pour les deux diagrammes du système Cu-Fe-O sous air [174, 233]. Les seules études sur cette région sont de Yamaguchi *et al.* [224] et de Buist *et al.* [8], toutes deux publiées en 1966.

Le modèle thermodynamique de Shishin *et al.* [174] et le diagramme proposé par Perrot *et al.* [233] sont cohérents dans la description de la solution solide Fe₃O₄-CuFe₂O₄ de la phase spinelle, ainsi que la description des transitions de phases binaires comme celle de la phase tenorite (CuO) à cuprite (Cu₂O) qui se produit à 1026 °C. Par contre la valeur de composition et la température du point eutectique ne correspondent pas, comme mis en évidence à la Fig. I -23 où les points expérimentaux sur la région riche en cuivre sont rares. La différence entre les deux points eutectiques est flagrante, Perrot *et al.* [233] proposent ce point à une température de T=1080 °C et une composition x (Fe) =0,33 % atomique en utilisant les travaux de Yamaguchi *et al.* [224] comme référence. De l'autre côté, le modèle thermodynamique développé par Shishin *et al.* [174] qui prend en compte une optimisation globale du système pour toutes les pressions partielles d'oxygène ainsi que les propriétés thermodynamiques des composés, mène à une valeur de T=1049 °C et x (Fe) =0,128 % atomique pour le point eutectique sous air.

Le modèle thermodynamique de Shishin *et al.* [175] n'est pas le seul proposé pour ce système. Deux ans plus tôt, Khvan *et al.* [238] ont modélisé ce système selon la méthode Calphad. Le modèle n'est ici valable que dans un domaine de température compris entre 650 et 1000 °C. A plus haute température, seule une extrapolation des fonctions thermodynamiques a été faite. La comparaison entre ces deux modèles est montrée dans la Fig. I -24.

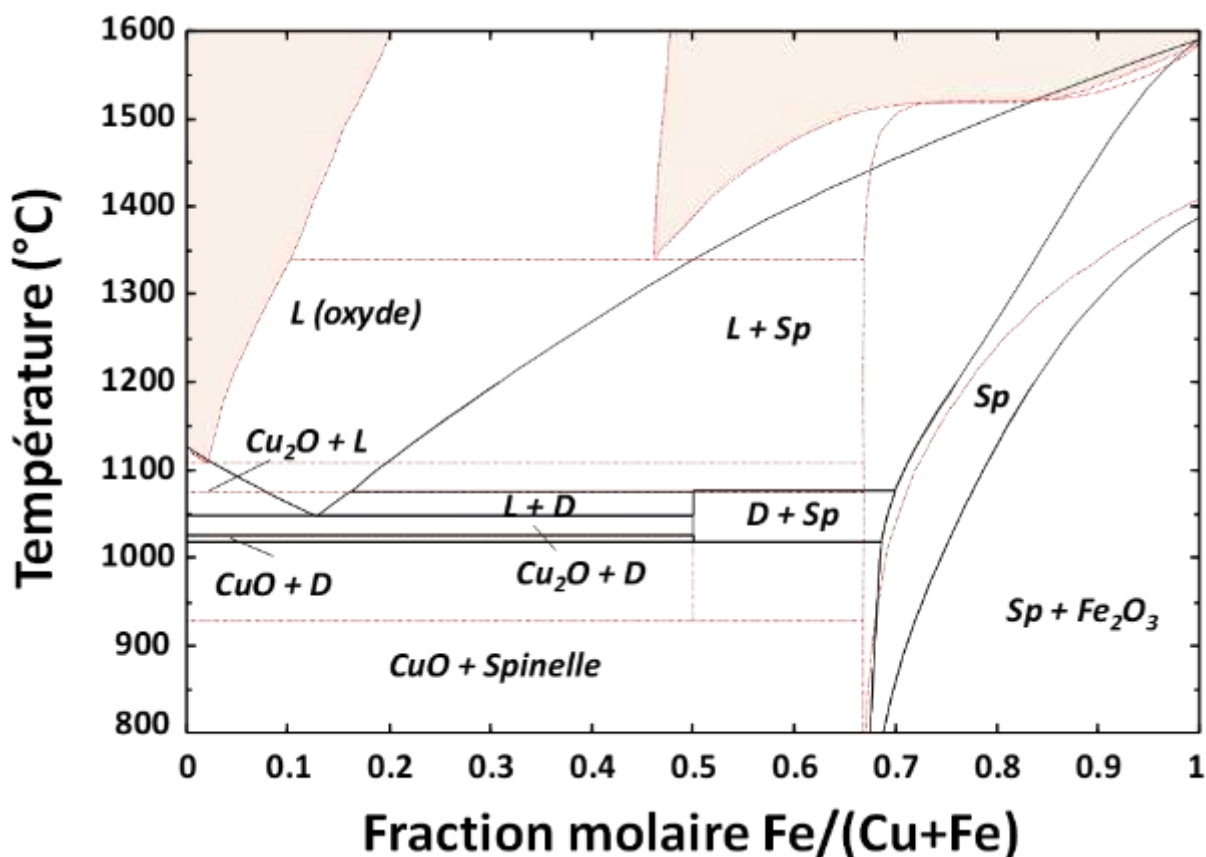
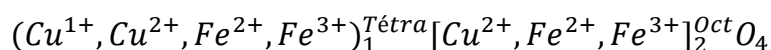


Fig. I -24 : Comparaison entre le modèle thermodynamique proposé par Shishin *et al.* [174] avec celui proposé par Khvan *et al.* [238].

Il est évident que les deux modèles sont très différents à haute température, mais comme précédemment annoncé, Khvan *et al.* [238] n'ont pas pris en compte les équilibres au-delà de 1000 °C. D'autres points de divergences apparaissent, comme notamment la zone de stabilité de la phase delafossite, au cœur de cette thèse : Khvan *et al.* [238] indiquent que cette phase est stable à partir de 870 °C sous air, soit 140 °C de moins que la valeur de 1015±2 °C mesurée par Yamaguchi *et al.* [224] et bien représentée par le modèle de Shishin *et al.* [174].

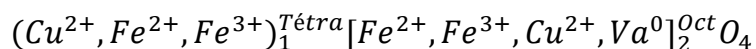
Dans le cas de la solution solide de type spinelle, les deux groupes ont décrit cette phase de façon différente :

- i) Khvan *et al.* [238] : Deux descriptions de la phase spinelle sont utilisées : une de structure quadratique considérée comme stœchiométrique et l'autre de structure cubique selon le formalisme suivant :



avec la présence de Cu^{1+} dans le site tétraédrique pour modéliser la phase $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ (appelée parfois $CuFe_5O_8$ dans la littérature).

- ii) Shishin *et al.* [174] : La phase spinelle suit le formalisme proposé par Dechterov *et al.* [114], c'est-à-dire un CEF avec deux sous-réseaux représentant les sites tétraédrique et octaédrique, selon la description suivante :



où Va « vacancy » sont les lacunes. La phase quadratique n'est pas modélisée dans ce travail en raison des motivations du modèle (l'industrie du cuivre) où le domaine d'intérêt ne couvre que les hautes températures. Dans ce modèle, les auteurs considèrent que la faible mobilité des ions à basse température induit une métastabilité de la phase cubique. Selon [174], le Cu^{1+} n'est pas présent dans le modèle CEF en raison de l'équation de réaction d'oxydoréduction $Cu^{1+} + Fe^{3+} \leftrightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$, fortement influencée par la température qui fait que la quantification de la teneur en Cu^{1+} est extrêmement dépendante de la condition de mesure.

Bilan pour le système Cu-Fe-O

Cette analyse bibliographique du système Cu-Fe-O fait ressortir plusieurs problématiques.

D'une part, concernant la phase $CuFeO_2$, plusieurs remarques peuvent être faites :

- i) Pour bien définir les propriétés thermodynamiques, des choix doivent être faits parmi les données disponibles de la littérature. Par exemple, le c_p à basse température qui est fondamental pour établir la valeur de S°_{298} à travers l'intégration de ces valeurs de 0 K à la température ambiante $\left(\int_0^{298} \frac{c_p}{T}\right)$.
- ii) Le domaine de stabilité de cette phase doit être revisité car non cohérent entre les différentes études.
- iii) Plusieurs analyses élémentaires laissent entrevoir la possibilité de l'existence d'une non stœchiométrie cationique de ce composé, i.e. de l'ouverture d'un domaine de stabilité d'une solution solide de type $Cu_{1-y}FeO_2$. Une étude structurale plus approfondie est donc à mener.

Pour la modélisation du système Cu-Fe-O, deux modèles sont déjà disponibles dans la littérature mais présentent des différences avec les données expérimentales au niveau de la température et de la composition du point eutectique. La présence d'une phase spinelle quadratique à basse température ainsi que la répartition du Cu^{1+} dans la solution solide $Fe_3O_4-CuFe_2O_4$ sont également des points à considérer. Enfin, du fait de l'absence d'évidences expérimentales, ces deux modèles thermodynamiques ne décrivent la phase delafossite que comme un composé stœchiométrique.

Par conséquent, nous avons estimé dans ce travail que le système Cu-Fe-O nécessite d'être revisité et adapté en vue de l'insérer dans la description du système quaternaire Cr-Cu-Fe-O.

C.4.2 Système Cu-Cr-O

Phases

Le **Tableau I -10** présente la phase delafossite rapportée dans la littérature et les deux phases spinelles, une cubique (α) et une quadratique (β). Un composé à base de Cr^{6+} stable à basse température est aussi répertorié [239, 240].

Tableau I -10 : Données cristallographiques des phases solides du système Cu-Cr-O.

	Phase	Nom	Groupe d'espace	N°	Prototype
Cu-Cr-O	CuCrO_2	<i>Delafossite</i>	$R\bar{3}m$	166	CuFeO_2
	CuCr_2O_4	<i>Spinnelle</i>	$Fd\bar{3}m$	227	MgAl_2O_4
	CuCr_2O_4	<i>Spinnelle</i>	$I4_1/amd$	141	CuCr_2O_4
	$\text{Cu}[\text{CrO}_4]$		$Cmcm$	63	$\text{Cr}[\text{VO}_4]$

Inorganic Material Database
Handbook of Inorganic substances 2013

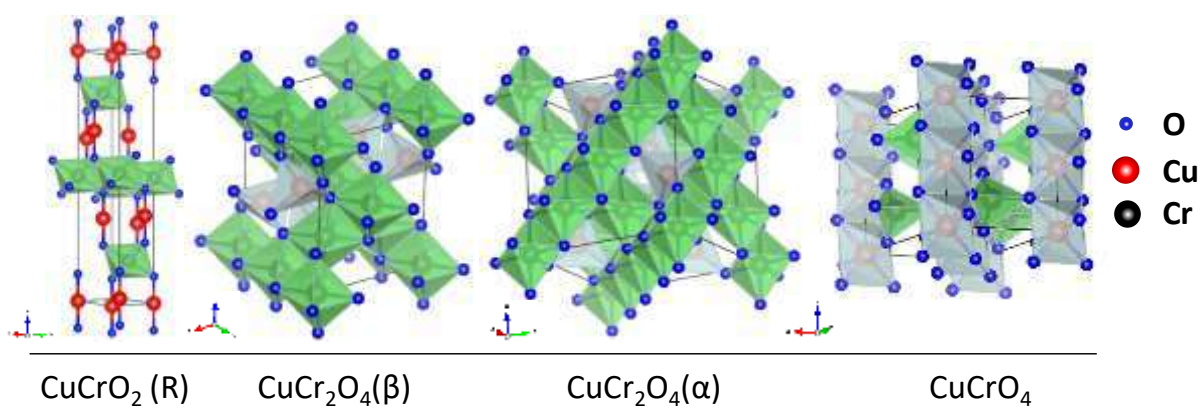


Fig. I -25 : Structures cristallographiques des phases solides du système Cu-Cr-O.

Comme dans le système Cu-Fe-O, il existe une phase delafossite de symétrie rhomboédrique ($R\bar{3}m$). La phase spinelle peut exister sous forme quadratique ou cubique et elle est décrite comme un spinelle normal, où les ions Cu^{2+} sont placés dans les sites tétraédriques. La dernière phase listée est CuCrO_4 , le composé le moins connu de ce système.

Données thermodynamiques

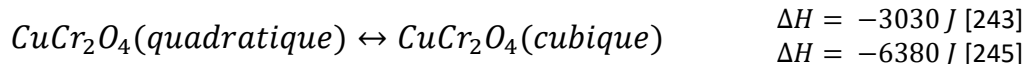
Ce système présente des données limitées. Le **Tableau I -11** compile une revue des propriétés thermodynamiques des oxydes mixtes du système Cu-Cr-O.

Tableau I -11 : Données thermodynamiques pour les oxydes mixtes du système Cu-Cr-O

Phase	T K	$\Delta_f H^\circ_{298}$ J.mol ⁻¹	S°_{298} J.mol ⁻¹	C_p° J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	référence
CuCrO ₂ (s) - R $\bar{3}m$	Propriétés magnétiques: T _{Néel} = 24; B _{mag} = 3,89 [59]				
		-661 170*			Scanlon [241]
β-CuCr ₂ O ₄ (s)	Propriétés magnétiques: T _{Curie} = 125; B _{mag} = 1,56 [242]				
		-687 615*			Jain [182]
		-1 306 700*			Jain [182]
α-CuCr ₂ O ₄ (s)		-1 307 184*			Jain [209]
		-1 308 373			Lilova [243]
α-CuCr ₂ O ₄ (s)		-1 308 050*			Jain [182]
CuCrO ₄ (s)		-791 665*			Jain [182]
		-815 900 ± 12 000	120,1 ± 14		Jacob [244]

* Valeurs estimées à 0 K par DFT

Il n'existe pas de fonctions pour décrire la capacité calorifique des oxydes mixtes, et la majorité des données listées dans le **Tableau I -11** sont issues de calculs DFT, à l'exception de l'enthalpie de formation de la phase β-CuCr₂O₄, mesurée en 2019 par calorimétrie de dissolution par Lilova *et al.* [243]. Les autres données expérimentales existantes sont des valeurs d'enthalpie libre à haute température, déduites de mesures emf. L'autre phase spinelle, α-CuCr₂O₄ n'a jamais été mesurée directement. Les seules données thermodynamiques existantes proviennent de mesures DSC de l'enthalpie pour la transition de phases :



De ce fait, une revue des données disponibles pour chaque oxyde mixte est présentée dans ce qui suit.

Spinelle CuCr₂O₄

La phase chromite de cuivre est largement utilisée comme catalyseur, comme mentionné par la revue de Prasad et Praticchi [246]. Malgré ses grands intérêts applicatifs, cette phase est relativement mal décrite dans la littérature en raison de sa complexité (effet Jahn-Teller, distribution cationique, ...) et plusieurs transitions de phase qui sont illustrées sur la **Fig. I -26**.

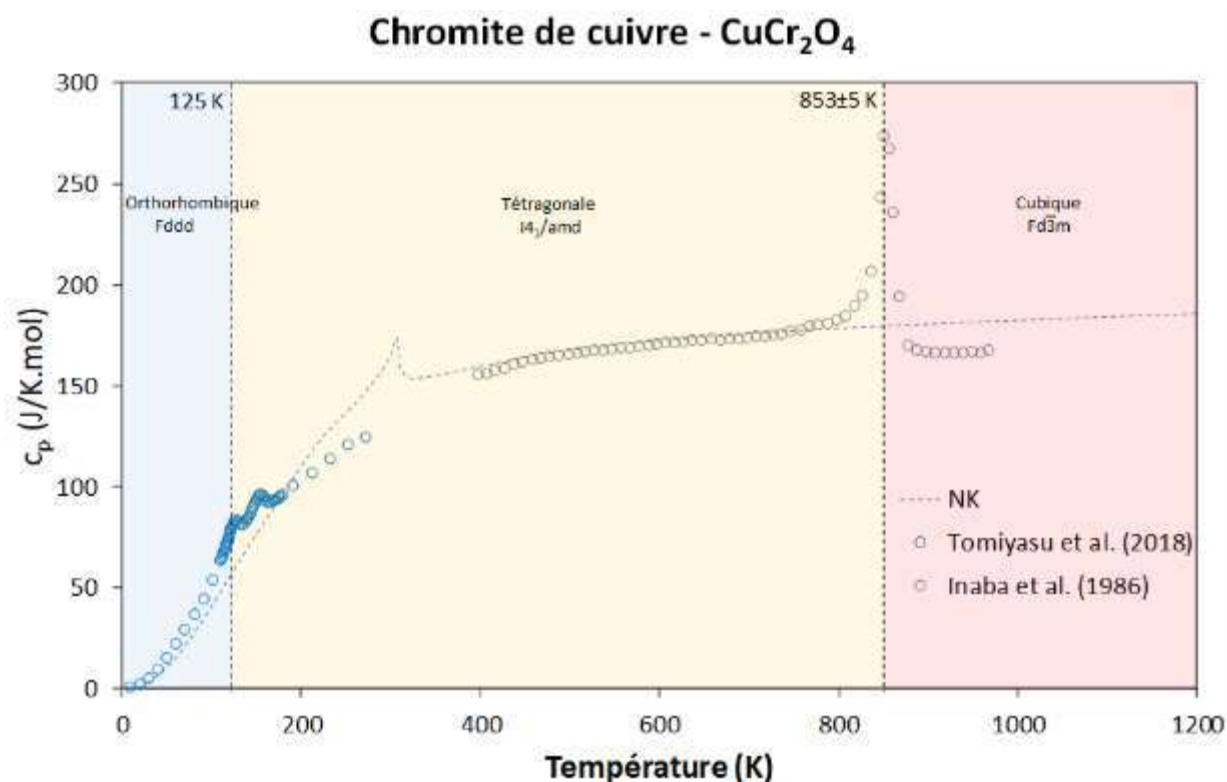


Fig. I -26 : Compilation des données de c_p pour la phase CuCr_2O_4 qui présente une transition orthorhombique \leftrightarrow quadratique à 125 K, même température pour T_{Curie} , et une deuxième transition quadratique \leftrightarrow cubique à 853 ± 5 K. Données d'après [242, 245], fonction Neumann-Kopp (NK) obtenue par l'addition des fonctions de CuO et Cr_2O_3 (Tableau 0-3 et Tableau I -5).

La phase CuCr_2O_4 n'a jamais été décrite dans un modèle thermodynamique, il n'y a donc pas de fonction disponible pour ses propriétés thermodynamiques pour $T > 298$ K. En complément au Tableau I -11, le Tableau I -12 présente d'autres valeurs rapportées pour l'enthalpie de formation de la phase spinelle, à partir des oxydes simples CuO et Cr_2O_3 .

Tableau I -12 : $\Delta_f H^\circ_{298}$ par rapport aux oxydes simples (CuO et Cr_2O_3) pour la phase $\alpha\text{-CuCr}_2\text{O}_4$

Référence	$\Delta_f H^\circ_{298}$ J
Müller et Kleppa [247] (calorimétrie)	10 400
Schmahl et Minzl [248] (dissociation)	3 800
Gadalla et White [249](dissociation)	76 000
Jacob <i>et al.</i> [239] (emf)	3 700
Lilova <i>et al.</i> [243] (calorimétrie)	-22 160

Selon les travaux de Jacob *et al.* [239], CuCr_2O_4 peut présenter une légère non stœchiométrie correspondant à un rapport $\text{Cr}/(\text{Cu}+\text{Cr})$ compris entre 0,642 et 0,672 atomique à 1150 K. Aucune autre étude n'a confirmé ces résultats. Par rapport à la non stœchiométrie en oxygène, Kale [250] a rapporté une valeur de $\delta = +0,52$ pour $\text{CuCr}_2\text{O}_{4+\delta}$ obtenue après décomposition de CuCrO_4 .

Delafossite CuCrO_2

La phase chromite cuivreuse CuCrO_2 de structure delafossite (phase également appelée Mc Connelite par les minéralogistes) a fait l'objet d'une intense activité scientifique au cours des deux dernières décennies en raison de ses propriétés physico-chimiques uniques [43, 59, 60, 49, 69]. Cependant, très peu de données thermodynamiques sont disponibles dans la littérature. Les données de capacité calorifique c_p sont compilées à la **Fig. I -27** : il n'existe aucune donnée au-delà de 180 K.

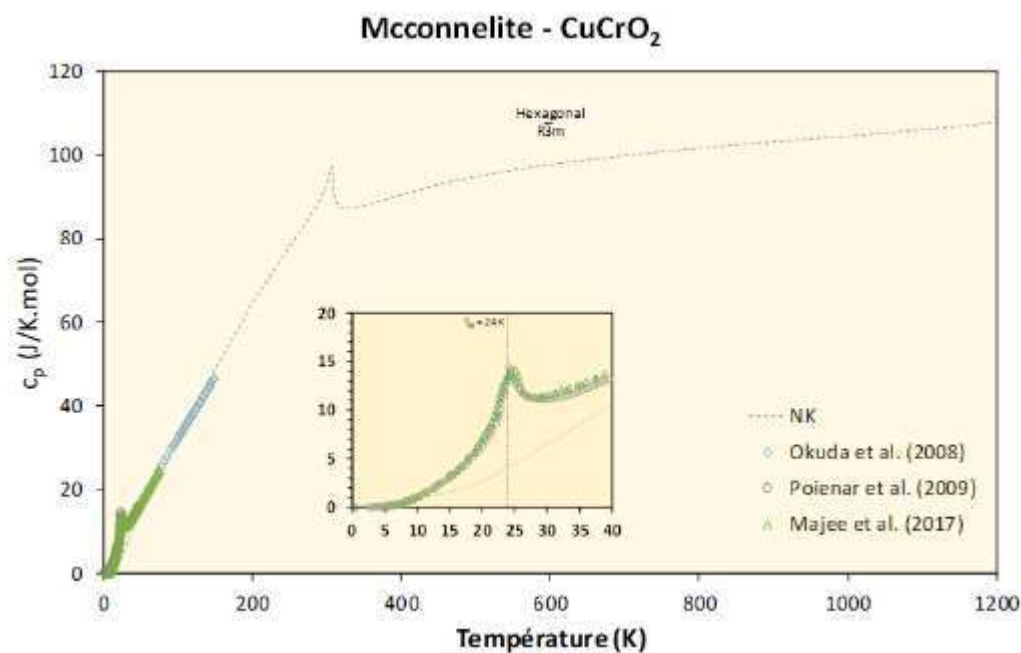


Fig. I -27 : Compilation des données de c_p pour la phase CuCrO_2 avec un zoom sur le domaine à basse température. Données d'après [59, 251, 252], fonction Neumann-Kopp (NK) obtenue par l'addition des fonctions de Cu_2O et Cr_2O_3 (Tableau 0-3 et Tableau I -5).

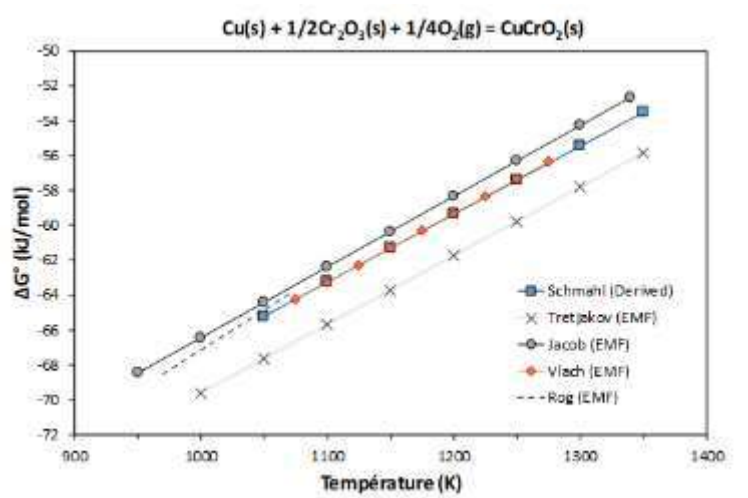


Fig. I -28 : Comparaison de l'énergie libre standard de formation de CuCrO_2 à partir de Cu , Cr_2O_3 et O_2 en fonction de la température absolue. Données d'après [226, 239, 253, 254, 255].

Un examen approfondi des valeurs d'enthalpie libre de Gibbs pour la réaction de formation de CuCrO_2 a été réalisé par Vlach *et al.* [240] en 1986. Parmi les douze études rapportées, cinq sont en bon accord. Ces valeurs sont reportées à la **Fig. I -28**.

Selon les travaux de Jacob *et al.* [239], CuCrO_2 est un composé défini qui ne présente pas de non stœchiométrie cationique. Plusieurs autres auteurs [256, 257] ont rapporté que cette phase pouvait toutefois accepter un déficit en Cr ($\text{CuCr}_{1-y}\text{O}_2$ avec $y_{\text{max}} = 0,10$) pour des poudres, dont $x(\text{Cr}) = 0,473$.

Chromate de cuivre CuCrO_4

Cette phase est la moins connue parmi les oxydes mixtes de ce système. Elle a été utilisée pour ses propriétés fongicides, protection des tissus, protection du bois, ... Mais ce composé a été interdit en raison de la toxicité du Cr^{6+} . Les informations sont très limitées, comme l'illustre la **Fig. I -30**.

Jacob et Kale [244] sont les seuls à avoir rapporté des mesures (par emf) sur le composé CuCrO_4 . La capacité calorifique a été mesurée par Law *et al.* [258] pour des températures comprises entre 0.5 et 20 K et les valeurs de ce c_p au-delà de ce domaine restent inconnues. Les valeurs d'enthalpie libre de Gibbs pour la réaction de formation de CuCrO_4 sont reportées à la **Fig. I -30**.

Il n'y a pas d'indice sur la non stœchiométrie cationique pour cette phase, par contre Kale [250] a rapporté que CuCrO_4 peut présenter une non stœchiométrie en oxygène $\text{CuCrO}_{4+\delta}$ avec $\delta = + 0,38$ mesuré après décomposition de $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

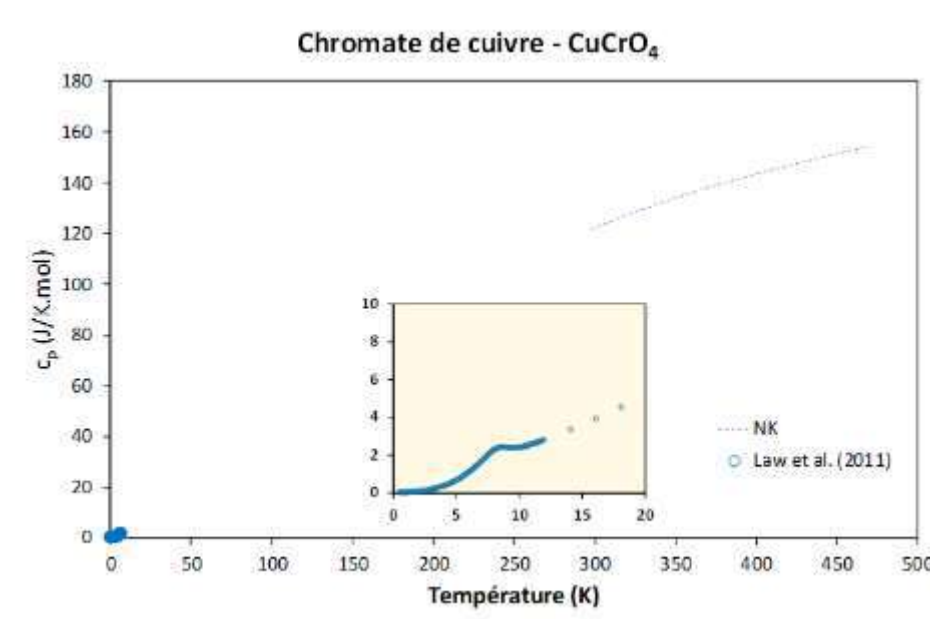


Fig. I -29 : Compilation des données de c_p pour la phase CuCrO_4 , avec un zoom sur le domaine à basse température. Données d'après [258], fonction Neumann-Kopp (NK) obtenue par l'addition des fonctions de CuO et CrO_3 (**Tableau 0-3** et **Tableau I -5**, CrO_3 d'après [180]).

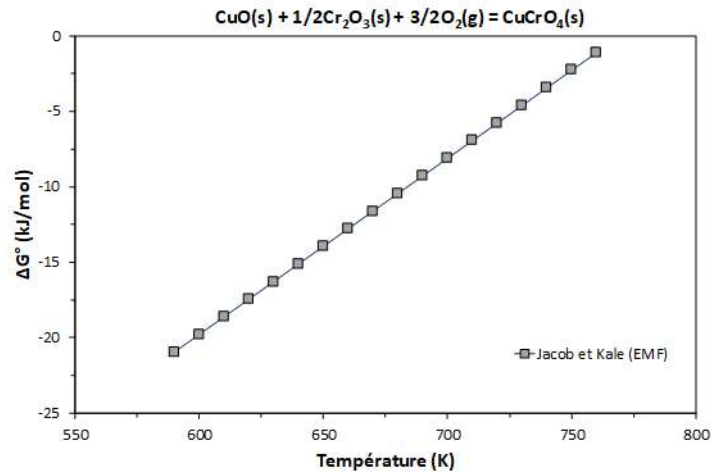


Fig. I -30 : Energie libre standard de formation de CuCrO_4 à partir de CuO , Cr_2O_3 et O_2 en fonction de la température absolue[244]. CrO_3 n'est pas utilisée en raison de l'incertitude liée à ses données thermodynamiques.

Diagrammes de phases du système Cu-Cr-O

Ce système n'a été que peu étudié [249, 239, 244] et les informations disponibles ont été compilées dans la revue de Perrot [259] en 2010. La Fig. I -31 montre les deux diagrammes disponibles à ce jour pour ce système. Entre ces deux diagrammes de Gadalla et White [249] et de Jacob *et al.* [239], les domaines de stabilité de la phase CuCrO_2 ne correspondent pas (la température de formation diffère de 90 °C). Ce système n'a jamais été modélisé par la méthode Calphad.

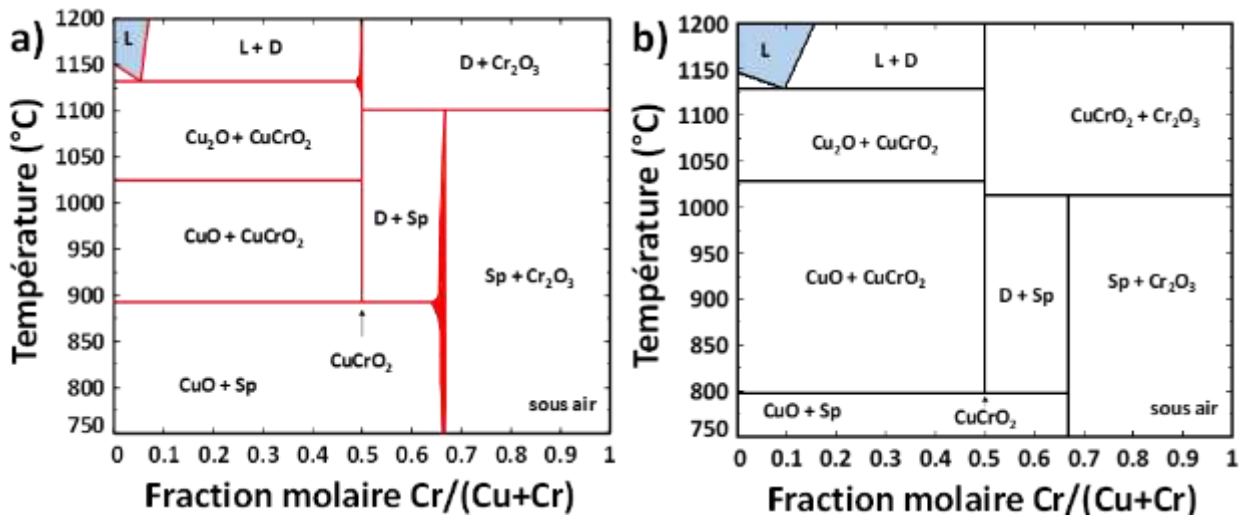


Fig. I -31 : Section isobare du système ternaire Cu-Cr-O à $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$, d'après : (a) Gadalla et White [249], (b) Jacob *et al.* [239]. Sp = Spinelle, D = Delafossite, L = Liquide.

Une revue des principales réactions présentes ainsi que les températures de transition de phase en fonction de pO_2 sont listées dans le **Tableau I -13** :

Tableau I -13 : Comparaison de la température de début pour les réactions dans le système Cu-Cr-O :

Réactions	Atm.	[254]	[249]	[239]	Autres
$2 \text{CuCrO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{CuO} + 1,5 \text{O}_2(\text{g})$	O ₂	-	-	735 ± 10	740[244]
	Air	-	-	699 ± 10	698 [244]
$\text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{CuO}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CuCrO}_2(\text{s}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g})$	O ₂	1149	1211	1167 ± 10	1173 [244]
	Air	1047	1163	1065 ± 10	1073 [244]
$2 \text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CuCrO}_2(\text{s}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g})$	O ₂	-	1495	-	-
	Air	1282	1380	1283	1260 [260]
Eutectic: $\text{CuCrO}_2(\text{s}) + \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Liquid}$	O ₂	-	1373	-	-
	Air	-	1403	1400	1385±2 [261] (0,02 at.%)
$\text{CuCrO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CuCrO}_2(\text{l})$	O ₂	-	-	-	-
	Air	-	> 1833	-	2166*[262]

* Obtenue par méthodes théoriques

On peut voir la présence des oxydes mixtes (delafossite CuCrO_2 , le spinelle CuCr_2O_4 et le chromate de cuivre CuCrO_4) dans les réactions. L'étude la plus récente sur ce système est celle de Hamuyuni et Taskinen [261] qui ont publié, en 2016, des mesures de liquidus pour le système Cu-Cr-O sous air.

Bilan pour le système Cu-Cr-O

Il n'existe actuellement pas de modèle thermodynamique pour ce système, et les données pour ses trois phases mixtes ne sont pas complètes. Donc, une évaluation de l'ensemble des données thermodynamiques est nécessaire afin de produire un modèle consistant. De plus, avant d'aller vers la modélisation, certaines informations sont encore manquantes :

- (i) Les propriétés thermodynamiques de CuCrO_2 tels que c_p , ΔH°_{298} et S°_{298} ainsi que la vérification d'une possible non stœchiométrie cationique de cette phase.
- (ii) Les propriétés thermodynamiques des phases CuCr_2O_4 et CuCrO_4 .
- (iii) L'évaluation des frontières entre les phases.

Une fois seulement ces données acquises ou évaluées, le modèle thermodynamique pourra être développé.

C.4.3 Système Cu-Cr-Fe-O

Le système quaternaire Cu-Cr-Fe-O est un sujet d'étude depuis les années 1950 [263, 264 et 265]. Ce système présente une solution solide entre la phase $\text{Cu}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (ferrite de cuivre) et la phase CuCr_2O_4 (chromite de cuivre). La Fig. I -32a présente cette solution solide de type spinelle, avec les paramètres de maille et les températures de transition magnétique et de Curie caractéristiques de ces composés. Comme cette solution solide est formée d'une phase spinelle inverse ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$) et d'une phase spinelle normale (CuCr_2O_4), les composés intermédiaires présentent des paramètres intermédiaires dans le domaine l'inversion, voir la Fig. I -32b.

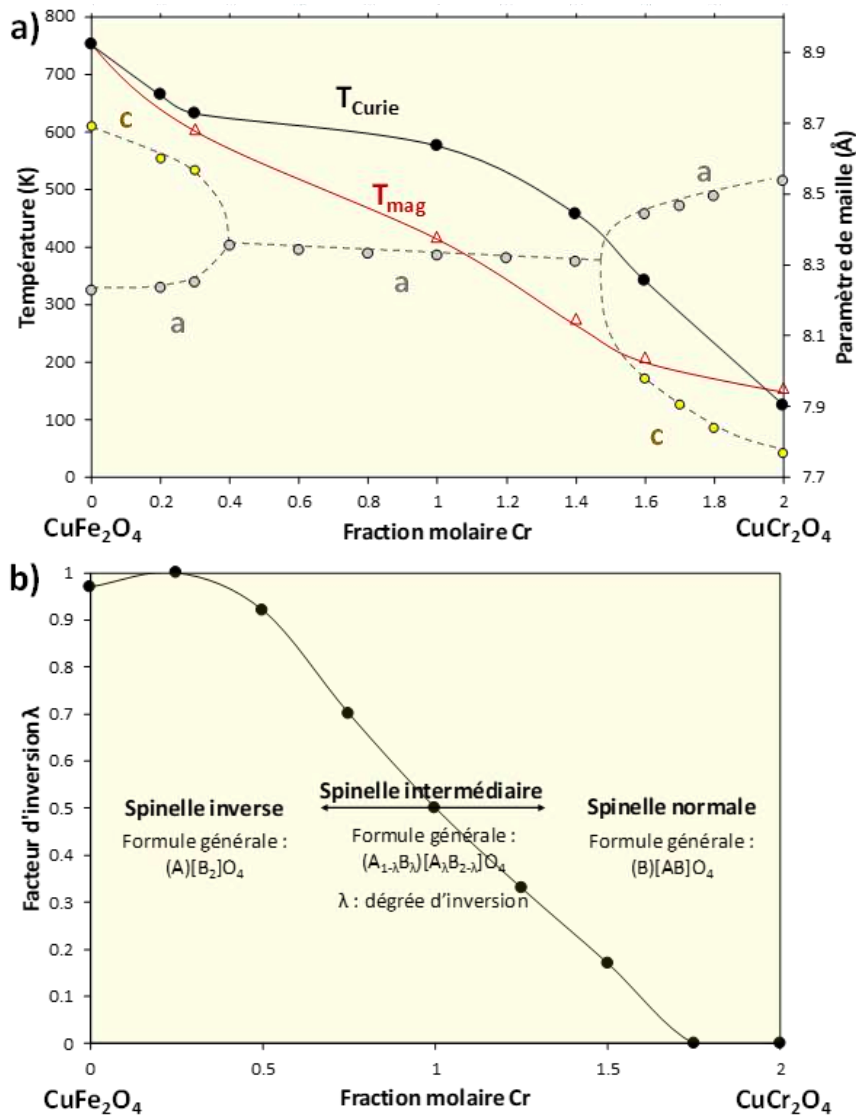


Fig. I -32 : Solution solide entre CuFe_2O_4 et CuCr_2O_4 , ces deux phases sont quadratiques à température ambiante. a) Paramètres de la maille de la solution solide, T_{Curie} et température de transition magnétique en fonction de la teneur en chrome, données d'après [264, 265, 266], b) Paramètre d'inversion (teneur de Cu^{2+} dans le site octaédrique) en fonction de la teneur en chrome [267], la phase CuFe_2O_4 est une spinelle inverse ($\lambda = 1$) et CuCr_2O_4 est une spinelle normale ($\lambda = 0$).

Peu d'autres informations existent dans la littérature à notre connaissance, excepté un diagramme de phases expérimental publié par Baffier et Huber [268] en 1972. Ce diagramme est représenté dans la **Fig. I -33**.

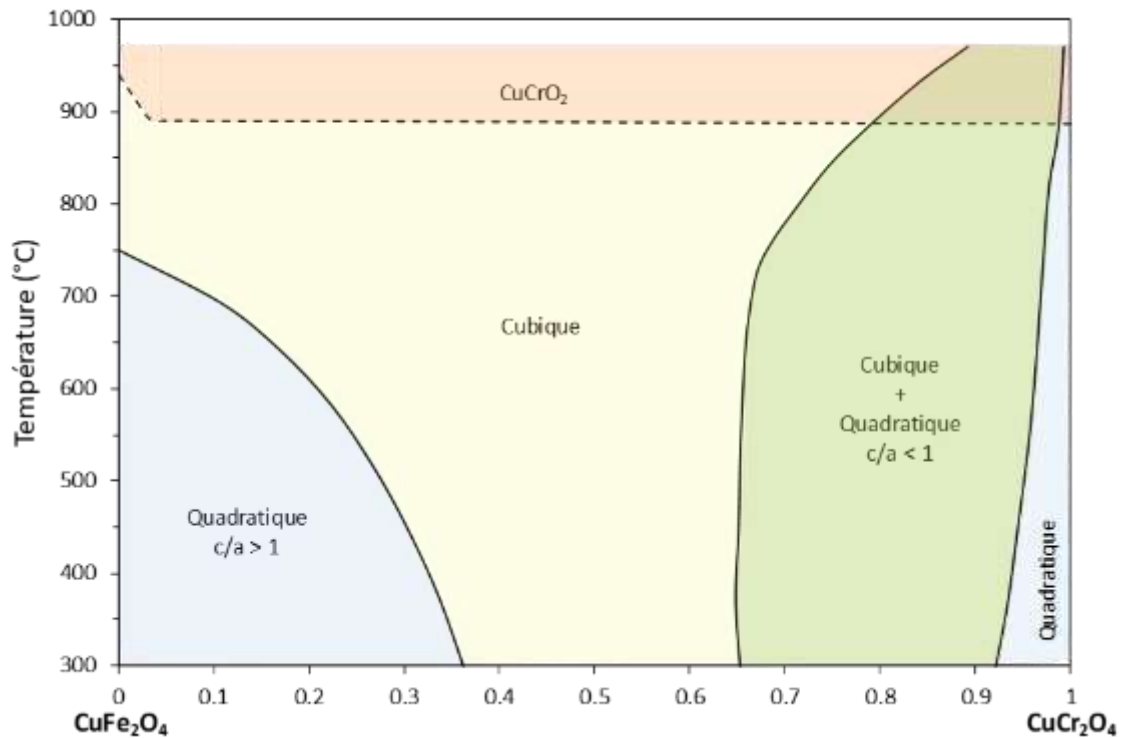


Fig. I -33 : Diagramme CuFe_2O_4 - CuCr_2O_4 d'après [268].

En dehors de l'étude de la phase spinelle, plus récemment Lalanne *et al.* [25] ont décrit la solution solide entre les deux phases delafossite présentes dans les sous-systèmes Cu-Cr-O et Cu-Fe-O. Cette solution solide complète est possible en raison de la taille similaire des deux atomes (Cr^{3+} et Fe^{3+} , avec $r_{\text{VI}} = 0,615 \text{ \AA}$ et $r_{\text{VI}} = 0,645 \text{ \AA}$ respectivement) et elle a été confirmée par divers autres auteurs [76, 98, 269]. La **Fig. I -34** montre l'évolution du paramètre a de la maille en fonction de la teneur en chrome pour la solution solide de type $\text{CuCr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$. La phase delafossite est jusqu'à présent considérée comme un mélange idéal entre les deux phases. Le cuivre est dans son état d'oxydation 1+ et le chrome et le fer 3+.

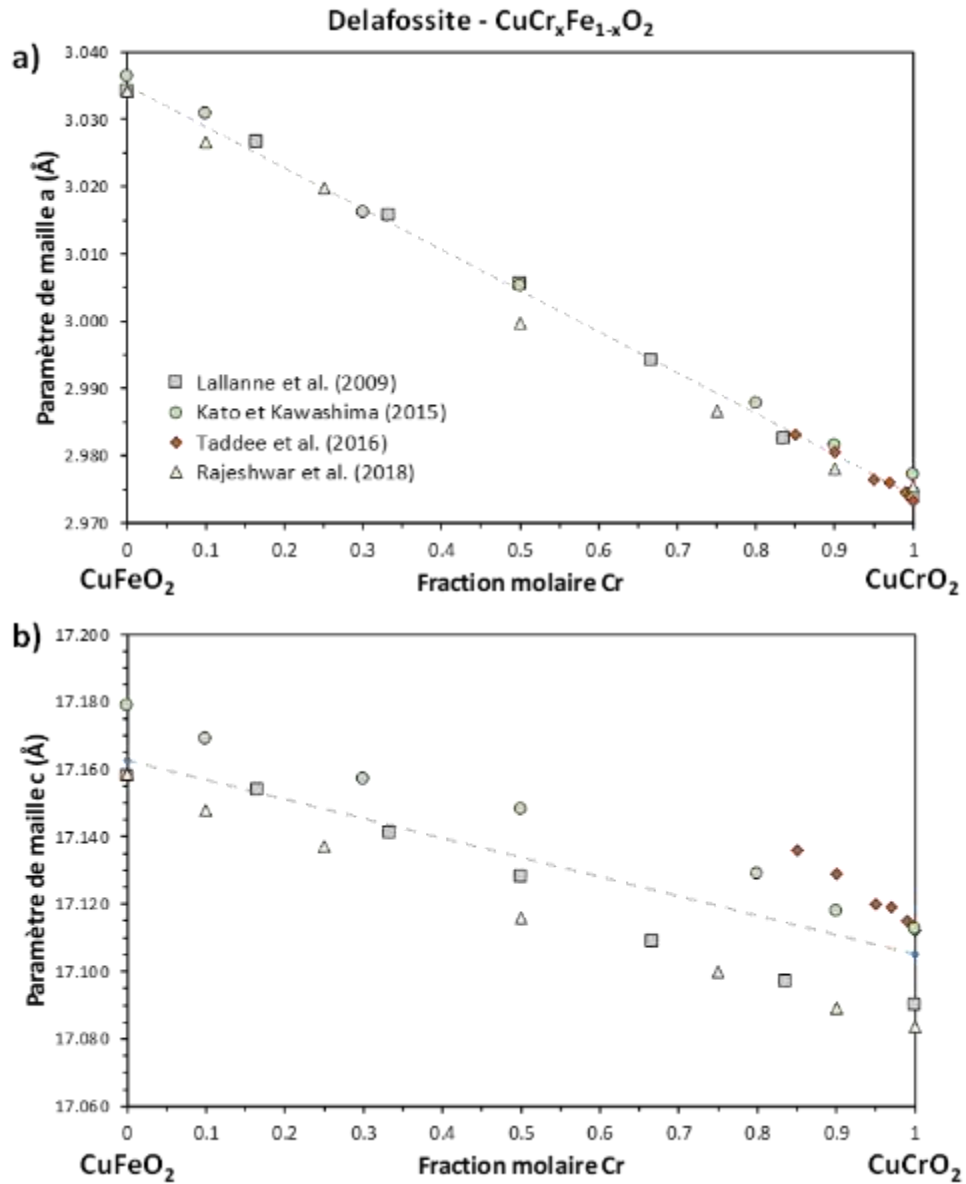


Fig. I -34 : Evolution de la dimension de la maille dans la solution solide de type delafossite en fonction de la teneur en chrome, données d'après [25, 76, 98, 269].

Conclusions du chapitre

Ce chapitre a été consacré à l'état des lieux des connaissances et des lacunes autour des propriétés thermodynamiques des phases delafossite CuFeO_2 et CuCrO_2 du système quaternaire Cu-Cr-Fe-O. Notre analyse exhaustive montre que, jusqu'à présent, les propriétés de ces phases ainsi que leurs équilibres avec les autres phases du système n'ont été que peu décrites dans la littérature, et parfois de manière contradictoire, ce qui justifie une étude plus approfondie.

De manière à rationaliser au mieux l'ensemble des connaissances disponibles ainsi que les nouvelles données qui vont être acquises dans ce travail, nous avons choisi de mettre en œuvre la méthodologie de modélisation Calphad. Cette méthodologie nécessite de déterminer une fonction d'enthalpie libre pour chaque phase (solides et liquide) du système Cu-Cr-Fe-O, et nous avons présenté les principaux modèles permettant de décrire les différentes phases. L'ensemble des paramètres des modèles constitue alors une base de données, utilisable par un logiciel de calcul thermodynamique en vue de calculer l'état d'équilibre en fonction des conditions (composition, température), et ce quel que soit le domaine d'application.

L'objectif général de ces travaux est donc de contribuer à construire une base de données thermodynamiques décrivant le système Cu-Cr-Fe-O. La démarche de modélisation Calphad nécessite de décrire six systèmes binaires, quatre ternaires et un quaternaire. Parmi eux, certains sont relativement bien connus comme par exemple les systèmes métalliques. Nous avons par contre identifié que la phase liquide stable à haute température est décrite par au moins quatre formalismes différents selon les sous-systèmes considérés et les auteurs. Sachant que l'un des prérequis de la méthode Calphad est la cohérence et l'uniformité des descriptions des phases dans les sous-systèmes, la description de la phase liquide devra donc être adaptée.

Par ailleurs, les phases d'oxydes mixtes les plus importantes sont la phase spinelle AB_2O_4 et la phase delafossite ABO_2 (avec A, B = Cr, Cu et/ou Fe).

Parmi les différents sous-systèmes, trois contiennent la phase spinelle comme composé stable : Cu-Fe-O, Cr-Fe-O et Cu-Cr-O. Cette phase a été déjà décrite selon le formalisme CEF pour les deux premiers, par contre aucune description n'est disponible pour le système Cu-Cr-O à notre connaissance. Par conséquent, une description homogène de la phase spinelle est essentielle pour la construction de cette base de données.

Enfin, la phase delafossite a toujours été considérée comme un composé stœchiométrique dans les diagrammes de phases existants. Cependant, selon notre revue, il existe une non stœchiométrie en oxygène pour le composé CuFeO_2 et des indices laissent envisager une non stœchiométrie cationique, qui n'a jamais été clairement démontrée ni quantifiée. De plus,

Chap. I : Chap. I : Revue de la littérature

une solution solide complète existe entre CuFeO_2 et CuCrO_2 . En conséquence, il faut envisager un modèle plus élaboré que celui d'un composé simple pour décrire la phase delafossite du système Cu-Cr-Fe-O, en s'inspirant des descriptions existantes pour la phase spinelle par le formalisme CEF.

Dans l'objectif de répondre en partie à ces diverses problématiques, nous avons entrepris une étude expérimentale approfondie portant sur les phases d'oxydes des systèmes Cu-Fe-O et Cu-Cr-O. Les différentes méthodes mises en œuvre sont détaillées dans le chapitre suivant.

Chap. I : Chap. I : Revue de la littérature

Références bibliographiques

- [1] C. N. R. Rao et B. Raveau, *Transition Metal Oxide*. Weinheim, Germany, and New York: VCH Publishers, 1995.
- [2] C. Friedel, « Sur une combinaison naturelle des oxydes de fer et de cuivre, et la reproduction de l'atacamite », *C. R. Hebd. Acad. Sci*, vol. 77, p. 211, 1873.
- [3] M. H. Hey, « On the composition of natural delafossite », *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 36, no 281, p. 651-653, mars 1968.
- [4] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, et M. C. Nichols, « Delafossite », in *Handbook of Mineralogy*, 1997e éd., vol. III (Halie, Chantilly, Va, US: Mineralogical Society of America, 1997
- [5] C. E. Marco, « Novità da Brosso: delafossite », *Micro-Santa Monica*, vol. 1, p. 25-26, 2006.
- [6] « Delafossite | Geology Page ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.geologypage.com/2014/01/delafossite.html> [Consulté le: 07-août-2019].
- [7] A. F. Rogers, « Delafossite, a cuprous metaferriite from Bisbee, Arizona », *Am. J. Sci.*, vol. s4-35, n° 207, p. 290-294, mars 1913.
- [8] D. S. Buist, A. L. L. Gadalla, et J. White, « Delafossite and the system Cu-Fe-O », *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 35, n° 273, p. 731-741, 1966
- [9] H. Wiedersich, J. W. Savage, A. H. Muir, et D. G. Swarthout, « On the composition of delafossite », *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 36, n° 281, p. 643-650, mars 1968.
- [10] S. C. Schaefer, G. L. Hundley, F. E. Block, R. A. McCune, et R. V Mrazek, « Phase equilibria and X-ray diffraction investigation of the system Cu-Fe-O », *Metall. Trans.*, vol. 1, n° 9, p. 2557-2563, 1970
- [11] W. Dannhauser et P. A. Vaughan, « The Crystal Structure of Cuprous Chromite », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, n° 4, p. 896-897, févr. 1955.
- [12] A. Pabst, « Notes on the Structure of delafossite », *Am. Mineral.*, vol. 31, n° 11, p. 539-546, 1946.
- [13] M. A. Marquardt, N. A. Ashmore, et D. P. Cann, « Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure », *Thin Solid Films*, vol. 496, n° 1, p. 146-156, févr. 2006.
- [14] A. Zakutayev, A.J. Allen, X. Zhang, J. Vidal, Z. Cui, S. Lany, M. Yang, F.J. DiSalvo, D.S. Ginley, « Experimental Synthesis and Properties of Metastable CuNbN₂ and Theoretical Extension to Other Ternary Copper Nitrides » *Chem. Mater.*, vol. 26, p. 4970-4977, 2014.
- [15] J. Shi, T. F. T. Cerqueira, W. Cui, F. Nogueira, S. Botti, et M. A. L. Marques, « High-throughput search of ternary chalcogenides for p-type transparent electrodes », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 43179, mars 2017.
- [16] T. F. T. Cerqueira, S. Lin, M. Amsler, S. Goedecker, S. Botti, et M. A. L. Marques, « Identification of Novel Cu, Ag, and Au Ternary Oxides from Global Structural Prediction », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 13, p. 4562-4573, juill. 2015.

- [17] J.-P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, et P. Hagenmuller, « Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 48, n° 1, p. 37-43, janv. 1987.
- [18] J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Elazhari, A. Ammar, et M. Elaati, « Sur l'existence d'oxydes et de solutions solides de structure delafossite », *Mater. Res. Bull.*, vol. 27, n° 1, p. 39-43, janv. 1992.
- [19] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, et R. Dronskowski, « Synthesis, Crystal Structure, and Properties of MnNCN, the First Carbodiimide of a Magnetic Transition Metal », *Inorg. Chem.*, vol. 44, n° 9, p. 3001-3003, mai 2005.
- [20] X. Liu, M. A. Wanke, H. Lueken, et R. Dronskowski, « A Novel Method for Synthesizing Crystalline Copper Carbodiimide, CuNCN. Structure Determination by X-Ray Rietveld Refinement », *Zeitschrift für Naturforsch. B*, vol. 60, n° 6, p. 593-596, juin 2005.
- [21] S. Kato, R. Fujimaki, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, et S. Nakata, « Oxygen storage capacity of CuMO₂ (M=Al, Fe, Mn, Ga) with a delafossite-type structure », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, n° 1-2, p. 183-188, juill. 2009.
- [22] E. Mugnier, A. Barnabé, et P. Tailhades, « Synthesis and characterization of CuFeO_{2+δ} delafossite powders », *Solid State Ionics*, vol. 177, n° 5-6, p. 607-612, 2006.
- [23] L. F. Mattheiss, « Electronic properties of the ordered delafossite-type superoxides YCuO_{2+d} », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 24, p. 18300-18303, déc. 1993.
- [24] O. Garlea, C. Darie, C. Bougerol, O. Isnard, et P. Bordet, « Structure of LaCuO_{2.66}: an oxidized delafossite compound containing hole-doped kagome planes of Cu²⁺ cations », *Solid State Sci.*, vol. 5, n° 8, p. 1095-1104, août 2003.
- [25] M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, et P. Tailhades, « Synthesis and Thermostructural Studies of a CuFe_{1-x}Cr_xO₂ delafossite Solid Solution with 0 ≤ x ≤ 1 », *Inorg. Chem.*, vol. 48, n° 13, p. 6065-6071, juill. 2009.
- [26] c. Rudradawong et C. Ruttanapun, « Effect of excess oxygen for CuFeO_{2.06} delafossite on thermoelectric and optical properties », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 526, no July, p. 21-27, déc. 2017.
- [27] T. R. Zhao, M. Hasegawa, et H. Takei, « Oxygen nonstoichiometry in copper iron oxide [CuFeO_{2+δ}] single crystals », *J. Cryst. Growth*, vol. 181, n° 1-2, p. 55-60, 1997.
- [28] M. Hasegawa, M. I. Batrashevich, T. R. Zhao, H. Takei, et T. Goto, « Effects of oxygen nonstoichiometry on the stability of antiferromagnetic phases of CuFeO_{2+δ} single crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 18, p. 184437, avr. 2001.
- [29] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, et D. B. Rogers, « Chemistry of noble metal oxides. II. Crystal structures of platinum cobalt dioxide, palladium cobalt dioxide, copper iron dioxide, and silver iron dioxide », *Inorg. Chem.*, vol. 10, no 4, p. 719-723, avr. 1971.
- [30] N. A. Ashmore et D. P. Cann, « Electrical and structural characteristics of non-stoichiometric Cu-based delafossites », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, n° 15, p. 3891-3896, août 2005.

- [31] M. Trari, J. Töpfer, P. Dordor, J. C. Grenier, M. Pouchard, et J. P. Doumerc, « Preparation and physical properties of the solid solutions $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) », *J. Solid State Chem.*, vol. 178, n° 9, p. 2751-2758, sept. 2005.
- [32] D. C. Ling, C. W. Chiang, Y. F. Wang, Y. J. Lee, et P. H. Yeh, « Effect of Cr deficiency on physical properties of triangular-lattice antiferromagnets $\text{CuCr}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.10$) », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 7, p. 07D908, avr. 2011.
- [33] P. Lunca-Popa, J. Afonso, P. Grysan, J. Crépellière, R. Leturcq, et D. Lenoble, « Tuning the electrical properties of the p-type transparent conducting oxide $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}\text{O}_2$ by controlled annealing », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, p. 1-8, 2018.
- [34] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, et J. L. Gillson, « Chemistry of noble metal oxides. III. Electrical transport properties and crystal chemistry of ABO_2 compounds with the delafossite structure », *Inorg. Chem.*, vol. 10, no 4, p. 723-727, avr. 1971.
- [35] R. D. Shannon, D. B. Rogers, et C. T. Prewitt, « Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO_2 delafossite compounds », *Inorg. Chem.*, vol. 10, n° 4, p. 713-718, avr. 1971.
- [36] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, et H. Hosono, « P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 », *Nature*, vol. 389, no 6654, p. 939-942, oct. 1997.
- [37] M. Sasaki et M. Shimode, « Fabrication of bipolar CuInO_2 with delafossite structure », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, n° 9-10, p. 1675-1679, sept. 2003.
- [38] A. N. Banerjee et K. K. Chattopadhyay, « Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films », *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 50, n° 1-3, p. 52-105, janv. 2005
- [39] A. Barnabé, Y. Thimont, M. Lalanne, L. Presmanes, et P. Tailhades, « p-Type conducting transparent characteristics of delafossite Mg-doped CuCrO_2 thin films prepared by RF-sputtering », *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n° 23, p. 6012-6024, 2015.
- [40] F. A. Benko et F. P. Koffyberg, « Preparation and opto-electronic properties of semiconducting CuCrO_2 », *Mater. Res. Bull.*, vol. 21, n° 6, p. 753-757, juin 1986
- [41] R. Nagarajan *et al.*, « p-Type conductivity in the delafossite structure », *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, n° 3, p. 265-270, juin 2001.
- [42] A. Stadler, « Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview », *Materials (Basel)*, vol. 5, n° 12, p. 661-683, avr. 2012.
- [43] K. Tonooka et N. Kikuchi, « Preparation of transparent CuCrO_2 :Mg/ZnO p-n junctions by pulsed laser deposition », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 4, p. 2415-2418, déc. 2006.
- [44] H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, et H. Hosono, « Fabrication of all oxide transparent p-n homojunction using bipolar CuInO_2 semiconducting oxide with delafossite structure », *Solid State Commun.*, vol. 121, n° 1, p. 15-17, déc. 2001.
- [45] J. F. Wager, D. A. Keszler, et R. E. Presley, *Transparent Electronics*. Boston, MA: Springer US, 2008.

- [46] P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, et E. Fortunato, *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices*. Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [47] I. Sullivan, B. Zoellner, et P. A. Maggard, « Copper(I)-Based p -Type Oxides for Photoelectrochemical and Photovoltaic Solar Energy Conversion », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 17, p. 5999-6016, sept. 2016.
- [48] A. Renaud *et al.*, « Impact of Mg Doping on Performances of CuGaO₂ Based p-Type Dye-Sensitized Solar Cells », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 1, p. 54-59, janv. 2014.
- [49] M. Asemi et M. Ghanaatshoar, « Hydrothermal growth of one-dimensional Ce-doped TiO₂ nanostructures for solid-state DSSCs comprising Mg-doped CuCrO₂ », *J. Mater. Sci.*, vol. 52, n° 1, p. 489-503, janv. 2017.
- [50] T. Zhu *et al.*, « High photovoltages of CuFeO₂ based p-type dye-sensitized solar cells », *J. Alloys Compd.*, vol. 685, p. 836-840, nov. 2016.
- [51] P. F. Carcia, « O₂ Electrocatalysis on Thin Film Metallic Oxide Electrodes with the Delafossite Structure », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, n° 9, p. 1974, 1980.
- [52] H. Dong *et al.*, « Visible light-induced photocatalytic activity of delafossite AgMO₂ (M=Al, Ga, In) prepared via a hydrothermal method », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, n° 3-4, p. 551-556, juill. 2009.
- [53] Y. J. Jang, Y. Bin Park, H. E. Kim, Y. H. Choi, S. H. Choi, et J. S. Lee, « Oxygen-Intercalated CuFeO₂ Photocathode Fabricated by Hybrid Microwave Annealing for Efficient Solar Hydrogen Production », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 17, p. 6054-6061, sept. 2016.
- [54] W. Ketir, A. Bouguelia, et M. Trari, « Visible Light Induced NO₂ – Removal Over CuCrO₂ Catalyst », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 199, n° 1-4, p. 115-122, mai 2009.
- [55] S. Saadi, A. Bouguelia, et M. Trari, « Photocatalytic hydrogen evolution over CuCrO₂ », *Sol. Energy*, vol. 80, n° 3, p. 272-280, mars 2006.
- [56] P. Zhang *et al.*, « Mesoporous delafossite CuCrO₂ and spinel CuCr₂O₄: synthesis and catalysis », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 34, p. 345704, août 2013.
- [57] A. K. Díaz-García, T. Lana-Villarreal, et R. Gómez, « Sol-gel copper chromium delafossite thin films as stable oxide photocathodes for water splitting », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 39, p. 19683-19687, 2015
- [58] F. Ye *et al.*, « Spontaneous spin-lattice coupling in the geometrically frustrated triangular lattice antiferromagnet CuFeO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 22, p. 220404, juin 2006.
- [59] M. Poienar, F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, et G. André, « Structural and magnetic properties of CuCr_{1-x}Mg_xO₂ by neutron powder diffraction », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 1, p. 014412, janv. 2009.
- [60] A. Maignan *et al.*, « On the strong impact of doping in the triangular antiferromagnet CuCrO₂ », *Solid State Commun.*, vol. 149, n° 23-24, p. 962-967, juin 2009.
- [61] F. Jlaiel, M. Amami, P. Strobel, et A. Salah, « Non-magnetic impurity doping effect on the magnetic state of p-type Al-doped delafossite oxide CuCrO₂ », *Open Chem.*, vol. 9, n° 5, p. 953-958, janv. 2011.

- [62] N. Terada *et al.*, « Magnetic Phase Diagram of the Triangular Lattice Antiferromagnet $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 74, n° 9, p. 2604-2611, sept. 2005.
- [63] T. T. A. Lummen, C. Strohm, H. Rakoto, et P. H. M. van Loosdrecht, « Mapping the magnetic phase diagram of the frustrated metamagnet CuFeO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 22, p. 224420, juin 2010.
- [64] M. Mekata *et al.*, « Successive Magnetic Ordering in CuFeO_2 - A New Type of Partially Disordered Phase in a Triangular Lattice Antiferromagnet - », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 62, n° 12, p. 4474-4487, déc. 1993.
- [65] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe, P. G. Radaelli, et H. Kitazawa, « Pressure-induced polar phases in multiferroic delafossite CuFeO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 89, n° 22, p. 220403, juin 2014.
- [66] Y. Narumi *et al.*, « Evidence of Charge Transfer and Orbital Magnetic Moment in Multiferroic CuFeO_2 », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 85, n° 11, p. 114705, nov. 2016.
- [67] N. Terada, S. Mitsuda, H. Ohsumi, et K. Tajima, « “Spin-Driven” Crystal Lattice Distortion in Frustrated Magnet CuFeO_2 : Synchrotron X-ray Diffraction Study », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 75, n° 2, p. 023602, févr. 2006.
- [68] M. Uhrmacher, R. N. Attili, K. P. Lieb, K. Winzer, et M. Mekata, « Perturbed Angular Correlation Measurements in 2D Spin-Frustrated CuFeO_2 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, n° 25, p. 4829-4832, juin 1996.
- [69] I. Sinnarasa, Y. Thimont, L. Presmanes, et P. Tailhades, « Thermoelectric and Transport Properties of delafossite CuCrO_2 :Mg Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering », *Nanomaterials*, vol. 7, n° 7, p. 157, juin 2017.
- [70] I. Sinnarasa, Y. Thimont, L. Presmanes, C. Bonningue, A. Barnabé, et P. Tailhades, « Influence of thickness and microstructure on thermoelectric properties of Mg-doped CuCrO_2 delafossite thin films deposited by RF-magnetron sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 455, p. 244-250, 2018.
- [71] S. Zhou *et al.*, « Room temperature ozone sensing properties of p-type CuCrO_2 nanocrystals », *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 143, n° 1, p. 119-123, déc. 2009.
- [72] E. Elgazzar *et al.*, « Thermal sensors based on delafossite film/p-silicon diode for low-temperature measurements », *Appl. Phys. A*, vol. 122, n° 6, p. 617, juin 2016.
- [73] X. G. Zheng, K. Taniguchi, A. Takahashi, Y. Liu, et C. N. Xu, « Room temperature sensing of ozone by transparent p-type semiconductor CuAlO_2 », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 10, p. 1728-1729, sept. 2004.
- [74] Patzsch, I. Balog, P. Krauß, C. W. Lehmann, et J. J. Schneider, « Synthesis, characterization and p-n type gas sensing behaviour of CuFeO_2 delafossite type inorganic wires using Fe and Cu complexes as single source molecular precursors », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 30, p. 15348, 2014.
- [75] X. Huang, C. Ni, G. Zhao, et J. T. S. Irvine, « Oxygen storage capacity and thermal stability of the CuMnO_2 - CeO_2 composite system », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 24, p. 12958-12964, 2015.

- [76] C. Taddee, T. Kamwanna, et V. Amornkitbamrung, « Characterization of transparent superconductivity Fe-doped CuCrO₂ delafossite oxide », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 380, p. 237-242, sept. 2016
- [77] T.-W. Chiu, Y.-C. Yang, A.-C. Yeh, Y.-P. Wang, et Y.-W. Feng, « Antibacterial property of CuCrO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering deposition », *Vacuum*, vol. 87, p. 174-177, janv. 2013.
- [78] A. Wuttig, J. W. Krizan, J. Gu, J. J. Frick, R. J. Cava, et A. B. Bocarsly, « The effect of Mg-doping and Cu nonstoichiometry on the photoelectrochemical response of CuFeO₂ », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 1, p. 165-171, 2017.
- [79] K. Toyoda, R. Hinogami, N. Miyata, et M. Aizawa, « Calculated Descriptors of Catalytic Activity for Water Electrolysis Anode: Application to Delafossite Oxides », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 12, p. 6495-6501, mars 2015.
- [80] A. L. García-Cabeza *et al.*, « Acyloxylation of 1,4-Dioxanes and 1,4-Dithianes Catalyzed by a Copper–Iron Mixed Oxide », *J. Org. Chem.*, vol. 80, n° 13, p. 6814-6821, juill. 2015.
- [81] C.-M. Jiang *et al.*, « Electronic Structure and Performance Bottlenecks of CuFeO₂ Photocathodes », *Chem. Mater.*, vol. 31, n° 7, p. 2524-2534, avr. 2019.
- [82] U. Kang *et al.*, « Photosynthesis of formate from CO₂ and water at 1% energy efficiency via copper iron oxide catalysis », *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n° 9, p. 2638-2643, 2015.
- [83] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, et T. Seetawan, « Thermoelectric properties of Cu_{1-x}Pt_xFeO₂ (0.0≤x≤0.05) delafossite-type transition oxide », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 13, p. 4588-4594, mars 2011.
- [84] C. Rudradawong et C. Ruttanapun, « Effect of excess oxygen for CuFeO_{2.06} delafossite on thermoelectric and optical properties », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 526, n° July, p. 21-27, déc. 2017.
- [85] S. Mitsuda, H. Yoshizawa, N. Yaguchi, et M. Mekata, « Neutron Diffraction Study of CuFeO₂ », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 60, n° 6, p. 1885-1889, juin 1991.
- [86] P. N. Dhruv, N. P. Solanki, et R. B. Jotania, « Structural properties of delafossite multiferroic CuFeO₂ powder », in *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1837, p. 040005.
- [87] K. Kimura, H. Nakamura, K. Ohgushi, et T. Kimura, « Magnetoelectric control of spin-chiral ferroelectric domains in a triangular lattice antiferromagnet », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 14, p. 140401, oct. 2008.
- [88] R. S. Fishman, « Phase diagram of CuCrO₂ in a magnetic field », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, n° 36, p. 366002, sept. 2011.
- [89] M. Frontzek *et al.*, « Magnetic structure of CuCrO₂: a single crystal neutron diffraction study », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, n° 1, p. 016004, janv. 2012
- [90] A. B. Garg, A. K. Mishra, K. K. Pandey, et S. M. Sharma, « Multiferroic CuCrO₂ under high pressure: In situ X-ray diffraction and Raman spectroscopic studies », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 13, p. 133514, oct. 2014.
- [91] A. Albaalbaky, Y. Kvashnin, D. Ledue, R. Patte, et R. Frésard, « Magnetoelectric properties of multiferroic CuCrO₂ studied by means of ab initio calculations and Monte Carlo simulations », *Phys. Rev. B*, vol. 96, n° 6, p. 064431, août 2017.

- [92] A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, S. Trimper, et J. M. Wesselinowa, « Dielectric properties of multiferroic CuCrO_2 », *Eur. Phys. J. B*, vol. 90, n° 12, p. 236, déc. 2017.
- [93] D. Bansal *et al.*, « Lattice dynamics and thermal transport in multiferroic CuCrO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 95, n° 5, p. 054306, févr. 2017.
- [94] J. Shi, T. F. T. Cerqueira, W. Cui, F. Nogueira, S. Botti, et M. A. L. Marques, « High-throughput search of ternary chalcogenides for p-type transparent electrodes », *Sci. Rep.*, vol. 7, no 1, p. 43179, mars 2017.
- [95] A. P. Amrute, Z. Łodziana, C. Mondelli, F. Krumeich, et J. Pérez-Ramírez, « Solid-State Chemistry of Cuprous delafossites: Synthesis and Stability Aspects », *Chem. Mater.*, vol. 25, no 21, p. 4423-4435, nov. 2013.
- [96] A. D. Kulkarni, « The thermodynamic studies of liquid copper alloys by electromotive force method: Part I. The Cu–O, Cu–Fe–O, and Cu–Fe systems », *Metall. Trans.*, vol. 4, no 7, p. 1713-1721, juill. 1973.
- [97] M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, et P. Tailhades, « Synthesis and Thermostructural Studies of a $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ delafossite Solid Solution with $0 \leq x \leq 1$ », *Inorg. Chem.*, vol. 48, no 13, p. 6065-6071, juill. 2009.
- [98] S. Kato, R. Kawashima, et M. Ogasawara, « Oxygen storage–release behavior of delafossite-type $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Fe, Ga) », *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no 7, p. 2876-2883, avr. 2015
- [99] B.-Y. Hwang, S. Sakthinathan, et T.-W. Chiu, « Production of hydrogen from steam reforming of methanol carried out by self-combusted $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0-1$) nanopowders catalyst », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no 5, p. 2848-2856, janv. 2019.
- [100] A. D. Pelton, *Phase diagrams and thermodynamic modeling of solutions*, Elsevier. Cambridge, United States, 2019.
- [101] H. L. Lukas, S. G. Fries, et B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. New York, USA: Cambridge University Press, 2007.
- [102] N. Saunders et A. P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, vol. Volume 1. 1998.
- [103] K. Hack, *The SGTE casebook - Thermodynamic at work*. New York, USA: Woodhead, 2008
- [104] S. A. Decterov, « Thermodynamic database for multicomponent oxide systems », *Chim. Techno Acta*, vol. 5, n° 1, p. 16-48, 2018
- [105] M. Hillert et M. Jarl, « A model for alloying in ferromagnetic metals », *Calphad*, vol. 2, n° 3, p. 227-238, janv. 1978.
- [106] H. Kopp, « III. Investigations of the specific heat of solid bodies », *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 155, p. 71-202, janv. 1865
- [107] J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubský, et P. Svoboda, « Application of Neumann–Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides », *Thermochim. Acta*, vol. 497, n° 1-2, p. 7-13, janv. 2010.
- [108] O. Redlich et A. T. Kister, « Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, n° 2, p. 345-348, févr. 1948.

- [109] M. Hillert et L.-I. Staffansson, « The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. », *Acta Chem. Scand.*, vol. 24, p. 3618-3626, 1970.
- [110] B. Sundman et J. Ågren, « A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 42, n° 4, p. 297-301, janv. 1981.
- [111] M. Hillert, « The compound energy formalism », *J. Alloys Compd.*, vol. 320, n° 2, p. 161-176, mai 2001
- [112] K. Frisk et M. Selleby, « The compound energy formalism: applications », *J. Alloys Compd.*, vol. 320, n° 2, p. 177-188, mai 2001.
- [113] T. I. Barry *et al.*, « The compound energy model for ionic solutions with applications to solid oxides », *J. Phase Equilibria*, vol. 13, n° 5, p. 459-475, oct. 1992.
- [114] S. A. Degterov, A. D. Pelton, E. Jak, et P. C. Hayes, « Experimental study of phase equilibria and thermodynamic optimization of the Fe-Zn-O system », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 32, n° 4, p. 643-657, août 2001.
- [115] J. R. Taylor et A. T. Dinsdale, « A thermodynamic assessment of the Cr-Fe-O system », *Zeitschrift fuer Met.*, vol. 84, n° 5, p. 335-345, 1993.
- [116] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, et J. Ågren, « A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization », *Metall. Trans. A*, vol. 16, n° 1, p. 261-266, janv. 1985.
- [117] B. Sundman, « An assessment of the Fe-O system », *J. Phase Equilibria*, vol. 12, n° 2, p. 127-140, avr. 1991.
- [118] L. Kjellqvist, M. Selleby, et B. Sundman, « Thermodynamic modelling of the Cr-Fe-Ni-O system », *Calphad*, vol. 32, n° 3, p. 577-592, sept. 2008.
- [119] R. Luoma, « A thermodynamic analysis of the system Fe-Cr-Ni-C-O », Thèse de doctorat, Acta Polytechnica Scandinavica, 2002.
- [120] M. Blander et A. D. Pelton, « Thermodynamic analysis of binary liquid silicates and prediction of ternary solution properties by modified quasichemical equations », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, no 1, p. 85-95, janv. 1987.
- [121] A. D. Pelton et M. Blander, « Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach—Application to silicate slags », *Metall. Trans. B*, vol. 17, no 4, p. 805-815, déc. 1986.
- [122] A. D. Pelton et M. Blander, « A least squares optimization technique for the analysis of thermoodynamic data in ordered liquids », *Calphad*, vol. 12, no 1, p. 97-108, janv. 1988.
- [123] A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, et Y. Dessureault, « The modified quasichemical model I—Binary solutions », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 31, no 4, p. 651-659, août 2000.
- [124] A. D. Pelton et P. Chartrand, « The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, no 6, p. 1355-1360, juin 2001.

- [125] « FactSage ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.factsage.com/> [Consulté le: 10-août-2019].
- [126] A. T. Dinsdale, « SGTE data for pure elements », *Calphad*, vol. 15, n° 4, p. 317-425, oct. 1991.
- [127] M. W. Chase, Jr., « NIST-JANAF Thermochemical Tables », *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.*, vol. 9, p. 1-1951, 1998.
- [128] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Third edit. New York, USA: VCH, 1995.
- [129] « Thermo-Calc ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.thermocalc.com/> [Consulté le: 10-août-2019].
- [130] R. Davies, A. Dinsdale, J. Gisby, J. Robinson, et S. Martin, « MTDATA - thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory », *Calphad*, vol. 26, n° 2, p. 229-271, juin 2002.
- [131] J.-H. Hu et H. L. Johnston, « Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. XVI. Heat Capacity of Cupric Oxide from 15 to 300 °K », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no 10, p. 2471-2473, mai 1953.
- [132] Y. S. Touloukian, « Recommended Values of the Thermophysical Properties of Eight Alloys, Major Constituents and Their Oxides », NBS Sub-Contract No. CST-7590, NASA Order R-45, p. 1-552, 1966.
- [133] A. Junod, D. Eckert, G. Triscone, J. M. Iler, et W. Reichardt, « A study of the magnetic transitions in CuO: specific heat (1-330 K), magnetic susceptibility and phonon density of states », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 1, no 43, p. 8021-8034, oct. 1989.
- [134] J.-H. Hu et H. L. Johnston, « Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. IX. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Cuprous Oxide from 14 to 300°K. 1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no 10, p. 4550-4551, oct. 1951.
- [135] A. D. Mah, L. B. Pankratz, W. W. Weller, et E. G. King, « Thermodynamic data for cuprous and cupric oxides », 1967.
- [136] V. M. Gurevich, O. L. Kuskov, N. N. Smirnova, K. S. Gavrichev, et A. V. Markin, « Thermodynamic functions of eskolaite Cr₂O₃(c) at 0–1800 K », *Geochemistry Int.*, vol. 47, no 12, p. 1170-1179, déc. 2009.
- [137] F. Grønvold et E. F. Westrum, « α-Ferric Oxide: Low Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Functions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, no 8, p. 1780-1783, avr. 1959.
- [138] N. Saunders, « Thermodynamic characterization of Cu–Cr system », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 3, no 8, p. 671-673, août 1987.
- [139] A. Jansson, « A thermodynamic evaluation of the Cu–Fe–Ni system », Stockholm, 1987.
- [140] J.-O. Andersson et B. Sundman, « Thermodynamic properties of the Cr-Fe system », *Calphad*, vol. 11, no 1, p. 83-92, janv. 1987.
- [141]. L. A. Dreval, M. A. Turchanin, a R. Abdulov, et A. A. Bondar, « Thermodynamic assessment of the Cu-Fe-Cr phase diagram », *Chem. Met. Alloy.*, vol. 3, no 2010, p. 132-139, 2010

- [142] M. Hämäläinen, K. Jääskeläinen, R. Luoma, M. Nuotio, P. Taskinen, et O. Teppo, « A thermodynamic analysis of the binary alloy systems Cu-Cr, Cu-Nb and Cu-V », *Calphad*, vol. 14, no 2, p. 125-137, avr. 1990.
- [143] L. J. Swartzendruber, « Cu-Fe (Copper-Iron) », in *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, Materials Park, OH, USA: ASM International, 1993, p. 131-137
- [144] B.-J. Lee, « Revision of thermodynamic descriptions of the Fe-Cr & Fe-Ni liquid phases », *Calphad*, vol. 17, no 3, p. 251-268, juill. 1993.
- [145] M. A. Turchanin, A. A. Bondar, L. a Dreval, a R. Abdulov, et P. G. Agraval, « Mixing Enthalpies of Melts and Thermodynamic Assessment of the Cu-Fe-Cr System », *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 53, no 1-2, p. 70-90, mai 2014.
- [146] K. Zeng et M. Hämäläinen, « Thermodynamic analysis of stable and metastable equilibria in the Cu-Cr system », *Calphad*, vol. 19, no 1, p. 93-104, mars 1995.
- [147] I. Ansara, A. T. Dinsdale, et M. H. Rand, COST 507, Definition of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys: Thermochemical database for light metal alloys - Volume 2, vol. 2. 1998.
- [148] W. Xiong, P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander, et Q. Chen, « An improved thermodynamic modeling of the Fe-Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments », *Calphad*, vol. 35, no 3, p. 355-366, sept. 2011.
- [149] M. A. Turchanin, « Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. III. Copper-chromium system », *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 45, no 9-10, p. 457-467, sept. 2006
- [150] M. A. Turchanin, P. G. Agraval, et I. V. Nikolaenko, « Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system », *J. Phase Equilibria*, vol. 24, no 4, p. 307-319, juill. 2003
- [151] S. Cui et I.-H. Jung, « Thermodynamic modeling of the Cu-Fe-Cr and Cu-Fe-Mn systems », *Calphad*, vol. 56, no January, p. 241-259, mars 2017.
- [152] K. Shubhank et Y.-B. Kang, « Critical evaluation and thermodynamic optimization of Fe-Cu, Cu-C, Fe-C binary systems and Fe-Cu-C ternary system », *Calphad*, vol. 45, p. 127-137, juin 2014.
- [153] A. Jacob, E. Povoden-Karadeniz, et E. Kozeschnik, « Revised thermodynamic description of the Fe-Cr system based on an improved sublattice model of the σ phase », *Calphad*, vol. 60, no September 2017, p. 16-28, mars 2018.
- [154] P. Villars, K. Cenzual, et R. Gladyshevskii, *Handbook of Inorganic Substances*. Berlin, München, Boston: DE GRUYTER, 2015.
- [155] G. Hindrichs, « On some Chromium and Manganese », *Alloy. , Z. Anorg. Chem.*, vol. 59, p. 414-449, 1908.
- [156] E. Siedschlag, « Cr-Cu-Ni Alloys », *Z. Anorg. Chem.*, vol. 131, p. 173-178, 1923.
- [157] G. M. Kuznetsov, V. N. Fedorov, et A. L. Rodnyanskaya, « Study of the phase diagram of the Cu - Cr system », *Izv. Vyss. Uchebn. Zaved. , Tsvetnaya Metall.*, vol. 3, p. 84-86, 1977

- [158] L. Timberg et J. M. Toguri, « A thermodynamic study of (copper + chromium) by mass spectrometry », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 14, no 2, p. 193-199, févr. 1982.
- [159] K. Ono, S. Nishi, et T. Oishi, « A Thermodynamic Study of the Liquid Cu-Sn and Cu-Cr Alloys by the Knudsen Cell-Mass Filter Combination », *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 25, no 11, p. 810-814, 2014
- [160] M. P. Leonov, N. R. Bochvar, et V. G. Ivanchenko, « Chromium – copper phase diagram », *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 290, no 4, 1986.
- [161] D. Li, M. B. Robinson, et T. J. Rathz, « Measurements of liquidus temperatures in the Cu-Nb and Cu-Cr systems », *J. Phase Equilibria*, vol. 21, no 2, p. 136-140, mars 2000.
- [162] W. R. Maddocks et G. E. Claussen, « Alloys of Iron-Copper-Carbon-Cobalt », 1936.
- [163] A. Hellawell et W. Hume-Rothery, « The Constitution of Alloys of Iron and Manganese with Transition Elements of the First Long Period », *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 249, n° 968, p. 417-459, mars 1957.
- [164] Y. Nakagawa, « Liquid immiscibility in copper-iron and copper-cobalt systems in the supercooled state », *Acta Metall.*, vol. 6, n° 11, p. 704-711, nov. 1958.
- [165] W. Oelsen, E. Schürmann, et C. Florin, « Zur Kalorimetrie und Thermodynamik der Eisen-Kupfer-Legierungen », *Arch. für das Eisenhüttenwes.*, vol. 32, n° 10, p. 719-728, oct. 1961.
- [166] A. A. Bochvar, A. S. Ekatoeva, E. V Panchenko, et Y. F. Sidokhin, « Refinement of the Position of the Solidus Line From the Iron Side in the Iron-Copper Phase Diagram », *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 174, n° 4, p. 863-864, 1967.
- [167] M. Hasebe et T. Nishizawa, « Calculation of phase diagrams of the iron-copper and cobalt-copper systems », *Calphad*, vol. 4, n° 2, p. 83-100, janv. 1980.
- [168] P.-A. Lindqvist et B. Uhrenius, « On the Fe-Cu phase diagram », *Calphad*, vol. 4, n° 3, p. 193-200, janv. 1980.
- [169] S.-E. Amara, A. Belhadj, R. Kesri, et S. Hamar-Thibault, « Stable and metastable equilibria in the binary Fe-Cu and ternary Fe-Cu-C systems », *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.*, vol. 90, n° 2, p. 116-123, 1999
- [170] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, et P. Krüger, « Electronic structure, lattice dynamics and thermodynamic stability of paramelaconite Cu_4O_3 », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 148, no 1-2, p. 293-298, nov. 2014
- [171] « Inorganic Material Database (AtomWork) ». [En ligne]. Disponible sur: https://crystdb.nims.go.jp/index_en.html. [Consulté le: 09-nov-2019].
- [172] K. Momma et F. Izumi, « VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, n° 6, p. 1272-1276, déc. 2011.
- [173] D. Shishin et S. A. Decterov, « Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu–O and Cu–O–S systems », *Calphad*, vol. 38, p. 59-70, sept. 2012.
- [174] D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, et S. A. Decterov, « Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu–Fe–O system », *Calphad*, vol. 41, p. 160-179, juin 2013.
- [175] G. K. Moiseev et N. A. Vatolin, « The thermochemical properties of Cu_3O_2 and Cu_4O_3 », *Zhurnal Fiz. Khimii*, vol. 72, no 9, p. 1398-1402, 1998.

- [176] K. J. Blobaum, D. Van Heerden, A. J. Wagner, D. H. Fairbrother, et T. P. Weihs, « Sputter-deposition and characterization of paramelaconite », *J. Mater. Res.*, vol. 18, no 7, p. 1535-1542, juill. 2003.
- [177] L. Pinsard-Gaudart, J. Rodríguez-Carvajal, A. Gukasov, et P. Monod, « Magnetic properties of paramelaconite (Cu_4O_3): A pyrochlore lattice with $S=1/2$ », *Phys. Rev. B*, vol. 69, no 10, p. 104408, mars 2004.
- [178] D. Djurek, M. Prester, D. Drobac, M. Ivanda, et D. Vojta, « Magnetic properties of nanoscaled paramelaconite $\text{Cu}_4\text{O}_{3-x}$ ($x=0.0$ and 0.5) », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 373, p. 183-187, janv. 2015.
- [179] M. Giar, M. Heinemann, et C. Heiliger, « Phonon properties of copper oxide phases from first principles », *Phys. Rev. B*, vol. 96, no 7, p. 075202, août 2017.
- [180] C. W. Bale et al., « FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 », *Calphad*, vol. 54, p. 35-53, sept. 2016.
- [181] B. Devine et al., « Atomistic simulations of copper oxidation and Cu/Cu₂O interfaces using charge-optimized many-body potentials », *Phys. Rev. B*, vol. 84, no 12, p. 125308, sept. 2011.
- [182] A. Jain et al., « Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation », *APL Mater.*, vol. 1, no 1, p. 011002, juill. 2013.
- [183] B. Hallstedt, D. Risold, et L. J. Gauckler, « Thermodynamic assessment of the copper-oxygen system », *J. Phase Equilibria*, vol. 15, no 5, p. 483-499, oct. 1994.
- [184] M. T. Clavaguera-Mora, J. L. Touron, J. Rodríguez-Viejo, et N. Clavaguera, « Thermodynamic description of the Cu-O system », *J. Alloys Compd.*, vol. 377, no 1-2, p. 8-16, sept. 2004.
- [185] L. Schramm, G. Behr, W. Löser, et K. Wetzig, « Thermodynamic Reassessment of the Cu-O Phase Diagram », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 26, no 6, p. 605-612, déc. 2005.
- [186] B. Hallstedt et L. J. Gauckler, « Revision of the thermodynamic descriptions of the Cu–O, Ag–O, Ag–Cu–O, Bi–Sr–O, Bi–Ca–O, Bi–Cu–O, Sr–Cu–O, Ca–Cu–O and Sr–Ca–Cu–O systems », *Calphad*, vol. 27, no 2, p. 177-191, juin 2003.
- [187] N. Y. Toker, L. S. Darken, et A. Muan, « Equilibrium phase relations and thermodynamics of the Cr-O system in the temperature range of 1500 °C to 1825 °C », *Metall. Trans. B*, vol. 22, n° 2, p. 225-232, avr. 1991.
- [188] S. Degterov et A. D. Pelton, « Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CrO-Cr₂O₃, CrO-Cr₂O₃-Al₂O₃, and CrO-Cr₂O₃-CaO systems », *J. Phase Equilibria*, vol. 17, no 6, p. 476-487, déc. 1996.
- [189] V. A. Ryabin, M. V Kireeva, et M. A. Berg, *Inorganic chromium compounds: Reference* (en russe). Leningrad, 1981.
- [190] H. Schick, *Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. Volume II. Thermodynamic Tables, Bibliography, and Property File: Sections VII, VIII, IX*. New York and London: ACADEMIC PRESS, 1966.
- [191] Landolt-Börnstein, *Thermodynamic properties of inorganic materials compiled by SGTE*, vol. IV/19A. Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.

- [192] V. Stevanović, S. Lany, X. Zhang, et A. Zunger, « Correcting density functional theory for accurate predictions of compound enthalpies of formation: Fitted elemental-phase reference energies », *Phys. Rev. B*, vol. 85, no 11, p. 115104, mars 2012.
- [193] J. W. Ball et D. K. Nordstrom, « Critical Evaluation and Selection of Standard State Thermodynamic Properties for Chromium Metal and Its Aqueous Ions, Hydrolysis Species, Oxides, and Hydroxides », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 43, no 6, p. 895-918, nov. 1998
- [194] M. Binnewies et E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Wiley, 2002.
- [195] I. Dellien, F. M. Hall, et L. G. Hepler, « Chromium, molybdenum, and tungsten: thermodynamic properties, chemical equilibriums, and standard potentials », *Chem. Rev.*, vol. 76, no 3, p. 283-310, juin 1976.
- [196] C. N. Muldrow et L. G. Hepler, « Heats of Formation of Potassium Chromate, Potassium Dichromate, Chromate and Dichromate Aqueous Ions. Entropy of Dichromate Ion », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, no 15, p. 4045-4048, août 1957.
- [197] C. A. Neugebauer et J. L. Margrave, « The heat of formation of ammonium dichromate », *J. Phys. Chem.*, vol. 61, no 10, p. 1429, 1957.
- [198] A. A. Slobodov, A. V Kritskii, V. I. Zarembo, et L. V Putchkov, « Thermodynamic Analysis of the Chemical Reactions of Chromium with Aqueous Solutions », *J. Appl. Chem, USSR*, vol. 66, p. 39-48, 1993.
- [199] J. R. Taylor et A. T. Dinsdale, « Thermodynamic assessment of the Ni-O, Cr-O and Cr-Ni-O systems using the ionic liquid and compound energy models », *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.*, vol. 81, n° 5, p. 354-366, 1990.
- [200] W. A. Roth et G. Becker, « Thermochemical Revisions », *Z. Phys. Chem*, vol. 144, p. 461-469, 1929.
- [201] M. Kowalski et P. J. Spencer, « Thermodynamic reevaluation of the Cr-O, Fe-O and Ni-O systems: Remodelling of the liquid, BCC and FCC phases », *Calphad*, vol. 19, n° 3, p. 229-243, sept. 1995.
- [202] E. Povoden, A. N. Grundy, et L. J. Gauckler, « Thermodynamic Reassessment of the Cr-O System in the Framework of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Research », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 27, n° 4, p. 353-362, août 2006.
- [203] S. K. Sahu et A. Navrotsky, « Thermodynamics of copper-manganese and copper-iron spinel solid solutions », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, n° 8, p. 3684-3692, août 2017.
- [204] R. Robie et B. S. Hemingway, « Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures », 1995.
- [205] F. Grønvold et E. J. Samuelsen, « Heat capacity and thermodynamic properties of α -Fe₂O₃ in the region 300–1050 K. antiferromagnetic transition », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 36, n° 4, p. 249-256, avr. 1975.
- [206] F. Grønvold et A. Sveen, « Heat capacity and thermodynamic properties of synthetic magnetite (Fe₃O₄) from 300 to 1050 K. Ferrimagnetic transition and zero-point entropy », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 6, n° 9, p. 859-872, sept. 1974.

- [207] T. Hidayat, D. Shishin, E. Jak, et S. A. Deckerov, « Thermodynamic reevaluation of the Fe–O system », *Calphad*, vol. 48, p. 131-144, mars 2015.
- [208] R. Barany, L. B. Pankratz, et W. W. Weller, « Thermodynamic Properties of Cuprous and Cupric Ferrites », *Bur. Mines Rep. Investig.*, vol. 6513, n° 9, p. 1-19, 1964.
- [209] A. Jain *et al.*, « Formation enthalpies by mixing GGA and GGA + U calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 4, p. 045115, juill. 2011.
- [210] A. Navrotsky et O. J. Kleppa, « Thermodynamics of formation of simple spinels », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 30, n° 2, p. 479-498, févr. 1968.
- [211] M. Estrella *et al.*, « In Situ Characterization of CuFe₂O₄ and Cu/Fe₃O₄ Water–Gas Shift Catalysts », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 32, p. 14411-14417, août 2009.
- [212] S. Kameoka, T. Tanabe, et A. P. Tsai, « Spinel CuFe₂O₄: a precursor for copper catalyst with high thermal stability and activity », *Catal. Letters*, vol. 100, n° 1-2, p. 89-93, mars 2005.
- [213] J. Feng, L. Su, Y. Ma, C. Ren, Q. Guo, et X. Chen, « CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles: A simple and efficient catalyst for the reduction of nitrophenol », *Chem. Eng. J.*, vol. 221, p. 16-24, avr. 2013.
- [214] C. A. Cama *et al.*, « Redox chemistry of a binary transition metal oxide (AB₂O₄): a study of the Cu²⁺/Cu⁰ and Fe³⁺/Fe⁰ interconversions observed upon lithiation in a CuFe₂O₄ battery using X-ray absorption spectroscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 25, p. 16930-16940, 2016.
- [215] A. F. Costa, P. M. Pimentel, F. M. Aquino, D. M. A. Melo, M. A. F. Melo, et I. M. . Santos, « Gelatin synthesis of CuFe₂O₄ and CuFeCrO₄ ceramic pigments », *Mater. Lett.*, vol. 112, p. 58-61, déc. 2013.
- [216] S. Tao, F. Gao, X. Liu, et O. Toft Sørensen, « Preparation and gas-sensing properties of CuFe₂O₄ at reduced temperature », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 77, n° 2, p. 172-176, août 2000.
- [217] K. T. Jacob, K. Fitzner, et C. B. Alcock, « Activities in the spinel solid solution, phase equilibria and thermodynamic properties of ternary phases in the system Cu-Fe-O », *Metall. Trans. B*, vol. 8, n° 2, p. 451-460, sept. 1977.
- [218] E. G. King et K. K. Kelley, « Low-Temperature Heat Capacities of Copper Ferrites (With a Summary of Entropies at 298.15K. of Spinel Minerals.) », *Bur. Mines Rept. Investig.*, vol. 5502, p. 6, 1959.
- [219] T. Inoue et S. Iida, « Specific Heats of Copper Ferrite », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 13, n° 6, p. 656A-656A, juin 1958.
- [220] L. A. Reznitskii et S. E. Filippova, « Effect of heat treatment on the heat capacity and heat of phase transformations of lithium and copper ferrites. Determination of the activation energy of diffusion of hardened defects from calorimetric data », 1973, p. 291-303.
- [221] O. A. Petrenko, G. Balakrishnan, M. R. Lees, D. McK. Paul, et A. Hoser, « High-magnetic-field behavior of the triangular-lattice antiferromagnet CuFeO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 13, p. 8983-8988, oct. 2000.
- [222] J. D. Song *et al.*, « Low-temperature heat transport of CuFe_{1-x}Ga_xO₂ (x=0-0.12) single crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 95, n° 22, p. 1-11, 2017.

- [223] K. Takeda, K. Miyake, M. Hitaka, T. Kawae, N. Yaguchi, et M. Mekata, « Thermal Analysis of Freedom of Spin in Partially Disordered State of the Antiferromagnetic Triangular Lattice in CuFeO_2 », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 63, n° 6, p. 2017-2020, juin 1994.
- [224] T. Yamagushi, « Phase relations in the ferrite region of the system Cu-Fe-O in air », *Proc. Fujihara Meml. Fac. Eng. Keio Univ.*, vol. 19, no 75, p. 192-198, 1966.
- [225] J. M. Floyd et G. M. Willis, « Phase Relations and Oxygen Dissociation Pressures in the System Cu-Fe-O », 1967, vol. Monograph, p. 61-64.
- [226] N. G. Schmahl et F. Müller, « Gleichgewichtsuntersuchungen im System Kupfer-Eisen-Sauerstoff », *Arch. für das Eisenhüttenwes.*, vol. 35, n° 6, p. 527-532, juin 1964.
- [227] R. Schenck et F. Kurzen, « Activation of oxides by foreign oxides II », *Z. anorg. Allgem. Chem.*, vol. 235, p. 97-109, 1937
- [228] E. A. Trofimov, « Thermodynamic Analysis of Phase Equilibrium in Multicomponent Systems Including Metallic Melts », Thèse de doctorat, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia, 2014.
- [229] A. D. Kulkarni, « The thermodynamic studies of liquid copper alloys by electromotive force method: Part I. The Cu-O, Cu-Fe-O, and Cu-Fe systems », *Metall. Trans.*, vol. 4, no 7, p. 1713-1721, juill. 1973.
- [230] M. A. Zinovik, « The Phase Equilibrium Diagram of the $\text{CuO-Cu}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ System », *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 33, n° 10, p. 1543-1545, 1988.
- [231] A. E. Katkov et A. A. Lykasov, « Spinel phase relations in the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ system », *Inorg. Mater.*, vol. 39, n° 2, p. 171-174, 2003.
- [232] F. Kenfack et H. Langbein, « Influence of the temperature and the oxygen partial pressure on the phase formation in the system Cu - Fe - O », *Cryst. Res. Technol.*, vol. 39, n° 12, p. 1070-1079, déc. 2004.
- [233] P. Perrot, S. Arnout, et J. Vrestal, « Copper – Iron – Oxygen », in *Iron Systems, Part 3*, vol. 11D3, G. Effenberg et S. Ilyenko, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 509-539.
- [234] K. E. Kuehn, D. Sriram, S. S. Bayya, J. J. Simmins, et R. L. Snyder, « Synthesis of Copper and Lithium Copper Ferrites as High Magnetization Materials », *J. Mater. Res.*, vol. 15, n° 7, p. 1635-1641, juill. 2000.
- [235] T. Yamaguchi et T. Shiraishi, « Eutectoid decomposition of $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ spinel solid solution », in *Ferrites, Proc. Int. Conf.*, 1971, p. 148-151.
- [236] J. Mexmain, « Contribution à l'étude du ferrite cuivreux et de ses solutions solide avec le ferrite cuivrique », *J. Ann. Chim. Vol.*, vol. 6, p. 297-308, 1971.
- [237] N. Nanba et S. Kobayashi, « Semiconductive Properties and Cation Distribution of Copper Ferrites $\text{Cu}_{1-\delta}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_4$ », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 17, n° 10, p. 1819-1823, oct. 1978.
- [238] A. V. Khvan, O. B. Fabrichnaya, G. Savinykh, R. Adam, et H. J. Seifert, « Thermodynamic Assessment of the Cu-Fe-O System », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 32, n° 6, p. 498-511, déc. 2011.

- [239] K. T. Jacob, G. M. Kale, et G. N. K. Iyengar, « Oxygen potentials, Gibbs' energies and phase relations in the Cu-Cr-O system », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no 8, p. 2753-2758, août 1986.
- [240] K. C. Vlach, Y.-Z. You, et Y. Austin Chang, « A thermodynamic study of the Cu-Cr-O system by the EMF method », *Thermochim. Acta*, vol. 103, no 2, p. 361-370, juill. 1986.
- [241] D. O. Scanlon et G. W. Watson, « Understanding the p-type defect chemistry of CuCrO_2 », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 11, p. 3655, 2011
- [242] K. Tomiyasu *et al.*, « Emergence of spin-orbit order in the spinel CuCr_2O_4 », *Strongly Correl. Electrons*, p. 1-10, 2018.
- [243] K. Lilova, G. Sharma, S. Hayun, D. P. Shoemaker, et A. Navrotsky, « Thermodynamics of $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ and $\text{Mg}_{1-z}\text{Cu}_z\text{Cr}_2\text{O}_4$ spinel solid solutions », *J. Mater. Res.*, p. 1-7, juin 2019.
- [244] K. T. Jacob, G. M. Kale, et Y. Waseda, « Gibbs energy of formation of CuCrO_4 and phase relations in the system Cu-Cr-O below 735 K », *Thermochim. Acta*, vol. 208, no C, p. 341-348, oct. 1992.
- [245] H. Inaba, H. Yagi, et K. Naito, « Heat capacity anomalies due to the cooperative Jahn-Teller effect in $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ », *J. Solid State Chem.*, vol. 64, no 1, p. 67-75, août 1986.
- [246] R. Prasad et P. Singh, « Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review », *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 6, no 2, p. 63-114, nov. 2011.
- [247] F. Müller et O. J. Kleppa, « Thermodynamics of formation of chromite spinels », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 35, n° 8, p. 2673-2678, août 1973.
- [248] N. G. Schmahl et E. Minzl, « Ermittlung thermodynamischer Daten von Doppeloxidbildungen aus Gleichgewichtsmessungen », *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 47, n° 5_6, p. 358-382, déc. 1965.
- [249] A. M. M. Gadalla et J. White, « The system $\text{CuO-Cu}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3$ and its bearing on the performance of basis refractories in copper-melting furnances », *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, vol. 63, n° 10. p. 535, 1964.
- [250] G. M. Kale, « Thermal decomposition of $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and phase relations in the Cu-Cr-O system », *J. Mater. Sci.*, vol. 30, n° 6, p. 1420-1424, 1995.
- [251] T. Okuda, Y. Beppu, Y. Fujii, T. Onoe, N. Terada, et S. Miyasaka, « Specific heat of delafossite oxide $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.03$) », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 13, p. 134423, avr. 2008.
- [252] M. K. Majee, P. A. Bhoje, U. P. Deshpande, et A. K. Nigam, « Local crystal structure and physical properties change of p -type transparent conducting oxide: CuCrO_2 upon Ti-substitution », *J. Appl. Phys.*, vol. 122, n° 22, p. 225111, déc. 2017.
- [253] J. D. Tretjakow et H. Schmalzried, « Zur Thermodynamik von Spinellphasen. (Chromite, Ferrite, Aluminate) », *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 69, n° 5, p. 396-402, juill. 1965.
- [254] N. G. Schmahl et E. Minzl, « Ermittlung thermodynamischer Daten von Doppeloxidbildungen aus Gleichgewichtsmessungen », *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 47, n° 5_6, p. 358-382, déc. 1965.

- [255] G. Róg, S. Kozirski, et A. Kozłowska-Róg, « Solid oxide galvanic cells involving exchanged beta-alumina electrolyte », *Electrochim. Acta*, vol. 26, n° 12, p. 1819-1821, déc. 1981.
- [256] S. B. Singh *et al.*, « Correlation between p-type conductivity and electronic structure of Cr-deficient $\text{CuCr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0-0.1$) », *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 24, p. 241103, déc. 2012.
- [257] D. C. Ling, C. W. Chiang, Y. F. Wang, Y. J. Lee, et P. H. Yeh, « Effect of Cr deficiency on physical properties of triangular-lattice antiferromagnets $\text{CuCr}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.10$) », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 7, p. 07D908, avr. 2011
- [258] J. M. Law *et al.*, « Quasi-one-dimensional antiferromagnetism and multiferroicity in CuCrO_4 », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 1, p. 014426, juill. 2011.
- [259] P. Perrot, « Chromium – Copper – Oxygen », in *Landolt-Börnstein New Series IV/11E3*, 2010, p. 126-137.
- [260] V. R. Choudhary et S. G. Pataskar, « Thermal analysis of ammonium copper chromate », *J. Therm. Anal.*, vol. 17, n° 1, p. 45-56, oct. 1979.
- [261] J. Hamuyuni et P. Taskinen, « Liquidus experimental data for the system Cu-O- Cr_2O_3 in air », *Thermochim. Acta*, vol. 638, p. 96-102, 2016.
- [262] N. P. Shabel'skaya, N. D. Yatsenko, V. A. Taranushich, V. Y. Khentov, et V. M. Chernyshev, « Synthesis and Phase Formation in the System Cu–Cr–O », *Glas. Ceram.*, vol. 74, n° 1-2, p. 20-22, mai 2017
- [263] S. Miyahara et H. Ohnishi, « Cation Arrangement and Magnetic Properties of Copper Ferrite-Chromite Series », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 11, n° 12, p. 1296-1297, déc. 1956.
- [264] H. Ohnishi et T. Teranishi, « Crystal Distortion in Copper Ferrite-Chromite Series », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 16, n° 1, p. 35-43, janv. 1961.
- [265] H. Ohnishi, T. Teranishi, et S. Miyahara, « On the Transition Temperature of Copper Ferrite », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 14, n° 1, p. 106-106, janv. 1959.
- [266] L. G. Antoshina, A. N. Goryaga, E. N. Kukudzhanova, et I. A. Filgus, « Anomalous magnetic properties of ferrites of the $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ system with high Cr^{3+} content », *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 84, n° 5, p. 948-950, mai 1997.
- [267] L. M. Plyasova *et al.*, « Cation distribution in $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ spinels studied by neutron diffraction and its effect on catalytic properties in water gas shift reaction », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 211, p. 278-282, juin 2018.
- [268] N. Baffier et M. Huber, « Etude par diffraction des rayons X et des neutrons, des relations entre distribution cationique et distorsion cristalline dans les ferro-manganites spinelles: $x\text{Mn}_3\text{O}_4 + (1-x)\text{Cu}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 33, n° 3, p. 737-747, janv. 1972.
- [269] K. Rajeshwar, M. K. Hossain, R. T. Macaluso, C. Janáky, A. Varga, et P. J. Kulesza, « Review—Copper Oxide-Based Ternary and Quaternary Oxides: Where Solid-State Chemistry Meets Photoelectrochemistry », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, n° 4, p. H3192-H3206, mars 2018.

Chap. II : Matériels et méthodes

Préambule

Au chapitre précédent, un panorama a été fait sur les phases de type delafossite, en décrivant leur structure atomique, leurs applications potentielles ainsi que l'évolution des connaissances sur ces composés au cours du temps. Les enjeux de la thèse consistent désormais à mieux décrire, tant d'un point de vue expérimental que de la modélisation thermodynamique, les systèmes d'oxydes Cu-Cr-O et Cu-Fe-O contenant un domaine de stabilité de ces phases.

Dans ce chapitre sont successivement présentés les méthodes d'élaboration de ces échantillons, un résumé des techniques expérimentales de caractérisations structurales, élémentaires, thermiques et calorimétriques mises en œuvre, ainsi que les modèles et outils de calculs sélectionnés pour décrire les différentes phases.

« An experiment is a question which science poses to Nature and a measurement is the recording of Nature's answer. »

Max Planck

Sommaire

A. Matériaux étudiés	91
A.1 Précurseurs oxydes et mélanges de poudres	91
A.1.1 Nature des poudres	91
A.1.2 Morphologie des particules	92
A.1.3 Composition et référencement des échantillons	93
A.2 Préparation de couples de diffusion	95
A.2.1 Protocole de frittage	95
A.2.2 Traitement thermique.....	96
A.3 Conclusion	97
B. Caractérisations élémentaires et structurales.....	98
B.1 Diffraction des rayons X à haute température	98
B.1.1 Acquisition des diffractogrammes	98
B.1.2 Traitement des données par la méthode de Rietveld	100
B.2 Spectroscopie Raman.....	104
B.3 Microscopie électronique à balayage	105
B.4 Microsonde de Castaing	106
B.5 Conclusion	107
C. Caractérisations thermiques et calorimétriques	108
C.1 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique	108
C.2 Calorimétrie différentielle à balayage	110
C.3 Calorimétrie de chute	111
C.4 Conclusion	113
D. Choix des modèles thermodynamiques et outil de calcul	114
D.1 Outil de calcul : logiciel FactSage.....	114
D.2 Choix des modèles thermodynamiques	115
D.3 Estimation des paramètres thermodynamiques.....	116
D.4 Conclusion.....	116
Conclusions du chapitre	117
Références bibliographiques	118

A. Matériaux étudiés

Ce chapitre présente les méthodes d'élaboration et de mise en forme des matériaux étudiés, ainsi que les techniques d'analyses utilisées pour préciser leur composition initiale.

A.1 Précurseurs oxydes et mélanges de poudres

A.1.1 Nature des poudres

Pour pouvoir balayer l'ensemble des compositions des systèmes Cu-Fe-O et Cu-Cr-O, deux lots de poudres ont été élaborés et étudiés :

- i) mélange de CuO (Acros Organics, >99%) et Cr₂O₃ (Acros Organics, >99%) ou α-Fe₂O₃ (Alfa Aesar, 99.5%) pour les tests de diffraction des rayons X en température, les analyses thermiques systématiques et pour le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS).
- ii) mélange de Cu₂O (Alfa Aesar, 99%) et α-Fe₂O₃ (Alfa Aesar, 99,995%) ou CuMO₂ (M = Cr et Fe) pour compléter les tests effectués avec les poudres du lot (i). Cette fois-ci les analyses thermiques et la diffraction des rayons X à haute température ont été concentrées dans le domaine de température compris entre 1000 et 1100 °C sous air.

Tous les échantillons ont été préparés en pesant les poudres d'oxydes dans les proportions souhaitées et en les mélangeant dans un mortier d'agate jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

Pour raccourcir la durée des étapes de diffusion à haute température entre les précurseurs d'oxydes simples, des composés de lafossite CuCrO₂ et CuFeO₂ préalablement élaborés ont été utilisés directement en mélange avec les précurseurs du lot (ii). Ces échantillons polycristallins ont été synthétisés par Lalanne [1] par réaction à l'état solide des oxydes simples commerciaux Cu₂O et M₂O₃ (M = Cr, Fe) identiques à ceux utilisés dans le lot(i) de ce travail. Les précurseurs ont été mélangés en quantité stœchiométrique dans un mortier, puis traités à 900 et 1000 ° C pendant 30 h sous atmosphère neutre (azote) avec des broyages intermédiaires.

A.1.2 Morphologie des particules

La taille des particules élémentaires est un élément important dans la quantification des phases par diffraction des rayons X pour notamment bien déterminer l'absorption différentielle de chacune des phases constitutives du mélange. Afin de mieux préciser ces tailles, les poudres du lot (i) ont donc été caractérisées par granulométrie à diffraction laser. Dans ce type de mesure, la taille des particules et leur distribution granulométrique sont déduites de la mesure de la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs [2].

La distribution de taille des particules des poudres du lot (i) a été déterminée par la technique de granulométrie à diffraction laser (Malvern Instruments, Mastersizer 3000) avec un disperseur de poudre sèche Aero S situé au CIRIMAT.

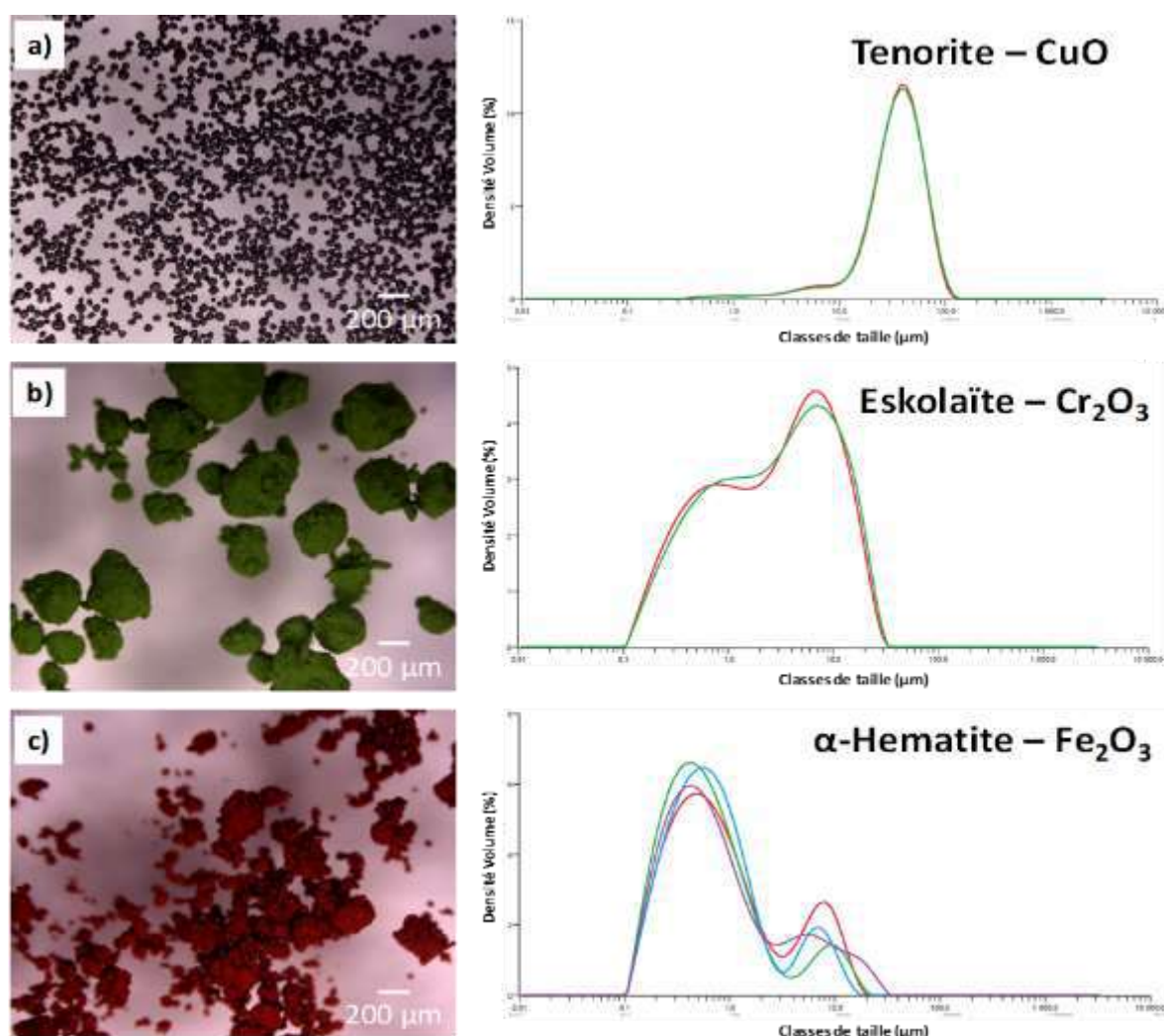


Fig. II-1 : Images optiques des poudres et leur distribution granulométrique. a) La ténorite CuO avec $D_x(90) = 65,6 \pm 1,0 \mu\text{m}$, b) l'Eskolaïte Cr_2O_3 avec $D_x(90) = 13,3 \pm 0,6 \mu\text{m}$ et c) l' α -hématite Fe_2O_3 avec $D_x(90) = 5,8 \pm 1,7 \mu\text{m}$.

La **Fig. II-1** montre la morphologie des poudres de départ du lot (i) : la ténorite (CuO, **Fig. II-1a**) se présente sous forme de particules sphériques dispersées tandis que l'eskolaïte (Cr₂O₃, **Fig. II-1b**) et l'hématite (α-Fe₂O₃, **Fig. II-1c**) se présentent sous forme d'agglomérats de poudres fines de plusieurs centaines de microns.

La poudre de CuO présente une distribution homogène des particules sphériques (**Fig. II-1a**) avec une taille moyenne $D_x(90)$ de $65,6 \pm 1 \mu\text{m}$. Deux distributions granulométriques distinctes sont observées pour l'hématite et pour l'eskolaïte. La taille des particules de la poudre α-Fe₂O₃ présente une distribution gaussienne aux alentours de $0,45 \mu\text{m}$ pour la première population et $7 \mu\text{m}$ pour la deuxième, valeurs moyennes obtenues après quatre mesures (**Fig. II-1c**). La poudre d'eskolaïte présente une distribution granulométrique assez similaire, avec des tailles moyennes de $0,65 \mu\text{m}$ et $7 \mu\text{m}$, valeurs moyennes obtenues après deux mesures (**Fig. II-1b**). Une proportion inversée entre ces deux populations est à noter avec une domination des petites particules pour α-Fe₂O₃, et des grosses particules pour Cr₂O₃ ce qui conduit à des tailles moyennes $D_x(90)$ de $5,8 \pm 1,7 \mu\text{m}$ pour α-Fe₂O₃ contre $13,3 \pm 0,6 \mu\text{m}$ pour Cr₂O₃. Par rapport aux observations par microscopie optique montrées dans la **Fig. II-1b et c**, il apparaît donc que les agglomérats de 100 à $200 \mu\text{m}$ ont été détruits par le disperseur Aero S couplé au granulomètre laser.

A.1.3 Composition et référencement des échantillons

Les échantillons ont été nommés d'après leurs fractions atomiques élémentaires, déterminées par le ratio molaire $x(M) = M/(Cu+M)$, où M est l'un des éléments chrome ou fer. Par exemple, un mélange du système Cu-Fe-O de composition atomique stœchiométrique (1 cuivre = 1 fer) est nommé $x(\text{Fe})=0,50$. La teneur en oxygène n'est pas considérée dans cette notation. Les mélanges intégrant une poudre du lot (ii) et une poudre CuMO₂ de stœchiométrie $x= 0,50$ synthétisée par Lalanne [1] sont distingués par la lettre « D » (delafossite). L'ensemble des échantillons utilisés dans ce travail est référencé dans le **Tableau II -1**, les compositions étant déterminées par pesée sur une balance analytique Acculab Atilon.

Afin de s'affranchir au mieux de toute erreur de mesure, nous avons vérifié cette composition à l'aide de deux techniques d'analyses élémentaires complémentaires : d'une part l'analyse par fluorescence X (FX pour Fluorescence X ou XRF pour X-Ray Fluorescence) et d'autre part la spectrométrie à émission optique couplée à des spectromètres à émission atomique (ICP-AES pour *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy*).

Chap. II - Matériels et méthodes

Tableau II -1 : Nomenclature et composition des échantillons du système Cu-Cr-O et Cu-Fe-O.

Système Cu-O-Cr ₂ O ₃					Système Cu-O-Fe ₂ O ₃				
Référence	% atomique				Référence	% atomique			
	CuO	Cr ₂ O ₃	CuCrO ₂	Cu ₂ O		CuO	Fe ₂ O ₃	CuFeO ₂	Cu ₂ O
x(Cr)=0,00	100,00	-	-	-	x(Fe)=0,00	100,00	-	-	-
x(Cr)=0,10	94,75	5,25	-	-	x(Fe)=0,25	85,71	14,29	-	-
x(Cr)=0,40	75,00	25,00	-	-	x(Fe)=0,40	75,00	25,00	-	-
x(Cr)=0,44D	-	-	88,00	12,00	x(Fe)=0,42	73,41	26,59	-	-
x(Cr)=0,47D	-	-	94,00	6,00	x(Fe)=0,43D	-	-	86,00	14,00
x(Cr)=0,50	66,67	33,33	-	-	x(Fe)=0,44	71,75	28,25	-	-
x(Cr)=0,50D	-	-	100,00	-	x(Fe)=0,46	70,17	29,87	-	-
x(Cr)=0,53D	-	4,00	96,00	-	x(Fe)=0,47D	-	-	94,00	6,00
x(Cr)=0,61	56,11	43,89	-	-	x(Fe)=0,48	68,42	31,58	-	-
x(Cr)=0,80	33,33	66,67	-	-	x(Fe)=0,50	66,67	33,33	-	-
x(Cr)=1,00	-	100,00	-	-	x(Fe)=0,50D	-	-	100,00	-
					x(Fe)=0,52	64,85	35,15	-	-
					x(Fe)=0,53D	-	4,00	96,00	-
					x(Fe)=0,61	56,11	43,89	-	-
					x(Fe)=0,75	40,00	60,00	-	-
					x(Fe)=0,80	33,33	66,67	-	-
					x(Fe)=1,00	-	100,00	-	-

* ces valeurs ont été calculées à partir de la pesée avec une balance analytique et l'incertitude maximale estimée en prenant la pureté des poudres est de $\pm x(M)=0,01$.

La fluorescence X est une technique d'analyse non destructive utilisée pour déterminer la composition élémentaire des matériaux. Les analyseurs XRF mesurent les rayons X fluorescents émis par un échantillon lorsqu'il est excité par une source de rayons X primaire. Grâce à la discrimination des photons X caractéristiques ainsi produits, soit en énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectrometry), soit en longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectrometry), la présence d'un élément en particulier et sa quantité au sein de l'échantillon peuvent être déterminées de façon qualitative ou quantitative. Du fait des différents artefacts et effets de matrice, les valeurs obtenues par cette technique ont une incertitude d'environ 1% massique. Cette incertitude peut varier en fonction du type d'élément sondé et de l'homogénéité de l'échantillon. Elle peut également être minimisée par l'utilisation de standards internes pour la calibration de l'appareil. L'équipement utilisé lors de ce travail est un XRF-EDS Bruker S2 Ranger, situé au CIRIMAT et équipé avec une anode de Pd qui peut travailler avec un voltage maximal de 50 kV et 2 mA.

L'ICP-AES repose sur l'excitation thermique des ions dans un plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités où chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques. Un spectromètre est utilisé pour séparer, identifier et mesurer les intensités de ces signaux et la concentration élémentaire est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe. L'équipement utilisé lors de ce travail est le spectromètre à plasma à couplage inductif couplé à un spectromètre d'émission optique (ICP-AES) Jobin Yvon, modèle Ultima 2 situé au LGC. L'échantillon a été dissout en *aqua regia*, un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentrés. Une série de trois mesures a été faite pour chaque échantillon

Chap. II - Matériels et méthodes

du système Cu-Fe-O. Les lignes d'émission 240,488 et 259,940 nm ont été utilisées pour quantifier l'élément fer, et 324,754 et 327,396 nm pour quantifier l'élément cuivre. Les composés du système Cu-Cr-O n'ont pas pu être analysés par ICP-AES en raison de la faible solubilité des composés à base de chrome dans l'*aqua regia*, qui n'a pas permis une dissolution complète des échantillons.

Le **Tableau II -2** présente les compositions obtenues par les trois types de mesures pour les échantillons du système Cu-Fe-O. Ces trois techniques présentent des résultats identiques aux marges d'erreurs près, ce qui conforte la validité de la valeur du pesage initial.

Tableau II -2 : Composition des échantillons du système Cu-Fe-O par pesage, XRF et ICP-AES :

Référence	x(Fe)=Fe/(Cu+Fe)		
	Pesage	FRX	ICP-AES
x(Fe)=0,00	0,00	0,00	0,00
x(Fe)=0,25	0,25	0,27(1)	0,25(1)
x(Fe)=0,40	0,40	0,40(1)	0,38(1)
x(Fe)=0,50	0,50	0,50(1)	0,48(1)
x(Fe)=0,61	0,61	0,59(1)	0,61(1)
x(Fe)=0,75	0,75	0,73(1)	0,73(1)
x(Fe)=1,00	1,00	1,00	1,00

Les échantillons de poudres listés au **Tableau II -1** ont été utilisés principalement pour les analyses thermiques et pour la diffraction des rayons X à haute température. D'un autre côté, des pastilles ont été préparées à partir de ces mêmes précurseurs et leur mise en forme est décrite dans le paragraphe suivant.

A.2 Préparation de couples de diffusion

Dans le but de répondre aux questions évoquées dans le chapitre précédent sur la non stœchiométrie des composés mixtes, nous avons choisi de réaliser des expériences de « couple de diffusion », où deux poudres d'oxydes simples sont mises en forme dans une pastille bicouche puis chauffées pour étudier les différentes phases obtenues par interdiffusion des cations métalliques dans ces phases oxydes.

A.2.1 Protocole de frittage

Le frittage flash (SPS pour Spark Plasma Sintering) a tout d'abord été utilisé pour la mise en forme initiale et afin d'obtenir une interface entre les deux oxydes simples la mieux définie possible. Cette technique consiste à presser uniaxialement un matériau et à appliquer un traitement thermique très rapide obtenu par effet joule, afin que la cinétique de frittage soit beaucoup plus rapide que par les méthodes de frittage conventionnel [3]. Un cycle typique SPS dure quelques dizaines de minutes, et permet de minimiser le phénomène de

grossissement des grains et de diffusion des éléments. Les conditions opératoires extrêmes de cette technique sont une température maximale de 2200 °C et des pressions uniaxiales pouvant atteindre 150 MPa. Différentes atmosphères peuvent être utilisées comme l'air, l'argon, l'azote ou le vide secondaire.

L'équipement utilisé lors de ce travail est le SPS Fuji 632 Lx de la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2) situé au CIRIMAT et équipé d'une matrice cylindrique en carbone ou carbure de tungstène dopé pour mettre en forme les échantillons. Les échantillons ont été frittés sous air pendant 20 minutes, avec une pression appliquée de 50 MPa. La **Fig. II -2** résume les conditions opératoires utilisées.

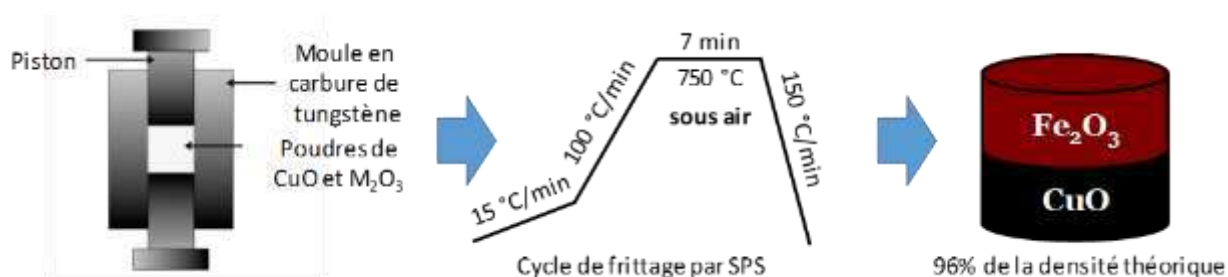


Fig. II -2 : Préparation d'échantillons bicouches par frittage des poudres Cu-M-O (M = Cr, Fe).

Pour la pastille bicouche CuO-Fe₂O₃, une densité de 96 % a été obtenue. La pastille CuO-Cr₂O₃ présente une densification plus faible (environ 75 % de la densité théorique maximale) en raison du mauvais frittage de la poudre d'eskolaïte, qui peut s'expliquer par la plus haute température de fusion de ce composé ($T_f \sim 2330$ °C [4]). La température appliquée n'a pas été augmentée en raison des limitations liées à la poudre tenorite CuO qui peut se vaporiser et en conséquence contaminer la machine.

A.2.2 Traitement thermique

Les cylindres de matériaux massifs bicouches préalablement frittés par SPS ont été coupés en deux dans le sens de la hauteur pour mettre en évidence la zone d'interface. Les traitements thermiques de ces demi-cylindres ont ensuite été réalisés dans un four à moufle (Nabertherm) sous air avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min et une vitesse de refroidissement de 10 °C/min. Plusieurs températures (comprises entre 950 et 1045 °C) et durées de palier (comprises entre 30 minutes et 120 heures) ont été testées afin d'obtenir une zone de diffusion analysable pour les échantillons bicouche. La **Fig. II -3** regroupe les conditions retenues.

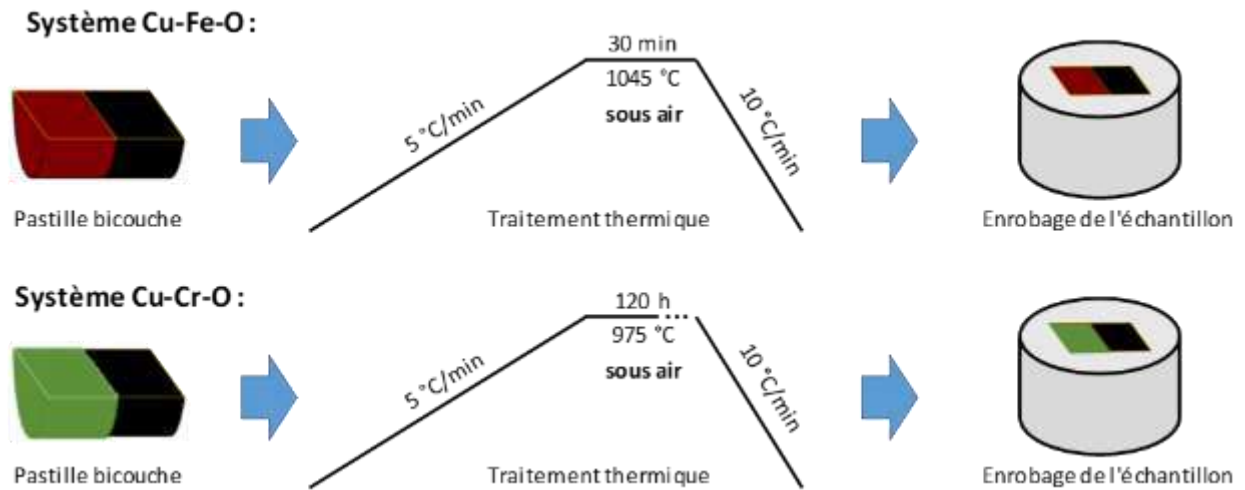


Fig. II -3 : Traitement thermique des échantillons $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bicouches après découpage. Par la suite, ces échantillons ont été enrobés et polis pour les analyses micrographiques.

Ces échantillons ont enfin été coupés, enrobés et polis afin de pouvoir les analyser par microscopie électronique.

A.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les précurseurs oxydes utilisés dans ce travail ainsi que la préparation des mélanges et leur granulométrie. La composition des mélanges, déterminée par pesée, a été vérifiée par deux techniques analytiques. Des couples de diffusion $\text{CuO/Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ ont été préparés par SPS et traités thermiquement sous air et par la suite coupés, enrobés et polis afin de les analyser. La suite du chapitre présente les différentes techniques de caractérisations mises en œuvre.

B. Caractérisations élémentaires et structurales

B.1 Diffraction des rayons X à haute température

B.1.1 Acquisition des diffractogrammes

Les différents mélanges de poudres ont été analysés par diffraction des rayons X à haute température (DRX-HT ou HT-XRD pour *High Temperature X-Ray Diffraction*) en vue de déterminer leurs caractéristiques thermostructurales. Pour toutes les températures sondées, l'analyse diffractométrique a principalement été utilisée pour déterminer la structure cristalline des phases en présence mais aussi pour analyser qualitativement et quantitativement leurs proportions.

Les acquisitions ont été faites au CIRIMAT grâce à un diffractomètre Bruker AXS D8 ADVANCE possédant une anticathode au cuivre ($\lambda_{Cu K\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,54443 \text{ \AA}$) et un filtre en nickel permettant d'absorber sélectivement la radiation $K\beta$. Ce diffractomètre est équipé d'une chambre haute température Anton Parr HTK1200N et d'un détecteur 1D Bruker LynxEye. Trois conditions d'enregistrement ont été choisies pour une analyse systématique des systèmes d'intérêt :

- i) Analyse globale des échantillons dans un domaine de température de 50 jusqu'à 1100 °C sous air avec une acquisition des diffractogrammes dans un domaine angulaire en 2θ allant de 15° à 75°, avec un pas de mesure de 0,021° et un temps de comptage de 0,6 secondes par pas (soit une équivalence en mode 0D de 111 sec/pas).

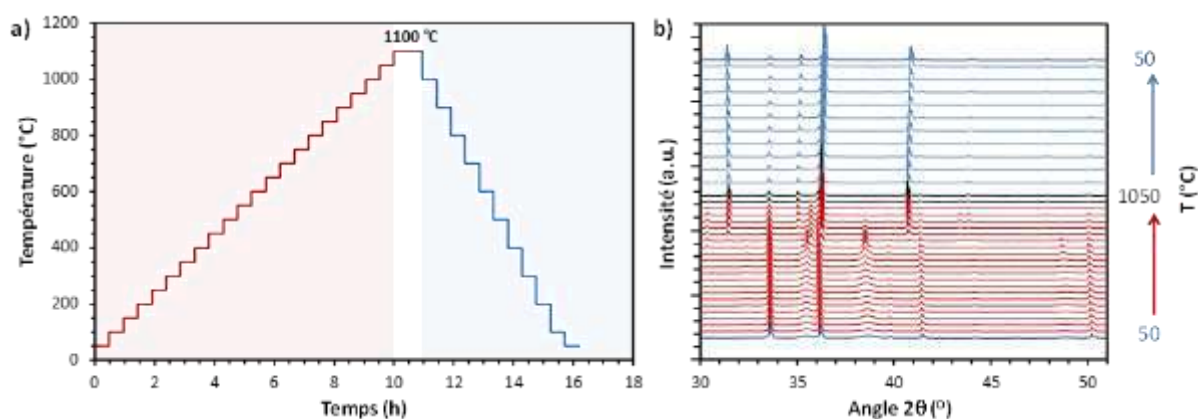


Fig. II -4 : a) Profil de température pour la DRX-HT où le chauffage est en rouge et le refroidissement en bleu. b) Diffractogrammes obtenus dans la région 2θ de 30 jusqu'à 51 ° pour l'échantillon $x(\text{Cr})=0,50$.

Les paliers isothermes d'une durée de 29 minutes chacun, ont été acquis tous les 50 °C pendant la montée en température et tous les 100 °C lors du refroidissement (Fig. II -4a). Un exemple d'enregistrement est montré à la Fig. II -4b pour l'échantillon $x(\text{Cr})=0,50$.

Chap. II - Matériels et méthodes

- ii) Un deuxième lot de mesures plus spécifiques a été réalisé entre 975 et 1045 °C avec des paliers isothermes de 43 minutes effectués tous les 5 °C pour préciser les transitions de phases sur le système Cu-Fe-O. 5°C correspond au plus petit incrément de température réalisable car égal à l'incertitude de régulation de la chambre selon les caractéristiques du constructeur. Les enregistrements ont été effectués dans un domaine angulaire en 2θ compris entre 17 et 69 °, avec un pas de mesure de 0,02° et un temps d'acquisition de 1 seconde (soit une équivalence en mode OD de 185 sec/pas).

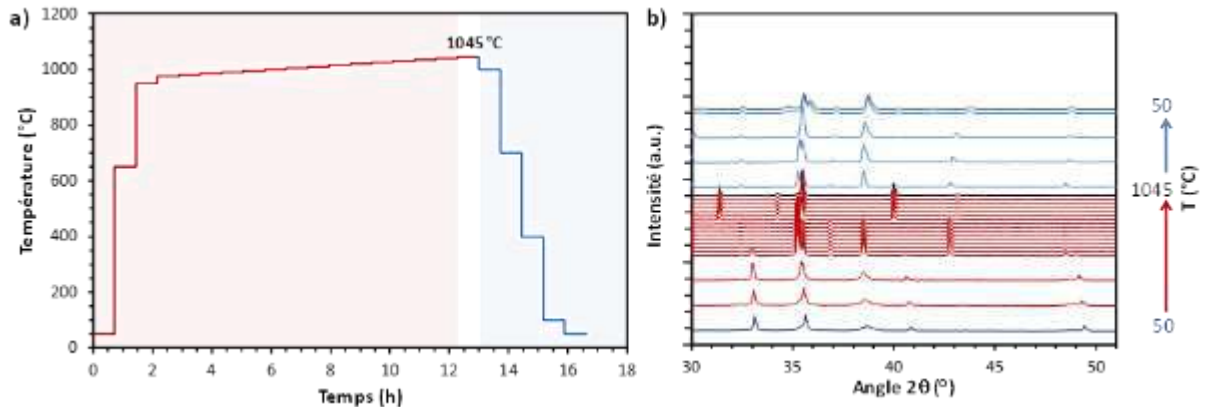


Fig. II -5 : a) Profil de température pour la DRX-HT où le chauffage est en rouge et le refroidissement en bleu. b) Diffractogrammes obtenus dans la région 2θ de 30 jusqu'à 51 ° pour l'échantillon $x(\text{Fe})=0.50$.

- iii) Un troisième lot de mesure a été utilisé pour les mélanges intégrant une poudre CuMO_2 synthétisés par Lalanne [1]. Elles ont été réalisées entre 50 et 1050 °C avec des paliers isothermes de 28 minutes et les enregistrements ont été effectués dans un domaine angulaire en 2θ compris entre 30 et 66 °, avec un pas de mesure de 0,022° et un temps d'acquisition de 1,01 seconde (soit une équivalence en mode OD de 188,75sec/pas).

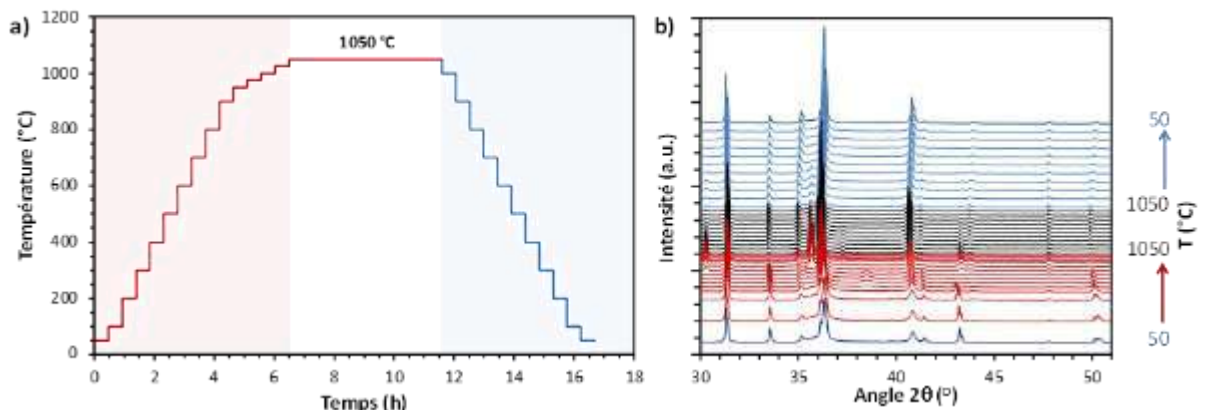


Fig. II -6 : a) Profil de température pour la DRX-HT où le chauffage est en rouge et le refroidissement en bleu. b) Diffractogrammes obtenus dans la région 2θ de 30 jusqu'à 51 ° pour l'échantillon $x(\text{Cr})=0,53\text{D}$.

Des creusets en alumine (α - Al_2O_3) ont été utilisés pour toutes ces expériences. Quelques tests réalisés avec des creusets en zircone (ZrO_2) ont montré l'absence de diffusion significative du cuivre ou d'autre élément dans les phases obtenues.

B.1.2 Traitement des données par la méthode de Rietveld

Les différentes phases cristallines en présence ont été identifiées à l'aide du logiciel DiffracPlus EVA software combiné à la base de données ICDD-Powder Diffraction File. Les diffractogrammes expérimentaux ont ensuite été exploités de manière globale à l'aide d'un affinement structural utilisant la méthode de Rietveld [5, 6]. Cette méthode consiste à reproduire l'allure des diffractogrammes expérimentaux par le calcul, à l'aide d'un modèle paramétré. Le modèle initial est obtenu suite à l'identification de phase. Ce modèle est ensuite optimisé (affiné) par ajustement des paramètres variables du modèle en utilisant la méthode des moindres carrés de la somme pondérée des différences d'intensités calculées (Y_{Calc}) et mesurées (Y_{Obs}). La méthode de Rietveld a été mise en œuvre à l'aide du logiciel Full Prof-Win Plot [5, 6], en vue de déterminer les paramètres de maille ainsi que la quantification de chacune des phases. Les paramètres variables du modèle jouant sur i) la position, ii) l'intensité et iii) la distribution d'intensité des pics de diffraction sont respectivement i) les paramètres de maille, le décalage en hauteur (zéro), ii) le nombre, la position et le facteur d'agitation isotrope des atomes diffractants, les facteurs de diffusion atomique des rayons X, le taux d'occupation des sites cristallographiques, le facteur d'échelle, l'orientation préférentielle, iii) le facteur de mélange des composantes Gaussiennes et Lorentziennes d'une fonction pseudo-Voigt ainsi que sa dépendance angulaire, l'évolution de la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale en fonction de l'angle de diffraction (coefficient U, V, W du polynôme de Caglioti), la contribution de la taille et des microcontraintes potentielles de l'échantillon, l'asymétrie.

L'approche utilisée dans ce travail pour caractériser et quantifier avec précision les phases obtenues à partir des mélanges ($\text{CuO} + \text{M}_2\text{O}_3$) en fonction de la température a été la même pour tous les échantillons. Cette approche est décrite, à titre d'exemple, pour l'échantillon $x(\text{Fe})=0,50$. Le diffractogramme de cet échantillon obtenu à $700\text{ }^\circ\text{C}$ ainsi que le résultat de l'affinement par la méthode de Rietveld sont présentés à la **Fig. II -7**. Y sont présentées les corrections utilisées pour toutes les compositions étudiées par DRX-HT.

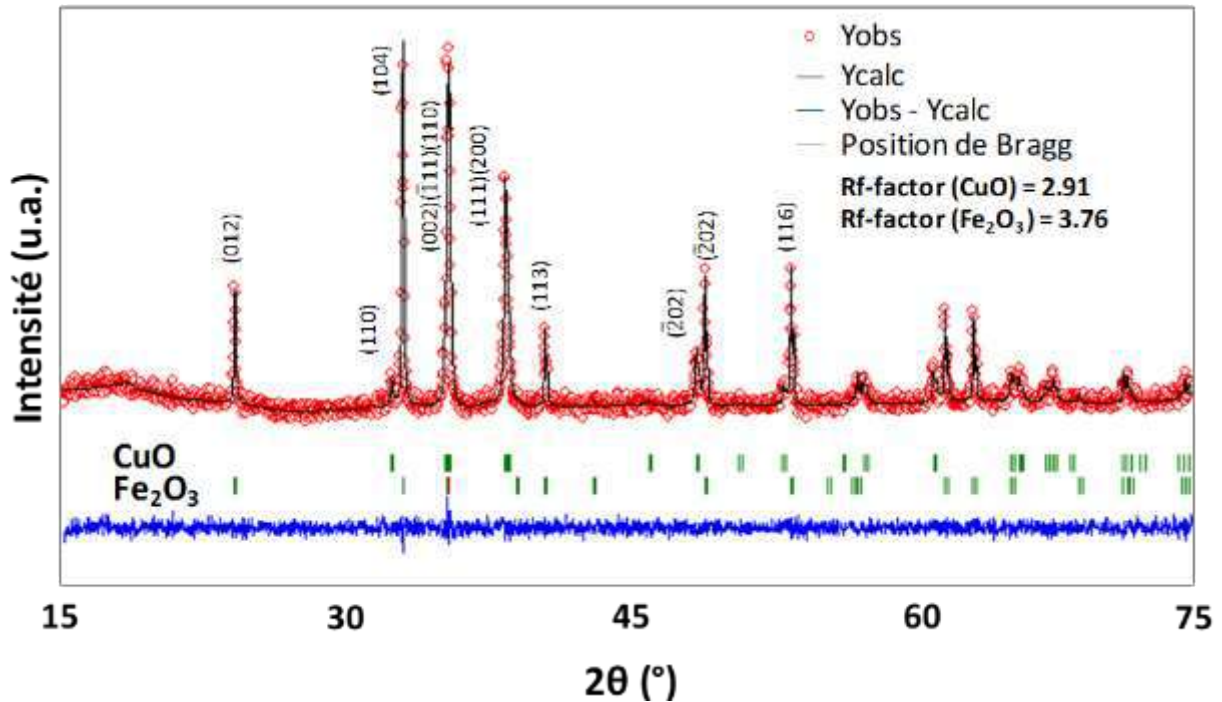


Fig. II -7 : Diffractogramme de l'échantillon $x(\text{Fe}) = 0,50$ analysé à $700\text{ }^\circ\text{C}$ par diffraction de rayons X et raffiné par la méthode Rietveld. Les points rouges représentent les intensités mesurées (Yobs), le trait noir le diffractogramme simulé (Ycalc) et le bleu la différence entre les deux (Yobs - Ycalc). Les pics de diffraction correspondant à chacun des oxydes sont identifiés par les traits verts verticaux.

Après affinement par la méthode de Rietveld, les paramètres de maille sont déterminés avec précision. Une valeur de la composition massique du mélange entre les deux phases (CuO et Fe_2O_3) peut également être estimée à partir du facteur d'échelle et des caractéristiques structurales de chacune des phases selon la formule de Madsen [7] :

$$Y_k(\%) = \frac{S_k(ZMV)}{\sum S_i(ZMV)} \quad \text{Eq. II -1}$$

avec $Y_k(\%)$ la concentration massique en phase k dans l'échantillon présentant i phases, S pour le facteur d'échelle, Z pour le nombre de motifs par maille, M pour la masse molaire de cette phase et V pour le volume de la maille. Les résultats issus de méthode de Rietveld sont en pourcentage massique, qui à posteriori sont convertis en pourcentage atomique.

Les valeurs obtenues par cette formule sont présentées dans la colonne A du **Tableau II -3**. Une concentration de 41% atomique de phase hématite est obtenue, ce qui correspond à une surestimation de cette phase de près de 8 % atomique (la valeur référence de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ étant égale à 33,3 %). Logiquement, à l'inverse, la ténorite est sous-estimée de 8% (59% contre 66% attendus).

Chap. II - Matériels et méthodes

Tableau II -3 : Concentration déterminées par la méthode Rietveld pour l'échantillon $x(\text{Fe})=0,50$ à $700\text{ }^\circ\text{C}$ dont la composition est de 33,33 %at en Fe_2O_3 et 66,67 %at en CuO . Les colonnes A, B, C et D montrent les différentes valeurs obtenues avec ou sans corrections.

					Fe ₂ O ₃ -hematite		[A]	[B]	[C]	[D]
					Multiplicité Z :	6				
					Masse molaire M (g/mol) :	159,687				
					Masse pesée m (g) :	0,6011				
					Coefficient d'absorption massique μ/p (cm ² /g) :	213,06				
					layon moyen des cristallites R @ 50°C (μm) :	7,0				
					I/I _{corindon} :	2,4000	cf PDF#33-0664			
Température (°C)	maille			β (°)	Volume (Å ³)	ρi (g,cm-3)	at _i DRX %	at' _i DRX %	at'' _i DRX %	at''' _i DRX %
	a (Å)	b (Å)	c (Å)							
700	5,0922	5,0922	13,8708	90,000	311,489	5,108	41,30	25,32	49,53	32,11
					CuO-tenorite		[A]	[B]	[C]	[D]
					Multiplicité Z :	4				
					Masse molaire M (g/mol) :	79,545				
					Masse pesée m (g) :	0,5989				
					Coefficient d'absorption massique μ/p (cm ² /g) :	42,21				
					layon moyen des cristallites R @ 50°C (μm) :	0,0				
					I/I _{corindon} :	4,9800	cf PDF#80-0076			
Température (°C)	maille			β (°)	Volume (Å ³)	ρi (g,cm-3)	at _i DRX %	at' _i DRX %	at'' _i DRX %	at''' _i DRX %
	a (Å)	b (Å)	c (Å)							
700	4,7325	3,4476	5,1734	98,999	83,369	6,338	58,70	74,68	50,47	67,89

Une première correction est donc appliquée en utilisant le Reference Intensity Ratio (RIR) aussi noté I/I_{corindon} . Cette correction provient de la différence d'intensité de diffraction générée par les différentes poudres et correspond à une normalisation par rapport à un standard interne qu'est l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de structure corindon). Ces valeurs sont relevées dans les fiches cristallographiques des phases de la base de données ICDD-PDF. Après cette première correction, la phase hématite apparaît à 25% dans la colonne A du **Tableau II -3**, c'est-à-dire qu'elle est désormais sous-estimée de 8%.

Une seconde correction due à la micro-absorption différentielle susceptible de se produire entre les phases d'un mélange a donc dû être appliquée. Cette correction de micro-absorption différentielle est beaucoup moins connue et beaucoup plus difficile à quantifier. Elle peut être estimée par la méthode de Brindley [8, 9]. Ce facteur correctif, noté $\tau_{i,m}$ pour une phase i d'un mélange m , est défini par l'**Eq. II-2** :

$$\tau_{i,m} = \frac{1}{V_i} \int_0^{V_i} e^{-(\mu_i - \mu_m)x} dV_i \quad \text{Eq. II-2}$$

où V_i , μ_i et ρ_i sont respectivement le volume, le coefficient d'absorption linéique et la masse volumique d'une phase i . Le coefficient d'absorption linéique moyen du mélange μ_m est défini par l'**Eq. II -3** :

$$\mu_m = \rho_m \sum w_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \quad \text{Eq. II -3}$$

Chap. II - Matériels et méthodes

où ρ_m est la masse volumique du mélange et w_i la fraction massique de cette phase i .

En utilisant le rayon (R_i) des particules sphériques de la phase i , l'intégrale de l'Eq. II-2 peut être approximée par [9] :

$$\tau_{i,m} = 1 - 1,450(\mu_i - \mu_m)R_i + 1,426[(\mu_i - \mu_m)R_i]^2 \quad \text{Eq. II -4}$$

Pour cette correction $\tau_{i,m}$, il est difficile d'estimer avec précision le rayon (R_i) des particules sphériques de la phase i surtout lorsque la température varie. Dans ce travail, R_i a été estimé à température ambiante en utilisant la granulométrie laser des poudres Fe_2O_3 ($R_i = 7 \mu\text{m}$) et Cr_2O_3 ($R_i = 9 \mu\text{m}$). Cette correction a seulement été appliquée à l'hématite et l'eskolaïte parce que ce sont les phases présentant les plus forts coefficients d'absorption massique ($\mu/\rho = 213,06 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\mu/\rho = 172,87 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour Cr_2O_3 à 8,05 keV c'est-à-dire à l'énergie du faisceau des rayons X primaire de la source en cuivre, déterminés à partir des valeurs issues de [10]). Pour les autres phases comme par exemple CuO, cette correction a été négligée car les coefficients massiques d'absorption sont bien plus faibles ($\mu/\rho = 42,21 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour CuO par exemple). Après cette seconde correction, la phase hématite apparaît à près de 50% dans la colonne C du **Tableau II -3**, c'est-à-dire est cette fois ci surestimée de 17%.

La correction utilisant le Reference Intensity Ratio (RIR) tend donc à minorer la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alors que la correction due à la micro-absorption différentielle (Brindley) tend à la majorer. Pour obtenir des valeurs correspondant à nos valeurs de référence établies par pesée, il faut donc appliquer les deux corrections simultanément. La colonne D du **Tableau II -3** montre que lorsque les deux corrections sont appliquées ensemble, l'écart entre le pourcentage atomique calculé par l'affinement structural et celui issu des pesées est inférieur à 1-2% atomique pour toutes les compositions testées sur les deux systèmes Cu-Fe-O et Cu-Cr-O et pour toutes les températures.

En faisant l'hypothèse que les phases d'oxydes mixtes sont stœchiométriques, une vérification de la cohérence des résultats obtenus à haute température est réalisée en suivant les teneurs globales en fer/chrome et cuivre tout au long du traitement thermique : quelle que soient les phases obtenues, les ratios cationiques restent constants signe d'une bonne prise en compte des corrections de toutes les phases du système.

Le **Tableau II -4** résume les différentes données utilisées pour ces calculs de correction.

Chap. II - Matériels et méthodes

Tableau II -4 : Compilation des paramètres utilisés pour les corrections de quantification par Rietveld.

Phases	M g/mol	I/Ic	Référence pour I/Ic	Rayon moyen μm	μ/ρ cm^2/g
CuO	79,545	4,98	PDF#80-0076	-	42,21
Cu ₂ O	143,091	8,28	PDF#77-0199	-	45,70
CuCrO ₂		2,26	PDF#39-0247	-	111,2
CuFeO ₂	151,389	2,09	PDF#39-0246	-	133,97
Cr ₂ O ₃		2,39	PDF#82-1484	9	172,87
Fe ₂ O ₃	159,687	2,40	PDF#33-0664	10	213,06
CuCr ₂ O ₄		4,98	-	-	127,98
CuFe ₂ O ₄	239,232	5,13	PDF#73-2315	-	156,25

En conclusion, l'analyse Rietveld des DRX-HT permet de déterminer, à chacune des températures, les paramètres structuraux (paramètres de maille, volume et masse volumique) mais aussi la concentration de chacune des phases du mélange. Les coefficients de dilation thermique linéaire ou volumique peuvent être déduits à partir des évolutions des paramètres de maille (voir **Fig. II -8b**), tout comme la teneur atomique des différents constituants du mélange (voir **Fig. II -8a**).

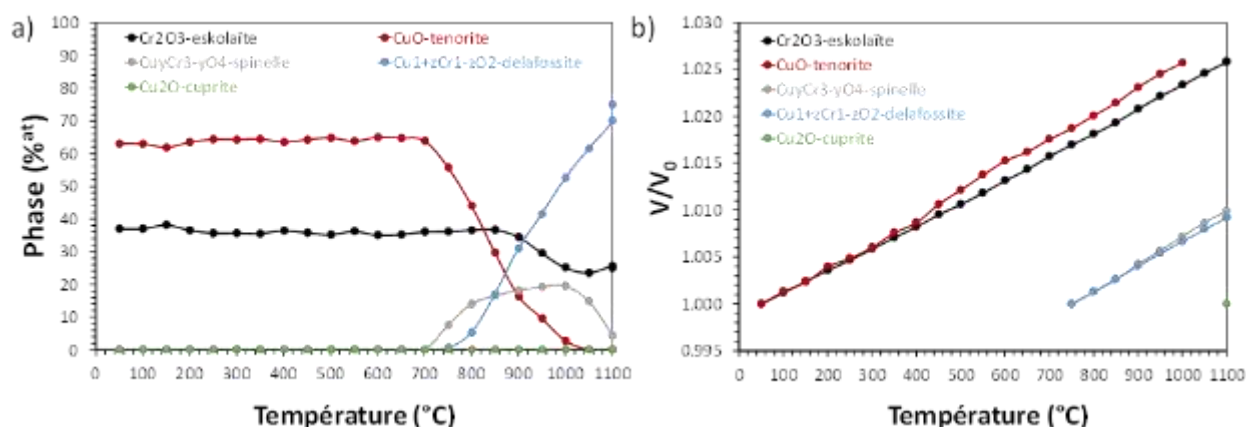


Fig. II -8 : a) Quantification des phases par la méthode Rietveld pour l'échantillon $x(\text{Cr}) = 0,50$, correspondant aux diffractogrammes des Rayons X de la **Fig. II -4** ; b) Evolution du volume de la maille normalisé pour les phases présentes.

B.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie moléculaire qui repose sur l'interaction de la lumière avec la matière. Les informations obtenues par spectroscopie Raman résultent d'un processus de diffusion de la lumière où chaque phase/substance génère un spectre caractéristique des vibrations. Dans ce travail, la spectroscopie Raman a été utilisée dans le cas des échantillons du couple de diffusion du système Cu-Fe-O pour identifier les phases localement à une échelle micrométrique et à température ambiante.

Un spectromètre micro-Raman Horiba Jobin Yvon Labram HR 800 localisé au CIRIMAT a été utilisé dans ce travail. L'analyse se fait par excitation locale du matériau source avec une

source laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$). La zone d'intérêt est identifiée par microscopie optique intégrée au Raman. Des échantillons références sous forme de poudres ont été utilisés pour déterminer les profils Raman caractéristiques des phases CuO , Cu_2O et CuFeO_2 .

B.3 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscope) a été utilisé comme un outil d'observation qualitatif de la morphologie des poudres et des massifs. Les échantillons analysés sont principalement ceux issus des couples de diffusion. Cette technique apporte des informations sur la microstructure et la texture, mais aussi sur la taille et la forme des grains des phases d'oxydes mixtes.

Son principe de fonctionnement est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et plusieurs interactions sont produites dans le volume appelé "poire d'interaction" [11], **Fig. II -9**. Les observations des échantillons ont été réalisées en mode électrons rétrodiffusés ce qui permet de mieux visualiser les différentes phases par contraste chimique. Les électrons secondaires ont également été utilisés pour un contraste topographique optimisé.

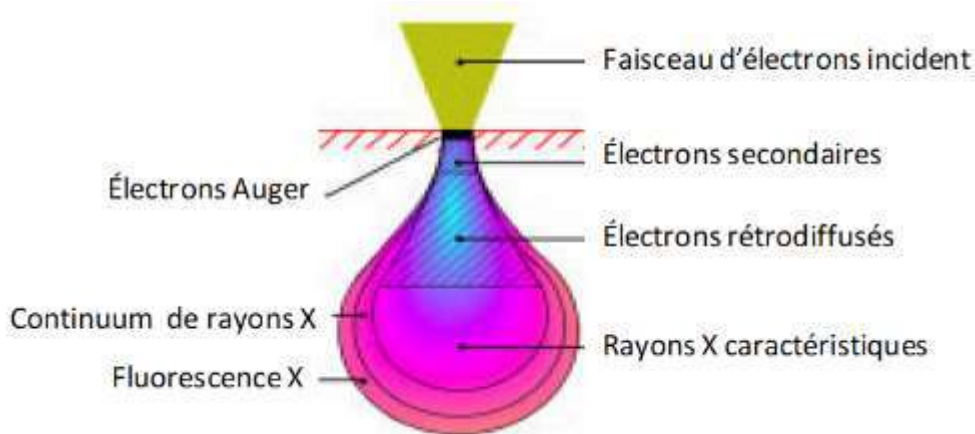


Fig. II -9 : Représentation schématique de la poire d'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

L'acquisition des images a été réalisée à l'aide de microscopes électroniques à balayage possédant des sources à effet de champ de type JEOL JSM 6700F et JEOL JSM 7800F situé à la plateforme de micro caractérisation Raimond Castaing (UMS 3623) à Toulouse.

B.4 Microsonde de Castaing

La quantification des éléments chimiques a été réalisée sur des grains ou des coupes polies de façon très localisée à l'aide d'une microsonde électronique ou microsonde de Castaing (EPMA pour *Electron Probe Micro Analysis*). Cette technique a été utilisée pour déterminer la composition des phases mixtes dans les couples de diffusion. La **Fig. II -10** montre le principe de la microsonde de Castaing.

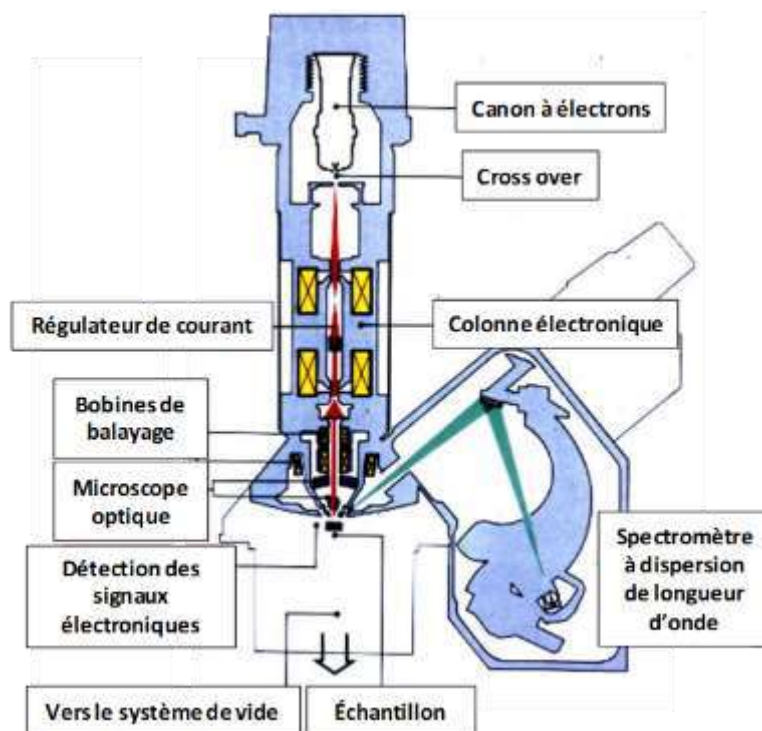


Fig. II -10 : Principe du détecteur par dispersion de longueur d'onde dans une microsonde [12].

Les équipements utilisés (modèle Cameca SXFive possédant une source thermoïonique conventionnelle ou modèle Cameca SXFiveFE possédant une source à émission de champ du centre de micro caractérisation Raimond Castaing) sont équipés de cinq spectromètres dispersifs en longueur d'onde, où les rayons X en provenance de l'échantillon sont séparés par diffraction sur différents cristaux monochromateurs (Wavelength Dispersive Spectrometry ou WDS). Un cristal de fluorure de lithium ($2d = 4,026 \text{ \AA}$ qui permet l'analyse des éléments entre le Sc et le Sr en utilisant leur raie K) a été utilisé pour doser le cuivre, le fer et le chrome. Les conditions d'acquisition standard sont les suivantes : une tension d'accélération de 15 kV, un temps d'acquisition de 30 secondes et un courant de sonde de 50 nA. En complément, des tests ont été faits en changeant la tension de travail de 15 kV à 8 kV sur la microsonde FEG, le courant de sonde (20-100 nA) et le temps d'acquisition (10-120 secondes) pour vérifier leur influence sur le dosage et les limites de détection. Les dosages quantitatifs nécessitent la calibration de la sonde par des témoins minéraux ou métalliques effectués juste avant l'analyse de nos échantillons. Ces analyses sont effectuées dans un

volume de quelques microns cube, de façon ponctuelle et aussi en mode « *mapping* ». Dans ce travail l'hématite (Fe_2O_3) minérale a été utilisée pour calibrer le fer et l'oxygène, l'eskolaïte (Cr_2O_3) pour calibrer le chrome et le cuivre métallique pour le cuivre. Les limites de détection sont de l'ordre de 0,1% massique.

B.5 Conclusion

Les données structurales sur les systèmes Cu-Fe-O et Cu-Cr-O ont donc été acquises par plusieurs méthodes expérimentales, dont principalement la diffraction des rayons X à haute température couplée à l'analyse par la méthode Rietveld.

En ce qui concerne les analyses élémentaires globales, la fluorescence X et l'ICP-AES ont confirmé les teneurs nominales des mélanges. Pour les phases obtenues en température, une méthodologie de correction des diffractogrammes a été développée au cours de cette thèse en utilisant des corrections de type Reference Intensity Ratio (RIR) et la micro-absorption différentielle déterminée par la méthode de Brindley. Ces corrections ont été nécessaires du fait d'un écart important entre les caractéristiques des phases CuO et M_2O_3 (M = Cr et Fe). Ces corrections d'abord validées sur les mélanges initiaux ont été généralisées sur toutes les phases et pour toutes les températures.

Des analyses structurales et élémentaires locales effectuées à température ambiante respectivement par μ -Raman et microsonde de Castaing complètent ce panel de caractérisations.

C. Caractérisations thermiques et calorimétriques

C.1 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

L'analyse thermique différentielle (ATD ou DTA pour Differential Thermal Analysis) permet de détecter les températures de transformations de phase d'un échantillon. Cette technique a été utilisée dans ce travail pour détecter les réactions invariantes dans les systèmes Cu-Fe-O et Cu-Cr-O ainsi que pour déterminer le point eutectique de ce premier système.

Le principe de mesure repose sur le fait qu'à chaque transition de phase d'un matériau est associée une variation énergétique. Cette conversion d'énergie est mesurée dans un système ATD en chauffant et en refroidissant une substance inerte (la référence) et l'échantillon à analyser. Des thermocouples sont utilisés pour déterminer une différence de température entre les deux creusets (**Fig. II -11a**) qui se produit lors d'une transition de phase (**Fig. II -11b**). Ces processus, exothermiques ou endothermiques, se traduisent par des pics négatifs ou positifs respectivement dans le signal mesuré. A l'inverse, si aucune transformation de phase n'a lieu, les creusets chauffent de la même manière et aucun signal n'est généré.

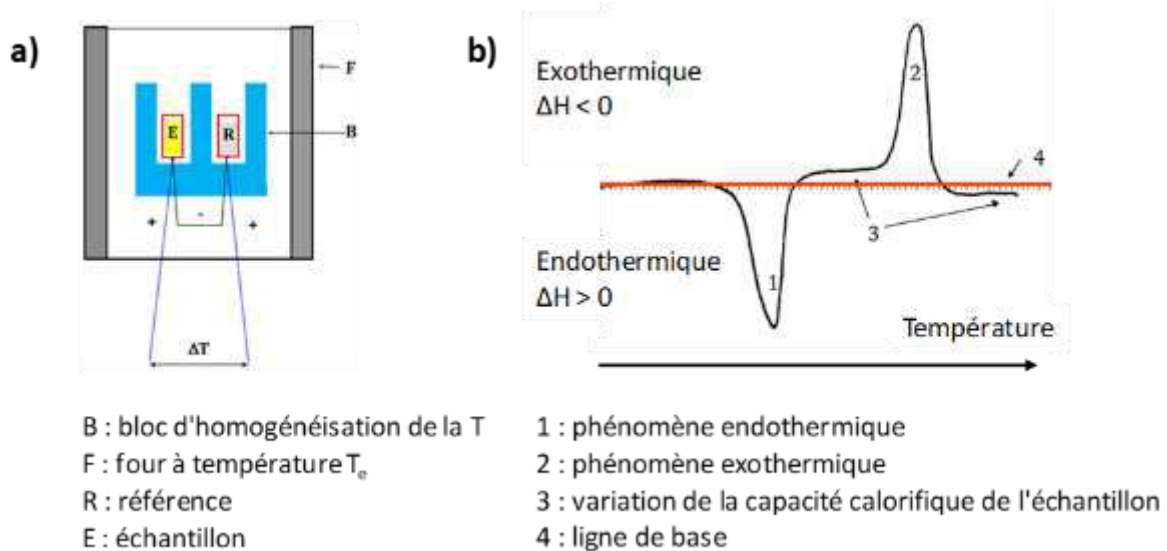


Fig. II -11 : a) représentation schématique d'une cellule d'ATD ; b) allure d'un signal type.

Lors du couplage de l'ATD avec l'analyse thermogravimétrie (ATG ou TGA pour *Thermo Gravimetric Analysis*), un changement de masse de l'échantillon peut également être déterminé pendant la mesure. Dans le cas particulier des oxydes, les réactions d'oxydation ou de réduction, auxquelles sont associées des gains ou des pertes d'oxygène, provoquent donc des variations de masse mesurables. A haute température, elles peuvent également mettre en évidence les processus d'évaporation ou de décomposition de l'échantillon.

Lors de cette étude, les analyses thermiques ont été effectuées sur l'équipement SETARAM 92 situé au CIRIMAT. Les conditions d'analyse sont les suivantes : domaine de température compris entre 25 et 1100 °C, avec plusieurs vitesses de chauffage (1 et 5 °C/min) et de refroidissement (5 et 10 °C/min), toujours sous air. L'ATD/ATG a été calibrée avec la décomposition du composé $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Une calibration complémentaire a été réalisée aux alentours de 1000°C avec la température de fusion de l'or (1064,18 °C).

Détermination du point de fusion

Des erreurs de lecture peuvent intervenir dans la détermination du point de fusion si l'on considère le début de variation du signal ATD « T_T^{onset} » ou l'extrapolation de la pente « T_T^{extrap} » (cf. **Fig. II -12a** d'un thermogramme typique). Ce point est d'autant plus important quand il s'agit de la courbe de calibration. Selon Boettinger *et al.* [13] et d'autres auteurs, la manière la plus conseillée d'identifier la température dans laquelle un phénomène a lieu est l'utilisation de la « T_T^{onset} » à la place de « T_T^{extrap} ». Ce principe a été utilisé pour faire la calibration de la machine, où un échantillon d'environ 60 mg d'or a été utilisé et le **Fig. II -12b** montre comment cette calibration est prise en compte à le chauffage et au refroidissement. Il faut souligner que cette calibration est valable uniquement pour les températures proches de la fusion de l'or, avec une incertitude estimée à ± 2 °C.

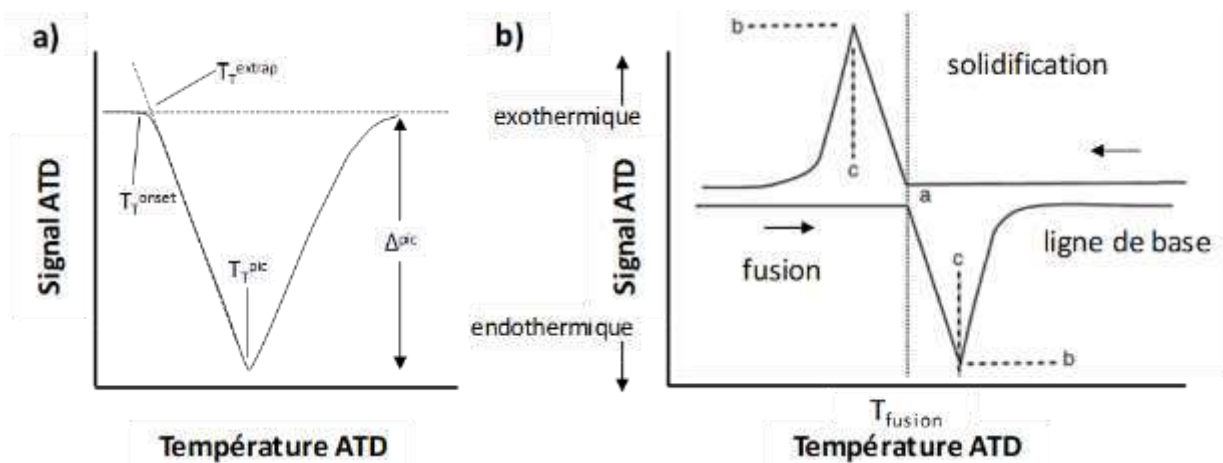


Fig. II -12 : a) Détermination du point de fusion « onset » pour la calibration en utilisant T_T^{onset} . b) Réponses thermiques pour un composé pur en refroidissement et au chauffage en conditions idéales. Figure d'après [13].

Interprétation des courbes ATD pour un diagramme de phases avec un point eutectique

A partir d'une série de courbes d'ATD pour différentes compositions d'un même système, il est possible de déterminer les températures de transition de phases et aussi les transitions solide/liquide (« liquidus ») et liquide/solide (« solidus »). Pour un système A-B, cette analyse permet de construire le diagramme de phases à travers une série de courbes ATD enregistrées lentement au cours du refroidissement et du chauffage. A noter que dans les **Fig. II -13** qui servent d'exemple, les courbes ATD ont été placées à la verticale.

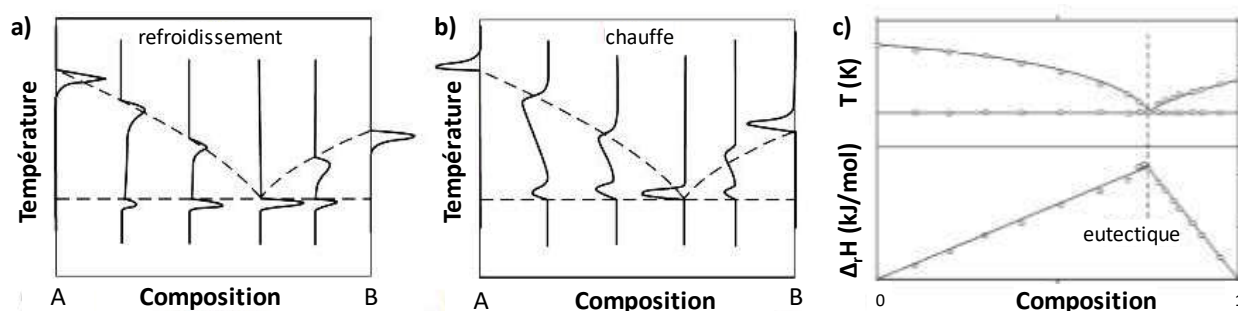


Fig. II -13 : Réponse schématique de la technique ATD pour (a) le refroidissement, (b) chauffage pour un diagramme de phases avec un point eutectique [14] (c) la méthode de Tammann.

Par définition, une composition est dite eutectique quand un mélange présente un point invariant bien défini pour la fusion et un seul événement ATD au refroidissement. Si cela ne peut pas être constaté directement, la méthode dite du triangle de Tammann peut être appliquée. Cette méthode est basée sur l'énergie nécessaire pour former la microstructure eutectique, où l'intégrale des pics de solidification du mélange eutectique sera maximale au point eutectique [15]. Autrement dit, dans un graphique énergie vs. composition, le point d'intersection entre les extrapolations des compositions hypo-eutectiques et hyper-eutectiques sera le point eutectique de la région analysée (Fig. II -13).

C.2 Calorimétrie différentielle à balayage

Un calorimètre différentiel à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) Setaram 111 a été utilisé dans l'objectif de déterminer la capacité calorifique de la phase CuCrO_2 . Les essais (calibration, mesure, traitement du signal) ont été réalisés par Pierre Benigni et Georges Mikaelian au laboratoire IM2NP à Marseille, dans le cadre d'une collaboration menée au sein du groupe de recherche « Thermodynamique des Matériaux à Haute Température » (GDR TherMatHT).

L'équipement a été calibré avec la fusion de quatre éléments de référence dans des ampoules en silice : indium (429,75 K), étain (505,08 K), zinc (692,68 K) et aluminium (933,47 K) avec cinq vitesses de chauffage (10, 5, 2, 1 et 0,5 K/minute) qui postérieurement ont été extrapolées à vitesse zéro. Les creusets et les couvercles du calorimètre sont en acier inoxydable et les dimensions de ces creusets cylindriques sont de 6,8 mm pour le diamètre et 12 mm pour la longueur. Le joint est en nickel. Quatre creusets ont été scellés dans une boîte à gants sous une atmosphère d'argon ($\text{O}_2 < 2$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 53$ ppm). Le premier creuset a été préparé avec 114,220 mg d'échantillon et le deuxième avec 68,345 mg du matériel de référence $720 \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16], tandis que les deux autres creusets sont vides. Les quatre creusets ont été préparés de telle façon à avoir la même masse.

Chap. II - Matériels et méthodes

La procédure d'acquisition classique en trois étapes décrite par Höhne *et al.* [17] a été utilisée pour ces mesures. La première étape (« zeroline ») permet d'évaluer la dissymétrie de l'appareil. Pour cela, les deux creusets vides sont placés respectivement du côté échantillon et du côté référence du calorimètre. Le creuset placé du côté référence est conservé pour toute la durée de l'expérience. Pour la deuxième étape (étalonnage), le creuset chargé de la référence $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est placé du côté échantillon. Dans la troisième étape, le creuset chargé de l'échantillon est placé du côté échantillon à la place de la référence. Les données de capacité calorifique ont été obtenues par augmentation de la température par petits incréments entre 300 et 877 K, avec des paliers à chaque 2,5 K, une vitesse de chauffage de 1,5 K/min et 800 secondes de stabilisation entre chaque palier.

C.3 Calorimétrie de chute

Afin de compléter les résultats acquis à Marseille, des mesures à haute température ont été effectuées sur la phase CuCrO_2 dans un calorimètre à chute pour obtenir des données de type $H(T) - H^\circ_{298}$. Ces mesures ont également été faites dans le cadre du projet collaboratif financé par le GDR TherMatHT. Contrairement aux mesures calorimétriques faites à Marseille, j'ai personnellement effectué ces expérimentations grâce à 2 séjours d'une semaine chacun au laboratoire SYMME à Annecy, dans l'équipe du Prof. Marc Lomello-Tafin.

Un calorimètre à chute Multi-HTC fabriqué par Setaram a été utilisé dans cette étude. L'équipement est composé d'un four et d'un capteur intégré avec des positions définies pour les creusets échantillon et référence. Les surfaces du capteur sont connectées à des thermocouples ou peuvent faire partie du thermocouple. Cela permet d'enregistrer aussi bien la différence de température entre l'échantillon et la référence (signal DSC) et la température absolue de l'échantillon ou de la référence.

Cet équipement a été calibré avec la fusion de trois éléments de référence (aluminium (933,47 K), argent (1234,93 K) et or (1337,33 K)) ainsi qu'avec trois vitesses de chauffage (5, 2,5 et 1 K/minute) qui ont ensuite été extrapolées à vitesse nulle.

Un creuset en alumine (**Fig. II -14a**) de 16 mm de diamètre et de 40 mm de profondeur a été utilisé. Une couche de 10 mm de HfO_2 a été appliquée pour homogénéiser le transfert de chaleur vers les détecteurs, cette poudre a été choisie en raison de sa stabilité thermique et de son inertie chimique. Les mesures ont été effectuées sous écoulement d'argon pur (99,999% N50) présentant moins de 2 ppm en O_2 . Les échantillons et les références ont été préparés en petits parallélépipèdes pesant environ 40-45 mg à partir d'une pastille céramique frittée de 2 cm de diamètre préalablement préparée [1].

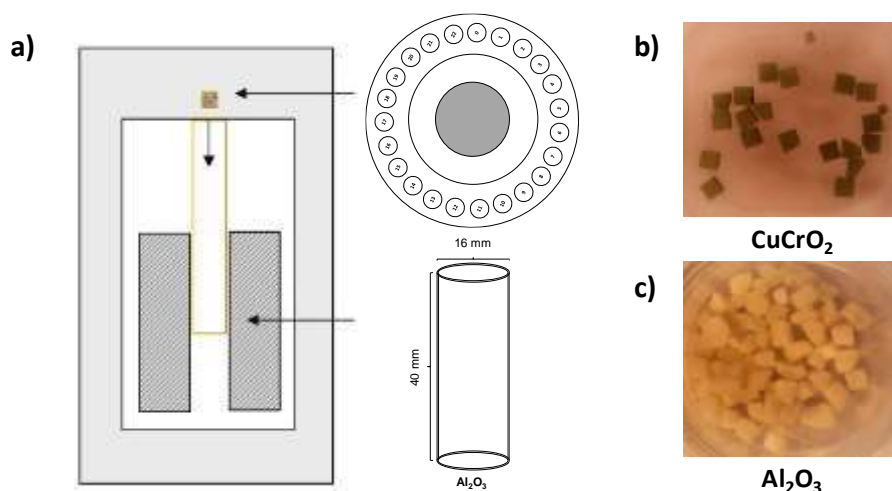


Fig. II -14: a) Schéma de principe du calorimètre à chute avec le porte-échantillons (23 au total) et le creuset en alumine où les échantillons chutent. b) échantillons de CuCrO₂ coupés en forme de cuboïdes. c) échantillons de référence en Al₂O₃.

La calibration du signal du calorimètre a été réalisée via des chutes intercalées de l'alumine référence. 3 ou 4 échantillons et 4 ou 5 références ont été utilisés à chaque température dans un domaine allant de 550 jusqu'à 850 °C, avec un intervalle de 50 °C. La température des échantillons a été mesurée dans le porte échantillon avant et après leur chute dans le porte creuset (**Fig. II -14a**), le tout étant placé dans le four en équilibre thermique.

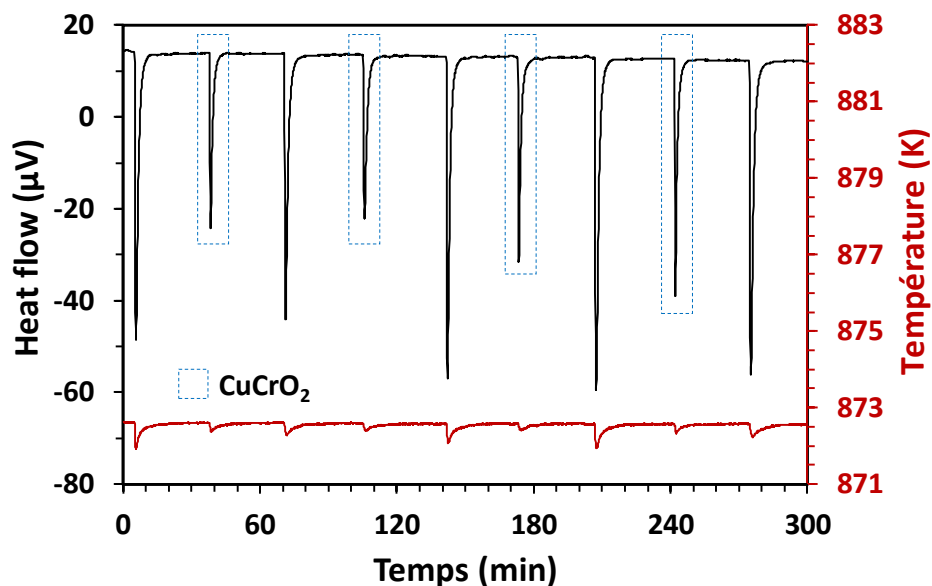


Fig. II -15 : Exemple de flux de chaleur mesuré lors de chutes successives d'échantillons d'Al₂O₃ et de CuCrO₂ à 599 °C.

Un exemple de mesure est montré à la **Fig. II -15** à une température de 599±2 °C. La fluctuation thermique de la cellule était comprise entre ±0,01 et ±0,03 °C, et les fluctuations de la thermopile étaient inférieures à ±1,6 μV. Le traitement des lignes de base ainsi que l'intégration des pics ont été faits à l'aide du logiciel CALISTO de Setaram. En intégrant le

Chap. II - Matériels et méthodes

signal des références, il est possible de déterminer les enthalpies $H(T) - H^{\circ}_{298}$ pour les températures choisies.

Le coefficient de Student a été utilisé pour déterminer l'incertitude élargie (U) pour chaque température, définie selon :

$$U = u \cdot N \quad \text{Eq. II -5}$$

où N est le nombre des échantillons et « u » est l'incertitude type (u) définie comme :

$$u = \frac{\text{Ecart type}}{\sqrt{N}} \quad \text{Eq. II -6}$$

Le calcul de l'incertitude élargie est détaillé dans le **Tableau 0-5** pour le cas de l'échantillon de CuCrO₂ à 599 °C de la **Fig. II -15**. Quatre mesures ont été réalisées (colonne 1), avec une moyenne de 54285,69 J/mol (colonne 2). La valeur de u est donc multipliée par le coefficient de Student (3,18 pour N = 4) et ainsi l'incertitude élargie vaut 3555 J/mol. Ce processus a été appliqué pour toutes les incertitudes affichées dans ce travail.

Tableau 0-5 : Exemple de calcul de l'incertitude élargie pour l'échantillon H(599)-H[°]₂₉₈.

H(T) - H [°] ₂₉₈	Moyenne	Ecart type	Incertitude type (u)	Coeff. Student	Incertitude élargie (U)
J/mol	J/mol	J/mol	J/mol	ρ = 95%	J/mol
51913	54286	2236	1118	3,18 pour N = 4	3555
53552					
54423					
57254					

C.4 Conclusion

La construction de la base de données thermodynamiques nécessite des données expérimentales qui peuvent être acquises par l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique, la calorimétrie différentielle à balayage ou encore la calorimétrie de chute.

D. Choix des modèles thermodynamiques et outil de calcul

Dans ce travail, la méthode CALPHAD est mise en œuvre pour la description thermodynamique de systèmes multiphasés et polyconstitués du quaternaire Cu-Cr-Fe-O. On décrit dans cette section l'outil de calcul utilisé, ainsi que les modèles sélectionnés pour décrire les phases.

D.1 Outil de calcul : logiciel FactSage

Pour effectuer les calculs complexes d'équilibres thermodynamiques, plusieurs logiciels commerciaux existent. Les principaux sont FactSage® (Allemagne et Canada), ThermoCalc® (Suède), Pandat® (Etats-Unis) et MTDATA® (Angleterre). Ces logiciels sont tous basés sur la minimisation globale de l'énergie de Gibbs, dont le principe a été décrit au Chapitre I. Les fonctions mathématiques résultantes sont issues de l'optimisation des comportements énergiques de chacune des phases constitutives du système. Ces fonctions sont couramment décrites en fonction de la température, la composition chimique de la phase et plus rarement de la pression.

Dans ce travail, le logiciel FactSage® (version 7.2 [18]) a été utilisé pour calculer les équilibres des phases et les propriétés thermodynamiques des composés (modules **Equilib & Phase Diagram**, Fig. 0-16) à partir d'une base de données thermodynamiques.



Fig. 0-16 : Interface du logiciel FactSage avec sa multitude d'outils pour les calculs thermodynamiques.

Chap. II - Matériels et méthodes

Le programme fait appel à une multitude de bases de données thermodynamiques de substances, accessibles via le module **Compound**. Dans le cadre de ce travail, les bases de données FToxid pour les composés oxydes et FACTPS pour les éléments purs ont été principalement utilisées, en s'assurant systématiquement de leur qualité par comparaison aux données ou fonctions disponibles dans la littérature. Similairement, le module **Solution** permet de renseigner les paramètres pour les divers modèles de solutions solides et liquides (dont en particulier le modèle quasi chimique modifié et le modèle CEF (*Compounds Energy Formalism*)).

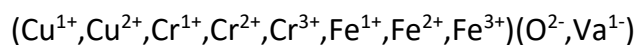
La description de ces phases a été transférée dans une base de données propre. Dans cette base, les données peuvent être modifiées, optimisées, évaluées et réévaluées en fonction des valeurs de la littérature ou des données expérimentales mesurées.

D.2 Choix des modèles thermodynamiques

Une description détaillée des modèles thermodynamiques utilisés dans la littérature pour représenter les solutions solides et liquides du système Cu-Cr-Fe-O a été présentée au chapitre I. Dans ce travail, nous avons sélectionné un modèle pour chaque phase d'intérêt, dans l'optique d'obtenir une description cohérente pour l'ensemble du système quaternaire. Certains de ces choix sont brièvement évoqués ci-dessous, et ils seront rediscutés dans les prochains chapitres.

Les phases métalliques Cu, Cr et Fe dans leurs formes (fcc) et (bcc) sont reprises directement de travaux publiés [19, 20].

La phase liquide du système quaternaire est modélisée selon le formalisme *Modified Quasichemical Model* (MQM), avec deux sous-réseaux :



Cette approche a été recommandée par Patrice Chartrand (CRCT, Montréal), dans l'objectif de représenter de manière homogène les phases liquides de type oxyde et les phases liquides métalliques, avec les lacunes de démixtion associées. Durant cette thèse j'ai eu l'opportunité de passer deux mois au CRCT, Montréal (dans le cadre d'une mobilité de doctorants financée par l'INP) pour discuter la mise en œuvre du modèle thermodynamique. Elle nécessite de reprendre les descriptions existantes des sous-systèmes du quaternaire (4 ternaires et 6 binaires) qui n'utilisent pas le même modèle.

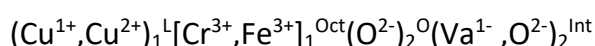
Les phases monoxydes sont reprises des travaux de [21, 22].

La phase spinelle est modélisée avec un CEF à deux sous-réseaux [23], cohérent avec la description déjà implémentée dans la base de données thermodynamique FToxid :



Dans ce travail, nous avons implémenté ce modèle aussi pour la phase quadratique.

La phase delafossite sera décrite avec un CEF à quatre sous-réseaux, selon :



Les choix relatifs à cette description seront discutés dans la suite du document, à l'aide des données expérimentales acquises au cours de ce travail.

D.3 Estimation des paramètres thermodynamiques

La démarche globale mise en œuvre pour établir une description cohérente des sous-systèmes du système Cu-Cr-Fe-O a consisté tout d'abord à optimiser les données relatives aux composés solides, à travers des données issues de la littérature ainsi que de nos propres données. Dans un second temps, les solutions solides ont été prises en compte. Enfin, la phase liquide est modélisée en vérifiant la qualité et la fiabilité des données expérimentales.

D.4 Conclusion

Nous avons choisi le logiciel FactSage® avec le but d'utiliser la description de la phase liquide par le *Modified Quasichemical Model* (MQM), qui est particulièrement performant pour décrire ce type de mélange. Les phases solides ont été prises dans les bases thermodynamiques associées au logiciel FactSage® ou de la littérature. La phase spinelle est déjà bien décrite selon le formalisme *Compound Energy Formalism* (CEF) pour les systèmes Cu-Fe-O et Cr-Fe-O, mais est par contre à modéliser de façon homogène pour le système Cu-Cr-O car non disponible dans la littérature à notre connaissance. Enfin, pour la phase delafossite qui a toujours été considérée comme un composé stœchiométrique, il faut envisager un modèle plus élaboré que celui d'un composé simple pour tenir compte la solution solide complète entre CuFeO_2 et CuCrO_2 .

Conclusions du chapitre

Ce chapitre a été consacré à l'exposé des techniques expérimentales mises en œuvre pour l'étude des systèmes Cu-Cr-O et Cu-Fe-O, de l'outil de calcul utilisé et des modèles sélectionnés. La composition des mélanges, mesurée par pesée des poudres, a été vérifiée par XRF et ICP-AES. Les techniques de DRX-HT et d'analyses thermiques par ATD-ATG sont utilisées pour la mesure des invariants ainsi que la détermination du point eutectique dans le système Cu-Fe-O. Les propriétés thermodynamiques du composé CuCrO_2 sont mesurées par DSC et calorimétrie de chute. Ces données couplées à une approche numérique basée sur la méthode CALPHAD permettront alors de construire une base de données thermodynamiques cohérente pour ces deux systèmes fondamentaux comprenant la phase delafossite.

Le prochain chapitre est dédié au système Cu-Fe-O, avec la présentation des principaux résultats expérimentaux, puis du modèle thermodynamique qui a été revisité en y ajoutant une phase spinelle quadratique et la phase delafossite modélisée par le CEF.

Références bibliographiques

- [1] M. Lalanne, « Etude de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: vers de nouveaux TCO de type p. », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010
- [2] « Technique de granulométrie à diffraction laser ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>. [Consulté le: 18-sept-2019].
- [3] C. Estournès, « Mise en forme de matériaux par frittage flash », Techniques ingénieur, 2006.
- [4] R. N. McNally, F. I. Peters, et P. H. Ribbe, « Laboratory Furnace for Studies in Controlled Atmospheres; Melting Points of MgO in a N_2 Atmosphere and of Cr_2O_3 in N_2 and in Air Atmospheres », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, n° 10, p. 491-493, oct. 1961.
- [5] H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, n° 2, p. 65-71, juin 1969.
- [6] J. Rodríguez-Carvajal, « Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 192, n° 1-2, p. 55-69, oct. 1993.
- [7] I. C. Madsen, N. V. Y. Scarlett, L. M. D. Cranswick, et T. Lwin, « Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1 a to 1 h », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 34, n° 4, p. 409-426, août 2001.
- [8] G. W. Brindley, « XLV. The effect of grain or particle Size on x-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by x-ray methods », London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci., vol. 36, no 256, p. 347-369, mai 1945.
- [9] P. Gravereau, « La diffraction des Rayons X par les Poudres », 3rd cycle, Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France. p. 1-210, 2011.
- [10] « NIST X-Ray Form Factor, Atten. Scatt. Tables Form Page ». [En ligne]. Disponible sur: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>. [Consulté le: 19-oct-2018].
- [11] J. J. Friel, *X-ray and image analysis in electron microscopy*, Second Edi. Princeton, NJ 08542, 2003.
- [12] J. Ruste, « Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation », Techniques ingénieur, 2009.
- [13] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon, et J. H. Perepezko, « DTA and Heat-flux DSC measurements of Alloy Melting and Freezing », in *Methods for Phase Diagram Determination*, Elsevier, 2007, p. 151-221.
- [14] J.-C. Zhao, *Methods for Phase Diagram Determination*. Elsevier, 2007.
- [15] L. Rycerz, « Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 113, n° 1, p. 231-238, juill. 2013.

- [16] D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, G. Bernstein, et E. D. West, « Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (Alpha-Al₂O₃) From 10 to 2250 K », *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, vol. 87, n° 2, p. 159, mars 1982.
- [17] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, et H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [18] « FactSage ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.factsage.com/> [Consulté le: 10-août-2019].
- [19] S. Cui et I.-H. Jung, « Thermodynamic modeling of the Cu-Fe-Cr and Cu-Fe-Mn systems », *Calphad*, vol. 56, no January, p. 241-259, mars 2017
- [20] K. Shubhank et Y.-B. Kang, « Critical evaluation and thermodynamic optimization of Fe-Cu, Cu-C, Fe-C binary systems and Fe-Cu-C ternary system », *Calphad*, vol. 45, p. 127-137, juin 2014.
- [21] D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, et S. A. Degterov, « Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-Fe-O system », *Calphad*, vol. 41, p. 160-179, juin 2013.
- [22] S. Degterov et A. D. Pelton, « Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CrO-Cr₂O₃, CrO-Cr₂O₃-Al₂O₃, and CrO-Cr₂O₃-CaO systems », *J. Phase Equilibria*, vol. 17, no 6, p. 476-487, déc. 1996.
- [23] S. A. Degterov, A. D. Pelton, E. Jak, et P. C. Hayes, « Experimental study of phase equilibria and thermodynamic optimization of the Fe-Zn-O system », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 32, n° 4, p. 643-657, août 2001.

Chap. III : Le système Cu-Fe-O

Préambule

Au cours de cette étude des systèmes présentant la phase delafossite, nous nous sommes intéressés tout d'abord au système Cu-Fe-O. Comme il a été présenté précédemment, le nom delafossite est celui donné au composé CuFeO_2 qui postérieurement est devenu la structure type de nombreux autres composés, cas similaire à MgAl_2O_4 pour la famille structurale de type spinelle. Parmi les nombreux systèmes présentant un composé de structure type delafossite, notamment ceux à base de cuivre, le système Cu-Fe-O est le plus connu et l'un des mieux décrits thermodynamiquement.

Deux travaux récents (Shishin *et al.* [1] et Khvan *et al.* [2]) ont développé des modèles thermodynamiques selon la méthode Calphad pour ce système. Dans le Chapitre I, nous avons mis en évidence que ce système n'est pas entièrement décrit expérimentalement et que la plupart des études ont été focalisées sur la partie riche en fer du diagramme, i.e. sur la phase spinelle ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuFe}_2\text{O}_4$). Plusieurs points restent à éclaircir, tels que : i) les températures de formation et de décomposition de la phase delafossite, ii) la composition et la température du point eutectique et iii) si cette phase peut accepter ou non une déviation de sa stœchiométrie cationique comme certains indices le suggèrent.

Ce Chapitre III est donc consacré à compléter la description expérimentale de ce système Cu-Fe-O surtout dans les parties médianes et riches en cuivre, pour i) lever les incertitudes mises en évidence précédemment, puis sur la base de ces nouveaux résultats pour ii) revisiter la description thermodynamique de ce système, en partant du modèle proposé par Shishin *et al.* [1] et ainsi élargir la description de la phase delafossite.

[1] D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, et S. A. Deckerov, « Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-Fe-O system », *Calphad*, vol. 41, p. 160-179, juin 2013.

[2] A. V. Khvan, O. B. Fabrichnaya, G. Savinykh, R. Adam, et H. J. Seifert, « Thermodynamic Assessment of the Cu-Fe-O System », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 32, no 6, p. 498-511, déc. 2011.

Sommaire

A. Etude expérimentale du système Cu-Fe-O	127
A.1 Analyse des équilibres de phases par DRX-HT et ATD/ATG	127
A.1.1 Analyse systématique par DRX in situ haute température	127
A.1.2 Analyse par ATD	132
A.1.3 Couplage entre DRX-HT et ATD	134
A.1.4 Conclusion.....	137
A.2 Température et composition du point eutectique	137
A.2.1 Analyse des possibles interactions entre l'échantillon et le creuset ..	137
A.2.2 Caractérisation de l'eutectique par la méthode de la trempe	138
A.2.3 Caractérisation de l'eutectique par la méthode du triangle de Tammann	140
A.2.4 Conclusion.....	143
A.3 Exploration de la possible non stœchiométrie de CuFeO₂.....	144
A.3.1 Analyse DRX-HT de CuFeO ₂ avec ajouts dosés de cuivre.....	144
A.3.2 Analyse d'un couple de diffusion par microsonde électronique de	
Castaing et spectroscopie Raman	148
A.3.3 Conclusion.....	151
B. Modélisation thermodynamique du système Cu-Fe-O	152
B.1 Description de la phase liquide	152
B.1.1 Système Cu-Fe.....	153
B.1.2 Système Cu-O.....	154
B.1.3 Système Fe-O	157
B.2 Description de la phase spinelle	159
B.3 Phase delafossite non-stoechiométrique.....	161
B.4 Description complète du modèle Cu-Fe-O :	169
Conclusion du chapitre.....	171
Références bibliographiques	172

A. Etude expérimentale du système Cu-Fe-O

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour le système Cu-Fe-O sont présentés dans la première partie de ce chapitre. La majeure partie de ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Inorganic Chemistry* [1].

A.1 Analyse des équilibres de phases par DRX-HT et ATD/ATG

La première partie de ce chapitre est focalisée sur la validation des frontières entre les phases dans le diagramme Cu-Fe-O. Pour cela, deux axes expérimentaux ont été utilisés en parallèle sur toute une gamme de composition correspondant aux échantillons $x(\text{Fe}) = 0,00, 0,25, 0,40, 0,50, 0,61, 0,75$ et $1,00$ (voir **Tableau II-1**). D'un côté, nous avons étudié les réactions solides entre CuO (ténorite, structure monoclinique, groupe d'espace C2/c) et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite, structure rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}c$) par DRX in situ à haute température (DRX-HT) en suivant la formation, la décomposition et l'évolution de la métrique de la maille de chaque phase en présence. D'un autre côté, une étude systématique par analyses thermiques ATD/ATG a été réalisée pour les mêmes mélanges.

A.1.1 Analyse systématique par DRX in situ haute température

L'analyse globale des échantillons a tout d'abord été menée avec des incréments de température de 50 °C, dans un domaine de température allant de 50 jusqu'à 1100 °C sous air. A chaque température et pour chacune des compositions, un affinement structural par la méthode de Rietveld et une quantification des phases ont été réalisés.

Oxydes simples : CuO ($x(\text{Fe}) = 0,00$) et Fe_2O_3 ($x(\text{Fe}) = 1,00$)

A titre d'exemple, les diffractogrammes DRX-HT pour $x(\text{Fe}) = 0,00$ sont indiqués à la **Fig. III-1a** pour $T = 50^\circ\text{C}$ et $400 \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$. L'évolution de la quantité de chaque phase cristalline exprimée en pourcentage molaire est tracée dans la **Fig. III-1b**.

Pour cet échantillon $x(\text{Fe}) = 0,00$ (CuO pur), une modification de l'élargissement des pics de Bragg de la ténorite est visible à partir de 600 °C. La diminution de la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale des pics de diffraction s'explique par l'augmentation de la taille moyenne apparente des cristallites de 45 à plus de 100 nm estimée par la loi de Scherrer [2].

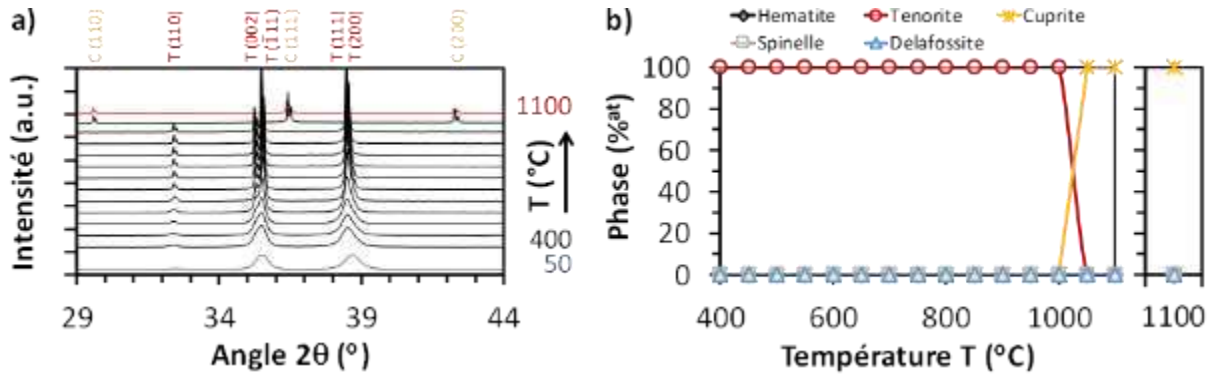
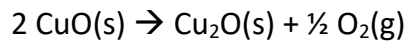


Fig. III-1 : a) Diffractogrammes des rayons X pour l'échantillon $x(\text{Fe}) = 0,00$ dans le domaine de température compris entre 50 et 1100 °C. b) Quantification des phases par la méthode Rietveld.

Entre 1000 et 1050°C, les pics caractéristiques de la tenorite (CuO) disparaissent totalement au profit de la phase cuprite (Cu₂O). La réduction complète de la tenorite en cuprite décrite par l'Eq. III -1 se produit donc entre 1000 et 1050 °C, ce qui est cohérent avec les données de la littérature qui placent généralement cette transition sous air à environ 1031 °C [3].



Eq. III -1

La phase monoclinique CuO étant stable de 50 à 1000°C, il est possible de déterminer ses caractéristiques structurales (V, a, b, c et β) sur cette large plage de température (Fig. III -2).

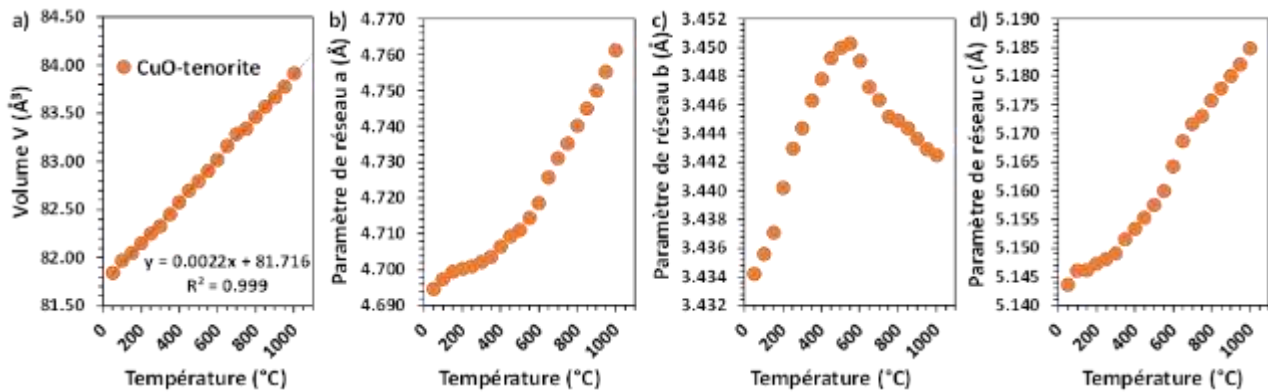


Fig. III -2 : a) Evolution du volume de la maille (Å³) de la phase tenorite en fonction de la température, b) paramètre a, c) paramètre b, d) paramètre c.

Tsubota et Kitagawa [4] ont discuté de l'importance de bien optimiser le décalage de l'échantillon face à la source des rayons X et le détecteur, et dans la méthode Rietveld cette variation est décrite par le paramètre « zéro shift » qui est aussi optimisé dans le processus d'affinement. L'alignement du diffractomètre à température ambiante permet de partir d'un « zéro shift » proche de zéro. Comme la position de l'échantillon évolue lors de la montée en température du fait de la dilatation thermique du porte objet (creuset et support en alumine), il est nécessaire d'ajuster ce paramètre pour chaque température de mesure. Cette variable d'affinement qui est directement liée au coefficient de dilatation de l'alumine, est donc ajustée et vérifiée pour chaque affinement.

Une fois corrigée de cet artefact, l'augmentation linéaire du volume permet de déduire un coefficient de dilatation thermique volumique positif $\alpha_V = 1/V (dV/dT)$ de $26,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. En regardant les variations de chacun des paramètres de maille, cette variation apparait anisotrope avec des coefficients de dilatation thermique linéaires $\alpha_L = 1/L (dL/dT)$ positifs pour les paramètres a et c sur toute la gamme de température, et un α_L positif jusqu'à 600°C puis négatif au-delà pour le paramètre b . Ce coefficient de dilatation thermique négatif (NTE pour *Negatif Thermal Expansion*) est assez rare dans ce type d'oxydes pour être souligné ici. Il est cohérent avec les mesures réalisées par Sayed *et al.*[5].

Pour l'échantillon $x(\text{Fe}) = 1,00$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur), un coefficient de dilatation thermique volumique $\alpha_V = 1/V$ de $42,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ est mesuré et cette phase reste stable dans toute la plage de température. Les caractéristiques structurales (V , a , et c) sur cette large plage de température pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont montrées à la **Fig. III -3**.

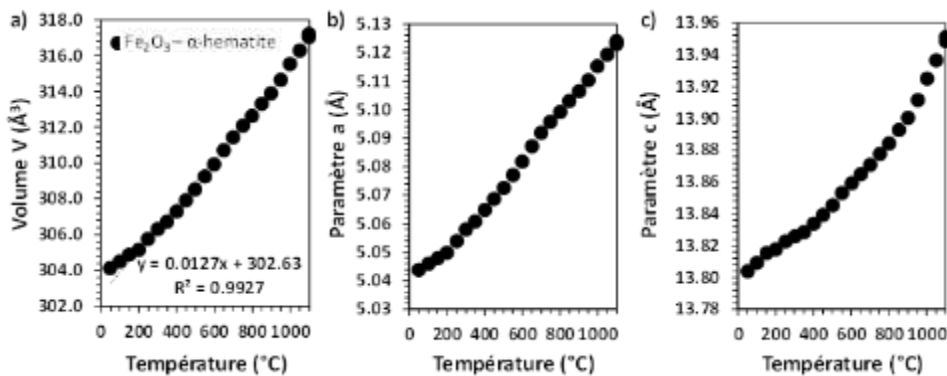


Fig. III -3 : a) Evolution du volume de la maille (Å^3) de la phase α -hematite en fonction de la température, b) paramètre a , c) paramètre c .

Dans ces 2 cas, la quantification des phases en présence n'a pas d'intérêt vu que les phases sont pures quelles que soient les températures de mesure.

Compositions mixtes : $x(\text{Fe}) = 0,25, 0,40, 0,50, 0,61$ et $0,75$

Cette analyse systématique par la méthode Rietveld a été réalisée sur cinq mélanges, dont $x(\text{Fe}) = 0,25, 0,40, 0,50, 0,61$ et $0,75$. La quantification des phases en présence présente un grand intérêt pour suivre la transformation des précurseurs CuO et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La **Fig. III -4** montre les diffractogrammes DRX-HT de ces mélanges et l'évolution de la quantité (en moles pour cent) de chacune des phases cristallines en fonction de la température.

Pour tous ces échantillons, les précurseurs oxyde CuO et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont les seules phases constatées jusqu'à 800°C . Bien que n'étant pas les phases stables à ces températures, les faibles températures et les cinétiques relativement lentes n'engendrent pas une diffusion suffisante pour modifier ces structures.

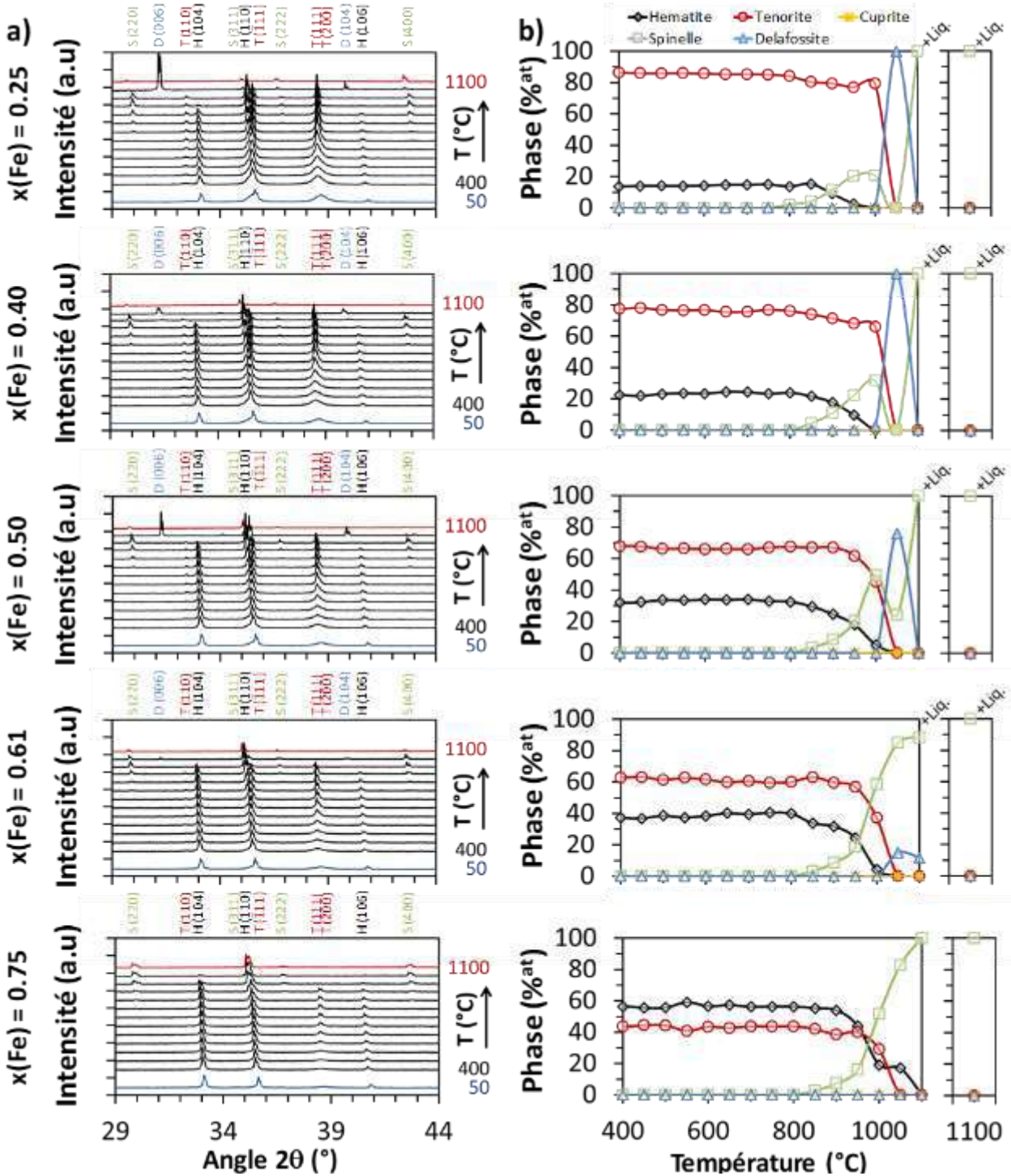
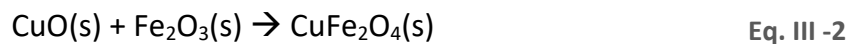


Fig. III -4 : a) Diffractogrammes des Rayons X pour les échantillons $x(\text{Fe}) = 0,25, 0,40, 0,50, 0,61$ et $0,75$ dans le domaine de température entre 50 et 1100 °C. b) Quantification des phases par la méthode Rietveld.

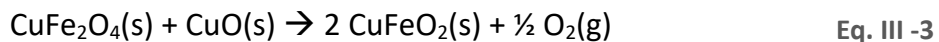
De 850 °C à 1000 °C, les précurseurs réagissent et tendent à former une phase spinelle (symboles du carré vert sur la Fig. III -4), conformément à l'Eq. III -2 :



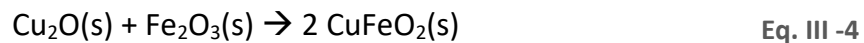
L'augmentation de la quantité de la phase spinelle est progressive entre 850 et 1000 °C, et sa formation résulte d'une diffusion de plus en plus activée thermiquement. Quelle que soit la

composition, la phase cuprospinel stœchiométrique CuFe_2O_4 est formée conformément au diagramme de phases. Cela se vérifie à haute température par un paramètre de maille de la phase spinelle constant quelle que soit la teneur en cuivre : $a = 8,499(2) \text{ \AA}$ à $950 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les échantillons $x(\text{Fe}) = 0,25, 0,40, 0,50$ et $0,61$.

La phase delafossite CuFeO_2 se forme entre 1000 et $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ pour $0,25 \leq x(\text{Fe}) \leq 0,61$. La réaction proposée est ici la réduction concomitante des cations Cu^{2+} présents dans les phases cuprite et spinelle, conformément à l'**Eq. III -3**. Cette réaction est confirmée par la diminution significative de la quantité de phases spinelle et cuprite à $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, comme observé par exemple pour la composition $x(\text{Fe}) = 0,40$.



Comme le processus de diffusion est très actif à cette température, la formation de la phase delafossite pourrait également être due à la réduction simultanée du Cu^{2+} de CuO en Cu^+ de Cu_2O (**Eq. III -1**) et à sa diffusion simultanée au sein de Fe_2O_3 selon l'**Eq. III -4**.



Comme aucune trace de Cu_2O n'a été détectée par DRX-HT dans l'ensemble de la série d'échantillons (sauf bien entendu pour $x(\text{Fe}) = 0,00$). On peut en déduire que le schéma réactionnel conduisant à la formation de delafossite est plutôt la formation d'une phase de type spinelle qui se décompose (**Eq. III -2 + Eq. III -3**) que la formation d'une phase cuprite qui se transforme (**Eq. III -1 + Eq. III -4**).

Enfin, à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, il est important de noter que la phase delafossite se décompose complètement. A cette température, dans les échantillons $x(\text{Fe}) = 0,25; 0,40; 0,50$ et $0,61$, la présence d'une phase liquide a été observée avec une phase spinelle, comme indiqué sur la **Fig. III -4**. Même si la DRX-HT ne peut pas prouver ou quantifier la présence de cette phase liquide, des mises en évidences indirectes peuvent être identifiées comme, par exemple, le décalage de la ligne de base des diffractogrammes, ainsi que l'observation visuelle du creuset après refroidissement. On peut noter que lorsque la phase liquide se forme, la composition globale de la phase solide se trouve affectée. Cette quantité n'étant pas quantifiable avec l'affinement Rietveld, cela n'a pas été pris en compte mais simplement indiqué à la **Fig. III -4**.

Diagramme de phases

En raison des limitations cinétiques dans les réactions à l'état solide lors de ces caractérisations, comme par exemple pour la formation de la phase spinelle qui se produit uniquement entre 800 et 850 °C pour toutes les compositions d'échantillons, la quantité de chaque phase évaluée par DRX-HT ne reflète pas véritablement l'équilibre thermodynamique. Toutefois, ces données sont très utiles pour identifier et valider les températures de transition entre les phases, en particulier l'apparition (en dessous de 1050 °C) et la disparition (au-dessus de 1050 °C) de la phase delafossite. Ces transitions entre les phases sont compilées dans la **Fig. III -5** avec en comparaison le diagramme de phases calculé en utilisant le modèle thermodynamique de Shishin *et al.* [6].

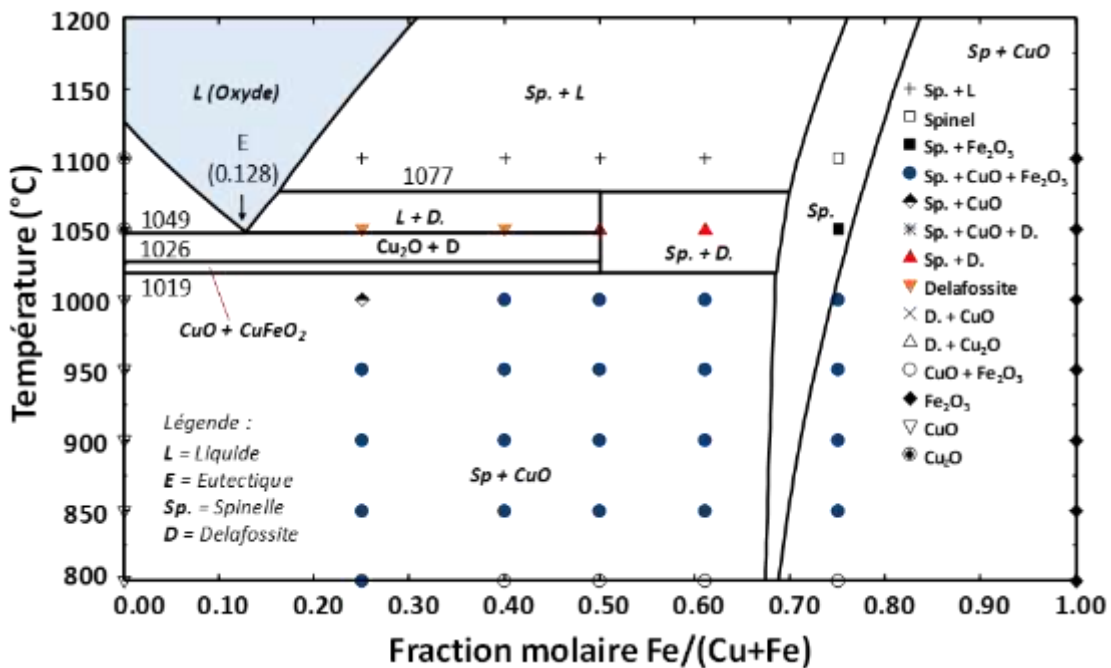


Fig. III -5 : Les transitions entre les phases pour les différentes compositions sont comparées avec le diagramme de phases proposé par Shishin *et al.* [6].

A.1.2 Analyse par ATD

Afin de mieux préciser les températures de transition entre les phases, des analyses ATD et ATG ont été utilisées de manière systématique sur ce système. Les courbes ATD des échantillons $x(\text{Fe}) = 0,00, 0,25, 0,40, 0,50, 0,60, 0,75$ et $1,00$ sont présentées à la **Fig. III -6**. Ces analyses ont été faites sous air, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5 K/min et avec un palier de 30 min à 1100 °C. La température de formation de la phase delafossite est représentée par le symbole (*) dans la **Fig. III -6**. Sa valeur varie entre 1029 °C pour $x(\text{Fe}) = 0,25$ jusqu'à 1031 °C pour $x(\text{Fe}) = 0,60$, mais cette valeur reste discutable en raison que la transition Cu^{2+} à Cu^{1+} qui se produit quasiment à la même température que celle de la formation de la delafossite. Ces résultats confirment que, dans ces conditions, ce

système n'est pas en équilibre thermodynamique comme déjà évoqué dans l'analyse des DRX-HT. Avec CuO et Fe₂O₃ comme oxydes de départ, les diffusions/réactions sont lentes à T < 800 °C et il faudrait des jours, mêmes des semaines pour atteindre l'équilibre.

Pour l'échantillon x(Fe) = 0,00 (CuO pur), la réduction de Cu²⁺ en Cu¹⁺ représentée par l'Eq. III -1 se produit à 1035 °C lors du chauffage et se retransforme à 1027 °C au refroidissement (trait (a)). Cette transformation n'est visible que pour cet échantillon. Cela correspond aux DRX-HT où seul le Cu₂O était visible (x(Fe) = 0,00).

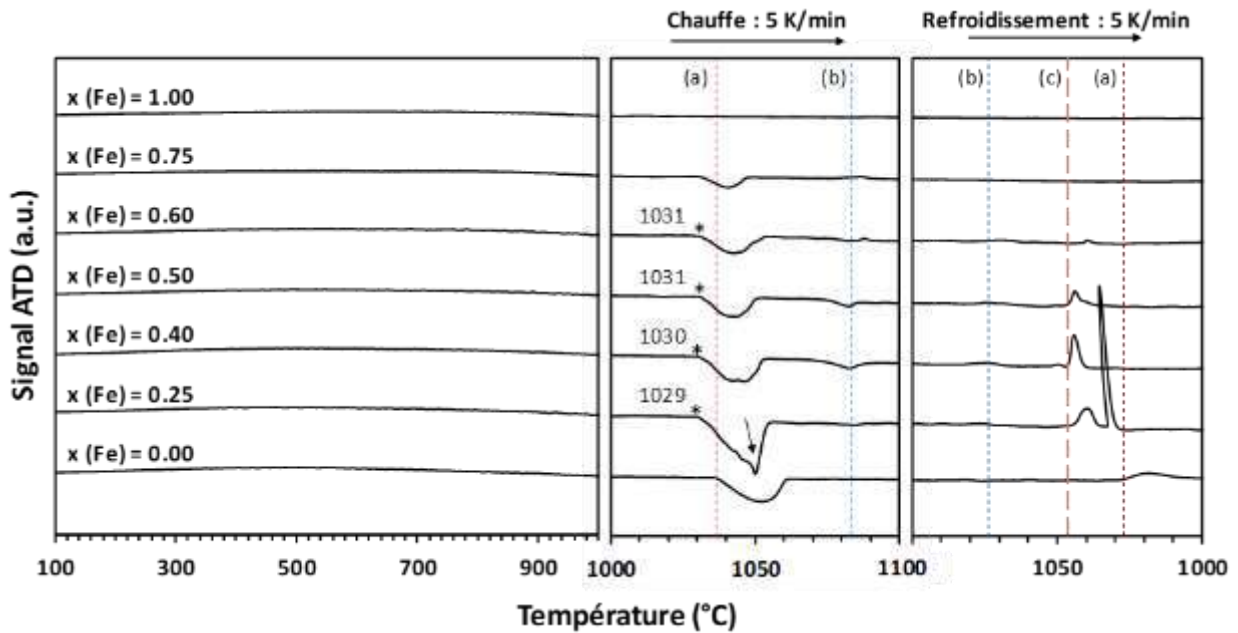


Fig. III -6 : Analyse ATD des différents échantillons x(Fe) = 0,00, 0,25, 0,40, 0,50, 0,60, 0,75 et 1,00 (sous flux d'air). La transformation CuO ↔ Cu₂O est indiquée par le trait (a), la formation de la phase delafossite par (*), le trait (b) est utilisé pour identifier la fusion et la solidification du péritectique et finalement le trait (c) pour la solidification de l'eutectique. La flèche sur l'échantillon x(Fe) = 0,25 est utilisée pour identifier le pic de fusion à une température d'environ 1050 °C.

Au refroidissement, l'échantillon x(Fe) = 0,25 montre un problème de nucléation et solidification du liquide (voir Fig. III -6), formant deux pics caractéristiques en raison d'une différence de cinétique de croissance des phases. Le trait (b) dans la Fig. III -6 est utilisé pour la température de décomposition de la phase delafossite à le chauffage (environ 1083 °C) et sa croissance au refroidissement (environ 1075 °C), qui est le point péritectique de ce système. Finalement (c) correspond à la solidification de l'eutectique, ici constaté à 1048 °C sous ces conditions. Aucun signal ATD n'est détecté lors de la formation de la phase spinelle pour T < 1000 °C, peut-être du fait d'une transition très lente.

A.1.3 Couplage entre DRX-HT et ATD

Il faut souligner que pour les températures comprises entre 1020 et 1050 °C, les premières analyses DRX-HT et ATD nous montrent que plusieurs transitions de phases peuvent se produire :

- i) la formation de la phase delafossite par l'Eq. III -3,
- ii) la réduction de la ténorite en cuprite décrite par l'Eq. III -1
- iii) la fusion d'une partie de l'échantillon par la présence d'un point eutectique.

Avec un pas de mesure de 50°C (cf. conditions utilisées pour les premières analyses DRX-HT, voir condition i) au paragraphe **B.1.1**), il n'est pas possible de bien identifier toutes ces transformations. Une seconde série de mesures DRX-HT a donc été réalisée pour quelques mélanges ($x(\text{Fe}) = 0,25, 0,50$ et $0,61$) avec des paliers de température de 5 °C compris entre 975 et 1045 °C (voir condition ii) au paragraphe **B.1.1**). Les résultats sont montrés à la **Fig. III -7**.

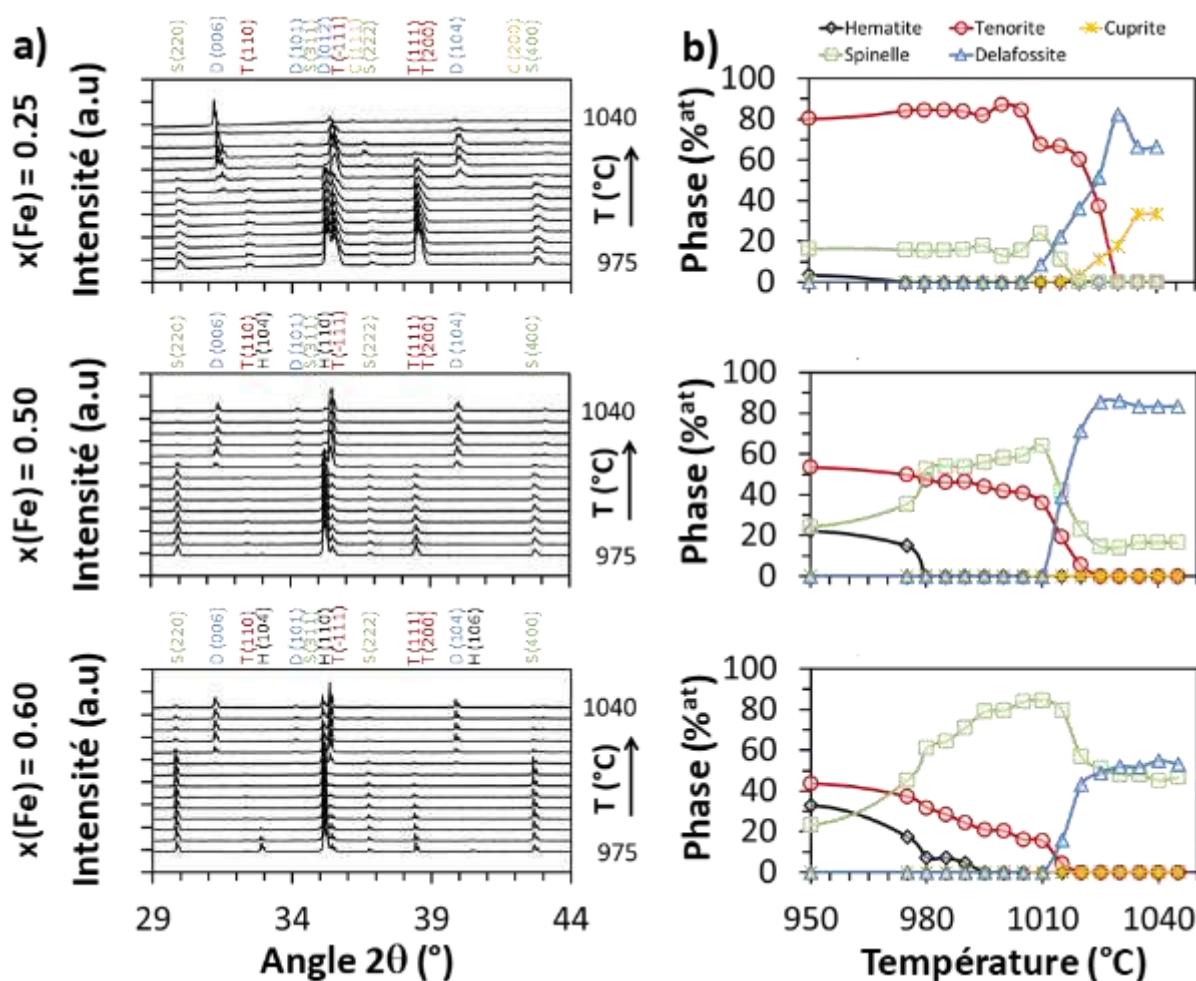


Fig. III -7 : a) Diffractogrammes des Rayons X pour les échantillons $x(\text{Fe}) = 0,25, 0,40$ et $0,60$ dans le domaine de température entre 975° et 1045 °C. b) Quantification des phases par la méthode Rietveld.

Selon les informations fournies par les mesures DRX-HT, la phase delafossite est formée entre 1010-1015 °C, en bon accord avec la température de 1015(2) °C publiée par Yamaguchi [7]. Cette température correspond à celle du four, mesurée par le thermocouple situé au-dessous du porte échantillon. En raison de l'écart de température qu'il peut y avoir entre l'échantillon et la mesure, mais aussi à cause des fluctuations dues à la régulation thermique, nous considérons toutefois que cette température n'est précise qu'à ± 10 °C.

La diminution du pas de mesure associée à une augmentation du temps de comptage permet de diminuer sensiblement la vitesse moyenne de montée en température de 1,7 °C/min (50°C toutes les 29 min) à 0,1 °C/min (5 °C toutes les 43 min). Cette diminution permet de se rapprocher des conditions d'équilibre. Cela permet de mettre notamment en évidence pour la première fois par DRX-HT la transformation de CuO en Cu₂O (**Eq. III -1**) aux alentours de 1025-1030 °C sur l'échantillon $x(\text{Fe}) = 0,25$. Aux incertitudes de mesure près, cette température de transition est compatible avec la valeur de 1035 °C obtenue au chauffage et 1027 °C obtenue au refroidissement par les mesures ATD pour ce même échantillon (**Fig. III -6**).

Pour l'échantillon $x(\text{Fe}) = 0,50$, entre 1020-1045 °C, la phase delafossite n'est pas la seule phase présente : environ 15 mol% de phase spinelle sont présent. Cette valeur qui est obtenue par modélisation des intensités diffractées est très sensible aux facteurs correctifs utilisés. En prenant d'autres corrections I/I_c reportées dans différentes autres fiches ICCD-PDF références ($2,09 < I/I_c < 4,00$), la teneur en phase delafossite peut atteindre 91 mol%. Dans tous les cas, et en faisant l'hypothèse que les phases delafossite et spinelle sont stœchiométriques (CuFeO₂ et CuFe₂O₄), un écart existe entre la composition de départ ($x(\text{Fe}) = 0,50$) et celle obtenue à haute température ($0,52 < x(\text{Fe}) < 0,54$). Plusieurs hypothèses sont listées ci-après pour expliquer l'origine de cette phase spinelle résiduelle riche en fer, qui en tout état de cause, est réelle :

- i) Présence d'une phase delafossite non-stœchiométrique présentant un excès de cuivre selon Cu_{1+y}FeO₂.
- ii) Équilibre entre CuFeO₂ et Cu_{0,5}Fe_{2,5}O₄ appelée également CuFe₅O₈ dans la littérature, qui est une phase spinelle à base de Cu¹⁺.
- iii) Réaction entre le cuivre et le creuset en alumine pouvant former des phases de type CuAlO₂ ou CuAl₂O₄. Ces phases peuvent exister sans toutefois être détectées par la diffraction des rayons X car existant en très faible quantité et uniquement localisées aux interfaces entre la poudre et le creuset.

Pour l'instant nous ne sommes pas en mesure de trancher entre ces différentes hypothèses pour expliquer la présence de la phase spinelle dans la composition $x(\text{Fe}) = 0,50$.

Afin de mieux comprendre la nature et la stabilité de la phase delafossite, une expérience complémentaire d'ATG/ATD a été réalisée entre la température ambiante et 1100 °C, à l'air,

avec une vitesse de chauffage de 5 K/min pour le composé CuFeO_2 pur ($x(\text{Fe}) = 0,50\text{D}$), montré à la Fig. III -8 :

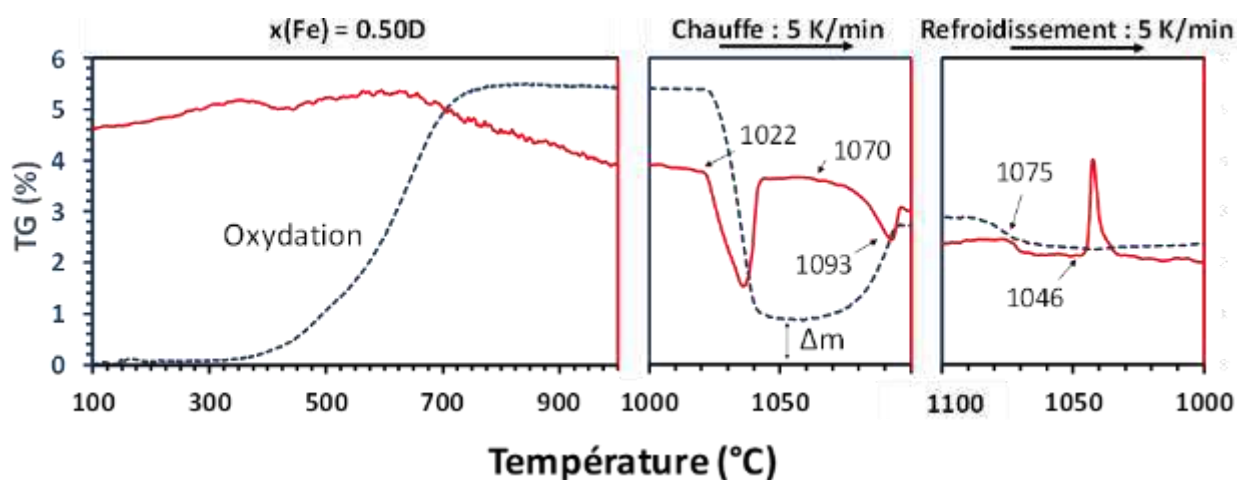
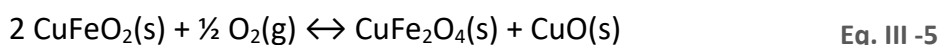


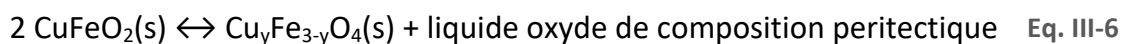
Fig. III -8 : Analyse ATD (ligne rouge) et ATG (ligne pointillée bleue) de la phase CuFeO_2 sous flux d'air entre la température ambiante et 1100 °C.

Cette phase delafossite commence à s'oxyder en phase spinelle et CuO selon l'Eq. III -5 à partir de 350-400 °C :



Ensuite, la phase spinelle se retransforme en delafossite par l'Eq. III -3. A l'aide de ces mesures, nous déduisons trois informations :

- i) **Validation de la température de formation de la phase delafossite** : une température de 1022(2) °C est mesurée pour une poudre de CuFeO_2 . Cette température est en bon accord avec la valeur de 1010(10) °C mesurée au diffractomètre pour $x(\text{Fe}) = 0,50$ préparé à partir des précurseurs CuO & Fe_2O_3 .
- ii) **Décomposition de la phase delafossite** : une température de 1070(2) °C est mesurée pour le début de la décomposition de cette phase selon l'Eq. III-6 avec un gain de masse d'environ 1,8% à 1093 °C. Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures de [7].



- iii) **Validation de la non stœchiométrie en oxygène** : nous pouvons aussi noter un gain de masse résiduelle (Δm) de 0.70 % massique après la réaction (Eq. III -3), confirmant que cette phase présente une non stœchiométrie en oxygène de $\delta = + 0,066$ (dont $\text{CuFeO}_{2+\delta}$, voir la discussion préliminaire au Chapitre I). Cette hypothèse est corroborée par le paramètre de maille plus important observé à haute température ($a = 3,035 \text{ \AA}$ à 50 °C et $a = 3,074 \text{ \AA}$ à 1050 °C), ce qui permet une insertion plus facile des anions oxygène dans les plans de cuivre de la structure (voir Fig. I -3).

A.1.4 Conclusion

En résumé, les analyses DRX-HT associées à l'ATD/ATG nous ont permis de déterminer la température de formation de la phase delafossite à 1022(2) °C et sa décomposition à 1070(2) °C ou 1075(2) °C pour sa solidification. Ces données sont tout à fait cohérentes avec le modèle thermodynamique proposé par Shishin *et al.* [6] qui indique un domaine de stabilité entre 1019° et 1077 °C.

A.2 Température et composition du point eutectique

Cette étude a été menée pour évaluer rigoureusement la température et la composition du point eutectique (point E sur le diagramme présenté à la **Fig. III -5**), dont les coordonnées sont très importantes pour la forme générale du diagramme de phases et l'établissement des paramètres du modèle thermodynamique de la phase liquide. Pour cela, deux méthodes ont été mises en œuvre (trempe d'un échantillon, traitement de données ATD par la méthode de Tammann). Au préalable, l'interaction entre l'échantillon et son contenant, susceptible de perturber ces analyses, a été évaluée.

A.2.1 Analyse des possibles interactions entre l'échantillon et le creuset

L'oxyde de cuivre fondu peut interagir avec l'alumine Al_2O_3 et former les composés delafossite $CuAlO_2$ et la phase spinelle $CuAl_2O_4$ [8]. Ainsi, des travaux récents ont montré que $CuAlO_2$ est stable en dessous de 1238 °C sous air [9] et que CuO_x peut solubiliser 0,11 %massique d' Al_2O_3 à 1150 °C [10]. Diemer *et al.* [11] ont également montré qu'une mouillabilité assez importante existait entre un échantillon fondu de CuO_x et un creuset d'alumine. Par conséquent, comme nos travaux ont été réalisés dans des creusets en alumine, il a semblé important de s'assurer que la formation de ces phases est limitée et n'amène pas de modification significative du ratio de composition $x = Fe/(Cu+Fe)$.

Dans notre étude, des analyses ont été faites sur l'échantillon $x(Fe) = 0,128D$ ainsi que sur les bords du creuset après analyses ATD/ATG pour vérifier ces interactions. Comme dans le cas de Diemer *et al.* [11], une mouillabilité importante de CuO_x sur les bords du creuset a été observée (voir **Fig. III -9a**).

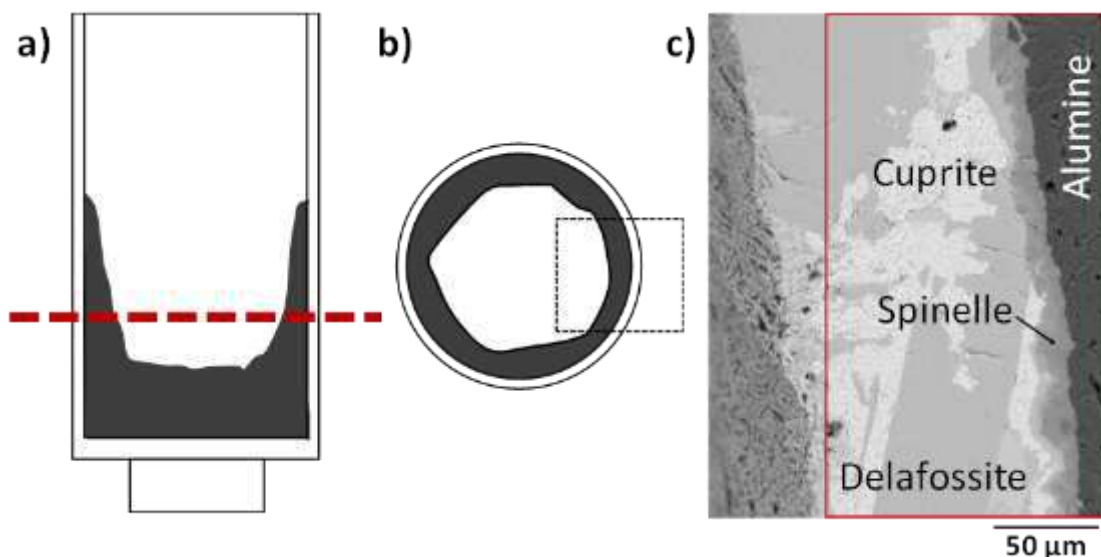


Fig. III -9 : a) Creuset + échantillon $x(\text{Fe}) = 0,128\text{D}$ après ATD/ATG, b) Coupe transversale de l'échantillon, c) Image MEB (mode BSE) de l'interface échantillon/creuset.

Dans notre cas cependant, aucune pénétration de la phase liquide dans les porosités du creuset n'est observée. Une couche protectrice de phase spinelle d'environ $10\ \mu\text{m}$ est formée (**Fig. III -9c**) et les interactions Cu-Al sont limitées à ces premiers micromètres.

En conclusion, nous estimons que, dans les conditions (température et durée) appliquées pour nos analyses expérimentales, les interactions entre les poudres analysées et le creuset sont négligeables et n'influent pas de manière quantitative sur la composition totale moyenne.

A.2.2 Caractérisation de l'eutectique par la méthode de la trempe

Une trempe a tout d'abord été testée pour figer une composition proche de l'eutectique proposé par Shishin *et al.* [6] ($x(\text{Fe}) \approx 0,128$ sous air). Dans cet essai, un mélange $x(\text{Fe}) = 0,25\text{D}$ a été réalisé à partir de Cu_2O et de CuFeO_2 , c'est-à-dire à partir des phases stables à haute température qui réagissent pour former le liquide. Ce mélange a été ensuite chauffé à $1045(10)\ \text{°C}$ sous air pendant 30 minutes dans un four à moufle, puis trempé dans de l'eau à température ambiante. L'objectif étant ici de figer la phase liquide afin d'en relever sa composition par analyse post-trempe à température ambiante.

Cette température de $1045\ \text{°C}$ a été choisie car cette composition présentait de forts indices de fusion après analyses dans le diffractomètre à cette même température. Comme il y a une mouillabilité assez importante entre l'échantillon fondu et le creuset [11], et comme la poudre arase les bords du creuset, le liquide a débordé du creuset (voir **Fig. III -10**). Ce bord de creuset recouvert d'une petite quantité de phase qui ne peut être que la phase liquide solidifiée lors de la trempe, a été analysé par MEB et par microsonde électronique de

Castaing. Le milieu du creuset, c'est-à-dire la partie de l'échantillon n'ayant pas été majoritairement transformé en phase liquide a également été analysé pour comparaison.

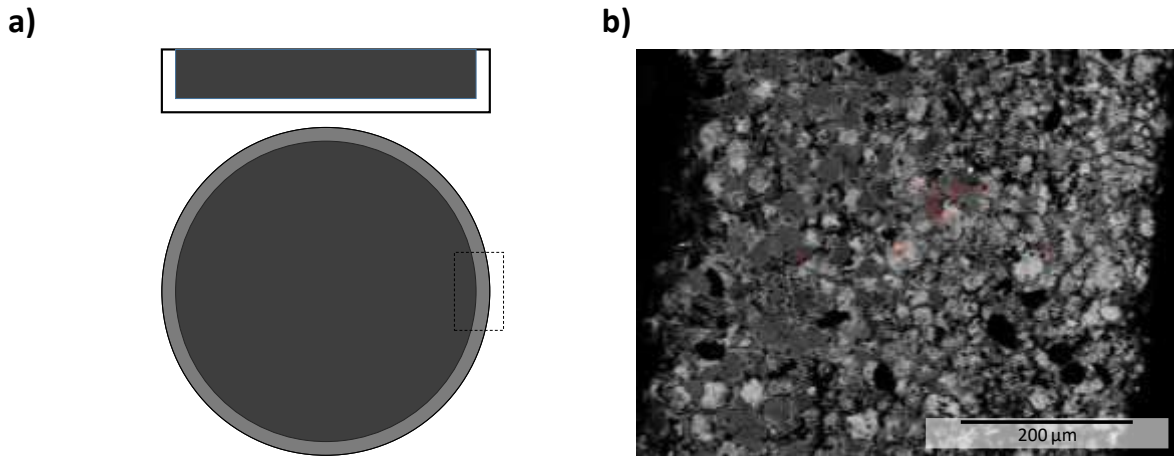


Fig. III -10 : a) Schéma du creuset + la poudre $x(\text{Fe}) = 0,25\text{D}$ avec le liquide qui a débordé. b) Microstructure de ce liquide sur le bord du creuset.

Les **Fig. III -11a** et **Fig. III -11b** montrent des images MEB obtenues par électrons rétrodiffusés pour une région située sur le bord du creuset. Trois régions différenciées par des changements de niveaux de gris sont repérables. Ces régions peuvent correspondre aux phases Cu_2O , CuO et delafossite. Par analyse EPMA, ces trois régions présentent un bouclage d'environ 96,0 %massique. Le point 1 à une composition de $x(\text{Fe}) = 0,48$ et présente le niveau de gris le plus foncé. Le point 2 a une composition équivalente à $x(\text{Fe}) = 0,00$ et correspond au composé Cu_2O .

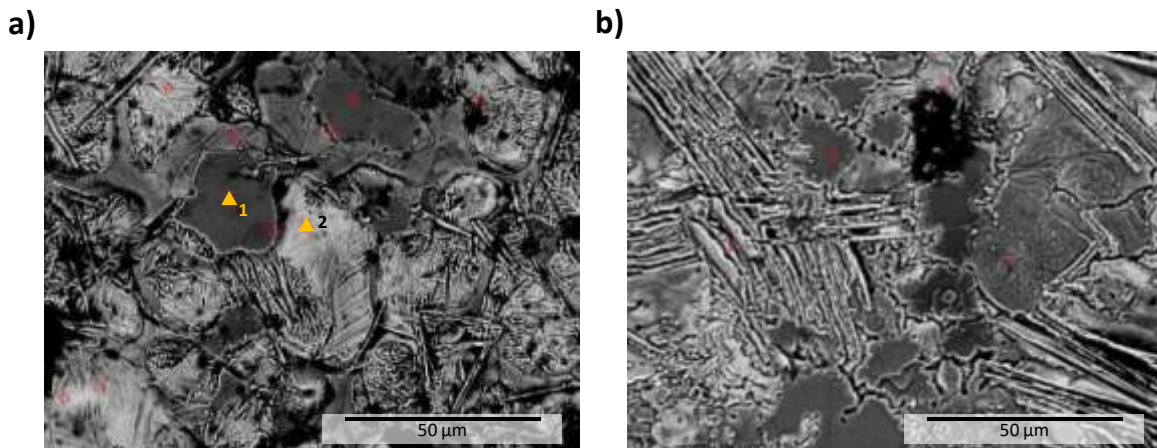


Fig. III -11 : a) Zoom sur la borde du creuset avec deux analyses microsonde et d) microstructure du fond du creuset.

Au final, les compositions obtenues ne correspondent qu'aux composés définis ce qui démontre que la trempe ne nous a pas permis d'obtenir des régions analysables de composition eutectique en raison de la de cinétique de croissance des phases . Par conséquent, une autre méthode utilisant le triangle de Tammann [12] a dû être utilisée.

A.2.3 Caractérisation de l'eutectique par la méthode du triangle de Tammann

Des échantillons riches en cuivre ont été préparés dans la région comprise entre $x(\text{Fe}) = 0,03$ et $0,25$ pour valider la température de l'eutectique, sa composition et la formation des phases Cu_2O et CuFeO_2 . Les poudres de départ sont des mélanges de delafossite et de cuprite (les phases stables à haute température). Comme pour les expériences précédentes, ce choix a pour objectif de réduire les influences cinétiques sur les réactions.

Une vitesse de chauffage de 5 K/min a été imposée jusqu'à 950 °C, puis une vitesse de 1 K/min entre 950 et 1100 °C pour s'affranchir des limitations cinétiques (les transitions de phases sont très proches (voir résultats du paragraphe **A.1.3**) et indiscernables dans la **Fig. III -6**, i.e. $x(\text{Fe}) = 0,25$). Au refroidissement, la vitesse utilisée est de 10 K/min. Le temps de palier à 1100 °C est de 30 minutes pour s'assurer d'une bonne homogénéisation de l'échantillon. Les analyses ATD et ATG ont été réalisées pour les compositions $x = 0,03\text{D}$, $0,07\text{D}$, $0,128\text{D}$, $0,145\text{D}$, $0,16\text{D}$ et $0,25\text{D}$ et les courbes correspondantes sont montrées à la **Fig. III -12**.

Comme nous partons d'un mélange de delafossite et de cuprite, il se produit une décomposition de ces deux phases sous air à partir de 400 °C (non montrée dans la **Fig. III -12a**) formant les phases stables dans ce domaine (CuO et spinelle), avec une incorporation d'oxygène. De ce fait, les masses à 1000 °C sont entre + 8% et + 10 % par rapport à la masse de poudres introduite.

Grace à une vitesse de chauffage plus lente dans la zone d'intérêt que lors de la précédente analyse thermique montrée à la **Fig. III -6**, il est désormais possible de distinguer trois pics endothermiques lors de la montée en température entre 1020° et 1060 °C.

Le premier pic ATD, associé à une faible perte de masse dans l'ATG, correspond à la réaction de formation de la phase delafossite (**Eq. III -3**) à partir du spinelle et de la tenorite. Ce pic est d'autant plus visible que la quantité de phase CuFeO_2 augmente, c.-à-d. son intensité augmente pour les compositions comprises entre $x(\text{Fe}) = 0,128\text{D}$ et $0,25\text{D}$ (**Fig. III -12a**). La température d'apparition de ce pic varie entre 1022(2) et 1024(2) °C pour ces compositions et pour cette vitesse de chauffage (1 K/min). Ces températures sont en très bon accord avec l'analyse de CuFeO_2 pur (**Fig. III -8**) qui présente ce même pic endothermique à 1022(2) °C.

Le deuxième pic ATD, beaucoup plus intense, correspond à la réduction du cuivre Cu^{2+} en Cu^+ et est associé à une perte de masse notable de l'échantillon (cf. réaction décrite par l'**Eq. III -1**). Ce pic est présent pour tous les échantillons dans un domaine de température compris entre 1031(2) et 1034(2) °C.

Le dernier pic ATD implique une prise de masse et correspond à l'apparition de la phase liquide par fusion incongruente (**Fig. III -12a**), observée pour toutes les compositions à des températures comprises entre 1045 °C et 1051 °C. La température d'apparition de la phase

liquide est donc notablement inférieure à la température de 1090(5) °C mesurée par Yamaguchi [7] dans les années 1960. Le léger gain de masse observé à la fusion incongruente a été précédemment rapporté par Wolff *et al.* [9] dans un système similaire où le liquide contenait deux états d'oxydation du cuivre (Cu^{2+} et Cu^+). Il est attribué à l'oxydation partielle de Cu^+ en Cu^{2+} et à l'incorporation d'oxygène associée.

La transition solide / liquide a été aussi analysée au refroidissement (**Fig. III -12b**). Des pics exothermiques situés entre 1048(2) et 1051(2) °C sont observés à la solidification de l'eutectique, en bon accord avec les températures mesurées lors du chauffage. Afin de déterminer une température de formation de l'eutectique, une moyenne a été faite en prenant en compte toutes les valeurs exploitables, c'est-à-dire toutes les températures mesurées pendant le chauffage et le refroidissement. Une température finale moyenne $T_{\text{eutectique}} = 1049(3)$ °C est obtenue.

D'autres informations ont été extraites à partir des courbes de refroidissement (**Fig. III -12b**), telles que les températures pour les solidus mesurées à 1105, 1077, 1064 et 1067 °C pour des échantillons $x(\text{Fe}) = 0,03\text{D}$, $0,07\text{D}$, $0,128\text{D}$ et $0,145\text{D}$ respectivement.

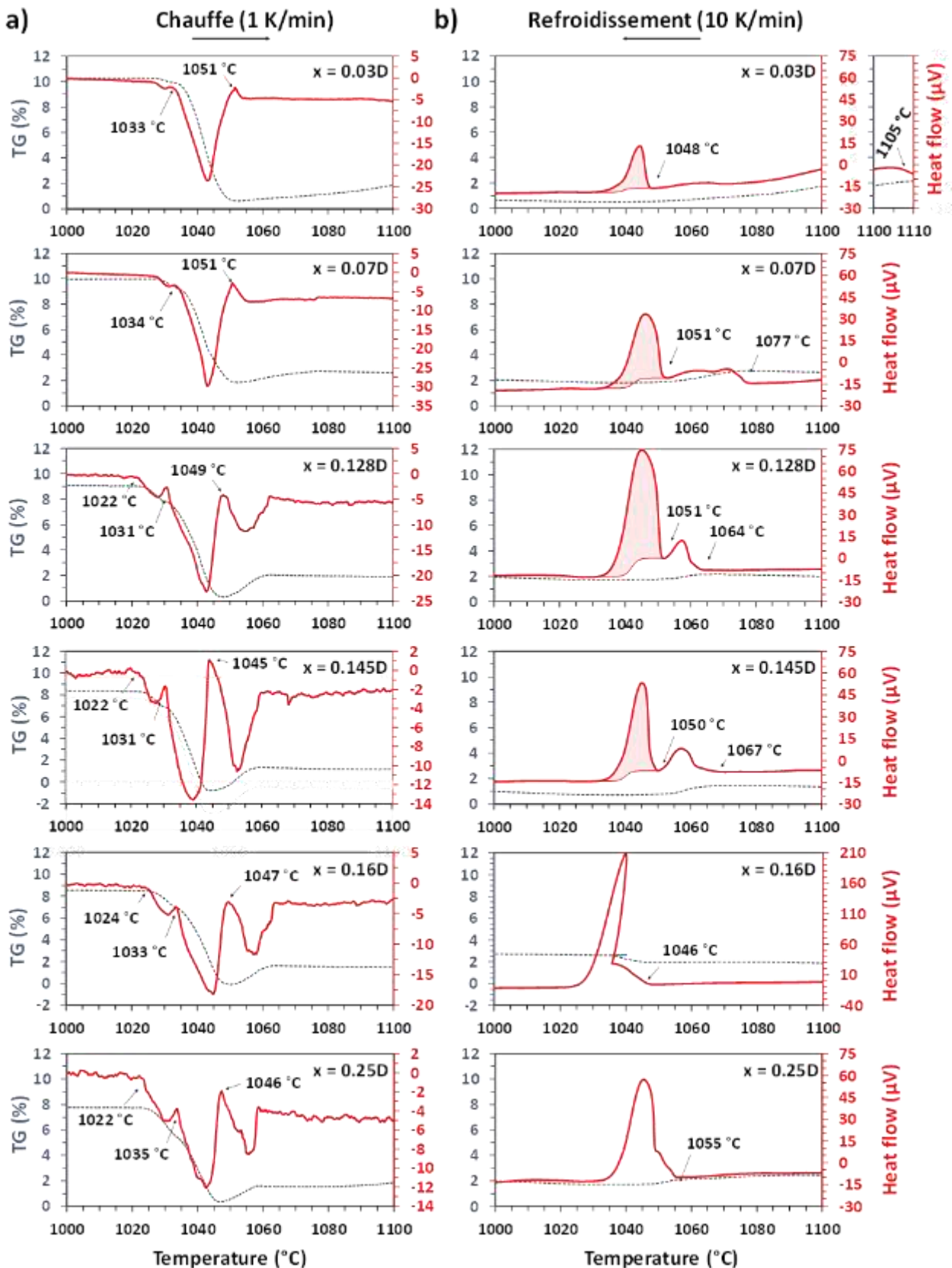


Fig. III -12 : Variation massique (ligne pointillée bleue) et signal ATD (ligne rouge) pour les échantillons $x(Fe) = 0,03D, 0,07D, 0,128D, 0,145D, 0,16D$ et $0,25D$ sous air, avec a) une vitesse de chauffage de 1 K/min entre 950° et $1100^{\circ}C$, b) une vitesse de 10 K/min pour le refroidissement. Les quatre premiers échantillons ont eu leurs pics eutectiques pendant la solidification intégrés pour appliquer la règle du triangle de Tammann avec une ligne de base sigmoïdale.

La méthode du triangle de Tammann, basée sur l'analyse de l'effet thermique de la formation de l'eutectique (cf. Partie C du Chapitre II), a été utilisée pour déterminer la composition eutectique. Les surfaces intégrées des pics ATD, représentés par la zone rouge dans la figure **Fig. III -12b**, ont ainsi été tracées en fonction de la composition des échantillons. L'intersection des deux côtés du triangle de Tammann est observée à $x(\text{Fe}) = 0,105$, qui représente notre meilleure estimation de la composition eutectique, et qui est relativement proche de celle sélectionnée par Shishin *et al.* [6] ($x(\text{Fe}) \approx 0,128$)

A.2.4 Conclusion

Toutes ces informations expérimentales (températures de formation de la phase delafossite CuFeO_2 , formation de la tenorite CuO , apparition de la phase liquide) sont résumées à la **Fig. III -13** avec une extrapolation de l'effet thermique de la formation de l'eutectique lors du refroidissement (composition de l'eutectique par la méthode du triangle de Tammann).

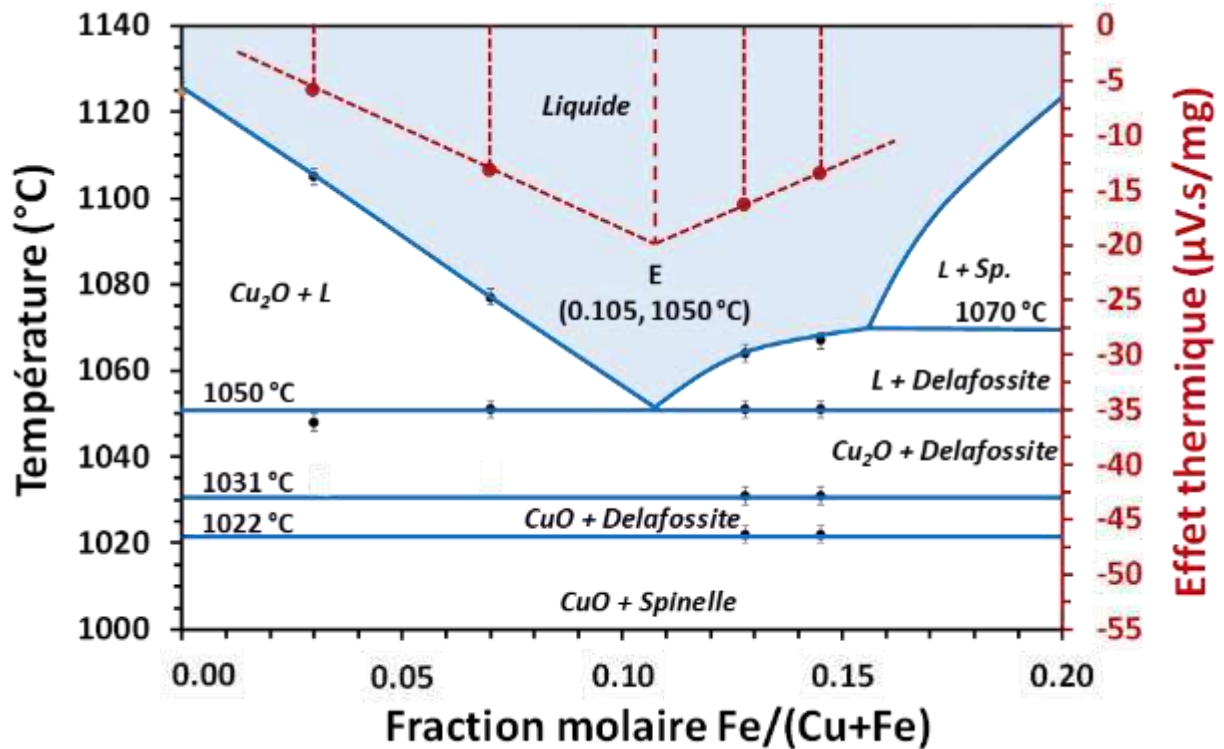


Fig. III -13 : Résumé des données expérimentales obtenues par ATD/ATG. Température de formation de la phase CuFeO_2 à 1022(2) °C, transformation de CuO en Cu_2O à 1031(2) en chauffage et formation du liquide à 1050 °C. En rouge, les effets thermiques pour le pic exothermique (solidification de l'eutectique) en refroidissement, en appliquant ainsi la méthode du triangle de Tammann.

A.3 Exploration de la possible non stœchiométrie de CuFeO₂

Comme détaillé dans l'analyse des travaux existants présentée au Chapitre I (cf. **C.4.1**), plusieurs indices issus de la bibliographie laissent envisager que la phase delafossite CuFeO₂ peut accepter un excès de cuivre. Une série d'analyses a donc été menée pour améliorer l'état des connaissances sur ce point précis, qui présente des enjeux importants au niveau des applications électroniques des phases delafossite.

A.3.1 Analyse DRX-HT de CuFeO₂ avec ajouts dosés de cuivre

La première méthode mise en œuvre a consisté à préparer des mélanges de plus en plus riches en cuivre par ajouts successifs de Cu₂O à partir du composé stœchiométrique CuFeO₂ (x(Fe) = 0,50D). Tous ces mélanges avec ajouts dosés de cuivre ont été analysés par DRX-HT. Ces études ont été réalisées sous atmosphère neutre d'azote afin de ne pas décomposer les structures initiales (delafossite et cuprite). Trois compositions ont été étudiées (x(Fe) = 0,50D puis x(Fe) = 0,47D et x(Fe) = 0,43D) entre 50 et 1050 °C.

Composition stœchiométrique x(Fe) = 0,50D

Les diffractogrammes de la delafossite stœchiométrique x(Fe) = 0,50D sont montrés à la **Fig. III -14**. L'évolution du volume de la maille delafossite issu des affinements des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld sont également présentés.

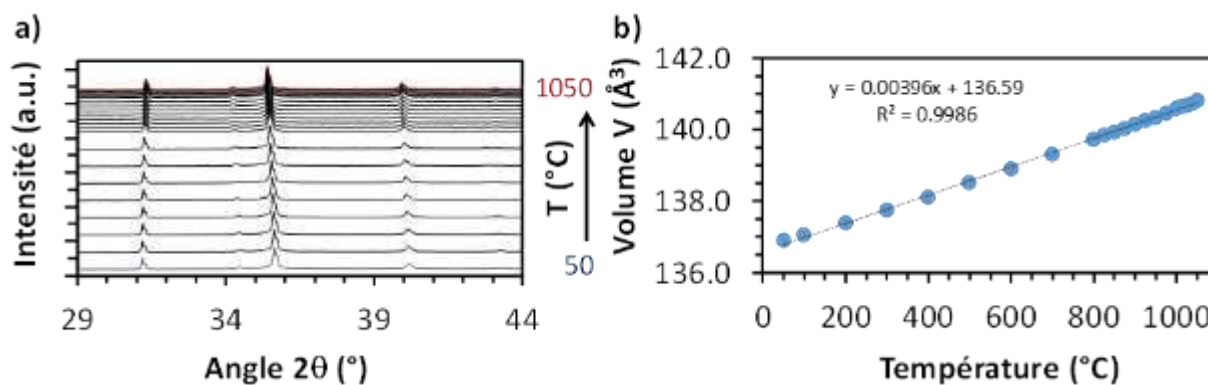


Fig. III -14 : a) Diffractogrammes des Rayons X sous atmosphère d'azote pour l'échantillon x(Fe) = 0,50D entre 50 et 1050 °C. b) Evolution du volume de la maille (Å³).

Ces résultats montrent que la phase delafossite est stable dans ces conditions dans toute la gamme de température. Nous pouvons déduire un coefficient de dilatation thermique volumique positive $\alpha_v = 1/V (dV/dT)$ de $29,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Compositions avec ajouts dosés de cuivre $x(\text{Fe}) = 0,47\text{D}$ et $x(\text{Fe}) = 0,43\text{D}$

Après ce premier cycle de caractérisation, nous avons ajouté 6 %molaire de Cu_2O à la poudre de CuFeO_2 , afin d'obtenir une composition moyenne équivalente à $x(\text{Fe}) = 0,47\text{D}$. Cette poudre a ensuite été caractérisée par diffraction des rayons X à haute température jusqu'à 1050°C selon le même cycle thermique. Un palier à 1050°C de 3 h (avec acquisition d'un spectre après 1 h puis après 2 h) a toutefois été appliqué afin de s'assurer que l'équilibre était bien atteint.

Dans un second temps, nous avons à nouveau ajouté 7 %molaire de Cu_2O à la poudre $x(\text{Fe}) = 0,47\text{D}$ pour obtenir un troisième mélange de composition $x(\text{Fe}) = 0,43\text{D}$. Un palier de 7 heures à 1050°C a été imposé.

La **Fig. III -15a** montre les différents diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à 50°C après les traitements thermiques à 1050°C . Le diffractogramme de départ (en noir) correspond à la phase stœchiométrique CuFeO_2 ($x(\text{Fe}) = 0,50\text{D}$) pure. Les diffractogrammes bleus et rouges correspondent respectivement aux mélanges $x(\text{Fe}) = 0,47\text{D}$ et $x(\text{Fe}) = 0,43\text{D}$. Dans chacun de ces cas, les diffractogrammes avant et après traitement thermique sont présentés. L'ajout dosé de Cu_2O est parfaitement identifiable avant traitement thermique grâce au pic de Bragg (111) du Cu_2O présent autour de $36,5^\circ$ en 2θ

La **Fig. III -15b**) montre l'évolution de la quantité de Cu_2O pendant les paliers à la température maximale de 1050°C au travers de l'évolution de l'intensité mesurée du pic de Bragg (111) de Cu_2O . Les barres d'erreur correspondent à la précision de la mesure de cette intensité dans la configuration DRX-HT pour des balayages de 30 et 45 min.

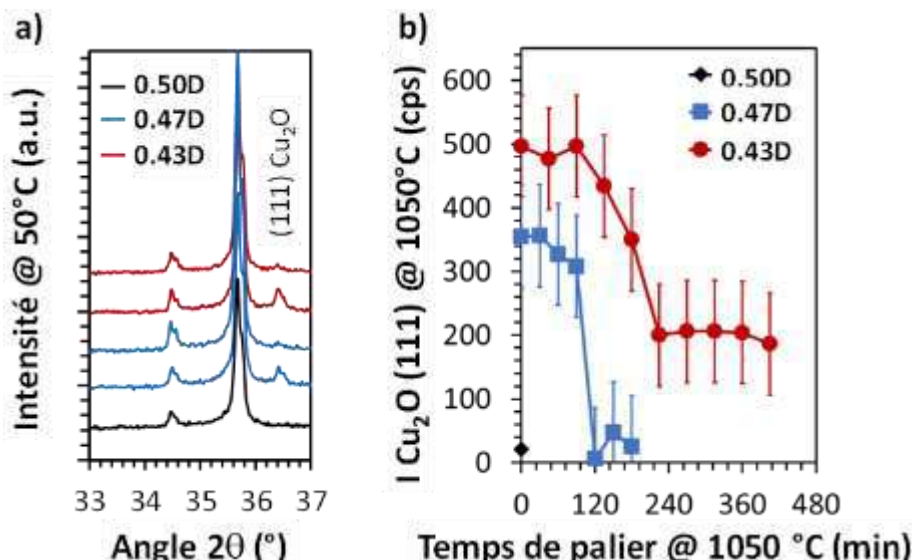
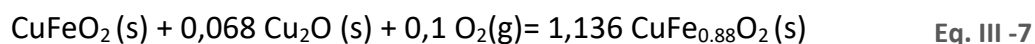


Fig. III -15 : a) Diffractogrammes des Rayons X à 50°C sous azote pour la delafossite pur ($x(\text{Fe}) = 0,50\text{D}$) et avec les additions de Cu_2O ($x(\text{Fe}) = 0,47\text{D}$ et $0,43\text{D}$) après plusieurs paliers à 1050°C . b) Intensité du pic (111) de la phase Cu_2O à 1050°C en fonction du temps de palier.

Comme indiqué sur la **Fig. III -14**, la phase CuFeO_2 est stable sous azote jusqu'à 1050 °C. Aucune trace de Cu_2O ou de toute autre phase n'est détectable. L'intensité mesurée du pic (111) de Cu_2O à 1050 °C n'est que de 20 cps sur cet échantillon (voir symbole noir sur la **Fig. III -15b**). Cette intensité est inférieure à l'incertitude statistique du taux de comptage, donc n'est pas significative.

Sur le composé $x(\text{Fe}) = 0,47\text{D}$, l'addition de 6% en mol de Cu_2O à CuFeO_2 est parfaitement détectable à 50 °C (premier diffractogramme bleu de la **Fig. III -15a**). Cet ajout de Cu_2O est également identifiable à 1050 °C par une intensité mesurable du pic (111) du Cu_2O à 1050 °C (symbole bleu sur la **Fig. III -15b**). Après 60 min de temps de palier cumulé à 1050 °C, l'intensité du pic (111) commence à diminuer pour totalement disparaître après 120 min. Après un temps de diffusion suffisamment long, la phase Cu_2O a donc totalement disparu. Par diffusion, l'excédent de cuivre correspondant se retrouve intégré dans la phase delafossite qui reste la seule phase cristallisée, selon l'**Eq. III -7** :



La disparition de la phase Cu_2O est confirmée à 50 °C par l'absence du pic caractéristique (111) sur le diffractogramme (second diffractogramme bleu de la **Fig. III -15a**).

La seconde addition de 7 mol% de Cu_2O est ensuite réalisée. Le pic caractéristique (111) de Cu_2O est à nouveau clairement identifiable à 50 °C (premier diffractogramme rouge de la **Fig. III -15a**) mais aussi pour les premières 120 min à 1050 °C (trois premiers symboles rouge sur la **Fig. III -15b**). De 120 min à 240 min de palier, cette intensité du pic Cu_2O (111) diminue de 500 à 200 cps. Au-delà de 240 min, la quantité de Cu_2O reste constante, indiquant la présence de Cu_2O en tant que phase stable dans le système. Cela se traduit également par une très légère intensité mesurable après un retour à 50 °C (second diffractogramme rouge de la **Fig. III -15a**).

Les paramètres structuraux de la phase delafossite obtenus par affinement de Rietveld à 50 °C sur les échantillons $x(\text{Fe}) = 0,50\text{D}$, $0,47\text{D}$ et $0,43\text{D}$ après leurs recuits à 1050 °C sont présentés au **Tableau III -1**.

Chap. III : Chap. III : Le système Cu-Fe-O

Tableau III -1 : Relation entre les paramètres structuraux et la composition de la phase delafossite à 50 °C :

Composition	x(Fe) = 0,50D CuFeO ₂	x(Fe) = 0,47D CuFe _{0,88} O ₂	x(Fe) = 0,43D D + Cu ₂ O	Littérature [13] CuFeO ₂
Paramètre du réseau (Å)				
a	3,0348(5)	3,0349(5)	3,051(5)	
b	17,157(3)	17,159(3)	17,161(3)	
Volume (Å³)				
V	136,85(2)	136,88(2)	136,91(2)	
Position de l'oxygène				
O _z	0,1139(7)	0,1113(5)	0,1112(7)	0,1111
Distances (Å)				
Cu-O	1,954(12)	1,910(9)	1,908(12)	1,900
Fe-O	1,972(6)	1,993(4)	1,994(6)	1,980
Angles (°)				
O-Fe-O _i	100,6(2)	99,2(2)	99,1(2)	98,9
O-Fe-O _{iv}	79,4(5)	80,8(4)	80,9(5)	81,1
Cu-O-Fe	117,3(4)	118,5(4)	118,5(4)	118,7
Facteurs				
Bragg R-factor	7,12	6,15	6,20	
Rf-factor	5,22	5,50	5,12	

Ces données sont parfaitement cohérentes avec les données de la littérature (voir la dernière colonne du **Tableau III -1.**) et le léger changement des paramètres du réseau peut être associé à l'enrichissement en cuivre. Entre $x(\text{Fe}) = 0,50$ et $x(\text{Fe}) = 0,43$, l'augmentation de a de 0,5% et la quasi invariance de c correspond à une légère diminution de la longueur de la liaison Cu-O de 1,95 à 1,91 Å et une augmentation concomitante de la longueur de la liaison Fe-O de 1,97 à 1,99 Å dans la structure delafossite. L'essentiel de cette variation est constaté entre $x(\text{Fe}) = 0,50$ et $x(\text{Fe}) = 0,47$. Cela conforte l'hypothèse que l'enrichissement en cuivre dans la phase delafossite se fait principalement jusqu'à $x(\text{Fe}) = 0,47$, et peu au-delà, en accord avec l'évolution de la teneur en Cu₂O à 1050°C du mélange $x(\text{Fe}) = 0,47\text{D}$ (**Fig. III -15a**).

Cet ensemble d'analyses diffractométriques montre donc que la delafossite peut accepter un excès de cuivre jusqu'à une composition comprise entre $x(\text{Fe}) = 0,47$ et $x(\text{Fe}) = 0,43$, mais plutôt proche de $x(\text{Fe}) = 0,47$.

A.3.2 Analyse d'un couple de diffusion par microsonde électronique de Castaing et spectroscopie Raman

Les précédentes analyses structurales nous prouvent que la structure delafossite peut accepter un enrichissement en cuivre. Par contre, la valeur de la non stœchiométrie ainsi générée ne peut être estimée que sommairement entre $x(\text{Fe}) = 0,47$ et $0,43$.

Analyse par microsonde électronique de Castaing

Afin de préciser cette limite de solution solide, un couple de diffusion Cu/Fe a été utilisé pour vérifier la nature des phases mixtes formées et déterminer plus précisément leurs compositions par microsonde électronique de Castaing. La synthèse de ce couple de diffusion par frittage SPS et les conditions du traitement thermique ont été décrites au **Chapitre II**. L'intérêt de travailler sur ce type d'échantillon, plutôt que sur les échantillons préalablement élaborés et caractérisés par DRX-HT, réside dans le fait que dans un couple de diffusion, un seul et même matériau peut contenir différentes zones de compositions variées.

La **Fig. III -16** montre l'image MEB du couple de diffusion Cu/Fe obtenue en mode de contraste chimique (BSE). La partie supérieure de la **Fig. III -16a** correspond à la phase stable riche en cuivre (CuO) alors que la partie inférieure correspond à la phase stable riche en fer (Fe_2O_3). Le traitement thermique a été réalisé à $1045(10)^\circ\text{C}$ sous air dans un four à moufle pendant 30 minutes, et de ce fait la région riche en cuivre présente une grande porosité à cause de la réaction $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ (**Eq. III -1**) qui libère du dioxygène gazeux. L'interface entre les deux zones est clairement définie dans la zone 1 de la **Fig. III -16a**. Cette zone ainsi que 2 autres zones représentatives contenant la phase delafossite sont également présentées avec des images à plus fort grandissement dans les **Fig. III -16c, d** et **f**. Elles sont toutes situées dans la région riche en Cu. La première région (zone 1) est située à l'interface initiale CuO/ Fe_2O_3 , la seconde (zone 2) est située à environ $400\ \mu\text{m}$ de l'interface et la dernière (zone 3) est située à plus de $1300\ \mu\text{m}$ de l'interface. La teneur globale en cuivre (fer) augmente (diminue) de la zone 1 à la zone 3.

La **Fig. III -16c** montre l'image BSE de la zone la plus riche en cuivre (zone 3) avec trois phases de contrastes chimiques différents (cuprite > tenorite > delafossite, de la plus claire à la plus foncée). Une mesure ponctuelle par microsonde de Castaing sur la zone gris foncé nous donne la valeur de $26,3(6)\%$ molaire en cuivre, $23,2(6)\%$ molaire en fer et $50,5(6)\%$ en oxygène. Ces valeurs correspondent à la formule $\text{CuFe}_{0,88}\text{O}_{1,92}$ pour une delafossite avec un déficit de fer. D'autres pointés nous indiquent que les zones gris clair et blanches correspondent respectivement à CuO et à Cu_2O purs, ce qui est bien en accord avec la densité électronique. Les analyses microsonde fournissent également une estimation de la teneur en oxygène qui est stable et parfois légèrement inférieure la stœchiométrie attendue.

L'image BSE de la zone 2 (**Fig. III -16d**) montre des zones similaires, c'est-à-dire un grain homogène de phase delafossite entouré des phases Cu_2O et CuO . La composition moyenne de la delafossite (**Fig. III -16e**) déterminée par une ligne d'analyse (1D) à la microsonde est de 25,9(4) % molaire en cuivre, 23,2(4) % molaire en fer et 50,9(13) % molaire en oxygène. La formule normalisée pour la delafossite dans cette région est donc $\text{CuFe}_{0,89}\text{O}_{1,96}$. Cette composition est homogène d'un côté à l'autre du grain.

La zone d'interface (zone 1) présente un grain de Cu_2O (zone blanche) avec environ 1,9% de Fe solubilisé (analyse de 0 à 6 μm , voir **Fig. III -16g**). À 8 μm du point de départ, un grain de delafossite est analysé. Dans ce grain, on observe une nette évolution du rapport $x(\text{Fe})$ de $x(\text{Fe}) = 0,48$ du côté riche en Cu (distance = 8 μm) à $x(\text{Fe}) = 0,50$ du côté riche en Fe (distance = 20 μm). Cette dernière valeur atteint la composition stœchiométrique, $x(\text{Fe}) = 0,50$ à l'interface avec un grain composé d'une solution solide de spinelle $\text{Cu}_z\text{Fe}_{3-z}\text{O}_4$.

La teneur maximale en cuivre détectée dans les zones de contrastes identifiées comme étant de la delafossite se trouve dans la zone 3, c'est-à-dire le plus éloigné de l'interface (i.e. dans la zone la plus riche en cuivre). Pour cette composition, le rapport molaire $\text{Fe}/(\text{Cu}+\text{Fe})$ est égal à $x(\text{Fe}) = 0,47$. Cette teneur est en bon accord avec les expériences réalisées précédemment par DRX-HT.

Analyse par spectroscopie Raman

Afin de bien s'assurer que les grains de composition proche de $x(\text{Fe}) = 0,50$ présentent une structure delafossite, des caractérisations par micro-Raman ont été effectuées sur ces mêmes zones. Au préalable, divers spectres de référence ont été enregistrés sur des poudres de CuO , Cu_2O et CuFeO_2 purs (**Fig. III -16b**). Dans les **Fig. III -16c**, **Fig. III -16d** et **Fig. III -16f** un symbole \textcircled{a} a été ajouté pour indiquer le grain identifié comme étant la phase delafossite. Les spectres Raman ont été acquis sur les mêmes zones où avaient été préalablement réalisées les analyses chimiques (zone identifiable par microscopie optique suite à l'impact du faisceau électronique). Les spectres résultants sont présentés dans la **Fig. III -16b** et comparés à ceux obtenus pour une poudre de CuFeO_2 pure. Cette analyse confirme la présence de delafossite dans les trois zones sans présence d'oxydes de cuivre (CuO ou Cu_2O). Dans la zone 2, deux autres mesures Raman ont été effectuées dans les zones \textcircled{b} et \textcircled{c} et confirment également la présence des phases CuO et Cu_2O .

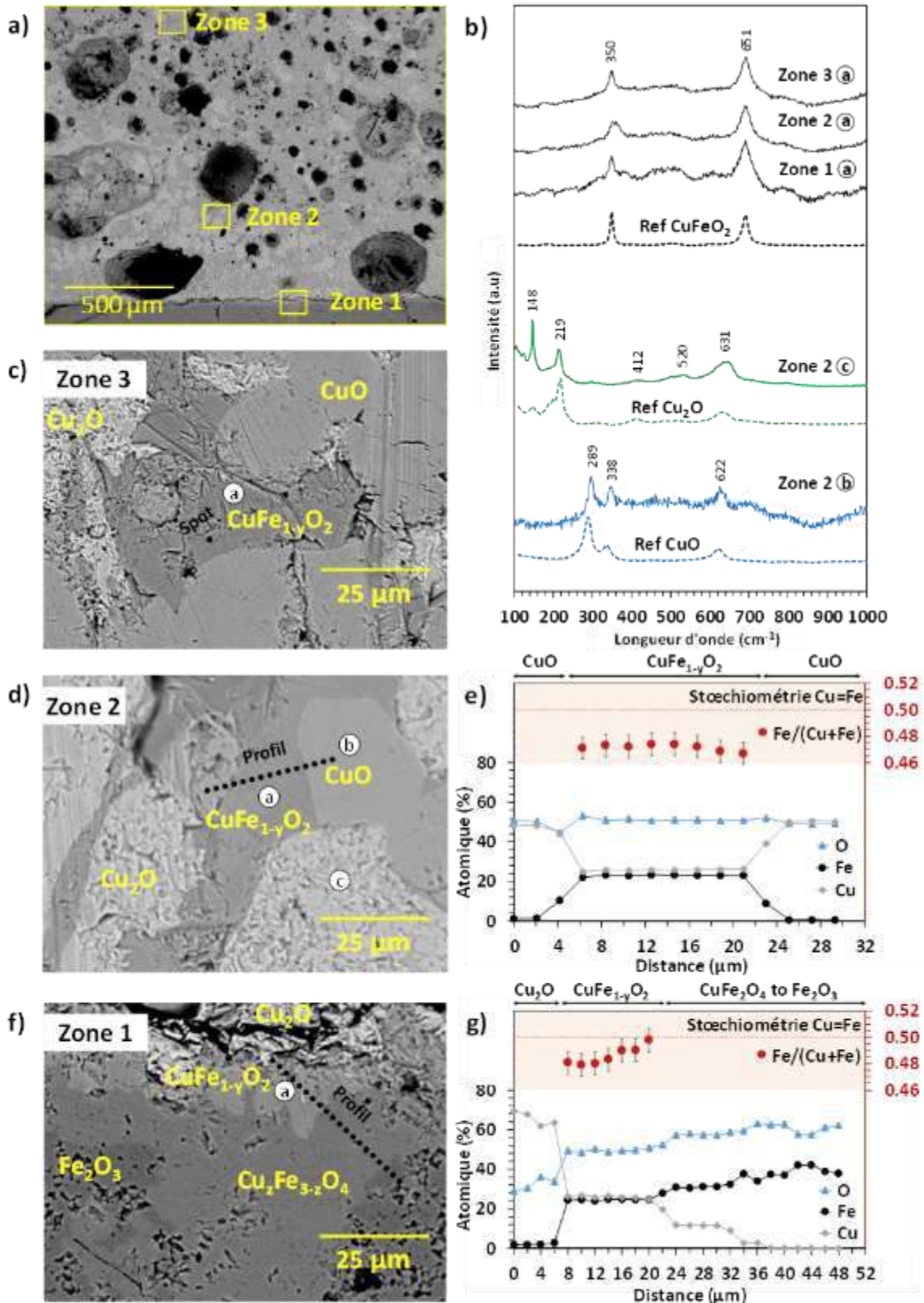


Fig. III -16 : a) Image MEB en mode contraste chimique (BSE) pour les trois zones avec la phase delafossite. b) Spectre μ -Raman des trois zones indiqué par  a) pour la phase delafossite,  b) pour CuO et  c) pour Cu₂O dans les images BSE, c) Image BSE de la zone 3 (  1300 μ m de l'interface), d) Image BSE de la zone 2 (région intermédiare,   400 μ m de l'interface), e) Profil de la composition chimique obtenu par la microsonde de Castaing dans le grain de delafossite de la zone 2 ; f) Image BSE de la zone 1   l'interface et g) le profil de la composition chimique entre les phases Cu₂O, delafossite et spinelle dans la zone 1.

A.3.3 Conclusion

Différentes techniques mises en œuvre sur différents types d'échantillons prouvent la possibilité de créer une phase delafossite en déficit de fer de type $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}$.

Tout d'abord, des ajouts dosés ont été réalisés à partir d'une phase CuFeO_2 stœchiométrique. Il a été montré par DRX-HT que la valeur de $x(\text{Fe}) = 0,47$ (ajout de 6% molaire de Cu_2O) présente une phase delafossite pure après un traitement à 1050 °C suffisamment long pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Un léger changement des paramètres de réseau tend à confirmer l'insertion de cuivre dans la structure delafossite. Une saturation en cuivre est observée pour une composition comprise entre $x(\text{Fe}) = 0,47$ et 0,43 toujours après un traitement à 1050 °C car pour $x(\text{Fe}) = 0,43$, la phase Cu_2O reste toujours présente.

Afin de quantifier plus précisément ce déficit de fer dans la phase delafossite, un couple de diffusion Cu/Fe préparé par SPS et traité au four sous air à 1045(10) a été analysé par microsonde électronique de Castaing. Après identification des phases par imagerie électronique BSE, puis vérification de la structure par analyse micro-Raman, des concentrations variables en cuivre allant de $x(\text{Fe}) = 0,50$ à $x(\text{Fe}) = 0,47$ ont été mesurées dans la phase delafossite. Cette valeur maximale trouvée pour un déficit de fer de ($x(\text{Fe}) = 0,47$) correspond à $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}$ avec $y = 0,12$.

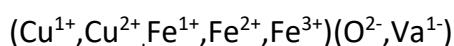
B. Modélisation thermodynamique du système Cu-Fe-O

Comme mentionné précédemment, deux modèles thermodynamiques sont déjà disponibles dans la littérature (Shishin *et al.* [6] et Khvan *et al.* [14]) pour le système Cu-Fe-O. Du fait des nouvelles données que nous avons établies, il est apparu nécessaire de faire évoluer ces modèles. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur la description de Shishin *et al.*, qui correspond mieux à nos observations, et qui couvre une plage de température beaucoup plus large que le modèle de Khvan *et al.* [14].

Dans cette partie, nous avons donc repris toutes les informations thermodynamiques déjà existantes dans la littérature ainsi que des modèles préalablement décrits et compilés dans le Chapitre I. D'abord, nous présentons le modèle thermodynamique choisi pour décrire la phase liquide. Ensuite, la cohérence des modèles thermodynamiques des sous-systèmes Cu-Fe, Cu-O et Fe-O avec notre choix de modèle pour Cu-Fe-O sera discutée.

B.1 Description de la phase liquide

Suite aux travaux du Prof. Patrice Chartrand pour la construction de la base thermodynamique des systèmes d'intérêt pour le nucléaire (FTnucl) dans le logiciel FactSage®, un nouveau modèle thermodynamique a été développé pour décrire la phase liquide selon le formalisme *Modified Quasichemical Model*. Ce modèle prend en compte les phases liquide métallique et oxyde dans une même description, contrairement à la base thermodynamique FToxid. Le **Tableau III -2** montre les modèles thermodynamiques disponibles dans la littérature pour les sous-systèmes Cu-Fe, Cu-O et Fe-O. Des modèles selon le formalisme MQM sont disponibles (**Tableau III -2**) pour tous les sous-systèmes, par contre aucun n'utilise la description suivante :



De ce fait, un travail d'adaptation des sous-systèmes à cette description est à faire. Ce modèle a été choisi en raison la flexibilité qui nous permet de décrire la phase liquide métallique ainsi que la phase riche en oxyde avec un nombre limité de paramètres.

Pour Cu-Fe, il s'agit d'adapter la description du système. Pour Cu-O, il s'agit de construire une nouvelle description de la phase liquide. Pour Fe-O, il est nécessaire de reprendre et adapter le modèle issu de la base thermodynamique FTnucl.

Chap. III : Le système Cu-Fe-O

Tableau III -2 : Liste exhaustive des modèles thermodynamiques publiés pour les sous-systèmes de Cu-Fe-O :

Système Cu-Fe	Système Cu-O	Système Fe-O
Jansson 1987	Hallstedt 1994 (Cu ⁺ ,Cu ²⁺)(O ⁻² ,Va)	Sundman 1991 (Fe ²⁺ ,Fe ³⁺)(O ⁻² ,Va)
Swartzendruber 1993	Clavaguera-Mora 2004 (Cu ₂ O,Cu ₂ O)	Kjellqvist 2008 (Fe ²⁺)(O ⁻² ,Va,FeO _{1,5})
Chen 1995	Schramm 2005 (Cu ⁺ ,Cu ²⁺ ,Cu ³⁺)(O ⁻² ,Va)	Hidayat 2015 (Fe ^{II} ,Fe ^{III} ,O)
COST 507	Hallstedt 2003 (Cu ⁺ ,Cu ²⁺)(O ⁻² ,Va)	...
Turchanin 2003	Shishin 2012 (Cu ^I ,Cu ^{II} ,O)	
Shubhank 2014		

Ionique/Solution de substitution	Associé	MQM	Ionique partiel
----------------------------------	---------	-----	-----------------

B.1.1 Système Cu-Fe

Dans la présente évaluation, les données thermodynamiques pour les éléments purs sont extraites de la base de données SGTE compilée par Dinsdale [15]. Le travail de Shubhank et Kang [16] a été repris pour ce système, les paramètres sont compilés dans le **Tableau III -3**.

Tableau III -3 : Résumé des paramètres de modèle optimisés pour le système Cu-Fe selon le travail de Shubhank et Kang [152], unités en J.mol⁻¹ ou J.mol⁻¹.K⁻¹ :

Phase	Paramètres thermodynamiques	Réf.
Liquide : (Cu ¹⁺ ,Cu ²⁺ ,Fe ¹⁺ ,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺)(Va ¹⁻)	<i>End-members :</i> ${}^{\circ}G_{Cu^{1+}.Va^{1-}} = GCuLiq$ ${}^{\circ}G_{Cu^{2+}.Va^{1-}} = GCuLiq + 150\,000$ ${}^{\circ}G_{Fe^{1+}.Va^{1-}} = GFeLiq + GFeL1$ ${}^{\circ}G_{Fe^{2+}.Va^{1-}} = GFeLiq + GFeL1 + GFeL_add$ ${}^{\circ}G_{Fe^{3+}.Va^{1-}} = GFeLiq + GFeL1 + 2*GFeL_add$ $\Delta g_{Cu,Fe} = 12552,00 - 1,2552T + 2719,60x_{FeFe} + 3556,40x_{CuCu}$	[16]
fcc_A1 : (Cu,Fe) ₁ (Va) ₁	$L_{Cu,Fe} = 35564,00 - 2,60T + 1882,80(x_{Cu} - x_{Fe}) + (251,00 + 6,10T)(x_{Cu} - x_{Fe})^2$	[16]
bcc_A2 : (Cu,Fe) ₁ (Va) ₃	$L_{Cu,Fe} = 36149,80 - 2,70T + 1673,60(x_{Cu} - x_{Fe}) + (292,90 + 4,60T)(x_{Cu} - x_{Fe})^2$	[16]
$GCuLiq = -7\,770,458 + 130,485235T - 24,112392TlnT - 2,65684.10^{-3}T^2 + 0,129223.10^{-6}T^3 + 52\,478T^{-1}$ [298 < T < 1358] $- 13\,542,026 + 183,803828T - 31,38TlnT + 364,167.10^{27}T^{-9}$ [1358 < T < 3200]		
$GFeLiq = 1\,225,7 + 124,134T - 23,5143TlnT - 4,39752.10^{-3}T^2 - 0,058927.10^{-6}T^3 + 77\,359T^{-1}$ [298 < T < 1811] $- 25\,383,581 + 299,31255T - 46TlnT + 2\,296,03.10^{28}T^{-9}$ [298 < T < 6000]		
$GFeL1 = 36,378 - 0,10764T + 0,01047TlnT + 9,7411.10^{-6}T^2 - 7,07.10^{-10}T^3 - 9764,885T^{-1}$ $GFeL_add = 41\,840 - 41,84T$		
$Z_{Cu^{1+}Cu^{1+}} = Z_{Cu^{2+}Cu^{2+}} = Z_{Va^{1-}Va^{1-}} = Z_{Fe^{1+}Fe^{1+}} = Z_{Fe^{2+}Fe^{2+}} = Z_{Fe^{3+}Fe^{3+}} = 6,$ $Z_{Cu^{1+}Va^{1-}} = Z_{Cu^{1+}Va^{1-}} = Z_{Cu^{2+}Va^{1-}} = Z_{Fe^{1+}Va^{1-}} = Z_{Fe^{2+}Va^{1-}} = Z_{Fe^{3+}Va^{1-}} = 6$ $Z_{Cu^{2+}Va^{1-}} = Z_{Cu^{1+}O^{2-}} = Z_{Fe^{2+}Va^{1-}} = 3, Z_{Fe^{3+}Va^{1-}} = 2$ $\zeta_{Cu^{1+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cu^{2+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cu^{1+}/O^{2-}} = \zeta_{Fe^{2+}/Va^{1-}} = 4, \zeta_{Fe^{3+}/Va^{1-}} = 3$		

Ces paramètres ont été compilés dans notre base de données thermodynamique. A la **Fig. III -17**, la description est comparée aux données thermodynamiques disponibles dans la littérature pour valider le modèle.

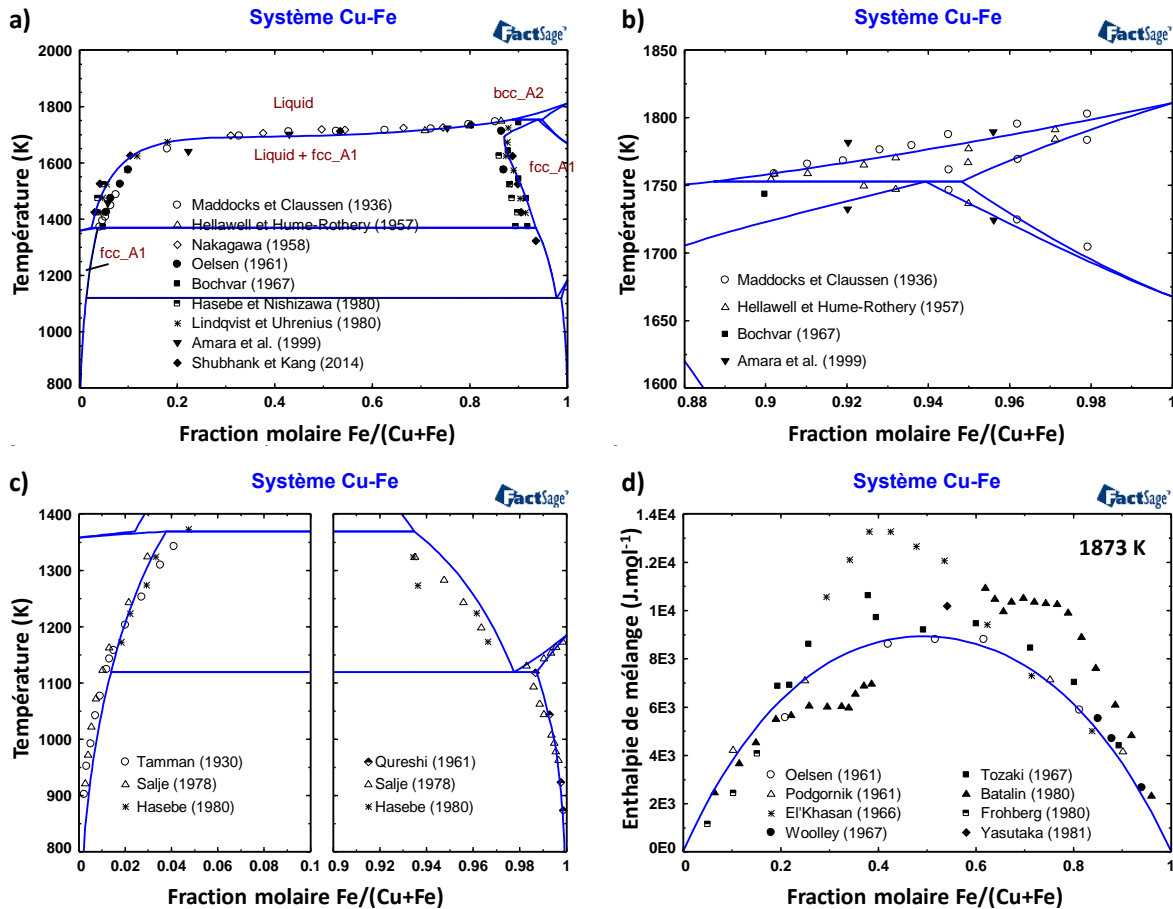


Fig. III -17 : Diagramme de phases du système Cu-Fe calculé par le modèle de Shubhank et Kang [16] : a) Diagramme des phases entier ; b) Zoom sur l'équilibre des phases bcc et fcc dans la partie riche en fer ; c) solubilité du fer dans le cuivre et du cuivre dans le fer ; d) Enthalpie de mélange du système à 1873 K.

On peut noter que cette description est bien en accord avec les mesures disponibles, validant ainsi ce modèle thermodynamique pour décrire le sous-système métallique Cu-Fe. Dans la suite, les deux sous-systèmes oxydes seront étudiés en optimisant le modèle pour décrire la phase liquide selon le formalisme MQM, les phases solides n'étant pas modifiées.

B.1.2 Système Cu-O

Ce système est fondamental pour notre base thermodynamique car au cœur de toutes les descriptions des systèmes ternaires et quaternaires présentant une phase delafossite CuMO_2 . Par conséquent, sa description a de profondes influences dans les extrapolations vers les système ternaires ou quaternaire. Dans le Chapitre I, ce système a été discuté et les fonctions thermodynamiques ont été compilées. Le **Tableau III -4** reprend ces fonctions pour

Chap. III : Chap. III : Le système Cu-Fe-O

les trois phases existantes dans le système Cu-O, deux stables (CuO et Cu₂O) et une métastable (Cu₄O₃) :

Tableau III -4 : Compilation des données thermodynamiques pour les composés du système Cu-O :

Phase	T K	$\Delta_f H^\circ_{298}$ J.mol ⁻¹	S°_{298} J.mol ⁻¹	C_p° J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	Référence
CuO(s)	298-2000	-156 063	42,594	48,59488 + 0,007427 T - 761 304,588 T ⁻²	FToxid [17]
Cu ₂ O(s)	298-900	-170 707	92,36	105,25185 + 0,008024 T - 233 211 481,485 T ⁻² + 19 262,79 T ⁻¹ - 1 569,352 T ^{-0,5}	FToxid [17]
	900-1517			1 543,43089 - 0,09489 T - 233 221,485 T ⁻² + 1 838 574,12 T ⁻¹ - 94 003,995 T ^{-0,5}	FToxid [17]
Cu ₄ O ₃ (s)	Propriétés magnétiques: T _{Néel} = 42,3(1); B _{mag} = 0,46(2)-0,66(2) [177]				
		-471 000			Blobaum <i>et al.</i> [18]
	298-1000		175,4 ^k	167,77190 + 0,005980 T - 2536435,35 T ⁻²	Giar <i>et al.</i> [19]

* Valeurs estimées à 0 K

^k Intégration du c_v/T

On peut souligner que le point de départ de la construction de la nouvelle description de la phase liquide du système Cu-O a été inspiré des travaux de Frédéric Deschênes-Allard au cours de son master à l'École Polytechnique de Montréal en 2017 [20]. Dans son travail, les systèmes Cu-Na-Al-O-F et Cu-Fe-Ni-Al-O ont été étudiés, et un modèle initial pour Cu-O a été proposé, avec une partie liquide métallique et l'autre liquide oxyde/fluorure.

La version finale de notre description de la phase liquide est présentée au **Tableau III -5**.

Tableau III -5 : Résumé des paramètres de modèle optimisés pour le système Cu-O dans ce travail, unités en J.mol⁻¹ ou J.mol⁻¹.K⁻¹ :

Phase	Paramètres thermodynamiques
Liquide : (Cu ¹⁺ ,Cu ²⁺)(Va ¹⁻ ,O ²⁻)	<p><i>End-members</i> :</p> ${}^\circ G_{Cu^{1+},O^{2-}} = GCu2OLiq + 3\ 300$ ${}^\circ G_{Cu^{2+},O^{2-}} = GCuOLiq + 18\ 240$ $\Delta g_{Cu^{1+}/Va^{1-},O^{2-}} = 29\ 745 - 12,5T + (10\ 832 - 8T) x_{O^{2-},O^{2-}} +$ $(8\ 037 + 6T) x_{Va^{1-},Va^{1-}}$ $\Delta g_{Cu^{1+},Cu^{2+}/O^{2-}} = -1\ 000 + (13\ 540 - 10T) x_{Cu^{2+},Cu^{2+}}$ <hr/> $GCu2OLiq [17] = -144\ 089,91 + 407,83336 T - 67,56 T \ln T [1673 < T < 3000]$ $GCuOLiq [17] = -127\ 945,56 + 312,9568 T - 65,51 T \ln T - 0,008244T^2 + 350\ 985,72 T^{-1} [298 < T < 1000]$ $-153402,58 + 568,168T - 99,914 T \ln T [1000 < T < 2000]$ $Z_{Cu^{1+}Cu^{1+}}^{Cu^{1+}} = Z_{Cu^{2+}Cu^{2+}}^{Cu^{2+}} = Z_{Va^{1-}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = Z_{O^{2-}O^{2-}}^{O^{2-}} = Z_{Cu^{1+}Va^{1-}}^{Cu^{1+}} = Z_{Cu^{1+}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = Z_{Cu^{2+}Va^{1-}}^{Cu^{2+}} = Z_{Cu^{1+}O^{2-}}^{O^{2-}} = Z_{Cu^{2+}O^{2-}}^{Cu^{2+}} = Z_{Cu^{2+}O^{2-}}^{O^{2-}} = 6,$ $Z_{Cu^{2+}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = Z_{Cu^{1+}O^{2-}}^{Cu^{1+}} = 3$ $\zeta_{Cu^{1+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cu^{2+}/O^{2-}} = 6, \zeta_{Cu^{2+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cu^{1+}/O^{2-}} = 4$

Le diagramme de phases obtenu grâce aux paramètres optimisés lors de ce travail est présenté à la **Fig. III -18**.

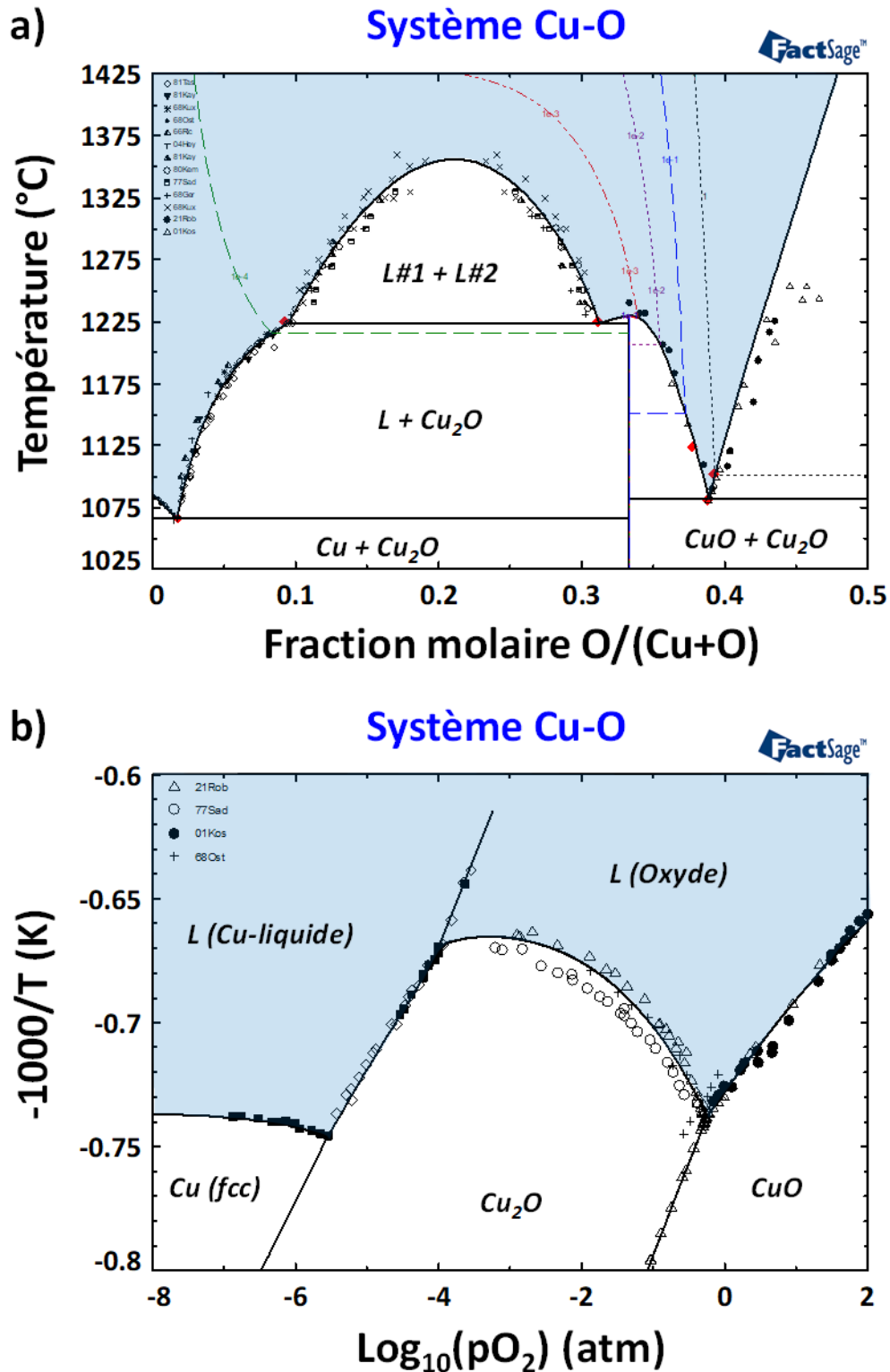


Fig. III -18 : a) Diagramme de phases calculé pour le système Cu-O. Les lignes pointillées sont des isobares d'oxygène. b) Diagramme de phases en fonction de pO_2 calculé pour le système Cu-O.

Ce modèle arrive à représenter de manière très satisfaisante les données expérimentales publiées et compilées par Hallsted *et al.* [21] et Shishin et Decterov [22]. La prise en compte de la phase Cu_4O_3 ne change pas les équilibres entre les phases, car elle n'est jamais stable dans ces conditions.

B.1.3 Système Fe-O

Le système Fe-O a été largement étudié dans la littérature et plusieurs modèles thermodynamiques sont disponibles. Dans ce travail, on a repris la description des phases solides faites par Decker *et al.* [23] et qui correspond à celle de la base de données thermodynamiques FToxid. La description de la phase liquide a quant à elle été reprise de la base de données FTnucl car le formalisme utilisé par Prof. Patrice Chartrand dans cette base est identique à celui utilisé dans ce travail. Le **Tableau III -6** reporte les paramètres du modèle pour la phase liquide ainsi que pour les phases wüstite (FeO) et spinelle cubique (Fe₃O₄) selon le modèle proposé dans la base FToxid [17].

Il faut souligner que ce système Fe-O présente également une phase spinelle non-stoechiométrique de structure cubique (Fe_{3-δ}O₄). Les paramètres thermodynamiques du modèle selon le formalisme CEF sont également présentés dans le **Tableau III -6** pour cette phase. Cette description à trois sous-réseaux dont l'un est fixe (réseau des oxygènes) a été développée par Decker *et al.* [23] pour le système Fe-Zn-O et postérieurement élargie pour de nombreux autres systèmes présentant cette phase spinelle cubique.

Tableau III -6 : Résumé des paramètres de modèle optimisés pour le système Fe-O de la base thermodynamique FTnucl, unités en J.mol⁻¹ ou J.mol⁻¹.K⁻¹ :

Phase	Paramètres thermodynamiques
Liquide : (Fe ¹⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺)(Va ¹⁻ , O ²⁻)	<p><i>End-members :</i></p> ${}^{\circ}G_{Fe^{1+}, O^{2-}} = G_{FeLiq} + G_{FeL1} + G_{FeOLiq} + G_{FeOL1} + G_{Fe2OLiq}$ ${}^{\circ}G_{Fe^{2+}, O^{2-}} = G_{FeOLiq} + G_{FeOL1}$ ${}^{\circ}G_{Fe^{3+}, O^{2-}} = G_{Fe2O3Liq}$ $\Delta g_{Fe^{1+}/Va^{1-}, O^{2-}} = 12\,552$; $\Delta g_{Fe^{2+}/Va^{1-}, O^{2-}} = 66\,944$ $\Delta g_{Fe^{3+}/Va^{1-}, O^{2-}} = 100\,416$; $\Delta g_{Fe^{1+}, Fe^{2+}/O^{2-}} = 25\,104$ $\Delta g_{Fe^{2+}, Fe^{3+}/O^{2-}} = -4\,901,3 + (1\,383,69) x_{Fe^{2+}Fe^{2+}} + (1\,046) x_{Fe^{3+}Fe^{3+}}$ [23]
Wüstite : (FeO, FeO _{1,5}) [23]	$L_{FeO, FeO_{1,5}}^{00} = 8\,577,2 - 9,665T$ $L_{FeO, FeO_{1,5}}^{02} = 10\,460$
Spinelle : (Fe ²⁺ , Fe ³⁺) _i [Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Va] ₂ O ₄ [23]	$G_{Fe^{2+}, Fe^{3+}} = -1\,141\,701 + 1\,014,54T - 0,00814919T^2 - 174,832T \ln T + 1\,445\,276 T^{-1}$ $I_{Fe^{2+}, Fe^{3+}} = -31\,229 + 22,063T$ $V_{Fe^{3+}} = 29\,932 + 28,547T$ $\Delta_{Fe^{2+}, Fe^{3+}} = 15\,781$ Propriétés magnétiques $\beta_{Fe^{2+}Fe^{3+}} = \beta_{Fe^{2+}Fe^{3+}}^i = 44,54$ $T_{Fe^{2+}Fe^{3+}} = T_{Fe^{2+}Fe^{3+}}^i = 848\,K$
$G_{FeLiq} = 1\,225,7 + 124,134T - 23,5143T \ln T - 4,39752 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,058927 \cdot 10^{-6}T^3 + 77\,359T^{-1}$ [298 < T < 1 811] $- 25\,383,581 + 299,31255T - 46T \ln T + 2\,296,03 \cdot 10^{28}T^{-9}$ [298 < T < 6 000]	
$G_{FeOLiq} = -290958,454 - 349,6572T + 18,02447T \ln T - 0,015304T^2 + 1266650T^{-1} + 6003,6T^{0,5}$ [298 < T < 1644] $- 268094,665 + 398,2887T - 68,1992T \ln T$ [1644 < T < 2000]	
$G_{Fe2O3Liq} = -805344 + 873,9194T - 146,85785T \ln T + 2801407,66T^{-1} - 87604525,056T^{-2}$ [298 < T < 6000]	
$G_{FeL1} = 36,378 - 0,10764T + 0,01047T \ln T + 9,7411 \cdot 10^{-6}T^2 - 7,07 \cdot 10^{-10}T^3 - 9764,885T^{-1}$	
$G_{FeOL1} = 1\,087,84$, $G_{Fe2OLiq} = 69\,249,6 + 12,552T$	
$Z_{Fe^{1+}Va^{1-}}^{Fe^{1+}} = Z_{Fe^{1+}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = Z_{Fe^{2+}Va^{1-}}^{Fe^{2+}} = Z_{Fe^{3+}Va^{1-}}^{Fe^{3+}} = Z_{Fe^{1+}O^{2-}}^{O^{2-}} = Z_{Fe^{2+}O^{2-}}^{Fe^{2+}} = Z_{Fe^{3+}O^{2-}}^{Fe^{3+}} = 6$, $Z_{Fe^{1+}Fe^{1+}}^{Fe^{1+}} = Z_{Fe^{2+}Fe^{2+}}^{Fe^{2+}} = Z_{Fe^{3+}Fe^{3+}}^{Fe^{3+}} = Z_{Va^{1-}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = Z_{O^{2-}O^{2-}}^{O^{2-}} = 6$, $Z_{Fe^{3+}O^{2-}}^{O^{2-}} = 4$, $Z_{Fe^{2+}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = Z_{Fe^{1+}O^{2-}}^{Fe^{1+}} = 3$, $Z_{Fe^{3+}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = 2$ $\zeta_{Fe^{1+}/Va^{1-}} = \zeta_{Fe^{2+}/O^{2-}} = 6$, $\zeta_{Fe^{3+}/O^{2-}} = 4,8$, $\zeta_{Fe^{2+}/Va^{1-}} = \zeta_{Fe^{1+}/O^{2-}} = 4$, $\zeta_{Fe^{3+}/Va^{1-}} = \zeta_{Fe^{1+}/O^{2-}} = 3$	

Le diagramme de phases de ce système a été calculé en utilisant les paramètres listés ci-dessus et les résultats sont montrés à la Fig. III -19. Le tracé du modèle est comparé aux données expérimentales disponibles dans la littérature (nombreuses données pour les phases solides mais moins abondantes pour la phase liquide à haute température).

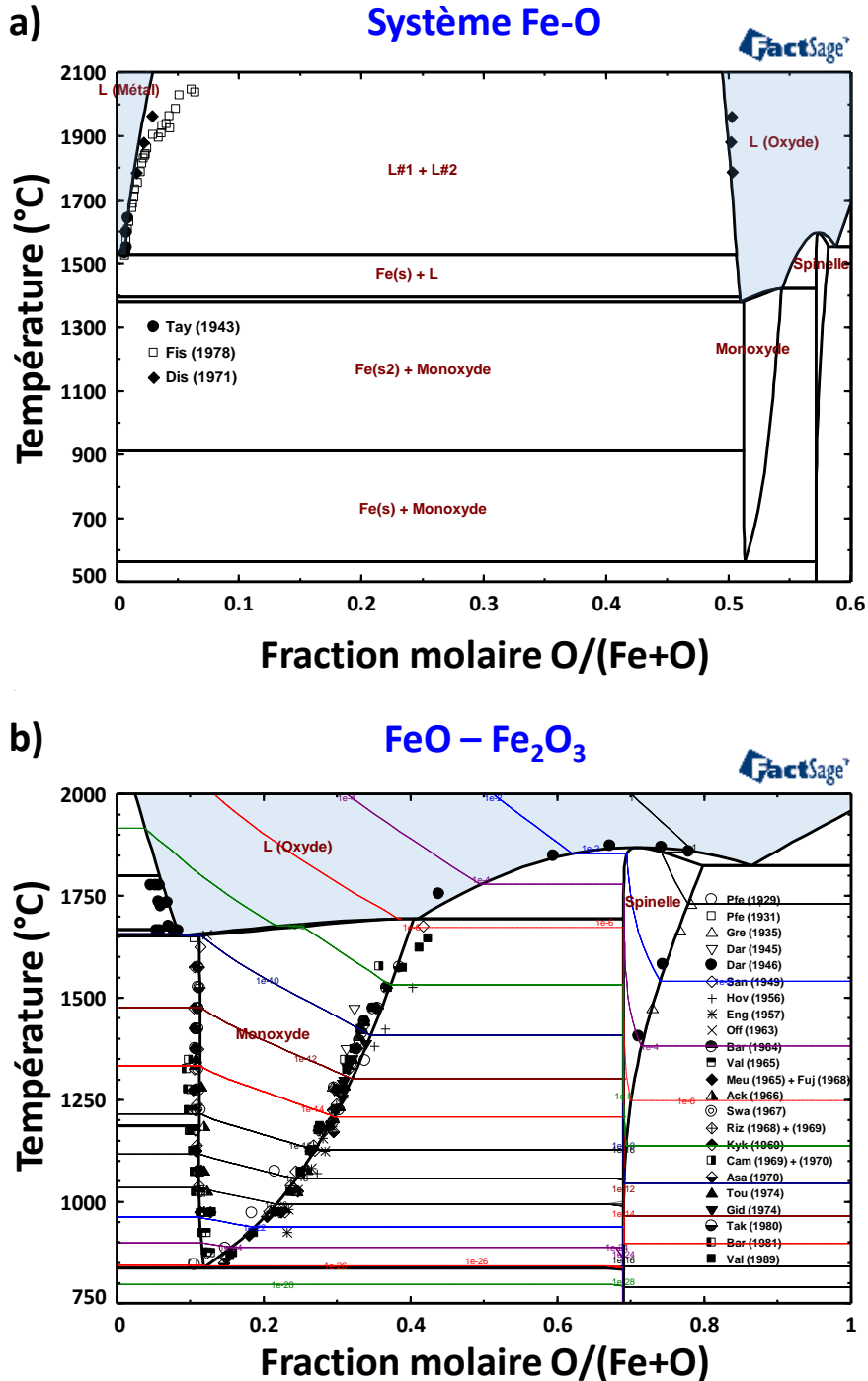


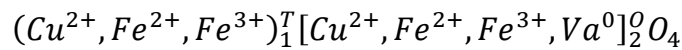
Fig. III -19 : Diagramme de phases calculé pour le système Fe-O. Les lignes pointillées sont des isobares d'oxygène. b) Zoom sur la section entre FeO et Fe₂O₃.

Maintenant que nous disposons de la description de la phase liquide et des trois binaires, nous pouvons aller vers la description des phases ternaires (solides mixtes et liquide) du système Cu-Fe-O.

B.2 Description de la phase spinelle

La solution solide $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ de structure spinelle a été étudiée très récemment (en 2017) par Sahu et Navrotsky [24], par calorimétrie de dissolution en oxydes fondus. Par ailleurs, la capacité calorifique de CuFe_2O_4 a été mesurée par King et Kelly [25] entre 54 et 296 K et à haute température par deux autres auteurs [26, 27].

Shishin *et al.* [6] ont modélisé cette solution solide de structure cubique selon



et les paramètres pour ce modèle thermodynamique sont présentés dans le **Tableau III -7**.

Tableau III -7 : Résumé des paramètres pour la solution solide $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ de structure cubique, unités en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$:

Phase	Paramètres thermodynamiques
Spinelle : $(\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_1[\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Va}]_2\text{O}_4$ [6] et [23]	$F_{\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = 7G_{\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}$ $[298 - 755 \text{ K}] : - 983\,332,3 + 585,0649T - 104,5582T\ln T - 0,072488T^2$ $[755 - 1600 \text{ K}] : - 1\,004\,508,9 + 1059,4320T - 181,5856T\ln T - 0,007615T^2$ $I_{\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = - 22\,700 - 20,92T$ $\Delta_{\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = 21\,448,86 - 13,389$ $\Delta_{\text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Va}^0} = 66\,944$ $\Delta_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}} = 0$ $\Delta_{\text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}} = 94\,140$ $M_{\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}} = - 188464,1 - 117,152T$ Propriétés magnétiques $\beta_{\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}} = \beta_{\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}}^i = 4,00$ $T_{\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}} = T_{\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}}^i = 751 \text{ K}$

La fonction décrivant la capacité calorifique a été comparée aux données expérimentales disponibles dans la littérature et présente un bon accord, voir la **Fig. III -20** ci-dessous :

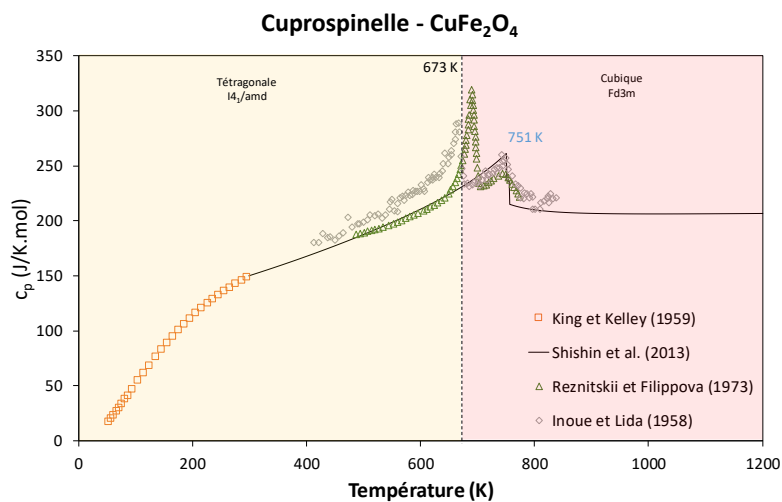


Fig. III -20 : Compilation des données de c_p pour la phase CuFe_2O_4 qui présente une transition tétragonale \leftrightarrow cubique à 673 K et une température de Curie à 751 K. Courbe de c_p optimisée par Shishin *et al.* [6].

Chap. III : Chap. III : Le système Cu-Fe-O

Shishin *et al.* [6] décrivent cette phase selon le formalisme proposé par Dechterov *et al.* [23] en 2001 pour les phases spinelles. Le **Tableau III -8** montre comment les fonctions d'énergie de Gibbs se rapportent les unes aux autres (ce tableau a été adapté de la description dans la thèse de Shishin [28]) et aussi comment on peut transformer les paramètres montrés dans les **Tableau III -6** et **Tableau III -7** en fonctions G pour les « *end-members* » :

Tableau III -8 : Relation entre les paramètres du modèle CEF selon le formalisme proposé par Dechterov *et al.* [23] pour la modélisation des phases spinelles avec deux sous-réseaux :

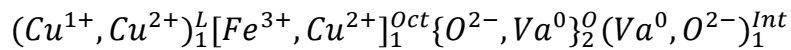
Spinnelle à deux sous-réseaux avec le site de l'oxygène fixé : (Fe[2+],Cu[2+],Fe[3+]) ₁ [Fe[2+], Cu[2+], Fe[3+],Va[0]] ₂ O ₄				
Fonctions G_{ij}				
1	GFe[2+][Fe3+] =	Fe[2+]	Fe[3+]O ₂	Fe₃O₄
2	GCu[2+][Fe3+] =	Cu[2+]	Fe[3+]O ₂	CuFe₂O₄
Relation entre les fonctions G_{ij} des <i>end-members</i> :				
3	IFe[2+][Fe3+] =	GFe[3+]Fe[3+] + GFe[3+]Fe[2+] - 2*GFe[2+]Fe[3+]		
4	ICu[2+][Fe3+] =	GFe[3+]Fe[3+] + GFe[3+]Cu[2+] - 2*GCu[2+]Fe[3+]		
5	ΔFe[2+][Fe3+] =	GFe[2+]Fe[2+] + GFe[3+]Fe[3+] - GFe[3+]Fe[2+] - GFe[2+]Fe[3+]		
6	ΔCu[2+][Fe3+] =	GCu[2+]Cu[2+] + GFe[3+]Fe[3+] - GFe[3+]Cu[2+] - GCu[2+]Fe[3+]		
7	V[Fe3+] =	GFe[3+]Va[0] - 5/7*GFe[3+]Fe[2+]		
8	ΔFe[3+][Fe2+][Va0] =	GFe[2+]Fe[2+] + GFe[3+]Va[0] - GFe[3+]Fe[2+] - GFe[2+]Va[0]		
9	ΔFe[3+][Cu2+][Va0] =	GCu[2+]Cu[2+] + GFe[3+]Va[0] - GFe[3+]Cu[2+] - GCu[2+]Va[0]		
10	ΔFe[3+][Fe2+][Cu2+] =	GFe[2+]Fe[2+] + GFe[3+]Cu[2+] - GFe[3+]Fe[2+] - GFe[2+]Cu[2+]		
11	ΔFe[3+][Cu2+][Fe2+] =	GCu[2+]Cu[2+] + GFe[3+]Fe[2+] - GFe[3+]Cu[2+] - GCu[2+]Fe[2+]		
Interactions :				
LFe[2+],Cu[2+] = LFe[2+],Cu[2+]:Fe[2+] = LFe[2+],Cu[2+]:Cu[2+] = LFe[2+],Cu[2+]:Fe[3+] = LFe[2+],Cu[2+]:Va[0]				
MFe[2+]Cu[2+] = 0,5*LFe[2+]:Fe[2+],Cu[2+] = 0,5*LCu[2+]:Fe[2+],Cu[2+] = 0,5*LFe[3+]:Fe[2+],Cu[2+]				

Grace à cette uniformisation dans la description des systèmes, les fonctions thermodynamiques des 12 *end-members* sont décrites en gardant la cohérence du formalisme CEF.

B.3 Phase delafossite non-stoechiométrique

Le développement d'un modèle CEF qui tienne compte des non stœchiométries anionique et cationique sur CuFeO_2 est totalement nouveau. Cette phase peut pourtant présenter des teneurs non négligeables d'excès [29, 30, 31, 32] ou dans certains cas de déficit [31] d'oxygène selon $\text{CuFeO}_{2+\delta}$ avec $(-0,14 \leq \delta \leq 0,18)$. En outre, nous avons également montré dans la première partie de ce chapitre que la structure delafossite pouvait également se stabiliser avec un déficit en fer selon $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}$ avec $(0,12 \leq y \leq 0)$.

Un premier modèle CEF avec quatre sous-réseaux est donc proposé pour décrire ces différentes non stœchiométries :



Pour une delafossite de formulation générique AMO_2 :

- $()^L$ représente le site A de coordination II linéaire. Ce site correspond à la position particulière 0, 0, 0 (site de Wyckoff *3a*) du groupe d'espace $R-\bar{3}m$. Dans ce travail, ce site peut être occupé par les cations Cu^{1+} ou $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$. Cette valence mixte du cuivre peut être obtenue par compensation de charges dans le cas de dopage du site M par un cation de valence inférieure et/ou par insertion d'oxygènes supplémentaires en position interstitielle (voir ci-après) [33]. La possibilité de mettre du Cu^{3+} dans ce site existe également dans des delafossite $\text{CuMO}_{2+\delta}$ dans le cas où $M = \text{Lanthanide}$ du fait de la grande taille des cations Ln^{3+} [33]. Afin de simplifier au mieux ce modèle, cette possibilité n'est pas retenue ici.
- $[]^{\text{Oct}}$ est utilisé pour représente le site octaédrique M où le cation de fer trivalent est entouré par six oxygènes Fe^{3+}O_6 . Ce site correspond à la position particulière 0, 0, $\frac{1}{2}$ (site de Wyckoff *3b*) du groupe d'espace $R-\bar{3}m$. Cu^{2+} a été ajouté pour décrire la non stœchiométrie cationique rapportée dans cette thèse.
- $\{ \}^{\text{O}}$ est le site de l'oxygène (O). Ce site correspond à la position particulière 0, 0, z (site de Wyckoff *6c*) avec $z \approx 0,13$ du groupe d'espace $R-\bar{3}m$. L'inclusion d'une lacune (Va^0), similaire à la description thermodynamique de $\text{UO}_{2\pm\delta}$ [34] est prévue.
- Finalement $()^{\text{Int}}$ représente une position interstitielle où les atomes d'oxygène supplémentaires peuvent venir s'insérer [35]. Ce site correspond à la position particulière $x, -x, z$ (site de Wyckoff *18h*) avec $x \approx 0,33$ et $z \approx 0$ du groupe d'espace $R-\bar{3}m$. Notons qu'il faut que la taille du cation M soit suffisante pour que ce site puisse accueillir un anion O^{2-} [36].

Au total, 24 *end-members* sont ainsi générés par ce modèle. Tous sont compilés dans le **Tableau III -9**.

Chap. III : Chap. III : Le système Cu-Fe-O

Tableau III -9 : Compilation des 24 *end-members* générés par le modèle CEF avec quatre sous-réseaux pour la phase Delafossite :

Site linéaire	Site oct	Site oxygène	Site interstitiel	Charge	Site linéaire	Site oct	Site oxygène	Site interstitiel	Charge
II ou IV	VI	IV	III		II ou IV	VI	IV	III	
Cu[1+]	Fe[3+]	O[2-]	Va[0]	[0]	Cu[1+]	Fe[3+]	O[2-]	O[2-]	[2-]
Cu[1+]	Fe[2+]	O[2-]	Va[0]	[1-]	Cu[1+]	Fe[2+]	O[2-]	O[2-]	[3-]
Cu[1+]	Cu[2+]	O[2-]	Va[0]	[1-]	Cu[1+]	Cu[2+]	O[2-]	O[2-]	[3-]
Cu[2+]	Fe[3+]	O[2-]	Va[0]	[1+]	Cu[2+]	Fe[3+]	O[2-]	O[2-]	[1-]
Cu[2+]	Fe[2+]	O[2-]	Va[0]	[0]	Cu[2+]	Fe[2+]	O[2-]	O[2-]	[2-]
Cu[2+]	Cu[2+]	O[2-]	Va[0]	[0]	Cu[2+]	Cu[2+]	O[2-]	O[2-]	[2-]
Cu[1+]	Fe[3+]	Va[0]	Va[0]	[4+]	Cu[1+]	Fe[3+]	Va[0]	O[2-]	[2+]
Cu[1+]	Fe[2+]	Va[0]	Va[0]	[3+]	Cu[1+]	Fe[2+]	Va[0]	O[2-]	[1+]
Cu[1+]	Cu[2+]	Va[0]	Va[0]	[3+]	Cu[1+]	Cu[2+]	Va[0]	O[2-]	[1+]
Cu[2+]	Fe[3+]	Va[0]	Va[0]	[5+]	Cu[2+]	Fe[3+]	Va[0]	O[2-]	[3+]
Cu[2+]	Fe[2+]	Va[0]	Va[0]	[4+]	Cu[2+]	Fe[2+]	Va[0]	O[2-]	[2+]
Cu[2+]	Cu[2+]	Va[0]	Va[0]	[4+]	Cu[2+]	Cu[2+]	Va[0]	O[2-]	[2+]

Coordination

Il faut souligner que parmi ces 24 *end-members*, seule la solution correspondant au composé stœchiométrique CuFeO_2 est décrite dans la littérature (mise en évidence par le carré noir au **Tableau III -9**). Tous les autres *end-members* doivent être analysés pour savoir s'ils ont un sens cristallographique.

Les interactions entre ces 24 *end-members* chargés et non chargés forment en réalité 12 composés neutres qui peuvent avoir un sens physique. Il faut souligner que les composés neutres peuvent être des *end-members* comme le premier listé dans le **Tableau III -10** ou des mélanges entre eux.

Tableau III -10 : Liste des composés neutres formés par les interactions entre les *end-members* du modèle thermodynamique pour la phase delafossite :

Site linéaire	Site oct	Site oxygène		Site interstitiel	Composés neutres	
II ou IV	VI	IV		III	Formule	Equivalent
Cu[1+]	Fe[3+]	O[2-]		Va[0]	CuFeO₂	
Cu[1+]	Fe[2+]	0.75O[2-]	0.25Va[0]	Va[0]	0.5Cu ₂ Fe ₂ O ₃	(Cu ₂ O + 2FeO)
Cu[1+]	Cu[2+]	0.75O[2-]	0.25Va[0]	Va[0]	0.5Cu ₄ O ₃	(2CuO + Cu ₂ O)
Cu[2+]	Fe[2+]	O[2-]		Va[0]	CuFeO ₂	(CuO + FeO)
Cu[2+]	Cu[2+]	O[2-]		Va[0]	CuCuO ₂	(2CuO)
Cu[1+]	Fe[3+]	0.5O[2-]	0.5Va[0]	O[2-]	CuFeO ₂	
Cu[1+]	Fe[2+]	0.25O[2-]	0.75Va[0]	O[2-]	0.5Cu ₂ Fe ₂ O ₃	(Cu ₂ O + 2FeO)
Cu[1+]	Cu[2+]	0.25O[2-]	0.75Va[0]	O[2-]	0.5Cu ₄ O ₃	(2CuO + Cu ₂ O)
Cu[2+]	Fe[3+]	0.75O[2-]	0.25Va[0]	O[2-]	0.50Cu ₂ Fe ₂ O ₅	(2CuO + Fe ₂ O ₃)
Cu[2+]	Fe[2+]	0.5O[2-]	0.5Va[0]	O[2-]	CuFeO ₂	(CuO + FeO)
Cu[2+]	Cu[2+]	0.5O[2-]	0.5Va[0]	O[2-]	CuCuO ₂	(2CuO)
Cu[2+]	Fe[3+]	O[2-]		0.5Va[0] 0.5O[2-]	0.5Cu ₂ Fe ₂ O ₅	(2CuO + Fe ₂ O ₃)

La connaissance précise de la cristalochimie de la phase delafossite permet de discuter plus avant de la pertinence de ces solutions. En ce qui concerne la non stœchiométrie en oxygène, certains auteurs proposent la présence de Fe^{2+} dans le site octaédrique []^{oct} pour assurer la

neutralité et la stœchiométrie de la phase selon $(Cu^+) [Fe^{2+}, Fe^{3+}] O_{2-\delta}$ ou $(Cu^+, Cu^{2+}) [Fe^{2+}, Fe^{3+}] O_2$ [31] avec une valeur minimale pour l'échantillon traité sous CO_2 dans le travail de Zhao *et al.* [31]. En plus de ces résultats de la littérature mentionnant la possibilité d'obtenir la phase $CuFeO_{2\pm\delta}$, des mesures complémentaires des teneurs en Cu, Fe et O par microsonde électronique de Castaing ont été réalisées lors de ce travail sur différentes zones de l'échantillon présentant le couple de diffusion Cu / Fe. Les teneurs en oxygène pour différentes valeurs du ratio $x(Fe) = Fe / (Fe+Cu)$ sont compilées à la **Fig. III -21**. Il faut préciser ici que seules les mesures réalisées au cœur des grains de delafossite ont été prises en compte. Les mesures effectuées à moins de 3-4 μm des joints de grains qui pourraient être affectées par la phase voisine n'ont pas été considérées.

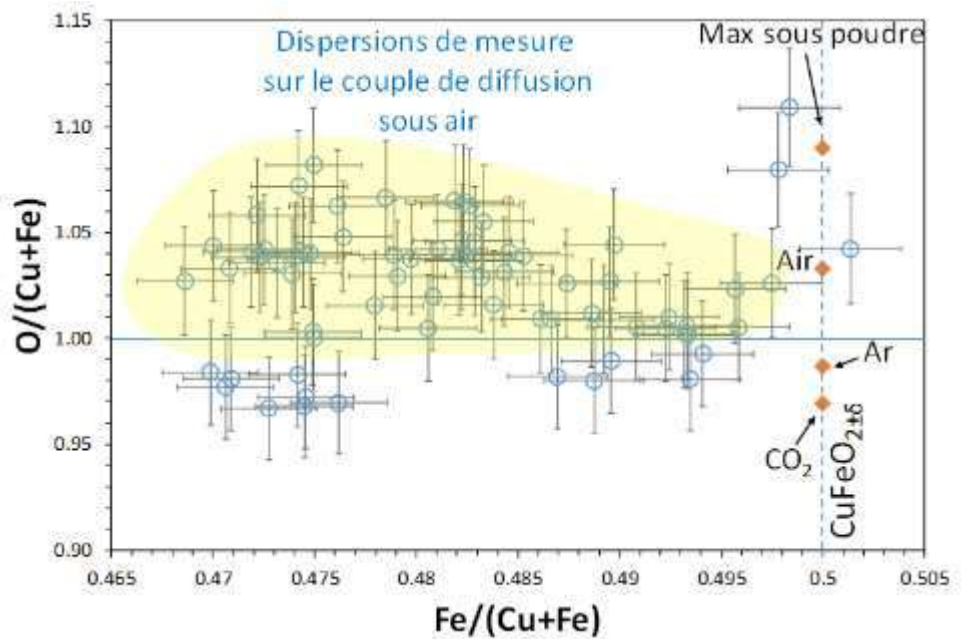
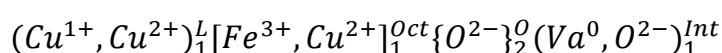


Fig. III -21 : Mesures par la microsonde de Castaing comparées aux les données publiés pour $CuFeO_{2\pm\delta}$ [29, 30 et 31] sous différentes atmosphères.

Ces mesures montrent qu'il y a une dispersion assez importante dans le ratio $x(Fe)$ pour les différentes régions de l'échantillon. Seules des compositions avec $x(Fe) \leq 0,5$ ont été obtenues (cf. voir discussions précédentes sur la possibilité d'obtenir des phases delafossite déficitaires en fer). La très grande majorité des mesures montre également un ratio entre anion et cation ($x(O) = O / (Cu+Fe)$) supérieur ou égal à 1. Peu de points présentent un déficit en oxygène, et quand bien même ils existent, ce $x(O)$ n'est que très légèrement inférieur à 1 et avec une incertitude plus importante (cf. **Fig. III -16**).

Au final, et dans l'objectif d'une simplification de la description de ce système, si l'on ne considère que la sur-stœchiométrie en oxygène ($x(O) \geq 1$) et le déficit en fer ($x(Fe) \leq 0,5$), cela réduit le nombre d'*end-members* à évaluer de 24 à seulement 8. Pour la description de $CuFe_{1-y}O_{2+\delta}$, le modèle partiel suivant a été utilisé :



Résultats du modèle pour l'inclusion de l'excès en oxygène $x(O) \geq 1$

Avant de modéliser le modèle complet, des modèles intermédiaires partiels sont optimisés. D'abord le modèle partiel intégrant la sur-stœchiométrie en oxygène $x(O) \geq 1$ a été considéré, ce qui correspond à l'optimisation de quatre *end-members* listés ci-dessus, ainsi que de la surface d'échange entre eux et la ligne de neutralité (**Fig. III -22**) :

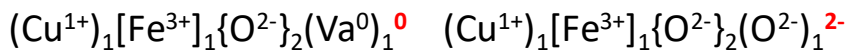
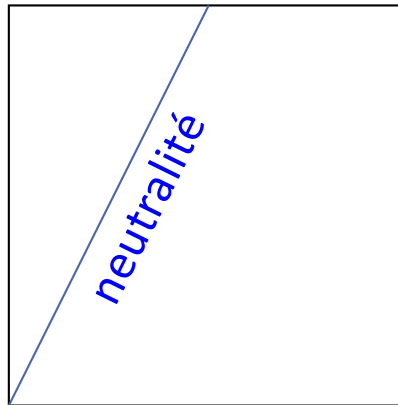


Fig. III -22 : Surface d'échange entre les quatre end-members pour représenter $CuFeO_{2+\delta}$.

Nous avons optimisé ces *end-members* par le du formalisme CEF en utilisant les données disponibles (voir **Fig. III -21**) et les paramètres sont montrés dans le **Tableau III -11** :

Tableau III -11 : Résumé des paramètres pour la phase delafossite $CuFeO_{2+\delta}$ optimisée dans ce travail, unités en $J.mol^{-1}$ ou $J.mol^{-1}.K^{-1}$:

Phase	Paramètres thermodynamiques
Delafossite : $(Cu^{1+}, Cu^{2+})_1 [Fe^{3+}]_1 \{O^{2-}\}_2 (Va^0, O^{2-})_1$	$G_{Cu^{1+}, Fe^{3+}, O^{2-}, Va^0}$ [298 - 1273 K] : $- 530\,645 + 564,546T - 97,378T \ln T - 0,00439505T^2 + 5,92.10^{-11}T^3 + 886757,5T^{-1}$ [1273 - 2500 K] : $- 534\,847,1 + 634,2194T - 107,37T \ln T$ $G_{Cu^{1+}, Fe^{3+}, O^{2-}, O^{2-}} = G_{Cu^{1+}, Fe^{3+}, O^{2-}, Va^0} + A$ $G_{Cu^{2+}, Fe^{3+}, O^{2-}, Va^0} = G_{Cu^{1+}, Fe^{3+}, O^{2-}, Va^0} + B$ $G_{Cu^{2+}, Fe^{3+}, O^{2-}, O^{2-}} = G_{Cu^{1+}, Fe^{3+}, O^{2-}, Va^0} + A + B$ $L_{Cu^{1+}, Cu^{2+} // Fe^{3+} // O^{2-} // O^{2-}} = - 59\,900$ $A = -300\,000$ $B = + 100\,000$

Dans un premier temps, une comparaison de ce modèle avec celui de Shishin *et al.* [6] n'intégrant que la phase stœchiométrique $CuFeO_2$ est montré dans la **Fig. III -23**.

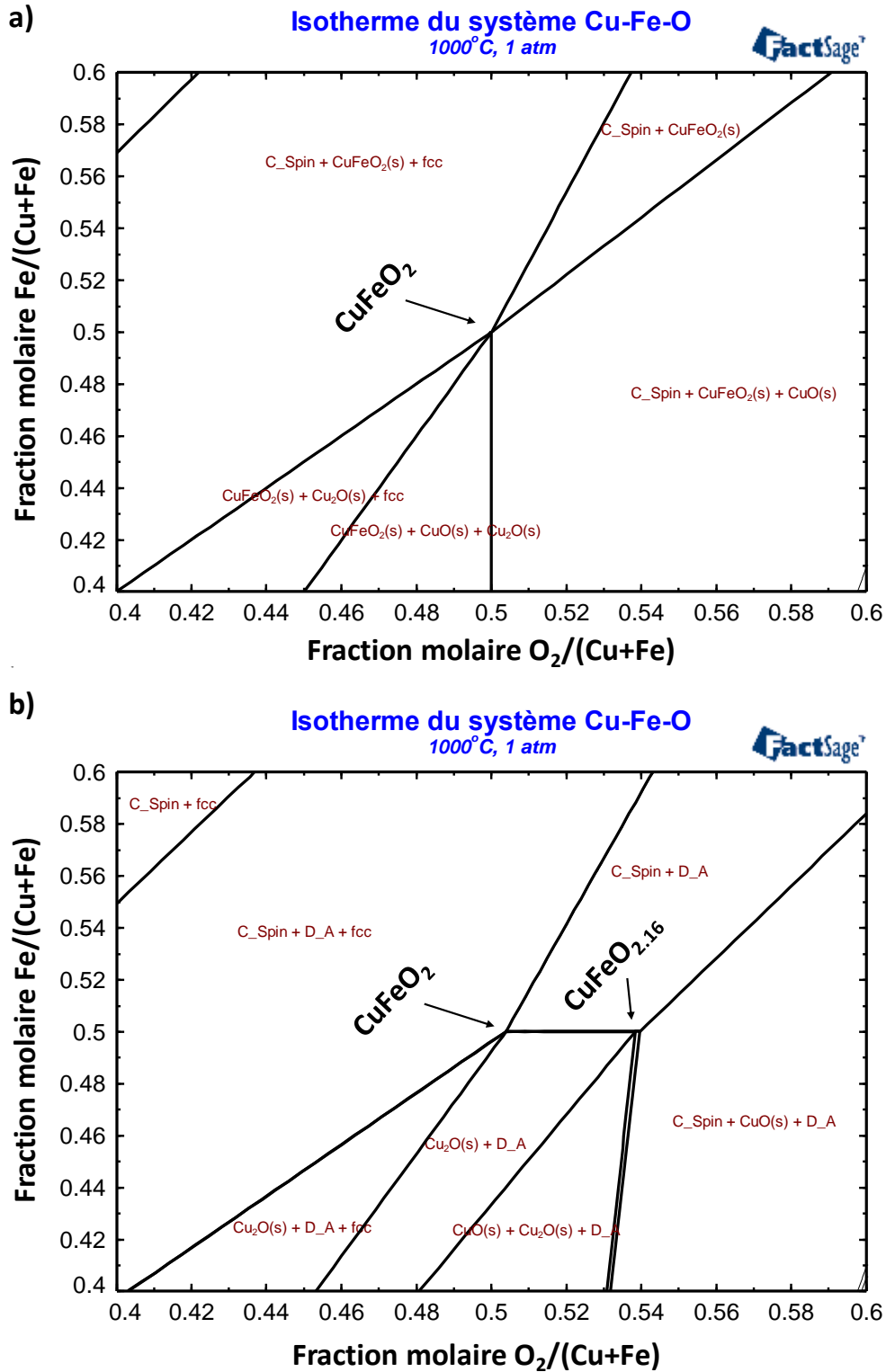


Fig. III -23 : a) Coupe isotherme calculée par le modèle thermodynamique de Shishin *et al.* [6] à 1000 °C. b) Comparaison pour cette même isotherme après inclusion du modèle CEF pour décrire la non stœchiométrie de $\text{CuFeO}_{2+\delta}$.

Résultats du modèle par l'inclusion de l'excès en oxygène $x(O) \geq 1$ et le déficit en fer $x(Fe) \leq 0,5$

Une fois que le modèle est optimisé avec la sur-stœchiométrie en oxygène, la non stœchiométrie cationique doit être discutée pour décrire à la fois nos résultats DRX-HT et les compositions mesurées par microsonde électronique de Castaing (cf. **Fig. III -21**), mais aussi pour être cohérent avec des données clés de la littérature.

Deux solutions ont été évaluées pour expliquer le déficit en fer (ou excès en cuivre) dans la structure :

- la première correspond à l'existence de lacunes (de fer) sur le site octaédrique $[]^{Oct}$, qui n'apparaît pas dans le modèle général (solution en rouge dans la **Fig. III -24**).
- la seconde correspond à la substitution du fer par du cuivre dans ce même site octaédrique $[]^{Oct}$ (solution en noir dans la **Fig. III -24**)

En utilisant le tableau des rayons ioniques de R.D. Shannon [37] des différentes espèces dans un environnement octaédrique (par exemple Cu^{2+}_{VI} qui a un rayon de 0,73 Å, plus grand que le Fe^{3+}_{VI} qui est 0,645 Å), il est possible de prédire l'évolution des paramètres de maille et donc du volume de la maille pour une évolution du ratio $x(Fe) \leq 0,5$. La **Fig. III -24** montre les tendances générales de cette évolution.

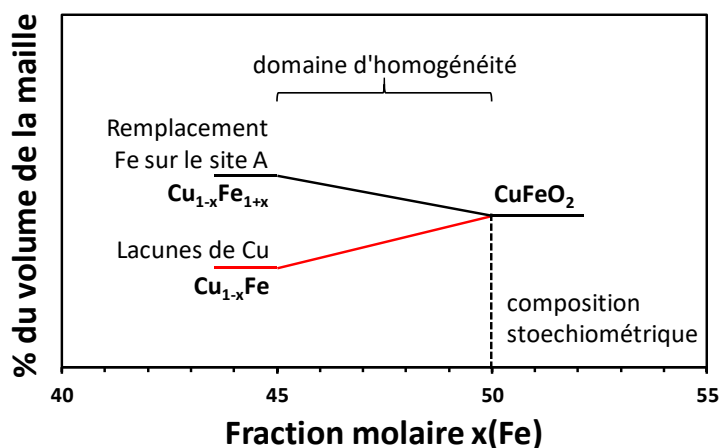


Fig. III -24 : Schéma pour un modèle pour la non stœchiométrie, % du volume de la maille en unités aleatoire (adapté de [38]).

Les paramètres structuraux de la phase delafossite obtenus par affinement de Rietveld sur les échantillons $x(Fe) = 0,50D$, $0,47D$ et $0,43D$ (cf. résultats obtenus lors des ajouts dosés de cuivre et listés au Tableau III 1) tendent à montrer un léger accroissement du volume de la maille delafossite lorsque $x(Fe)$ diminue. Cette tendance tend donc à aller dans le sens de la seconde hypothèse, i.e. la présence de Cu^{2+} dans le site octaédrique. Pour estimer si cette configuration est stable, nous nous sommes basés sur les données de Navrotsky et Kleppa [39], **Fig. III -25**, qui montre que le Cu^{2+} a une préférence plus marquée pour le site octaédrique que le Fe^{3+} dans des structures similaires comme le spinelle.

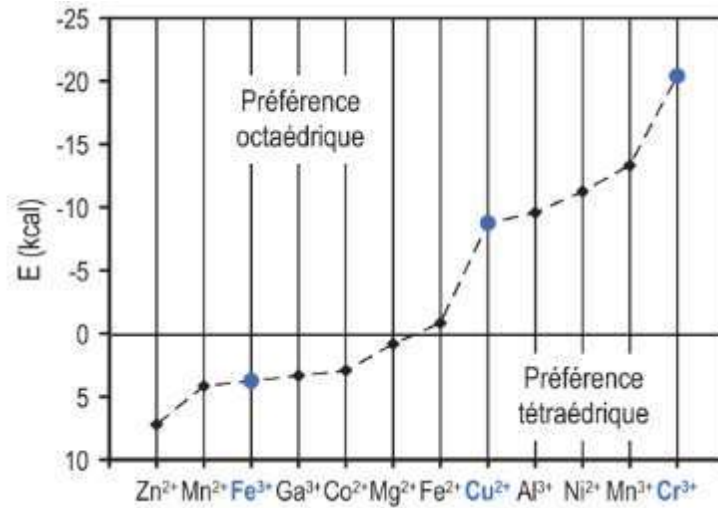


Fig. III -25: Energies préférentielles d'occupation des sites pour quelques cations divalents et trivalents dans la structure spinelle [39].

Le Cu^{2+} a donc été inclus dans le deuxième sous-réseau (site octaédrique) du modèle CEF en générant quatre nouveaux *end-members*, totalement indépendants du fer et communs à toute la famille des delafossites au cuivre CuMO_2 .

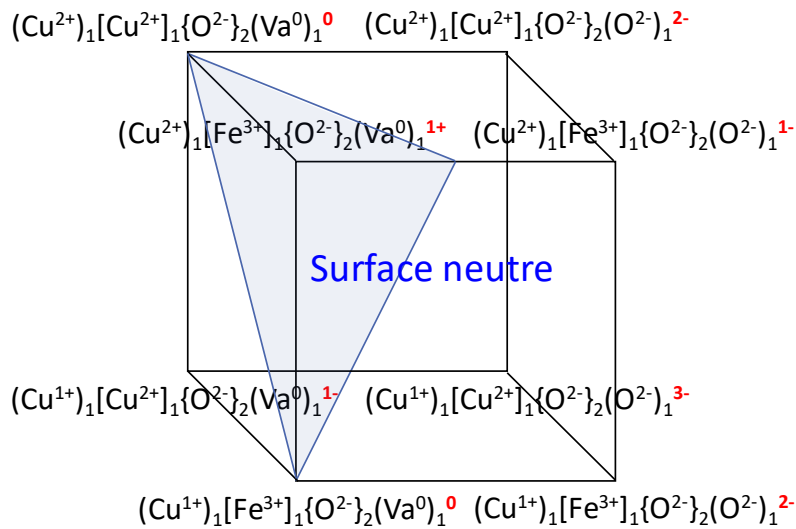


Fig. III -26 : Surface d'échange entre les huit *end-members* pour représenter $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_2$.

Dans le Chapitre V nous aborderons plus en détail l'importance de ces quatre nouveaux *end-members* sur la description thermodynamique générique des phases delafossite à base de cuivre.

Pour le système Cu-Fe-O, nous avons donc intégré la sur-stœchiométrie en oxygène $x(\text{O}) \geq 1$ et l'excès de cuivre $x(\text{Fe}) \leq 0,5$ dans le CEF et les paramètres sont présentés dans le **Tableau III -12** :

Chap. III : Le système Cu-Fe-O

Tableau III -12 : Résumé des paramètres pour la phase delafossite $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_{2+\delta}$ optimisé dans ce travail, unités en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$:

Phase	Paramètres thermodynamiques
Delafossite : $(\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+})_1[\text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}]_1(\text{O}^{2-})_2(\text{Va}^0, \text{O}^{2-})_1$	Voir Tableau III -11 pour les paramètres au fer
	$G_{\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+}, \text{O}^{2-}, \text{Va}^0} = G_{\text{CuO}}$ (voir Tableau III -4) + 0.5 $G_{\text{Cu}_2\text{O}}$ (voir Tableau III -4) + C + D + E
	$G_{\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+}, \text{O}^{2-}, \text{O}^{2-}} = G_{\text{CuO}} + 0,5 G_{\text{Cu}_2\text{O}} + C + D + E + B$
	$G_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{O}^{2-}, \text{Va}^0} = 2G_{\text{CuO}} + C$
	$G_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{O}^{2-}, \text{O}^{2-}} = 2G_{\text{CuO}} + C + B$
	$L_{\text{Cu}^{1+} // \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+} // \text{O}^{2-} // \text{O}^{2-}} = + 758\,000 + 38T$
	B = + 100 000
	C = + 16 960
	D = - 140 000
	E = - 85 000

Une nouvelle isotherme à 1000 °C, 1 atm a été calculé et elle est montré à la **Fig. III -27** :

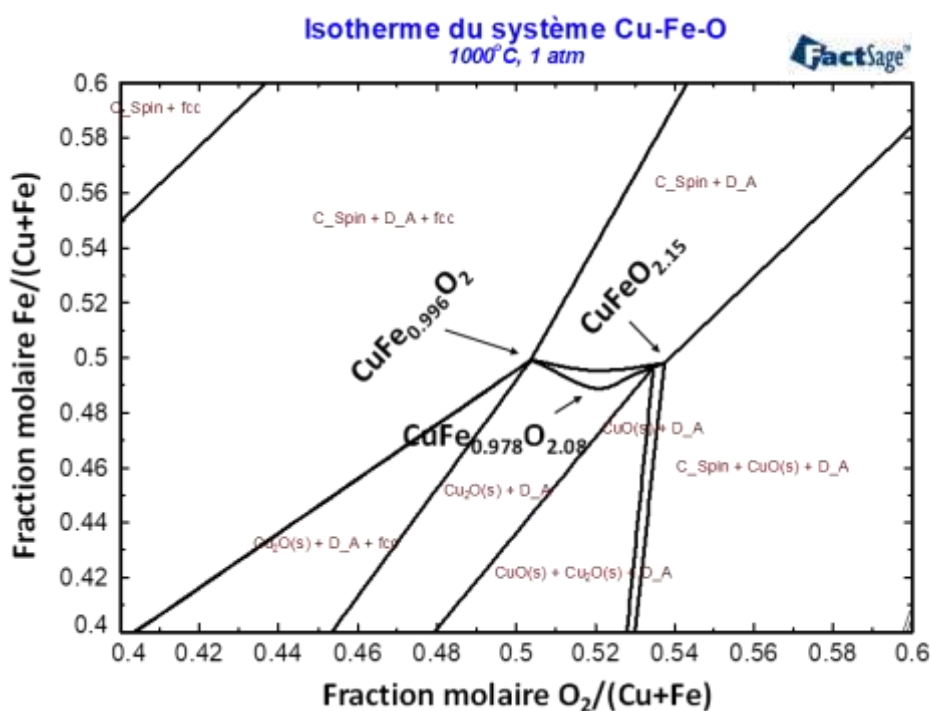


Fig. III -27 : Coupe isotherme calculée à 1000 °C pour le système Cu-Fe-O avec le modèle thermodynamique de Shishin *et al.* [6] et l'inclusion d'une description selon le formalisme CEF pour la delafossite.

On peut voir sur cette isotherme que la phase delafossite présente un domaine réduit en non stœchiométrie cationique à cette température, avec un maximum à $y = 0,022$ pour $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_{2+\delta}$. D'un autre côté, la sur-stœchiométrie en oxygène δ varie entre 0 et 0,15 à cette température.

Dans la suite, la base thermodynamique du système Cu-Fe-O sera élargie avec l'inclusion des sous-systèmes binaires précédemment présentés et avec une nouvelle description de la phase liquide.

B.4 Description complète du modèle Cu-Fe-O :

Dans ce travail, la phase liquide du système binaire Cu-O a été remodelisée et les deux autres systèmes binaires Cu-Fe et Fe-O ont été repris d'autres travaux [voir paragraphes **B.1.1**, **B.1.3**]. Ces systèmes ont été extrapolés avec les modèles des phases mixtes proposés par Shishin *et al.* [6] pour le système Cu-Fe-O et les paramètres ternaires pour la phase liquide ont été optimisés en prenant en compte nos résultats expérimentaux et ils sont montrés dans le **Tableau III -13**.

Tableau III -13 : Paramètres optimisés pour la phase liquide du système Cu-Fe-O, unités en $J.mol^{-1}$ ou $J.mol^{-1}.K^{-1}$:

Phase	Paramètres
Liquide : $(Cu^{1+}, Cu^{2+}, Fe^{1+}, Fe^{2+}, Fe^{3+})(Va^{1-}, O^{2-})$	$g_{Cu^{1+}; Fe^{3+} // O^{2-}}^{00} = -6\ 000 + 16T$ $g_{Cu^{2+}; Fe^{3+} // O^{2-}}^{00} = -5\ 000$ $g_{Cu^{2+}; Fe^{3+} // O^{2-}}^{10} = -5\ 900$

Pour la phase spinelle quadratique, un paramètre a été réajusté pour la maintenir métastable, cette phase sera importante pour l'étude du quaternaire Cu-Cr-Fe-O. La **Fig. III -28** montre la compilation des données acquises au cours de ce travail ainsi que le modèle développé en partant de celui de Shishin *et al.* [6] avec une nouvelle description pour la phase liquide et un CEF pour la phase delafossite.

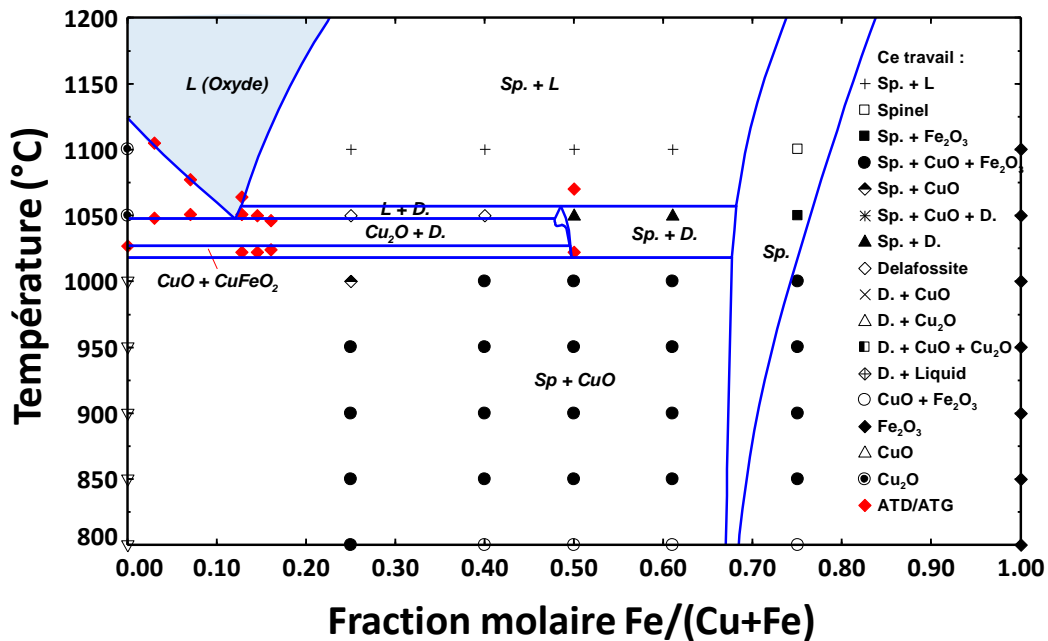


Fig. III -28 : Première version du modèle Cu-Fe-O optimisée dans ce travail avec l'inclusion de la phase delafossite non-stoechiométrique et les points expérimentaux obtenus par DRX-HT et ATD/ATG.

La description du domaine de stabilité de la phase delafossite non stœchiométrique est mise en évidence dans la figure ci-dessous. Les limites de composition ont été établis à l'aide des composition mesurées par la microsonde de Castaing.

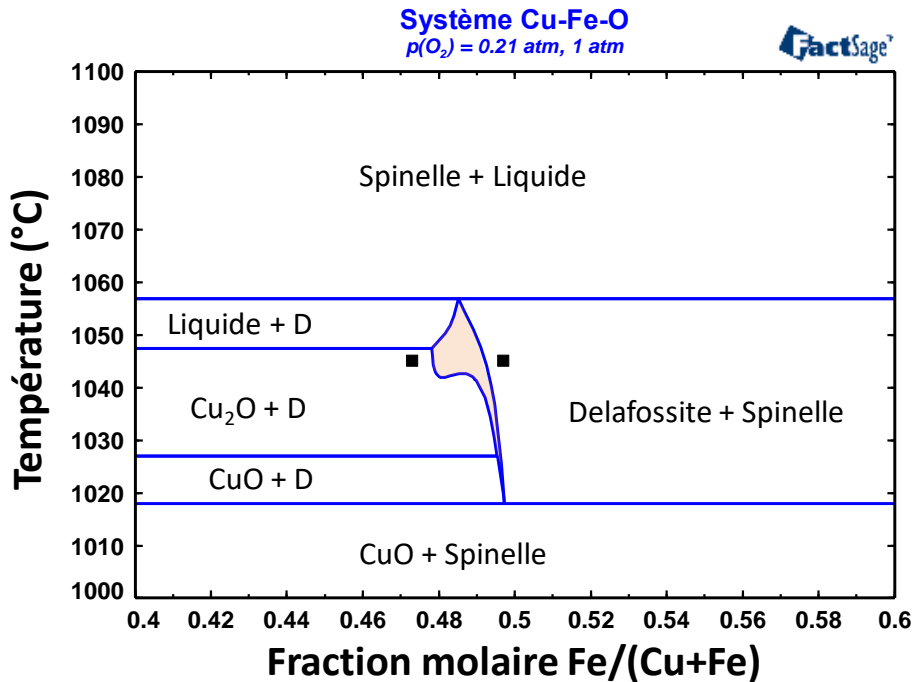


Fig. III -29 : Zoom sur la description de la non stœchiométrie de la phase delafossite sous air avec les limites de composition mesurées par la microsonde de Castaing.

Au final, ce modèle adapté nous permet de représenter correctement le domaine de non stœchiométrie de $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_2$ sous air. En revanche, son domaine de stabilité est légèrement affecté avec une température de décomposition de la phase delafossite plus basse (1058 °C) que celle mesurée expérimentalement (1070(2) °C).

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été consacré à compléter la description expérimentale du système Cu-Fe-O et les principaux résultats obtenus sont :

- i) La température de formation de la phase delafossite a été déterminée sous air par des analyses DRX-HT associées à l'ATD/ATG. Elle est stable entre 1022(2) °C et 1070(2) °C sous ces conditions
- ii) Pour la première fois, une non stœchiométrie cationique pour la phase delafossite du type $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_2$ a été démontrée par différentes techniques. Tout d'abord, l'intégration de 6% molaire de Cu_2O par ajouts dosés dans la structure delafossite stœchiométrique a été démontrée par DRX-HT à 1050 °C par l'absence de phase secondaire et par un léger changement des paramètres de réseau. Cette non stœchiométrie a été quantifiée par une analyse locale par microsonde électronique de Castaing, imagerie électronique BSE et spectroscopie μ -Raman sur un couple de diffusion Cu/Fe. Cette valeur maximale trouvée pour un déficit de fer de $x(\text{Fe}) = 0.47$ correspond à $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}$ avec $y = 0.12$.
- iii) Nous avons étudié la région riche en cuivre du diagramme de phases Cu-Fe-O par analyse thermique différentielle et la méthode du triangle de Tammann. La température du point eutectique a été mesurée à 1049(3) °C avec une composition eutectique à $x(\text{Fe}) = 0.105$.

Ces informations ont été utilisées comme données d'entrée pour la réévaluation du système Cu-Fe-O. Nous avons utilisé le modèle proposé par Shishin *et al.* [4] comme point de départ en intégrant une nouvelle description de la phase liquide du système Cu-O basée sur le modèle MQM $((\text{Cr}^{1+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{1+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{O}^{2-}, \text{Va}^{1-}))$ et l'inclusion de la phase delafossite non-stœchiométrique. Un nouveau modèle CEF à quatre sous-réseaux a été proposé pour décrire $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_{2+\delta}$ $((\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+})_1^L [\text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}]_1^O \text{O}_2 (\text{Va}^0, \text{O}^{2-})_1^I)$. Ce modèle arrive à représenter correctement le domaine de non stœchiométrie de $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_2$ sous air ainsi que les données expérimentales publiées et compilées.

Références bibliographiques

- [1] J. Schorne-Pinto, L. Cassayre, L. Presmanes, A. Barnabé, "Insights on stability and cationic non-stoichiometry of CuFeO_2 delafossite." *Inorganic Chemistry*, vol. 58, n° 9, p. 6431-6444, 2019.
- [2] P. Gravereau, « La diffraction des Rayons X par les Poudres », 3rd cycle, Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France. p. 1-210, 2011
- [3] M. A. de la Rubia, J. J. Reinoso, P. Leret, J. J. Romero, J. de Frutos, et J. F. Fernández, « Experimental determination of the eutectic temperature in air of the CuO-TiO_2 pseudobinary system », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no 1, p. 71-76, janv. 2012.
- [4] M. Tsubota et J. Kitagawa, « A necessary criterion for obtaining accurate lattice parameters by Rietveld method », *Sci. Rep.*, vol. 7, no 1, p. 15381, déc. 2017.
- [5] R. A. Sayed et al., « X-Ray investigation of thermal expansion of CuO », *Minia Sci. Bull. Phys. Sect.*, vol. 28, no 2, p. 1-8, 2017.
- [6] D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, et S. A. Deckerov, « Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-Fe-O system », *Calphad*, vol. 41, p. 160-179, juin 2013.
- [7] T. Yamagushi, « Phase relations in the ferrite region of the system Cu-Fe-O in air », *Proc. Fujihara Meml. Fac. Eng. Keio Univ.*, vol. 19, no 75, p. 192-198, 1966.
- [8] J. K. Farrer et M. M. Nowell, « EBSD Analysis of Solid-State Reactions Between Al_2O_3 and Cu_2O », *Microsc. Microanal.*, vol. 11, no S02, p. 1780-1781, août 2005.
- [9] N. Wolff, D. Klimm, et D. Siche, « Thermodynamic investigations on the growth of CuAlO_2 delafossite crystals », *J. Solid State Chem.*, vol. 258, no November 2017, p. 495-500, févr. 2018.
- [10] N. Hellstén, J. Hamuyuni, et P. Taskinen, « High-temperature phase equilibria of $\text{Cu-O-Al}_2\text{O}_3$ system in air », *Can. Metall. Q.*, vol. 55, no 2, p. 226-233, avr. 2016.
- [11] M. Diemer, A. Neubrand, K. P. Trumble, et J. Rödel, « Influence of Oxygen Partial Pressure and Oxygen Content on the Wettability in the Copper-Oxygen-Alumina System », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no 10, p. 2825-2832, déc. 2004.
- [12] L. Rycerz, « Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 113, no 1, p. 231-238, juill. 2013.
- [13] J.-P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, et P. Hagenmuller, « Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 48, no 1, p. 37-43, janv. 1987.
- [14] A. V. Khvan, O. B. Fabrichnaya, G. Savinykh, R. Adam, et H. J. Seifert, « Thermodynamic Assessment of the Cu-Fe-O System », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 32, no 6, p. 498-511, déc. 2011.
- [15] A. T. Dinsdale, « SGTE data for pure elements », *Calphad*, vol. 15, no 4, p. 317-425, oct. 1991

- [16] K. Shubhank et Y.-B. Kang, « Critical evaluation and thermodynamic optimization of Fe–Cu, Cu–C, Fe–C binary systems and Fe–Cu–C ternary system », *Calphad*, vol. 45, p. 127-137, juin 2014.
- [17] C. W. Bale et al., « FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 », *Calphad*, vol. 54, p. 35-53, sept. 2016.
- [18] K. J. Blobaum, D. Van Heerden, A. J. Wagner, D. H. Fairbrother, et T. P. Weihs, « Sputter-deposition and characterization of paramelaconite », *J. Mater. Res.*, vol. 18, no 7, p. 1535-1542, juill. 2003.
- [19] M. Giar, M. Heinemann, et C. Heiliger, « Phonon properties of copper oxide phases from first principles », *Phys. Rev. B*, vol. 96, no 7, p. 075202, août 2017.
- [20] F. Deschênes-Allard, « Modélisation thermodynamique des équilibres de phases impliquant le cuivre dans le développement d’anodes inertes pour l’électrolyse de l’aluminium », Ecole polytechnique de Montréal, 2017.
- [21] B. Hallstedt et L. J. Gauckler, « Revision of the thermodynamic descriptions of the Cu–O, Ag–O, Ag–Cu–O, Bi–Sr–O, Bi–Ca–O, Bi–Cu–O, Sr–Cu–O, Ca–Cu–O and Sr–Ca–Cu–O systems », *Calphad*, vol. 27, no 2, p. 177-191, juin 2003.
- [22] D. Shishin et S. A. Decterov, « Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu–O and Cu–O–S systems », *Calphad*, vol. 38, p. 59-70, sept. 2012.
- [23] S. A. Decterov, A. D. Pelton, E. Jak, et P. C. Hayes, « Experimental study of phase equilibria and thermodynamic optimization of the Fe–Zn–O system », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 32, no 4, p. 643-657, août 2001.
- [24] S. K. Sahu et A. Navrotsky, « Thermodynamics of copper-manganese and copper-iron spinel solid solutions », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no 8, p. 3684-3692, août 2017.
- [25] E. G. King et K. K. Kelley, « Low-Temperature Heat Capacities of Copper Ferrites (With a Summary of Entropies at 298.15K. of Spinel Minerals.) », *Bur. Mines Rept. Investig.*, vol. 5502, p. 6, 1959.
- [26] T. Inoue et S. Iida, « Specific Heats of Copper Ferrite », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 13, no 6, p. 656A-656A, juin 1958.
- [27] L. A. Reznitskii et S. E. Filippova, « Effect of heat treatment on the heat capacity and heat of phase transformations of lithium and copper ferrites. Determination of the activation energy of diffusion of hardened defects from calorimetric data », 1973, p. 291-303.
- [28] D. Shishin, « Development of a thermodynamic database for copper smelting and converting », Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal, 2013.
- [29] E. Mugnier, A. Barnabé, et P. Tailhades, « Synthesis and characterization of CuFeO_{2+δ} delafossite powders », *Solid State Ionics*, vol. 177, no 5-6, p. 607-612, 2006.
- [30] C. Rudradawong et C. Ruttanapun, « Effect of excess oxygen for CuFeO_{2.06} delafossite on thermoelectric and optical properties », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 526, no July, p. 21-27, déc. 2017.
- [31] T. R. Zhao, M. Hasegawa, et H. Takeji, « Oxygen nonstoichiometry in copper iron oxide [CuFeO_{2+δ}] single crystals », *J. Cryst. Growth*, vol. 181, no 1-2, p. 55-60, 1997.

- [32] M. Hasegawa, M. I. Batrashevich, T. R. Zhao, H. Takei, et T. Goto, « Effects of oxygen nonstoichiometry on the stability of antiferromagnetic phases of $\text{CuFeO}_{2+\delta}$ single crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 63, no 18, p. 184437, avr. 2001.
- [33] O. Garlea, C. Darie, C. Bougerol, O. Isnard, et P. Bordet, « Structure of $\text{LaCuO}_{2.66}$: an oxidized delafossite compound containing hole-doped kagome planes of Cu^{2+} cations », *Solid State Sci.*, vol. 5, no 8, p. 1095-1104, août 2003.
- [34] C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, et B. Sundman, « Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system », *J. Nucl. Mater.*, vol. 304, no 2-3, p. 161-175, août 2002
- [35] B. J. Ingram et al., « Transport and Defect Mechanisms in Cuprous delafossites. 1. Comparison of Hydrothermal and Standard Solid-State Synthesis in CuAlO_2 », *Chem. Mater.*, vol. 16, no 26, p. 5616-5622, déc. 2004.
- [36] M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, et P. Tailhades, « Synthesis and Thermostructural Studies of a $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ delafossite Solid Solution with $0 \leq x \leq 1$ », *Inorg. Chem.*, vol. 48, no 13, p. 6065-6071, juill. 2009.
- [37] « Shannon Radii ». [En ligne]. Disponible sur: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> [Consulté le: 26-oct-2019].
- [38] J.-M. Joubert, « Experimental Data for Assessments », *EPJ Web Conf.*, vol. 14, p. 03002, mai 2011.
- [39] A. Navrotsky et O. J. Kleppa, « Thermodynamics of formation of simple spinels », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 30, no 2, p. 479-498, févr. 1968.

Chap. IV : Le système Cu-Cr-O

Préambule

Le deuxième système que nous avons étudié dans ce travail est le système Cu-Cr-O. Ainsi que présenté en détail au Chapitre I, la croissance de ce système comporte de nombreuses lacunes sur le plan des données expérimentales, et aucun modèle thermodynamique n'a encore été développé à ce jour.

La première partie de ce chapitre est donc dédiée à l'acquisition de données expérimentales ciblées. Ainsi, afin de mieux connaître ce système, nous avons fait une étude systématique par diffraction des rayons X à haute température sous air pour les compositions intermédiaires entre CuO et Cr₂O₃, complétée par des analyses thermiques différentielle et gravimétrique pour préciser certains invariants. Par ailleurs, ayant mis en évidence l'absence de données thermodynamiques pour la phase delafossite à $T > 150$ K, nous avons entrepris d'établir les fonctions thermodynamiques de cette phase grâce à des mesures calorimétriques réalisées en collaboration avec des laboratoires membres du groupe de recherche Thermodynamique des Matériaux à Haute Température (GDR ThermaHT).

Grâce à l'ensemble de ces nouvelles données et à une synthèse des données existantes, nous proposons dans la seconde partie de ce chapitre un modèle thermodynamique complet du système Cu-Cr-O.

Sommaire

A. Etude expérimentale du système Cu-Cr-O	183
A.1 Analyse systématique du système.....	183
A.1.1 DRX <i>in situ</i> haute température.....	183
A.1.2 Analyses ATD/ATG	186
A.1.3 Bilan sur les données obtenues.....	188
A.2 Etude de la possible non stœchiométrie de CuCrO₂.....	189
A.2.1 Méthode des ajouts dosés	189
A.2.2 Couple de diffusion	192
A.2.3 Conclusion.....	195
A.3 Propriétés thermodynamiques de la phase CuCrO₂	196
A.3.1 Données expérimentales	196
A.3.2 Analyses des données	200
A.3.3 Capacité calorifique de CuCrO ₂ entre 0 et 1300 K.....	201
A.3.4 Entropie de CuCrO ₂ à 298 K.....	202
A.3.5 Enthalpie de formation de CuCrO ₂ à 298 K	203
A.3.6 Conclusion.....	205
B. Modélisation thermodynamique du système Cu-Cr-O	206
B.1 Description de la phase liquide	206
B.1.1 Système Cu-Cr.....	206
B.1.2 Système Cr-O	208
B.1.3 Système Cu-O.....	210
B.2 Description complète du modèle Cu-Cr-O	210
B.2.1 Oxydes mixtes	210
B.2.2 Phase liquide.....	212
B.2.3 Evaluation des invariants	213
B.2.4 Conclusion.....	213
Conclusion du chapitre.....	215
Références bibliographiques	217

A. Etude expérimentale du système Cu-Cr-O

Dans ce système Cu-Cr-O, trois oxydes mixtes sont rapportés dans la littérature : i) la Mc Connellite CuCrO_2 , aussi notée $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ dans les articles anciens. Cette structure est en tout point équivalente à celle de la delafossite ; ii) la phase spinelle CuCr_2O_4 qui est de structure quadratique pour $T < 853 \text{ K}$ et cubique au-delà de cette température et finalement iii) la phase CuCrO_4 qui contient du chrome hexavalent. Les domaines de stabilité ainsi que les propriétés thermodynamiques connues de ces phases ont été discutées au Chapitre I.

Par ailleurs, deux diagrammes de phase expérimentaux sont proposés pour Cu-Cr-O dans la littérature, d'abord celui publié par Gadalla *et al.* [1] en 1964 et l'autre par Jacob *et al.* [2] en 1986. En 2010, Perrot [3] a publié une revue bibliographique compilant toutes les informations disponibles pour ce système en mettant en évidence de grandes lacunes de connaissances. Enfin, Hamuyuni et Taskinen [4] ont publié en 2016 des mesures inédites pour le domaine de la phase liquide sous air.

Suite à cette évaluation bibliographique, nous avons orienté notre étude expérimentale selon trois axes, dont les résultats sont détaillés dans ce chapitre :

- i) des analyses DRX-HT pour valider la nature des phases stables sous air jusqu'à 1100°C ;
- ii) une étude destinée à évaluer si, comme pour la phase CuFeO_2 , la phase CuCrO_2 comporte une zone de non stœchiométrie cationique ;
- iii) la détermination des propriétés thermodynamiques de la phase CuCrO_2 par calorimétrie.

A.1 Analyse systématique du système

Dans ce paragraphe, nous présentons les travaux réalisés sur les réactions en phase solide entre CuO (ténorite, structure monoclinique, groupe d'espace C2/c) et Cr_2O_3 (eskolaïte, structure rhomboédrique, groupe d'espace $\text{R}\bar{3}\text{c}$) par diffraction des rayons X *in situ* à haute température (DRX-HT), en caractérisant la formation, la décomposition et l'évolution de la maille de chaque phase présente. Ces caractérisations thermo-structurales sont complétées avec des analyses thermiques ponctuelles par ATD/ATG.

A.1.1 DRX *in situ* haute température

Pour ce système Cu-Cr-O, l'analyse systématique par DRX-HT a été réalisée sur cinq compositions ($x(\text{Cr}) = 0,10, 0,40, 0,50, 0,61$ et $0,80$) entre 50° et 1100°C sous air, avec la

quantification (en pourcentage molaire) de chaque phase cristalline obtenue à partir de l'analyse de Rietveld. L'ensemble des résultats est regroupé sur la Fig. IV-1.

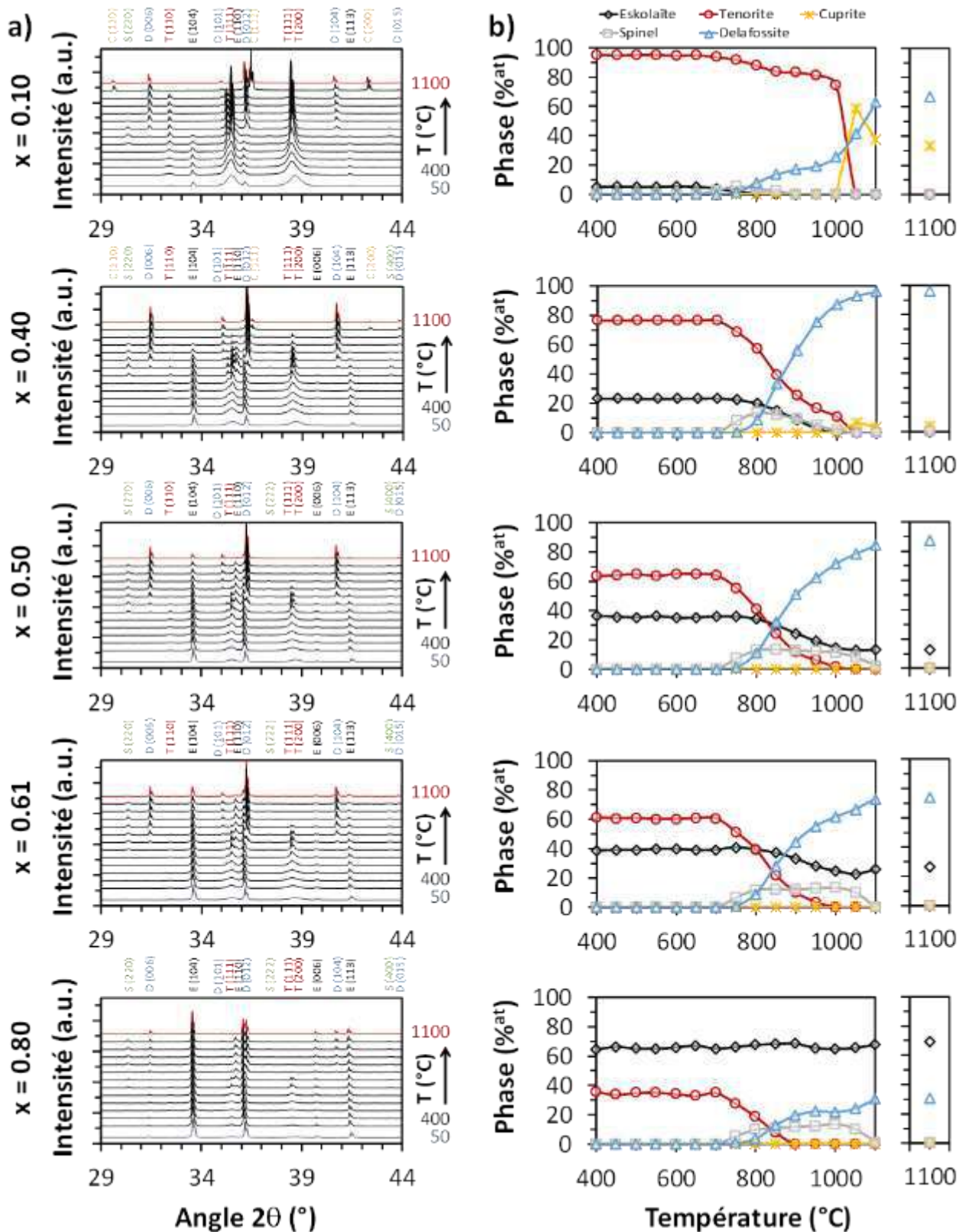
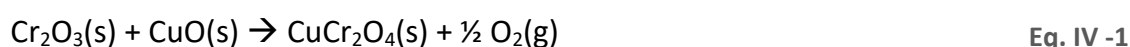


Fig. IV-1 : a) DRX-HT pour les échantillons $x(\text{Cr}) = 0,10, 0,40, 0,50, 0,61$ et $0,80$ entre 50 et 1100 °C. b) Quantification des phases par la méthode de Rietveld.

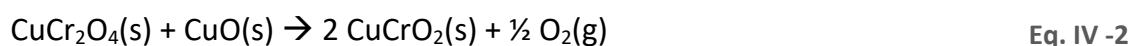
Chap. IV : Le système Cu-Cr-O

La phase eskolaïte pure ($x(\text{Cr}) = 1,00$) n'est pas représentée sur cette figure car elle est stable dans toute la plage de température de mesure. Par ailleurs, la composition $x(\text{Cr}) = 0,00$ qui correspond à l'oxyde de cuivre pur, n'est pas non plus reportée car a déjà été présentée dans le chapitre précédent.

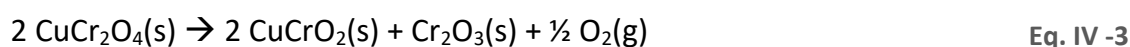
Pour tous les échantillons, les précurseurs oxydes CuO et Cr_2O_3 sont les seules phases présentes jusqu'à 700°C . A partir de 750°C , ces précurseurs réagissent et forment une phase mixte de type spinelle représentée par les symboles carrés gris sur la **Fig. IV-1**. Bien que cette phase spinelle soit stable à plus basse température, il est nécessaire d'atteindre cette température pour la former par activation thermique de la réaction entre CuO et Cr_2O_3 (**Eq. IV -1**) de manière analogue au système Cu-Fe-O.



La phase delafossite CuCrO_2 se forme entre 750° et 800°C pour les cinq mélanges, selon l'**Eq. IV -2** :



La phase delafossite peut également se former, pour $x > 0,50$, par la réaction de décomposition de la phase spinelle à 1000°C :



Il faut souligner qu'une fois formée, la phase delafossite ne se décompose pas au refroidissement, et donc que ces réactions (c.f. **Eq. IV -2** & **Eq. III -3**) ne sont pas réversibles sous air.

L'analyse Rietveld indique que le paramètre de maille de la phase spinelle cubique à 800°C est égal à $a = 8,3781(6)$, $8,3777(7)$, $8,3775(6)$ et $8,3773(8)$ Å pour $x(\text{Cr}) = 0,40$, $0,50$, $0,61$ et $0,80$ respectivement. Aux limites des incertitudes, la maille est donc identique dans ces quatre cas, confortant l'hypothèse que cette phase ne présente pas d'écart notable à la stœchiométrie, qui se traduirait par une modification significative de ses paramètres de maille entre les compositions $x(\text{Cr}) < 0,667$ d'une part et $x(\text{Cr}) > 0,667$ d'autre part.

Pour la phase CuCrO_2 , les paramètres de maille ont été évalués à 50°C , pour des échantillons ayant été soumis à un chauffage entre 50° et 1100°C avec des paliers de 40 minutes à chaque 50°C , plus un palier complémentaire à 1100°C , suivi d'un refroidissement jusqu'à 50°C avec des paliers à chaque 100°C (comme évoqué précédemment, cette phase reste stable au refroidissement). Le **Tableau III -1** indique les paramètres structuraux pour les échantillons $x(\text{Cr}) = 0,40$, $0,50$, $0,61$ et $0,80$ en comparaison avec la phase CuCrO_2 [5].

Dans la limite des résultats obtenus par la méthode Rietveld, les échantillons $x(\text{Cr}) = 0,40$, $0,50$, $0,61$ et $0,80$ présentent des caractéristiques quasi-équivalentes. Elles sont

toutefois légèrement différentes de celles de l'échantillon synthétisé par Lalanne [5] (échantillon 0,50D, re-analysé dans les mêmes conditions que les autres échantillons et représenté dans la colonne grisée du **Tableau III -1**), qui présente des paramètres de maille légèrement inférieurs et donc de légères modifications des angles de liaisons entre Cu, Cr et O. En considérant uniquement les échantillons formés par réaction entre les précurseurs oxydes dans le four du diffractomètre, si une non stœchiométrie existe, nous ne pouvons la quantifier par cette méthode. Des analyses complémentaires, sujet du paragraphe **A.2** sont donc nécessaires.

Tableau IV -1 : Relation entre les paramètres structuraux et la composition de la phase delafossite

Composition	x(Cr) = 0,50D CuCrO ₂	x(Cr) = 0,40	x(Cr) = 0,50	x(Cr) = 0,61	x(Cr) = 0,80
Paramètre du réseau (Å)					
a	2,9759(3)	2,9802(2)	2,9804(2)	2,9804(2)	2,9803(2)
b	17,104(2)	17,1278(1)	17,129(1)	17,130(1)	17,131(2)
Volume (Å³)					
V	131,18(3)	131,75(2)	131,77(2)	131,78(2)	131,77(2)
Position de l'oxygène					
O _z	0,1168(14)	0,1106(8)	0,1037(8)	0,1042(9)	0,1052(21)
Distances (Å)					
Cu-O	1,998(24)	1,894(14)	1,776(14)	1,785(14)	1,802(34)
Cr-O	1,918(10)	1,970(6)	2,031(8)	2,026(8)	2,017(18)
Angles (°)					
O-Cr-O _i	101,7(4)	98,3(3)	94,4(3)	94,7(3)	95,2(8)
O-Cr-O _{iv}	78,3(10)	81,7(6)	85,6(6)	85,3(6)	84,8(6)
Cu-O-Cr	116,4(8)	119,2(4)	122,1(4)	121,9(4)	121,5(9)
Facteurs					
Bragg R-factor	8,28	3,48	3,98	3,42	4,74
Rf-factor	4,57	3,51	4,22	4,96	6,94

Les phases analysées ont été obtenues par réactions à l'état solide dans le four du diffractomètre, et comme déjà évoqué pour le système Cu-Fe-O, ces réactions présentent des limitations cinétiques importantes. La quantification des phases par la méthode de Rietveld ne reflète donc pas réellement l'équilibre thermodynamique, mais les données obtenues permettent néanmoins d'identifier les gammes de températures de transition entre les phases ainsi que de confirmer les principaux domaines du diagramme de phases Cu-Cr-O sous air.

A.1.2 Analyses ATD/ATG

Détermination de la température de formation de CuCrO₂

Nous nous sommes intéressés à valider précisément la température d'apparition de CuCrO₂ selon l'Eq. IV - 3, et pour cela nous avons utilisé un mélange x(Cr) = 0,50 comme composition d'étude par ATD-ATG. La Fig. IV -2 montre la variation des signaux ATD et de masse pour cet échantillon, soumis à une vitesse de chauffage de 5 K/min sous air.

La température de début de la réaction est de 770 °C. Cette valeur est cohérente avec l'analyse DRX-HT, qui donne $750\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$ pour cette réaction (Fig. IV-1). Cette valeur est également en bon accord avec l'extrapolation sous air des données de Schmahl et Minzl [6] obtenues à différentes pressions partielles d'oxygène.

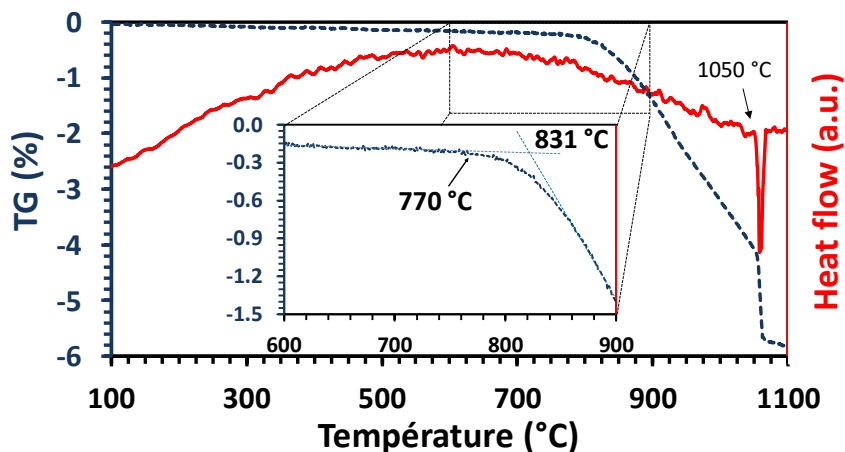


Fig. IV -2 : Variation massique (ligne pointillée bleue) et signal ATD (ligne rouge) pour l'échantillon $x(\text{Cr}) = 0,50$ avec une vitesse de chauffage de 5 K/min.

Détermination de la température de formation de la phase liquide

Une autre mesure a été réalisée pour déterminer la température de formation du liquide. En effet, ce système a été récemment évalué par Hamuyuni et Taskinen [4] dans la région de la phase liquide, riche en cuivre. Un eutectique à 1112(2) °C et de composition $x(\text{Cr}) = 0,019$ a été proposé. Cette température est 18 °C plus basse que celle proposée par Gadalla *et al.* [1]. A notre connaissance, ces deux travaux sont les seuls à rapporter les coordonnées de l'eutectique. L'analyse sous air entre la température ambiante jusqu'à 1300 °C est présentée à la Fig. IV -3.

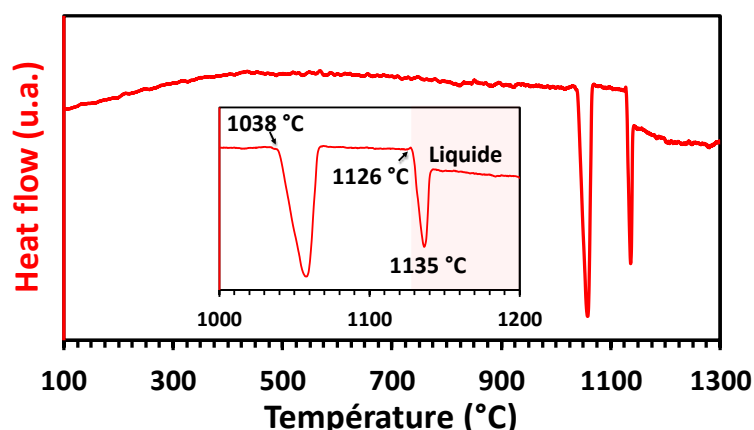


Fig. IV -3 : Signal ATD pour l'échantillon $x(\text{Cr}) = 0.10$ dans le domaine de 100° à 1300 °C avec un zoom sur la région de formation de la phase liquide. Vitesse de chauffage de 5 K/min sous air.

Le premier pic endothermique mesuré à 1038 °C correspond à la transformation de Cu^{2+} en Cu^{1+} . Cette valeur est supérieure de 7 °C à celle mesurée pour la même transition dans le

chapitre précédent, pour une vitesse de 1 K/min. Ceci illustre que la vitesse de chauffage de 5 K/min reste trop rapide par rapport à la diffusion des éléments, en retardant les réactions et l'équilibre. Par conséquent, la température de formation du liquide mesurée à 1126 °C (soit +14 °C par rapport à [4]) n'a pas été retenue dans la suite de ce travail. Il convient de souligner que nous n'avons pas été en mesure de reproduire cet essai avec une vitesse de chauffage de 1 K/min pour éviter des problèmes de contaminations dans la chambre de mesure de l'ATD/ATG.

A.1.3 Bilan sur les données obtenues

La comparaison entre nos mesures et les températures publiées pour les invariants du système Cu-Cr-O est présentée dans le **Tableau IV -2**. Les valeurs les plus pertinentes selon notre évaluation sont notées en rouge et seront utilisées comme données d'entrée pour la construction de notre modèle thermodynamique de Cu-Cr-O.

Tableau IV -2 : Comparaison de la température des invariants publiés et ici mesurés dans ce travail pour le système Cu-Cr-O

Réactions	Atm.	[6]	[1]	[2]	Autres	DRX-HT	ATD/ATG
$2 \text{CuCrO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{CuO} + 1,5 \text{O}_2(\text{g})$	O ₂	-	-	735 ± 1	740 [7]	-	-
	Air	-	-	682 ± 1	698 [7]	-	-
$\text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{CuO}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CuCrO}_2(\text{s}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g})$	O ₂	1149	1211	1167 ± 10	1173 [7]	-	-
	Air	1047	1163	1065 ± 10	1073 [7]	1023	1043
$2 \text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CuCrO}_2(\text{s}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g})$	O ₂	-	1495	-	-	-	-
	Air	1282	1380	1283	1260 [8]	1273	-
Eutectic: $\text{CuCrO}_2(\text{s}) + \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Liquid}$	O ₂	-	1373	-	-	-	-
	Air	-	1403	1400	1385±2 [4] (0,019 at.%)	-	1399
$\text{CuCrO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CuCrO}_2(\text{l})$	O ₂	-	-	-	-	-	-
	Air	-	> 1833	-	2166*[9]	-	-

* Estimée par des calculs théoriques

En plus de ces données, les paramètres structuraux pour les deux phases mixtes (CuCrO₂ et CuCr₂O₄) stables sous air ont été comparés pour les différents échantillons, et il a été mis en évidence que la maille de la phase spinelle n'est pas modifiée entre x(Cr) = 0,40 et 0,80. Similairement, les paramètres de la phase delafossite pour les quatre échantillons x(Cr) = 0,40, 0,50, 0,61 et 0,80 présentent quasiment la même maille, et diffèrent très légèrement du CuCrO₂ pur (x(Cr) = 0,50D) synthétisé par Lalanne [5].

A.2 Etude de la possible non stœchiométrie de CuCrO_2

Les données actuelles, dont certaines sont contradictoires, ne permettent pas de trancher sur le fait que la phase CuCrO_2 peut (ou ne peut pas) accepter une déviation de la stœchiométrie cationique [10, 11]. Des analyses supplémentaires ont donc été menées, selon une démarche analogue à celle présentée au Chapitre précédent pour la phase CuFeO_2 . Pour cela, des mélanges de composition proche de $x(\text{Cr}) = 0,50\text{D}$ ont été préparés à partir de CuCrO_2 , Cu_2O et Cr_2O_3 .

A.2.1 Méthode des ajouts dosés

Analyse structurale par DRX-HT

La première étude a été réalisée par DRX-HT sous différentes atmosphères. Quatre compositions ont été étudiées, la première étant la phase CuCrO_2 ($x(\text{Cr}) = 0,50\text{D}$) synthétisée par Lalanne [5] dans sa thèse. Cet échantillon a été analysé entre 50 et 1050 °C sous azote, puis maintenu en palier plus de 9 heures à 1050 °C pour évaluer sa stabilité. Les diffractogrammes de cette analyse sont montrés à la Fig. IV -4.

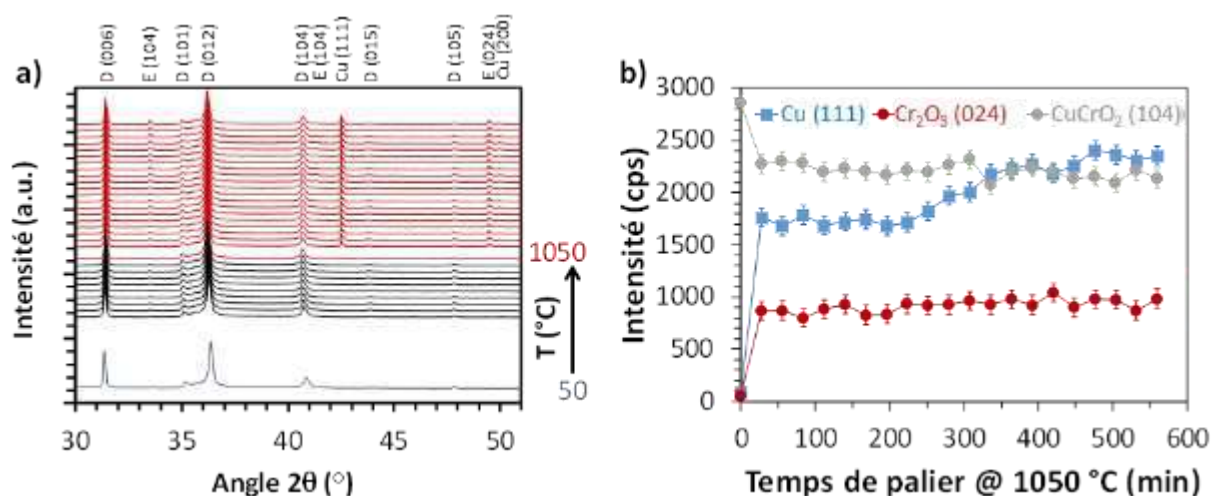
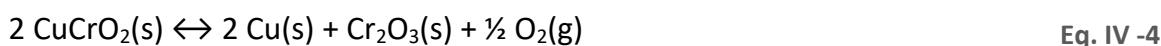


Fig. IV -4 : a) Analyse DRX-HT de CuCrO_2 sous atmosphère d'azote.

Il apparaît que cette phase CuCrO_2 se décompose sous cette atmosphère neutre à 1050 °C, selon la réaction suivante :



La formation du cuivre métal est principalement visible par l'apparition du pic de Bragg (111) situé à $2\theta = 42,5^\circ$ et celle de la phase Cr_2O_3 par les pics (104) et (024) situés respectivement à $33,5^\circ$ et $49,8^\circ$ en 2θ .

L'atmosphère neutre (azote) initialement utilisée pour s'assurer de la stabilité de la phase delafossite (cf. méthode utilisée pour CuFeO_2) ne semble pas convenir ici. Par conséquent, l'air a été utilisé pour la suite de notre étude.

Des ajouts successifs de cuivre sous forme de Cu_2O ou de chrome sous forme de Cr_2O_3 ont été réalisés à partir d'une poudre de CuCrO_2 . Trois mélanges de compositions $x(\text{Cr}) = 0,47\text{D}$, $0,43\text{D}$ et $0,53\text{D}$ ont ainsi été préparés (le symbole D est ici à nouveau utilisé pour mentionner que la poudre stœchiométrique d'origine est le composé $x(\text{Cr}) = 0,50\text{D}$). La **Fig. IV -5** montre les diffractogrammes de rayons X obtenus à 50°C pour les quatre compositions après des cycles thermiques à une température maximale de 1050°C sous air.

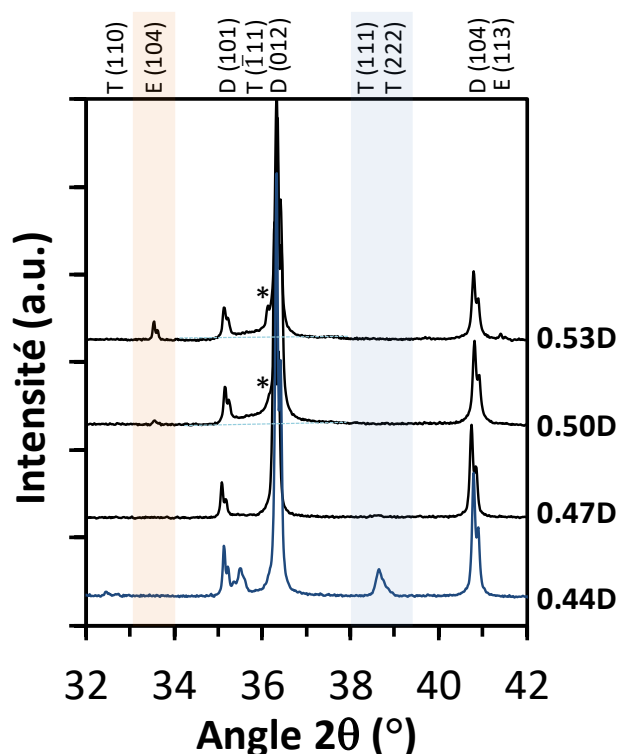


Fig. IV -5 : Diffractogrammes des rayons X à 50°C sous air pour la delafossite pure ($x(\text{Cr}) = 0,50\text{D}$), et avec les additions de Cu_2O ($x(\text{Cr}) = 0,47\text{D}$ et $0,44\text{D}$) et de Cr_2O_3 ($x(\text{Cr}) = 0,53\text{D}$) après plusieurs paliers à 1050°C . (*) indique la présence du pic (110) de Cr_2O_3 .

Le composé de départ est la phase stœchiométrique CuCrO_2 ($x(\text{Cr}) = 0,50\text{D}$) qui laisse apparaître un léger excès de chrome par la présence de Cr_2O_3 qui se traduit par le pic (104) à $33,5^\circ$ et aussi un épaulement à gauche du pic principal (012) de la phase delafossite, montré par (*) dans la **Fig. IV -5** et qui correspond au pic (110) de l'eskolaïte. Pour la composition riche en chrome 0,53D, on identifie logiquement une amplification de ces pics (104) et (110) caractéristiques de l'eskolaïte.

De l'autre côté, c.à.d. du côté plus riche en cuivre, l'ajout de 6% molaire de Cu_2O ($x(\text{Cr}) = 0,47\text{D}$) entraîne la disparition de l'eskolaïte. Cet ajout de cuivre semble être absorbé par la maille de la phase delafossite puisqu'aucune autre phase riche en cuivre n'est décelée. Un deuxième ajout de Cu_2O ($x(\text{Cr}) = 0,44\text{D}$) mène à la présence indiscutable de la phase CuO .

Chap. IV : Chap. IV : Le système Cu-Cr-O

Cet ensemble de mesures laisse envisager que la delafossite peut accepter un faible excès de cuivre dans une gamme de composition comprise entre $x(\text{Cr}) = 0,47\text{D}$ et $x(\text{Cr}) = 0,50\text{D}$.

Pour analyser plus finement ce possible excès de cuivre dans la structure delafossite, les paramètres structuraux issus des affinements Rietveld réalisés à 50 °C sur les quatre échantillons $x(\text{Cr}) = 0,43\text{D}$, $0,47\text{D}$, $0,50\text{D}$ et $0,53\text{D}$ sont montrés au **Tableau IV -3**.

Tableau IV -3 : Paramètres structuraux pour la phase delafossite issue de diverses compositions :

Composition	$x(\text{Cr}) = 0,44\text{D}$	$x(\text{Cr}) = 0,47\text{D}$	$x(\text{Cr}) = 0,50\text{D}$ CuCrO ₂	$x(\text{Cr}) = 0,53\text{D}$
Paramètre du réseau (Å)				
a	2,9757(2)	2,9755(2)	2,9759(3)	2,9756(2)
b	17,101(1)	17,100(1)	17,104(2)	17,103(2)
Volume (Å³)				
V	131,14(2)	131,11(2)	131,18(3)	131,15(2)
Position de l'oxygène				
O _z	0,1141(8)	0,1102(9)	0,1168(14)	0,1174(10)
Distances (Å)				
Cu-O	1,951(14)	1,884(14)	1,998(24)	2,008(18)
Cr-O	1,939(6)	1,971(6)	1,918(10)	1,913(8)
Angles (°)				
O-Cr-O _i	100,2(3)	98,0(3)	101,7(4)	102,1(3)
O-Cr-O _{iv}	79,8(6)	82,0(6)	78,3(10)	77,9(8)
Cu-O-Cr	117,6(4)	119,3(4)	116,4(8)	116,1(3)
Facteurs				
Bragg R-factor	6,52	2,56	8,28	6,23
Rf-factor	4,56	2,18	4,57	4,21

Ces quatre échantillons présentent des paramètres de réseau de la phase delafossite quasi identiques, dans la limite de l'incertitude de la méthode. Le plus petit volume est celui de l'échantillon $x(\text{Cr}) = 0,47\text{D}$ avec $V = 131,11(2)$ Å³ et le plus grand est celui de $x(\text{Cr}) = 0,50\text{D}$ avec $V = 131,18(2)$, soit un écart de seulement 0,05%. Les échantillons $x(\text{Cr}) = 0,50\text{D}$ et $0,53\text{D}$ présentent des distances interatomiques et des angles pratiquement identiques, tandis qu'une très légère variation peut être relevée pour le $x(\text{Cr}) = 0,47\text{D}$. Cette variation de -0,6% sur $d(\text{Cu-O})$ et +2,7% sur $d(\text{Cr-O})$ n'est cependant pas confirmée par la composition $x(\text{Cr}) = 0,44\text{D}$. La présence d'une réelle non stœchiométrie en cuivre est donc difficilement justifiable par cette caractérisation globale, et une étude complémentaire est donc nécessaire pour évaluer chimiquement s'il y a une formation (ou non) d'une phase delafossite présentant un excès de cuivre.

Analyse élémentaire par microsonde électronique de Castaing

Les échantillons $x(\text{Cr}) = 0,47\text{D}$ et $x(\text{Cr}) = 0,44\text{D}$ ont été analysés par microsonde électronique de Castaing après leurs traitements in-situ aux DRX-HT. Pour analyser correctement ces échantillons, les poudres ont été mélangées avec de la résine d'enrobage avant polissage, puis métallisées au carbone.

La micrographie de la **Fig. IV -6** montre un agglomérat caractéristique de la poudre la plus riche en cuivre, i.e. $x(\text{Cr}) = 0.44\text{D}$.

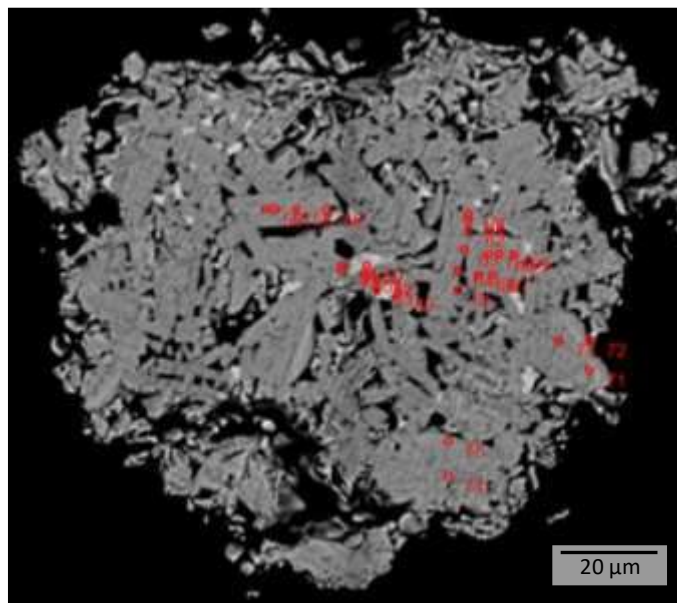


Fig. IV -6 : Zone représentative de l'échantillon $x(\text{Cr}) = 0,44\text{D}$ analysé par la sonde de Castaing.

Grace au contraste chimique des électrons rétrodiffusés, les différents grains des phases delafossite et tenorite apparaissent respectivement sous forme de grains gris foncé et gris plus clair. Plusieurs acquisitions ont été réalisées sur les grains de delafossite situés à proximité ou non du CuO , pour évaluer si cette phase delafossite peut présenter une teneur en cuivre supérieure à la teneur stœchiométrique, c'est-à-dire un $x(\text{Cr}) < 0,5$.

Au total, vingt et une mesures présentant toutes un total de fraction massique supérieure à 90 % (bouclage permettant de s'assurer de la validité de la mesure), ont été réalisées sur les grains de CuCrO_2 . Les conditions d'accumulation ont été optimisées pour minimiser les incertitudes expérimentales. La valeur moyenne obtenue pour $x(\text{Cr})$ est de 0,497(10) avec un minimum à 0,492(10) et un maximum à 0,500(10). Donc à nouveau, et toujours dans les limites de cette technique, aucune mesure ne présente de valeur qui prouve que cette phase accepte un excès de cuivre (ou un déficit de chrome) dans sa maille. On note par ailleurs que ces valeurs de composition sont en bon accord avec les valeurs publiées par Hamuyuni et Taskinen [4] pour la phase analysée après trempe, où la fraction de Cr minimale était de 0,486(10).

A.2.2 Couple de diffusion

Similairement à la méthodologie mise en œuvre pour la phase delafossite CuFeO_2 , nous avons complété cette investigation par la méthode du couple de diffusion. Cependant, le système Cu-Cr-O s'est avéré beaucoup plus difficile à analyser par cette méthode. En effet, lorsque la phase CuCrO_2 se forme, elle présente systématiquement une morphologie assez

particulière sous forme de plaquettes hexagonales très anisotropes (surface de 20 x 120 μm mais épaisseur limitée à moins de 1 μm , voir **Fig. IV -7b**). Ces plaquettes sont très difficilement analysables par microsonde électronique car, soit elles se déchaussent lors de l'étape de préparation, soit la surface analysable n'est pas plane car elles sont disposées sur la tranche, soit lorsqu'elles sont disposées à plat, l'épaisseur est inférieure à la poire d'interaction d'environ 1 μm^3 du faisceau électronique. Plusieurs traitements thermiques, méthodes de préparation et conditions de mesures ont été testés pour obtenir *in fine* un échantillon présentant quelques rares zones analysables. La température de 975 °C a été choisie à cause de la présence simultanée des phases delafossite et spinelle, en maximisant la diffusion des éléments sans avoir la décomposition de CuCr_2O_4 en CuCrO_2 par l'**Eq. IV - 3**. La **Fig. IV -7** montre la zone de diffusion entre CuO et Cr_2O_3 obtenue après 120 heures à 975 °C sous air dans un four à moufle.

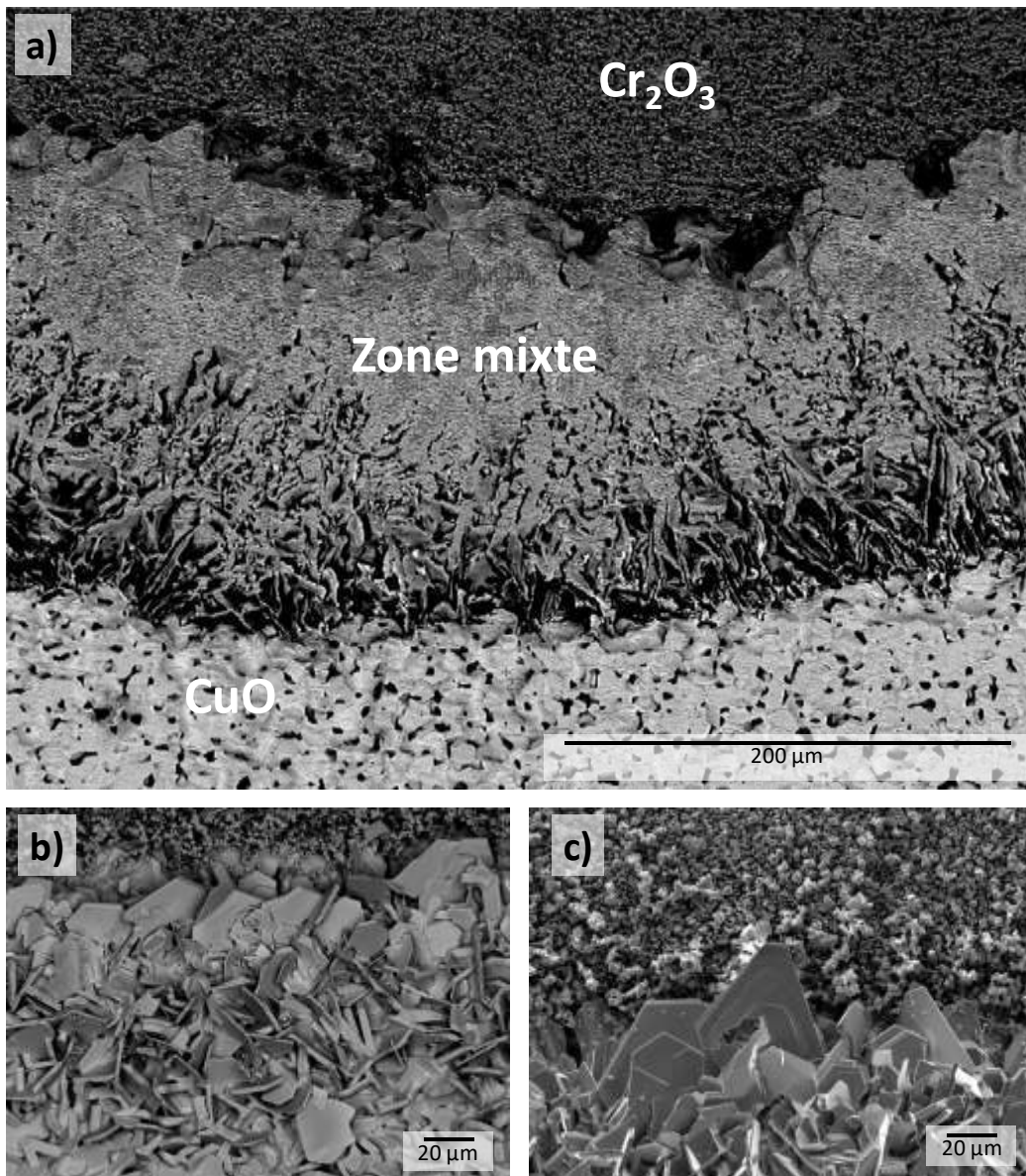


Fig. IV -7 : a) Image MEB en mode contraste chimique (BSE) pour l'interface du couple de diffusion entre CuO et Cr_2O_3 traité à 975 °C pendant 120 heures, b) zoom sur la région dense des plaquettes, c) deuxième zoom sur les plaquettes.

Chap. IV : Le système Cu-Cr-O

Une zone d'environ 200 μm est formée par des phases mixtes du système Cu-Cr-O. Du côté riche en cuivre, il y a croissance de la phase delafossite sous forme de plaquettes, dont certaines ont pu être analysées. Les résultats des analyses élémentaires réalisées par microsonde électronique de Castaing sur ces différentes phases sont résumés dans le **Tableau IV -4** avec la présence de quatre phases : spinelle, delafossite, tenorite et eskolaïte. Comme pour les analyses précédentes sur l'échantillon $x(\text{Cr}) = 0,44\text{D}$, seules les analyses dont le total des fractions massiques mesurées est supérieur à 90 % sont conservées.

Avec des compositions comprises entre $x(\text{Cr}) = 0,506(8)$ et $0,524(8)$, ces analyses indiquent que la phase delafossite au chrome n'accepte pas d'excès de cuivre contrairement à son homologue au fer. Ces analyses montrent en outre qu'une tendance inverse apparaît dans une faible mesure, c'est-à-dire que la phase delafossite accepte un très léger enrichissement en chrome au-delà des incertitudes de mesure de la technique. On note par ailleurs que la phase spinelle présente une composition comprise entre $x(\text{Cr}) = 0,655(10)$ et $0,667(10)$, donc quasiment stœchiométrique ($x(\text{Cr}) = 0,667$). Enfin, les deux dernières mesures présentées dans le **Tableau IV -4** concernent la phase CuO avec une solubilisation négligeable en chrome et la phase Cr_2O_3 avec environ 2 % de cuivre solubilisé.

Tableau IV -4 : analyses élémentaires ponctuelles acquises par microsonde de Castaing dans la région mixte du couple de diffusion CuO/ Cr_2O_3 . D \pm représente l'écart type associé à la technique.

	Cu at%	D \pm %at	Cr at%	D \pm %at	O at%	D \pm %at	x Cr/(Cu+Cr)	D \pm
Zone spinelle	12,26	0,27	23,29	0,35	64,45	1,55	0,655	0,010
	17,39	0,38	34,85	0,52	47,76	1,25	0,667	0,010
	12,62	0,28	25,98	0,38	61,40	1,49	0,673	0,010
	13,54	0,30	28,16	0,42	58,30	1,44	0,675	0,010
	15,18	0,34	31,63	0,47	53,19	1,35	0,676	0,010
	16,04	0,35	33,62	0,50	50,34	1,29	0,677	0,010
	14,29	0,31	30,01	0,44	55,70	1,38	0,677	0,010
Zone delafossite	26,05	0,46	26,64	0,40	47,31	1,24	0,506	0,008
	22,72	0,40	23,48	0,36	53,80	1,37	0,508	0,008
	24,01	0,42	25,00	0,38	50,98	1,31	0,510	0,008
	26,19	0,46	27,29	0,41	46,52	1,22	0,510	0,008
	26,93	0,48	28,08	0,43	44,99	1,21	0,511	0,008
	23,36	0,41	24,46	0,37	52,19	1,32	0,511	0,008
	22,37	0,40	23,69	0,36	53,95	1,36	0,514	0,008
	24,03	0,43	25,78	0,40	50,19	1,31	0,518	0,008
	24,21	0,43	26,47	0,40	49,32	1,28	0,522	0,008
	25,38	0,46	27,89	0,43	46,73	1,23	0,524	0,008
CuO	46,35	0,61	0,16	0,03	53,49	1,41	0,003	0,001
Cr_2O_3	0,77	0,08	42,65	0,60	56,57	1,37	0,982	0,014

A.2.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté un ensemble de résultats expérimentaux destinés à étudier la non stœchiométrie cationique de la phase CuCrO_2 . Des ajouts dosés ont été réalisés pour préparer des échantillons de composition $x(\text{Cr}) = 0,47\text{D}$, $0,44\text{D}$ et $0,53\text{D}$ à partir d'une poudre de delafossite stœchiométrique. Ces échantillons ont été soumis à des analyses DRX-HT entre 50 et 1050 °C sous air, avec un palier 1050 °C de 5 à 10 heures, afin de maximiser les réactions à l'état solide dont la cinétique est lente. Les paramètres structuraux de ces quatre échantillons ont été obtenus par affinement de Rietveld, après refroidissement à 50 °C. En comparant les valeurs de ces paramètres, il apparaît que les paramètres de maille restent quasiment constants, à l'exception de faibles variations des distances de liaison entre Cu-O et Cr-O ainsi que des angles avec les atomes de l'oxygène. L'analyse élémentaire par microsonde électronique de Castaing indique une valeur de composition moyenne $x(\text{Cr}) = 0,497(10)$ pour 21 mesures, très proche de la stœchiométrie.

L'analyse d'un couple de diffusion obtenu par SPS et traité dans un four à moufle pendant 120 heures à 975 °C a montré que la phase delafossite n'accepte pas d'excédent de cuivre contrairement à son homologue au fer, mais peut en revanche, accepter un très léger excès en chrome, avec une valeur maximale $x(\text{Cr}) = 0,524(8)$. Ces essais ont également permis de montrer que la composition de la phase spinelle reste très proche de sa valeur stœchiométrique ($x(\text{Cr}) = 0,667$).

Donc, en première approximation, nous avons considéré la phase delafossite et la phase spinelle comme des composés stœchiométriques pour la modélisation thermodynamique du système Cu-Cr-O.

A.3 Propriétés thermodynamiques de la phase CuCrO_2

La deuxième étape de l'étude expérimentale du système Cu-Cr-O a consisté à évaluer les propriétés thermodynamiques de la phase delafossite CuCrO_2 , pour laquelle il manque des informations expérimentales fondamentales telles que la capacité calorifique entre 150 et 1000 K ainsi que l'entropie et l'enthalpie de formation à 298 K. Par conséquent, à ce jour, aucune fonction thermodynamique n'a pu être proposée pour cette phase.

La procédure mise en œuvre consiste en une évaluation complète des données de la littérature couplée avec des mesures calorimétriques décrites en détails au Chapitre II. Il convient de rappeler que ces mesures ont été réalisées à l'IM2NP de Marseille (calorimétrie différentielle à balayage) et au laboratoire SYMME (calorimétrie de chute), dans le cadre d'une collaboration mise en place au sein du GDR TherMatHT. Des calculs DFT ont également été réalisés au SIMAP pour évaluer l'enthalpie de formation de la phase à 0 K.

L'ensemble des résultats ainsi que l'évaluation des fonctions thermodynamiques présentés dans cette section ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Thermochimica Acta* [12].

A.3.1 Données expérimentales

Matériau utilisé pour les analyses calorimétriques

La phase CuCrO_2 utilisée est celle synthétisée par Lalanne au cours de sa thèse [13], selon la méthode décrite au **Chapitre II**. Un échantillon massif (pastille frittée de 2 cm de diamètre et 2 mm de hauteur) constitué de la phase CuCrO_2 a été analysé par DRX à température ambiante. Le diffractogramme expérimental ainsi que le diffractogramme calculé par analyse de Rietveld sont présentés à la **Fig. IV -8**.

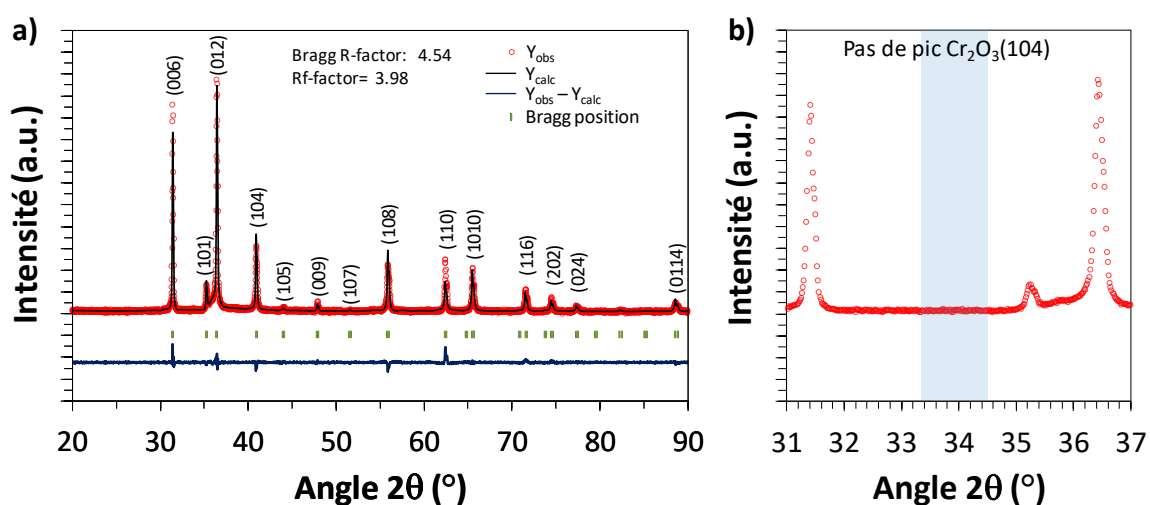


Fig. IV -8 : a) Diffractogramme des rayons X de la phase CuCrO_2 utilisée pour les analyses calorimétriques, b) zoom sur le domaine angulaire entre 31° et 37° .

Cet échantillon est constitué de la phase CuCrO_2 pure (polytype 3R, groupe d'espace $R\bar{3}m$), avec des paramètres de maille $a = 2,9730(3) \text{ \AA}$ and $c = 17,086(2) \text{ \AA}$. Aucune phase secondaire n'a pu être détectée, contrairement à la poudre de composition équivalente (cf. **Fig. IV -5**) qui elle, présentait une faible quantité de Cr_2O_3 . Les traitements thermiques additionnels nécessaires à l'élaboration de la pastille ont donc permis d'insérer le petit excédent de Cr_2O_3 présent sur la poudre. La composition chimique exacte de cette pastille a été mesurée à la microsonde électronique de Castaing. Dix points ont été acquis de façon aléatoire permettant d'obtenir une moyenne de 24,0(7) mol% pour le cuivre, 24,5(5) mol% pour le chrome et 51,4(6) mol% pour l'oxygène.

Calorimétrie de chute

Des acquisitions entre 550° et 850 °C avec un pas de 50 °C ont été réalisées dans un calorimètre SETARAM Multi-HTC (cf. Chapitre II). Des échantillons massifs d'alumine α ont été utilisés comme référence pour l'intégration des valeurs de $H(T) - H_{298}$. Les valeurs obtenues sont compilées dans le **Tableau IV -5**.

Entre 550 °C et 750 °C, les trois ou quatre valeurs systématiquement réalisées à chaque température présentent une amplitude de variation inférieure à 5 % pour les incréments d'enthalpie, ce qui est totalement acceptable pour cette technique. Dans cette gamme de température, les incertitudes sont inférieures à l'augmentation de l'enthalpie générée par une élévation de température de 50 °C. Après mesure, les échantillons sont inchangés comme le montre la micrographie de l'échantillon après une mesure de calorimétrie de chute à 750 °C (**Fig. IV -9a**)), où seules les phases CuCrO_2 et HfO_2 (poudre utilisée pour homogénéiser les échanges de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre) sont détectées.

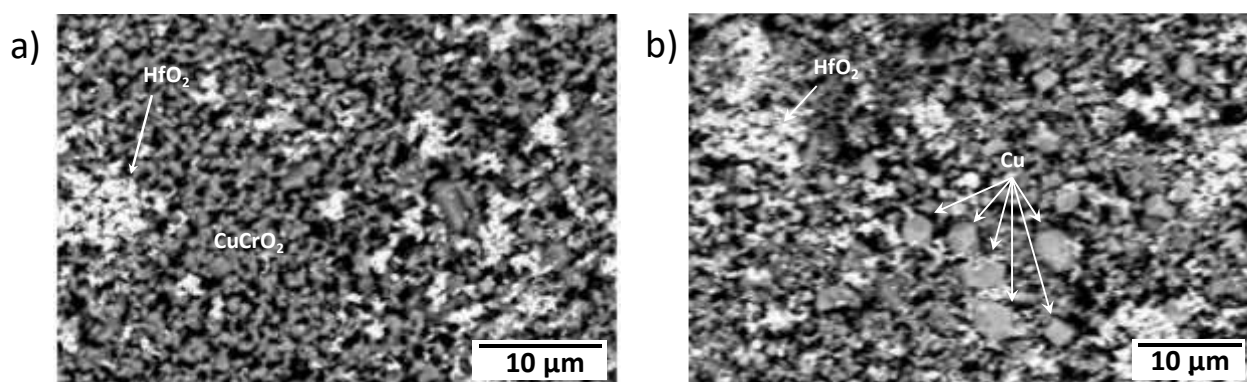


Fig. IV -9 : Micrographie de deux échantillons issus de mesures de calorimétrie de chute : a) après chute à 750 °C; b) après chute à 850 °C.

Chap. IV : Le système Cu-Cr-O

Pour les échantillons soumis aux chutes à 800 °C et 850 °C, l'incertitude augmente substantiellement avec une valeur d'environ 20 %. Cet effet peut être expliqué par la décomposition partielle de l'échantillon mise en évidence à la **Fig. IV -9b**) qui montre la formation de cuivre métallique pour l'échantillon après chute à 850 °C. Par conséquent, les données mesurées à ces deux dernières températures (surlignées en rouge dans le **Tableau IV -5**) n'ont pas été prises en compte dans l'évaluation des fonctions thermodynamiques.

Tableau IV -5 : Données expérimentales de la calorimétrie de chute pour les échantillons de CuCrO_2

T, K	H(T)-H ₂₉₈ (J)	Moyenne (J.mol ⁻¹)	Ecart type (U) (J.mol ⁻¹)
823	46 960,1	47 989	2 219
823	48 571,3		
823	48 436,4		
873	51 913,1	54 286	3 555
873	53 552,3		
873	54 423,2		
873	57 254,2		
923	57 856,7	58 621	1 032
923	59 319,7		
923	58 346,3		
923	58 962,8		
973	60 342,4	61 032	4 806
973	65 208,9		
973	60 594,2		
973	57 983,7		
1 023	66 552,2	68 676	4 646
1 023	70 081,8		
1 023	69 394,9		
1 073	70 354,9	69 792	14 019
1 073	63 884,1		
1 073	75 135,5		
1 123	85 848,0	81 445	16 352
1 123	84 614,7		
1 123	73 872,8		

On peut remarquer que l'atmosphère neutre est ici encore trop réductrice pour la phase CuCrO_2 comme dans le cas des mesures DRX-HT effectuées précédemment. Il aurait donc fallu réaliser ces mesures de calorimétrie de chute sous air plutôt que sous azote pour éviter la décomposition. Malheureusement, cela n'a pas été possible dans le temps imparti et avec le matériel à disposition lors des deux campagnes d'essais réalisées au laboratoire SYMME.

Calorimétrie différentielle

Une mesure de capacité calorifique c_p a été effectuée selon la méthode décrite au chapitre II en utilisant ce même matériau CuCrO_2 remis sous forme de poudre. La **Fig. IV -10** regroupe les données c_p mesurées en fonction de la température, avec une comparaison avec la capacité calorifique estimée par la loi de Neumann-Kopp (voir Chapitre I, **B.2.2**) calculée par l'addition des fonctions c_p de Cr_2O_3 et Cu_2O . La capacité calorifique a également été estimée à température ambiante par la limite de Dulong-Petit ($99,77 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) définie par $3nR$, où « n » est le nombre d'atomes par molécule ($n = 4$, CuCrO_2) et « R » est la constante des gaz parfait. La capacité calorifique isochore, calculée par la relation d'Einstein (pour une description mathématique détaillée, voir la référence [14]), est aussi reportée.

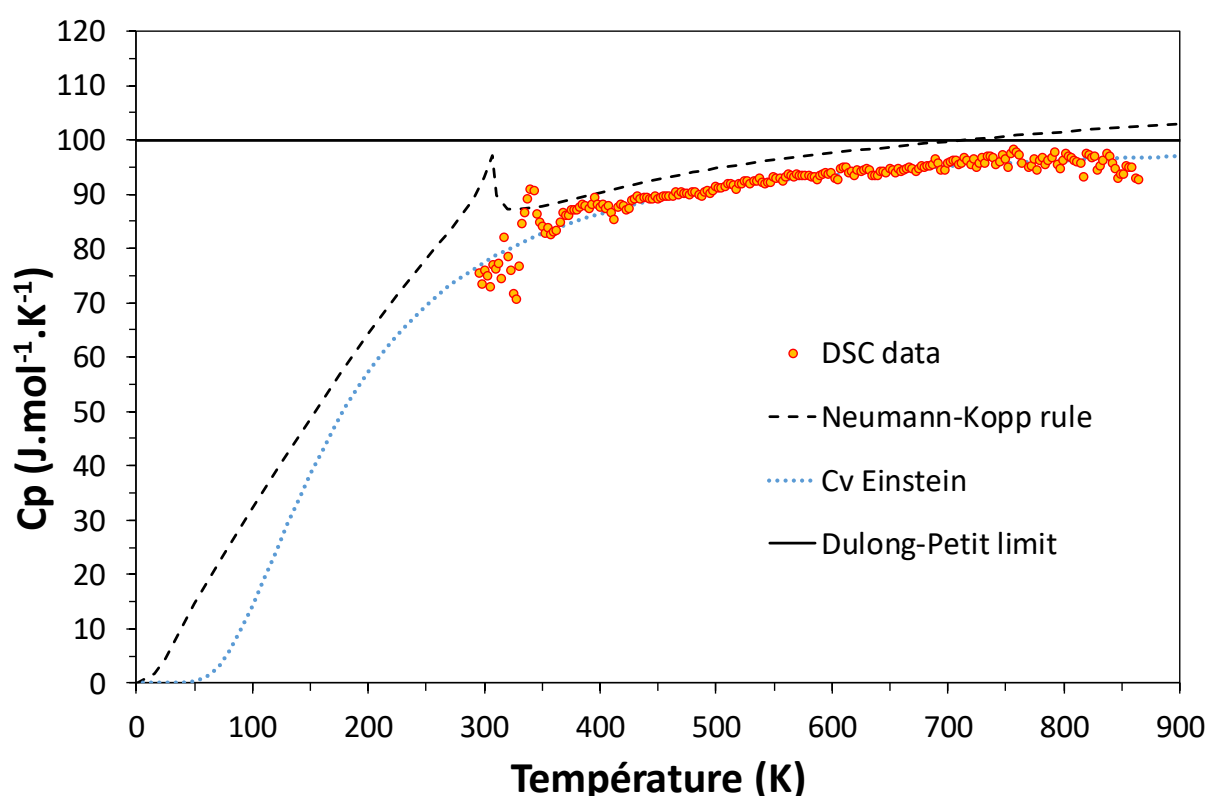


Fig. IV -10 : Capacité calorifique mesurée par DSC pour la phase CuCrO_2 et comparée avec le Neumann-Kopp, le c_v calculé par la relation d'Einstein et la limite de Dulong-Petit.

La fonction c_p obtenue par la règle de Neumann-Kopp présente un pic à 320 K qui résulte des propriétés magnétiques de Cr_2O_3 , mais qui n'est pas représentatif de la phase CuCrO_2 . Enfin, la légère augmentation de la dispersion des valeurs de c_p pour $T > 770 \text{ K}$ est attribuée à la décomposition partielle de CuCrO_2 , liée à une faible pression partielle d'oxygène dans le creuset qui a été scellé dans une boîte à gants inertée à l'azote.

A.3.2 Analyses des données

Une stratégie similaire à celle mise en œuvre dans l'article de Jacob *et al.* [15], portant sur l'évaluation des fonctions thermodynamiques du composé MnO, a été adoptée dans ce travail. Ainsi, les propriétés thermodynamiques de la phase CuCrO₂ ont été établies en couplant nos mesures aux diverses données disponibles dans la littérature. Nous avons assemblé les données de c_p à basse température disponibles dans la littérature avec nos valeurs mesurées i) par DSC pour $T > 298$ et ii) calorimétrie de chute afin d'obtenir une fonction continue pour le c_p et pour $H(T) - H^\circ_{298}$. Ensuite, nous avons intégré la fonction c_p/T entre 0 et 298,15 K afin de déterminer S°_{298} pour CuCrO₂ puis nous avons déterminé $\Delta_f H^\circ_{298}$ par extrapolation des données emf.

Les données de référence des éléments purs tels Cu(fcc), Cr(bcc), O₂(g), Cr₂O₃(s) et Cu₂O(s) utilisés dans cette évaluation sont récapitulées dans le **Tableau IV -6**.

Tableau IV -6 : Récapitulatif des fonctions thermodynamiques et valeurs utilisées pour les éléments purs :

Phase	T K	$\Delta_f H^\circ_{298}$ J.mol ⁻¹	S°_{298} J.mol ⁻¹	c_p° J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	référence
Cu(fcc)	0-298	0	33,15	Données tabulées	[16]
	298-1358			24,112392 + 0,00531368 T - 104956 T ⁻² - 7,75338.10 ⁻⁷ T ²	SGTE [17]
Cr(bcc)	Propriétés magnétiques : T _c = -311,50 ; B _{mag} = -0,008				
	0-298			Données tabulées	[18]
Cr(bcc)	298-2130	0	23,54	26,908 - 0,0037887 T - 278 500 T ⁻² - 8,86326.10 ⁻⁶ T ²	SGTE [17]
	0-298			Données tabulées	[19]
O ₂ (g)	298-1000	0	205,03	22,271 + 0,0203955 T + 153 460 T ⁻² - 7,94215.10 ⁻⁶ T ²	SGTE [17]
	1000-3300			33,6273 + 0,00238319 T - 1051620 T ⁻² - 8,1372.10 ⁻⁸ T ²	SGTE [17]
Cu ₂ O(s)	0 - 120			Données expérimentales	[20]
	120 - 298			Données expérimentales	[21]
Cu ₂ O(s)	298-900	-170 707	92,36	105,25185 + 0,008024 T - 233 211 481,485 T ⁻² + 19 262,79 T ⁻¹ - 1 569,352 T ^{-0,5}	FToxid [22]
	900-1517			1 543,43089 - 0,09489 T - 233 221,485 T ⁻² + 1 838 574,12 T ⁻¹ - 94 003,995 T ^{-0,5}	FToxid [22]
Cr ₂ O ₃ (s)	Propriétés magnétiques : T _{Néel} = -306 ; B _{mag} = 1,938				
	0-298	-1 127 120	84,77	Données expérimentales	[23]
Cr ₂ O ₃ (s)	298-3000			121,44 + 0,0078 T - 2 000 000 T ⁻² + 3.10 ⁻⁷ T ²	FToxid[22]

Comme détaillé au Chapitre I, il n'existe pas encore de convention pour la description des fonctions thermodynamiques à basse température. Pour cette raison, deux types de données sont indiquées dans le **Tableau IV -6** : les données tabulées par des revues bibliographiques (cas du cuivre [16], du chrome [18] et de l'oxygène [19]) et les données directement issues de mesures (cas des oxydes Cu₂O [20, 21] et Cr₂O₃ [23]). Pour les températures supérieures

à 298,15 K, les fonctions ont été prises directement dans la base de données thermodynamiques SGTE [17] et FToxid [22] issues du logiciel commercial FactSage.

A.3.3 Capacité calorifique de CuCrO₂ entre 0 et 1300 K

Nous avons choisi de diviser la fonction de la capacité calorifique (c_p) en trois domaines de température.

Entre 0 et 40 K, les données correspondent aux mesures de Poienar *et al.* [24] qui sont cohérentes avec celles publiées par Okuda *et al.* [25]. Du fait de la présence d'une transition magnétique ($T_{\text{Néel}}$) dans cette gamme de température, nous n'avons pas développé une régression polynomiale pour cette région, de manière à garder la meilleure précision possible pour estimer l'entropie à 298,15 K.

Entre 40 et 298,15 K puis entre 298,15 et 1300 K, nous avons estimé une fonction polynomiale pour le $c_p(T)$ en combinant nos valeurs de c_p obtenues par DSC ($300 < T < 870$ K), nos données issues de la calorimétrie de chute (voir la **Fig. IV -11**) et les données de Okuda *et al.* [25] disponibles jusqu'à 150 K. Ces fonctions ont été établies en imposant une continuité des fonctions c_p à $T = 298,15$, ainsi qu'une continuité de la dérivée de ces fonctions à la même température. Les fonctions obtenues sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} 40 - 298 \text{ K} & c_p^\circ(T) = -0,955934 + 0,383138 T - 4,13581 \cdot 10^{-4} T^2 \\ 298 - 1300 \text{ K} & c_p^\circ(T) = 103,564 - 2,87159 \cdot 10^{-7} T^3 - 1,28542 \cdot 10^5 T^{-1.5} \end{array}$$

La fonction c_p entre 298 et 1300 K est le résultat de cette continuité plus les données c_p issues de la DSC et les données calorimétriques de $H(T) - H^\circ_{298}$.

Le c_p est la fonction dérivée de l'enthalpie, donc nous pouvons lier les deux mesures comme il est montré dans la **Fig. IV -11**.

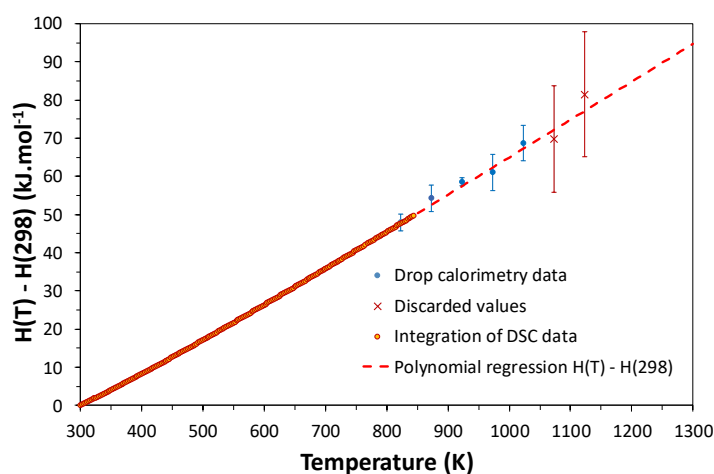


Fig. IV -11 : Données issus de la calorimétrie de chute combinée avec l'intégration du c_p obtenue par DSC.

Ces deux fonctions sont comparées avec les données disponibles de la littérature à la Fig. IV -12, montrant un bon accord entre nos données, les fonctions c_p proposées et les données disponibles à basse température.

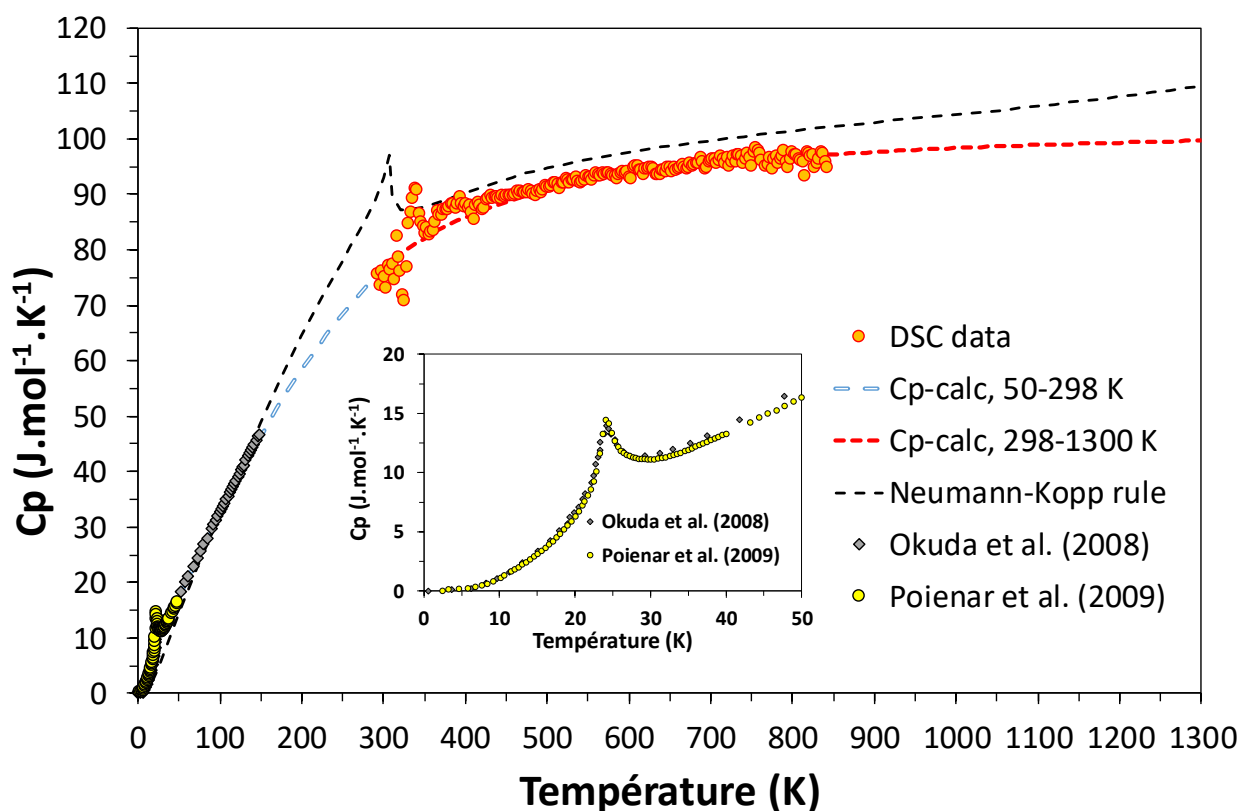


Fig. IV -12 : Capacité calorifique calculée à l'aide des fonctions polynomiales comparée aux données DSC (ce travail) et aux données basse température issues de la littérature.

A.3.4 Entropie de CuCrO_2 à 298 K

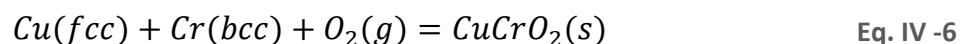
L'entropie de formation de la phase delafossite à 298,15 K est obtenue par l'intégration de la capacité calorifique entre 0 et 298 K selon :

$$S^{\circ}_{298}(\text{CuCrO}_2) = \int_0^{298} \frac{c_p^{\circ}(\text{CuCrO}_2)(T)}{T} dT \quad \text{Eq. IV -5}$$

Nous avons donc ajouté l'intégration des valeurs expérimentales de Poienar *et al.* [24] entre 0 et 40 K (contribution de 9,95 J.K^{-1}) et l'intégration de notre première fonction polynomiale entre 40 et 298,15 K (contribution de 78,94 J.K^{-1}). Ceci mène à la valeur $S^{\circ}_{298}(\text{CuCrO}_2) = 88,89 \text{ J.K}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à celle proposée par Vlach *et al.* [26] (85,2 J.K^{-1}) déduite de l'entropie de formation de CuFeO_2 par analogie structurale. Elle est également notablement différente de celle obtenue par la loi de Neumann-Kopp (86,73 J.K^{-1}).

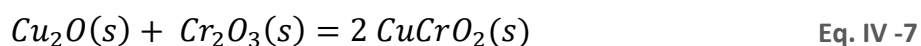
A.3.5 Enthalpie de formation de CuCrO_2 à 298 K

L'enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CuCrO}_2)$ est définie par rapport aux éléments purs, selon l'équation suivante :



Pour calculer cette enthalpie de formation, nous avons utilisé les valeurs *emf* à haute température disponibles pour ce composé [2, 26], desquelles nous avons déduit des valeurs d'enthalpie libre de formation $\Delta_f G^\circ_T(\text{CuCrO}_2)$.

Ces mesures de $\Delta_f G^\circ_T(\text{CuCrO}_2)$ sont liées à la cellule électrochimique :



Avec $\Delta_f G^\circ_T(\text{cell}) = -2.F.emf$ et $\Delta_f G^\circ_T(\text{CuCrO}_2) = \frac{1}{2}(\Delta_r G^\circ_T(\text{cell}) + \Delta_f G^\circ_T(\text{Cu}_2\text{O}) + \Delta_f G^\circ_T(\text{Cr}_2\text{O}_3))$.

Les valeurs de $\Delta_f G^\circ_T(\text{Cu}_2\text{O})$ et $\Delta_f G^\circ_T(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ proviennent des données du **Tableau IV -6**. L'ensemble de ces données pour $\Delta_f G^\circ_T(\text{CuCrO}_2)$ est fourni dans **Tableau IV -7**.

Tableau IV -7 : Evaluation de $\Delta_f G^\circ_T(\text{CuCrO}_2)$ à partir des données *emf* de [2, 26] et des données sélectionnées pour Cu_2O et Cr_2O_3 (**Tableau IV -6**)

Data source	T K	emf mV	$\Delta_r G^\circ_T(\text{cell})$ J.mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ_T(\text{Cu}_2\text{O})$ J.mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ_T(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ J.mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ_T(\text{CuCrO}_2)$ J.mol ⁻¹
	950,1	196,36	-37 889	-99 034	-879 473	-508 197
	953,5	194,08	-37 449	-98 788	-878 628	-507 433
	1000,0	192,71	-37 185	-95 439	-867 091	-499 858
	1068,9	189,07	-36 482	-90 504	-850 042	-488 514
	1143,0	184,51	-35 603	-85 233	-831 757	-476 296
	1237,8	179,50	-34 636	-78 546	-808 418	-460 800
	1339,4	174,03	-33 581	-71 449	-783 448	-444 239
	1074,7	198,4	-38 283	-90 069	-848 535	-488 443
	1122,4	195,88	-37 797	-86 723	-836 934	-480 727
	1125,6	195,74	-37 770	-86 439	-835 948	-480 078
	1179,3	193,59	-37 355	-82 686	-822 888	-471 465
	1228,2	191,76	-37 002	-79 234	-810 829	-463 532
	1230,4	191,65	-36 981	-79 094	-810 337	-463 205
	1275,4	189,72	-36 608	-75 939	-799 272	-455 909

Pour chacune des 14 données *emf* disponibles, une valeur de $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CuCrO}_2)$ a été obtenue par l'**Eq. IV -8** :

$$\Delta_f H^\circ_{298} = \Delta_f G^\circ_T - \Delta(H^\circ_T - H^\circ_{298}) + T(\Delta_f S^\circ_{298} + \Delta(S^\circ_T - S^\circ_{298})) \quad \text{Eq. IV -8}$$

Avec

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_r G^\circ_T(\text{CuCrO}_2)$$

$$\Delta(H^\circ_T - H^\circ_{298}) = \int_{298}^T [c_p^\circ(\text{CuCrO}_2) - c_p^\circ(\text{Cu}(fcc)) - c_p^\circ(\text{Cr}(bcc)) - c_p^\circ(\text{O}_2(g))] dT$$

$$\Delta_f S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(\text{CuCrO}_2) - S^\circ_{298}(\text{Cu}(fcc)) - S^\circ_{298}(\text{Cr}(bcc)) - S^\circ_{298}(\text{O}_2(g))$$

$$\Delta(S^\circ_T - S^\circ_{298}) = \int_{298}^T \frac{1}{T} [c_p^\circ(\text{CuCrO}_2) - c_p^\circ(\text{Cu}(fcc)) - c_p^\circ(\text{Cr}(bcc)) - c_p^\circ(\text{O}_2(g))] dT$$

La détermination de $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CuCrO}_2)$ est ensuite construite à partir de :

- i) nos évaluations de $c_p^\circ(\text{CuCrO}_2)$ et de $S^\circ_{298}(\text{CuCrO}_2)$,
- ii) les fonctions thermodynamiques compilées dans le **Tableau IV -6**
- iii) les valeurs estimées $\Delta_f G^\circ_T(\text{CuCrO}_2)$ compilées dans le **Tableau IV -7**.

Nous avons ainsi obtenu 14 valeurs de $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CuCrO}_2)$ issues des données de Jacob *et al.* [2] et Vlach *et al.* [26], qui sont tracées en fonction de la température de mesures *emf* à la **Fig. IV -13**. Ces valeurs étant très regroupées, nous avons utilisé la moyenne de ces valeurs : $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CuCrO}_2) = -670\,800 \pm 1\,400 \text{ J/mol}$.

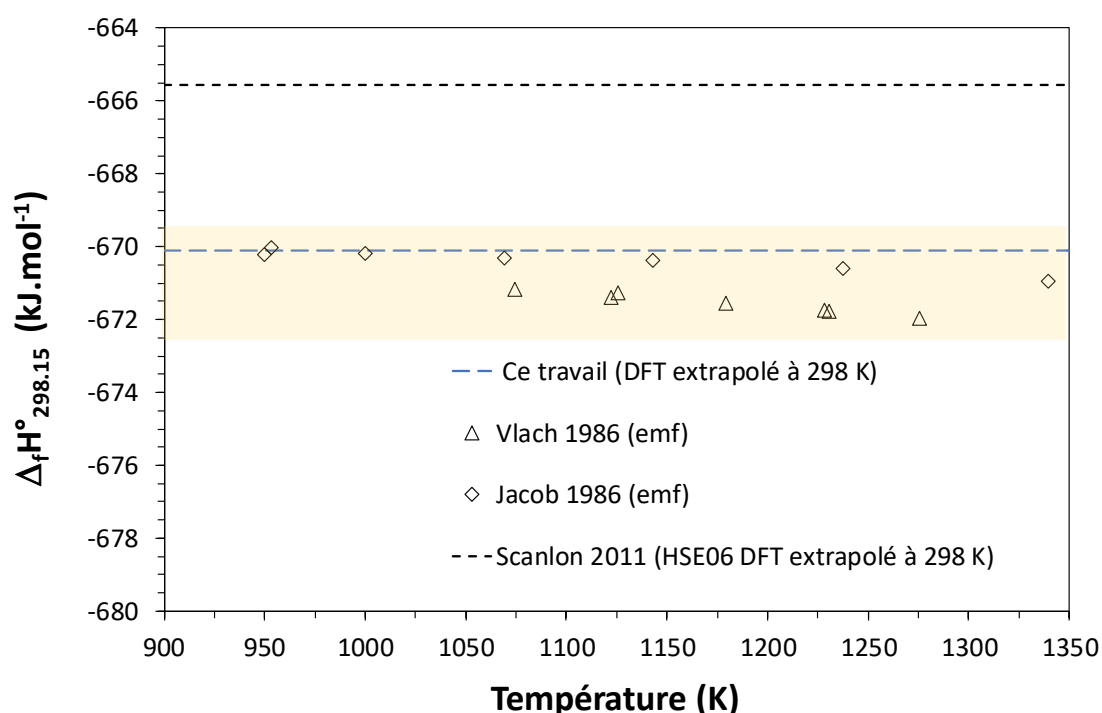


Fig. IV -13 : Résultats de l'analyse de la troisième loi de la thermodynamique de l'énergie libre de formation en comparaison avec des données DFT. En couleur, la zone la plus probable pour $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CuCrO}_2)$.

Comme l'indique la **Fig. IV -13**, cette évaluation a été confortée par les calculs DFT à 0 K réalisés par A. Pisch (SIMAP, Grenoble), qui, extrapolés à 298 K à l'aide de l'intégration de la capacité calorifique, aboutissent une valeur extrêmement proche (-670 090 J/mol).

A.3.6 Conclusion

Nous avons effectué des mesures de la capacité calorifique pour la phase CuCrO_2 par DSC (entre la température ambiante et 871 K) ainsi que par la calorimétrie de chute entre 823 et 1123 K. Ces données ont été utilisées pour déterminer les propriétés thermodynamiques de cette phase delafossite. Les données thermodynamiques pour CuCrO_2 évaluées dans ce travail sont présentées dans le **Tableau IV -8** pour l'entropie et enthalpie de formation ainsi que la capacité calorifique.

Tableau IV -8 : Propriétés thermodynamiques de la phase CuCrO_2

Phase	T (K)	$\Delta_f H_{298}$ (J.mol ⁻¹)	S°_{298} (J.mol ⁻¹)	c_p (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CuCrO_2	40-298	-	-	$-0,9560 + 0,373306T - 3,806 \cdot 10^{-4}T^2$
	298-1 300	$-670\,800 \pm 1\,400$	88,89	$102,564 - 2,872 \cdot 10^{-7}T^{-3} - 128\,542T^{-1,5}$

Ces nouvelles données jamais publiées auparavant, sont fondamentales pour la construction du modèle thermodynamique du système Cu-Cr-O, sujet de la partie suivante de ce chapitre,

B. Modélisation thermodynamique du système Cu-Cr-O

Cette partie est dédiée à l'établissement d'un modèle thermodynamique complet pour la description des équilibres de phases du système Cu-Cr-O. La méthode Calphad implique de décrire en premier lieu les 3 sous-systèmes binaires Cu-Cr, Cr-O et Cu-O, le dernier ayant déjà été traité au Chapitre précédent. L'établissement du modèle nécessite notamment la description d'une phase liquide commune à tous les sous-systèmes.

B.1 Description de la phase liquide

Le **Tableau III -2** rapporte l'ensemble des modèles thermodynamiques déjà publiés pour ces sous-systèmes, en précisant pour chacun d'entre eux le modèle retenu pour décrire la phase liquide. Tout comme pour le système Cu-O traité au Chapitre III, il en découle la nécessité de réaliser une nouvelle description de la phase liquide du système Cr-O dans le formalisme du *Modified Quasichemical Model* utilisé dans ce travail.

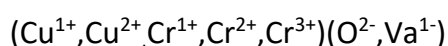


Tableau 0-9 : Liste exhaustive des modèles thermodynamiques publiés ou réévalué pour les sous-systèmes de Cu-Cr-O :

Système Cu-Cr	Système Cu-O	Système Cr-O	
Saunders 1987	Hallstedt 1994 (Cu ¹⁺ , Cu ²⁺)(O ²⁻ , Va)	Taylor 1990 (Cr ³⁺)(O ²⁻ , Va)	
Hämäläinen 1990	Clavaguera-Mora 2004 (Cu ₂ O, Cu ₂ O)	Kowalski 1995 (Cr, CrO _{1,5})	
Zeng 1990	Schramm 2005 (Cu ¹⁺ , Cu ²⁺ , Cu ³⁺)(O ²⁻ , Va)	Luoma 2002 (Cr, Cr _{2/3} O)	
Turchanin 2006	Hallstedt 2003 (Cu ¹⁺ , Cu ²⁺)(O ²⁻ , Va)	Povoden 2006 (Cr ²⁺ , Cr ³⁺)(O ²⁻ , Va)	
Cui 2017	Shishin 2012 (Cu ^I , Cu ^{II} , O)	Kjellqvist 2010 (Cr ²⁺)(O ²⁻ , Va, CrO _{1,5})	
	Ce travail (Cu ¹⁺ , Cu ²⁺)(O ²⁻ , Va)	Ce travail (Cr ¹⁺ , Cr ²⁺ , Cr ³⁺)(O ²⁻ , Va)	
Ionique/Solution de substitution	Associé	MQM	Ionique partiel

B.1.1 Système Cu-Cr

Dans la présente évaluation, les données thermodynamiques pour les éléments purs sont extraites de la base de données SGTE compilée par Dinsdale [27]. Les paramètres optimisés

pour ce système sont tirés du travail de Cui et Jung [28] et ces paramètres sont compilés dans le **Tableau IV - 10**.

Tableau 0-10 : Paramètres optimisés pour le système Cu-Cr selon le travail de Cui et Jung [28], unités en $J.mol^{-1}$ ou $J.mol^{-1}.K^{-1}$

Phase	Paramètres thermodynamiques	Réf.
Liquide : $(Cu^{1+}, Cu^{2+}, Cr^{1+}, Cr^{2+}, Cr^{3+})(Va^{1-})$	<i>End-members</i> : ${}^{\circ}G_{Cu^{1+};Va^{1-}} = GCuLiq$ ${}^{\circ}G_{Cu^{2+};Va^{1-}} = GCuLiq + 150\,000$ ${}^{\circ}G_{Cr^{1+};Va^{1-}} = GCrLiq$ ${}^{\circ}G_{Cr^{2+};Va^{1-}} = GCrLiq + 150\,000$ ${}^{\circ}G_{Cr^{3+};Va^{1-}} = GCrLiq + 200\,000$ $\Delta_{Cu^{1+}Cr^{1+}} = 6\,184,58 + 2,85T + (7\,618,56 - 2,39T)x_{CrCr}$	[28]
fcc_A1 : $(Cu,Cr)_1(Va)_1$	$L_{Cu,Cr} = 70\,672,86 - 16,85T$	[28]
bcc_A2 : $(Cu,Cr)_1(Va)_3$	$L_{Cu,Cr} = 70\,310,40 + 6,04T$	[28]
	$Z_{Cu^{1+}Cu^{1+}} = Z_{Cu^{2+}Cu^{2+}} = Z_{Va^{1-}Va^{1-}} = Z_{Cr^{1+}Cr^{1+}} = Z_{Cr^{2+}Cr^{2+}} = Z_{Cr^{3+}Cr^{3+}} = 6,$ $Z_{Cu^{1+}Va^{1-}} = Z_{Cu^{1+}Va^{1-}} = Z_{Cu^{2+}Va^{1-}} = Z_{Cr^{1+}Va^{1-}} = Z_{Cr^{2+}Va^{1-}} = Z_{Cr^{3+}Va^{1-}} = 6$ $Z_{Va^{1-}Va^{1-}} = Z_{Cu^{1+}O^{2-}} = Z_{Cr^{2+}Va^{1-}} = 3, Z_{Cr^{3+}Va^{1-}} = 2$ $\zeta_{Cu^{1+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cr^{1+}/Va^{1-}} = 6, \zeta_{Cu^{2+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cu^{1+}/O^{2-}} = \zeta_{Cr^{2+}/Va^{1-}} = 4, \zeta_{Cr^{3+}/Va^{1-}} = 3$	

La **Fig. 0-14** permet de comparer les résultats obtenus par ce calcul aux différentes données disponibles de la littérature.

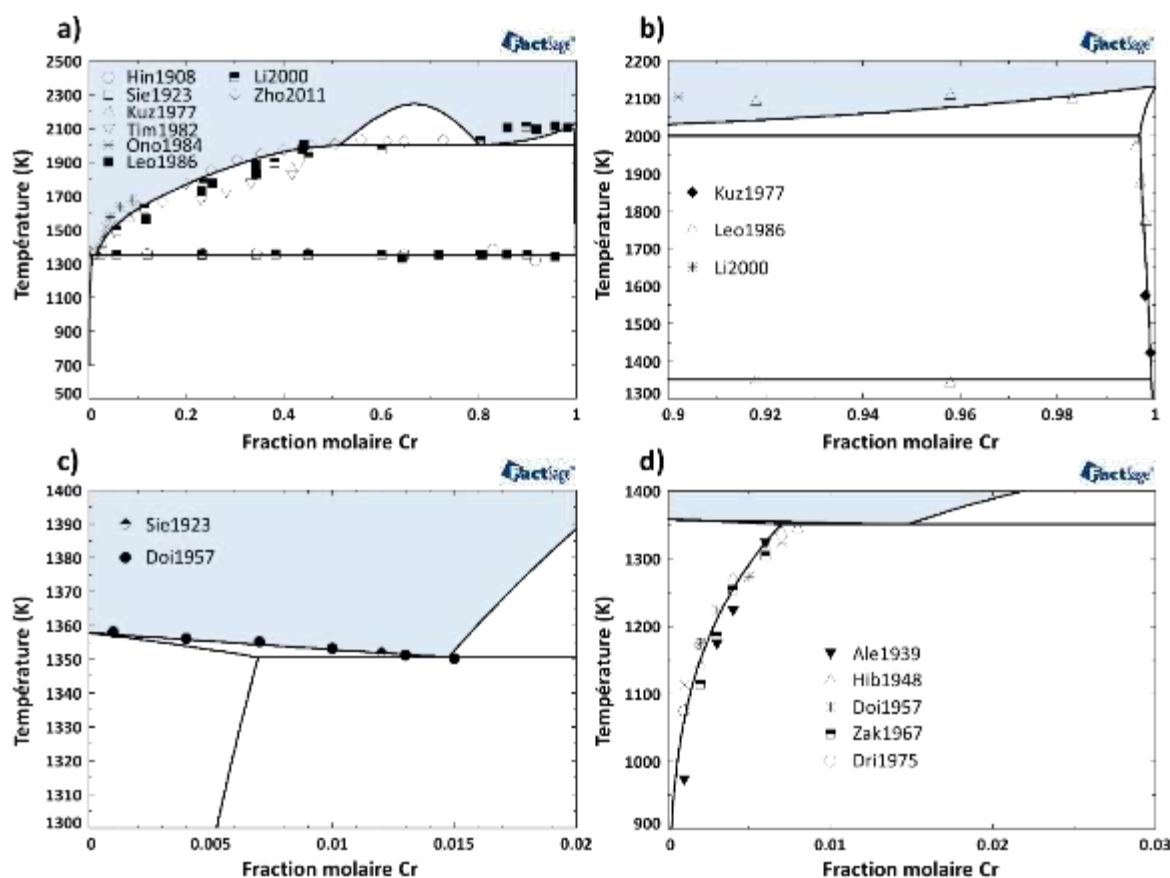


Fig. 0-14 : Diagramme de phases du système Cu-Cr calculé par le modèle de Cui et Jung [28]: a) Diagramme de phases entier ; b) zoom sur la solubilité du cuivre dans le chrome ; c) zoom sur l'eutectique dans la partie riche en cuivre ; d) zoom sur la solubilité du chrome dans le cuivre.

On peut noter que le modèle est en accord avec les mesures disponibles, validant ainsi son utilisation dans notre base de données thermodynamiques pour décrire le sous-système métallique Cu-Cr.

B.1.2 Système Cr-O

Le système Cr-O est un élément clé pour notre base thermodynamique, puisqu'il a une influence majeure dans l'extrapolation vers le système ternaire Cu-Cr-O. Dans le Chapitre I, l'état des connaissances sur ce système est présenté en détail, avec les fonctions thermodynamiques des différents oxydes de chrome (**Tableau I -5**), dont principalement Cr₂O₃ et Cr₃O₄. Ces phases solides n'ont pas été modifiées dans notre modèle et elles ont été reprises de la base FToxid [22].

Nous avons réalisé certains essais sur la partie riche en oxygène de ce système (pO₂ ≥ 1 atm ; x(O) > 0,667) avec les phases CrO₃, Cr₅O₁₂ et Cr₈O₂₁. Cependant, les données existantes sont trop peu fiables, ce qui implique que nous ne pouvons pas proposer un diagramme de phases couvrant l'intégralité du domaine de composition.

Une nouvelle description de la phase liquide a été développée pour Cr-O en proposant des paramètres liés au modèle MQM. Le **Tableau 0-11** indique la version finale de la description de cette phase. On peut souligner que seul un paramètre d'interaction ($g_{Va^{1-}O^{2-}}^{00}$) a été utilisé pour décrire la phase liquide, du fait du manque de données expérimentales précisant l'allure de la lacune de miscibilité entre la phase liquide riche en métal et l'autre riche en oxygène.

Tableau 0-11 : Paramètres optimisés pour la phase liquide du système Cr-O, unités en J.mol⁻¹ ou J.mol⁻¹.K⁻¹ :

Phase	Paramètres
Liquide : (Cr ¹⁺ ,Cr ²⁺ ,Cr ³⁺)(Va ¹⁻ ,O ²⁻)	<i>End-members :</i> ${}^{\circ}G_{Cr^{1+}.Va^{1-}} = GCrLiq$ ${}^{\circ}G_{Cr^{2+}.Va^{1-}} = GCrLiq + 150\,000$ ${}^{\circ}G_{Cr^{3+}.Va^{1-}} = GCrLiq + 200\,000$ ${}^{\circ}G_{Cr^{1+}.O^{2-}} = GCr2OLiq + 62\,500$ ${}^{\circ}G_{Cr^{2+}.O^{2-}} = GCrOLiq + 15\,500$ ${}^{\circ}G_{Cr^{3+}.O^{2-}} = GCr2O3Liq$ $g_{Va^{1-}O^{2-}}^{00} = -77\,075 + 25T$
	$GCrOLiq = -321\,531,19 + 328,167T - 56,728TlnT - 0,001368T^2 + 772\,673,2T^{-1} - 2\,028T^{0,5} + 8\,912,354lnT$ $GCr2OLiq = -306\,048,18 + 474,01T - 83,636TlnT + 0,000526T^2 - 1,477.10^{-6}T^3 + 911\,923,2T^{-1} + 2,37615.10^{-21}T^7 - 2\,028T^{0,5} + 8\,912,354lnT$ $GCr2O3Liq = -1\,126\,252,33 + 914,842T - 141,819TlnT - 0,0034208T^2 + 1\,931\,683T^{-1} - 5\,069,97T^{0,5} + 22\,280,88lnT [298 < T < 1800]$ $1\,102\,615,16 + 980,90T - 156,69TlnT [1800 < T < 4500]$
	$Z_{Cr^{1+}Va^{1-}} = Z_{Cr^{1+}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = Z_{Cr^{2+}Va^{1-}}^{Cr^{2+}} = Z_{Cr^{3+}Va^{1-}}^{Cr^{3+}} = Z_{Cr^{1+}O^{2-}}^{O^{2-}} = Z_{Cr^{2+}O^{2-}}^{Cr^{2+}} = Z_{Cr^{3+}O^{2-}}^{Cr^{3+}} = 6,$ $Z_{Cr^{1+}Cr^{1+}} = Z_{Cr^{2+}Cr^{2+}} = Z_{Cr^{3+}Cr^{3+}} = Z_{Va^{1-}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = Z_{O^{2-}O^{2-}}^{O^{2-}} = 6, Z_{Cr^{3+}O^{2-}}^{O^{2-}} = 4, Z_{Cr^{2+}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = Z_{Cr^{1+}O^{2-}}^{Cr^{1+}} = 3, Z_{Cr^{3+}Va^{1-}}^{Va^{1-}} = 2$ $\zeta_{Cr^{1+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cr^{2+}/O^{2-}} = 6, \zeta_{Cr^{3+}/O^{2-}} = 4,8, \zeta_{Cr^{2+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cr^{1+}/O^{2-}} = 4, \zeta_{Cr^{3+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cr^{1+}/O^{2-}} = 3$

Le diagramme de phases optimisé dans ce travail est présenté à la Fig. III -18 en comparaison avec les points expérimentaux disponibles dans la littérature.

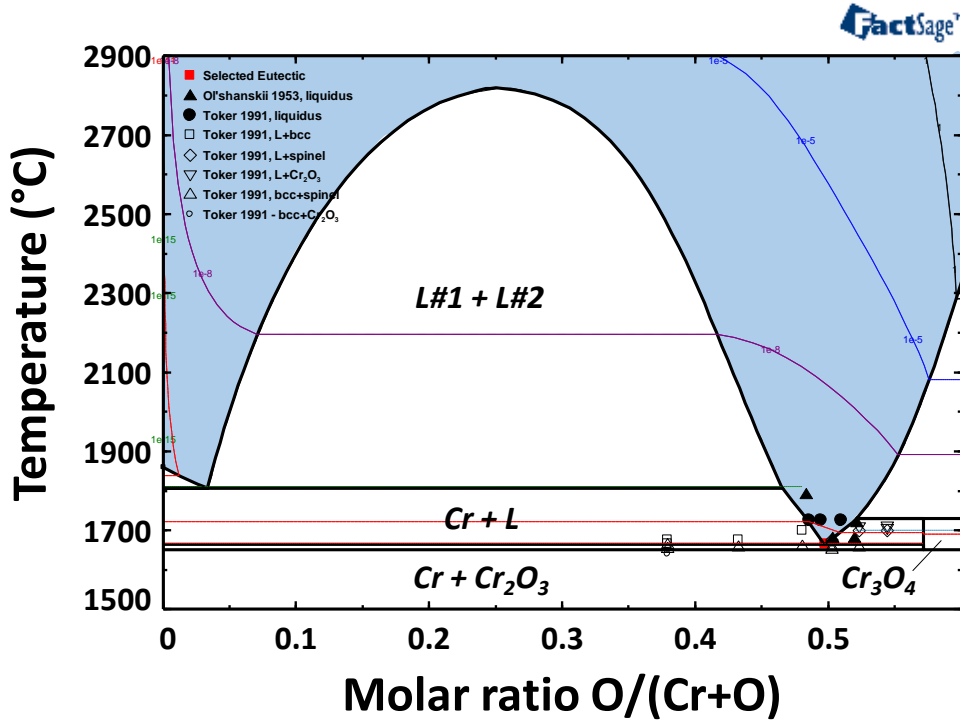


Fig. 0-15 : Diagramme de phases calculé pour le système Cr-O. Les lignes pointillées sont des isobares d'oxygène.

Nous présentons aussi le diagramme de phases $\log(pO_2)$ vs $1/T$ pour ce système dans la Fig. 0-16 , qui reproduit convenablement les données disponibles dans la littérature.

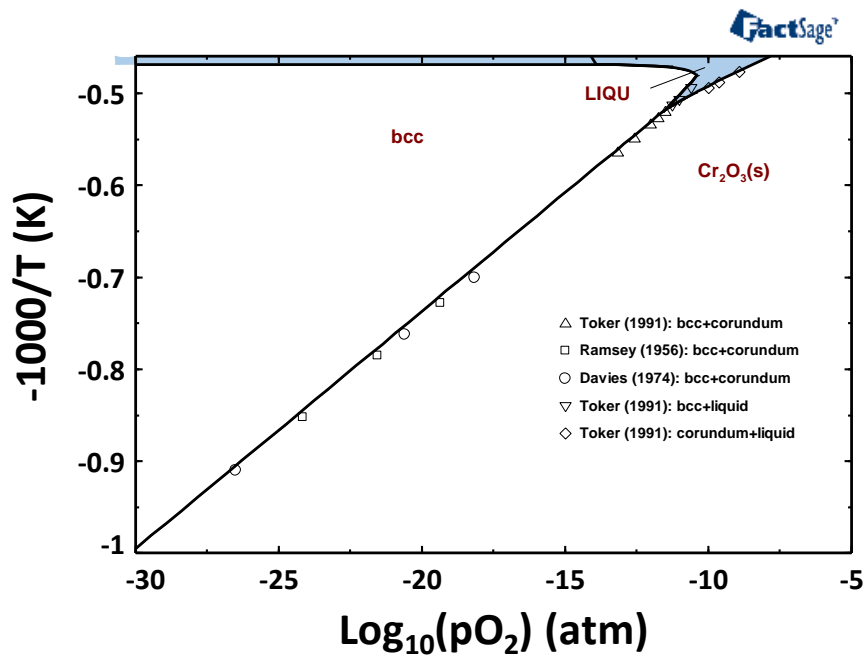


Fig. 0-16 : Diagramme de phases de $\log(pO_2)$ vs $1/T$ calculé pour le système Cr-O.

B.1.3 Système Cu-O

Ce système a déjà été traité au Chapitre III, partie **B.1.2**.

B.2 Description complète du modèle Cu-Cr-O

B.2.1 Oxydes mixtes

Les sous-systèmes Cu-Cr, Cu-O et Cr-O ont été utilisés pour extrapoler une description du ternaire Cu-Cr-O, en ajoutant les trois oxydes mixtes CuCrO_2 , CuCr_2O_4 et CuCrO_4 . Suite à nos mesures expérimentales portant sur les phases spinelle et delafossite, nous avons choisi de décrire ces deux phases comme des composés stœchiométriques, ce qui est une approximation pour la phase delafossite parce qu'elle peut avoir un excès de Cr comme il a été démontré précédemment (cf. paragraphe **A.2.2**)

La phase CuCrO_2 est décrite selon les fonctions évaluées dans la partie A.3.

Les données expérimentales pour CuCr_2O_4 et CuCrO_4 , compilées au Chapitre I (**Tableau I -11**), ont été utilisées comme données d'entrée. Leurs propriétés thermodynamiques ont été ajustées pour reproduire les équilibres de phases du système ternaire.

Chromite de cuivre CuCr_2O_4

Il convient de noter que, tout comme la phase delafossite, il n'existe pas de fonction décrivant la capacité calorifique de la phase spinelle CuCr_2O_4 dans la littérature. Comme des données sont disponibles d'après [29, 30] dans presque toute la gamme de température entre 0 et 1000 K, nous les avons utilisées pour proposer une fonction polynômiale. La **Fig. 0-17** montre la comparaison entre le polynôme obtenu et les données disponibles de la littérature.

Chromite de cuivre - CuCr_2O_4

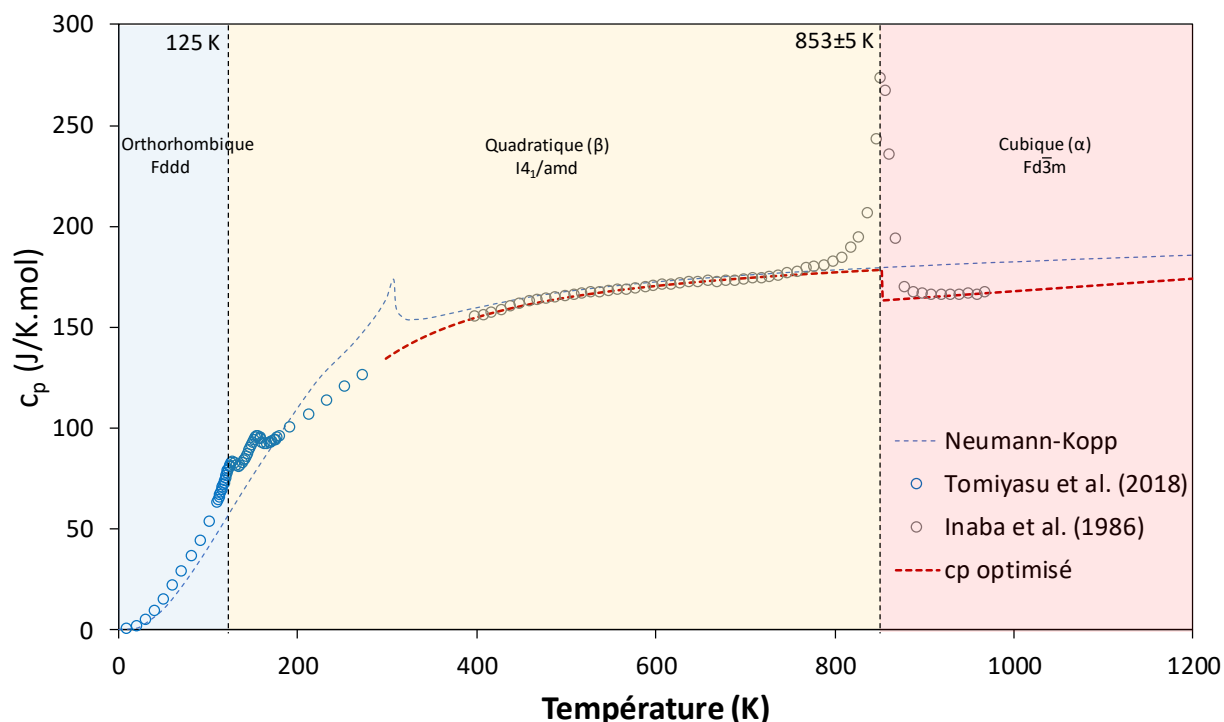


Fig. 0-17 : Capacité calorifique optimisée pour la phase CuCr_2O_4 comparée aux données d'après [29, 30] et le Neumann-Kopp (NK).

Chromate de cuivre CuCrO_4

Le composé CuCrO_4 n'a lui pas de données de c_p disponibles dans le domaine 298-1200 K. Nous avons donc considéré cette propriété comme une simple addition des c_p des oxydes simples par la règle de Neumann-Kopp.

Récapitulatif

La sélection finale des données thermodynamiques décrivant les oxydes mixtes est indiquée dans le **Tableau 0-12**.

Tableau 0-12 : Données thermodynamiques optimisés pour les composés ternaires du système Cu-Cr-O :

Phase	T K	$\Delta_f H^\circ_{298}$ J.mol ⁻¹	S°_{298} J.mol ⁻¹	c_p° J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
$\text{CuCrO}_2(\text{s})$	Propriétés magnétiques: $T_{\text{Néel}} = 24$; $B_{\text{mag}} = 3,89$ [30]			
	298-1300	-671 540	88,89	$102,564 - 2,872 \cdot 10^{-7} T^{-3} - 128 542 T^{-1,5}$
$\beta - \text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s})$	Propriétés magnétiques: $T_{\text{Curie}} = 125$; $B_{\text{mag}} = 1,56$ [29]			
	298-853	-1 297 702	132,05	$173,169 + 0,00988T - 3 857 479,7T^{-2}$
	853-1600			$136,997 + 0,0308T$
$\alpha - \text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s})$	298-853	-1 294 118	136,251	$173,169 + 0,00988T - 3 857 479,7T^{-2}$
	853-1600			$136,997 + 0,0308T$
$\text{CuCrO}_4(\text{s})$	298-1000	-815 338	120,1	$129,943 + 0,02357T - 1 608 003T^{-2} - 4,9246 \cdot 10^{-6} T^2 - 59,371T^{-0,5}$
	1000-3000			$177,011 + 0,00975T - 15 792 014T^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-6} T^2 - 3 094,9 T^{-0,5} + 71 852T^{-1}$

B.2.2 Phase liquide

La phase liquide a été modélisée selon le formalisme MQM, en utilisant des paramètres ternaires pour faire correspondre les prédictions du modèle avec les données publiées par Hamuyuni et Taskinen [4] qui sont les seules disponibles. Ces paramètres ternaires sont présentés au **Tableau 0-13** et la description de la région du point eutectique est montrée à la **Fig. III -28**.

Tableau 0-13 : Paramètres optimisés pour la phase liquide du système Cu-Cr-O, unités en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$:

Phase	Paramètres
Liquide : $(\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{1+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+})(\text{Va}^{1-}, \text{O}^{2-})$	$g_{\text{Cu}^{1+}, \text{Cr}^{3+} // \text{O}^{2-}}^{00} = -18\,500 + 15,5T$ $g_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{3+} // \text{O}^{2-}}^{00} = -21\,500 + 15T$ $g_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{3+} // \text{O}^{2-}}^{10} = -4\,000$

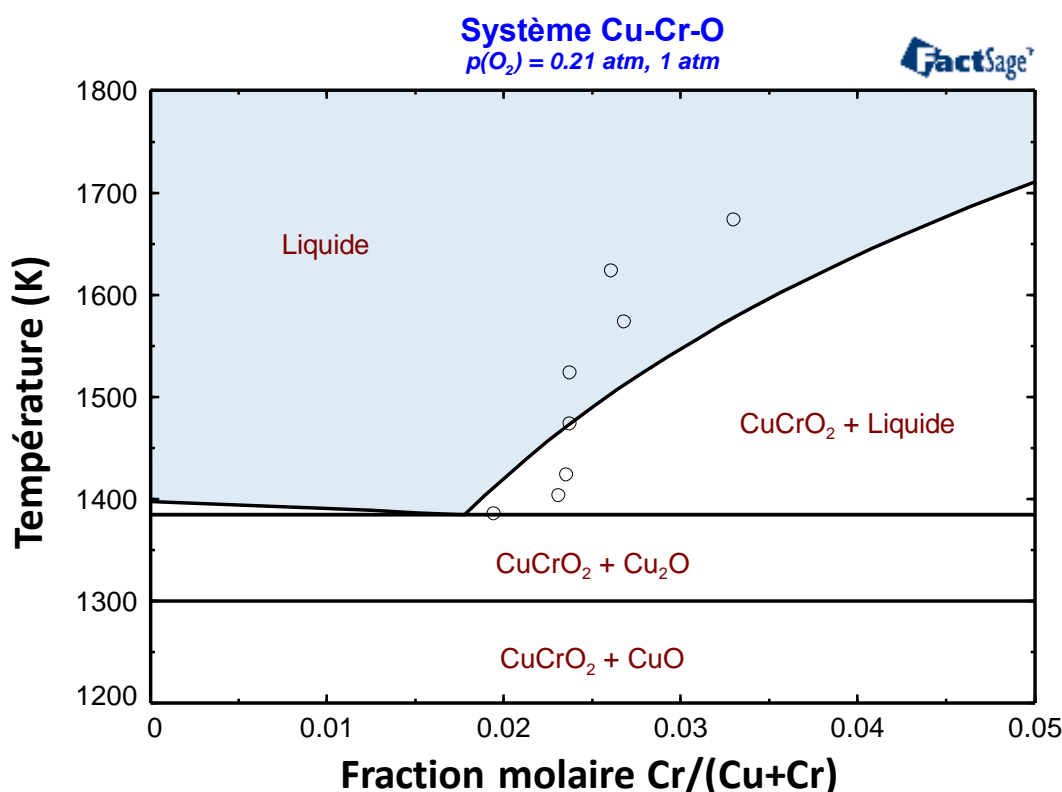


Fig. 0-18 : Diagramme de phases calculé par notre modèle avec les points expérimentaux du liquidus publiés par [4].

Bien qu'imparfaite, la description de la région montrée dans la **Fig. III -28** est difficile à améliorer en raison de la très faible variation de la composition de la phase liquide en fonction de la température dans les données expérimentales disponibles. Le résultat est considéré raisonnable, dans les limites d'incertitude des mesures.

B.2.3 Evaluation des invariants

Nous avons déterminé dans ce travail les propriétés thermodynamiques de la phase delafossite CuCrO_2 n'a ainsi que la fonction c_p et S°_{298} de CuCr_2O_4 (à travers des données de nos données calorimétriques et de la littérature [2, 24, 25 et 26]). Ces fonctions ont été utilisées comme données d'entrée pour le modèle ainsi que les données diagrammatiques (invariants, eutectique, ...). En fixant les propriétés de CuCrO_2 , cela nous a permis d'évaluer le $\Delta_f H_{298}$ de la phase spinelle qui est très contradictoire dans la littérature (varie entre + 76 kJ et -22,2 kJ, voir Chapitre I, **Tableau I -12**). Une fois les propriétés de ces deux phases déterminées, nous avons évalué celles du chromate de cuivre CuCrO_4 qui est quasiment inconnu du point de vue thermodynamique.

Ainsi, les fonctions d'énergie de Gibbs pour les trois phases ont été ajustées simultanément avec la phase liquide afin d'optimiser les valeurs pour les invariants du système. Le **Tableau 0-14** compile les températures et compositions calculées à l'aide du modèle proposé en comparaison avec les données expérimentales ou théoriques de la littérature.

Tableau 0-14 : Comparaison du modèle thermodynamique de Cu-Cr-O avec les données mesurées et celles de la littérature pour les invariants :

Réactions	Atm.	[6]	[1]	[2]	Autres	DRX-HT	ATD/ATG	Modèle
$2 \text{CuCrO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{CuO} + 1,5 \text{O}_2(\text{g})$	O ₂	-	-	735	740[7]	-	-	737
	Air	-	-	682	698 [7]	-	-	682
$\text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{CuO}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CuCrO}_2(\text{s}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g})$	O ₂	1149	1211	1167	1173 [7]	-	-	1158
	Air	1047	1163	1065	1073 [7]	1023	1043	1073
$2 \text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CuCrO}_2(\text{s}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g})$	O ₂	-	1495	-	-	-	-	1357
	Air	1282	1380	1283	1260 [8]	1273	-	1257
Eutectic: $\text{CuCrO}_2(\text{s}) + \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Liquid}$	O ₂	-	1373	-	-	-	-	1370
	Air	-	1403	1400	1385 [4]	-	1399	1384
					(0,019 at,%)			(0,018 at,%)
$\text{CuCrO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CuCrO}_2(\text{l})$	O ₂	-	-	-	-	-	-	1881
	Air	-	> 1833	-	2166*[9]	-	-	1902

* Obtenue par méthodes théoriques

Certains de ces invariants sont difficiles à obtenir expérimentalement, comme par exemple la décomposition de la phase delafossite à haute température (ici calculée à 1902 K). Globalement, le modèle présente un très bon accord avec les données expérimentales.

B.2.4 Conclusion

Pour conclure sur ce modèle thermodynamique du système Cu-Cr-O, nous présentons les diagrammes de phases complets calculés sous air (**Fig. 0-19**) et sous oxygène (**Fig. 0-20**).

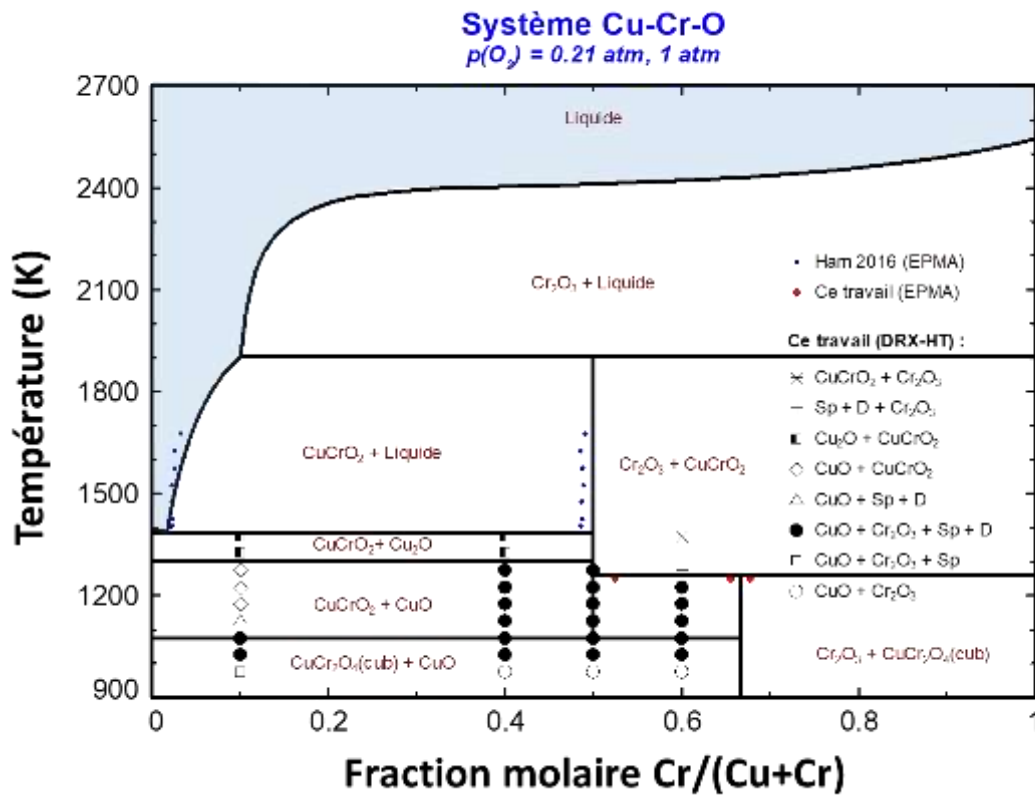


Fig. 0-19 : Diagramme de phases du système Cu-Cr-O sous air.

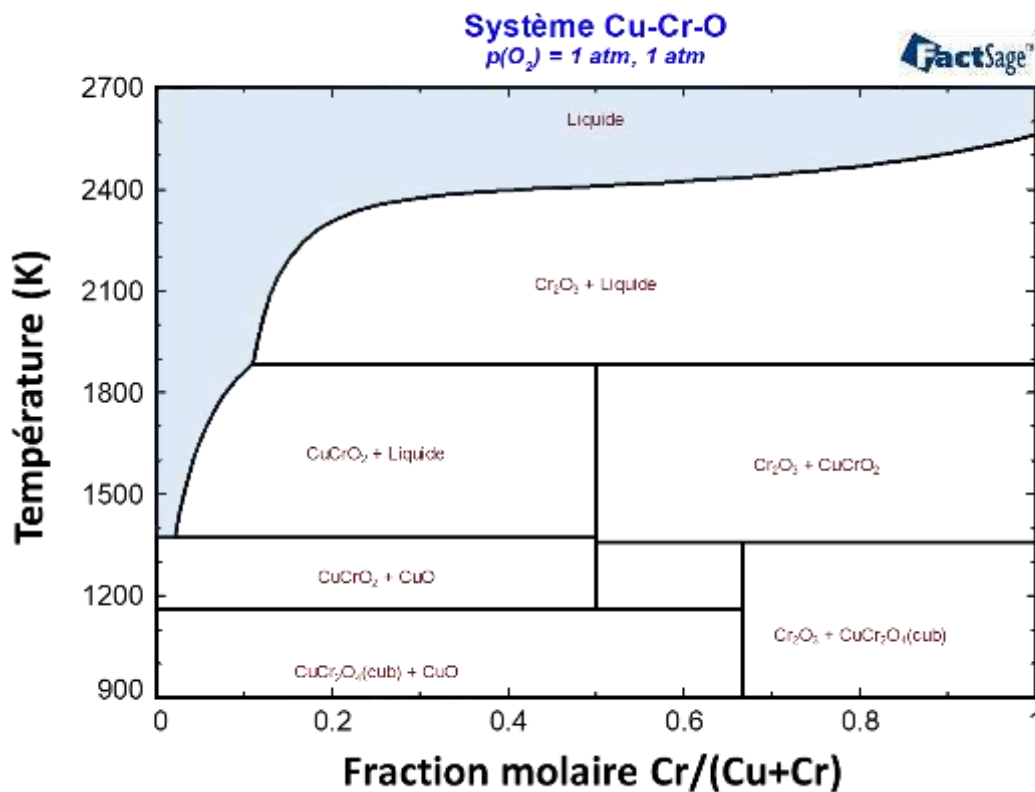


Fig. 0-20 : Diagramme de phases du système Cu-Cr-O sous oxygène.

Conclusion du chapitre

Nous avons étudié le système Cu-Cr-O par DRX-HT et les phases ont été quantifiées par la méthode de Rietveld. Une évaluation des paramètres structuraux des phases mixtes CuCr_2O_4 et CuCrO_2 en fonction de la température et de la composition a également été réalisée. La phase spinelle CuCr_2O_4 est ainsi formée à 750 °C sous air dans le diffractomètre et ses paramètres de maille restent constants à 800 °C quelle que soit la composition des mélanges de CuO et Cr_2O_3 ($x(\text{Cr}) = 0,40, 0,50, 0,61$ et $0,80$), dans les limites d'incertitude de la méthode. Dans le cas de la phase delafossite CuCrO_2 , elle est formée entre 750° et 800 °C sous air pour différentes compositions initiales des mélanges CuO et Cr_2O_3 . Ses paramètres structuraux ont été évalués à 50 °C après traitement thermique *in-situ* dans le diffractomètre et systématiquement comparés au composé pur préalablement synthétisé par Lalanne [13], lui-même réanalysé dans les mêmes conditions. La phase delafossite issue des mélanges d'oxydes simples CuO et Cr_2O_3 présente des paramètres structuraux légèrement différents de ceux obtenus sur le CuCrO_2 .

Afin de compléter les analyses diffractométriques, deux échantillons ($x(\text{Cr}) = 0,50$ et $0,10$) ont été aussi analysés par ATD/ATG pour déterminer les températures des invariants du système Cu-Cr-O. La température de formation de la phase delafossite est déterminée à 770 °C sous air et la formation de la phase liquide à 1126 °C. Ces valeurs n'ont cependant pas été prises en compte en raison de la vitesse de chauffage (5 °C/min) qui n'empêche pas les problèmes de diffusion des éléments dans les phases oxydes, comme il a été montré pour le système Cu-Fe-O.

Nous avons présenté en fin de première partie, les caractérisations menées afin de vérifier la possible non stœchiométrie cationique de la phase CuCrO_2 . En utilisant l'air comme atmosphère de travail, nous avons réalisé des ajouts dosés de Cu_2O et de Cr_2O_3 en partant de CuCrO_2 , pour obtenir $x(\text{Cr}) = 0,44\text{D}, 0,47\text{D}, 0,50\text{D}$ et $0,53\text{D}$. Ces échantillons ont été soumis à des analyses DRX-HT entre 50 et 1050 °C sous air de façon à faire réagir les poudres présentes jusqu'à la saturation. Des paliers à 1050 °C allant jusqu'à 10 heures ont été réalisés afin de maximiser les réactions à l'état solide de cinétique classiquement lente. Les paramètres structuraux de ces quatre échantillons ont été affinés par la méthode de Rietveld à 50 °C après traitement thermique. Les paramètres de maille de CuCrO_2 sont identiques quelles que soient les compositions de départ, dans la limite des incertitudes de l'analyse. Des analyses chimiques complémentaires ont été réalisées par microsonde électronique de Castaing sur les échantillons $x(\text{Cr}) = 0,44\text{D}$ et $0,47\text{D}$ (échantillons riches en cuivre) : aucune non stœchiométrie remarquable en cuivre n'a pu être relevée au sein de la phase delafossite : une valeur moyenne de $x(\text{Cr}) = 0,497(10)$ sur un nombre représentatif de points a été mesurée avec un minimum à $0,492(10)$ et un maximum à $0,500(10)$. Ces résultats ont été confirmés sur des analyses réalisées sur un couple de diffusion Cu / Cr (CuO et Cr_2O_3 fritté par SPS et postérieurement traité dans un four à moufle à 975 °C pendant 120 heures.

Chap. IV : Le système Cu-Cr-O

Contrairement à la delafossite au fer, aucun excès de cuivre n'a pu être mesuré de manière significative, mais il a été montré que cette phase delafossite peut accepter un léger excès en chrome avec une valeur maximale de $x(\text{Cr}) = 0,524(8)$. Il a été également constaté que la phase spinelle reste parfaitement stœchiométrique ($x(\text{Cr}) = 0,667$).

Dans la seconde partie de ce chapitre, un modèle thermodynamique complet du système Cu-Cr-O a été proposé. Nous avons pour cela déterminé pour la première fois les propriétés thermodynamiques de la phase delafossite CuCrO_2 à partir de mesures par DSC, calorimétrie de chute et par calculs théoriques (DFT). Ces données ont été couplées avec les mesures disponibles pour la capacité calorifique dans la région $T > 150 \text{ K}$ et celles issues des piles (emf) à haute température pour développer une fonction de l'énergie de Gibbs pour cette phase.

Cette fonction a été reprise dans la dernière partie de ce chapitre qui était dédiée à la description thermodynamique du système dans son ensemble. Nous avons choisi le formalisme MQM pour décrire la phase liquide. Par conséquent, la phase liquide du système Cr-O a dû être modélisée pour garder la cohérence de la base thermodynamique. Les trois phases mixtes présentes dans le système Cu-Cr-O ont été évaluées parallèlement à la description thermodynamique des invariants et de la phase liquide. Le résultat est un modèle thermodynamique inédit qui décrit parfaitement, dans les limites d'incertitude, les principales données disponibles de la littérature.

Références bibliographiques

- [1] A. M. M. Gadalla et J. White, « The system CuO-Cu₂O-Cr₂O₃ and its bearing on the performance of basis refractories in copper-melting furnances », *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, vol. 63, no 10, p. 535, 1964.
- [2] K. T. Jacob, G. M. Kale, et G. N. K. Iyengar, « Oxygen potentials, Gibbs' energies and phase relations in the Cu-Cr-O system », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no 8, p. 2753-2758, août 1986.
- [3] P. Perrot, « Chromium – Copper – Oxygen », in *Landolt-Börnstein New Series IV/11E3*, 2010, p. 126-137.
- [4] J. Hamuyuni et P. Taskinen, « Liquidus experimental data for the system Cu-O-Cr₂O₃ in air », *Thermochim. Acta*, vol. 638, p. 96-102, 2016.
- [5] M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, et P. Tailhades, « Synthesis and Thermostructural Studies of a CuFe_{1-x}Cr_xO₂ delafossite Solid Solution with 0 ≤ x ≤ 1 », *Inorg. Chem.*, vol. 48, no 13, p. 6065-6071, juill. 2009.
- [6] N. G. Schmahl et E. Minzl, « Ermittlung thermodynamischer Daten von Doppeloxydbildungen aus Gleichgewichtsmessungen », *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 47, n° 5_6, p. 358-382, déc. 1965.
- [7] K. T. Jacob, G. M. Kale, et Y. Waseda, « Gibbs energy of formation of CuCrO₄ and phase relations in the system Cu-Cr-O below 735 K », *Thermochim. Acta*, vol. 208, n° C, p. 341-348, oct. 1992.
- [8] V. R. Choudhary et S. G. Pataskar, « Thermal analysis of ammonium copper chromate », *J. Therm. Anal.*, vol. 17, n° 1, p. 45-56, oct. 1979.
- [9] N. P. Shabel'skaya, N. D. Yatsenko, V. A. Taranushich, V. Y. Khentov, et V. M. Chernyshev, « Synthesis and Phase Formation in the System Cu-Cr-O », *Glas. Ceram.*, vol. 74, n° 1-2, p. 20-22, mai 2017.
- [10] S. B. Singh *et al.*, « Correlation between p-type conductivity and electronic structure of Cr-deficient CuCr_{1-x}O₂ (x=0-0.1) », *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 24, p. 241103, déc. 2012.
- [11] D. C. Ling, C. W. Chiang, Y. F. Wang, Y. J. Lee, et P. H. Yeh, « Effect of Cr deficiency on physical properties of triangular-lattice antiferromagnets CuCr_{1-x}O₂ (0 ≤ x ≤ 0.10) », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 7, p. 07D908, avr. 2011
- [12] J. Schorne-Pinto *et al.*, « Assessment of thermodynamic data for CuCrO₂ delafossite from calorimetric measurements », *Thermochim. Acta*, vol. 680, n° July, p. 178345, oct. 2019.
- [13] M. Lalanne, « Etude de phases delafossite CuFe_{1-x}Cr_xO₂ : vers de nouveaux TCO de type p. », Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010
- [14] T. Zienert et O. Fabrichnaya, « Prediction of heat capacity for crystalline substances », *Calphad*, vol. 65, n° January, p. 177-193, juin 2019.
- [15] K. T. Jacob, A. Kumar, et Y. Waseda, « Gibbs energy of formation of MnO: Measurement and assessment », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 29, n° 3, p. 222-230, 2008
- [16] J. W. Arblaster, « Thermodynamic Properties of Copper », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 36, n° 5, p. 422-444, oct. 2015.

- [17] A. T. Dinsdale, « SGTE data for pure elements », *Calphad*, vol. 15, n° 4, p. 317-425, oct. 1991.
- [18] R. Corruccini et J. Gniewek, « Specific Heats and Entialpies of Technical Solids at Low Temperatures - A Compilation From the Literature », p. 34, 1960.
- [19] H. W. Wooley, « Thermodynamic properties of molecular oxygen », NBS Report 2611, 1953.
- [20] J.-H. Hu et H. L. Johnston, « Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. IX. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Cuprous Oxide from 14 to 300°K. 1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n° 10, p. 4550-4551, oct. 1951.
- [21] A. D. Mah, L. B. Pankratz, W. W. Weller, et E. G. King, « Thermodynamic data for cuprous and cupric oxides », 1967.
- [22] C. W. Bale *et al.*, « FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 », *Calphad*, vol. 54, p. 35-53, sept. 2016.
- [23] V. M. Gurevich, O. L. Kuskov, N. N. Smirnova, K. S. Gavrichev, et A. V. Markin, « Thermodynamic functions of eskolaite $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{c})$ at 0–1800 K », *Geochemistry Int.*, vol. 47, n° 12, p. 1170-1179, déc. 2009.
- [24] M. Poienar, F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, et G. André, « Structural and magnetic properties of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ by neutron powder diffraction », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 1, p. 014412, janv. 2009.
- [25] T. Okuda, Y. Beppu, Y. Fujii, T. Onoe, N. Terada, et S. Miyasaka, « Specific heat of delafossite oxide $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.03$) », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 13, p. 134423, avr. 2008.
- [26] K. C. Vlach, Y.-Z. You, et Y. Austin Chang, « A thermodynamic study of the Cu-Cr-O system by the EMF method », *Thermochim. Acta*, vol. 103, n° 2, p. 361-370, juill. 1986.
- [27] I. Ansara, A. T. Dinsdale, et M. H. Rand, COST 507, Definition of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys: Thermochemical database for light metal alloys - Volume 2, vol. 2. 1998.
- [28] S. Cui et I.-H. Jung, « Thermodynamic modeling of the Cu-Fe-Cr and Cu-Fe-Mn systems », *Calphad*, vol. 56, no January, p. 241-259, mars 2017.
- [29] K. Tomiyasu *et al.*, « Emergence of spin-orbit order in the spinel CuCr_2O_4 », *Strongly Correl. Electrons*, p. 1-10, 2018.
- [30] H. Inaba, H. Yagi, et K. Naito, « Heat capacity anomalies due to the cooperative Jahn-Teller effect in $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ », *J. Solid State Chem.*, vol. 64, n° 1, p. 67-75, août 1986.

Chap. V : Vers le système Cu-Cr-Fe-O

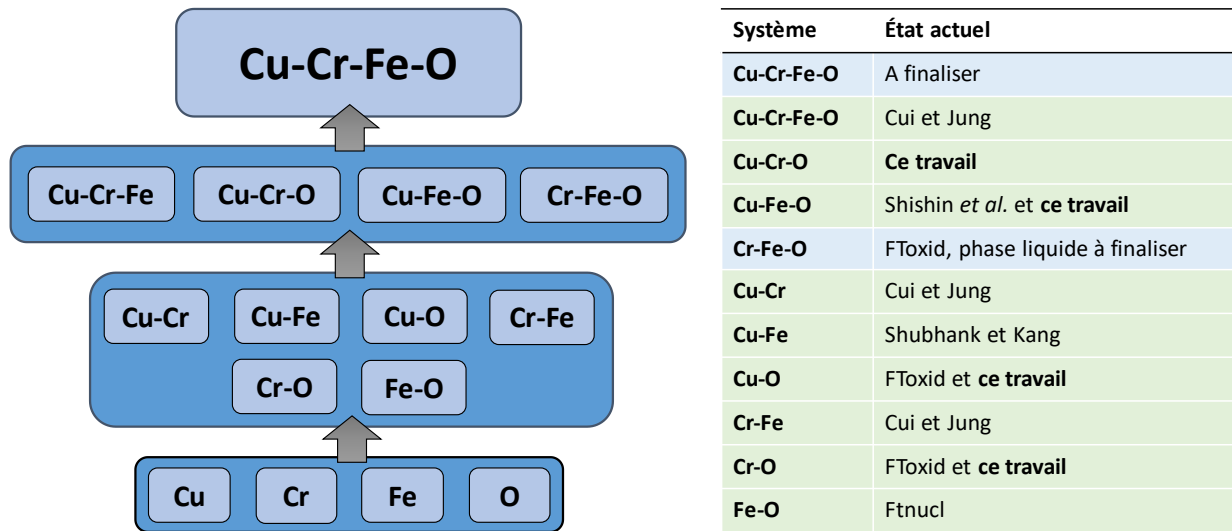
Préambule

Comme indiqué au début de ce manuscrit, l'objectif global de ce travail de thèse consiste à contribuer à la mise en place d'un modèle thermodynamique du système quaternaire Cu-Cr-Fe-O, incluant une description de la solution solide à structure delafossite selon le modèle CEF. Du fait des efforts consacrés la revue des données existantes, l'étude expérimentale et à la modélisation des sous-systèmes ternaires Cu-Cr-O et Cu-Fe-O présentés dans les Chapitres précédents, il n'a pas été possible, dans le temps imparti, de finaliser un modèle parfait pour le système quaternaire.

Ce Chapitre, de taille plus réduite que les précédents, regroupe néanmoins l'état de nos réflexions à l'issue de la thèse, et pourra servir de point de départ pour des travaux ultérieurs. Il est composé d'un état des lieux des travaux restant à mener pour l'élaboration du modèle du système quaternaire Cu-Cr-Fe-O, qui concernent essentiellement les trois phases d'oxydes mixtes (les phases spinelles quadratique (β) et cubique (α) ainsi que la phase delafossite).

A. Bilan en vue de l'extrapolation du quaternaire

La Fig. V-1 montre le schéma de l'ensemble des sous-systèmes ainsi que l'état de développement à l'issu de notre travail. En vert sont indiqués ceux pour lesquels nous proposons un jeu de paramètres complet, et les deux systèmes surlignés en bleu sont ceux dont le développement doit être finalisé.



4 unaires → 6 binaires → 4 ternaires → 1 quaternaire

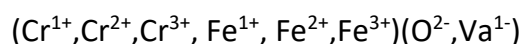
Fig. V-1 : Schéma de l'ensemble des sous-systèmes composant le système quaternaire Cu-Cr-Fe-O. avec l'état de développement du modèle thermodynamique.

Les paragraphes suivants sont dédiés au bilan portant sur les quatre solutions quaternaires du système Cu-Cr-Fe-O, avec la phase liquide d'une part, et les trois phases d'oxydes mixtes du système quaternaire d'autre part.

B. Phase liquide

Le système Cr-Fe-O est le dernier système ternaire qui reste à décrire. Comme détaillé au Chapitre I (C.3.4), ce système est un système d'importance pour l'industrie des aciers inoxydables, il comporte de ce fait un grand nombre de données expérimentales et il a été décrit par plusieurs modèles thermodynamiques. Pour assurer la compatibilité de ces données avec le modèle en cours d'élaboration, les phases solides pourront être reprises de la base de données FTOxid du logiciel FactSage®.

Le travail restant à réaliser pour ce sous-système concerne donc uniquement l'adaptation de la phase liquide selon le *Modified Quasichemical Model* avec deux sous-réseaux :



Du fait de l'existence de nombreuses données d'équilibre par forcément toutes parfaitement concordantes (voir par exemple la **Fig. V -2** qui présente les équilibres entre le liquide et la phase spinelle et Cr_2O_3 à 1600 °C), la réévaluation de cette phase liquide reste un point relativement délicat.

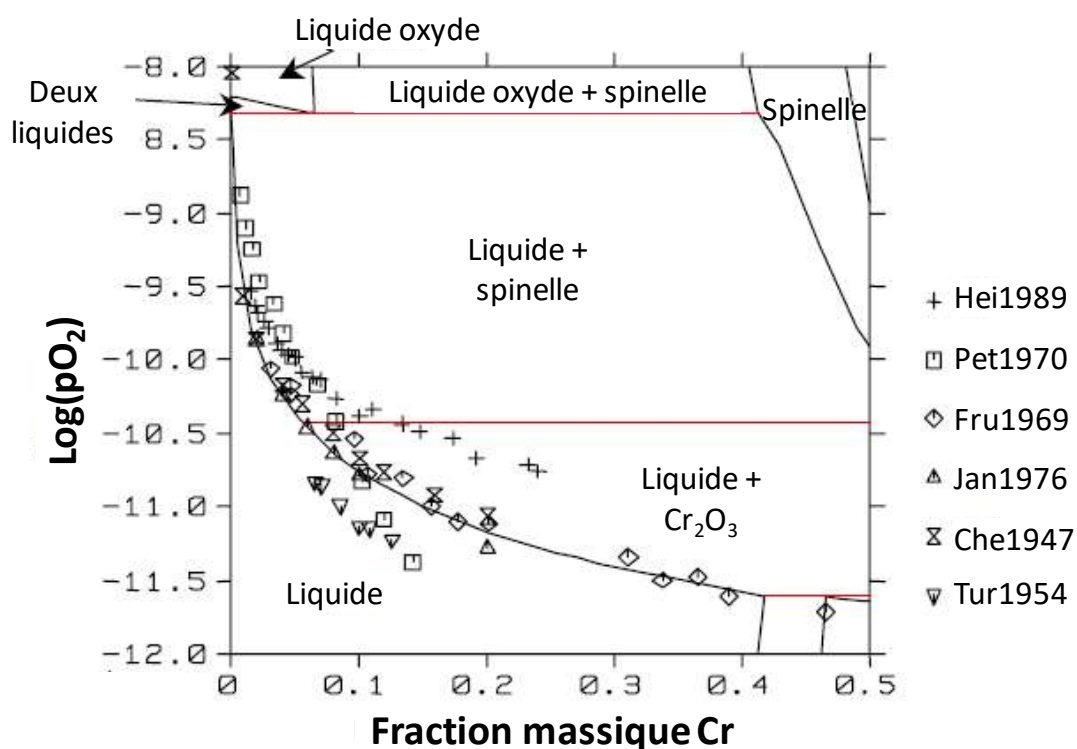


Fig. V -2 : Liquide Fe-Cr en équilibre avec les oxydes à 1600 °C, d'après Luoma [1].

A l'issue de cette adaptation, la phase liquide du quaternaire sera obtenue par simple projection des différentes phases liquides des sous-systèmes ternaires, dont les paramètres sont récapitulés au **Tableau 0-13** pour les sous-systèmes ternaires Cu-Cr-Fe, Cu-Cr-O et Cu-Fe-O.

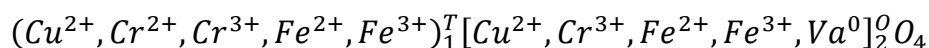
Chap. V : Vers le système Cu-Cr-Fe-O

Tableau V-1 : Paramètres de la phase liquide du système Cu-Cr-Fe-O, devant être complétés par les paramètres d'interaction du ternaire Cr-Fe-O, unités en J.mol⁻¹ ou J.mol⁻¹.K⁻¹ :

(Cu¹⁺,Cu²⁺, Cr¹⁺,Cr²⁺,Cr³⁺, Fe¹⁺,Fe²⁺,Fe³⁺)(Va¹⁻,O²⁻)	
End-members :	Interactions :
${}^{\circ}G_{Cu^{1+};Va^{1-}} = GCuLiq$ ${}^{\circ}G_{Cu^{2+};Va^{1-}} = GCuLiq + 150\ 000$ ${}^{\circ}G_{Cr^{1+};Va^{1-}} = GCrLiq$ ${}^{\circ}G_{Cr^{2+};Va^{1-}} = GCrLiq + 150\ 000$ ${}^{\circ}G_{Cr^{3+};Va^{1-}} = GCrLiq + 200\ 000$ ${}^{\circ}G_{Fe^{1+};Va^{1-}} = GFeLiq + GFeL1$ ${}^{\circ}G_{Fe^{2+};Va^{1-}} = GFeLiq + GFeL1 + GFeL_add$ ${}^{\circ}G_{Fe^{3+};Va^{1-}} = GFeLiq + GFeL1 + 2*GFeL_add$ ${}^{\circ}G_{Cu^{1+};O^{2-}} = GCu2OLiq + 3\ 300$ ${}^{\circ}G_{Cu^{2+};O^{2-}} = GCuOLiq + 18\ 240$ ${}^{\circ}G_{Cr^{1+};O^{2-}} = GCr2OLiq + 62\ 500$ ${}^{\circ}G_{Cr^{2+};O^{2-}} = GCrOLiq + 15\ 500$ ${}^{\circ}G_{Cr^{3+};O^{2-}} = GCr2O3Liq$ ${}^{\circ}G_{Fe^{1+};O^{2-}} = GFeLiq + GFeL1 + GFeOLiq + GFeOL1 + GFe2OLiq$ ${}^{\circ}G_{Fe^{2+};O^{2-}} = GFeOLiq + GFeOL1$ ${}^{\circ}G_{Fe^{3+};O^{2-}} = GFe2O3Liq$	<ul style="list-style-type: none"> • Système Cu-Cr: $\Delta_{Cu^{1+}Cr^{1+}} = 6\ 184.58 + 2.85T + (7\ 618.56 - 2.39T)x_{CrCr}$ • Système Cu-Fe : $\Delta_{g_{Cu,Fe}} = 12552.00 - 1.2552T + 2719.60x_{FeFe} + 3556.40x_{CuCu}$ • Système Cu-O : $\Delta_{g_{Cu^{1+}/Va^{1-},O^{2-}}} = 29\ 745 - 12.5T + (10\ 832 - 8T) x_{O^{2-}O^{2-}} + (8\ 037 + 6T) x_{Va^{1-}Va^{1-}}$ • Système Cr-Fe : $\Delta_{g_{Cu,Cr}} = -242.6T - 0.29T - 205.2x_{FeFe} - (192.46 + 1.05T)x_{CrCr}$ Système Cr-O : $g_{Va^{1-}O^{2-}}^{00} = -77\ 075 + 25T$ • Système Fe-O : $\Delta_{g_{Fe^{1+}/Va^{1-},O^{2-}}} = 12\ 552$, $\Delta_{g_{Fe^{2+}/Va^{1-},O^{2-}}} = 66\ 944$ $\Delta_{g_{Fe^{3+}/Va^{1-},O^{2-}}} = 100\ 416$, $\Delta_{g_{Fe^{1+},Fe^{2+}/O^{2-}}} = 25\ 104$ $\Delta_{g_{Fe^{2+},Fe^{3+}/O^{2-}}} = -4\ 901.3 + (1\ 383.69) x_{Fe^{2+}Fe^{2+}} + (1\ 046) x_{Fe^{3+}Fe^{3+}}$ • Système Cu-Cr-Fe : $g_{Cu^{1+},Cr^{1+},Fe^{1+}/Va^{1-}}^{00} = 3\ 347.2$ • Système Cu-Cr-O : $g_{Cu^{1+},Cr^{3+}/O^{2-}}^{00} = -18\ 500 + 15.5T$, $g_{Cu^{2+},Cr^{3+}/O^{2-}}^{00} = -21\ 500 + 15T$ $g_{Cu^{2+},Cr^{3+}/O^{2-}}^{10} = -4\ 000$ • Système Cu-Fe-O : $g_{Cu^{1+},Fe^{3+}/O^{2-}}^{00} = -6\ 000 + 16T$, $g_{Cu^{2+},Fe^{3+}/O^{2-}}^{00} = -5\ 000$ $g_{Cu^{2+},Fe^{3+}/O^{2-}}^{10} = -5\ 900$ • Système Cr-Fe-O : $g_{Cr^{2+},Fe^{3+}/O^{2-},Va^{1-}}^{nm} = \text{à déterminer}$
Fonctions :	
$GCuLiq = -7\ 770,458 + 130,485235T - 24,112392TlnT - 2,65684.10^{-3}T^2 + 0,129223.10^{-6}T^3 + 52\ 478T^{-1} [298 < T < 1358]$ $- 13\ 542,026 + 183,803828T - 31,38TlnT + 364,167.10^{27}T^{-9} [1358 < T < 3200]$ $GCrLiq = -8\ 856,94 + 157,48T - 26,908TlnT + 1,89435.10^{-3}T^2 - 1,47721.10^{-6}T^3 + 139\ 250T^{-1} [298 < T < 2180]$ $- 34\ 869,344 + 344,18T - 50TlnT - 2\ 885,26.10^{29}T^{-9} [2180 < T < 6000]$ $GFeLiq = 1\ 225,7 + 124,134T - 23,5143TlnT - 4,39752.10^{-3}T^2 - 0,058927.10^{-6}T^3 + 77\ 359T^{-1} [298 < T < 1\ 811]$ $- 25\ 383,581 + 299,31255T - 46TlnT + 2\ 296,03.10^{28}T^{-9} [298 < T < 6\ 000]$ $GFeL1 = 36,378 - 0,10764T + 0,01047TlnT + 9,7411.10^{-6}T^2 - 7,07.10^{-10}T^3 - 9764,885T^{-1}$ $GFeL_add = 41\ 840 - 41,84T$ $GCu2OLiq = -144\ 089,91 + 407,83336T - 67,56TlnT (1673 < T < 3000)$ $GCuOLiq = -127\ 945,56 + 312,9568T - 65,51TlnT - 0,008244T^2 + 350\ 985,72T^{-1} [298 < T < 1000]$ $153402,58 + 568,168T - 99,914TlnT [1000 < T < 2000]$ $GCrOLiq = -321\ 531,19 + 328,167T - 56,728TlnT - 0,001368T^2 + 772\ 673,2T^{-1} - 2\ 028T^{0,5} + 8\ 912,354lnT$ $GCr2OLiq = -306\ 048,18 + 474,01T - 83,636TlnT + 0,000526T^2 - 1,477.10^{-6}T^3 + 911\ 923,2T^{-1} + 2,37615.10^{-21}T^7 - 2\ 028T^{0,5} + 8\ 912,354lnT$ $GCr2O3Liq = -1\ 126\ 252,33 + 914,842T - 141,819TlnT - 0,0034208T^2 + 1\ 931\ 683T^{-1} - 5\ 069,97T^{0,5} + 22\ 280,88lnT [298 < T < 1800]$ $1\ 102\ 615,16 + 980,90T - 156,69TlnT [1800 < T < 4500]$ $GFeOLiq = -290958,454 - 349,6572T + 18,02447TlnT - 0,015304T^2 + 1266650T^{-1} + 6003,6T^{0,5} [298 < T < 1644]$ $-268094,665 + 398,2887T - 68,1992TlnT [1644 < T < 2000]$ $GFe2OLiq = 69\ 249,6 + 12,552T$ $GFe2O3Liq = -805344 + 873,9194T - 146,85785TlnT + 2801407,66T^{-1} - 87604525,056T^{-2} (298 - 6000 K)$	
$Z_{Cu^{1+}Cu^{1+}} = Z_{Cu^{2+}Cu^{2+}} = Z_{Va^{1-}Va^{1-}} = Z_{Fe^{1+}Fe^{1+}} = Z_{Fe^{2+}Fe^{2+}} = Z_{Fe^{3+}Fe^{3+}} = Z_{Cr^{1+}Cr^{1+}} = Z_{Cr^{2+}Cr^{2+}} = Z_{Cr^{3+}Cr^{3+}} = Z_{Cu^{1+}Va^{1-}} = Z_{Cu^{1+}Va^{1-}} = Z_{Cu^{2+}Va^{1-}} = Z_{Fe^{1+}Va^{1-}} = Z_{Fe^{2+}Va^{1-}} = Z_{Fe^{3+}Va^{1-}} = Z_{Cu^{1+}O^{2-}} = Z_{Cu^{2+}O^{2-}} = Z_{Cu^{2+}O^{2-}} = Z_{Cr^{1+}O^{2-}} = Z_{Cr^{2+}O^{2-}} = Z_{Cr^{3+}O^{2-}} = Z_{Fe^{1+}O^{2-}} = Z_{Fe^{2+}O^{2-}} = Z_{Fe^{3+}O^{2-}} = 6$, $Z_{Fe^{3+}O^{2-}} = Z_{O^{2-}O^{2-}} = 4$, $Z_{Va^{1-}Va^{1-}} = Z_{Cu^{1+}O^{2-}} = Z_{Fe^{2+}Va^{1-}} = Z_{Fe^{1+}Va^{1-}} = Z_{Fe^{1+}O^{2-}} = Z_{Cr^{1+}O^{2-}} = 3$, $Z_{Fe^{3+}Va^{1-}} = Z_{Cr^{3+}Va^{1-}} = 2$ $\zeta_{Cu^{1+}/Va^{1-}} = \zeta_{Fe^{1+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cr^{1+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cu^{2+}/O^{2-}} = \zeta_{Fe^{2+}/O^{2-}} = \zeta_{Cr^{2+}/O^{2-}} = 6$, $\zeta_{Fe^{3+}/O^{2-}} = \zeta_{Cr^{3+}/O^{2-}} = 4,8$, $\zeta_{Cu^{2+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cu^{1+}/O^{2-}} = \zeta_{Fe^{2+}/Va^{1-}} = \zeta_{Fe^{1+}/O^{2-}} = \zeta_{Cr^{2+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cr^{1+}/O^{2-}} = 4$, $\zeta_{Fe^{3+}/Va^{1-}} = \zeta_{Fe^{1+}/O^{2-}} = \zeta_{Cr^{3+}/Va^{1-}} = \zeta_{Cr^{1+}/O^{2-}} = 3$	

C.Phase spinelle cubique

La phase de structure spinelle cubique a été souvent décrite dans des modèles thermodynamiques génériques des systèmes oxydes, comme dans les bases commerciales (FactSage®, ThermoCalc®, etc.) ou les travaux de Dechterov *et al.* [2], Kjellqvist *et al.* [3] Le **Tableau V -2** regroupe l'ensemble des *end-members* générés selon le modèle CEF suivant :



Ce modèle produit 25 *end-members*, dont 22 sont déjà décrits.

Tableau V -2: End-members de la description de la phase spinelle cubique dans le système Cu-Cr-Fe-O

Modèle de la phase spinelle				
G _{ij}	() ₁	[] ₂	End Members	Ref.
Cu-O	Cu[2+]	Cu[2+]O ₂	Cu ₃ O ₄ [2-]	Shishin <i>et al.</i> [4]
	Cu[2+]	Va[0]O ₂	CuO ₄ [6-]	Shishin <i>et al.</i> [4]
Cr-O	Cr[2+]	Cr[3+]O ₂	Cr₃O₄*	Dechterov <i>et al.</i> [2]
	Cr[2+]	Va[0]O ₂	CrO ₄ [6-]	Dechterov <i>et al.</i> [2]
	Cr[3+]	Cr[3+]O ₂	CrCr ₂ O ₄ [1+]	Dechterov <i>et al.</i> [2]
	Cr[3+]	Va[0]O ₂	CrO ₄ [5-]	Dechterov <i>et al.</i> [2]
Fe-O	Fe[2+]	Fe[2+]O ₂	Fe ₃ O ₄ [2-]	FTOxid [5]
	Fe[2+]	Fe[3+]O ₂	Fe₃O₄*	FTOxid [5]
	Fe[2+]	Va[0]O ₂	FeO ₄ [6-]	FTOxid [5]
	Fe[3+]	Fe[2+]O ₂	Fe ₃ O ₄ [1-]	FTOxid [5]
	Fe[3+]	Fe[3+]O ₂	Fe ₃ O ₄ [1+]	FTOxid [5]
	Fe[3+]	Va[0]O ₂	FeO ₄ [5-]	FTOxid [5]
Cu-Cr-O	Cu[2+]	Cr[3+]O ₂	CuCr₂O₄*	Ce travail à réaliser à réaliser
	Cr[2+]	Cu[2+]O ₂	CrCu ₂ O ₄ [2-]	
	Cr[3+]	Cu[2+]O ₂	CrCu ₂ O ₄ [1-]	
Cu-Fe-O	Cu[2+]	Fe[2+]O ₂	CuFe ₂ O ₄ [2-]	Shishin <i>et al.</i> [4]
	Cu[2+]	Fe[3+]O ₂	CuFe₂O₄*	Shishin <i>et al.</i> [4]
	Fe[2+]	Cu[2+]O ₂	FeCu ₂ O ₄ [2-]	Shishin <i>et al.</i> [4]
	Fe[3+]	Cu[2+]O ₂	FeCu ₂ O ₄ [1-]	Shishin <i>et al.</i> [4]
Cr-Fe-O	Cr[2+]	Fe[2+]O ₂	CrFe ₂ O ₄ [2-]	FTOxid [5]
	Cr[2+]	Fe[3+]O ₂	CrFe₂O₄*	FTOxid [5]
	Cr[3+]	Fe[2+]O ₂	CrFe ₂ O ₄ [1-]	FTOxid [5]
	Cr[3+]	Fe[3+]O ₂	CrFe ₂ O ₄ [1+]	FTOxid [5]
	Fe[2+]	Cr[3+]O ₂	FeCr₂O₄*	FTOxid [5]
	Fe[3+]	Cr[3+]O ₂	FeCr ₂ O ₄ [1+]	FTOxid [5]

Les propriétés de l'*end-member* CuCr₂O₄ ont été évaluées au cours de l'optimisation du système Cu-Cr-O (cf. **Tableau 0-12**). La description complète de la phase spinelle cubique nécessite donc encore la détermination des fonctions thermodynamiques des 2 *end-members* du système Cu-Cr-O indiqués dans le **Tableau V -2**. Ces propriétés constituent des paramètres ajustables du système quaternaire, permettant de décrire la non stœchiométrie cationique ainsi que la distribution cationique de la phase spinelle cubique.

D. Phase spinelle quadratique

Dans la plupart des travaux sur les systèmes qui présentent une phase spinelle, les auteurs ne considèrent pas la structure spinelle quadratique pour diverses raisons, comme par exemple le domaine de stabilité limité ou les difficultés complémentaires d'ajouter une nouvelle phase. Ainsi, dans le cas du système Cu-Fe-O, la phase spinelle subit des changements structuraux (quadratique \leftrightarrow cubique) à la température de 673(5) K [6] et/ou lors de trempe à partir de températures supérieures à 973 K [7]. La **Fig. V -3** montre ainsi la variation de la maille de la phase spinelle quadratique à température ambiante. L'effet Jahn-Teller coopératif tend à aligner dans la même direction les déformations des octaèdres renfermant les ions Cu^{2+} qui cela se transforme en cubique à partir de 673(5) K.

Selon le modèle thermodynamique de Shishin *et al.* [4], la phase cubique (α) n'est formée sous air qu'à des températures supérieures à 700 K. En deçà de cette température, la phase spinelle n'est pas stable face aux oxydes binaires simples (CuO et Fe_2O_3). Donc, la transition quadratique \leftrightarrow cubique rapportée ne se produit pas dans ces conditions. De ce fait, la phase spinelle quadratique (β) du système Cu-Fe-O n'a jamais, à notre connaissance, été décrite par le modèle CEF.

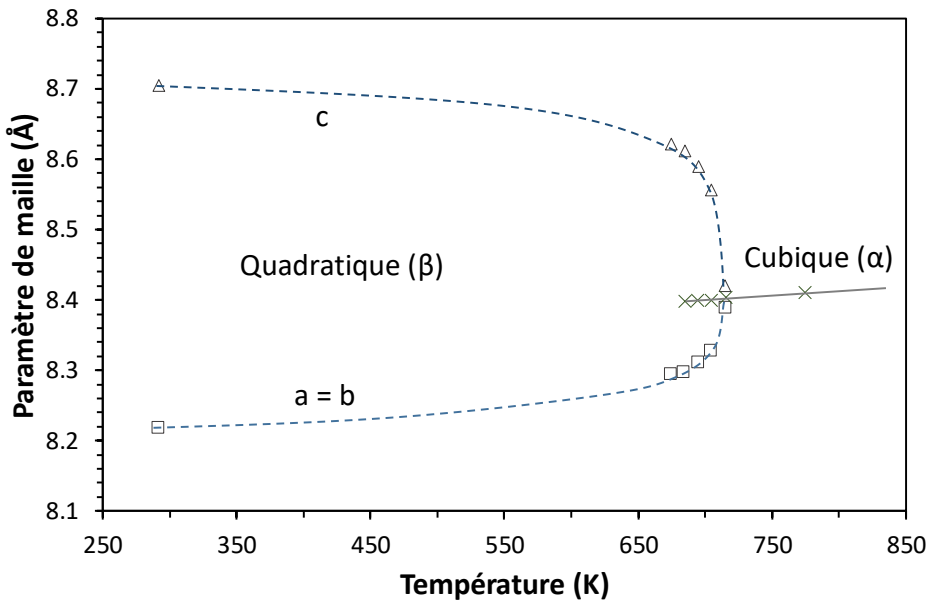


Fig. V -3 : Maille de la phase CuFe_2O_4 en fonction de la température [8].

Par contre, dans le système Cu-Cr-O la phase quadratique est fondamentale, car elle est stable sur une large gamme de température (cf. Chapitre IV). Ceci a pour conséquence que la phase quadratique présente un domaine de stabilité non négligeable dans le système quaternaire Cu-Cr-Fe-O, comme l'illustre l'un des rares diagrammes de phase expérimental publié par Baffier et Huber [9] en 1972 (**Fig. V -4**). Une description de la solution solide β est donc importante dans l'optique d'une représentation rigoureuse des équilibres entre phases solides du système quaternaire Cu-Cr-Fe-O.

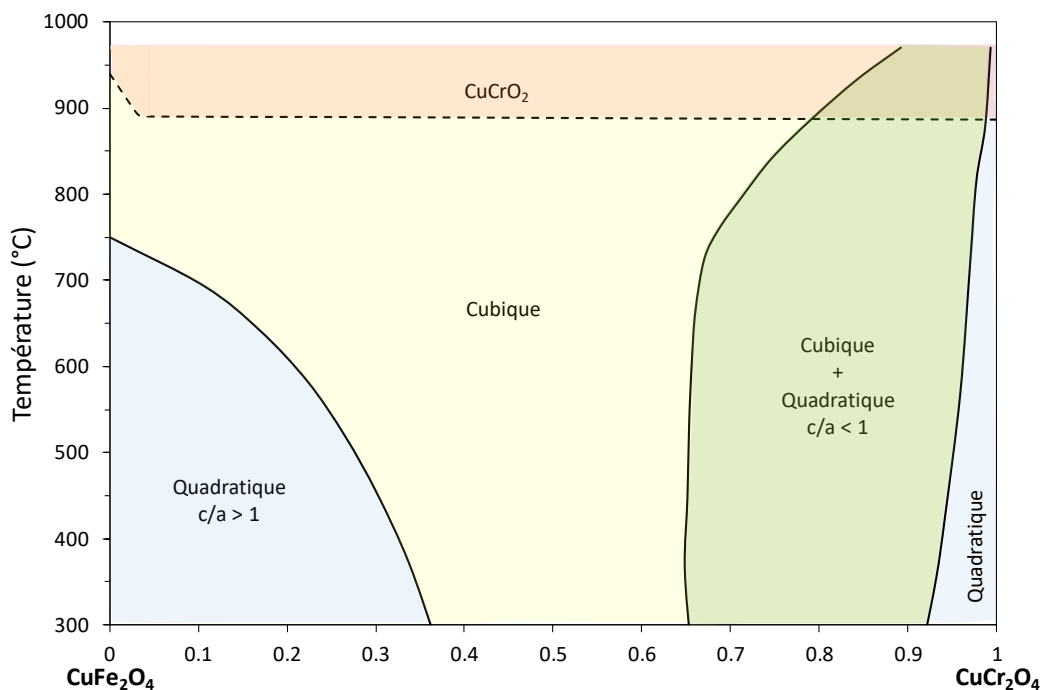


Fig. V -4 : Diagramme CuFe_2O_4 - CuCr_2O_4 d'après [9].

Un modèle CEF équivalent à celui de la phase cubique doit donc être mis en place, avec 25 nouveaux *end-members* à évaluer. L'approche utilisée par Kjellqvist *et al.* [3] pour décrire la phase quadratique du système Cr-Fe-Ni-O pourrait être mise en place. Elle consiste à déstabiliser la description cubique des sous-systèmes en ajoutant une valeur positive aux fonctions G des *end-members*, de manière analogue à ce qui est fait pour les éléments purs (appelé *lattice stability*), en réajustant ensuite certains paramètres pour représenter les données diagrammatiques.

La première étape de cette évaluation consiste à décrire les phases stœchiométriques $\text{CuCr}_2\text{O}_4(\beta)$ et $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\beta)$. La première a été évaluée au Chapitre IV (cf. **Tableau 0-12**). En ce qui concerne $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\beta)$, le point de départ de l'évaluation est basé sur les données expérimentales compilées à la **Fig. V -5**, qui montre la présence d'un pic de capacité calorifique dans la région de la transformation quadratique \leftrightarrow cubique. Au début de la mesure, la phase spinelle était dans sa forme quadratique et au cours de l'acquisition des données, la transformation se met en place. Donc, nous pouvons quantifier l'enthalpie de transition de phase (ΔH^{T-C}) à partir de ces données de c_p , selon le principe exposé à la **Fig. V -5**.

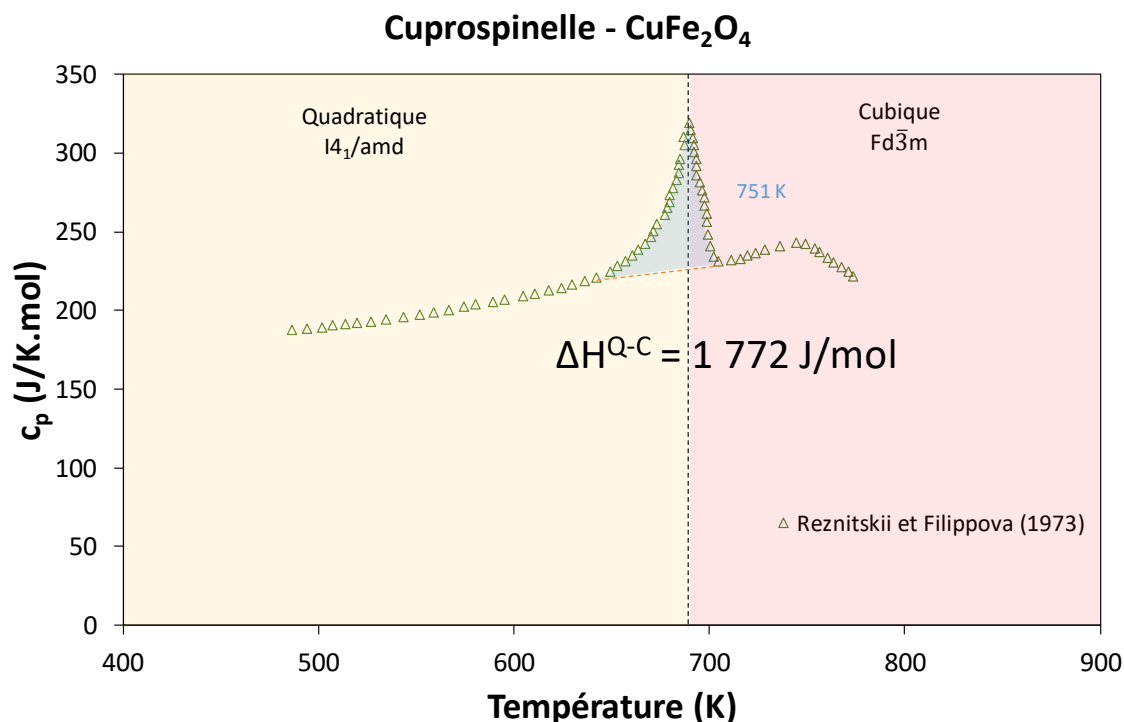


Fig. V -5 : Données de c_p pour la phase CuFe_2O_4 mesurées par Reznitskii et Filippova [10] et utilisées dans ce travail pour quantifier l'enthalpie de transition quadratique \leftrightarrow cubique.

La valeur de $\Delta H^{Q-C} = 1\ 772\ \text{J/mol}$ est ainsi déduite des mesures DSC de Reznitskii et Filippova [10]. La seule valeur rapportée, à notre connaissance, pour cette transformation est celle de la base de données thermodynamiques SGPS, avec $\Delta H^{Q-C} = 753\ \text{J}$ à $675\ \text{K}$. Il faut noter que les paramètres de maille de la phase quadratique présentent un ratio $c/a > 1$. Comme il a été montré dans la **Fig. III -25** (Chapitre III), le Cu^{2+} a une préférence pour la position octaédrique par rapport au Fe^{3+} . Ainsi, la ferrite de cuivre est un spinelle inverse. Dans ce travail, nous avons repris le CEF de la phase cubique en ajoutant une fonction $f(T) = a + bT$ pour décrire la transition de phase. Les paramètres de la solution solide sont résumés au **Tableau V -3**.

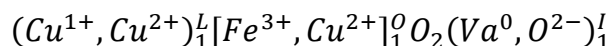
Tableau V -3 : Résumé des paramètres pour la solution solide $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ de structure quadratique, unités en J.mol^{-1} ou $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Phase	Paramètres thermodynamiques
Spinelle : $(\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_1[\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Va}]_2\text{O}_4$ [2, 4]	$G^T_{\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = G^C_{\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} - 1\ 772 - 2.625T^*$ $I_{\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = -22\ 700 - 20.92T$ $\Delta_{\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = 21\ 448.86 - 13.389$ $\Delta_{\text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Va}^0} = 66\ 944$ $\Delta_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}} = 0$ $\Delta_{\text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}} = 94\ 140$ $M_{\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}} = -188464.1 - 117.152T$ Propriétés magnétiques $\beta_{\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}} = \beta^i_{\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}} = 4.00$ $T_{\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}} = T^i_{\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}} = 751\ \text{K}$

* Ce travail

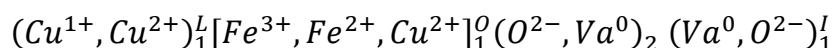
E. Phase delafossite

Dans le Chapitre III, sur la base de données expérimentales disponibles, nous avons proposé un modèle CEF simplifié pour décrire les propriétés thermodynamiques de la phase delafossite selon la description suivante :

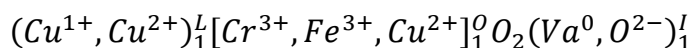


Au total 8 *end-members* sont donc générés pour décrire la phase $CuFe_{1-y}O_{2+\delta}$.

Une simplification importante a consisté à ne pas représenter la sous-stœchiométrie en oxygène $CuFeO_{2-\delta}$, qui existe certes mais de façon très limitée (cf. **A.3.2**, Chapitre III) et pour laquelle nous ne disposons pas de suffisamment d'informations thermodynamiques et cristallographiques. Un modèle plus élaboré, intégrant cette possibilité, produit un nombre beaucoup plus important d'*end-members* (16) :



Pour le système quaternaire, nous proposons d'étendre le modèle simplifié à la solution solide $Cu(Cr_{1-x}Fe_x)O_{2+\delta}$, avec l'ajout du Cr^{3+} dans le deuxième sous-réseau selon :



Le **Tableau V -4** récapitule la liste des 12 *end-members* liés à cette description de la phase delafossite.

Tableau V -4: Liste des *end-members* du modèle CEF pour la phase delafossite.

Site linéaire	Site oct.	Site oxygène	Site interstitiel	Charge	Site linéaire	Site oct.	Site oxygène	Site interstitiel	Charge
II ou IV	VI	IV	III		II ou IV	VI	IV	III	
Cu[1+]	Cr[3+]	O[2-]	Va[0]	[0]	Cu[1+]	Cr[3+]	O[2-]	O[2-]	[2-]
Cu[1+]	Fe[3+]	O[2-]	Va[0]	[0]	Cu[1+]	Fe[3+]	O[2-]	O[2-]	[2-]
Cu[1+]	Cu[2+]	O[2-]	Va[0]	[1-]	Cu[1+]	Cu[2+]	O[2-]	O[2-]	[3-]
Cu[2+]	Cr[3+]	O[2-]	Va[0]	[1+]	Cu[2+]	Cr[3+]	O[2-]	O[2-]	[1-]
Cu[2+]	Fe[3+]	O[2-]	Va[0]	[1+]	Cu[2+]	Fe[3+]	O[2-]	O[2-]	[1-]
Cu[2+]	Cu[2+]	O[2-]	Va[0]	[0]	Cu[2+]	Cu[2+]	O[2-]	O[2-]	[3-]

Coordination

Quatre de ces *end-members*, représentés à la **Fig. V -6a**, sont communs à toutes les phases delafossite dans la forme $CuMO_2$, et dont les fonctions ont été optimisées en utilisant les données expérimentales disponibles pour le système Cu-Fe-O. Il faut souligner que ces fonctions pourront être améliorées par la prise en compte du sous-système Cu-Cr-O. Dans la **Fig. V -6b**) est représenté le cube formé par les huit *end-members* du système Cu-Cr-O, qui décrit la solution solide avec la phase $CuFeO_2$ du système Cu-Fe-O (**Fig. V -6c**).

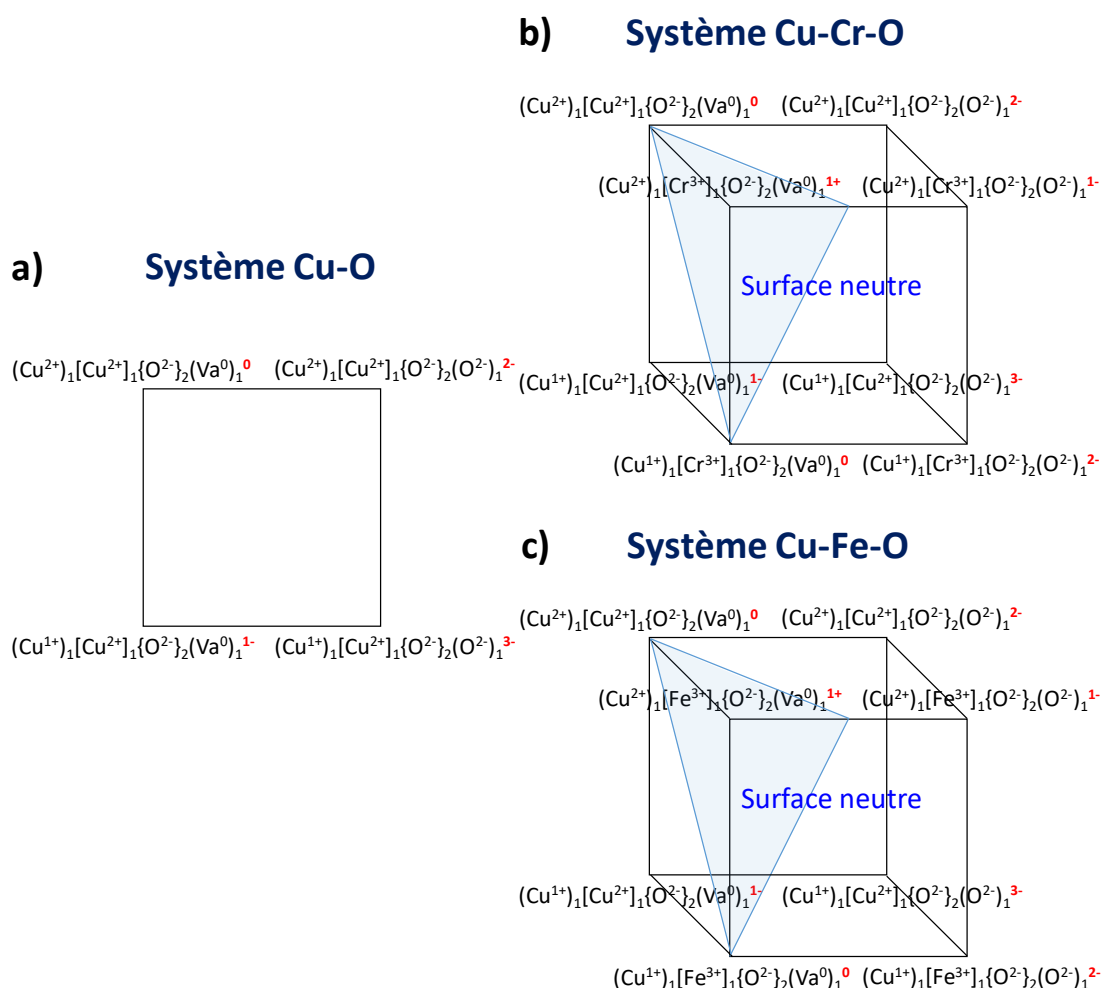


Fig. V -6 : a) Surface d'échange entre les quatre *end-members* d'un système hypothétique « Cu-O », c'est-à-dire, une phase delafossite formée seulement par des atomes de cuivre et oxygène qui est commun à toutes les delafossites de type CuMO_2 , b) surface d'échange pour la delafossite $\text{CuCr}_{1-y}\text{O}_{2+\delta}$ (qui n'a pas été prouvée expérimentalement), c) surface d'échange pour la delafossite $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_{2+\delta}$ avec le plan neutre en bleu.

Au final, nous avons réalisé une première extrapolation de cette solution solide dans le système quaternaire, illustrée dans la **Fig. V -7** pour $p(\text{O}_2) = 10^{-3}$ atm. Conformément aux travaux expérimentaux de Lalanne *et al.* [11], cette projection montre la miscibilité complète entre les deux phases delafossite simples au-delà de 700 °C.

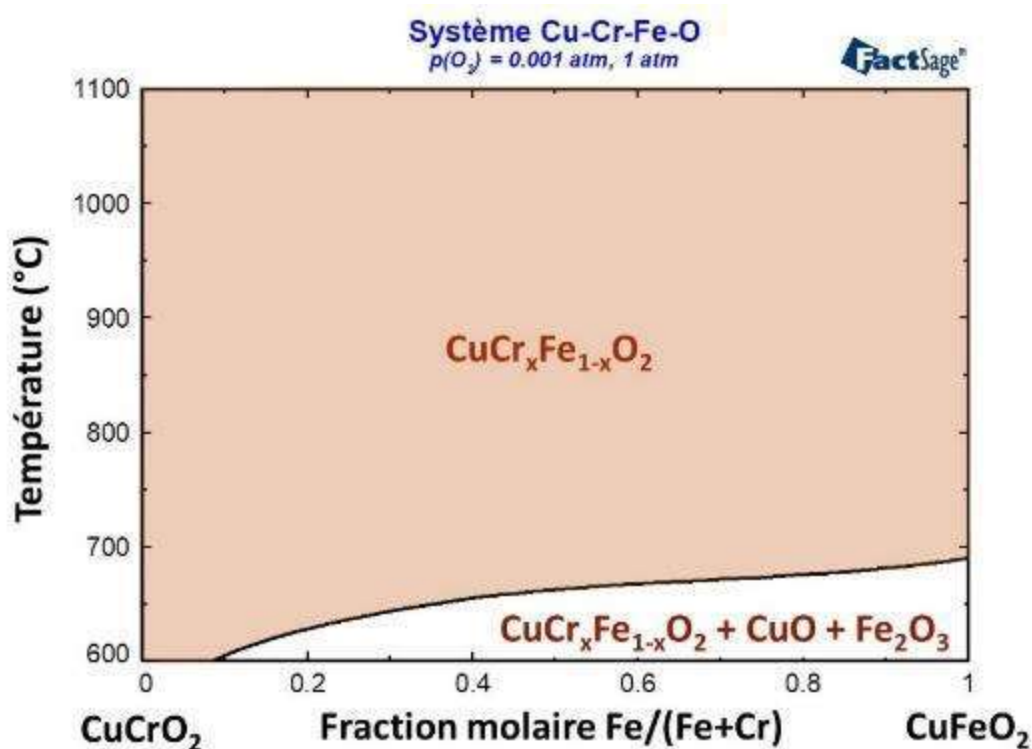


Fig. V -7 : Solution solide entre CuCrO_2 et CuFeO_2 à $p(\text{O}_2) = 10^{-3} \text{ atm}$, calculée par le CEF développé au cours de ce travail.

Conclusion du chapitre & perspectives

Dans le cadre du développement d'un modèle thermodynamique du système quaternaire Cu-Cr-Fe-O focalisé sur la description de la solution solide complète des phases delafossite (CuCrO_2 et CuFeO_2), des efforts ont été faits pour compiler et évaluer les données existantes ainsi que pour les enrichir avec des nouvelles données acquises pendant cette thèse.

Le modèle thermodynamique mis en place est l'embryon de développement d'une base thermodynamique pour les phases delafossites mixtes à base de cuivre qui peuvent présenter une non stœchiométrie cationique et/ou qu'en oxygène. Nous sommes conscients que le modèle est encore dans un état de développement et qu'il nous reste nombreux défis pour élargir cette description vers d'autres solutions solides connues et inconnues. Les principaux points à implémenter sont :

- Nous avons développé un CEF qui prend en compte la présence d'une phase delafossite sous forme $\text{CuFe}_{1-\gamma}\text{O}_{2+\delta}$, cependant un CEF beaucoup plus complexe est nécessaire pour décrire $\text{CuFeO}_{2-\delta}$. C'est-à-dire, le nombre de paramètres augmente exponentiellement nécessitant de nombreuses données expérimentales supplémentaires pour justifier les choix en gardant toujours le sens physique du modèle.
- Pour le système Cu-Cr-O, il sera intéressant d'élargir ce système au-delà de $p\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ car le chrome peut se stabiliser dans plusieurs états d'oxydation.

Chap. V : Chap. V : Vers le système Cu-Cr-Fe-O

- Dans la suite de ce travail, une réflexion doit être menée pour l'inclusion de la phase CuCrO_2 riche en chrome.
- Le quaternaire Cu-Cr-Fe-O est encore en construction ; dans un deuxième temps il va falloir l'intégration d'une description complète des phases spinelles (quadratique et cubique) ainsi que de la phase liquide pour Cr-Fe-O.
- Enfin, de nombreuses solutions solides $\text{CuMM}'\text{O}_2$ ont été décrites dans la littérature (i.e. $\text{Cu}(\text{Ni}_{0.50}\text{Sn}_{0.50})\text{O}_2$, $\text{Cu}(\text{Al}_{0.50}\text{Cr}_{0.50})\text{O}_2$, etc.). Pour ces delafossites à base cuivre, une delafossite hypothétique ne contenant que du cuivre (voir **Fig. V -6**) est présente dans le CEF. Par conséquent, de nouvelles données seront essentielles pour mieux décrire cette partie commune à toutes les CuMO . L'intérêt majeur est la généralisation du modèle CEF à d'autres systèmes.

Parmi les 30 systèmes Cu-M-O susceptibles de former une phase delafossite selon Cerqueira *et al.* [12], environ la moitié ont déjà été confirmés expérimentalement à notre connaissance. Pour la majorité des systèmes, les diagrammes de phases Cu-M-O n'existent pas, ce qui rend complexe l'élaboration et l'analyse des propriétés de phases delafossite plus exotiques. En résumé, ces systèmes sont pauvrement décrits expérimentalement et quasiment inconnus du point de vue thermodynamique ; la description des phases de structure delafossite simples et mixtes reste donc un défi important. Donc, la description CEF ici développée pour décrire $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_2$ est une pièce fondamentale dans la construction d'une base de données thermodynamiques pour les phases delafossite à base cuivre. En perspective, cette description vise à décrire les nombreuses solutions solides $\text{CuM}^n\text{O}_{2+\delta}$ ($M^n =$ d'autres éléments qui forment la phase delafossite).

Références bibliographiques

- [1] Luoma, R. A thermodynamic analysis of the system Fe-Cr-Ni-C-O, Thèse de doctorat, Acta Polytechnica Scandinavica, 2002.
- [2] S. A. Degterov, A. D. Pelton, E. Jak, et P. C. Hayes, « Experimental study of phase equilibria and thermodynamic optimization of the Fe-Zn-O system », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 32, n° 4, p. 643-657, août 2001.
- [3] L. Kjellqvist, M. Selleby, et B. Sundman, « Thermodynamic modelling of the Cr-Fe-Ni-O system », *Calphad*, vol. 32, n° 3, p. 577-592, sept. 2008
- [4] D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, et S. A. Dechterov, « Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-Fe-O system », *Calphad*, vol. 41, p. 160-179, juin 2013.
- [5] C. W. Bale *et al.*, « FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 », *Calphad*, vol. 54, p. 35-53, sept. 2016.
- [6] T. Inoue et S. Iida, « Specific Heats of Copper Ferrite », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 13, n° 6, p. 656A-656A, juin 1958.
- [7] H. Ohnishi et T. Teranishi, « Crystal Distortion in Copper Ferrite-Chromite Series », *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 16, n° 1, p. 35-43, janv. 1961.
- [8] A. M. Balagurov, I. A. Bobrikov, M. S. Maschenko, D. Sangaa, et V. G. Simkin, « Structural phase transition in CuFe_2O_4 spinel », *Crystallogr. Reports*, vol. 58, n° 5, p. 710-717, 2013.
- [9] N. Baffier et M. Huber, « Etude par diffraction des rayons X et des neutrons, des relations entre distribution cationique et distorsion cristalline dans les ferro-manganites spinelles: $x\text{Mn}_3\text{O}_4 + (1 - x) \text{Cu}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 33, n° 3, p. 737-747, janv. 1972.
- [10] L. A. Reznitskii et S. E. Filippova, « Effect of heat treatment on the heat capacity and heat of phase transformations of lithium and copper ferrites. Determination of the activation energy of diffusion of hardened defects from calorimetric data », 1973, p. 291-303.
- [11] M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, et P. Tailhades, « Synthesis and Thermostructural Studies of a $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ delafossite Solid Solution with $0 \leq x \leq 1$ », *Inorg. Chem.*, vol. 48, no 13, p. 6065-6071, juill. 2009.
- [12] T. F. T. Cerqueira, S. Lin, M. Amsler, S. Goedecker, S. Botti, et M. A. L. Marques, « Identification of Novel Cu, Ag, and Au Ternary Oxides from Global Structural Prediction », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 13, p. 4562-4573, juill. 2015.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse multidisciplinaire a été dédié à l'étude des phases CuFeO_2 et CuCrO_2 de la famille structurale delafossite. Dans le but principal d'élargir les connaissances et de combler les lacunes autour des propriétés thermodynamiques de ce type de phases, une étude expérimentale approfondie des systèmes Cu-Fe-O et Cu-Cr-O a été menée. En couplant ces résultats avec ceux issus de la bibliographie, la construction d'un modèle thermodynamique générique décrivant les propriétés des phases delafossite dans les systèmes ternaires Cu-Fe-O et Cu-Cr-O a été finalisée. Une projection de ce modèle dans le système quaternaire Cu-Cr-Fe-O a même été proposée.

Au Chapitre I, une analyse bibliographique complète a été menée afin de regrouper toutes les données disponibles (diagrammes de phases, données thermodynamiques et cristallographiques), pour les différents binaires (déjà bien décrits dans la littérature comme par exemple les systèmes métalliques) et ternaires constituant les systèmes. Cette étude exhaustive a permis d'identifier les lacunes et/ou les points à revoir dans la description de ces systèmes afin de, comme le requiert la méthode Calphad, disposer d'une description cohérente et uniforme de chacune des phases :

- i) Pour la phase liquide stable à haute température, bien que décrite par au moins quatre formalismes différents selon les sous-systèmes considérés et les auteurs, sa modélisation doit être adaptée dans chacun des sous-systèmes en utilisant un formalisme unique. Nous avons sélectionné le *Modified Quasichemical Model* (MQM), qui est particulièrement performant pour décrire ce type de mélange
- ii) La phase spinelle qui est déjà bien décrite selon le formalisme *Compound Energy Formalism* (CEF) pour les systèmes Cu-Fe-O et Cr-Fe-O, est par contre à modéliser de façon homogène pour le système Cu-Cr-O car non disponible dans la littérature à notre connaissance.
- iii) Enfin, pour la phase delafossite qui a toujours été considérée comme un composé stœchiométrique dans les diagrammes de phases existants, il faut envisager un modèle plus élaboré que celui d'un composé simple pour tenir compte des possibles non stœchiométries et de l'existence d'une solution solide complète entre CuFeO_2 et CuCrO_2 . La description des phases delafossite du système Cu-Cr-Fe-O est donc à réaliser selon le formalisme CEF en s'inspirant des descriptions existantes pour la phase spinelle.

Au Chapitre II sont successivement présentés les méthodes d'élaboration des échantillons utilisés pour caractériser les systèmes Cu-Cr-O et Cu-Fe-O (mélanges de poudres, massifs « couple de diffusion » fritté par frittage flash), un résumé des techniques expérimentales de caractérisations structurales et microstructurales (diffraction des rayons X en température, spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage), élémentaires (fluorescence X, spectrométrie à émission optique couplée à des spectromètres à émission atomique, microsonde électronique de Castaing), thermiques (analyses thermogravimétriques,

Conclusion générale

thermodifférentielles) et calorimétriques (calorimétrie différentielle à balayage, calorimétrie de chute) mises en œuvre, ainsi que les méthodes (analyse de Rietveld, triangle de Tammann), modèles (MQM, CEF) et outils de calculs sélectionnés pour décrire les différentes phases (FactSage®).

Le chapitre III a tout d'abord porté sur l'étude expérimentale approfondie du système Cu-Fe-O ainsi que dans le développement d'un nouveau modèle thermodynamique pour ce système. L'acquisition de nouvelles données diagrammatiques (ATD, DRX en température, analyses microsonde) et calorimétriques (DSC), a permis de compléter et de préciser les données existantes dans différentes plages de composition. Les principaux résultats obtenus sont :

- i) Les nouvelles déterminations des invariants et des coordonnées du point eutectique de ce système par analyse couplées DRX-HT et ATG/ATD : le domaine de stabilité de la phase delafossite est ainsi fixé entre 1022(2) °C et 1070(2) °C sous air et l'eutectique du système apparaît à 1049(3) °C pour une composition $x(\text{Fe}) = 0.105$.
- ii) Pour la première fois, une non stœchiométrie cationique pour la phase delafossite du type $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_2$ a été démontrée par différentes techniques. Tout d'abord, l'intégration de 6% molaire de Cu_2O par ajouts dosés dans la structure delafossite stœchiométrique a été démontrée par DRX-HT à 1050 °C par l'absence de phase secondaire et par un léger changement des paramètres de réseau. Au-delà de cette teneur en cuivre, i.e. pour $x(\text{Fe}) = 0.43$, le cuivre en excès reste cristallisé sous forme de Cu_2O . Ensuite, une analyse locale par microsonde électronique de Castaing, imagerie électronique BSE et spectroscopie μ -Raman sur un couple de diffusion Cu/Fe a permis de confirmer cette teneur maximale en cuivre de $x(\text{Fe}) = 0.47$ correspondant à $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}$ avec $y = 0.12$.

Dans une deuxième partie du chapitre III, la réévaluation du système Cu-Fe-O a été réalisée à partir du modèle proposé par Shishin *et al.* [1]. Y ont été intégrées une nouvelle description de la phase liquide du système Cu-O basée sur le modèle MQM $((\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+})(\text{O}^{2-}, \text{Va}^{1-}))$ et l'inclusion de cette phase delafossite non-stœchiométrique $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_{2+\delta}$ décrite par un nouveau modèle CEF à quatre sous-réseaux $((\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+})_1^I [\text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}]_1^O \text{O}_2 (\text{Va}^0, \text{O}^{2-})_1^I)$. Ce modèle, développé en collaboration avec Patrice Chartrand, du Centre de Recherche en Calculs Thermodynamiques de l'École Polytechnique de Montréal, représente correctement le domaine de non stœchiométrie de $\text{CuFe}_{1-y}\text{O}_2$ sous air ainsi que les données expérimentales publiées et compilées.

[1] D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, et S. A. Dechterov, « Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-Fe-O system », *Calphad*, vol. 41, p. 160-179, juin 2013.

Conclusion générale

Le chapitre IV a ensuite porté sur l'étude expérimentale approfondie du système Cu-Cr-O en utilisant une méthodologie identique à celle utilisée pour le système Cu-Fe-O pour la détermination des invariants. Contrairement au système Cu-Fe-O, une détermination des propriétés thermodynamique de la phase CuCrO_2 en fonction de la température a dû être réalisée au préalable car non encore existante dans la littérature. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un projet collaboratif au sein du groupe de recherche « Thermodynamique des Matériaux à Haute Température » (GDR CNRS 3584 TherMatHT). Les principaux résultats obtenus sont :

- i) L'absence de solution solide à structure spinelle et la caractérisation du composé défini CuCr_2O_4 par l'invariance des paramètres structuraux (mesurés par DRX-HT) et de la composition chimique (mesurées par microsonde électronique de Castaing) quelle que soit la composition des mélanges précurseurs de CuO et Cr_2O_3 ($x(\text{Cr}) = 0.40, 0.50, 0.61$ et 0.80).
- ii) Les températures de formation de la phase delafossite et de l'eutectique sont respectivement estimées à 770 °C et à 1126 °C sous air par DRX-HT et ATG/ATD. Ces valeurs n'ont cependant pas été prises en compte en raison de la vitesse de chauffage 5 °C/min qui n'empêche pas les problèmes de diffusion des éléments dans les phases oxydes, de manière analogue au système Cu-Fe-O.
- iii) L'absence de solution solide à structure delafossite (ou non stœchiométrie cationique de la phase CuCrO_2) pour les teneurs $x(\text{Cr}) < 0.50$ contrairement à ce qui avait été observé sur la delafossite au fer pour $x(\text{Fe}) < 0.50$. Les caractérisations structurales réalisées suite à des ajouts dosés de cuprite ainsi que les analyses chimiques complémentaires par microsonde électronique de Castaing sur les échantillons $x(\text{Cr}) = 0.47\text{D}$ et 0.44D n'ont pas montré d'excès significatif de cuivre dans la phase delafossite, avec des teneurs $x(\text{Cr})$ comprises entre $0.492(10)$ et $0.500(10)$. Ces résultats ont été confirmés sur des analyses réalisées sur un couple de diffusion Cu / Cr.
- iv) Présence d'une légère solubilité de chrome dans la phase delafossite pour les teneurs $x(\text{Cr}) > 0.50$. Par analyses couplées DRX-HT / microsonde électronique de Castaing, un léger excès en chrome avec une valeur maximale de $x(\text{Cr}) = 0.524(8)$ a pu être mesuré dans une phase delafossite.
- v) Les propriétés thermodynamiques de la phase delafossite CuCrO_2 ont été déterminées pour la première fois grâce à des mesures par DSC (coll. G. Mikaelian et P. Benigni de l'IM2NP), calorimétrie de chute (coll. A. Janghorban et M. Lomello-Tafin du laboratoire SYMME), avec l'appui de calculs théoriques par DFT (coll. A. Pisch du SIMAP). Ces données ont été couplées avec les mesures disponibles pour la capacité calorifique dans la région $T > 150\text{ K}$ et celles issues de piles (*emf*) à haute température. Les valeurs retenues pour cette phase sont : $\Delta_f H_{298}(\text{CuCrO}_2) = -670\,800 \pm 1\,400\text{ J/mol}$, $S^\circ_{298}(\text{CuCrO}_2) = 88.89\text{ J/mol}$ et $c_p = 102.564 - 2.872 \cdot 10^{-7} T^{-3} - 128\,542 T^{-1.5}$ entre $[298 < T < 1300]$.

Conclusion générale

Dans une deuxième partie du Chapitre IV, nous avons réévalué la description de la phase liquide pour le sous-système Cr-O le modèle MQM $((Cr^{1+}, Cr^{2+}, Cr^{3+})(O^{2-}, Va^{1-}))$. Les trois phases mixtes présentes dans le système Cu-Cr-O ont également été évaluées parallèlement à la description thermodynamique des invariants et de la phase liquide. Le résultat est un modèle thermodynamique inédit qui décrit correctement, dans les limites des incertitudes de mesures, les principales données disponibles de ce travail et de la littérature.

Enfin, le Chapitre V a porté sur les bases de construction d'un modèle thermodynamique générique décrivant les propriétés des phases delafossite pour le système quaternaire Cr-Cu-Fe-O, en partant des sous-systèmes Cr-Cu-O et Cu-Fe-O. Une description simplifiée de la solution solide à structure delafossite selon le modèle CEF a été proposée : $(Cu^{1+}, Cu^{2+})_1^L [Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}]_1^O O_2 (Va^0, O^{2-})_1^I$. Du fait du peu de données diagrammatiques et de la complexité de ce système, des hypothèses simplificatrices ont dûes être posées. Elles concernent entre autres la non prise en compte de la sous-stœchiométrie en oxygène dans $CuFeO_{2-\delta}$, de l'excès de chrome dans $CuCr_{1+y}O_2$, des phases présentes pour $pO_2 > 1$ atm dans le sous-système Cr-O, etc.... Les points à déterminer du point de vue de la modélisation thermodynamique complète des phases mixtes du quaternaire (spinel quadratique, spinelle cubique, phase delafossite et phase liquide) ont été discutées et les premières extrapolations de ce modèle quaternaire ont été réalisées. La projection de ce modèle montre la miscibilité complète entre les deux phases delafossite simple au-delà de 700 °C telle qu'obtenue par Lalanne [2].

Les travaux réalisés dans cette thèse sur deux sous-systèmes du quaternaire Cu-Cr-Fe-O pourraient donc être à la genèse du développement d'une base thermodynamique complète intégrant les phases delafossite à base de cuivre même si de nombreuses autres problématiques sont encore à intégrer pour élargir cette description vers d'autres solutions solides connues et inconnues. Toutefois, du fait du principe même de la modélisation CALPHAD, une description fine de la structure delafossite apportée par ces travaux permettra peut-être d'extrapoler, à partir d'un nombre restreint de données expérimentales, les propriétés des systèmes sur toute la gamme T- pO_2 -composition. Ceci a pour avantage de limiter le nombre de phases à synthétiser et caractériser pour explorer le domaine de stabilité des phases delafossite

[2] M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, et P. Tailhades, « Synthesis and Thermostructural Studies of $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$ delafossite Solid Solution with $0 \leq x \leq 1$ », *Inorg. Chem.*, vol. 48, no 13, p. 6065-6071, juill. 2009.

