



Influence des ions sulfates sur la physico-chimie d'oxydes de fer type perovskite

Bruno Gonano

► To cite this version:

Bruno Gonano. Influence des ions sulfates sur la physico-chimie d'oxydes de fer type perovskite. Chimie théorique et/ou physique. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC222 . tel-01665321

HAL Id: tel-01665321

<https://theses.hal.science/tel-01665321>

Submitted on 15 Dec 2017

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

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

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie

Préparée au sein de l'ENSICAEN et de l'UNICAEN

Influence des ions sulfates sur la physico-chimie d'oxydes de fer type perovskite

**Présentée et soutenue par
Bruno GONANO**

**Thèse soutenue publiquement le 14/09/2017
devant le jury composé de**

M Christophe PAYEN	Professeur des Universités, UN, Nantes, IMN	Rapporteur
M Franck TESSIER	Directeur de Recherche CNRS, Rennes, ISCR	Rapporteur
M Wilfrid PRELLIER	Directeur de Recherche CNRS, Caen, CRISMAT	Examineur
M Yohann BRÉARD	Maître de Conférences, UCN, Caen, CRISMAT	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Yohann BRÉARD, laboratoire CRISMAT

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie

Préparée au sein de l'ENSICAEN et de l'UNICAEN

Influence des ions sulfates sur la physico-chimie d'oxydes de fer type perovskite

**Présentée et soutenue par
Bruno GONANO**

**Thèse soutenue publiquement le 14/09/2017
devant le jury composé de**

M Christophe PAYEN	Professeur des Universités, UN, Nantes, IMN	Rapporteur
M Franck TESSIER	Directeur de Recherche CNRS, Rennes, ISCR	Rapporteur
M Wilfrid PRELLIER	Directeur de Recherche CNRS, Caen, CRISMAT	Examineur
M Yohann BRÉARD	Maître de Conférences, UCN, Caen, CRISMAT	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Yohann BRÉARD, laboratoire CRISMAT

Table des matières

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Chapitre 1 : Etat de l'art

A] Les anions polyatomiques

1. Définitions.....	11
2. Les oxyanions.....	13
3. Les ions sulfates/le sulfate de strontium.....	14

B] Quelques structures cristallines impliquant des oxyanions

1. Structures cristallines impliquant des ions borates/carbonates/nitrates	18
2. Structures cristallines impliquant des ions phosphates/sulfates	21

C] Généralités sur l'ion fer et sur quelques oxydes de fer bidimensionnels

1. Généralités sur l'ion fer	25
2. Quelques oxydes de fer dérivés des phases de Ruddlesden et Popper	27

Chapitre 2 : De l'utilisation des ions sulfates pour créer de l'anisotropie cristalline

Introduction	37
--------------------	----

A] L'oxysulfate de fer $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$

1. Synthèse du matériau	38
a) Synthèse de céramique polycristalline	38
b) Synthèse de monocristaux.....	39
c) Synthèse et densification du matériau par Spark Plasma Sintering (SPS)	40
2. Etudes physico-chimiques	41
a) Reconnaissance de phase et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	41
b) Spectroscopies infrarouge et Mössbauer	43
c) Analyse thermogravimétrique	44
3. Détermination de la structure atomique.....	46
a) Diffraction des rayons X sur céramique polycristalline	46
b) Diffraction des rayons X sur monocristal et précession des électrons en mode tomographie (PEDT) sur céramique polycristalline	47
c) Diffraction de neutrons sur céramique polycristalline	50

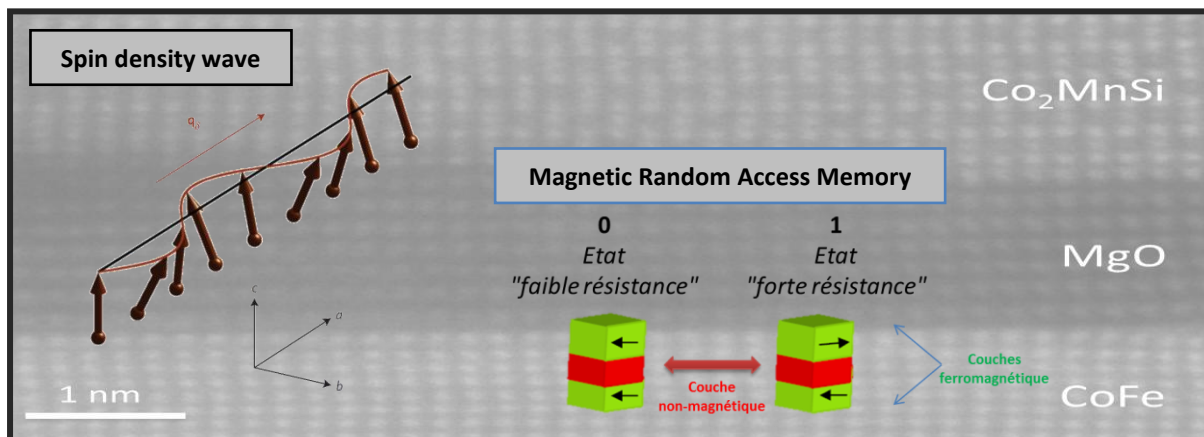
d) Description du modèle structural	54
e) Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution (HREM)	56
f) Discussion sur les différentes méthodes utilisées.....	61
g) Discussion sur la localisation des groupements sulfates.....	63
4. Propriétés physiques du matériau.....	64
a) Spectroscopie Mössbauer dans le domaine d'ordre magnétique	64
b) Diffraction de neutrons.....	66
c) Mesures de calorimétrie	68
d) Mesures d'aimantation	69
e) Discussion sur le comportement magnétique	71
f) Transport électronique et ionique	75
g) Discussion sur les propriétés de transport électronique	82
B] Influence sur la physico-chimie des lacunes en fer : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_{7.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}$ ($x=0.25$ et $x=0.5$)	
1. Synthèse du matériau.....	84
2. Etudes physico-chimiques	84
a) Spectroscopies à rayons X à dispersion d'énergie et infrarouge	84
b) Analyses thermogravimétriques	85
c) Diffraction électronique	86
3. Etudes structurales	86
a) Diffraction des rayons X sur céramique polycristalline	86
b) Diffraction de neutrons du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ ($x=0.5$)	89
c) Microscopie électronique en transmission haute résolution et modèle structural.....	92
4. Propriétés physiques	94
a) Structure magnétique du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ ($x=0.5$).....	94
b) Mesures d'aimantation	95
c) Transport électronique et ionique.....	96
C] Influence sur la physico-chimie de l'oxyanion "SO_4^{2-} vs. CO_3^{2-}" : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$	
1. Synthèse du matériau.....	99
2. Etudes physico-chimiques	100
a) Spectroscopies à rayons X à dispersion d'énergie et infrarouge	100
b) Analyse thermogravimétrique.....	101
3. Structure atomique.....	102
a) Microscopie électronique en transmission haute résolution.....	102
b) Diffraction de neutrons.....	103

4. Propriétés magnétiques	106
Conclusion	108
 Chapitre 3 : De l'utilisation des ions sulfates pour casser l'anisotropie cristalline	
Introduction	115
A] Synthèse et analyses physico-chimiques	
1. Synthèse de céramique polycristalline	118
2. Etudes physico-chimiques	118
<i>a) Diffraction des rayons X.....</i>	<i>118</i>
<i>b) Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie et infrarouge.....</i>	<i>119</i>
<i>c) Analyse thermogravimétrique</i>	<i>120</i>
B] Détermination structurale	
1. Diffraction des rayons X.....	120
2. Précession des électrons en mode tomographie (PEDT).....	122
3. Diffraction de neutrons et modèle structural	124
4. Microscopie électronique en transmission haute résolution.....	127
C] Propriétés physiques	
1. Diffraction de neutrons et propriétés magnétiques.....	129
2. Transport électronique et ionique.....	134
Conclusion	136
 Conclusion Générale	
Annexes	

Introduction Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les propriétés physicochimiques des matériaux sont déterminées d'une part par la nature des liaisons interatomiques¹, mais également par leurs dimensionnalités². Par exemple, les oxydes de basse dimensionnalité (2D) présentant des feuillets magnétiques sont particulièrement intéressants car ils possèdent une forte anisotropie magnétique mais également, généralement, électronique conduisant à des phénomènes complexes tels les ondes de densité de charge et de spin³⁻⁸, la supraconduction⁹⁻¹², ou encore des renversements de l'aimantation par plateaux¹³⁻¹⁷ pour n'en citer que quelques-uns. Outre l'intérêt fondamental (renouvelé par la découverte des oxypnictures 2D de fer supraconducteurs et magnétiques^{18,19}), les applications en spintronique sont également d'une grande utilité : les composés à valve de spin²⁰⁻²⁵, ou à jonction tunnel magnétique²⁶⁻³³ sont actuellement très exploités pour les mémoires MRAM (Magnetic Random Access Memory^{29,34-37}). Ces derniers composés à structure bidimensionnelle sont majoritairement constitués de feuillets alternativement ferromagnétiques (CoFe, NiFe, ou plus récemment l'oxyde dopé³⁸ Co-TiO₂) et non-magnétiques (l'alumine Al₂O₃ est très utilisée) qui s'obtiennent généralement grâce à la technique de dépôt de couches minces³⁹⁻⁴².



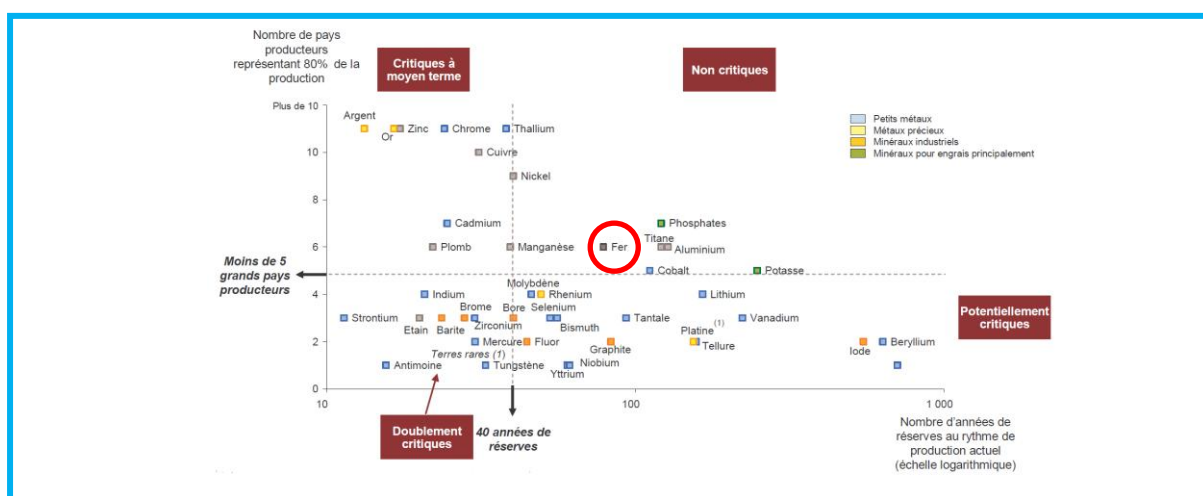
Résumé graphique présentant une onde de densité de spin transverse dans le composé Sr₃Ru₂O₇⁷, un schéma d'une mémoire MRAM (Magnetic Random Access Memory)³⁶ et une image de microscopie en transmission haute résolution présentant l'alternance de feuillets ferromagnétiques (ici CoFe, Co₂MnSi) et non-magnétiques (MgO)⁴² dans une jonction tunnel magnétique.

Les bénéfices issus de la recherche fondamentale sont souvent utiles notamment pour orienter les recherches applicatives. Dans cette optique, il est très intéressant d'obtenir de nouveaux matériaux 2D massifs présentant une alternance inhérente à leur structure atomique (et donc à l'échelle de l'angström (Å)), de couches magnétiques/non-magnétiques, à travers lesquelles analyser

le transport dépendant de spin. La recherche de nouvelles phases présentant ces caractéristiques n'est pas aisée et nécessite cette approche interdisciplinaire (chimie et physique) qui caractérise la science des matériaux. Cette thèse s'est inscrite dans cette démarche, et porte notamment sur la réduction de la dimensionnalité de composés au fer contrôlée par l'environnement anionique afin d'étudier son impact sur les propriétés physico-chimiques.

Chapitre I

Le fer, élément magnétique, a été choisi en raison de sa capacité à s'établir dans des agencements structuraux 2D stables tout en présentant plusieurs environnements et degrés d'oxydation possibles (LaCaFeO_4^{43} , $\text{SrLaFeO}_4^{44,45}$, SrFeO_2^{46} , $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5^{47}$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5^{48}$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5^{49,50}$ ou encore $\text{La}_3\text{Sr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}^{51}$), mais également en raison de son abondance^{52,53} et de son innocuité^{54,55}. Les propriétés des matériaux dans lesquels il intervient s'étendent de la supraconduction¹⁹ à la multiferroïcité⁵⁶ et beaucoup d'autres encore (magnétorésistivité⁵⁷, conduction ionique⁵⁸) et en font un élément des plus attractif.

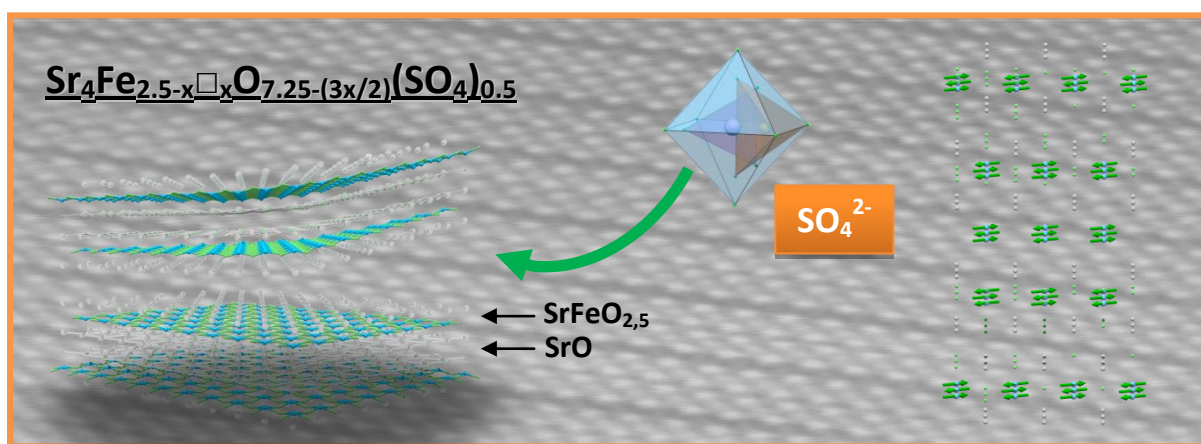


Criticité relative des éléments non renouvelables (visibilité sur les réserves et concentration de la production), le fer y est entouré en rouge⁵².

Nous avons choisi de travailler avec le fer comme métal de transition, et pour anions avec les oxygènes et une autre catégorie d'anions : celle des polyanions, et plus particulièrement les ions sulfates (SO_4^{2-}). Ces derniers sont isovalents avec les ions oxygènes mais montrent une électronégativité plus élevée et sont surtout beaucoup plus volumineux. L'introduction ordonnée de ces groupements spacieux non-magnétiques au sein de structures en couches permettra d'acquérir l'anisotropie cristalline et électronique recherchée. Cette dernière sera par ailleurs renforcée par la différence d'électronégativité entre les oxygènes et les ions (SO_4^{2-}).

Chapitre II

Nous avons élaboré des composés présentant une alternance de feuillets suivant la séquence $\text{SrO}/\text{SrFeO}_{2.5}/\text{SrFe}_{0.5-x}\square_x(\text{SO}_4)_{0.5}\text{O}_{1.25-(3x/2)}/\text{SrFeO}_{2.5}$ ($\square$ sont des lacunes). Les feuillets SrO sont non-magnétiques tandis que les feuillets $\text{SrFeO}_{2.5}$ sont magnétiques. La couche $\text{SrFe}_{0.5-x}\square_x(\text{SO}_4)_{0.5}\text{O}_{1.25-(3x/2)}$ permet de moduler les propriétés magnétiques puisque pour $x=0.5$, elle sera non-magnétique, tandis que pour $x=0$ ou $x=0.25$, cette couche présentera du magnétisme. Les hybridations entre les états $3d$ du fer, et p des anions ($\text{O}_{2p} - \text{Fe}_{3dz} - (\text{SO}_4)_{2p}$) jouent un rôle crucial sur les propriétés de magnétisme quasi-bidimensionnel, de transport électronique et ionique qui seront étudiés. Il convient alors de parfaitement décrire et comprendre les liaisons Fe/Anions (O^{2-} , $(\text{SO}_4)^{2-}$) à travers une étude structurale poussée. L'utilisation de groupements carbonates (CO_3^{2-}) (de tailles et de géométries différentes des sulfates mais isovalents) vont permettre par la suite de moduler l'espace entre les couches magnétiques et d'en étudier l'impact sur les propriétés structurales et physiques.



Résumé graphique du chapitre 2 illustrant l'anisotropie créée par l'utilisation des ions sulfates.

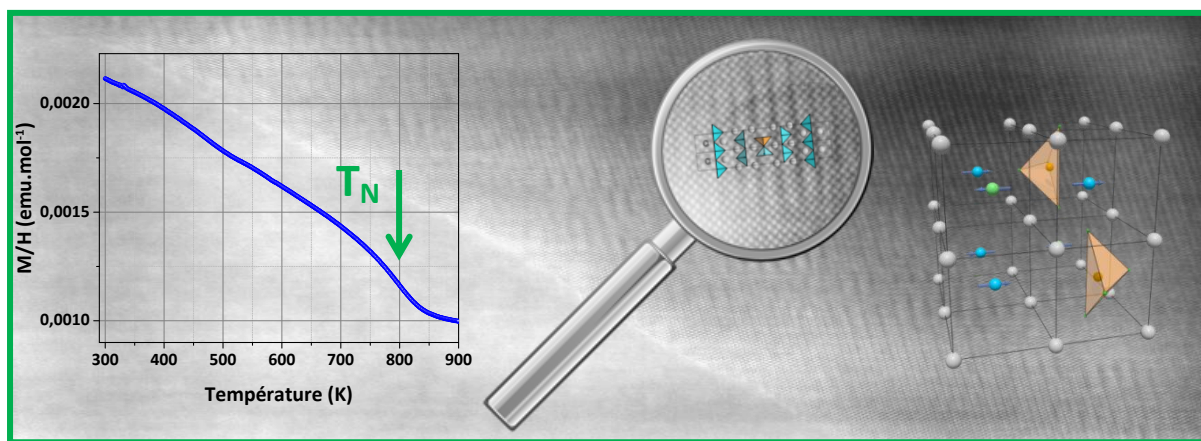
— — —

La stratégie d'utiliser des groupements polyanioniques en lieu et place de métaux de transition permet tout aussi bien de transformer une structure bidimensionnelle en une structure tridimensionnelle. En effet, il a été démontré dans le composé $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, que l'introduction de groupements (SO_4^{2-}) à hauteur de 3% permet le passage d'une phase hexagonale (2H) quasi-bidimensionnelle à une phase de symétrie cubique 3D possédant une conductivité électronique drastiquement plus élevée⁵⁹. Le matériau pouvant ainsi servir par exemple d'électrode dans les piles à combustible à oxyde solide. En prolongement de notre précédente étude, nous avons souhaité tester la capacité d'un composé mixte Fe/Cr : $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Cr})\text{O}_{3-\delta}$ adoptant une structure en couches, à

accepter l'introduction de groupements (SO_4^{2-}) pour cette fois rebasculer vers une structure désordonnée 3D.

Chapitre 3

Le composé $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ cristallise dans une structure en couche dite "15R" où les lacunes en oxygène, les atomes de fer et de chrome se répartissent de façon ordonnée. Dans ce composé, la substitution sur le site B des métaux de transition par des groupements sulfates va être possible avec un taux relativement important et entraîner la stabilisation d'une phase 3D cubique de type perovskite : le composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.1}(\text{SO}_4)_{0.1}$. Ses propriétés structurales (des défauts de structure interviennent), magnétiques et de transport (électronique et ionique) seront confrontées à la phase ordonnée.



Résumé graphique du chapitre 3 illustrant l'utilisation des ions sulfates pour casser l'anisotropie.

Au cours de ce doctorat, des nouveaux matériaux à base de fer ont été synthétisés puis analysés en gardant à l'esprit les relations pouvant exister entre la structure atomique des composés et leurs propriétés physiques macroscopiques. Ces travaux toujours en cours, soulèvent des questions et donnent lieu à des perspectives qui sont développées dans une conclusion générale. D'autre part, au cours de ce travail, de nombreux instruments et techniques ont été utilisés pour caractériser nos matériaux. Ils sont décrits dans la partie Annexes.

Bibliographie

1. Robinson, D. W. Magnetism and the Chemical Bond. John B. Goodenough. Interscience (Wiley), New York, 1963. 394 pp. *Science* **143**, 33–34 (1964).
2. Lévy, F. Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures. *Springer* (1989)
3. Brown, S. Grüner G. Charge and Spin Density Waves. *Scientific American* (1994)
4. Gorkov L.P. Grüner G. Charge Density Waves in Solids, Volume **25** - 1st Edition. *Elsevier* (1989)
5. Overhauser, A. Spin Density Waves in an Electron Gas. *Phys. Rev.* **128**, 1437- (1962).
6. Peierls, R. E. *Quantum Theory of Solids*. (Clarendon Press, 1955).
7. Lester, C. *et al.* Field-tunable spin-density-wave phases in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. *Nat. Mater.* **14**, 373–378 (2015).
8. Kapon, I. *et al.* Opening a nodal gap by fluctuating spin-density-wave in lightly doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **95**, (2017).
9. Dagotto, E. Correlated Electrons in High-Temperature Superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763–840 (1994).
10. Bednorz, J. G. & Müller, K. A. Possible highT_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. *Z. Für Phys. B Condens. Matter* **64**, 189–193 (1986).
11. Maeno, Y. *et al.* Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature* **372**, 532–534 (1994).
12. Talantsev, E. *et al.* On the origin of critical temperature enhancement in atomically-thin superconductors. *2D Mater.* **4**, 025-072 (2017).
13. Melzi, R. *et al.* $\text{Li}_2\text{VO}(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_4$, a prototype of a two-dimensional frustrated quantum Heisenberg antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1318–1321 (2000).
14. Tanigushi, S. Spin Gap Behavior of $S=1/2$ Quasi-Two-Dimensional System CaV_4O_9 . *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2758–2761 (1995).
15. Melzi, R. *et al.* Magnetic and thermodynamic properties of a two-dimensional frustrated antiferromagnet on a square lattice. *Phys. Rev. B* **64**, 024409 (2001).
16. Makhfudz, I. & Pujol, P. Hole Properties On and Off Magnetization Plateaus in 2-d Antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* **114**, (2015).
17. Parker, E. Semiclassical analysis of a magnetization plateau in a two-dimensional frustrated ferrimagnet. *Phys. Rev. B* **95**, 104411 (2017)
18. Kamihara, Y. *et al.* Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP . *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012–10013 (2006).
19. Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. & Hosono, H. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05\text{--}0.12$) with $T_c=26\text{ K}$. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
20. Jedema, F. J., Filip, A. T. & van Wees, B. J. Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve. *Nature* **410**, 345–348 (2001).
21. Freitas, P. P. *et al.* Spin valve sensors. *Sens. Actuators Phys.* **81**, 2–8 (2000).
22. Berkowitz, A. E. & Takano, K. Exchange anisotropy - a review. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 552–570 (1999).
23. Kools, J. C. S. Exchange-biased spin-valves for magnetic storage. *Ieee Trans. Magn.* **32**, 3165–3184 (1996).
24. Kuwahara, H., Okuda, T., Tomioka, Y., Asamitsu, A. & Tokura, Y. Two-Dimensional Charge-Transport and Spin-Valve Effect in the Layered Antiferromagnet $\text{Nd}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4316–4319 (1999).
25. Milyaev, M. *et al.* Magnetization reversal and inverted magnetoresistance of exchange-biased spin valves with a gadolinium layer. *J. Appl. Phys.* **121**, 123902 (2017).
26. Gajek, M. *et al.* Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nat. Mater.* **6**, 296–302 (2007).
27. Julliere, M. Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett. A* **54**, 225–226 (1975).
28. Rashba, E. I. Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem. *Phys. Rev. B* **62**, R16267–R16270 (2000).
29. Elby, T. Carbon Nanotube Based Magnetic Tunnel Junctions (MTJs) for Spintronics Application, "Nanotechnology and Nanomaterials " "Electronic Properties of Carbon Nanotubes"

30. Tsymbal, E. Y., Mryasov, O. N. & LeClair, P. R. Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R109 (2003).
31. Yakushiji, K., Sugihara, A., Fukushima, A., Kubota, H. & Yuasa, S. Very strong antiferromagnetic interlayer exchange coupling with iridium spacer layer for perpendicular magnetic tunnel junctions. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 092406 (2017).
32. Sawa, A. Resistive switching in transition metal oxides. *Mater. Today* **11**, 28–36 (2008).
33. Nakano, T., Oogane, M., Furuichi, T. & Ando, Y. Magnetic tunnel junctions using perpendicularly magnetized synthetic antiferromagnetic reference layer for wide-dynamic-range magnetic sensors. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 012401 (2017).
34. MacChesney, J. B., Williams, H. J., Sherwood, R. C. & Potter, J. F. Magnetic interactions of the system $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.00-6.90}$. *Mater. Res. Bull.* **1**, 113–122 (1966).
35. Sbiaa, R., Meng, H. & Piramanayagam, S. N. Materials with perpendicular magnetic anisotropy for magnetic random access memory. *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* **5**, 413–419 (2011).
36. Progress and outlook for MRAM technology. IEEE, Magnetic Conferences. (1999)
37. Tudu, B. & Tiwari, A. Recent Developments in Perpendicular Magnetic Anisotropy Thin Films for Data Storage Applications. *Vacuum Online*.
38. Ohtsuki, T. *et al.* Role of Ti 3d carriers in mediating the ferromagnetism of $\text{Co}:\text{TiO}_2$ anatase thin films. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 047602 (2011).
39. Device with metallic thin film technology : Fujitsu quality laboratory limited. www.fujitsu.com
40. Moshfegh, A. Z. *Proceedings of the International Workshop on Physics and Technology of Thin Films: IWTF 2003, Tehran, Iran, 22 February-6 March 2003*. (World Scientific, 2004).
41. Wetzig, K. & Schneider, C. M. *Metal Based Thin Films for Electronics*. (John Wiley & Sons, 2006).
42. Liu, H. *et al.* Influence of film composition in quaternary Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Fe})\text{Si}$ thin films on tunnelling magnetoresistance of $\text{Co}_2(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}/\text{MgO}$ -based magnetic tunnel junctions. *J. Phys. Appl. Phys.* **48**, 164001 (2015).
43. Nguyen-Trut-Dinh, M. M., Vlasse, M., Perrin, M. & Le Flem, G. Un oxyde magnetique bidimensionnel: CaLaFeO_4 . *J. Solid State Chem.* **32**, 1–8 (1980).
44. Soubeyroux, J. L., Courbin, P., Fournes, L., Fruchart, D. & Le Flem, G. La phase SrLaFeO_4 : Structures cristalline et magnétique. *J. Solid State Chem.* **31**, 313–320 (1980).
45. Qureshi, N., Ulbrich, H., Sidis, Y., Cousson, A. & Braden, M. Magnetic structure and magnon dispersion in LaSrFeO_4 . *Phys. Rev. B* **87**, 054433 (2013).
46. Gupta, M. K., Mittal, R., Chaplot, S. L., Tassel, C. & Kageyama, H. Phonons and Stability of Infinite-Layer Iron Oxides SrFeO_2 and CaFeO_2 . *Solid State Commun.* **241**, 43–55 (2016).
47. Kageyama, H. *et al.* Spin-Ladder Iron Oxide: $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5740–5745 (2008).
48. Cascos, V., Martínez-Coronado, R., Alonso, J. A. & Fernández-Díaz, M. T. Structural and electrical characterization of the Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite: Evaluation as SOFC -cathode materials. *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 5456–5468 (2015).
49. Auckett, J. E., Studer, A. J., Sharma, N. & Ling, C. D. Floating-zone growth of brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and the observation of a chain-ordered superstructure by single-crystal neutron diffraction. *Solid State Ion.* **225**, 432–436 (2012).
50. Waerenborgh, J. C., Tsipis, E. V., Auckett, J. E., Ling, C. D. & Kharton, V. V. Magnetic structure of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite by single-crystal Mössbauer spectroscopy. *J. Solid State Chem.* **205**, 5–9 (2013).
51. Lee, J. Y. *et al.* The Crystal Chemistry and Physical Properties of the Triple Layer Perovskite Intergrowths $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ and $\text{LaSr}_3(\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10-\delta}$. *J. Solid State Chem.* **103**, 1–15 (1993).
52. Emsley, J. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. (Oxford University Press, 2001).
53. Mutations économiques dans le domaine de la Chimie - Juin 2011 | Direction Générale des Entreprises (DGE).
54. Baratli, Y. Etude de la toxicité des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_3O_4) chez le rat : analyses mitochondriales et du stress oxydant. (Université de Strasbourg, 2015).

55. Nagajyoti, P. C., Lee, K. D. & Sreekanth, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.* **8**, 199–216 (2010).
56. Wang, J. *et al.* Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science* **299**, 1719–1722 (2003).
57. Granberg, P., Isberg, P., Baier, T., Hjörvarsson, B. & Nordblad, P. Anisotropic behaviour of the magnetoresistance in single crystalline iron films. *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, 1–8 (1999).
58. Marion, S., Becerro, A. I. & Norby, T. Ionic and electronic conductivity in CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x=0.1–0.3). *Ionics* **5**, 385–392 (1999).
59. Hancock, C. A., Slade, R. C. T., Varcoe, J. R. & Slater, P. R. Synthesis, structure and conductivity of sulfate and phosphate doped SrCoO₃. *J. Solid State Chem.* **184**, 2972–2977 (2011).

Chapitre 1

Etat de l'art

A] Les anions polyatomiques

B] Quelques structures cristallines impliquant des oxyanions

C] Généralités sur l'ion fer et sur quelques oxydes de fer bidimensionnels

A] Les anions polyatomiques

Autrefois appelés radicaux, les anions polyatomiques sont présents au sein d'un grand nombre de structures cristallines. Ils adoptent diverses configurations géométriques, liées à leur charge et à la nature des éléments qui les composent.

1. Définitions

Un anion polyatomique peut être considéré comme un ion chargé négativement, de formule générique $A_uX_v^w$. Nous ne considérerons ici que les cas où X est un seul et même élément. Celui-ci est le plus souvent l'oxygène, formant alors un oxyanion, mais il peut être également de l'azote, ou encore de l'hydrogène. A et X vont être associés par des liaisons covalentes s'il s'agit de deux non-métaux, ou par des liaisons ioniques s'il s'agit d'un métal et d'un non-métal. D'autre part, on parlera d'ion monomère lorsque $u=1$, puis de dimère pour $u=2$, trimère pour $u=3$. De manière générale, la valeur de u ne dépasse que rarement 4 (tétramère), comme pour le tétraborate ($B_4O_7^{2-}$).

Les configurations géométriques que peuvent adopter ces anions polyatomiques sont bien approximées dans le cadre de la théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)¹. Le modèle, créé en 1957 par Gillespie², reprenant une hypothèse des britanniques N. Sidgwick et H. Powell³, permet de prédire la géométrie d'une molécule, en utilisant la théorie de répulsion de électrons de valence. Ce principe est parfois vu comme le prolongement des études de Lewis⁴ (1916) sur les différentes liaisons chimiques. Un atome central (A), se trouve associé à des ligands (X) par le biais de paires (ou doublets) d'électrons (seuls les électrons de la couche de valence sont pris en compte dans ce modèle). Il faut ajouter les électrons qui ne sont pas utilisés dans la création d'une liaison. On parle alors de doublets "non-liants". La configuration de la molécule va alors être dépendante, à la fois des liaisons interatomiques, mais également des doublets non-liants. Les électrons se repoussant mutuellement, la géométrie de la molécule sera celle où les répulsions sont les plus faibles, avec donc des doublets les plus éloignés possibles. Cette hypothèse est seulement permise en considérant que ces paires se trouvent à égale distance du noyau. La méthode la plus courante pour l'application de la théorie VSEPR est celle dite "AXE", où A désigne l'atome central, X le ligand, et E le doublet non-liant. La représentation de Cram d'un polyanion donne un aperçu de sa structure spatiale (les liaisons y apparaissent en perspective).

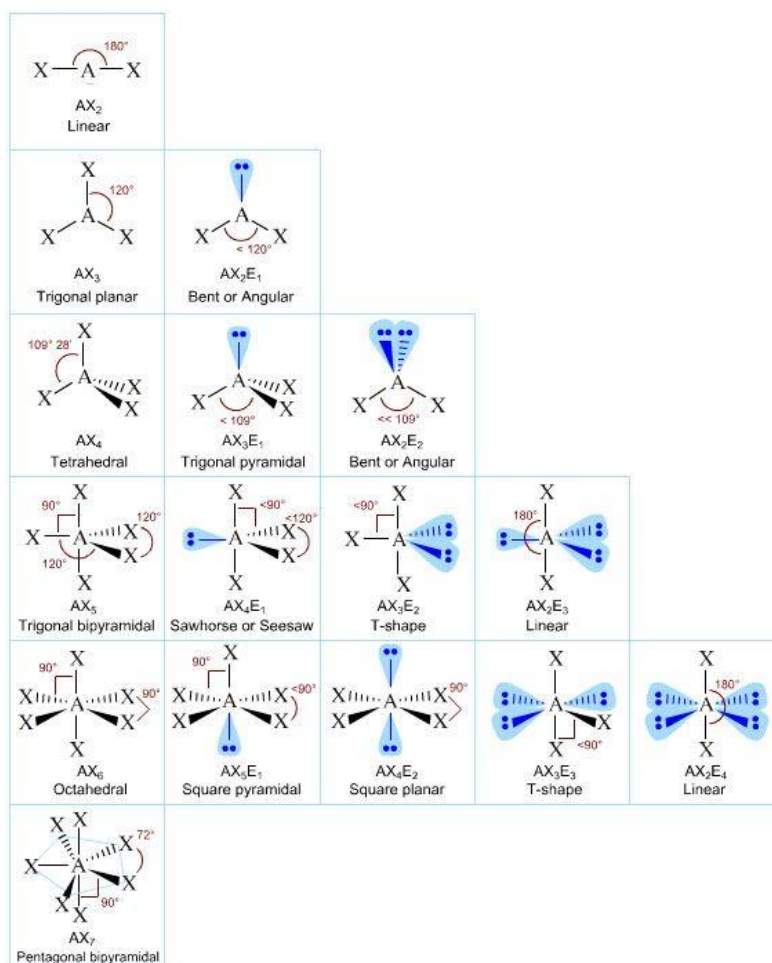


Figure 1 : Figures de répulsion⁵ (représentation de Cram) dans le modèle VSEPR pour un polyanion monomérique.

La figure 1⁵ représente les différentes configurations que peut adopter un polyanion monomérique en présence ou non, de doublets non-liants. Notons que leurs présences influencent fortement la géométrie puisque leurs volumes sont supérieurs à ceux des doublets liants. D'autre part, le comportement des électrons est régi par la mécanique quantique et on ne peut rigoureusement pas considérer leurs interactions comme seulement électrostatiques (entre charges ponctuelles). De plus, il faut tenir compte aussi de la nature de la liaison chimique (liaison simple, double, triple...), ou encore de la différence d'électronégativité entre les deux éléments. A cela s'ajoute des variations possibles des angles et des distances, suivant la nature chimique des composés. Ceci fait que cette méthode peut être difficilement applicable dans le cas de molécules très complexes, comme par exemple l'éthylène, où sa planéité n'est pas explicable par cette théorie. Cependant, elle permet de prédire la plupart du temps avec une bonne précision la géométrie de molécules simples, notamment dans le domaine des oxyanions qui nous intéresse ici.

2. Les oxyanions

De formule $A_nO_m^{w-}$, les oxyanions peuvent être formés à partir d'un très grand nombre d'éléments chimiques A (avec A=B, C, Si, Cl, Br, S, P, N, Cr, Mn, Mo, I). Nous nous focaliserons ici sur les groupements formés à partir d'éléments A appartenant à la seconde et troisième période du tableau périodique.

Dans le cas d'un oxyanion monomère, pour satisfaire à la règle de l'octet (qui veut que les atomes avec comme numéro atomique $Z > 4$ tendent à se combiner de sorte à avoir 8 électrons sur leur couche de valence), les éléments de la seconde période (B, C, N) (de configuration électronique $(2s^2 2p^{1 \rightarrow 3})$), vont préférentiellement adopter une coordinence 3 (AX_3E_0), impliquant une double liaison. La géométrie de la molécule sera donc de forme triangulaire plane, comme c'est le cas pour les carbonates (CO_3^{2-}), ou encore les nitrates (NO_3^-).

Toujours pour un oxyanion monomérique, en l'absence de doublets non-liants, les éléments de la troisième période du tableau périodique (Al, Si, P, S) vont former des oxyanions de type tétraédrique (AX_4E_0). Les groupements les plus connus sont les phosphates (PO_4^{3-}), perchlorates (ClO_4^-), ou bien encore sulfates (SO_4^{2-}).

La charge formelle des oxyanions va dépendre de la configuration électronique de l'atome central A (tableau 1) :

Tableau 1 : Quelques polyanions classés en fonction de leur charge.

Charge	Oxyanions
-1	Nitrate (NO_3^-), Hypobromite (BrO^-), Hypochlorite (ClO^-)
-2	Carbonate (CO_3^{2-}), Sulfate (SO_4^{2-}), Chromate (CrO_4^{2-})
-3	Phosphate (PO_4^{3-}), Borate (BO_3^{3-}), Arsenite (AsO_3^{3-})
-4	Silicate (SiO_4^{4-})

L'électronégativité χ des groupements polyatomiques est un sujet très discuté. Sanderson⁶ est le premier à prendre en compte l'influence des liaisons dans le calcul de χ . Il attribue notamment aux groupements carbonates (CO_3^{2-}) une valeur pour χ de 2.92 et aux sulfates $\chi(SO_4^{2-}) = 3.45$. Une décennie plus tard, Huheey et al^{7,8} ont déterminé des valeurs d'électronégativité pour différents groupements polyatomiques, en proposant une nouvelle formulation de l'équation de Sanderson en y intégrant une variation possible de l'électronégativité de l'atome central.

L'électronégativité χ est donnée sur l'échelle de Pauling⁹. On a : $\chi(\text{NO}_3^-) = 4.58$; $\chi(\text{CO}_3^{2-}) = 4.3$; $\chi(\text{SO}_4^{2-}) = 4.6$. Notons que l'électronégativité de l'oxygène est de 3.44. Ceci indique que, dans une structure oxysulfatée, les groupements sulfates (ou carbonates) "attirent" de ce fait plus les électrons à eux que l'oxygène, ce qui peut contribuer à amener de l'anisotropie électronique.

3. Les ions sulfates / le sulfate de strontium

Les ions sulfates (SO_4^{2-}) (figure 2) font partie de la famille des oxyanions sulfurés, au même titre que les sulfites (SO_3^{2-}), ou encore le dimère peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Ces oxyanions sont constitués d'un atome de soufre central autour duquel se trouvent 4 atomes d'oxygène, formant un tétraèdre régulier. L'angle formé par S et O respecte bien la théorie VSEPR, et est de $109,5^\circ$. La distance de la liaison S-O est de $1.49 \text{ \AA}$. Le modèle proposé par D.W.J. Cruickshank¹⁰ en 1961 (et qui fait toujours foi) propose des liaisons de type $p\pi-d\pi$ i.e. les orbitales d vacantes du soufre (d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$) sont recouvertes par les orbitales p pleines des oxygènes. Cruickshank démontre également que les angles et distances sont égaux, malgré le fait que l'on ait deux liaisons doubles et deux liaisons simples. L'existence de nombreuses autres formes de Lewis possibles pour représenter l'ion sulfate explique ce phénomène. On parlera alors de forme mésomère, ou de résonance, pour (SO_4^{2-}) où l'on considère alors que les atomes d'oxygène sont équivalents.

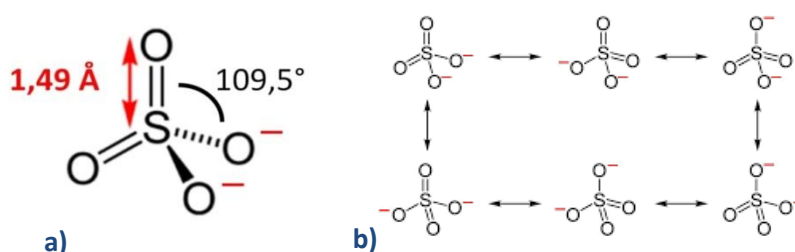


Figure 2 : a) Représentation de Cram et b) mésomérie de la molécule (SO_4^{2-}).

Ces liaisons S-O permettent de facilement identifier les groupements sulfates par spectroscopie infrarouge. En effet, les liaisons vibrent à une fréquence bien définie dépendante à la fois, des atomes, de la liaison, mais également de l'environnement de cette dernière. Herzberg¹¹, Ross¹², puis Peak¹³ ont établi une table référençant les 4 fréquences fondamentales de vibrations de (SO_4^{2-}).

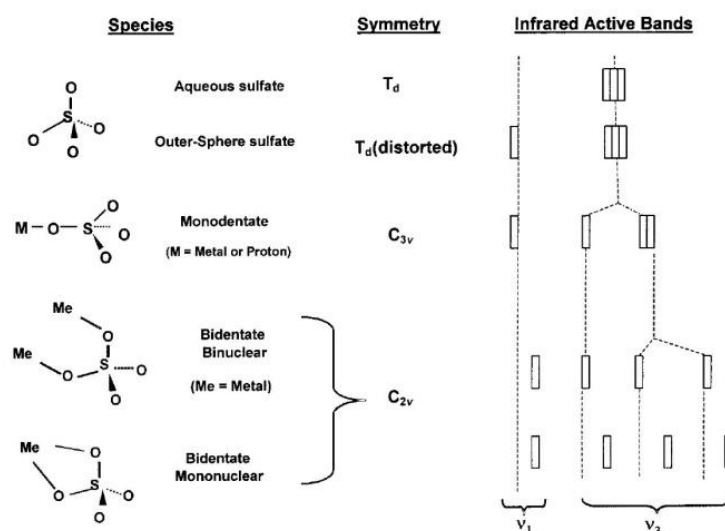
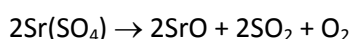


Figure 3 : Relation entre la symétrie moléculaire et les bandes ν_1 et ν_3 du spectre infrarouge (figure issue de Peak et al.)¹³.

- La fréquence ν_1 (981cm^{-1}) correspond aux élongations symétriques du groupement (SO_4^{2-}) et traduit la régularité du tétraèdre. En accord avec les "selection rules"¹⁴, elle est inactive en infrarouge lorsque le tétraèdre est fortement distordu.
- La fréquence ν_2 (451cm^{-1}) correspond aux déformations symétriques. Elle n'est normalement pas active en infrarouge, mais l'est en spectroscopie Raman.
- La fréquence ν_3 (1104cm^{-1}) correspond aux élongations asymétriques du groupement (SO_4^{2-}). Une levée de dégénérescence peut être observée selon l'environnement du groupement sulfate. Un triplement de cette fréquence indique alors un groupement bidenté, un doublement un groupement monodenté, tandis qu'aucune dégénérescence indique un ion totalement libre (en solution). Cette relation entre la symétrie et le spectre infrarouge est donnée figure 3.
- La fréquence ν_4 (613cm^{-1}) correspond aux déformations asymétriques. Elle est active en infrarouge, mais également en Raman.

Le sulfate de strontium $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ que nous avons largement utilisé comme précurseur dans nos synthèses au cours de ces travaux, est présent à l'état naturel (la Célestine). Il présente un point de fusion élevé (1879K - 1606°C), et sa décomposition thermique est la suivante :



Il est très peu soluble dans l'eau et l'éthanol mais l'est dans la plupart des acides forts. Il cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pnma$, avec pour paramètres de maille $a=8.359(6)$ Å, $b=5.352(4)$ Å et $c=6.866(4)$ Å (avec Z (nombre de motifs unitaire/maille)=4). Les tétraèdres de soufre sont quasiment idéaux¹⁵. En effet, on observe une variation des distances S-O inférieures à 3% ($d=1.4757(8)$ Å), et une distorsion de l'angle de l'ordre de 3° ($\widehat{O-S-O}=112.64(2)^\circ$) par rapport au modèle établi par méthode VSEPR. Le spectre IR de $\text{Sr}(\text{SO}_4)$, enregistré par nos soins, est donné en figure 4 et les fréquences de vibrations associées au sein du tableau 2.

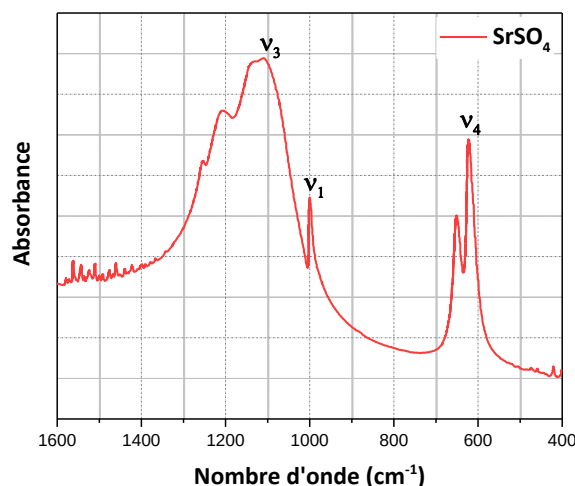


Figure 4 : Spectre infrarouge de $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ (enregistré dans des conditions de pression et température ambiantes).

Les vibrations fondamentales de l'ion (SO_4^{2-}) : v_1 , v_3 et v_4 y sont parfaitement visibles et les résultats en accord avec de précédentes études. La présence de la v_1 confirme que les tétraèdres sont très réguliers, la triple dégénérescence de la v_3 indique que les ions ne sont pas libres mais dentés aux polyèdres de coordination du strontium.

Tableau 2 : Fréquences et types de résonance de l'ion (SO_4^{2-}) dans $\text{Sr}(\text{SO}_4)$.

Type	v_1	v_2	v_3	v_4
Fréquence (cm^{-1})	998	Absente	1106	622
Type de résonance	Elongation symétrique	Déformation symétrique	Elongation asymétrique	Déformation asymétrique

Effectivement, dans cette structure, les tétraèdres (SO_4^{2-}) ne sont pas reliés entre eux par leur sommet. Les atomes de strontium sont eux reliés à 10 oxygènes, formant des polyèdres de coordination (on parlera de bipyramide hexagonale tronquée) joints par leurs arêtes (figure 5).

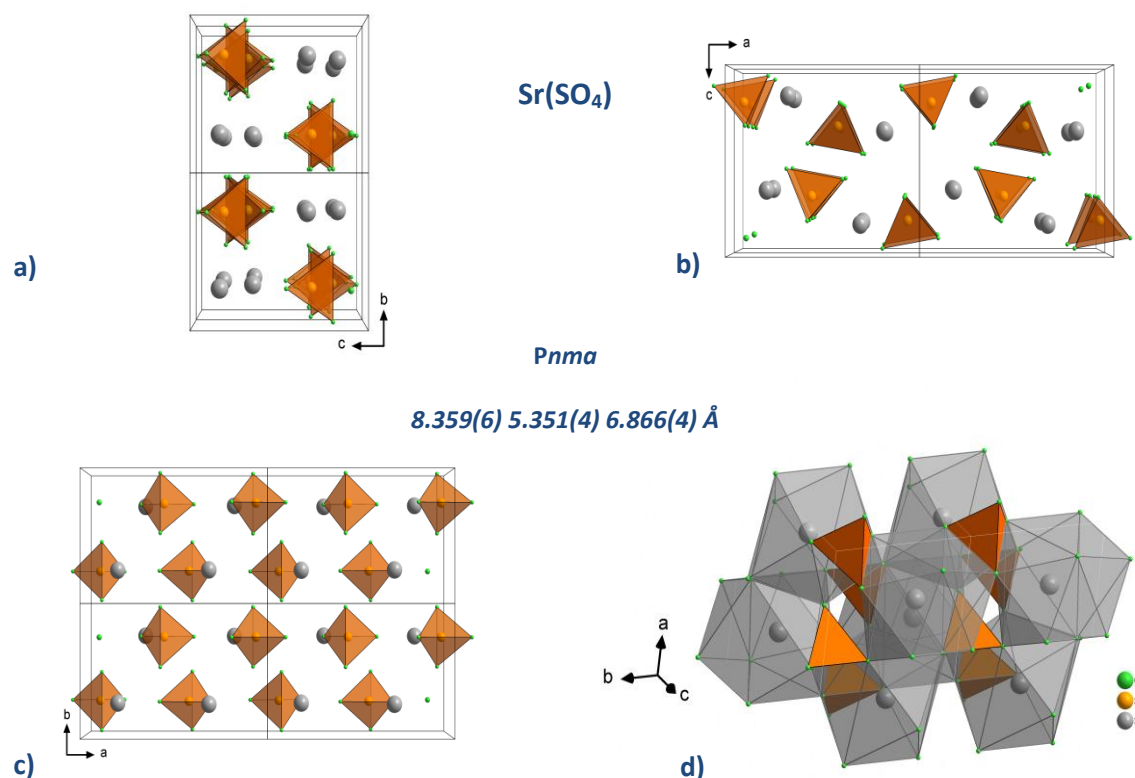


Figure 5: Projection de la structure atomique de Sr(SO₄) selon la direction a) [100], b) [010] c) [001], et d) structure atomique de Sr(SO₄) avec les polyèdres du strontium (en gris) reliés aux groupements sulfates (en orange).

B] Quelques structures cristallines impliquant des oxyanions

Ici seront décrites quelques structures cristallines impliquant des oxyanions $A_vO_v^{w-}$ en nous restreignant à $A = B, C, N$ (deuxième période) et P, S (troisième période du tableau périodique).

Le but n'étant pas de présenter une liste exhaustive qui serait trop longue, mais de se familiariser avec quelques exemples qui, lorsque possible, impliquent le fer comme métal de transition et/ou le strontium comme alcalino-terreux. La partie qui concerne les ions sulfates sera plus détaillée. En outre, ne seront pas traités les composés qui en sus de posséder ces groupements oxyanions sont hydratés ou hydroxydes. Leur chimie tout à fait intéressante est cependant trop éloignée de nos travaux. Les informations cristallographiques (groupe d'espace, paramètres de maille) des structures seront données dans les figures.

1. Structures cristallines impliquant des ions borates / carbonates / nitrates.

• Les ions borates : BO_3^{3-}

Les structures des oxyborates de fer comme $\text{Fe}_2\text{O}(\text{BO}_3)^{16}$ (figure 6a) et $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_3)^{17}$, ou celles de ceux appartenant à des systèmes plus complexes comme $\text{LiFe}(\text{BO}_3)^{18}$ ou $\text{REFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE}=\text{Sm}^{19}$, La^{20} , Tb^{20} , Nd^{20} , Dy^{21} (figure 6b)), possèdent toutes un point commun. Chaque sommet des groupements triangulaires borates est partagé avec un sommet des octaèdres de fer. Les borates ne sont pas connectés entre eux. Ils sont en revanche alignés selon un plan spécifique à chaque structure. Les octaèdres de fer sont quant à eux connectés entre eux par les arêtes et par les sommets. Mentionnons également le composé $\text{SrMn}_2\text{O}_2(\text{BO}_3)^{22}$ (figure 6c), qui est un oxyborate complexe faisant intervenir le strontium et qui présente une structure pseudo-bidimensionnelle. En effet, des couches mixtes strontium/manganèse sont séparées par des couches mixtes borates/manganèse. Là encore, les groupements borates sont déconnectés entre eux, reliés par leurs sommets aux polyèdres des métaux et sont parfaitement alignés selon le plan (010).

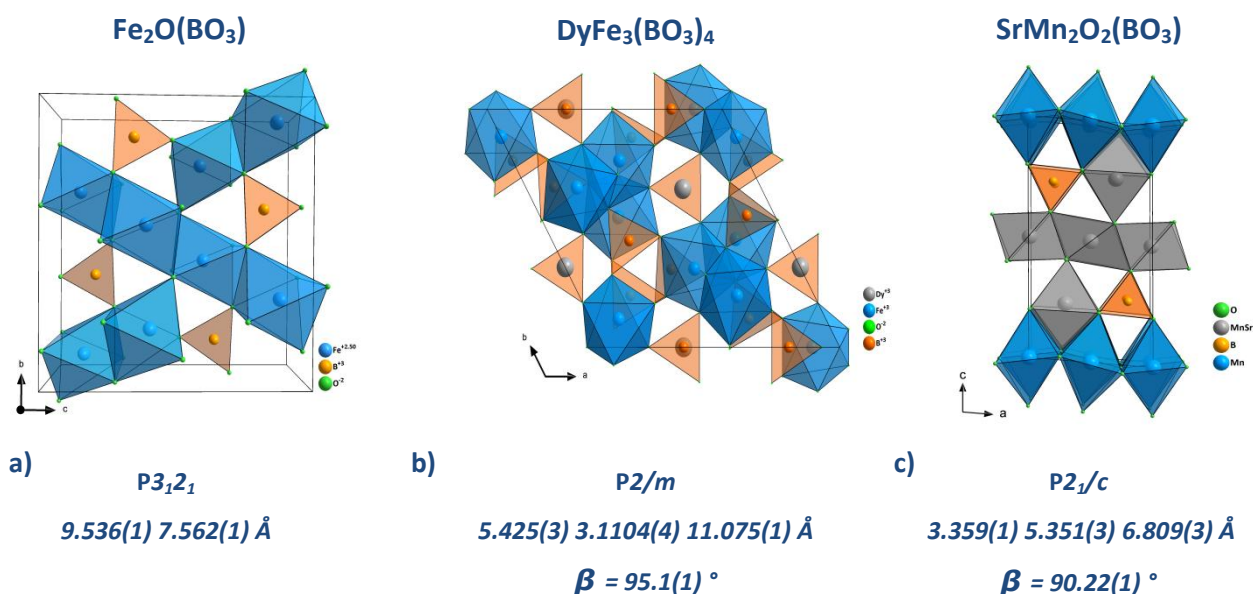


Figure 6 : Projection (avec légère perspective) de la structure atomique de a) $\text{Fe}_2\text{O}(\text{BO}_3)$ (selon la direction [100]), de b) $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (selon la direction [001]) et de c) $\text{SrMn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ (selon la direction [010]).

• Les ions carbonates CO_3^{2-}

En 1988, dans le cadre de recherche de matériaux supraconducteurs de type II, Schnering et al²³ ont synthétisé l'oxycarbonate $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ (figure 7a). La structure se présente sous la forme d'un empilement de type perovskite, où les anions carbonates vont se placer entre les feuillets CuO_2 .

Les oxycarbonates à base de cuivre représentent une activité importante de la recherche des supraconducteurs durant les années 1990. L'effet Jahn-Teller du cuivre a longtemps été considéré comme vital pour l'insertion de groupements anioniques. En effet, à cause de courtes distances et de la rigidité du triangle CO_3 , le métal de transition doit "compenser" et permettre une forte distorsion dans sa liaison avec l'oxygène. D'autres éléments de transition présentant l'effet Jahn-Teller ont donc été utilisés. Caignaert²⁴ synthétise en 1995 $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{O}_{10}(\text{CO}_3)$ (figure 7b), structure dérivée de la perovskite. Une rangée $[\text{MnO}_5]$ sur 5 est retirée de manière ordonnée, créant des blocs Mn_4O_{10} . On crée ainsi de larges tunnels où peuvent s'insérer les carbonates. Malgré le fait qu'il ne s'agisse pas d'une structure en couche, ce composé démontre toutefois la possibilité de travailler avec d'autres métaux de transition Jahn-Teller que le cuivre dans les structures carbonatées. Au début des années 2000, l'équipe de R.J. Cava²⁵ de l'université de Princeton et Y. Bréard du laboratoire CRISMAT²⁶ ont démontré avec le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$ (figure 7c) qu'il était possible de synthétiser des oxycarbonates où le métal de transition n'est pas nécessairement un métal Jahn-Teller.

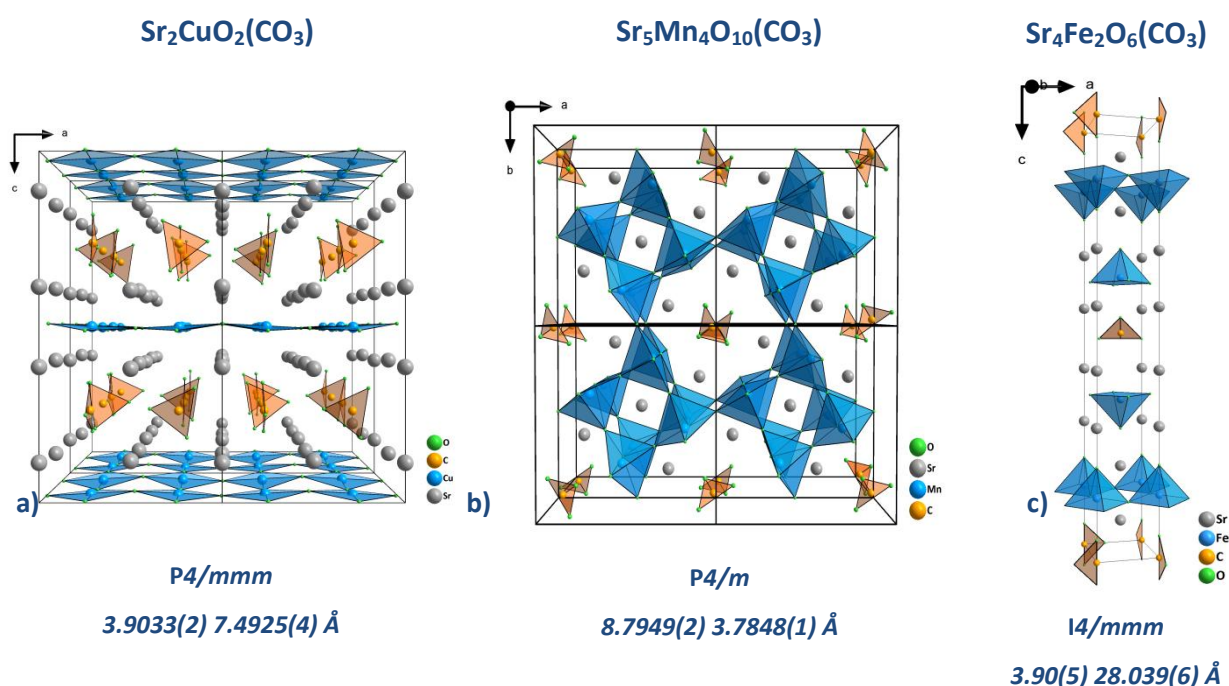


Figure 7 : Projection avec légère perspective de la structure atomique de a) $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ (selon la direction $[010]$) b) $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{O}_{10}\text{CO}_3$ (selon la direction $[001]$) et structure atomique de c) $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3$.

Cette structure est inspirée des phases dites de Ruddlesden et Popper, de formule générale $A_{n+1}B_n\text{O}_{3n+1}$, intercroissance entre des couches perovskite et des blocs de type "Rock-Salt". Dans le troisième terme de la famille RP, $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, les (CO_3^{2-}) remplacent un octaèdre FeO_6 de la couche perovskite centrale, le carbone occupant le site B de la perovskite. Que ce soit dans les oxydes de cuivre supraconducteurs, ou dans le composé $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{O}_{10}(\text{CO}_3)$, les groupements triangulaires (CO_3^{2-})

sont disjoints entre eux et "couchés" dans des plans spécifiques.

Dans le cas du composé $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$, nous pouvons observer une alternance régulière de plans perpendiculaires de (CO_3^{2-}) (suivant les directions $[010]$ et $[011]$), qui n'est pas présente dans le composé $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{O}_{10}(\text{CO}_3)$ où les groupements s'alignent uniquement selon la direction $[001]$. Dans le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$, l'ordre des carbonates est moins établi, ils peuvent adopter deux configurations différentes, appelées "drapeau ►" ou "porte-manteaux ▲". Il semble exister un ordre de ces configurations au sein de chaque couche (CO_3^{2-}) mais pas entre les couches, donnant lieu à des phénomènes complexes de structures impliquant plusieurs modulations.

- **Les ions nitrates : NO_3^-**

Il semble exister moins de structures complexes impliquant les nitrates et un métal $3d$ et les structures simples $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ²⁷ et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ²⁸ ont quant à elles tendance à vite s'hydrater. Le composé $\text{Cs}(\text{Fe}(\text{NO}_3)_4)$ ²⁹ (figure 8a) est cependant stable. Il est synthétisé par chimie douce (à des températures de 100-120°C) en solution de HNO_3 à partir de précurseurs nitrates. Sa structure consiste en l'arrangement de cations Cs^+ avec des anions $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$. Les atomes de fer sont en coordination 12 dodécaédrique formée par 8 atomes d'oxygène et 4 groupements (NO_3^-) bidentés. Dans cette structure, les groupements triangulaires (NO_3^-) sont déconnectés entre eux et semblent s'orienter dans toutes les directions de l'espace, ce qui n'est pas le cas dans le composé $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ ³⁰ (figure 8b). Dans ce composé, les groupements (NO_3^-) sont remarquablement déconnectés de tout et "libres" au sein de la structure. De plus, ils s'orientent tous dans un même plan et "regardent" dans une même direction.

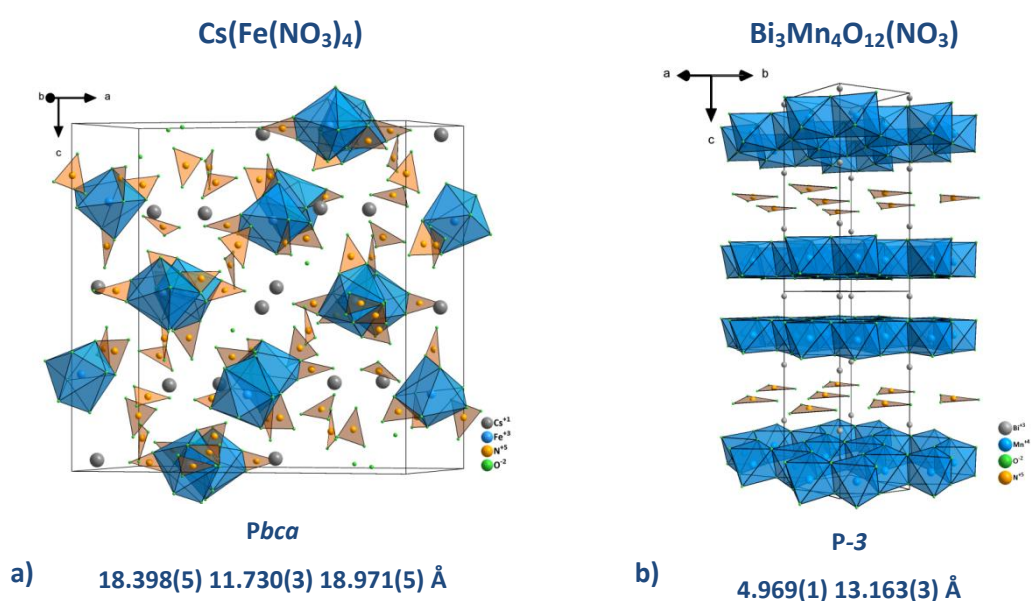


Figure 8 : Structure atomique de a) $\text{Cs}(\text{Fe}(\text{NO}_3)_4)$ et b) $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$.

2. Structures cristallines impliquant des ions phosphates / sulfates

• Les ions phosphates : PO_4^{3-}

La chimie des matériaux phosphatés est très riche. Il existe en effet un grand nombre de phases phosphatées ou oxyphosphatées et celles-ci trouvent applications dans de nombreux domaines très variés : engrais, détergent, lasers, doubleurs de fréquences, électrodes pour batteries...

J. Etourneau et G Le Flem ont dressé à travers un article de revue un état de l'art détaillé de ces matériaux phosphatés³¹. Dans les composés au fer, $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ ³² (figure 9a), $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ³³, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ³⁴, $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_4\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_5$ ³⁵ ou encore $\text{KFe}_4(\text{PO}_4)_3$ ³⁶ (figure 9b), les groupements phosphates sont déconnectés entre eux et joints aux polyèdres de fer soit par deux sommets et une arête, soit par leurs 4 sommets. Dans ces structures, les octaèdres de fer peuvent être très déformés et présenter 6 distances Fe-O distinctes.

Dans le composé mixte oxygène/phosphate $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ³⁷ (figure 9c), les groupements phosphates sont déconnectés entre eux et joints aux octaèdres de fer par deux sommets et une arête.

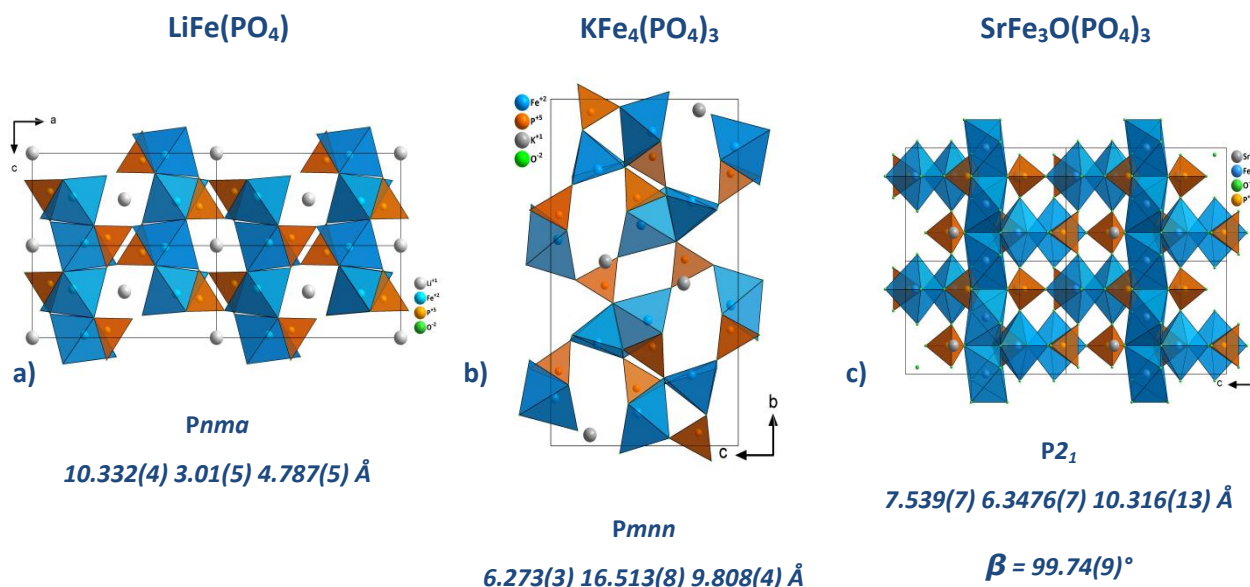


Figure 9 : Projection de la structure atomique de a) LiFePO_4 (selon la direction $[010]$), de b) $\text{KFe}_4(\text{PO}_4)_3$ (selon la direction $[100]$) et c) $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (selon la direction $[100]$).

- **Les ions sulfates : SO_4^{2-}**

Les sulfates de fer (II) et (III), $\text{Fe}(\text{SO}_4)^{38}$ (figure 10a) et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3^{39}$ (figure 10b), présentent des groupements sulfates faiblement irréguliers avec des distances S-O variant de 1.46 à 1.49 Å pour $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ et de 1.42 à 1.47 Å pour $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Dans les deux cas, ces groupements sont reliés aux octaèdres de fer par leurs 4 sommets. Le sulfate de fer (II) $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ peut être décrit comme une alternance selon la direction [100], de feuillets (SO_4^{2-}) et des couches de type CdI_2 d'octaèdres non-réguliers. Dans le sulfate de fer (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, les octaèdres non-réguliers de fer sont disjoints, chacun de leurs 6 sommets étant reliés à un groupement sulfate.

En 1992, Slater s'inspire de composés au cuivre supraconducteurs carbonatés pour mettre au point l'un des premiers supraconducteurs à haute température critique contenant des groupements sulfates, $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y(\text{SO}_4)_x^{40}$. Avec une T_c comprise entre 45 et 60K, ce composé ouvre la voie à de nombreux autres composés sulfatés.

La phase $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{4-y}(\text{SO}_4)_x^{41}$ ($x < 0.1$) est une phase de Ruddlesden-Popper (premier terme) où le sulfate se substitue également au cuivre, sans plus de précision quant à la localisation des oxygènes du groupement. Il a été observé dans ce composé, malgré les faibles taux de substitution, une distorsion orthorhombique ($Cmca$ avec $a=5.3478(2)$ Å, $b=13.1879(6)$ Å et $c=5.3708(2)$ Å pour $x(\text{SO}_4)=0.1$). $\text{Hg}_{12x}\text{S}_x\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+2x+\delta}$ est un dernier exemple de cuprate supraconducteur⁴², où des tétraèdres (SO_4^{2-}) vont venir remplacer les "haltères" HgO_2 . Cet échange va avoir pour effet la réduction de la valence du cuivre, provoquant une augmentation de la température critique jusque 73K pour un composé contenant $x(\text{SO}_4)=0.3$.

La famille des supraconducteurs au thallium a elle aussi été étudiée, et c'est en 1993 qu'Ayyappan de l'institut de Bangalore synthétise $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{O}_y(\text{SO}_4)^{43}$. Cette structure correspond à la substitution ordonnée de ranges CuO_4 (plan carré) par les tétraèdres (SO_4^{2-}). Dans ces phases dérivées de la perovskite, les groupements (SO_4^{2-}) substituent le métal de transition (l'atome de soufre occupant la position de celui-ci). Chaque couche sulfate se retrouvant entre deux couches perovskite simple. Notons cependant que les atomes d'oxygène formant les tétraèdres ne sont pas positionnés avec précision.

Les structures contenant des groupes sulfates ont aussi été étudiées dans le cadre de la recherche sur les piles à combustible à oxyde solide (SOFC). L'oxyde SrCoO_{3-x} existe dans un système hexagonal où les octaèdres de la perovskite partagent leurs faces. La conductivité reste très faible. Une voie d'obtention d'une forme perovskite cubique consiste à doper le site B par des groupements anioniques, sulfates notamment⁴⁴.

La création d'octaèdres CoO_6 partageant les sommets de leurs polyèdres amène alors une forte augmentation de la conductivité. Cet exemple sera détaillé dans le chapitre III (p.115). La stabilité de la perovskite "corner-sharing octaedra" ou "octaèdres partageant leurs sommets" est expliquée par la réduction partielle de la valence de l'élément de transition B , l'emportant sur l'effet de la petite taille de l'atome central de l'oxyanion. Dans ces composés, les groupements sulfates sont décrits comme occupant la position du métal de transition B sans plus de précision.

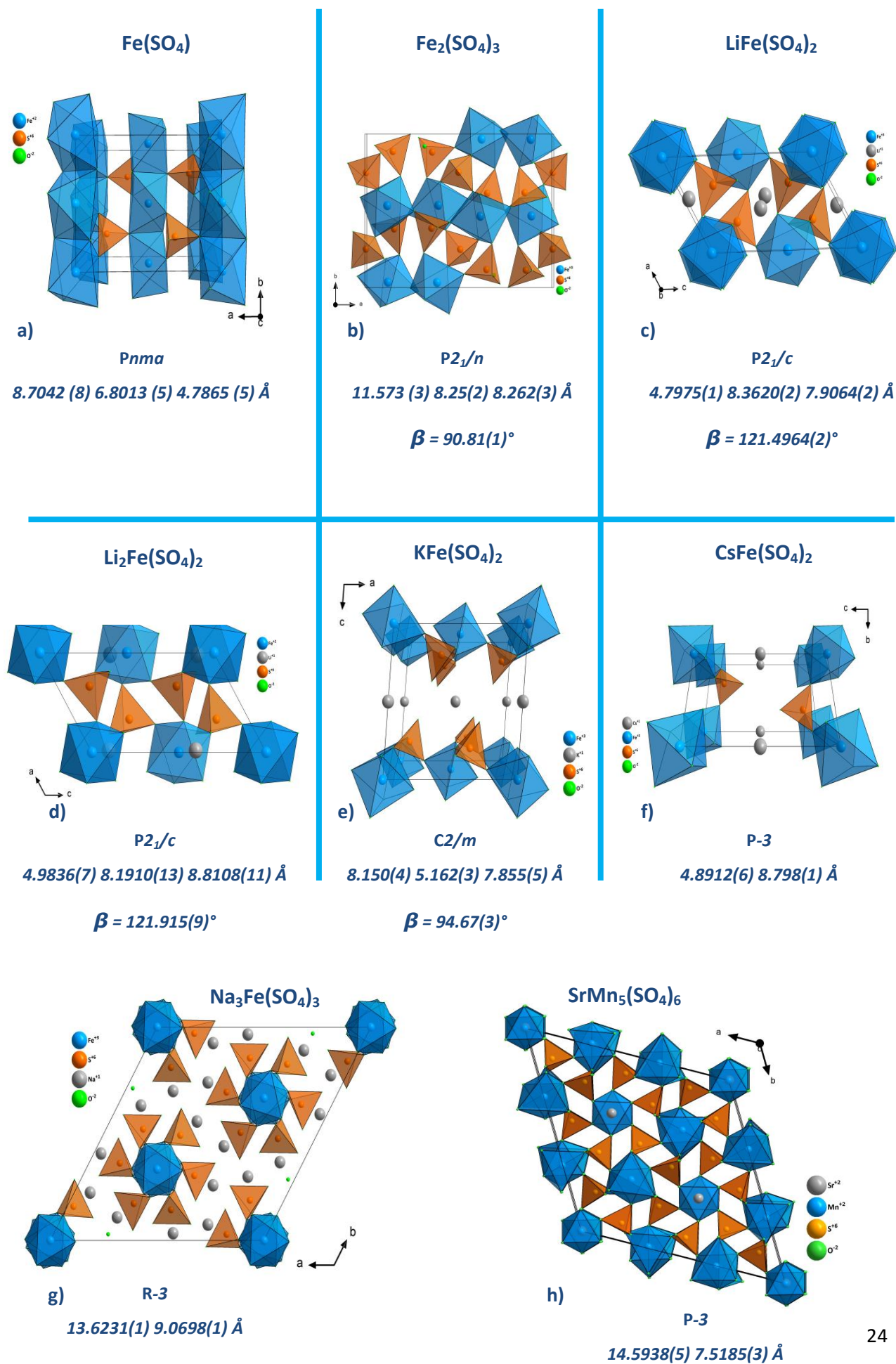
Les composés sulfatés sont aussi présents dans le monde des batteries. Au début des années 2000, une nouvelle famille de composés formant des cathodes Li-ion- AO_4^{n-} a ainsi vu le jour. Si les phosphates ont été le fer de lance de cette nouvelle génération, mis au point par Goodenough⁴⁵, les sulfates de fer sont également très étudiés. Dans les composés $\text{LiFe}(\text{SO}_4)_2$ ⁴⁶ (figure 10c), $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ⁴⁶ (figure 10d), $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ⁴⁷ (figure 10g), $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ et $(\text{K}, \text{Cs})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ⁴⁸⁻⁵⁰ (figure 10e et 10f), les tétraèdres de sulfates sont tous irréguliers avec des distances S-O pouvant varier de 1.41 à 1.55 Å au sein d'un même groupement. Les octaèdres de fer irréguliers ou non, sont disjoints les uns des autres, chacun de leurs 6 sommets étant reliés à un groupement sulfate. L'originalité étant que cette fois les tétraèdres de (SO_4^{2-}) ne sont reliés aux octaèdres que par deux ou trois de leurs quatre sommets, laissant ainsi un à deux sommets de libre. Ces composés montrent une capacité un peu faible (151mAh/g) mais apportent une plus grande stabilité thermique comparés aux oxydes de métaux de transition en couches sans sulfates.

Une étude menée par l'équipe de Cava⁵¹ sur les composés $\text{A}^{2+}\text{Mn}_5(\text{SO}_4)_6$ ($\text{A}=\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$) montrent que ces composés possèdent une structure originale (figure 10h). Elle consiste en des chaînes (1D) d'octaèdres de manganèse alternant avec le cation A , séparées entre elles par des dimères Mn_2O_9 et des tétraèdres (SO_4^{2-}) . Les tétraèdres sont reliés par leurs sommets aux polyèdres de Mn.

- - -

Il est difficile de comparer les groupements polygonaux borates, carbonates, nitrates à des groupements polyédriques tétraédriques comme les sulfates ou phosphates. Les phosphates semblent le plus souvent être liés par leurs quatre sommets et ne présentent que rarement un sommet de libre (comme c'est le cas pour $\text{LiMn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ⁵²). Ce phénomène est plus souvent observé pour les groupements sulfates qui peuvent remarquablement en présenter jusqu'à deux. On note surtout, que peu importe la nature des groupements, ceux-ci ne sont jamais connectés entre eux !

Figure 10 : Structures atomiques de différents composés oxysulfatés.



C] Généralités sur l'ion fer et sur quelques oxydes de fer bidimensionnels.

1. Généralités sur l'ion fer.

Le fer est un élément attractif puisqu'il peut se présenter sous plusieurs environnements (plan carré, tétraédrique, pyramidal, octaédrique) mais aussi sous différents degrés d'oxydation (+2, +3, +4) et états de spin. Que son degré d'oxydation soit +2, +3 ou +4, l'ion fer est susceptible d'adopter au moins deux états de spin distincts suivant la valeur du champ de ligand Δ .

En champ faible ($\Delta < \Delta_{\text{int}}$ où Δ_{int} est le champ d'échange intra-atomique), le peuplement des orbitales t_{2g} et e_g suit la règle de Hund : l'ion est dans un état haut spin (HS). En champ fort, les spins ont tendance à s'apparier ($\Delta > \Delta_{\text{int}}$) : l'ion est alors dans un état bas spin (LS). On a pu constater dans le cas du Fe^{2+} et du Fe^{3+} l'existence d'un état de spin intermédiaire (IS). Celui-ci est obtenu lorsque la valeur du champ de ligand est du même ordre de grandeur que l'énergie nécessaire pour appairer deux spins ($\Delta_{\text{int}} \approx \Delta$). Citons par exemple, les composés CuFe_2S_3 ⁵³ et Li_3FeN_2 ⁵⁴ qui sont caractérisés par des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} respectivement, avec un état de spin intermédiaire.

Tableau 3 : Configuration électronique, valeur du spin total, nombre effectif théorique de magnétons (μ_{eff}), et rayon ionique pour les cations Fe^{2+} ($3d^6$), Fe^{3+} ($3d^5$) et Fe^{4+} ($3d^4$). (Issu des tables de Shannon⁵⁵).

	Fe^{2+} ($3d^6$)			Fe^{3+} ($3d^5$)			Fe^{4+} ($3d^4$)	
Etat de spin	<i>LS</i>	<i>IS</i>	<i>HS</i>	<i>LS</i>	<i>IS</i>	<i>HS</i>	<i>LS</i>	<i>HS</i>
Configuration électronique	$t_{2g}^6 e_g^0$	$t_{2g}^5 e_g^1$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^5 e_g^0$	$t_{2g}^4 e_g^1$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^4 e_g^0$	$t_{2g}^3 e_g^1$
Spin total S	0	1	2	1/2	3/2	5/2	1	2
μ_{eff} (μ_B)	0	3.0	4.90	1.73	3.87	5.92	2.83	4.90
Rayon ionique (Å)	0.61 ^{VI}		0.63 ^{IV} 0.78 ^{VI}	0.55 ^{VI}		0.49 ^{IV} 0.645 ^{VI} 0.58 ^V	0.585 ^{VI}	

Dans les oxydes, le Fe^{3+} se présente très rarement sous la configuration bas spin et le Fe^{4+} rarement sous la configuration haut spin, du fait du renforcement du champ cristallin consécutif au raccourcissement des distances Fe-O.

Le tableau 3 résume les différentes configurations électroniques possibles. Pour chacune d'entre elles, la valeur du spin total S ($S = \sum m_s$ avec $m_s = 1/2$ ou $-1/2$) ainsi que le nombre effectif théorique de magnétons de Bohr (μ_{eff}) sont donnés pour une contribution de spin seule. Notons que ce dernier est calculé à partir de l'expression : $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S \times (S+1)}$ en considérant les moments orbitaux bloqués.

Les environnements du fer les plus fréquents sont octaédriques, pyramidaux et tétraédriques. Cependant, selon la valence considérée, ces environnements ne pourront pas tous être adoptés. Le fer tétravalent adopte principalement la coordinence 6 octaédrique. Citons à titre d'exemple CaFeO_3 ⁵⁶, les deux premiers termes de la famille des phases de type Ruddlesden-Popper Sr_2FeO_4 ^{57,58} et $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ^{58,59}, ou encore la perovskite SrFeO_3 ^{60,61}. Il peut également adopter la coordinence (V) pyramidale, comme dans $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ⁶², ou encore la coordinence (IV) tétraédrique, comme dans $\text{Cs}_7\text{Fe}_2\text{O}_8$ ⁶³. Le fer trivalent peut, quant à lui, adopter quatre types de configuration : octaédrique (Fe_2O_3)⁶⁴, pyramidal à base carrée ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$)⁶⁵, bipyramidal à base triangulaire ($\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$)⁶⁶ et tétraédrique ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)⁶⁷ (dans ce dernier composé, l'ion Fe^{3+} existe à la fois en environnement octaédrique et tétraédrique). Le fer divalent semble, selon la littérature, adopter principalement la coordinence octaédrique (FeO)^{68,69}, (NaFe_2O_3)⁷⁰ et tétraédrique ($\text{Ba}_2\text{FeGe}_2\text{O}_7$)⁷¹. Il peut également adopter une coordinence plan carré comme dans les composés CaFeO_2 ^{72,73} et SrFeO_2 ^{73,74}, ou une coordinence pyramidale comme pour les composés de type $\text{LnBaFe}_2\text{O}_5$ ⁷⁵.

Les distances fer-oxygène sont fonction du rayon ionique du fer qui dépend lui-même de l'environnement, du degré d'oxydation et de l'état de spin dans lequel l'ion se trouve (tableau 3). Il est donc difficile d'établir une systématique. Cependant notons que les distances concernant les environnements octaédriques et pyramidaux sont généralement comprises entre 1.90 Å et 1.98 Å et entre 1.83 Å et 1.90 Å pour l'environnement tétraédrique.

Du fait de ces différentes caractéristiques, le fer et ses dérivés oxydes ou oxyanions sont donc intéressants car ils peuvent être à l'origine de beaucoup de propriétés physiques, guidées par le degré d'oxydation, les environnements et les états de spins des ions fer, mais aussi sources de structures complexes et originales.

2. Quelques oxydes de fer bidimensionnels dérivés des phases de Ruddlesden-Popper.

- Les composés de la famille de Ruddlesden et Popper : $\text{Sr}_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$

Les phases de Ruddlesden et Popper peuvent être décrites comme une intercroissance régulière entre une couche perovskite (ici SrFeO_3) épaisse de n octaèdres, et une couche de type NaCl (ici SrO). Sans phénomène de distorsions, elles cristallisent dans une maille quadratique ($I4/mmm$) avec pour paramètres $a \approx a_p$ (a_p paramètre de maille de la perovskite) et $c \approx 2n \cdot a_p + 2 \cdot \frac{1}{2} a_p \sqrt{2}$. Dans les composés stœchiométriques, le fer est tétravalent. Le premier terme, Sr_2FeO_4 (figure 11a)⁵⁷ présente une mise en ordre antiferromagnétique à $T_N = 60\text{K}^{58}$ (figure 11d), les spins se situant exclusivement dans le plan de base (a, b). Le second terme $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ (figure 11b) présente une T_N à 110K^{58} (figure 11d) : là encore les spins s'ordonnent antiferromagnétiquement dans les plans (a, b). Les deux composés sont semi-conducteurs avec des valeurs de résistivité $\rho \approx 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{76-79}$.

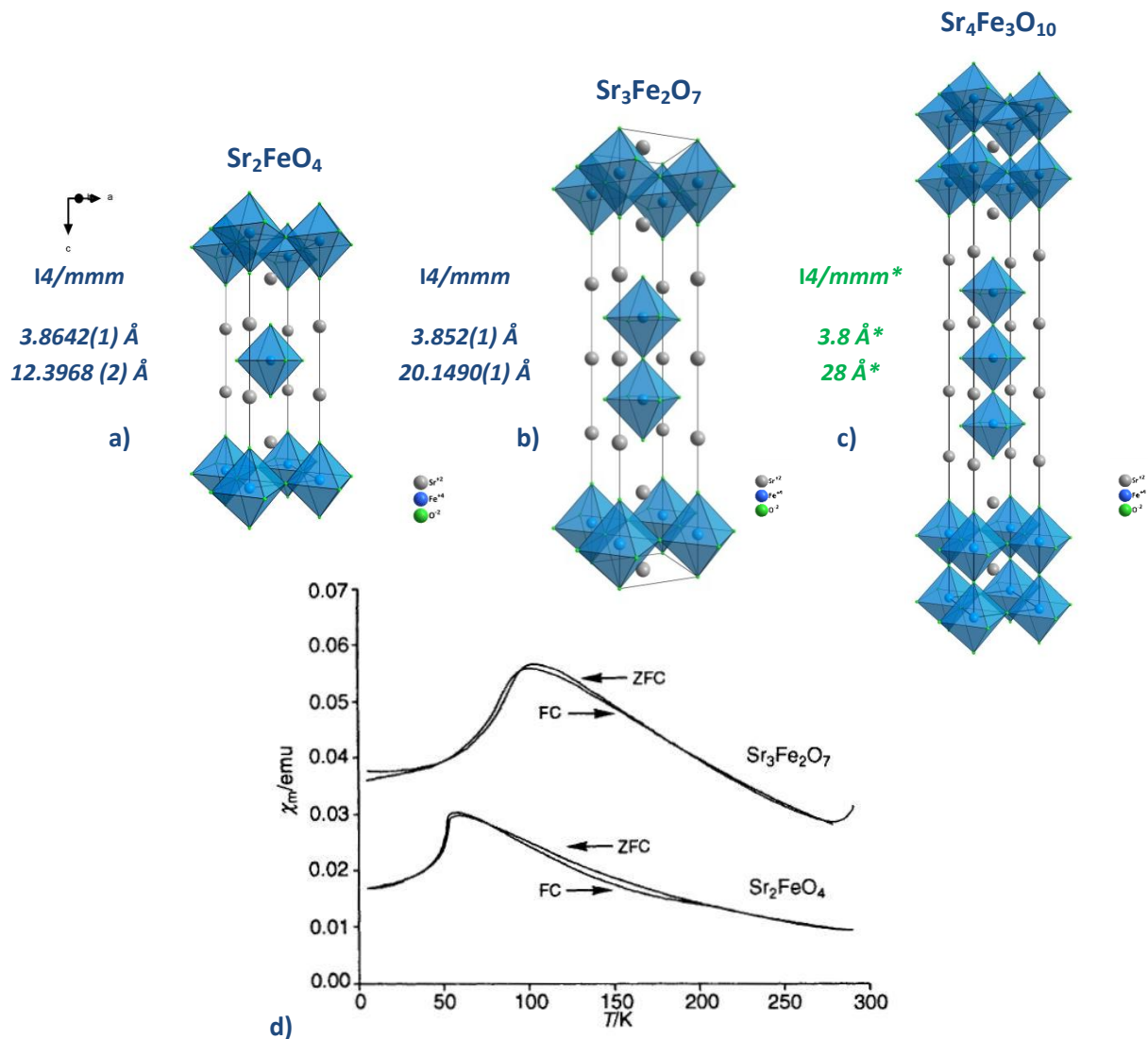


Figure 11 : Structure atomique de (a) Sr_2FeO_4 (b) $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ et (c) $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ et d) dépendance en température de la susceptibilité magnétique de Sr_2FeO_4 et $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ (sous un champ magnétique appliqué de 0.1T)⁵⁸.

Si la synthèse du troisième terme de la famille $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ (figure 11c) a été évoquée en 1969 par Brisi et Rolando⁸⁰, aucune publication n'a depuis rapporté la synthèse du composé, toutes les tentatives se soldant par la présence d'une ou plusieurs phases secondaires, le plus souvent le terme RP2 ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$) ou la perovskite $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. Ceci explique l'incertitude sur les paramètres de maille donnés en figure 11c.

- **Les composés très réduits de la famille RP : SrFeO_2 ($n=\infty$) et $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($n=2$)**

Les composés SrFeO_2 ⁷⁴ et $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ ⁸¹, ont été synthétisés via une réduction "douce" (avec CaH_2), de respectivement la perovskite SrFeO_3 et la RP2 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$. Dans ces oxydes inhabituels, le fer est divalent et en coordination plan carré. Dans le composé SrFeO_2 , l'absence d'oxygène apical conduit à une symétrie quadratique ($P4/mmm$ avec $a=3.985(1)$ Å et $c=3.458(1)$ Å), la structure est fortement bidimensionnelle (figure 12a). Elle présente une structure antiferromagnétique de type G avec une T_N cependant très élevée (473K) qui résulte d'une hybridation forte entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$ du fer et p_σ de l'oxygène. Les spins se situent de le plan de base (a,b) (figure 12b⁷⁴). La RP2 très déficitaire en oxygène $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ adopte quant à elle une symétrie orthorhombique $Immm$ avec des paramètres $a=3.516(1)$ Å, $b=3.954(3)$ Å, $c=20.917(2)$ Å (figure 12c). Ce composé présente également un ordre antiferromagnétique de ses spins ($T_N=269\text{K}$) qui se trouvent également alignés dans le plan (a,b) (figure 12d⁸²). Ces deux composés très intéressants peuvent être perçus comme des échelles des spins ($S=2$) à $n=\infty$ et $n=2$ montants (respectivement pour SrFeO_2 et $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$). Ils sont étudiés d'un point de vue fondamental et présentent des transitions antiferromagnétique-ferromagnétique de spin ($S=2$ à $S=1$) associées à des transitions isolant-métal lorsque l'on applique une forte pression mécanique ($P=34\text{GPa}$) (figure 12d⁸²).

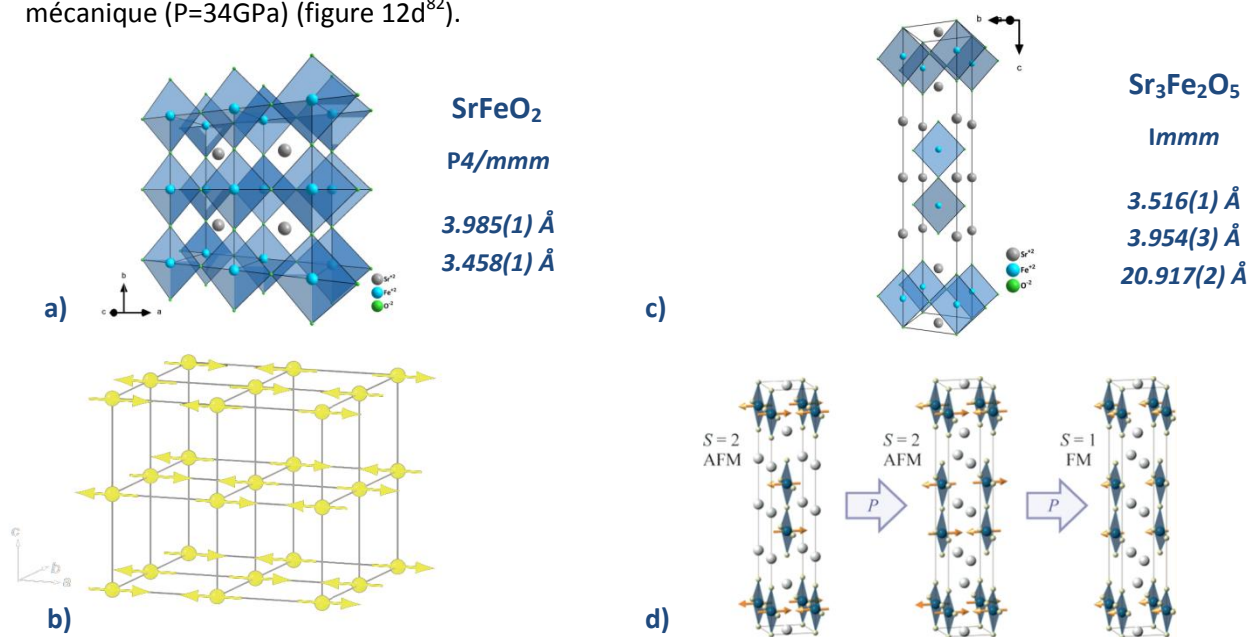


Figure 12 :

- a) Structure atomique de SrFeO_2
b) Représentation de la maille magnétique du composé SrFeO_2 ⁷⁴ (seuls les atomes de fer sont représentés)
c) Structure atomique de $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$.
d) Représentation de la maille magnétique du composé $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ sous différentes pressions.⁸²

- **Le terme RP3 déficitaire en oxygène n'impliquant que du fer trivalent : $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$**

Lee et al.⁸³ synthétisent en 1992 le composé RP3 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ ainsi que les composés lacunaires dérivés, de formule $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$. Les lacunes d'oxygènes apparaissent au sein de la couche centrale du bloc perovskite sur les sites équatoriaux. La valeur de δ peut atteindre 0,8 sans altérer la structure originale. L'axe d'empilement c varie de 28.04 Å pour $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$ jusque 28.52 Å pour $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.2}$. La littérature est assez restreinte pour le composé $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ car sa synthèse (avec cette stœchiométrie précise) est assez délicate. Dans ce composé, le fer de la couche centrale siège en coordinence tétraédrique. Les tétraèdres sont reliés entre eux par leurs sommets à la manière d'une Brownmillerite, ce qui implique une symétrie orthorhombique ($Bmmm$ avec $a=5.541(2)$ Å, $b=5.5485(2)$ Å et $c=28.835(3)$ Å)⁸⁴ (figure 13). Avec cette stœchiométrie en oxygène, les interactions sont antiferromagnétiques ($T_N \approx 250\text{K}$) mais la signature de cette transition est très difficile à décélérer avec des mesures d'aimantation en fonction de la température.

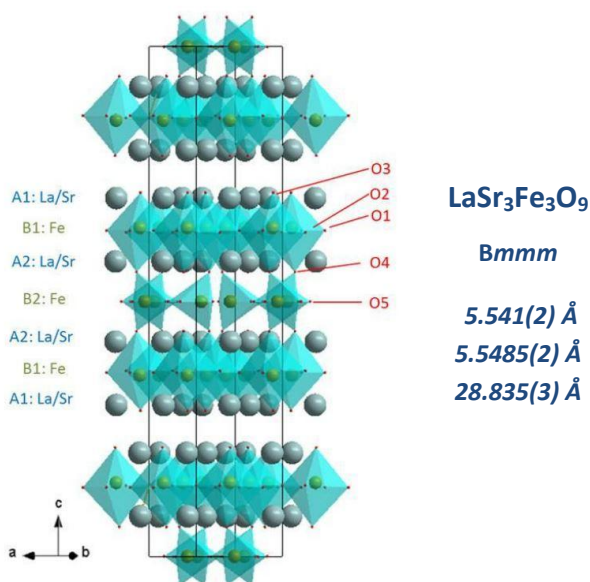


Figure 13 : Structure de $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ ⁸⁴.

- **Le terme RP3 n'impliquant que du fer trivalent et des ions carbonates : $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$**

Déjà évoqué dans la partie carbonates (voir partie B-p.18), le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3$ se révèle être une structure dérivée du troisième terme de la famille RP $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, où l'on va venir substituer l'octaèdre central de fer de la couche perovskite ($n=3$) par des groupements carbonates. Le fer est à l'état trivalent. Ce composé présente à température ambiante une structure complexe due à une mise en ordre intracouches des ions carbonates qui peuvent se présenter sous deux configurations ("drapeau ►" et "porte-manteaux ▲"). Il n'y a pas de mise en ordre intercouches. Il se distingue par

une mise en ordre magnétique qui apparaît en dessous de 360K mais dans ce composé fortement bidimensionnel, les spins ont cette fois une composante dans les trois directions de l'espace *i.e* ils ne se situent pas dans le plan de base (figure 14). On observe d'ailleurs, lorsque la température diminue, un basculement des spins vers le plan de base (a,b) à $T^*=225\text{K}$ qui est accompagné d'une transition structurale qui semble indiquer une mise en ordre plus établie entre les ions carbonates.

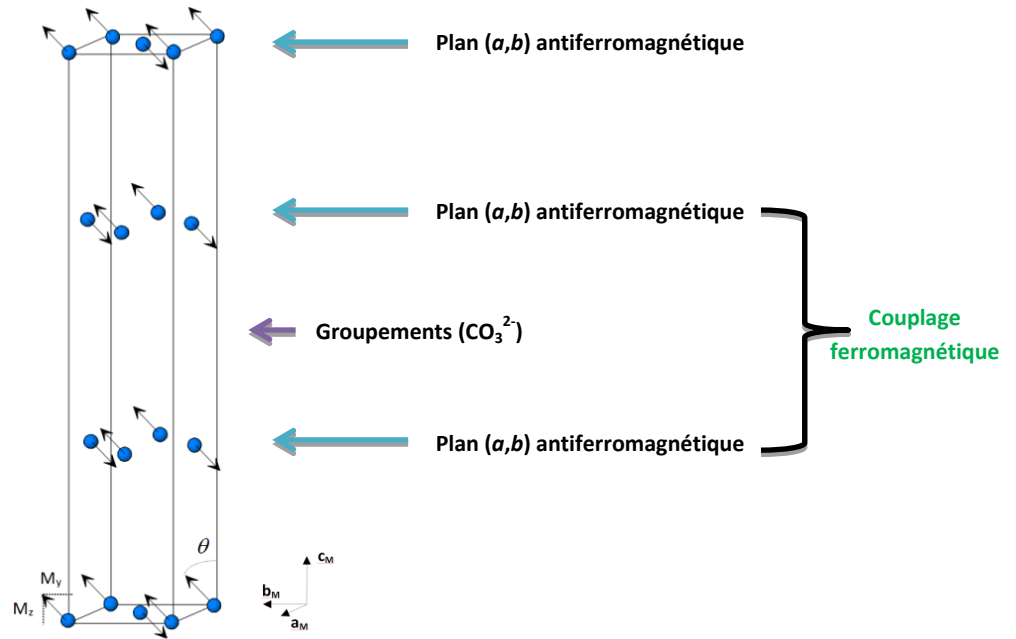


Figure 14 : Représentation de la maille magnétique obtenue pour $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$ (seuls les atomes de fer et la direction des moments magnétiques sont représentés).

Bibliographie

1. Gillespie, R. J. A defense of the valence shell electron pair repulsion (VSEPR) model. *J. Chem. Educ.* **51**, 367 (1974).
2. Gillespie, R. J. The valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) theory of directed valency. *J. Chem. Educ.* **40**, 295 (1963).
3. Sidgwick, N. V. & Powell, H. M. Bakerian Lecture. Stereochemical Types and Valency Groups. *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **176**, 153–180 (1940).
4. Lewis, G. N. The atom and the molecule. *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 762–785 (1916).
5. Karine HEDUIT -ETSCO Angers 1.
6. Sanderson, R. T. Electronegativities in inorganic chemistry: (II). *J. Chem. Educ.* **31**, 2 (1954).
7. Huheey, J. E. The Electronegativity of Groups. *J. Phys. Chem.* **69**, 3284–3291 (1965).
8. Politzer, P., Huheey, J. E., Murray, J. S. & Grodzicki, M. Electronegativity and the concept of charge capacity. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **259**, 99–120 (1992).
9. Pauling, L. The nature of the chemical bond. iv. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570–3582 (1932).
10. Cruickshank, D. W. J. 1077. The rôle of 3d-orbitals in π -bonds between (a) silicon, phosphorus, sulphur, or chlorine and (b) oxygen or nitrogen. *J. Chem. Soc. Resumed* 5486–5504 (1961).
11. Herzberg, G. Citation Classic - Molecular-Spectra and Molecular-Structure .2. Infrared and Raman-Spectra of Polyatomic-Molecules. *Curr. ContentsEngineering Technol. Appl. Sci.* 16–16 (1988).
12. Huber, K. P. & Herzberg, G. Abbreviated Publication Titles. in *Molecular Spectra and Molecular Structure* 1–7 (Springer US, 1979).
13. Peak, D., Ford, R. G. & Sparks, D. L. An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 289–299 (1999).
14. Sherwood, P. M. A. *Vibrational Spectroscopy of Solids*. (CUP Archive, 1972).
15. Garske, D. & Peacor, D. R. Refinement of the structure of celestite SrSO_4 . *Z. Für Krist.* **121**, 204–210 (1965).
16. Paul Attfield, J., Clarke, J. F. & Perkins, D. A. Magnetic and crystal structures of iron borates. *Phys. B Condens. Matter* **180**, 581–584 (1992).
17. Mir, M., Janczak, J. & Mascarenhas, Y. P. X-ray diffraction single-crystal structure characterization of iron ludwigite from room temperature to 15 K. *J. Appl. Crystallogr.* **39**, 42–45 (2006).
18. Legagneur, V. et al. LiMBO_3 (M=Mn, Fe, Co): synthesis, crystal structure and lithium deinsertion/insertion properties. *Solid State Ion.* **139**, 37–46 (2001).
19. Ritter, C. Determination of the magnetic structure of $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by neutron diffraction: Comparison with other $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ iron borates. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 24, Number 38
20. Campá, J. A. et al. Crystal Structure, Magnetic Order, and Vibrational Behavior in Iron Rare-Earth Borates. *Chem. Mater.* **9**, 237–240 (1997).
21. Gudim, I. A. et al. Single-crystal growth of trigonal $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and study of magnetic properties. *Crystallogr. Rep.* **53**, 1140–1143 (2008).
22. Utzolino, A. & Bluhm, K. Neue Einsichten zur Stabilisierung des Hulsit-Strukturtyps am Beispiel von $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ und $\text{Mn}^{\text{II}}\text{SrMn}^{\text{III}}(\text{BO}_3)_3\text{O}_2$ / New Insights into the Stabilization of the Hulsite Structure During Crystal Structure Determination of $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ and $\text{Mn}^{\text{II}}\text{SrMn}^{\text{III}}(\text{BO}_3)_3\text{O}_2$. *Z. Für Naturforschung B* **51**, 1433–1438 (2014).
23. Von Schnering, H. G. et al. The Crystal Structures of the Superconducting Oxides $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_{8-6}$ and $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_3\text{Cu}_2\text{O}_{10-6}$ with $0 \leq x \leq 0.3$ and $0.16 \leq y \leq 0.33$. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 574–576 (1988).
24. Caignaert, V., Domengès, B. & Raveau, B. Synthesis and Structure of a New Oxycarbonate, $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{CO}_3\text{O}_{10}$, Closely Related to the Perovskite Structure. *J. Solid State Chem.* **120**, 279–289 (1995).
25. Yamaura, K., Huang, Q., Lynn, J. W., Erwin, R. W. & Cava, R. J. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Order of the Layered Iron Oxycarbonate $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3$. *J. Solid State Chem.* **152**, 374–380 (2000).

26. Bréard, Y. *et al.* The oxycarbonates $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x)_{1+y}(\text{CO}_3)_{1-3y}\text{O}_{6(1+y)}$: nano, micro and average structural approach. *J. Solid State Chem.* **170**, 424–434 (2003).
27. Caminiti, R. & Magini, M. An X-ray diffraction study on the first and the second hydration shell of the Fe(III) ion in nitrate solutions. *Chem. Phys. Lett.* **61**, 40–44 (1979).
28. Nowotny, H. & Heger, G. Structure refinement of strontium nitrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, and barium nitrate, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. *Acta Crystallogr. C* **39**, 952–956 (1983).
29. Fedorova, A. A., Chizhov, P. S., Morozov, I. V. & Troyanov, S. I. Synthesis and crystal structures of new iron(III) and chromium(III) nitrate complexes $\text{Cs}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$, $\text{Cs}_2[\text{Cr}(\text{NO}_3)_5]$, and $\text{Cs}_3[\text{Cr}(\text{NO}_3)_6]$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **47**, 1845–1852 (2002).
30. Smirnova, O. *et al.* Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ Oxynitrate Comprising $S = 3/2$ Honeycomb Lattice. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8313–8317 (2009).
31. Etourneau, J. & Le Flem, G. Les Matériaux Phosphatés. (Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, 2010).
32. Streltsov, V. A., Belokoneva, E. L., Tsirelson, V. G. & Hansen, N. K. Multipole analysis of the electron density in triphylite, LiFePO_4 , using X-ray diffraction data. *Acta Crystallogr. B* **49**, 147–153 (1993).
33. Bykov, A. B. *et al.* Superionic conductors $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M :Fe, Sc, Cr) Synthesis, structure and electrophysical properties. *Solid State Ion.* **38**, 31–52 (1990).
34. Lajmi, B. *et al.* Synthesis and structural study of a new iron phosphate $\text{K}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$. *Mater. Chem. Phys.* **113**, 372–375 (2009).
35. He, Z., Zhang, W., Cheng, W., Okazawa, A. & Kojima, N. Long-range and short-range orderings in $\text{K}_4\text{Fe}_4\text{P}_5\text{O}_{20}$ with a natrolite-like framework. *Dalton Trans.* **42**, 5860–5865 (2013).
36. Matvienko, E. N., Yakubovich, O. V., Simonov, M. A. & Belov, N. V. Crystal structure of the KFe_2 -orthophosphate $\text{KFe}_4[\text{PO}_4]_3$. *Sov. Phys. Dokl.* **26**, 633 (1981).
37. Korzenski, M. B., Kolis, J. W. & Long, G. J. Hydrothermal Synthesis, Structural Characterization, and Physical Properties of a New Mixed Valence Iron Phosphate, $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3$. *J. Solid State Chem.* **147**, 390–398
38. Weil, M. The high-temperature β modification of iron(II) sulfate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **63**, i192–i192 (2007).
39. Long, G. J. *et al.* A study of anhydrous iron(III) sulfate by magnetic susceptibility, Moessbauer, and neutron diffraction techniques. *Inorg. Chem.* **18**, 624–632 (1979).
40. Slater, P. R., Greaves, C., Slaski, M. & Muirhead, C. M. Copper oxide superconductors containing sulphate and phosphate groups. *Phys. C Supercond.* **208**, 193–196 (1993).
41. Palmer, H. M. *et al.* Substitution of SO_4^{2-} anions in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$: structure and superconductivity. *Phys. C Supercond.* **291**, 104–112 (1997).
42. Loureiro, S. M. *et al.* The Replacement of $[\text{HgO}_2]^{2-}$ by the Tetrahedral Sulfate Anion $[\text{SO}_4]^{2-}$ in the Hg-1201 Superconductor. *J. Solid State Chem.* **121**, 66–73 (1996).
43. Ayyappan, S., Manivannan, V., Subbanna, G. N. & Rao, C. N. R. Oxyanion derivatives of cuprate superconductors: Superconducting thallium cuprate oxysulfate, $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_4\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}_y$. *Solid State Commun.* **87**, 551–552 (1993).
44. Hancock, C. A., Slade, R. C. T., Varcoe, J. R. & Slater, P. R. Synthesis, structure and conductivity of sulfate and phosphate doped SrCoO_3 . *J. Solid State Chem.* **184**, 2972–2977 (2011).
45. Nanjundaswamy, K. S. *et al.* Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds. *Solid State Ion.* **92**, 1–10 (1996).
46. Reynaud, M., Rousse, G., Chotard, J.-N., Rodríguez-Carvajal, J. & Tarascon, J.-M. Marinite $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ (M = Co, Fe, Mn) and $\text{LiFe}(\text{SO}_4)_2$: Model Compounds for Super-Super-Exchange Magnetic Interactions. *Inorg. Chem.* **52**, 10456–10466 (2013).
47. Mereiter, K. Die Kristallstruktur des Ferrinatrits, $\text{Na}_3\text{Fe}[\text{SO}_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitteilungen* **23**, 317–327 (1976).
48. Thermochemistry of yavapaiite $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$: Formation and decomposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Volume 69, Issue 8, 15 April 2005, Pages 2133–2140

49. Balić-Žunić, T., Garavelli, A., Acquafredda, P., Leonardsen, E. & Jakobsson, S. P. Eldfellite, $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$, a new fumarolic mineral from Eldfell volcano, Iceland. *Mineral. Mag.* **73**, 51–57 (2016).
50. Serrano-González, H. *et al.* Structural and magnetic characterization of the frustrated triangular-lattice antiferromagnets. *Phys. Rev. B* **59**, 14451–14460 (1999).
51. West, D. V. *et al.* The $\text{A}^{2+}\text{Mn}_5(\text{SO}_4)_6$ family of triangular lattice, ferrimagnetic sulfates. *J. Solid State Chem.* **182**, 1343–1350 (2009).
52. Baies, R., Pralong, V., Caignaert, V. & Raveau, B. The Trivalent Manganese Hydrogenophosphate $\text{LiMn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$: A Chain-Like Structure. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **638**, 1986–1990 (2012).
53. Greenwood, N. N. & Whitfield, H. J. Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe_2S_3) and related iron sulphides. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* 1697–1699 (1968).
54. Ming, X. Unusual intermediate spin Fe^{3+} ion in antiferromagnetic Li_3FeN_2 . *J. Appl. Phys.* **111**, 063704 (2012).
55. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751–767 (1976).
56. Kanamaru, F. *et al.* Synthesis of a new perovskite CaFeO_3 . *Mater. Res. Bull.* **5**, 257–261 (1970).
57. Dann, S. E., Weller, M. T. & Currie, D. B. The synthesis and structure of Sr_2FeO_4 . *J. Solid State Chem.* **92**, 237–240 (1991).
58. Dann, S. E., Weller, M. T., Currie, D. B., Thomas, M. F. & Al-Rawwas, A. D. Structure and magnetic properties of Sr_2FeO_4 and $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ studied by powder neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **3**, 1231–1237 (1993).
59. Lucchini, E., Minichelli, D. & Slocari, G. The crystal structure of $\alpha\text{-Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$. *Acta Crystallogr. B* **29**, 2356–2357 (1973).
60. Wattiaux, A. *et al.* A novel preparation method of the SrFeO_3 cubic perovskite by electrochemical means. *Solid State Commun.* **77**, 489–493 (1991).
61. Schmidt, M. & Campbell, S. J. In situ neutron diffraction study (300–1273 K) of non-stoichiometric strontium ferrite SrFeO_x . *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 2085–2092 (2002).
62. Tofield, B. C., Greaves, C. & Fender, B. E. F. The $\text{SrFeO}_{2.5}$ | $\text{SrFeO}_{3.0}$ system. Evidence of a new phase $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($\text{SrFeO}_{2.75}$). *Mater. Res. Bull.* **10**, 737–745 (1975).
63. Frisch, G. & Röhr, C. Neue Orthoferrate von Rubidium und Caesium: α -, β - $\text{Cs}_5[\text{FeIII}\text{O}_4]$ und $\text{A}7[\text{FeIVO}_4][\text{FeVO}_4]$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$). *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **631**, 507–517 (2005).
64. Maslen, E. N., Streltsov, V. A., Streltsova, N. R. & Ishizawa, N. Synchrotron X-ray study of the electron density in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Acta Crystallogr. B* **50**, 435–441 (1994).
65. Dann, S. E., Weller, M. T. & Currie, D. B. Structure and oxygen stoichiometry in $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-y}$, $0 \leq y \leq 1.0$. *J. Solid State Chem.* **97**, 179–185 (1992).
66. Yoshiasa, A., Ueno, K., Kanamaru, F. & Horiuchi, H. Structure of $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$, a new perovskite-derivative in the SrFeO system. *Mater. Res. Bull.* **21**, 175–181 (1986).
67. Colville, A. A. The crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ and its relation to the nuclear electric field gradient at the iron sites. *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, (1970).
68. Fjellvåg, H., Grønvold, F., Stølen, S. & Hauback, B. On the Crystallographic and Magnetic Structures of Nearly Stoichiometric Iron Monoxide. *J. Solid State Chem.* **124**, 52–57 (1996).
69. Wyckoff, R. W. G. & Crittenden, E. D. VI. Herstellung und Kristallstruktur von Ferrooxyd (FeO). *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **63**, 144–147 (2015).
70. El Balkhi, A. M., Zanne, M., Gleitzer, C. & Courtois, A. Préparation et propriétés d'un oxyde de sodium-fer(II, III): NaFe_2O_3 . *J. Solid State Chem.* **18**, 293–297 (1976).
71. Hayashida, S. & Masuda, T. Magnetic structure of square lattice antiferromagnets $\text{A}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B* **81**, 100–402 (2010).
72. Tassel, C. *et al.* CaFeO_2 : a new type of layered structure with iron in a distorted square planar coordination. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 221–229 (2009).
73. Gupta, M. K., Mittal, R., Chaplot, S. L., Tassel, C. & Kageyama, H. Phonons and Stability of Infinite-Layer Iron Oxides SrFeO_2 and CaFeO_2 . *Solid State Commun.* **241**, 43–55 (2016).

74. Tsujimoto, Y. *et al.* Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination. *Nature* **450**, 1062–1065 (2007).
75. Chen, D., Wang, F., Shi, H., Ran, R. & Shao, Z. Systematic evaluation of Co-free $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* **78**, 466–474 (2012).
76. Adler, P. Properties of K_2NiF_4 -Type Oxides $\text{Sr}_2\text{FeO}_{\sim 4}$. *J. Solid State Chem.* **108**, 275–283 (1994).
77. Adler, P., Goncharov, A. & Syassen, K. Strontium Ferrates(iv) - Transition-Metal Oxides at the Insulator-Metal Borderline. *Hyperfine Interact.* **95**, 71–84 (1995).
78. Rosenberg, G.K. Magnetic-Electronic, Conductivity, and Structural Pressure Studies of Sr_2FeO_4 and $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7** 653-655 (1998)
79. Rozenberg, G. K. *et al.* Pressure-Induced Metallization of the Perovskite $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$. *Phys. Status Solidi B* **211**, 351–357 (1999).
80. Brisi, C. & Rolando, P. Recherche sul sistema ossido di stronzio-ossido ferrico. *Annali di Chimica* **385** (1969).
81. Kageyama, H. *et al.* Spin-Ladder Iron Oxide: $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5740–5745 (2008).
82. Yamamoto, T. *et al.* Pressure-Induced Structural, Magnetic, and Transport Transitions in the Two-Legged Ladder $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6036–6043 (2011).
83. Lee, J. Y. *et al.* The crystal chemistry and physical properties of the triple layer Perovskite intergrowths $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ and $\text{LaSr}_3(\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10-\delta}$. *J. Solid State Chem.* **103**, 1–15 (1993).
84. Junshan, L. Ruddlesden-Popper type phases in the Ln-Sr-Fe-O (Ln = La, Nd ; n=3) Ph.D Thesis, UIO. (2013).

Chapitre 2

De l'utilisation des ions sulfates pour créer de l'anisotropie cristalline

A] L'oxysulfate de fer $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$

B] Influence sur la physico-chimie des lacunes en fer : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\square_x\text{O}_{7.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}$ ($x=0.25$ et $x=0.5$)

C] Influence sur la physico-chimie de l'oxyanion " SO_4^{2-} vs. CO_3^{2-} " : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$

INTRODUCTION

Le composé à caractère bidimensionnel $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ semble difficilement synthétisable puisque jusqu'à aujourd'hui personne n'a pu obtenir le composé monophasé. Bréard et al. ont montré qu'en substituant une partie des atomes de fer par des ions carbonates divalents : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{10-4x}(\text{CO}_3)_x$ ¹, il était alors possible d'obtenir une architecture atomique tout à fait semblable à celle attendue pour $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$.

De façon simultanée, Yamaura² et Bréard³ ont montré qu'il était possible de substituer une couche entière de fer par des ions carbonates pour former le composé limite $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$. Ce composé est intéressant d'un point de vue fondamental du fait qu'il montre une intercroissance de couches magnétiques ($\text{SrFeO}_{2.5}$) avec des couches non-magnétiques (SrO et $\text{Sr}(\text{CO}_3)$). Cependant, les ions carbonates ne pas sont les ions les plus volumineux et les plus électronégatifs. En ces deux points, ils sont inférieurs aux ions sulfates, bien qu'isovalents. Ces deux facteurs pouvant augmenter l'anisotropie structurale et électronique, nous avons décidé d'étudier le système $\text{Sr}/\text{Fe}/\text{O}/\text{SO}_4$ et particulièrement le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{10-z}(\text{SO}_4)_x$.

Les tentatives de synthèse ont permis la synthèse du composé limite $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ qui a été la base de notre travail. Ce chapitre est consacré à son étude, à l'influence des ions sulfates sur les propriétés des structures atomiques, elles-mêmes corrélées aux propriétés magnétiques et de transport électronique. La souplesse de cette structure vis-à-vis de la création de lacunes en fer sera également montrée et étudiée, tout comme la possibilité de réaliser un composé mixte sulfates/carbonates.

A] L'oxysulfate de fer $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$

1. Synthèse du matériau

a) Synthèse de céramique polycristalline

L'échantillon $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ a été synthétisé sous forme céramique par réaction chimique en phase solide. Trois précurseurs ont été utilisés pour cette réaction : **SrO**, préparé par décomposition de SrO_2 (Sigma-Aldrich, pureté>99%) à 1000°C. Il présente la particularité de réagir assez rapidement avec le dioxyde de carbone ou l'humidité présents dans l'air ambiant, formant par exemple $\text{Sr}(\text{CO}_3)$ ou encore $\text{Sr}(\text{OH})_2$. La sensibilité de ce précurseur va donc impliquer la préparation du composé en boîte à gants, sous atmosphère contrôlée. Le sulfate de strontium **Sr(SO₄)** (Alfa Aesar, pureté>99%) et l'oxyde **Fe₂O₃** (Sigma-Aldrich, pureté>99%), sont tous deux conservés dans un four sous 100°C afin de prévenir toute hydratation. Les précurseurs sont ensuite pesés avec précision ($\pm 0.3\text{mg}$), puis broyés dans un mortier en agate en boîte à gants. La poudre est ensuite compactée sous forme de barreau à l'aide d'une presse uni-axiale installée dans la boîte à gants. Ces derniers sont introduits dans un doigt en alumine, lui-même inséré dans un tube en quartz, qui sera scellé sous vide primaire (10^{-3}mbar). Les tubes sont soumis à un traitement thermique au sein d'un four à moufles. Ce traitement consiste en une montée en température à 1100°C en 6h ($\text{Sr}(\text{SO}_4)$ possède une température de décomposition de $T=1196^\circ\text{C}$), d'un palier de 24h, puis d'une descente de la même durée. Après ce cycle thermique, les échantillons synthétisés sont conservés en boîte à gants, pour éviter toute réactivité potentielle de nos composés. Nous avons donc obtenu par cette méthode, le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ sous sa forme céramique. Pour des teneurs supérieures en sulfates, le sulfate de strontium $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ apparaît toujours en phase secondaire.

En réalité, les premières synthèses ont été réalisées à l'air et des températures inférieures à 1196°C afin d'éviter le départ de SO_2 . Celles-ci n'ont pas permis d'obtenir autre chose que SrFeO_3 et $\text{Sr}(\text{SO}_4)$, quelques soient les cycles thermiques. Il semblerait donc qu'il soit nécessaire de travailler en atmosphère confinée ni oxydante, ni réductrice, certainement afin de contrôler le taux d'oxygène, et respecter la trivalence de l'ion fer. Il faut noter que notre composé est de couleur rouge-orange, ce qui peut indiquer, dans le cas de ce type de composé, la présence de fer trivalent.

b) Synthèse de monocristaux

Les précurseurs utilisés sont les mêmes que ceux impliqués pour la synthèse céramique et nécessitent donc la mise en œuvre de la même procédure : boîte à gants et tubes scellés. Cependant,

la poudre issue du mélange des précurseurs n'est cette fois pas compactée sous forme de barreaux mais peu tassée dans le doigt en alumine, de sorte à augmenter la surface de contact entre cette dernière et l'alumine rugueuse qui favorise le processus de germination hétérogène.

Le cycle thermique appliqué pour l'obtention de monocristaux a été déterminé de manière empirique. Il s'agit d'une montée en 6h à 1200°C (soit la température de décomposition de $\text{Sr}(\text{SO}_4)$), suivi d'un palier et d'un refroidissement de 48h chacun. Nous obtenons ainsi des monocristaux de taille relativement faible ($<150\mu\text{m}$), sous forme de plaquettes fragiles. Leurs tailles sont suffisantes pour effectuer des caractérisations structurales par diffraction X sur monocristal sur un diffractomètre 4-cercles mais vraiment insuffisantes pour réaliser des caractérisations de propriétés physiques (tel que le transport électronique). Nous avons alors essayé d'obtenir des cristaux de taille plus grande. Nous avons alors été confrontés à une compétition entre les processus de germination et de croissance. Malgré toutes nos tentatives (variation de la masse de l'échantillon, du cycle thermique (température et temps), de l'atmosphère), nous obtenons une profusion de germes qui bloquent la croissance de nos cristaux. Ces cristaux de couleur orange (figure 1) sont également conservés sous atmosphère protectrice.

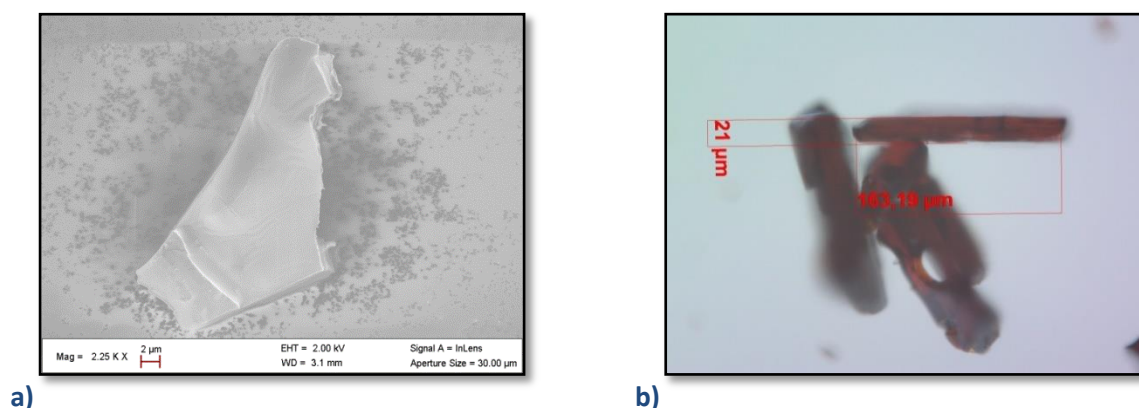


Figure 1 : a) Image d'un cristallite du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) et b) Image obtenue en microscopie optique présentant plusieurs monocristaux.

c) Synthèse et densification du matériau par Spark Plasma Sintering (SPS)

Des composés sulfatés pour les batteries (comme par exemple $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ou $\text{Li}_2(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)^{4,5}$) ont été synthétisés et densifiés par SPS (Spark Plasma Sintering) au laboratoire de réactivité et de chimie du solide d'Amiens. Nous avons également eu recours à cette technologie SPS qui offre l'avantage d'obtenir un matériau très densifié (appréciable pour mesurer les propriétés physiques) et cela très rapidement.

Cette méthode consiste en un pressage à chaud conventionnel, associé à une série d'impulsions électriques de forte intensité. Nous nous sommes rendus compte que la synthèse et le frittage de $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ étaient possibles simultanément. Après avoir pesé et broyé de manière uniforme les précurseurs (SrO , $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ et Fe_2O_3) dans une atmosphère contrôlée, la poudre est introduite dans un moule de diamètre $\Phi=10\text{mm}$. Un premier vide primaire est réalisé, afin de prévenir tout phénomène d'hydratation ou de carbonatation. La durée de synthèse est sensiblement réduite par rapport aux cycles thermiques conventionnels vus précédemment. Ce processus se déroule sous 5kN et sous une atmosphère d'argon (afin de prévenir toute réaction avec l'atmosphère) de 50MPa. On obtient ainsi une pastille densifiée (99%) de diamètre $\Phi=10\text{mm}$. Le cycle thermique appliqué est donné en figure 2a.

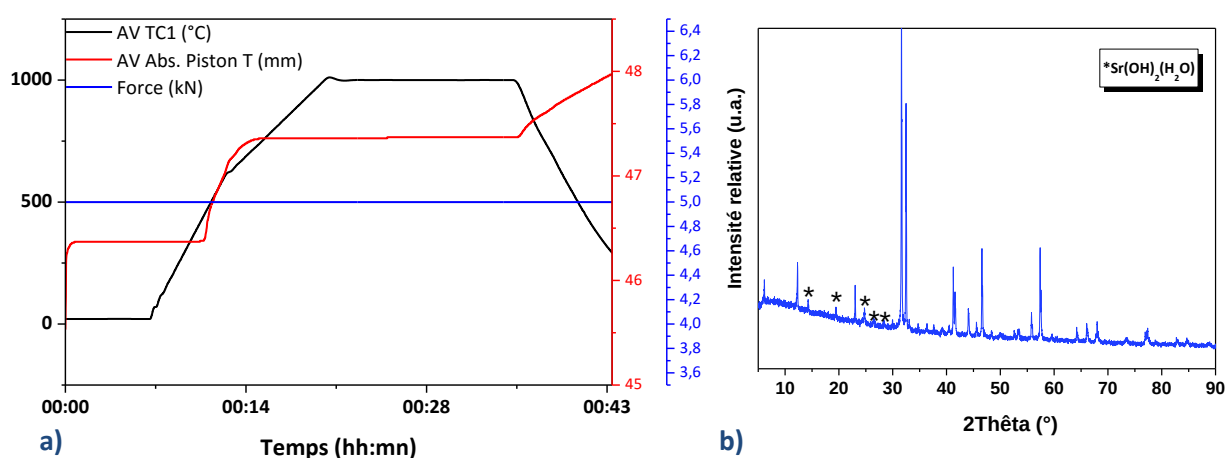


Figure 2 : a) Courbe de retrait (courbe rouge), cycle de température (courbe noire) et de pressage (courbe bleue) effectués au SPS pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$. b) Diagramme de diffraction de rayons X sur poudres ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) enregistré à température ambiante du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ synthétisé par SPS présentant un phénomène de réactivité mis en évidence par l'apparition en quelques minutes d'une phase secondaire $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$.

Cependant, un phénomène de réactivité des pastilles préparées par cette méthode se produit quasiment instantanément et l'apparition d'une phase secondaire $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ est alors constatée. Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudres est donné en figure 2b. Ce phénomène nous a conduit à déterminer les propriétés de transport sur les barreaux parallélépipédiques de céramique polycristalline (voir Section 1.a) p.38), afin d'éviter tout effet non-désiré lié à la présence de cette phase secondaire.

Cette réactivité se produit en surface de notre échantillon. En effet, des taches blanches apparaissent sur les bords de notre pastille. Après ponçage, la surface redevient homogène, puis est rapidement impactée par le même phénomène. Ce phénomène s'explique par une taille des grains plus faible (inhérent à la synthèse SPS), entraînant une augmentation de la surface spécifique, et donc une plus grande réactivité de notre pastille. Ceci a notamment déjà été observé pour des sulfurés (ZnS) préparés par SPS⁶.

Finalement, ce procédé d'élaboration a été abandonné compte-tenu de la possibilité de réaliser des barreaux céramiques frittés et monophasés en synthèse conventionnelle. Ces derniers étant plus stables dans le temps.

2. Etudes physico-chimiques

a) Reconnaissance de phase et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La diffraction des rayons X sur poudres effectuée sur la céramique polycristalline démontre de l'absence d'impuretés au sein de notre échantillon et de la bonne cristallinité de notre composé (figure 3a). Par ailleurs, le logiciel de reconnaissance de phase Highscore identifie notre composé comme pouvant être le troisième terme de la famille de Ruddlesden et Popper $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$. Nous débutons donc notre affinement "Pattern Matching" avec le groupe d'espace de la RP3 : $I4/mmm$ et les paramètres de maille, $a=3.8 \text{ \AA}$ et $c=28 \text{ \AA}$.

A la différence de la structure RP1 sulfatée : $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_y(\text{SO}_4)_{0.1}^7$ (figure 3b) aucune distorsion orthorhombique n'a été mise en évidence lors de cette étude préliminaire. En effet, une attention particulière a été portée sur le pic (110) qui ne montre aucun dédoublement caractéristique d'une quelconque distorsion. Ces analyses, réalisées sur un diffractomètre D8 (Bruker) équipé d'un monochromateur, permettent donc d'exclure ce phénomène de réduction de symétrie dans notre cas.

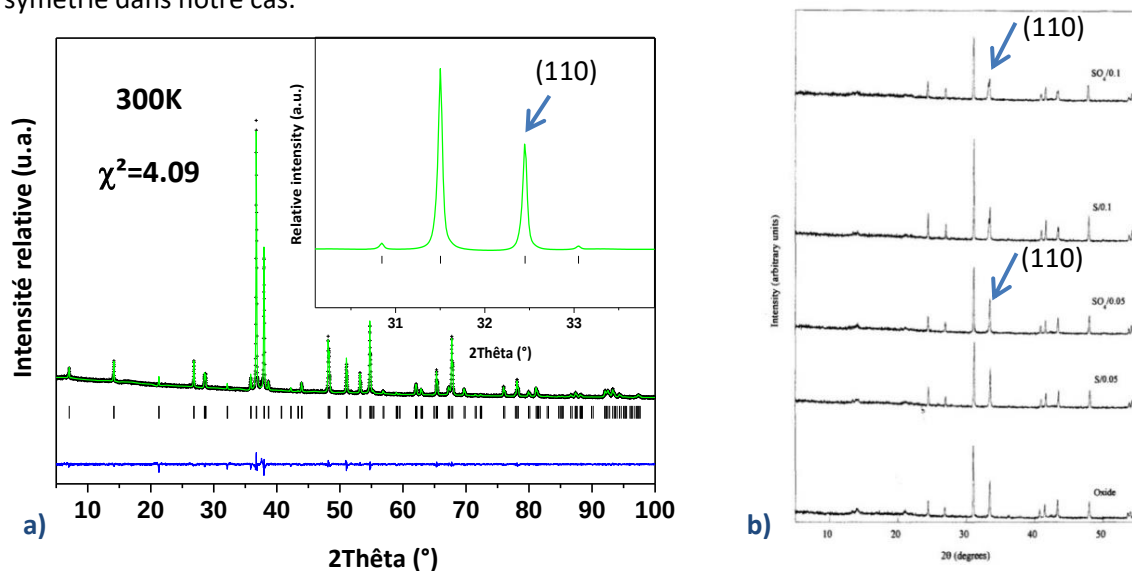


Figure 3 : a) Diagramme de diffraction de rayons X sur poudres ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) enregistré à température ambiante du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $I4/mmm$). Encart : Zoom sur le pic (110) ne présentant pas de dédoublement lié à une distorsion orthorhombique (flèche). b) Distorsion orthorhombique (flèches) en fonction du taux de sulfate dans le composé $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_y(\text{SO}_4)_x^7$.

Après avoir déterminé le bruit de fond, nous avons choisi, compte tenu de la forme des pics de diffraction, d'adopter la fonction Pseudo-Voigt pour la modélisation du profil des réflexions. L'affinement converge rapidement vers des valeurs de $a=3.904$ (1) Å et $c=29.14$ (1) Å, avec un facteur d'accord $\chi^2=4.09$. Notons que le paramètre c est sensiblement plus grand que dans le terme $n=3$ $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, ce qui semble confirmer que la séquence d'empilement est modifiée par rapport à cette RP3, et témoigne donc de l'influence des groupements sulfates. Cette insertion sera mise en évidence par des analyses en spectroscopie infrarouge (voir Section 2.b) p.43) et EDS.

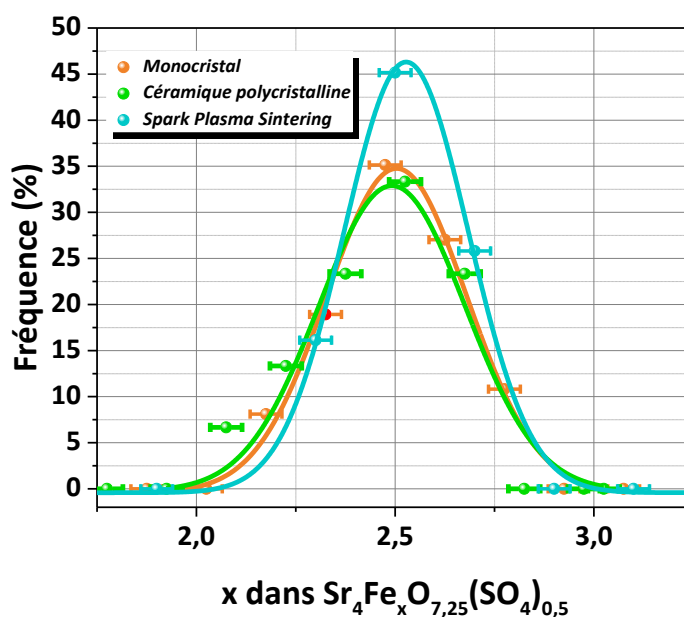


Figure 4 : Statistique effectuée par analyse EDS sur une cinquantaine de cristallites de la teneur en fer dans le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_x\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$.

Des analyses par spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS) réalisées sur M.E.T. (Microscope Electronique en Transmission) et effectuées sur un grand nombre de cristaux (>50) (monocristaux) et de cristallites (céramique polycristalline et "SPS") ont confirmé le rapport cationique $\text{Sr}/\text{Fe} \approx 1.8$ ainsi que la présence de soufre dans les trois types de composés. Cependant, la quantification de ce dernier est problématique, et demeure sous-estimée. Ceci s'explique par le fait que la spectroscopie EDS est moins sensible à un élément léger (comme le soufre ($Z=16$)). Une dispersion des valeurs est observée sur le ratio Sr/Fe avec un écart type de presque 0.2. Une légère inhomogénéité quant à la teneur en fer et en soufre est donc tout de même à considérer dans nos échantillons. Le résultat de ces analyses est donné en figure 4.

La masse volumique de notre matériau a pu être déterminée par des mesures de pycnométrie, réalisées sur un pycnomètre à gaz. La mesure du volume, reliée à la masse pesée, nous amène à une valeur de masse volumique de 4.74 g.cm^{-3} , valeur plutôt cohérente avec la théorie. En effet, le calcul : $\rho = \frac{2 \cdot M}{N_a \cdot V}$ (avec N_a la constante d'Avogadro et V le volume de la maille) à partir de la

masse molaire M de notre composé (pour une stoechiométrie en oxygène fixée), en supposant deux motifs par maille nous donne une valeur de 4.9376 g.cm^{-3} , ce qui correspond à un écart relatif de 4%. Cette mesure représente un intérêt du fait qu'elle peut être introduite dans des logiciels de calcul de structure cristalline utilisant la méthode des recuits simulés (tel qu'Endeavour ou Expo).

b) Spectroscopies infrarouge et Mössbauer

La spectroscopie Infrarouge est un bon moyen de confirmer la présence de groupements (SO_4^{2-}) au sein de notre composé. Le spectre IR présenté figure 5a a été enregistré entre 400 et 1600 cm^{-1} dans les conditions ambiantes. Comme indiqué dans le chapitre I, les pics situés à 690, 990 et 1123 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements sulfates et confirment donc leur présence dans notre composé. En accord avec l'étude menée par Peak⁸ (Chapitre I p.15), l'éclatement de la ν_3 en trois parties et sa position nous permet d'écarter immédiatement le cas d'un sulfate au comportement d'ion libre. La levée de dégénérescence de ce pic nous oriente sur une configuration bidentée des tétraèdres (SO_4^{2-}).

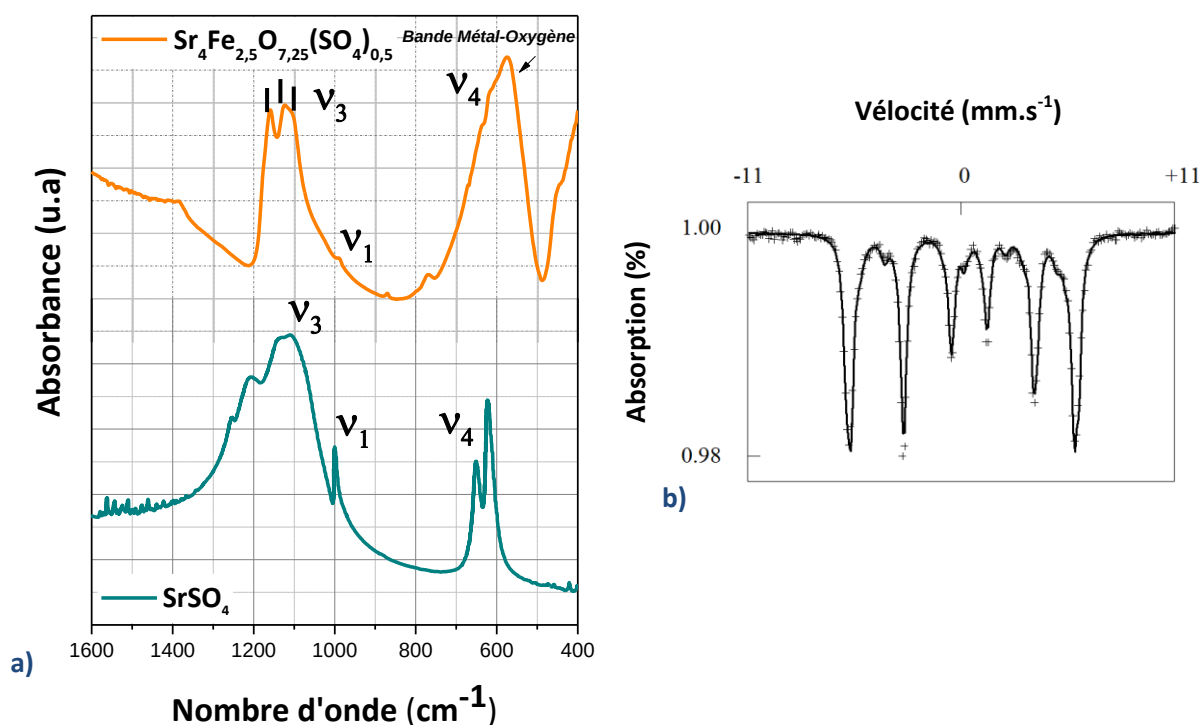


Figure 5 : a) Spectre infrarouge de $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ enregistrés dans les mêmes conditions de pression et de température ambiantes et b) Spectre Mössbauer ajusté du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$, enregistré dans des conditions de pression et de température ambiantes.

De plus, l'allure non-symétrique de la base de ce pic indique également une distribution d'environnements différents autour de ces sulfates. Le pic ν_1 de très faible intensité nous indique lui que les groupements tétraédriques (SO_4^{2-}) ne sont pas réguliers.

Dans notre cas, la ν_4 est «masquée» par un pic d'absorption à 577 cm^{-1} qui, en accord avec Augustin⁹, est dû aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons métal-oxygène (Sr-O/Fe-O), il est difficile d'en tirer une réelle information. Une comparaison avec le spectre de $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ nous permet de corroborer rapidement et visuellement nos précédentes conclusions. En effet, dans notre composé, ν_1 est quasiment absente comparée à $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ où les (SO_4^{2-}) sont réguliers.

La spectroscopie Mössbauer est une technique idéale pour déterminer la valence et l'environnement du fer. Les analyses ont également été effectuées dans les conditions atmosphériques, à température ambiante. Le spectre présenté figure 5b a été ajusté à l'aide du logiciel Mosfit. Le composé est dans un état magnétiquement ordonné à 300K. L'analyse de ce spectre et de ses contributions magnétiques seront explicitées dans la partie Propriétés Physiques (p.64). Les déplacements isomériques des différentes contributions ($0.16 < \delta < 0.32$) confirment la présence de fer uniquement trivalent au sein de notre composé.

c) Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée de la température ambiante à 1500K sous une atmosphère réductrice Ar/H_2 (10%) afin d'étudier la décomposition du composé. On constate une perte de masse totale de 14.2% s'effectuant en deux paliers.

Une première perte de masse de 5.2% se produisant entre 700K et 900K et une deuxième perte de 9.0% se produisant de 900K à 1400K. Afin de pouvoir attribuer ces pertes de masse, cette analyse a été couplée à une étude en spectroscopie infrarouge reprenant les mêmes conditions d'atmosphère et d'élévation de température (figure 6a).

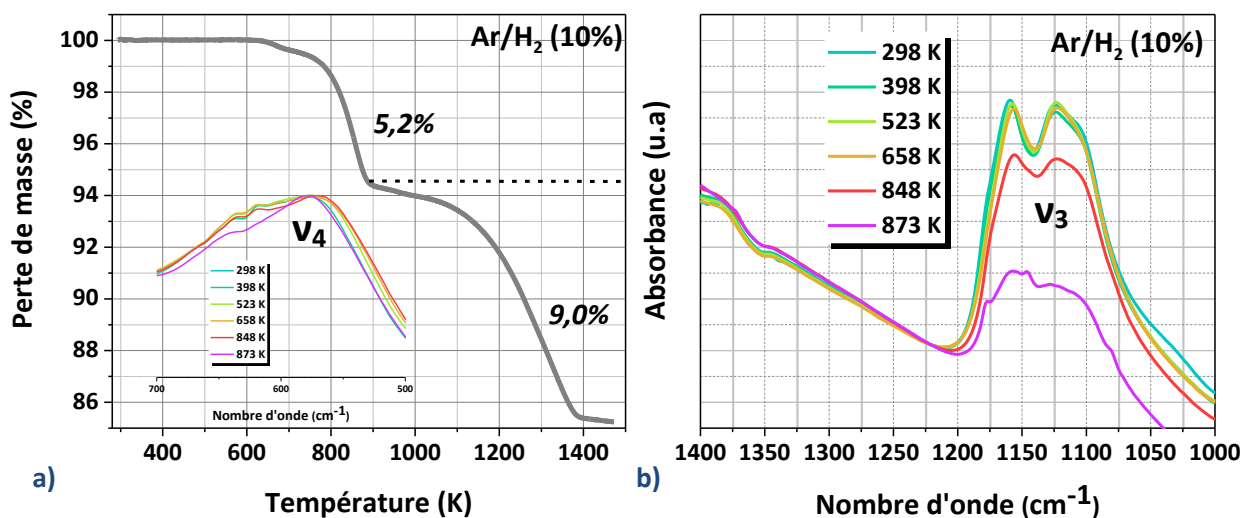


Figure 6 : a) Courbe d'analyse thermogravimétrique du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ réalisée sous flux Ar/H_2 (10%). Encart : Evolution de la bande d'absorption infrarouge ν_4 en fonction de la température (enregistrée dans les mêmes conditions que l'ATG) b) Evolution de la bande d'absorption infrarouge ν_3 en fonction de la température (enregistrée dans les mêmes conditions que l'ATG).

On constate que les spectres infrarouge restent inchangés de 300K à 700K. Pour des températures plus élevées, l'intensité du pic ν_3 , caractéristique des sulfates, présenté en encart figure 6b diminue drastiquement tandis que le pic de vibrations d'élongation des liaisons métal-oxygène (Sr-O ou Fe-O) lui ne diminue pas (encart de la figure 6a), montrant ainsi que la première perte de masse est à imputer aux (SO_4^{2-}) . Les résultats obtenus par diffraction des rayons X après l'analyse thermogravimétrique indiquent la présence de sulfure de strontium (SrS) résiduel. La première perte de masse est donc un départ des oxygènes appartenant aux groupements sulfates. Le calcul de la teneur en sulfate a été effectué en prenant en comptes les résultats de l'analyse Mössbauer qui stipule que le fer est à l'état trivalent. La formule générale considérée pour le calcul est : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{7,75-x}(\text{SO}_4)_x$. La perte de masse des oxygènes des groupements sulfates représente 5,2%, nous pouvons donc poser :

$$\frac{x \cdot (4 \cdot 15.99)}{(4 \cdot 87.62 + 2.5 \cdot 55.845 + (7.75 - x) \cdot 15.99 + 32.06x + 15.99x \cdot 4)} = 0.052$$

Ce qui donne $x(\text{SO}_4) = 0.54 \approx 0.5$.

La seconde perte de masse est due aux départs des atomes d'oxygène du composé. Après décomposition, le diagramme (figure 7) indique la présence de fer métallique, de SrS et de SrO, qui s'hydrate rapidement lors de l'acquisition du diagramme pour donner $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$.

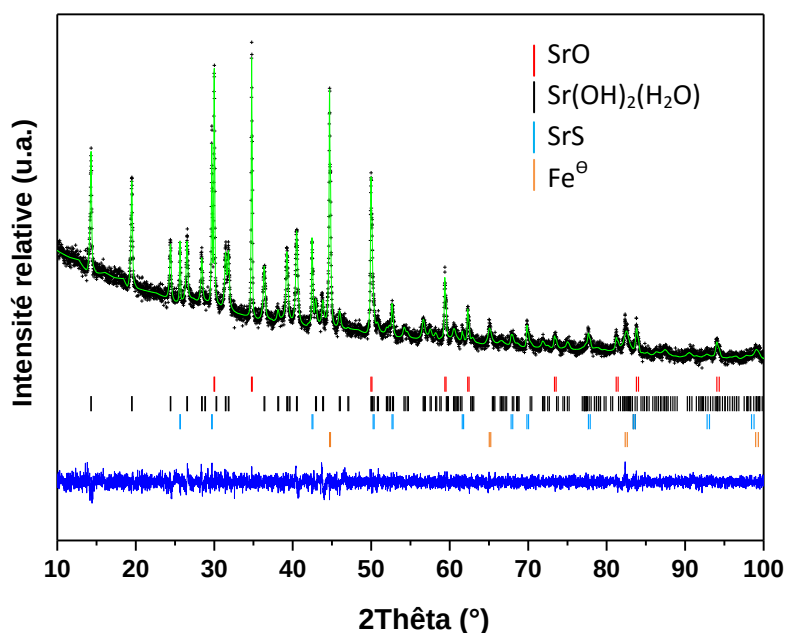


Figure 7 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudres ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) enregistré à température ambiante du composé après une analyse thermogravimétrique jusque 1400K. (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). Les lignes de traits verticaux représentent les positions des réflexions permises par les groupes d'espace des différentes phases (SrO : $Fm-3m$ / $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$: $Pmc2_1$ / SrS : $Fm-3m$ / Fe^0 : $Im-3m$).

La quantification de ces différentes phases est compliquée, à cause notamment du recouvrement de certains pics communs à plusieurs phases, ainsi qu'à l'hydratation de l'oxyde de strontium SrO en $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$. Nous ne pouvons pas confirmer la stœchiométrie en oxygène du composé. Cette quantification a été réalisée indirectement par spectroscopie Mössbauer et par diffraction de neutrons. Elle conduit à la stœchiométrie $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$.

3. Détermination de la structure atomique

Au début de ce travail, nous avons essayé de traiter les données de diffraction sur poudres (rayons X et neutrons) par des logiciels de détermination structurale, tels qu'Endeavour ou Expo. Ces programmes basés sur la méthode des recuits simulés¹⁰ n'ont malheureusement pas conduit à des résultats probants et ont donc été abandonnés.

a) Diffraction des rayons X sur céramique polycristalline

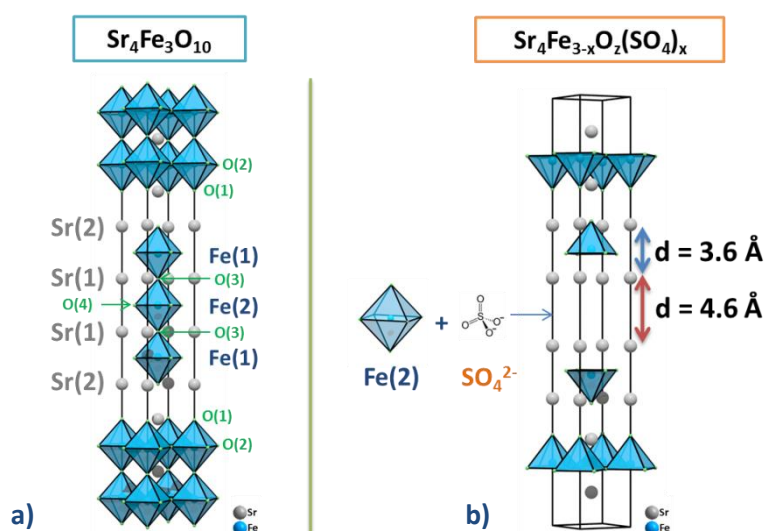


Figure 8 : a) Structure atomique de la RP3 $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ et b) Modèle structural présentant les distances interplanaires Sr-Sr de couche de type perovskite et de la couche centrale du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{3-x}\text{O}_z(\text{SO}_4)_x$.

Suite au premier affinement par Pattern Matching, un affinement Rietveld a été entrepris en conservant les profils des pics et les paramètres de maille. Le modèle structural de départ a été choisi par analogie avec le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3$ (voir Chapitre I-p.18). Sa structure dérive du troisième terme de la famille de Ruddlesden et Popper $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, par remplacement de la couche centrale d'octaèdres FeO_6 par des groupements (CO_3^{2-}) . Dans notre cas, il s'agirait de substituer 50% des octaèdres de Fe(2) de $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ par des groupements sulfates, les atomes de soufre et de fer occupant statistiquement le même site cristallographique (ici la position $(0,0,0)$ ou $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ du fait du réseau I) (figure 8) Les atomes de strontium, fer, oxygène, et soufre ont donc été placés en

respectant ce modèle. L'affinement converge vers des positions cohérentes, excepté pour les atomes d'oxygène dans la couche mixte fer/sulfate qui ne peuvent être réellement localisés. D'autre part, les facteurs thermiques isotropes des atomes S/Fe du même site sont très grands ($B_{\text{ISO}}(\text{Fe}(2)/\text{S})=2.08786(4) \text{ \AA}^2$) ainsi que ceux des atomes d'oxygène qui leur sont liés ($B_{\text{ISO}}(\text{O}(3))=2.9101(1) \text{ \AA}^2$ et $B_{\text{ISO}}(\text{O}(4))=2.6007(3) \text{ \AA}^2$) et nous posent problème dans leur positionnement. A l'issue de l'affinement, les facteurs d'accord sont les suivants : ($R_{\text{Bragg}}=7.12\%$, $R_{\text{wp}}=4.87\%$ et $\chi^2=4.24$). Le diagramme est donné figure 9.

Cependant, nous sommes certains de la présence des sulfates au sein de notre composé (du fait de nos précédentes analyses) et d'autre part nous sommes sûrs que cette substitution intervient dans la couche centrale étant donné les jeux de distances Sr-Sr. En effet, parallèlement à l'axe c, dans le bloc perovskite, la couche centrale présente une distance $d(\text{Sr}(1)\text{-Sr}(1))$ de $4.6 \text{ \AA}$, bien trop grande pour être une distance de perovskite tandis que les couches extérieures en bordure de la couche SrO eux présentent une distance de perovskite déficitaire en oxygène $d(\text{Sr}(1)\text{-Sr}(2))$ de $3.6 \text{ \AA}$ (figure 8b).

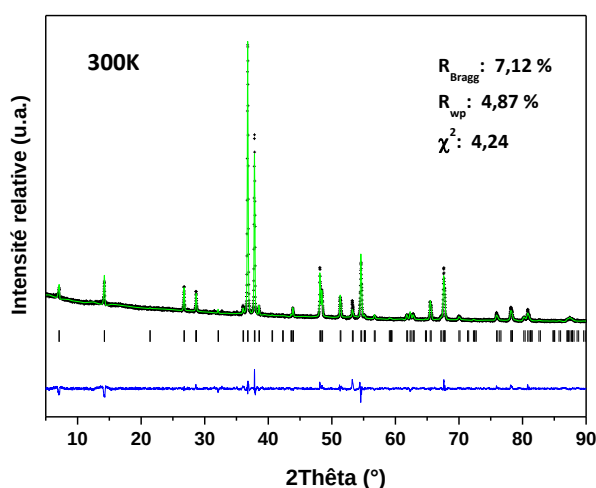


Figure 9 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudres ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) enregistré à température ambiante du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $I4/mmm$).

b) Diffraction des rayons X sur monocristal et précession des électrons en mode tomographie (PEDT) sur céramique polycristalline

Nous avons donc choisi de mener une étude structurale plus poussée par diffraction de rayons X sur monocristal ainsi que parallèlement par précession des électrons en mode tomographie réalisée sur l'échantillon céramique (voir Section 1.a) p.38). Ces deux techniques exploitent un rayonnement et une longueur d'onde radicalement différents mais reposent sur le même principe expérimental. En effet, l'acquisition consiste dans les deux cas de figures en une collecte séquentielle d'une série de clichés de diffraction d'un cristal non-aligné, et ce dans une gamme angulaire donnée

(principe du cristal tournant). L'extraction des données s'effectue de manière similaire. Un logiciel va identifier les réflexions sur la totalité des clichés collectés, en se basant sur les différences d'intensité par rapport à une valeur seuil. Après traitement des données, cette méthode va permettre de reconstruire la quasi-totalité du réseau réciproque dans un espace tridimensionnel. Dans le cas de la diffraction des électrons, les affinements ont été réalisés en mode dynamique (voir Annexes p.11). Si le principe d'acquisition reste le même, ces deux techniques possèdent des caractéristiques qui leur sont propres et utiles dans notre cas. D'un point de vue expérimental, alors que la diffraction des rayons X sur monocristal nécessite l'utilisation d'un cristal d'une taille minimum de $5\mu\text{m}$ (liée à la plus faible interaction rayons X-matière), la PEDT permet l'étude de céramique polycristalline. Notons que l'aspect plus énergétique du faisceau d'électrons comparé au rayonnement X peut entraîner une instabilité du composé lors d'une acquisition de clichés de diffraction. Mais la collecte en PEDT s'effectue en seulement 1h, et il n'a pas été observé d'effets délétères liés à une détérioration de notre matériau sous le faisceau d'électrons. Les conditions d'enregistrements des données issues de la diffraction des rayons X sur monocristal et de précession des électrons en mode tomographie sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Conditions d'enregistrement en a) diffraction des rayons X sur monocristal et b) en précession des électrons en mode tomographie pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$.

a)	$\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$
Diffractomètre	Bruker-Nonius Kappa Apex2 source Mo Microfocus Incotec
Température	298 K
λ (Mo K_α moyen)	0,71073 Å
Distance (cristal-détecteur)	35 mm
Mode d'enregistrement	Balayage ω
Temps et scan angulaire	730 s/image, 0,5°/image
Domaine angulaire (min ;max)	5,288 < 2θ < 37,76
Indices limitants	-5 ≤ h ≤ 6 -6 ≤ k ≤ 3 -16 ≤ l ≤ 47
Réflexions mesurées	1748
Réflexions avec $I > 3\sigma$	392
Réflexions indépendantes avec $I > 3\sigma$	365
R_{int} (av corr abs/ap corr abs)	5,58/5,63
Correction d'absorption	Sadabs : méthode empirique basée sur les réflexions redondantes
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Gaussienne, Isotrope ($g = 0,004796$)

b)	$\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$
Microscope	JEOL 2010
Température	298 K
λ	0,02510 Å
Tension d'accélération	200kV
Temps et scan angulaire	0.4s/image, 1.08°/image
Domaine angulaire (min ;max)	-50° < 2θ < 50°
Indices limitants	-5 ≤ h ≤ 5 -5 ≤ k ≤ 5 -43 ≤ l ≤ 43
Réflexions mesurées	7978
Réflexions avec $I > 3\sigma$	3155
Réflexions indépendantes avec $I > 3\sigma$	2128

Une première constatation de l'étude de la diffraction des rayons X sur monocristal et de la précession des électrons en mode tomographie sur céramique polycristalline est l'accord entre ces deux techniques. Les réseaux réciproques sont identiques et ne montrent aucune tache de diffraction ou condition supplémentaire par rapport au groupe d'espace $I4/mmm$. Les intensités des taches sont également en accord avec ce groupe d'espace et aucune indication d'abaissement de symétrie (vers $Cmca$ par exemple) n'a été là encore détectée.

On note également dans les deux cas, l'inexistence de phénomène de diffusion, quelques soient les plans considérés (figure 10), ce qui semble indiquer que la séquence d'empilement est régulière et qu'il n'y a pas de phénomène de désordre à moyenne distance.

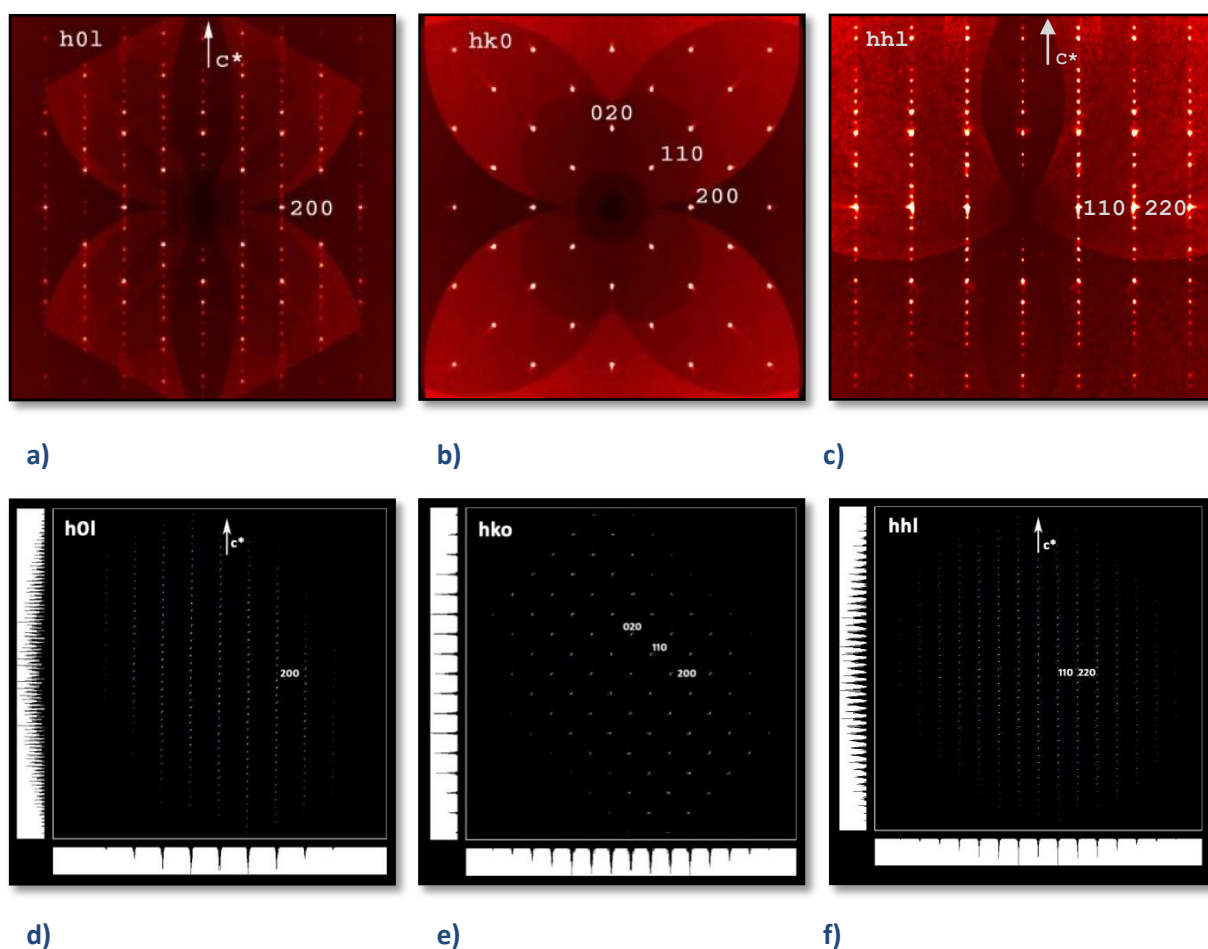


Figure 10 : Clichés de diffraction de rayons X sur monocristal du composé $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$ orientés selon a) [010], b) [001] et c) [110] et clichés de précession des électrons en mode tomographie du composé $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$ orientés selon d) [010], e) [001] et f) [110].

Nous avons débuté les affinements avec le modèle établi précédemment, et nous avons dû constater que ce dernier n'était pas pleinement satisfaisant. Les problèmes rencontrés se situant au niveau de la couche mixte centrale $Fe(2)/SO_4^{2-}$. Afin de mieux cerner cette couche, nous avons réalisé une transformée de Fourier différence ($F_{obs} - F_{calc}$), avec pour phase cristalline (pour la F_{calc} requise), le

modèle structural à l'exception de tous les atomes de la couche centrale (Fe(2), S, O(3), O(4)) (figure 11a). La carte de potentiel électrostatique obtenue est donnée en figure 11, pour la diffraction des rayons X sur monocristal, mais également pour la précession des électrons en mode tomographie.

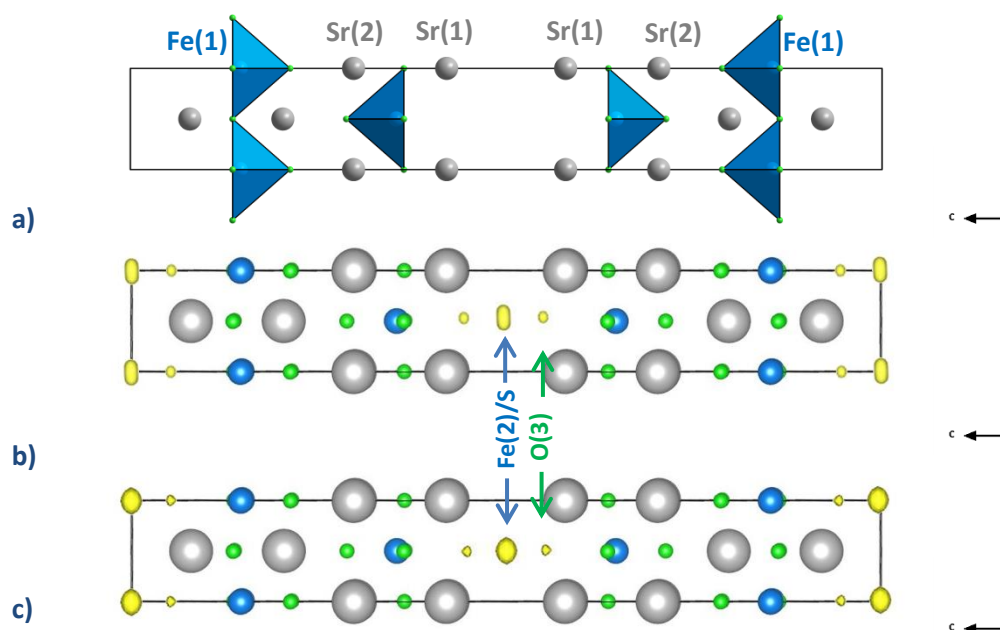


Figure 11: a) Structure atomique utilisée pour réaliser la F_{calc} et cartes de potentiel électrostatique obtenues par transformée de Fourier différence ($F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$) issues des affinements b) en diffraction des rayons x sur monocristal et c) de la précession des électrons en mode tomographie.

Pour les deux techniques, on distingue nettement deux résidus électroniques, l'un fort en (0,0,0) attribué au Fe(2) et au soufre, et l'autre plus faible attribué à l'oxygène, en (0,0,z) ($z=0.057$ et 0.065 respectivement pour la diffraction des rayons sur monocristal et PEDT). Dans le plan de base, les résidus électroniques attendus pour les oxygènes équatoriaux O(4) sont quasiment invisibles et certainement moins localisés. Les calculs ont donc été poursuivis sans ces oxygènes équatoriaux avec les nouvelles positions nommées Fe(2), S et O(3). Là encore, après affinement de leur taux d'occupation, on constate que les facteurs de déplacements thermiques isotropes sont très élevés. A ce stade, il est intéressant de réaliser de nouveaux affinements en considérant les facteurs de déplacements thermiques anisotropes. Cela pourrait indiquer un éventuel splitting des atomes, notamment d'oxygène, en plusieurs positions autour d'une position d'équilibre. Pour tester cela, nous nous sommes tournés vers une technique plus sensible aux atomes d'oxygène, la diffraction de neutrons.

c) Diffraction de neutrons sur céramique polycristalline

Les données ont été collectées à 500K de sorte que le composé soit dans l'état paramagnétique afin de s'affranchir des réflexions magnétiques. Le précédent modèle a été

complété en ajoutant les atomes d'oxygène équatoriaux O(4) de l'octaèdre de fer en proportion de départ adéquate avec le taux de Fe(2) et de S. Tous les paramètres (positions atomiques, taux d'occupation, facteurs thermiques isotropes) ont de nouveau été affinés et convergent vers les mêmes résultats que ceux obtenus précédemment. Les facteurs thermiques isotropes des atomes Fe(2), S, O(3) et O(4) sont également anormalement élevés ($B_{\text{iso}}(\text{Fe}(2)/\text{S})=2.04692(7) \text{ \AA}^2$, $B_{\text{iso}}(\text{O}(3)) = 3.472(1) \text{ \AA}^2$ et $B_{\text{iso}}(\text{O}(4))= 3.677(1) \text{ \AA}^2$).

A ce stade, une dernière transformée de Fourier différence est effectuée avec comme phase cristalline la totalité de notre modèle structural (F_{calc}). On peut constater qu'il reste une couronne de densité électronique résiduelle autour de la position Fe(2)/S (figure 12a). Nous avons donc déplacé le soufre de la position (0,0,0) en (ultérieurement affiné) (0.101(3),0.101(3),0) en accord avec la forme de la couronne. Les calculs ont été poursuivis en introduisant cette fois-ci des facteurs thermiques anisotropes pour toutes les positions atomiques. Le facteur thermique de l'oxygène apical O(3) présente une ellipsoïde prolata qui indique probablement un éclatement de la position selon l'axe c , soit en deux soit en une distribution de plusieurs positions sur c . (Figure 12b)

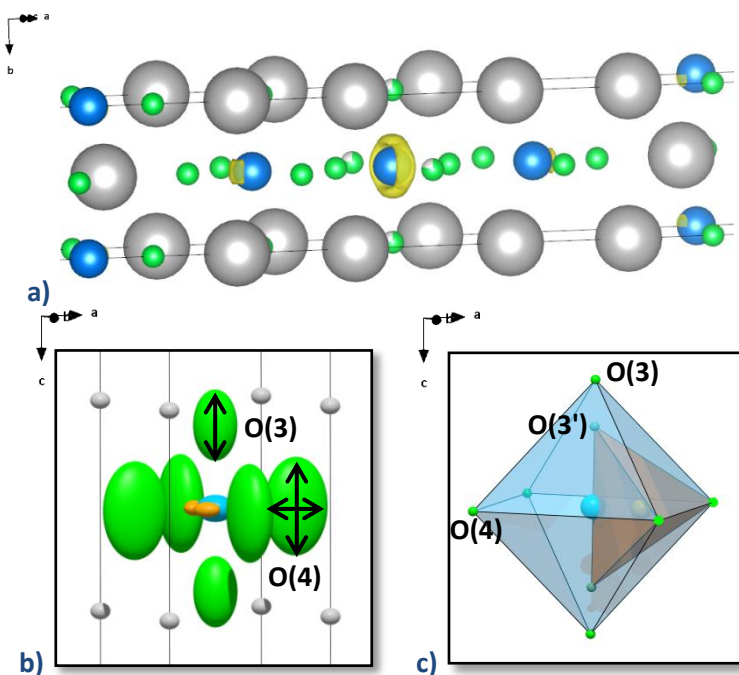


Figure 12 : a) Carte de potentiel électrostatique obtenue par transformée de Fourier différence ($F_{\text{obs}}-F_{\text{calc}}$) issues des affinements en diffraction de neutrons. b) Ellipsoïdes des facteurs thermiques des atomes O(3) et O(4). c) Représentation schématique de l'octaèdre de fer et du tétraèdre de sulfate au sein de la couche centrale.

C'est le cas également pour le facteur thermique de l'oxygène O(4) mais avec une composante de l'ellipsoïde prolata sur a plus élevée qui indique un potentiel déplacement de la position des atomes sur c mais également aussi sur a . Les atomes de fer présentent eux une ellipsoïde oblate indiquant un déplacement de ces atomes dans le plan de base (ab). C'est le cas également des atomes de soufre. Nous avons testé notre modèle en éclatant la position O(3) en O(3)

(0,0,0.64) et O(3') (0,0,0.047). Cela a abouti à de meilleurs facteurs d'accord et plus de cohérence au niveau des distances S-O(3') et Fe(2)-O(3). En revanche, toute tentative d'éclater la position O(4) a été infructueuse. L'absence de mise en ordre dans la couche mixte Fe/(SO₄²⁻) conjuguée à l'utilisation de la symétrie *I4/mmm* nous oblige à réaliser les calculs avec une structure que nous savons moyenne. En réalité, la position donnée pour O(4) est une position d'équilibre. Avec ce modèle, le tétraèdre de sulfates "s'inscrit" dans l'octaèdre de fer avec des distances apicales inférieures (figure 12c). Les oxygènes équatoriaux O(4) sont quant eux communs aux deux polyèdres. Mais il est très probable que les distances du tétraèdre soient en réalité légèrement plus courtes que les distances de l'octaèdre. Les paramètres, positions, facteurs thermiques et les distances obtenues à l'issue de l'affinement figurent dans les tableaux 2, 3 et 4, tandis que le diagramme est donné figure 13.

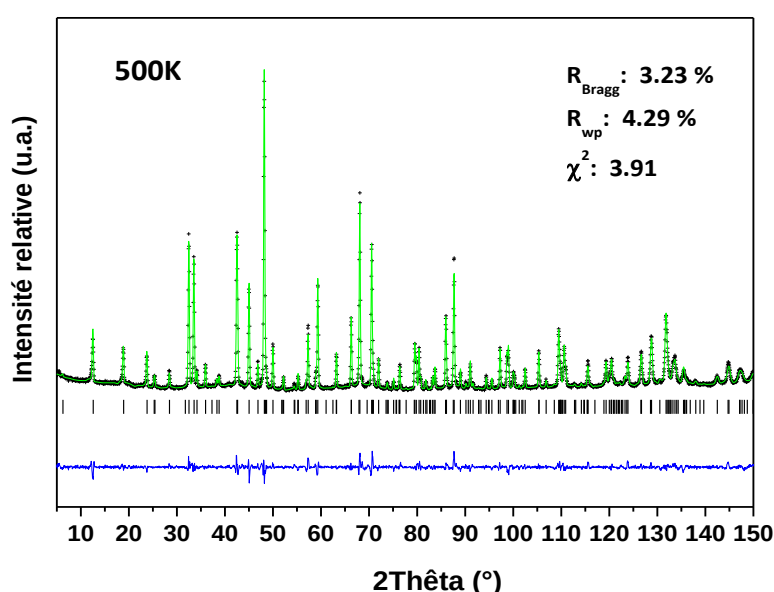


Figure 13: Diagramme de diffraction de neutrons sur poudres ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$) enregistré à 500K du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue, la ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace *I4/mmm*).

Tableau 2: Paramètres structuraux du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ issus de l'affinement de données de diffraction de neutrons à 500K. (*n* représente l'occupation du site).

Atome	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>n</i>
Sr(1)	4e	0.0	0.0	0.5776(9)	1
Sr(2)	4e	0.0	0.0	0.7019(7)	1
Fe(1)	4e	0.0	0.0	0.14557(6)	1
Fe(2)	2a	0.0	0.0	0.0	0.5
O(1)	4e	0.0	0.0	0.21256(8)	1
O(2)	8g	0.0	0.5	0.13582(7)	1
O(3)	4e	0.0	0.0	0.06418(5)	0.5
O(3')	4e	0.0	0.0	0.04703(5)	0.5
O(4)	4c	0.5	0.0	0.0	0.625
S(1)	8h	0.101(3)	0.101(3)	0.0	0.125

$$R_{\text{Bragg}} = 3.23\% \quad R_{\text{wp}} = 4.29\% \quad \chi^2 = 3.91$$

$$SG : I4/mmm ; a = 3.90452(5) \text{ \AA} ; c = 29.1405(5) \text{ \AA}$$

Tableau 3 : Facteurs thermiques du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ issus des données de diffractions de neutrons à 500K.

Atome	$U_{11}(\text{\AA}^2)$	$U_{22}(\text{\AA}^2)$	$U_{33}(\text{\AA}^2)$	$U_{eq}(\text{\AA}^2)$
Sr(1)	0.02124(7)	$=U_{11}$	0.0223(1)	0.0216(3)
Sr(2)	0.0181(5)	$=U_{11}$	0.008(1)	0.0149(5)
Fe(1)	0.0095(4)	$=U_{11}$	0.0198(7)	0.0129(7)
Fe(2)	0.0785(3)	$=U_{11}$	0.0065(2)	0.0544(8)
O(1)	0.0146(5)	$=U_{11}$	0.0112(1)	0.0135(7)
O(2)	0.0141(7)	0.0158(6)	0.0374(9)	0.0224(7)
O(3)	0.0833(5)	$=U_{11}$	0.15(1)	0.107(8)
O(3')	0.557(5)	$=U_{11}$	0.052(1)	0.389(5)
O(4)	0.241(1)	0.234(1)	0.153(1)	0.212(1)
S(1)	0.00862(2)	$=U_{11}$	0.00301(1)	0.0079(3)

Tableau 4 : Distances interatomiques du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ issues de l'affinement de données de diffraction de neutrons à 500K.

M -	O	d (Å)	×	n	M -	O	d (Å)	×	n
Sr(1)-	O(2)	2.586(2)	X	4	Fe(1)-	O(1)	1.952(3)	X	1
	O(3)	2.785(2)	X	4		O(2)	1.973(4)	X	4
	O(3')	2.901(4)	X	4		O(3)	2.371(9)	X	1
	O(4)	2.98(2)	X	4					
Sr(2)-	O(1)	2.778(3)	X	4	Fe(2)-	O(3)	1.870(9)	X	2
	O(2)	2.742(3)	X	4		O(4)	1.952(2)	X	4
S(1)-	O(3')	1.473(9)	X	2					
	O(4)	1.616(1)	X	2					
<i>angles O-S-O(°)</i>									
O(3')-S-O(3')		137.1(9)	X	1	O(4)-S-O(4)		117.3(6)	X	1
O(3')-S-O(4)		100.988(5)	X	4					

d) Description du modèle structural

Notre composé (figure 14) peut être décrit comme une phase sulfatée dérivée de la $RP_3 Sr_4 Fe_3 O_{10}$ où 50% des octaèdres de fer du bloc central de la couche perovskite sont remplacés par des groupements tétraédriques (SO_4^{2-}). Cela conduit donc à l'intercroissance de type $SrO/SrFeO_{2.5}/SrFe_{0.5}(SO_4)_{0.5}O_{1.25}/SrFeO_{2.5}$. On remarque que le taux de substitution dans la couche concernée est très élevé (50%) et au-delà de ceux reportés jusqu'à présent dans les perovskites ou les structures de la famille RP^{11} . De plus, nous n'avons détecté aucune trace de (SO_4^{2-}) dans la couche SrO où nous pouvions avoir des suspicions de présence, ni dans les couches perovskite attenantes à cette couche Rock-Salt.

Dans les couches non-sulfatées, le fer trivalent ($Fe(1)$) se situe en coordinance pyramidale et est bien hors son plan équatorial d'oxygène $O(2)$ de façon à siéger au point d'équilibre des charges. Le 6ème oxygène $O(3)$ qui donnerait une coordinance octaédrique conduit à une distance trop grande ($d=2.371(9)$ Å) pour être considérée comme appartenant au polyèdre de coordination du $Fe(1)$. La pyramide est régulière, les distances sont celles usuellement observées pour du Fe^{3+} . Il en est de même pour les distances $Sr-O$, que ce soit dans la couche Rock-Salt ou perovskite.

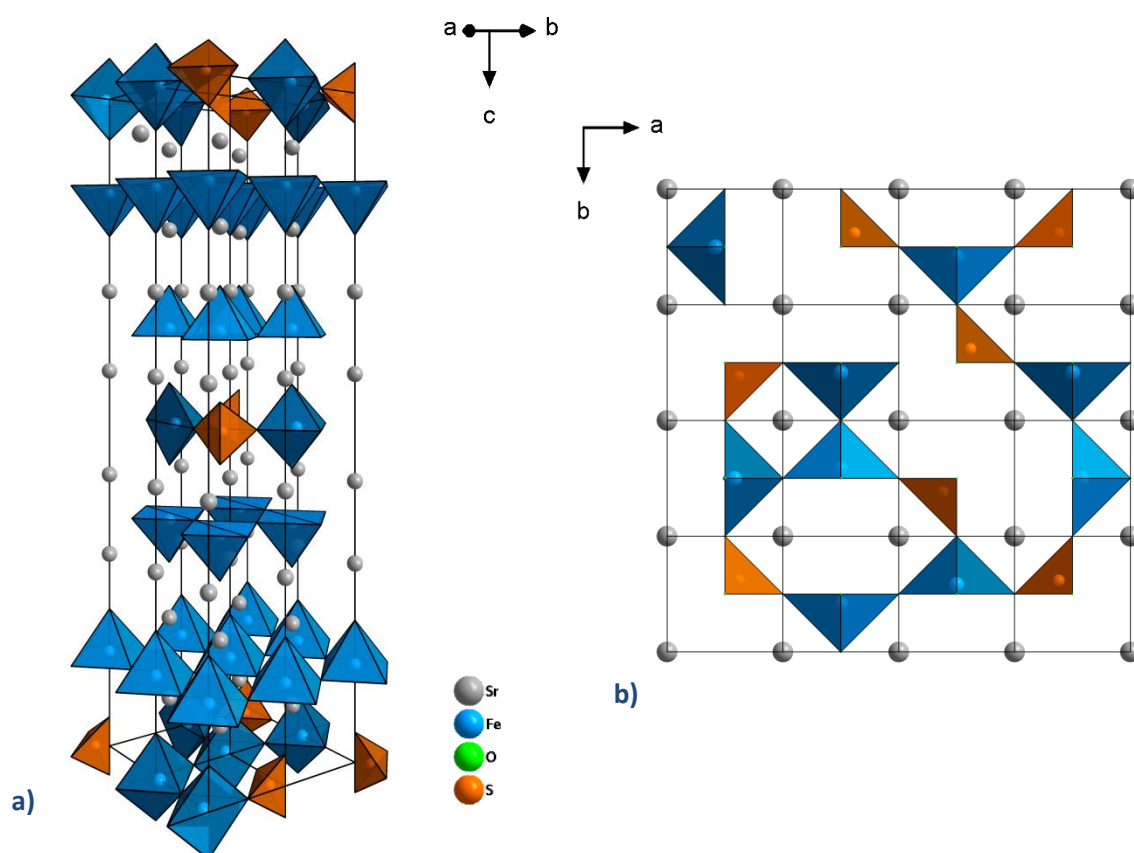


Figure 14 : a) Structure moyenne de l'oxysulfate $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$ proposant une répartition aléatoire des polyèdres de fer et de soufre. b) Projection d'un arrangement possible selon la direction $[001]$ (plusieurs mailles sont représentées).

Dans les couches sulfatées, le fer trivalent Fe(2) siège également en coordinance pyramidale. Les facteurs thermiques (tableau 3) des atomes d'oxygène sont très grands et traduisent en réalité une distribution de leurs positions autour d'une position d'équilibre. Il est très probable que les pyramides seront très distordues, suivant si elles sont liées à des groupements sulfates ou à d'autres pyramides de fer, ce qui est en accord avec la spectroscopie Mössbauer qui nous indique des environnements non-sphériques pour le fer dans cette couche (voir Partie 4.a) p.64). Les distances Fe(2)-O (1.870(9) Å) (calculées avec les positions d'équilibre des atomes d'oxygène) sont là encore en accord avec celles usuellement observées pour du Fe³⁺. Dans les tétraèdres (SO₄²⁻), les distances S-O indiquent également un environnement irrégulier en accord avec cette fois la spectroscopie infrarouge où la disparition de la ν_1 marque cette non-régularité. Les polyèdres de Fe(2) et (SO₄²⁻) sont distribués de façon aléatoire et joints par les sommets dans le plan de base de telle sorte que les groupements sulfates soient bidentés (en accord avec spectroscopie infrarouge) avec les pyramides de fer. Les tétraèdres de sulfates semblent ici adopter une configuration que l'on qualifiera de **longitudinale**, une des arête opposée étant longitudinale à l'axe d'empilement c.

Cette distribution statistique des différents polyèdres irréguliers ne facilite pas l'affinement effectué avec les contraintes du groupe d'espace *I4/mmm*, et explique que nous ayons plusieurs positions possibles pour les atomes d'oxygène dont nous ne pouvons rendre compte qu'au travers de facteurs thermiques anisotropes en forme d'ellipsoïdes.

Il faudra considérer dans l'interprétation des propriétés physiques la possibilité de rencontrer les interactions : O-Fe(2)-O-Fe(2) et O-Fe(2)-O-S. En effet, une pyramide de Fe(2) pourra avoir comme voisin soit une autre pyramide, soit un tétraèdre (SO₄²⁻) (figure 14b).

Cette structure peut être apparentée à la structure Sr₄Fe₃O₁₀ ou encore plus à sa dérivée carbonatée : Sr₄Fe_{3-x}(CO₃)_xO_{10-4x}. Cependant, dans ces structures, la présence de fer tétravalent est montrée à l'exception du composé Sr₄Fe₂(CO₃)O₆ (x=1) où il n'y a que du fer trivalent. Dans notre cas, nous ne pouvons substituer (par des sulfates) que 50% de la couche fer (x=0.5) et nous ne sommes en présence que de fer trivalent. De plus, les groupements carbonates sont des polygones tandis que les sulfates sont des polyèdres. La comparaison ne pourra pas être si directe et évidente. Se pose tout de même la question, pourquoi ne pouvons-nous substituer le fer de la couche centrale qu'à hauteur de 50% dans le cas des sulfates tandis que ce taux atteint 100% dans le cas des carbonates (x=1).

L'encombrement stérique des groupements sulfates semble être la réponse : au-delà de 50 % de tétraèdres, un certain nombre de ces derniers devraient alors être proches voisins (nous savons que ces groupements ne sont jamais liés par les sommets (chapitre I p.23)), or cela conduit à des

distances O-O trop courtes pour qu'une disposition particulière des tétraèdres respectant la distance de répulsion puisse s'étendre à longue portée, comme le montre la figure 15.

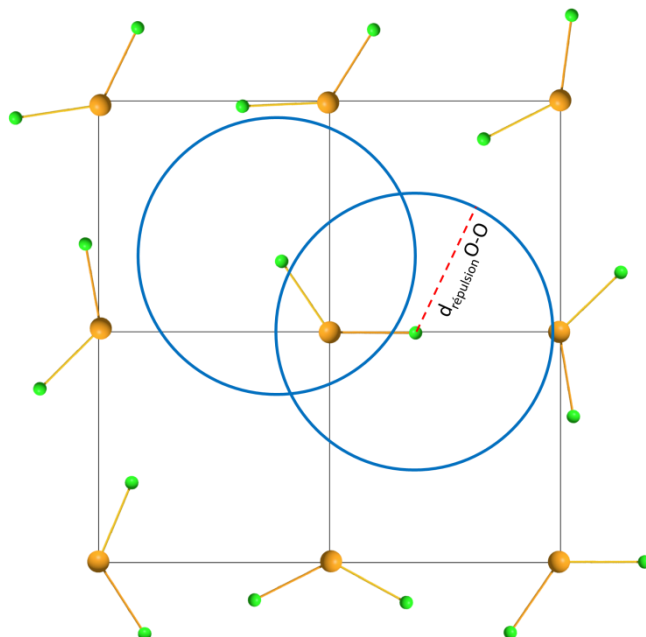


Figure 15: Représentation de l'encombrement stérique causé par un tétraèdre (SO_4^{2-}). Les cercles bleus représentant les distances de répulsion O-O couramment admises.

Le composé $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ ¹² propose également des similarités intéressantes avec notre composé : c'est une RP3 déficitaire en oxygène qui ne fait intervenir que du fer trivalent. De plus, les lacunes d'oxygène sont localisées dans la couche centrale, conduisant à la formation de tétraèdres dans cette couche (voir Chapitre I p.29). Il sera alors intéressant de comparer les propriétés physiques de ces deux matériaux (voir Section 4.e) p.71 et Conclusion p.108).

e) Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution (HREM)

Afin de valider notre modèle structural et de vérifier la régularité de notre séquence d'empilement, une étude par microscopie électronique en transmission haute résolution a été entreprise, à température ambiante. La figure 16 représente l'image de microscopie en transmission haute résolution (HREM) orientée selon la direction [001] pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$. Les points blancs sont corrélés aux cations, zone de forte densité électronique (défocalisation ≈ -55 nm). On associe donc ces points aux atomes de strontium et de fer. Comme attendu, l'ordonnancement de ces derniers correspond à un plan de base de type perovskite. Aucune mise en ordre ou domaines orientés à 90° n'ont été détectés, l'arrangement cationique dans le plan de base est d'une grande régularité. L'estimation du paramètre de maille est de $3.9 \text{ \AA}$, en parfaite adéquation avec le modèle structural établi.

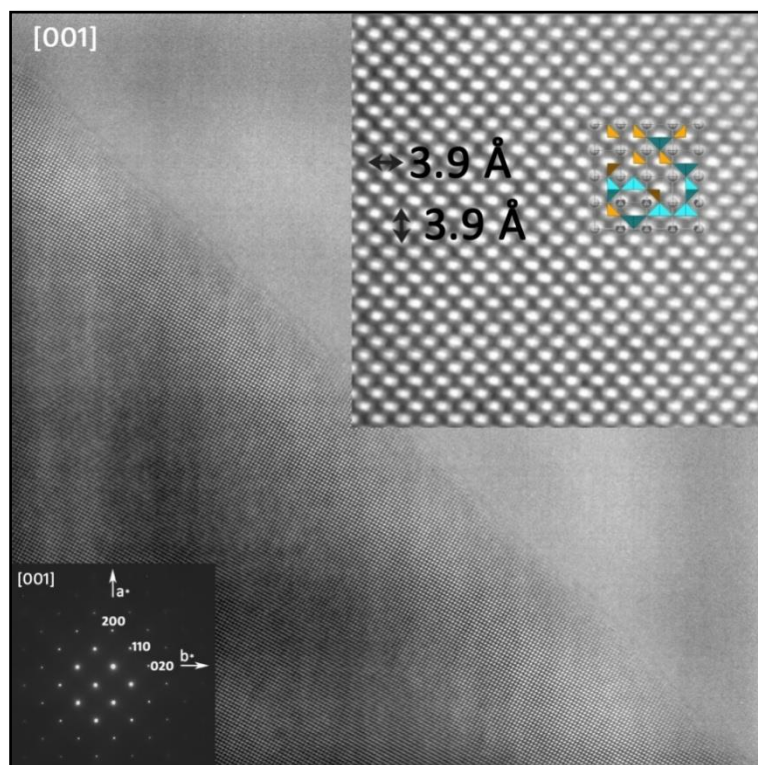


Figure 16 : Image de microscopie électronique en transmission haute résolution (HREM) orientée selon la direction [001] montrant l'ordonnement régulier des cations. En bas à gauche, le cliché de diffraction orienté selon la même direction est donné. Encart : Zoom de l'image comprenant en superposition un exemple d'arrangement des polyèdres de fer et de sulfates .

Une image orientée [100] a également été collectée pour décrire la séquence d'empilement, toujours à T_{amb} , par microscopie électronique dite « Z contraste » en mode STEM-HAADF¹³ (Scanning Transmission Electron Microscope-High Angle Annular Dark Field). Elle est donnée en figure 17a. Cette technique permet d'obtenir des images présentant un contraste directement lié au numéro atomique Z des éléments en présence (contraste en Z^2). Sur l'image, les points plus clairs sont corrélés aux atomes lourds (Z important) soit les atomes de fer et de strontium, ces derniers diffusant plus d'électrons à grand angle (voir Annexes p.10).

Les rangées de points gris, marquées par une flèche en pointillés, sont associés à des zones de plus faible densité électronique (Z plus petit) soit les atomes de (soufre/fer). La projection de notre structure atomique avec la même orientation est superposée à l'image afin de pouvoir apprécier les contrastes. Les blocs perovskite épais d'environ 3.8 Å apparaissent comme des rangées de points clairs en quinconce séparées par une couche SrO. Ces motifs sont séparés entre eux par une rangée de points gris : soit la couche centrale $Fe(2)/SO_4^{2-}$. Les atomes de Sr(2) encadrant cette rangée sont distants de 4.6 Å (en accord remarquable avec la diffraction de neutrons). On remarque également que les atomes $Fe(2)/S$ sont décentrés par rapport aux plans carrés formés par les Sr(1) (figure 17b).

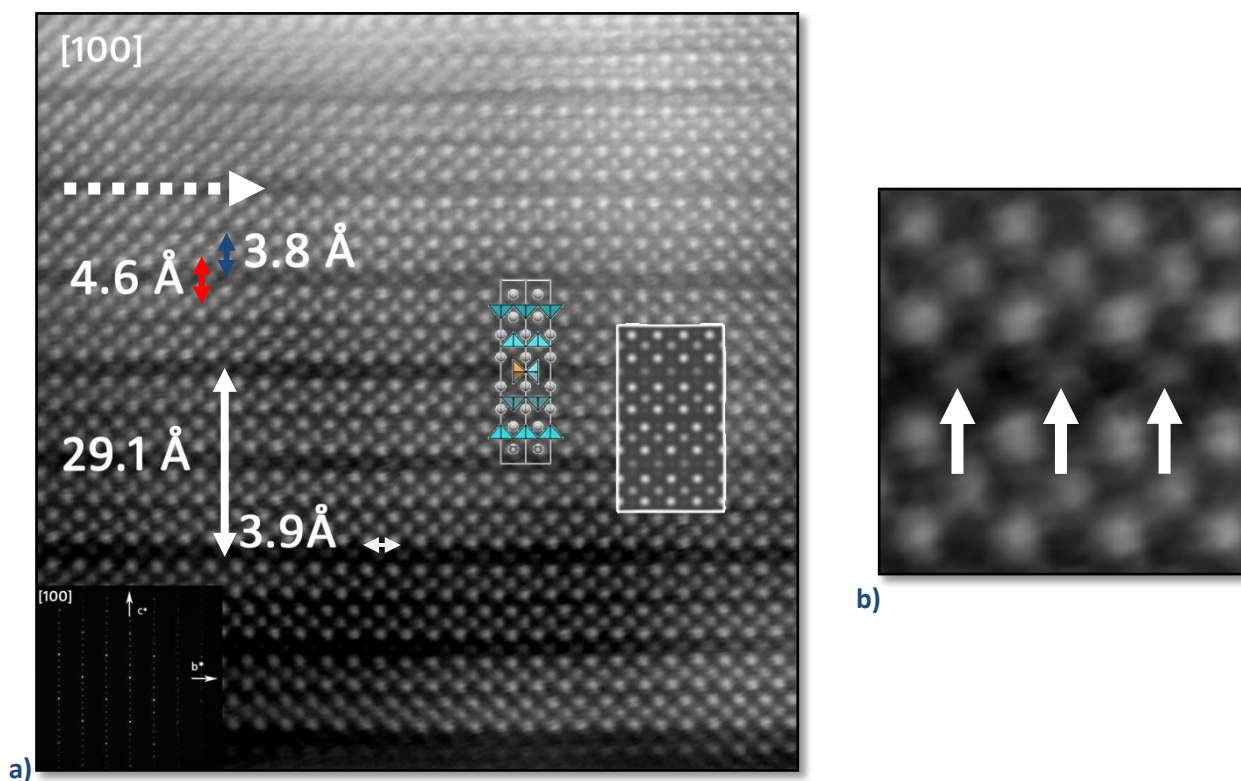


Figure 17 : a) Image de microscopie électronique Z contraste expérimentale et calculée (encadré blanc) (STEM-HAADF) orientée selon la direction [100]. Les paramètres de maille sont mis en évidence par des doubles flèches blanches. Les doubles flèches bleue et rouge représentent respectivement les distances Sr(1)-Sr(2) et Sr(1)-Sr(1). La flèche en pointillés met en évidence une couche Fe-(SO₄²⁻). La projection selon la même direction du modèle structural est superposée à l'image. En bas à gauche, le cliché de diffraction orienté selon la même direction est donné. b) Zoom de l'image de gauche avec mise en évidence (flèches) du décalage de l'atome central de la couche où se situent les sulfates, en accord avec l'ellipsoïde prolate du facteur thermique (figure 12b).

L'image simulée (en encadré blanc) à partir du modèle structural obtenu par diffraction de neutrons est en parfait accord avec l'image expérimentale et confirme donc la validité de notre modèle structural, même si celui-ci correspond à une structure moyenne. Cette séquence d'empilement est très régulière, elle conduit aux paramètres de maille $a=3.9 \text{ \AA}$ et $c=29.1 \text{ \AA}$. On constate également le centrage I : il faut parcourir deux couches Fe(2)/(SO₄²⁻) pour, partant d'un atome, retomber sur un autre (les couches successives subissent un décalage d' $1/2$ sur a).

Une image en mode STEM-ABF (Annular Bright Field) a également été enregistrée de façon simultanée avec l'image HAADF présentée précédemment (figure 18). Cette technique d'imagerie connaît un véritable essor^{14,15} depuis quelques années, car elle permet de visualiser des éléments très légers, comme l'hydrogène ou l'oxygène, avec un Z-contraste calculé à $Z^{(1/3)}$ ¹⁶, et complète donc l'HAADF (voir Annexes p.10). Sur l'image ABF présentée ici, les points les plus clairs sont associés au réseau anionique de notre structure. La projection de ce dernier est superposée à l'image. Les flèches blanches en pointillés correspondent aux rangées de sulfates. Les rangées mixtes Fe/O (en bleu et vert) apparaissent comme des points noirs. On remarque un caractère plus diffus des points

clairs de cette couche, à l'inverse des atomes d'oxygène de la couche Sr-O, confirmant le fait qu'il y est plusieurs positions possibles des oxygènes des groupements sulfates.

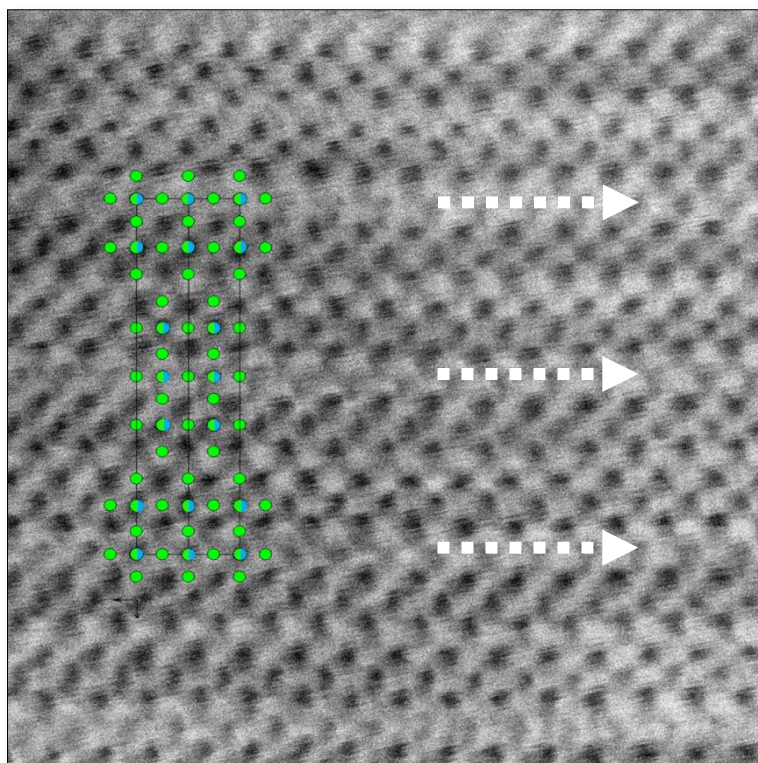


Figure 18 : Image de microscopie électronique (STEM-ABF) orientée selon la direction [100]. Les flèches blanches en pointillés mettent en évidence la couche $\text{Fe}-(\text{SO}_4^{2-})$. La projection selon la même direction du réseau anionique est superposée à l'image. Les cercles verts sont attribués aux oxygènes, les cercles bleus/verts sont des positions mixtes Fe/O.

La partie droite de l'image HAADF orientée selon la direction [100] présentée en figure 19a semble présenter ce qui s'apparente à des fautes d'empilements. Une étude menée sur plusieurs cristallites confirme que la séquence d'empilement est parfois affectée par des défauts d'intercroissance, plus ou moins étendus. Cette image HAADF montre qu'au sein d'une même couche $\text{Fe}(2)/(\text{SO}_4^{2-})$, il peut y avoir des variations d'intensité lumineuse (les points en haut de la flèche rouge sont plus clairs qu'en bas et inversement pour la flèche noire). En accord avec le Z-contraste, les zones plus sombres sont des zones que l'on qualifiera de "plus riches" en groupements sulfates, alors que les zones où le contraste semble identique aux blocs perovskite seront des zones où le fer est plus présent. L'aspect de ces zones présentant d'ailleurs de grandes similarités avec celles que l'on peut observer dans la structure $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-5}$ (RP3). Les lignes de profil d'intensité présentées en figure 19b démontrent d'une variation de la distance Sr(1)-Sr(1) dans la couche centrale selon la "richesse" (en fer ou en sulfates) de la zone étudiée. En effet, la distance peut varier de 4.1 Å si l'on se trouve dans une zone où le fer est plus présent, jusqu'à 4.6 Å dans une zone plus riche en groupements sulfates.

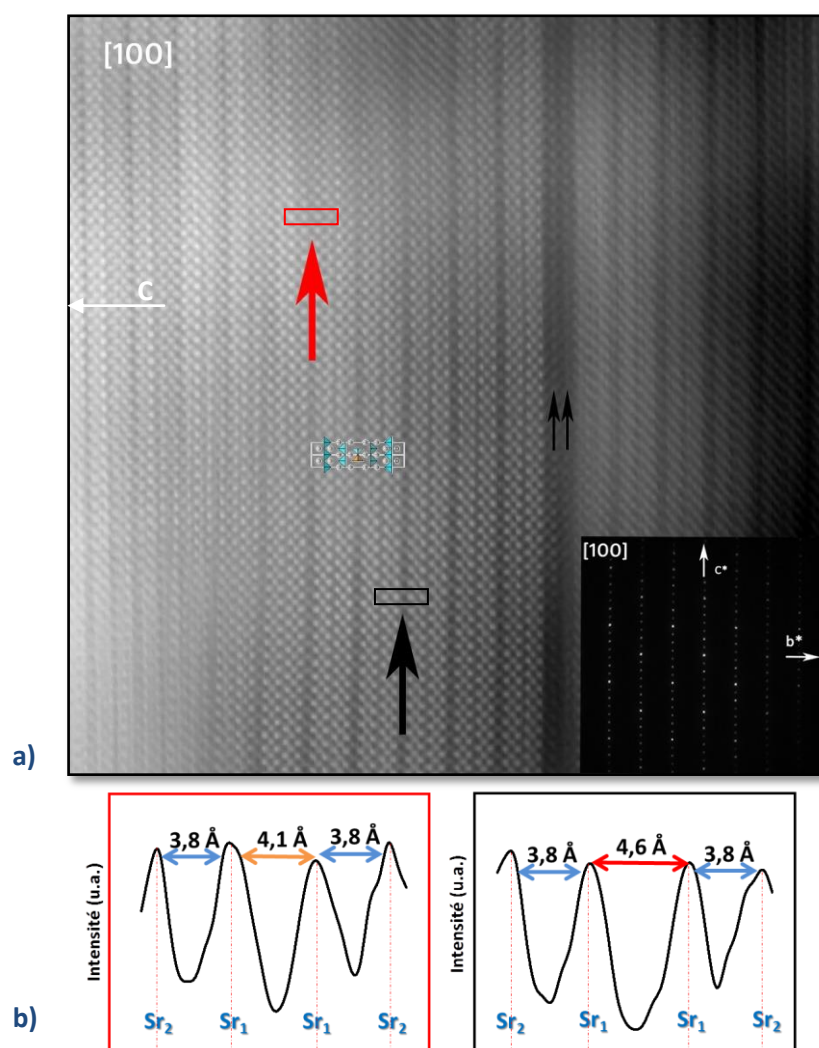


Figure 19 : a) Image de microscopie électronique Z contraste (STEM-HAADF) orientée selon la direction [100]. En bas à droite, le cliché de diffraction orienté selon la même direction est donné. La flèche noire en bas indique une zone plus riche en sulfates. A l'inverse, la flèche rouge en haut montre une zone de plus forte présence en fer. Les doubles flèches signalent un défaut d'empilement. La projection selon la même direction du modèle structural est superposée à l'image. b) Les lignes de profil d'intensité correspondent respectivement aux encadrés blancs (zone plus riche en fer) et noir (zone plus riche en soufre) et permettent d'obtenir les distances Sr-Sr dans les régions considérées.

Il faut également noter la présence d'un autre type de fautes d'empilements, présenté par la double flèche noire en figure 19. Deux rangées de points sombres sont en effet accolées, laissant penser à une double couche $\text{Fe(2)-(SO}_4^{2-})$. Ces phénomènes apportent des éléments qui peuvent également expliquer les difficultés rencontrées dans le processus de détermination structurale.

En effet, si la valeur moyenne du ratio Fe(2)/S de la couche centrale reste proche de 1, les variations plus ou moins étendues de ce taux que nous avons observées en EDS et en HAADF peuvent engendrer des difficultés dans la détermination des positions des atomes de la couche centrale. Les fautes d'empilements sont également sources de gêne, mais cela est à nuancer étant donnée leur rare fréquence d'apparition.

f) Discussion sur les différentes méthodes utilisées

Nous avons au cours de ce travail, caractérisé structuralement le composé limite $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ que ce soit sous forme de céramique polycristalline ou sous forme de monocristaux. Quatre techniques de diffraction ont été utilisées : la diffraction des rayons X sur poudres (XRPD), sur monocristal (SCXRD), la PEDT et la diffraction de neutrons (NPD) et à travers l'étude de ce matériau, nous pouvons dresser le comparatif suivant (les techniques de diffractions sur poudre ont été réalisées sur un matériau issu du même bain de synthèse) :

Concernant les paramètres de maille, la plus grande précision est apportée par les techniques de diffraction sur poudre. Un abaissement de symétrie vers un groupe orthorhombique se traduirait par le dédoublement de certaines raies (par exemple (110)) plus visible également par diffraction sur poudre. En prenant la diffraction de neutrons comme référence, les écarts sur les paramètres sont donnés dans le tableau 5. Les paramètres de mailles obtenus en PEDT se révèlent plus imprécis, à cause notamment des déformations de la caméra, d'aberrations du système d'optiques de la colonne du microscope, ou d'erreur sur l'angle d'inclinaison du goniomètre.

Concernant la symétrie, la diffraction des rayons X sur monocristal et la PEDT offrent un accès à la totalité du réseau réciproque et fournissent des informations identiques (SG : $I4/mmm$). Elles indiquent une probabilité moindre (par rapport aux autres éléments de symétrie) pour l'existence du miroir perpendiculaire à l'axe c , en accord avec les possibles positions d'atomes d'oxygène autour d'une position d'équilibre. Les techniques de diffraction des rayons X sur poudre et de diffraction de neutrons sont beaucoup moins sensibles à l'existence ou non de ce miroir m . Le tableau 5 donne les positions cristallographiques des différents atomes et les écarts relatifs par rapport celles obtenues par NPD. L'écart de position des atomes dans la maille est décrit par l'ADRA (Average Distance from Reference Atom)¹⁸, qui représente l'écart moyen en Å entre les positions atomiques obtenues après affinement et celles de la structure de référence (ici les neutrons). Notons que la PEDT, réalisée sur des microcristallites, fournit des informations remarquablement correctes. Un travail sur la détermination des positions précises d'atomes d'hydrogène par PEDT a d'ailleurs fait récemment l'objet d'un article et montre les capacités de cette technique¹⁸.

Tableau 5 : Comparaison des paramètres structuraux du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ issus de l'affinement de données de diffraction de neutrons à RT (référence) avec les données issues de l'affinement de données de diffraction des rayons X sur poudres, sur monocristal, et de tomographie en mode précession (à 300K). (n est l'occupation du site).

Technique	Atome	Site	x	y	z	ADRA	n
DN	Sr(1)	4e	0.0	0.0	0.57876(9)		1
DRXP					0.57855(8)	(0.0061)	
DRXM					0.57700(4)	(0.0512)	
PEDT					0.578054(4)	(0.021)	
	Sr(2)	4e	0.0	0.0	0.70245(9)		1
					0.70293(8)	(0.014)	
					0.70226(1)	(0.0055)	
					0.7021671)	(0.008)	
	Fe(1)	4e	0.0	0.0	0.14615(7)		1
					0.1467(2)	(0.016)	
					0.145780(8)	(0.0108)	
					0.145188(5)	(0.028)	
	Fe(2)	2a	0.0	0.0	0.0		0.5
	O(1)	4e	0.0	0.0	0.21305(7)		1
					0.21162(4)	(0.0416)	
					0.212150(6)	(0.0262)	
					0.212295(7)	(0.022)	
	O(2)	8g	0.0	0.5	0.13637(4)		1
					0.13523(4)	(0.0332)	
					0.13655(1)	(0.0052)	
					0.135885(9)	(0.014)	
	O(3)	4c	0.5	0.0	0.06530(4)		0.5
					0.0626(1)	(0.077)	
					0.057360(8)	(0.223)	
					0.6500(1)	(0.008)	
	O(3')	4e	0.0	0.0	0.04501(5)		0.5
					0.04912(2)	(0.119)	
					0.043840(1)	(0.119)	
					0.046259(9)	(0.036)	
	O(4)	4c	0.5	0.0	0.0		0.625
	S(1)	8h	0.09514(3)	0.09514(3)	0.0		0.125
			0.09710(4)	0.09710(4)		(0.0108)	
			0.13177(9)	0.13177(9)		(0.2018)	
			0.20844(7)	0.20844(7)		(0.624)	

NPD : Diffraction de Neutrons ($a = 3.8938(5) \text{ \AA}$, $c = 29.10251(4) \text{ \AA}$ / $R_{\text{Bragg}}=4.06\%$, $R_{\text{WP}}=5.43\%$ et $\chi^2=3.9$)

XRPD : Diffraction des Rayons X sur Poudres ($a = 3.8911(5) \text{ \AA}$, $c = 29.0706(5) \text{ \AA}$ / $R_{\text{Bragg}}=5.5\%$, $R_{\text{WP}}=5.115\%$ et $\chi^2=3.25$)

SCXRD : Diffraction des Rayons X sur Monocristal ($a = 3.9041(8) \text{ \AA}$, $c = 29.1372(7) \text{ \AA}$ / $R_{\text{Bragg}}=3.8\%$, $R_{\text{WP}}=5.07\%$ et $\chi^2=5.32$)

PEDT : Précession des Electrons en mode Tomographie ($a=3.925(1) \text{ \AA}$, $c= 29.2568(7) \text{ \AA}$ / $R_{\text{obs}}=19.29\%$, $R_{\text{all}}=24.98\%$)

Nous avons choisi de ne pas considérer dans cette comparaison d'autres paramètres comme le temps d'acquisition, la réactivité de l'échantillon au rayonnement... L'acquisition faite par exemple en précession des électrons en mode tomographie se fait sous vide secondaire (10^{-6} mbar), et sous un champ magnétique créée par les lentilles qui peut atteindre 1,4T. Finalement, les techniques à rayonnement électromagnétique (RX) ou particule (neutrons ou électrons) sont complémentaires et apportent chacune intérêts et limites que ce soit dans la détermination structurale ou dans la pratique de l'acquisition en elle-même.

g) Discussion sur la localisation des groupements sulfates

La structure du composé offre plusieurs choix d'accueil des groupements sulfates. Ceux-ci auraient pu se situer dans la couche SrO, se distribuer statistiquement sur les trois couches du bloc perovskite, n'occuper que les couches perovskite attenantes aux couches SrO ou bien n'occuper que la couche centrale du bloc perovskite. C'est effectivement en présentant cette dernière option que le composé cristallise. Pourquoi ? Il apparaît que c'est la position la plus éloignée des couches SrO. Nous avons donc tenté de synthétiser le composé équivalent exempt de couches SrO : la perovskite ($\text{SrFe}_{0.8}\text{O}_2(\text{SO}_4)_{0.2}$) dans les mêmes conditions, puis en changeant les conditions (traitement thermique, stœchiométrie en oxygène) et en diminuant enfin le taux de sulfate. Nous n'avons jamais réussi à obtenir le composé monophasé. De la même manière, il semble très difficile de synthétiser des RP1 et RP2 sulfatées. Il semble donc que cette architecture particulière soit requise.

A ce stade, nous ne pouvons émettre que des hypothèses, si l'on considère les groupements sulfates comme des anions sphériques et volumineux. Peut-être que l'optimisation des compensations attraction/répulsion coulombienne conduit à cet édifice cristallin avec une telle localisation des sulfates. La relaxation des contraintes imposées par les distances différentes Fe-O et S-O, Sr-Fe et Sr-S est sans doute optimum pour cette configuration de structure. De plus, dans le composé $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$, les lacunes d'oxygène se placent également au niveau de cette couche centrale, nous amenant à penser que les liaisons métal-oxygène sont moins fortes dans cette couche centrale et seront donc le lieu privilégié de ruptures et de remaniements. C'est dans cette zone que vont préférentiellement venir se placer de potentiels groupements anioniques. Il est également intéressant de noter que la phase $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-6}$ n'est en réalité pas synthétisable. En effet, pour la stabiliser, il est nécessaire d'introduire une petite quantité de carbonates ou de sulfates. Cela est peut être lié à la difficulté d'obtenir le fer dans son état tétravalent alors que sa substitution par un polyanion entraîne la création de fer trivalent. Cependant la synthèse d'un composé sous-stœchiométrique en oxygène $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-x}$ est également non-réalizable.

4. Propriétés physiques du matériau

a) Spectroscopie Mössbauer dans le domaine d'ordre magnétique

Les analyses ont été effectuées dans des conditions atmosphériques, à température ambiante, de sorte que le composé soit dans un état magnétique ordonné. Le spectre a été ajusté à l'aide logiciel MosFit, et est présenté figure 20. Les paramètres hyperfins obtenus à l'issue de l'ajustement sont eux référencés dans le tableau 6.

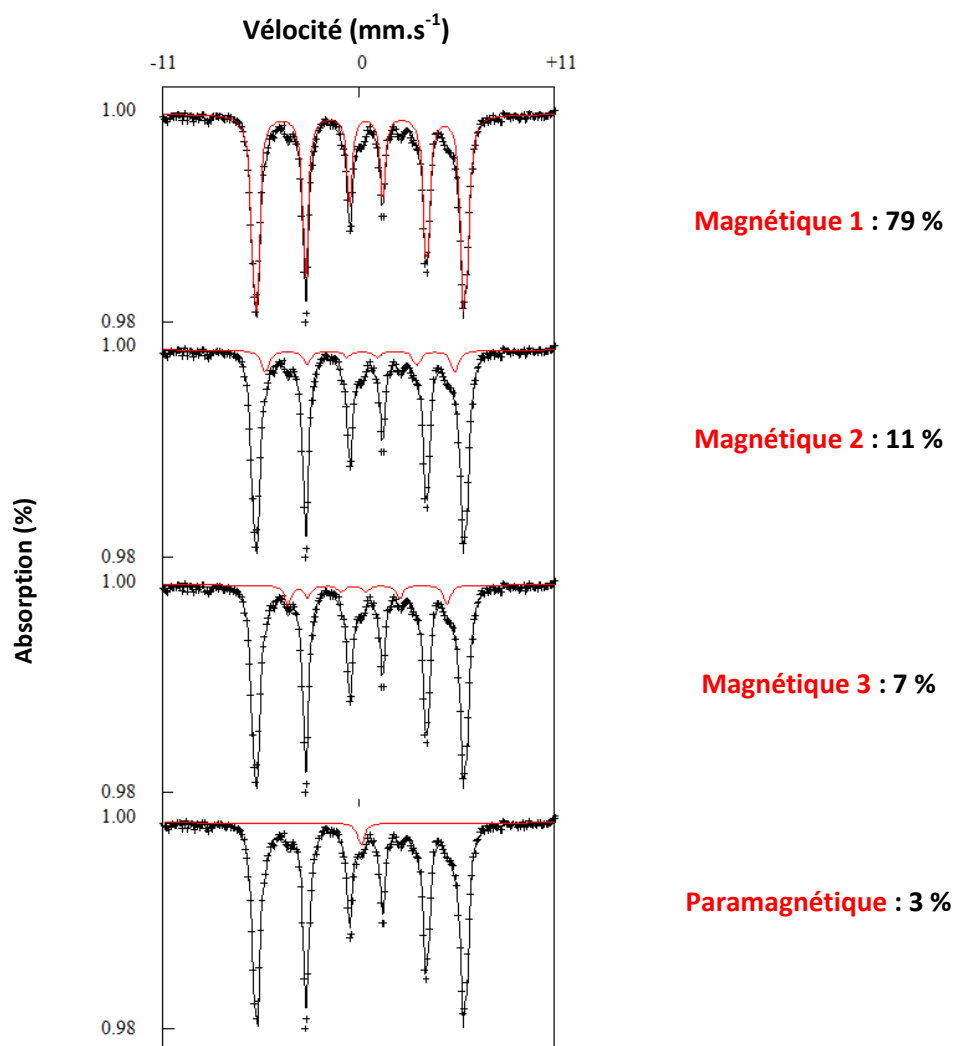


Figure 20 : Mise en évidence des différentes composantes (en rouge) du spectre Mössbauer ajusté du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$, enregistré à température ambiante.

Le spectre peut être correctement ajusté avec 4 contributions : 3 contributions magnétiques ajustées à l'aide de sextets et une contribution paramagnétique ajustée à l'aide d'un singulet. Les déplacements isomériques de ces trois contributions sont compatibles avec du fer à l'état d'ions Fe^{3+} .

La contribution paramagnétique (de l'ordre du %), peut être attribuée à la présence de nanoparticules de Fe_3O_4 en phase secondaire dans un état appelé "super-paramagnétique"^{19,20}, usuellement ajusté en spectroscopie Mössbauer à l'aide d'un singulet, qui sont susceptibles de venir perturber la détermination de la phase paramagnétique propre à notre matériau, et notamment l'ajustement de type Curie-Weiss réalisé habituellement dans ce domaine, les valeurs de susceptibilité magnétique de ces particules étant habituellement beaucoup plus grandes que celles rencontrées pour des matériaux paramagnétiques "classiques".

La contribution principale, appelée « Magnétique 1 », majoritaire (près de 80% du spectre), est ajustée avec deux sextets, pour prendre en compte la largeur importante des raies expérimentales. Cette largeur suggère l'existence d'une distribution d'environnements autour du site de fer correspondant. Le pourcentage déterminé correspond au site Fe(1) en accord avec le modèle structural (avec $\text{Fe}(1)/\text{Fe}_{\text{total}} = 2/2.5=0.8$). La distribution d'environnements représente quant à elle la probabilité pour un atome Fe(1) d'avoir comme voisin apical, soit un atome Fe(2), soit un atome de soufre. Seules les valeurs des paramètres hyperfins moyennées sur les deux sextets sont à retenir (tableau 6) afin de ne considérer qu'un seul site cristallographique.

Tableau 6 : Paramètres hyperfins (déplacement isomérique δ , écart quadripolaire 2ε ou séparation quadripolaire Δ , champ hyperfin B, demi largeur à mi-hauteur des raies Γ) du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ à température ambiante.

Contribution		δ (mm.s⁻¹) ± 0,02	2ε ou Δ (mm.s⁻¹) ± 0,05	B (T) ± 0,5	Γ (mm.s⁻¹)
Magn. 1	Sextet 1	0,32	-0,36	37,7	0,17
	Sextet 2	0,30	-0,33	36,3	
	Moyenne	0,31	-0,34	36,7	
Magnétique 2		0,19	-0,11	33,4	0,28
Magnétique 3		0,16	0,79	37,7	0,22
Paramagnétique		0,19	0,00	---	0,25

Les deux autres contributions magnétiques, appelées « Magnétique 2 » et « Magnétique 3 », qui représentent chacune environ 10% du spectre, sont corrélées au site Fe(2). De plus, il est à noter que la contribution « Magnétique 3 » présente une très grande valeur de l'écart quadripolaire 2ε , qui indique une forte distorsion du site cristallographique, que nous pouvons associer à une coordinence très déformée de Fe(2). Cet environnement intervient dans la couche mixte $\text{Fe}(2)/\text{SO}_4^{2-}$, où nous savons que les atomes d'oxygène sont distribués autour des positions d'équilibre, et conduisent donc à des polyèdres de coordination plus ou moins déformés selon les voisins. L'analyse du spectre

Mössbauer de notre composé dans son état magnétique ordonné est en remarquable accord avec notre modèle structural. Elle confirme 3 sites magnétiques de fer distincts dans $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$, dans les proportions attendues.

b) Diffraction de neutrons

Une étude par diffraction de neutrons en température (de 5 à 500K) a été entreprise afin de déterminer la structure magnétique du composé.

Afin caractériser au mieux la structure magnétique du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$, nous avons choisi de travailler dans un premier temps sur le diffractogramme enregistré à 5K, où les contributions magnétiques sont les plus marquées. Notons que celles-ci ne se superposent pas toutes aux réflexions nucléaires. Afin d'indexer correctement les pics magnétiques, il est nécessaire d'introduire un vecteur de propagation $k = \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0$ ($I4/mmm$, $a=3.881(5)$ Å ; $c=29.066(5)$ Å à 5K), ce qui nous indique un comportement antiferromagnétique de notre composé. Ces informations sont en adéquation avec les règles de Goodenough-Kanamori²¹, qui prédisent un couplage antiferromagnétique pour des interactions de super-échange de type $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$.

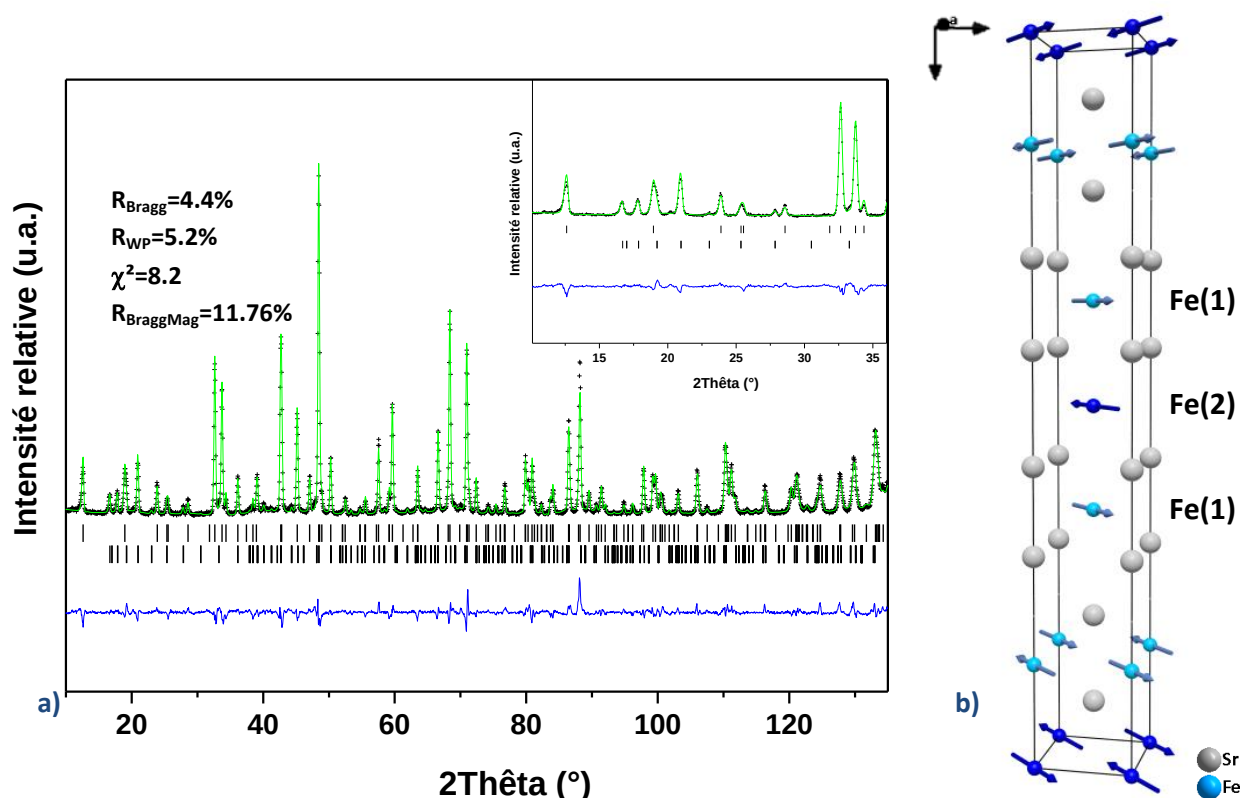


Figure 21 :

a) Diagramme de diffraction de neutrons sur poudres ($\lambda = 1.594$ Å) enregistré à 5K du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La première ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $I4/mmm$, la seconde est relative à la structure magnétique du composé avec $k = \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0$. Encart : Zoom aux bas angles où les pics magnétiques sont les plus intenses.
b) Représentation de la maille magnétique (type G) obtenue pour $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ à 5K.

Le logiciel SaRaH nous a permis de déterminer les représentations irréductibles compatibles avec ce groupe d'espace, ce vecteur de propagation et les positions atomiques de Fe(1)(0,0,0.14663) et de Fe(2) (0,0,0). Elles sont au nombre de trois (Γ_3 , Γ_5 et Γ_7), et sont données dans le tableau 7. La Γ_7 correspond à une orientation antiferromagnétique des moments magnétiques tous orientés le long de l'axe c . La Γ_5 quant à elle, présente les moments ordonnés antiferromagnétiquement dans les plans (a,b) , et couplés ferromagnétiquement entre les plans. Il s'avère que le meilleur résultat correspond à la structure magnétique associée à la représentation irréductible Γ_3 (figure 21b). Le diagramme obtenu à l'issue de l'affinement est présenté figure 21a, avec comme facteurs d'accords : $R_{\text{Bragg}}=4.4\%$, $R_{\text{WP}}=5.2\%$, $\chi^2=8.2$ et $R_{\text{BraggMag}}=11.76\%$.

Tableau 7 : Description de la représentation magnétique des sites de fer pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$. Les différentes représentations irréductibles possibles sont notées Γ et les vecteurs de base associés sont notés Ψ .

		Atome Fe(1)			Atome Fe(2)		
		m_x	m_y	m_z	m_x	m_y	m_z
Γ_3	Ψ_1	2	-2	0	4	-4	0
Γ_5	Ψ_1	2	2	0	4	4	0
Γ_7	Ψ_1	0	0	4	0	0	8

Les moments magnétiques portés par les atomes de fer s'ordonnent de manière antiferromagnétique dans les plans (a,b) . Au sein d'un bloc perovskite, ces plans sont eux-mêmes couplés antiferromagnétiquement selon c . C'est donc une structure magnétique de type G. L'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons sur la gamme de température met en évidence une transition intrinsèque de mise en ordre magnétique comprise entre $380\text{K} < T < 420\text{K}$, comme l'atteste la figure 22, où l'on évalue une disparition des pics magnétiques dans cette gamme de température.

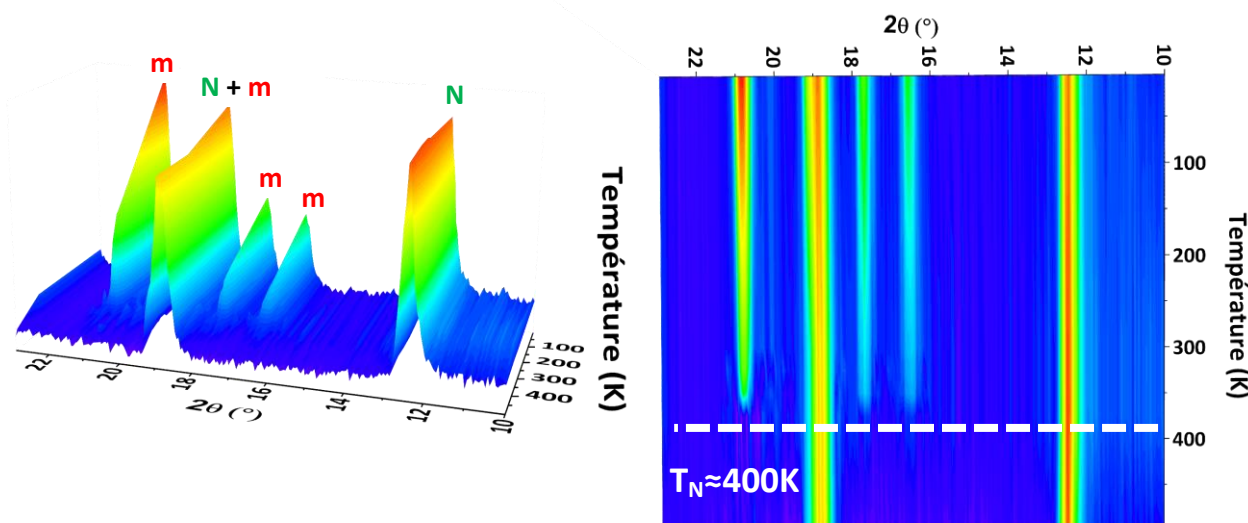


Figure 22 : Evolution en fonction de la température des diffractogrammes neutrons du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ sur une gamme allant de 5 à 500K. La gamme angulaire s'étend de 10 à 23°. (N indique un pic nucléaire, m un pic magnétique).

Les diagrammes enregistrés aux températures avoisinant la transition magnétique (300-325-350-375K) ont été affinés avec la même structure nucléaire et magnétique puisqu'aucun signe de modifications dues à une éventuelle transition structurale et/ou magnétique n'a été identifié. L'évolution des valeurs des moments magnétiques portés par les Fe(1) et Fe(2) en fonction de la température est donnée dans la figure 23.

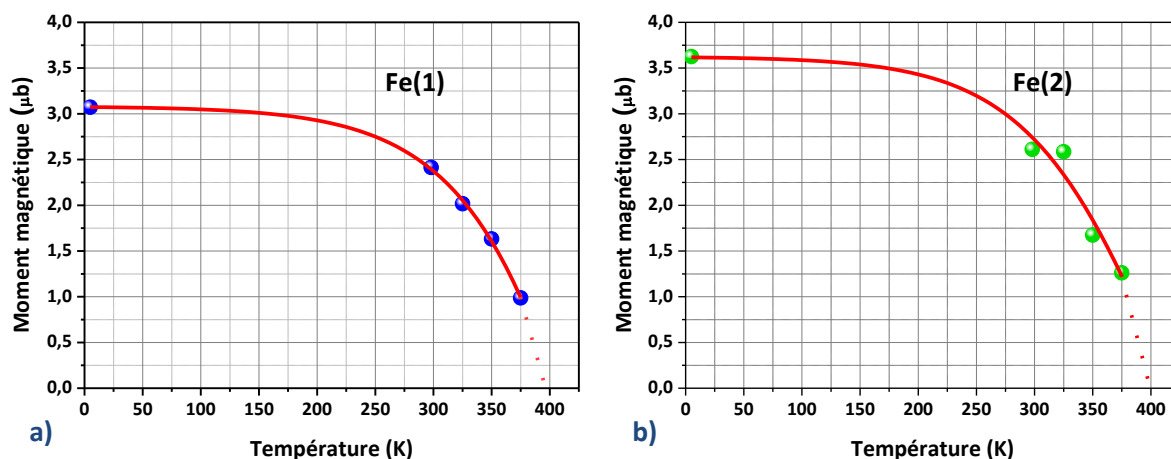


Figure 23 : Evolution en fonction de la température des moments magnétiques a) Fe(1) et b) Fe(2) du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ entre 5 et 375K.

En extrapolant la courbe de diminution des moments magnétiques en fonction de la température, il nous a été possible d'estimer la température de transition magnétique T_N de notre composé. On note $T_N \approx 400\text{K}$. D'autre part, les valeurs des moments magnétiques à 5K sont plus faibles qu'attendus, que ce soit pour Fe(1) ou Fe(2) ($5\mu_B$ pour le Fe^{3+} , d'après la règle de Hund). Cette diminution a déjà été observée dans nombre de composé ($\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3$ ³ ($M=3.79\mu_B$), CaFe_5O_7 ²² ($M=3.6\mu_B$), LaCaFeO_4 ²³ ($M=3.7\mu_B$), ou encore LaSrFeO_4 ²⁴ ($M=4.2\mu_B$)).

c) Mesures de calorimétrie

Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été entreprises entre 300 et 950K afin de déceler une éventuelle variation d'entropie marquant la transition magnétique mise en évidence en diffraction de neutrons. Le résultat de cette mesure est donnée en figure 24a. Aucune transition n'est décelable sur la courbe, et ce dans toute la gamme de température.

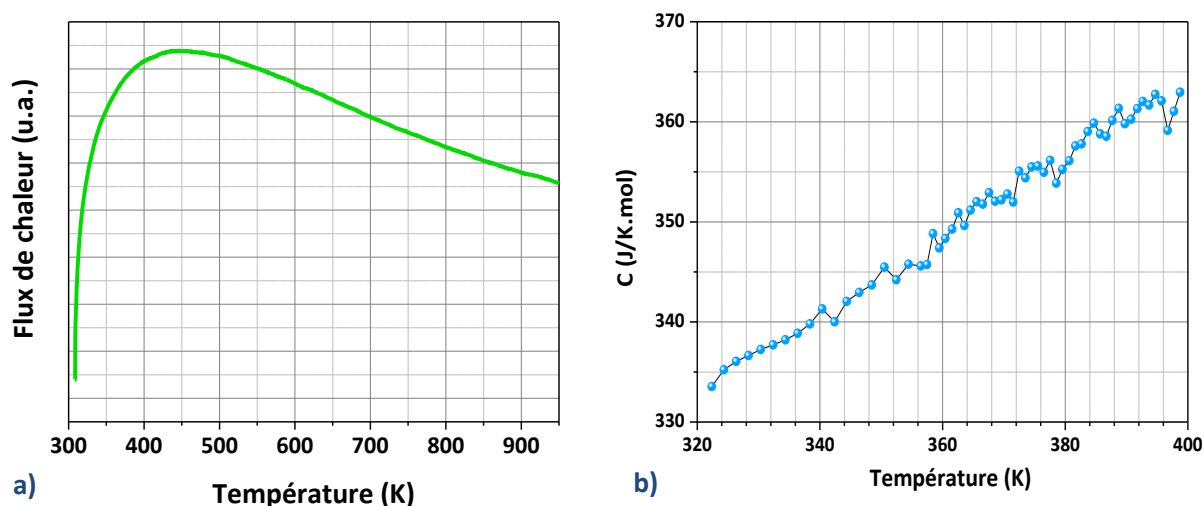


Figure 24 : a) Courbe d'analyse DSC du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$, enregistré sous Ar avec une vitesse de 10K/min. b) Dépendance en température de la capacité calorifique du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ enregistré en l'absence de champ magnétique.

La mesure de capacité calorifique (figure 24b) n'a pas laissé apparaître elle aussi un quelconque changement. Cependant, celle-ci n'a pu être effectuée que jusqu'à 400K, limite de l'appareillage (PPMS). Cela nous indique que la transition magnétique, remarquée en diffraction de neutrons n'est pas accompagné par une grande variation d'entropie. Ce phénomène a déjà été rencontré dans des oxydes antiferromagnétiques bidimensionnels comme le composé dérivé de la RP3 $(\text{Ba,Sr})_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ²⁵ ou encore LiMn_2O_4 ²⁶ où les transitions sont très peu visibles en capacité calorifique.

d) Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été effectuées sur un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Design) ou MPMS de 5 à 400K. Les enregistrements ont été effectués en température ascendante après avoir refroidi l'échantillon en absence de champ magnétique (en anglais : Zero Field Cooled Warm up (ZFCW)) (figure 25a). Les mesures FCW (en anglais : Field Cooled Warm up), mesures effectuées en température ascendante avec un champ magnétique après avoir refroidi l'échantillon en présence du champ, n'ont pas été effectuées en raison du fait que nous ne pouvons pas dépasser cette température de transition dans l'appareil (avec un champ appliqué). D'autre part, pour compléter l'étude, des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique ont été effectuées à différentes températures (figure 25b).

L'allure générale des dépendances thermiques de l'aimantation est en accord avec un comportement antiferromagnétique du composé. De 50 à 400K, l'aimantation est quasiment indépendante de la température (d'autant plus visible à un fort champ de 5T). En revanche, de 5 à 50K, les courbes présentent une "remontée" de l'aimantation. Ce phénomène est accompagné sur la

$M_B(5K)$ de l'ouverture d'une légère hystérésis tandis que les autres $M_B(T)$ en sont exempts. Par ailleurs, leurs évolutions sont en accord avec un comportement antiferromagnétique.

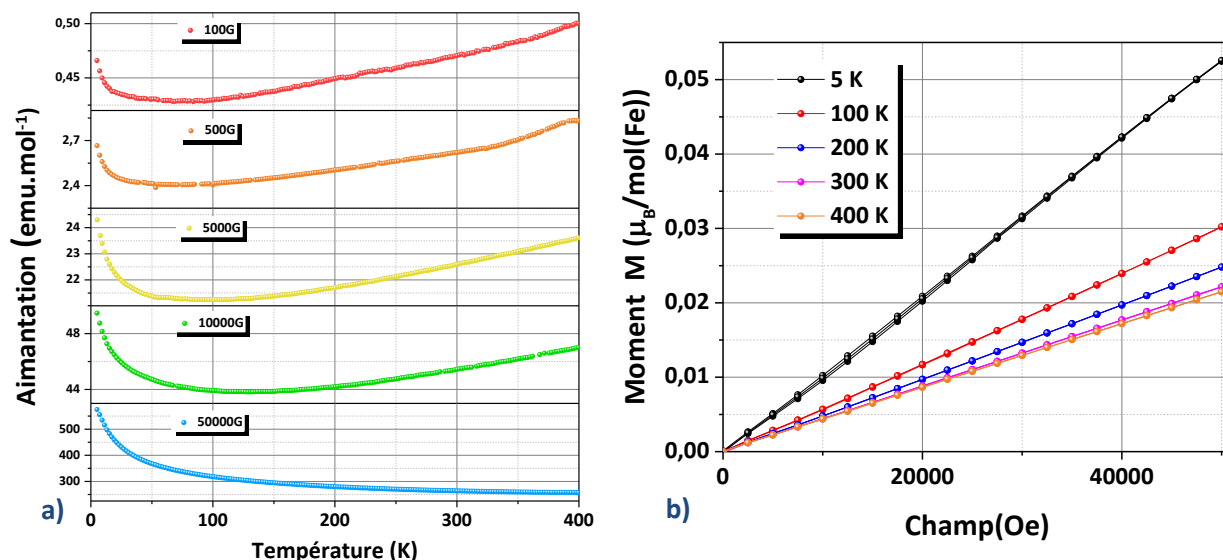


Figure 25 : a) Dépendance en température (5-400K) de l'aimantation du composé $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$ enregistrée sous plusieurs champs. b) Dépendance en fonction du champ magnétique de l'aimantation du composé $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$ enregistrée à plusieurs températures.

La transition magnétique attendue aux environs de $T_N \approx 400K$ est très peu visible. Un agrandissement de la courbe $M(T)$ à 500G est donnée figure 26a, on peut y voir le début d'une transition étendue et peu marquée à la température prévue. Afin de mieux cerner cette transition, des mesures ont été effectuées à "haute température" sur un PPMS équipé de l'option VSM (Vibrating Sample Measurements), associé à un four (qui nécessite lors des acquisitions un vide secondaire). Malgré les nombreuses tentatives et mesures, les résultats sont peu concluants et il difficile de faire une analyse.

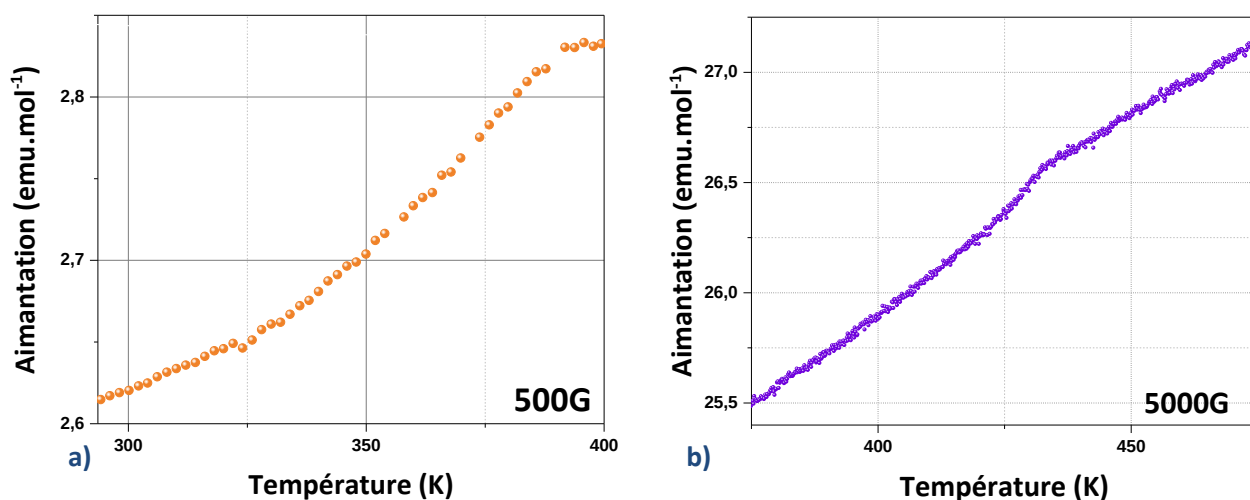


Figure 26: a) Zoom sur la mesure de dépendance en température de la susceptibilité à 500G du composé $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$ présentant une transition étendue et peu marquée, typique d'un comportement antiferromagnétique bidimensionnel. b) Dépendance en température (375-475K) de l'aimantation du composé $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$ enregistrée sous 5000G.

La technique oblige à utiliser très peu de matière (<10mg), et pour pouvoir réaliser le centrage de l'échantillon et les mesures, un fort champ magnétique a donc été appliqué afin d'avoir une réponse magnétique suffisamment élevée. Au mieux, comme présenté figure 26b, nous constatons toujours aux environs de T_N un accident dans l'évolution de la $M(T)$ marqué par un changement de pente. Cependant, après la T_N , l'évolution de la $M(T)$ n'est pas du tout en accord avec l'existence d'un domaine paramagnétique.

La réponse à ce problème se situe à des plus hautes températures (figure 27). En effet, à $T=860K$, on constate dans nos mesures l'apparition d'une transition type ferromagnétique qui n'est autre que la signature de la présence de Fe_3O_4 ($T_C=860K$). Ceci peut être également l'origine des remontées des $M(T)$ à basse température et de l'observation d'une hystérésis sur la $M_B(5K)$. La présence de Fe_3O_4 nous plonge donc dans l'incapacité de réaliser des ajustements de type Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique et d'atteindre la valeur du paramètre θ_p et des moments p_{eff} des ions Fe^{3+} .

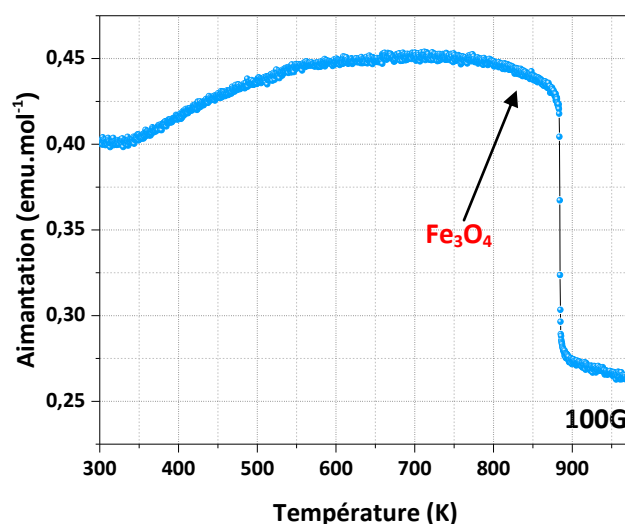


Figure 27 : Dépendance en température de l'aimantation du composé $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$ dans la gamme (400-975K) enregistrée sous un champ magnétique de 100G.

e) Discussion sur le comportement magnétique

Les différentes techniques utilisées (spectroscopie Mössbauer, diffraction de neutrons et mesures d'aimantation), confirment le comportement antiferromagnétique de notre composé, associé à une transition dans le domaine paramagnétique à $T_N=400K$. Cette température est très voisine de celle observée dans d'autres oxydes bidimensionnels comme $LaCaFeO_4$ ²³ (373K), et $LaSrFeO_4$ ²⁴ (380K), tous deux de type K_2NiF_4 , qui présentent la particularité, tout comme notre matériau, de posséder un antiferromagnétisme de type G, avec du fer trivalent montrant des moments plus faibles qu'attendus.

Une des causes de la réduction du moment est liée à la liaison Fe-O et à son intégrale d'échange J , d'origine coulombienne, conséquence directe de l'antisymétrisation des fonctions d'onde des électrons, et liée au recouvrement des orbitales et au principe d'exclusion de Pauli²⁷. Cette intégrale d'échange intervient notamment dans les interactions magnétiques à courte distance (comme dans le cas du super-échange). Dans le domaine des oxydes de fer de basse dimensionnalité, il a été prouvé de manière empirique qu'une augmentation de cette intégrale d'échange entraînait une réduction du moment magnétique porté par le fer^{23,24}. Dans le magnétisme quantique, les échanges antiferromagnétiques 2D entre les moments magnétiques peuvent être décrits par l'hamiltonien de Heisenberg :

$$H_{\text{Heisenberg}} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Avec S un opérateur de spin (S_i et S_j sont associés à deux atomes i et j) et J (positif dans le cas d'un antiferromagnétique) l'intégrale d'échange. La valeur de J est dépendante de la distance entre les atomes, et décroît rapidement avec l'augmentation de cette dernière. Une diminution de la distance entre les atomes (et donc une augmentation du caractère covalent de la liaison) va se traduire par un accroissement des couplages orbitaux, et de l'intégrale d'échange, et donc une diminution des moments magnétiques. L'augmentation de J est d'autant plus marquée si les couplages s'effectuent de manière intraplanaire (180°), les angles conditionnant également la valeur de l'intégrale d'échange. Il est possible de calculer la valeur de l'intégrale d'échange par la méthode des développements en série de hautes températures. Soubeyroux²³ utilise les équations de Rushbrooke et Wook relatives à des interactions de type Heisenberg pour un motif carré²⁸ :

$$\frac{Ng^2\mu_B^2}{\chi_M J} = 3 \left[x + 8 + \frac{5,792}{x^2} + \frac{1,824}{x^2} + \frac{4,192}{x^3} + \frac{3,808}{x^4} + \frac{1,808}{x^5} \right]$$

avec $x = \frac{k_B T}{JS(S+1)}$, N le nombre de spin, g le rapport gyromagnétique, μ_B le magnéton de Bohr et χ la susceptibilité magnétique. Le calcul de l'intégrale d'échange intraplanaire devient alors possible connaissant les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique haute température.

La deuxième cause de réduction du moment magnétique est liée à l'augmentation de la bidimensionnalité du réseau (ce qui est présentement notre cas) entraînant une contribution plus importante des fluctuations de spin au point zéro, décrites par Anderson en 1952²⁹ et Kubo³⁰ dans le cadre de la théorie des ondes de spins. Dans le cas particulier d'un composé quadratique en couches, la variation thermique du moment porté de 0K à T_K s'exprime par :

$$g\mu_B[\vec{S}_0 - \vec{S}] = \frac{g\mu_B}{\pi} \left(\log \frac{1}{2K} \right) \frac{k_{BT}}{2ZJS} \quad . \text{ Avec K le rapport entre l'énergie d'échange et l'énergie}$$

d'anisotropie et Z le nombre d'atomes voisins. Les autres termes conservent leur signification habituelle. L'estimation de la contribution de la déviation de spin au point zéro nécessite la connaissance de K. Dans le cas de notre étude, il nous est malheureusement impossible de calculer les deux contributions à la réduction du moment porté par les atomes de fer. En effet, les calculs de l'intégrale d'échange nécessite d'avoir les valeurs expérimentales correctes de la susceptibilité à haute température. Or comme vu précédemment, nos courbes d'aimantation sont polluées par la présence de Fe_3O_4 qui nous empêche toute interprétation quantitative du phénomène de réduction du moment magnétique des Fe^{3+} dans notre cas.

Dans notre composé, la valeur du moment magnétique porté par l'atome Fe(2) est cependant, même si elle reste faible comparée à la valeur théorique, 15% supérieure à celle du Fe(1). L'explication de ce phénomène pourrait trouver son origine dans une augmentation de l'ionicté des liaisons au sein de la couche centrale. En effet, d'une part la présence des groupements sulfates entraîne une modification des angles Fe-O-S, or cette modification conditionne la valeur de l'intégrale d'échange qui va diminuer lorsque l'on s'écarte de la valeur attendue ($180^\circ/90^\circ$).

D'autre part, le caractère plus électronégatif du groupement sulfate par rapport à l'oxygène ($\chi_{\text{Sulfate}}=3.7 > \chi_{\text{O}}=3.44$) conduit à une déformation du nuage électronique préférentiellement vers les sulfates que vers les oxygènes, et donc probablement à une diminution de l'hybridation des orbitales ($t_{2g}-p\pi-t_{2g}$) et ($d_{x^2-y^2}-p\sigma-d_{x^2-y^2}$) des atomes de fer et d'oxygène. Cette augmentation de l'ionicté (déjà évoquée dans plusieurs travaux, notamment ceux de Goodenough sur le composé $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ³¹) entraînant de facto une baisse de la valeur absolue de l'intégrale d'échange. Les deux atomes de Fer, Fe(1) et Fe(2), sont tous les deux affectés par le phénomène de réduction du moment magnétique explicité précédemment. Cependant, le caractère plus ionique des liaisons Fe(2)-O-S de la couche centrale entraîne un phénomène moins marqué sur l'atome Fe(2) et explique ainsi la valeur plus élevée du moment magnétique par rapport à Fe(1).

Il n'existe malheureusement pas dans la littérature d'étude du comportement magnétique de $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, structure dont dérive notre composé. Si Brisi et Rolando témoignent de la synthèse du composé dès 1958, il n'a pas été possible depuis d'obtenir un échantillon monophasé de cette RP_3 . La stabilité de cette structure semble étroitement liée à la présence nécessaire de groupements carbonates, même en faible quantité. Le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{3-x}(\text{CO}_3)_x\text{O}_{10-4x-\delta}$ ¹ diffère cependant du nôtre. En effet, pour $x < 1$, il contient du fer tétravalent (dû à la méthode de synthèse). Aussi pour ces compositions, il y a compétitions d'interactions antagonistes (antiferromagnétique : $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}/$

$\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{4+}$ et ferromagnétique $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{4+}$) qui conduisent à un comportement de type verre de spin avec une température de gel de l'ordre de 40K pour $x=0.4$ (figure 28a).

Il est intéressant d'étudier le magnétisme d'un autre composé lacunaire, également dérivé du troisième terme de la famille RP, $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, et qui possède la particularité, comme notre composé, de ne posséder que du fer à l'état trivalent ainsi que des lacunes d'oxygène dans les plans équatoriaux de la couche centrale perovskite. Cependant, les caractérisations magnétiques ne sont pas clairement établies. Steinfink et al¹². dans leur étude de l'intercroissance $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, indique une température de mise en ordre magnétique de 200K pour le composé $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.88}$, et de 150K pour $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.5}$. Mais il évoque des difficultés dans l'observation d'une température de mise en ordre magnétique pour le composé qui pourrait nous intéresser ($\delta=0.8$), dont le caractère bidimensionnel est plus marqué. Li³² détermine quant à lui un comportement de type antiferromagnétique associé à une transition peu marquée dans le domaine paramagnétique pour $T_N=250\text{K}$ pour $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ (figure 28b). Cela montre qu'il peut être complexe de caractériser avec précision le comportement magnétique de certains oxydes de fer trivalent, notamment du fait de leur caractère bidimensionnel. C'est le cas pour notre composé, où les caractérisations magnétiques usuelles sur MPMS ne sont pas évidentes du fait de la faiblesse de la transition qui reste cependant bien visible en diffraction de neutrons.

D'autre part dans le composé $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, on observe également une diminution des moments magnétiques portés par le fer, comme pour notre oxysulfate. Cette diminution est d'autant plus marquée lorsque l'on compare $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ et $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.1}$. La différence structurale entre ces deux composés provient du fait de l'existence des lacunes d'oxygènes au niveau de la couche centrale, abaissant la coordinence du fer d'octaédrique à tétraédrique. Cette modification se traduit par un caractère bidimensionnel plus prononcé, mais également par une diminution des distances métal-oxygène intraplanaires.

En effet, les tétraèdres de la couche centrale possèdent des distances Fe-O plus courtes ($d_{\text{tétra}}=1.85 \text{ \AA}$), que les octaèdres de $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ ($d_{\text{octa}}=1.935 \text{ \AA}$). Cette diminution de la distance est corrélée à l'augmentation des couplages des orbitales ($t_{2g}\text{-}p\pi\text{-}t_{2g}$) et ($d_{x^2-y^2}\text{-}p\sigma\text{-}d_{x^2-y^2}$) des atomes de fer et d'oxygène, et aboutit une valeur absolue de l'intégrale d'échange plus élevée. La combinaison du passage à un comportement plus bidimensionnel et du raccourcissement des liaisons Fe-O explique la diminution des moments magnétiques portés par les ions Fe^{3+} .

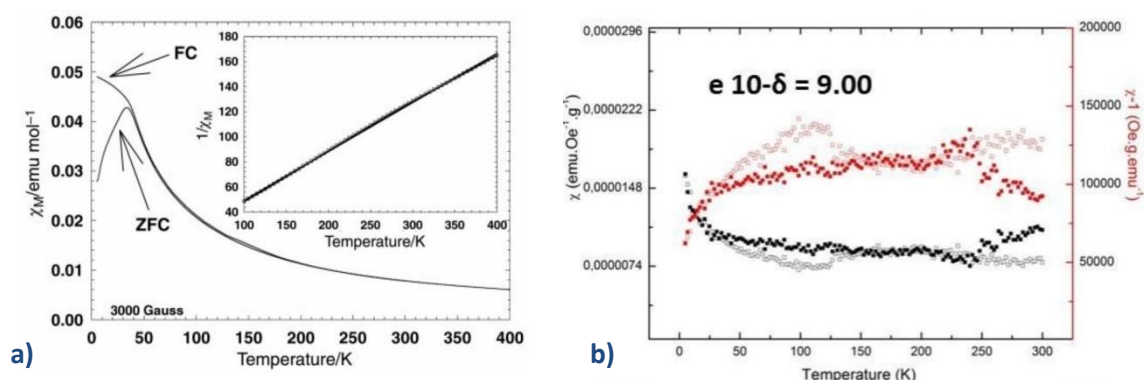


Figure 28 : a) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de $\text{Sr}_4\text{Fe}_{3-x}(\text{CO}_3)_x\text{O}_{10-4x-6}$ enregistrée sous un champ de 3000 G. En encart, l'inverse de la susceptibilité est donnée¹. b) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (en noir) et de son inverse (en rouge) de $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ enregistré sous un champ de 0.05T. Les cercles vides et pleins correspondent respectivement aux enregistrements ZFC et FC³².

f) Transport électronique et ionique

Nous nous sommes intéressés aux propriétés de transport de notre composé. Dans une structure fortement bidimensionnelle comme c'est le cas ici, les propriétés de conduction électronique et ionique peuvent être fortement anisotropes. Il serait intéressant dans ce cas de réaliser les mesures sur un monocristal, afin de connaître le transport dans les plans (a,b), mais aussi selon l'axe d'empilement. Cependant, les dimensions des monocristaux que nous avons synthétisés sont trop petites pour espérer réaliser des contacts. Nous avons donc été contraints de réaliser nos mesures sur les échantillons céramiques. Cependant, comme vu dans la partie Synthèse (p.38), les composés densifiés au SPS présentent un phénomène de réactivité et sont donc difficilement exploitables. Le composé céramique choisi, car non-réactif, est donc un barreau parallélépipédique (10mm*2mm*2mm). Une étude préalable de l'état de surface de notre composé a été menée par microscopie à balayage. La porosité, calculée par la méthode géométrique (densité expérimentale d'un cube de volume connu rapporté sur la densité théorique du matériau) conduit à une porosité de l'ordre de 30%. De plus, les images (figure 29) de microscopie montrent une disparité dans la taille des grains. Une statistique plus précise sur cette distribution de la taille des grains nécessite une préparation de notre échantillon par attaque thermique et/ou chimique, qui a malheureusement dégradé notre matériau. La porosité relativement élevée entrainera une surestimation des valeurs de résistivité de notre composé.

Le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ présente une résistance très élevée ($>10^7 \Omega$). Son évolution en fonction de la température n'a donc pas pu être mesurée avec un appareil de type PPMS (Physical Properties Measurement System), le composé présentant une résistivité supérieure à la limite de détection de l'appareil ($5.10^6 \Omega$). La dépendance de la résistivité en température a cependant pu être mesurée grâce à un potentiostat de la marque Princeton Applied Research (Modèle FRD 1025). Deux

faces parallèle d'un cube (2mm*2mm*2mm) sont recouvertes de laque d'argent. L'évolution de la résistivité est ensuite enregistrée durant la descente en température, dans la gamme (300-425K) de façon à ne pas prendre le risque de dégrader le matériau. L'évolution de la résistivité en fonction de la température en donnée en figure 30a, met en évidence un comportement semi-conducteur, sur toute la gamme de température étudiée. La valeur de la conductivité à température ambiante est très faible, de l'ordre du $\mu\text{S.cm}^{-1}$. On remarque qu'il n'apparaît aucun accident à la température de transition magnétique ($T_N=400\text{K}$).

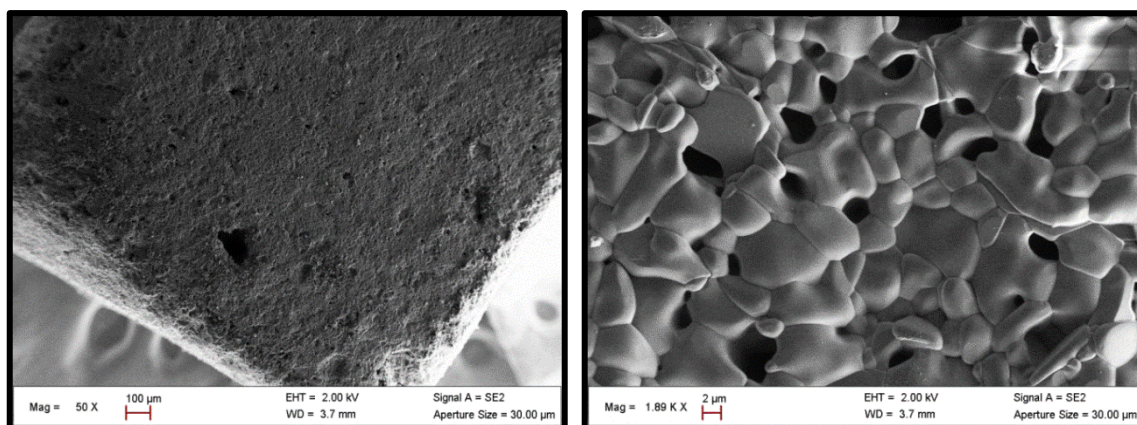


Figure 29 : Images obtenues en microscopie électronique à balayage représentant l'état de surface d'un barreau parallélépipédique du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$.

La variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température est présentée figure 30b. Cette variation parfaitement linéaire obéit à une loi de type Arrhenius. Le mécanisme de conduction est donc thermiquement activé, et l'énergie locale d'activation déduite de la formule $\rho = \rho_0 e^{-E_a/kT}$ est de 0,17 eV à RT.

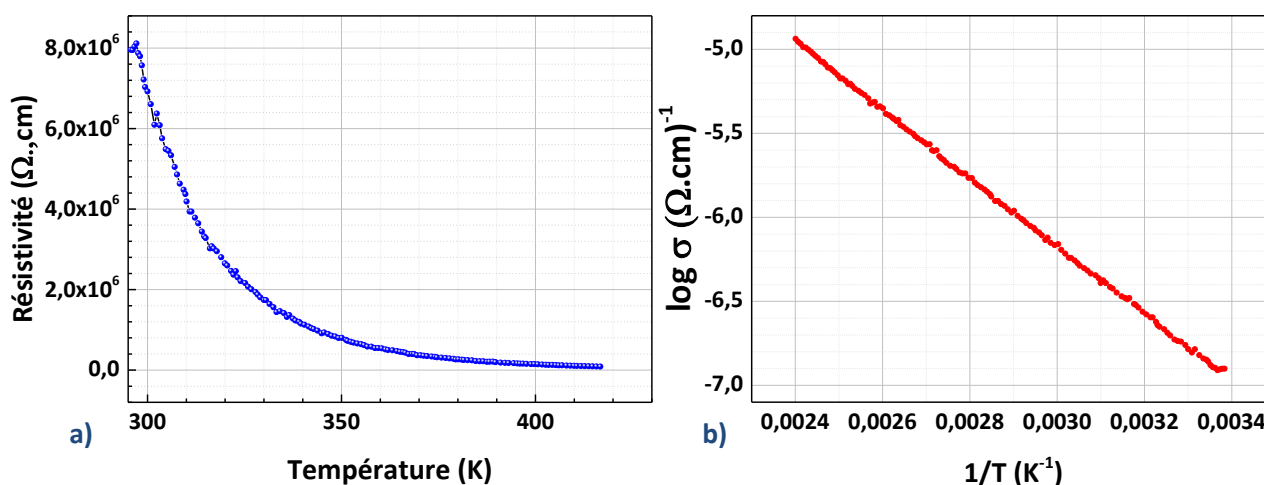


Figure 30 : a) Dépendance en température de la résistivité électrique d'un cube (2mm*2mm*2mm) du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ enregistrée sans champ magnétique en refroidissant. b) Evolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température.

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle observée par exemple dans l'oxycarbonate $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$ ($E_a=0.31\text{eV}$ à température ambiante). Cette énergie a également été calculée de part et d'autre de $T_N=400\text{K}$, la valeur restant inchangée ce qui semble confirmer nous n'ayons pas de transition dans la dépendance thermique de la résistivité à T_N .

Pour déterminer la part d'une potentielle conduction ionique au sein de notre composé, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été mises en œuvre. Cette technique étudie la réponse d'un échantillon à une tension alternative sinusoïdale de fréquence variable (figure 31). Les spectres ont été enregistrés entre RT et 425 K pour des fréquences comprises entre 0.1 Hz et 1MHz, avec un signal d'amplitude de 100mV. Les spectres montrent une diminution des impédances réelles et imaginaires avec l'augmentation de la température, confirmant le comportement semi-conducteur du composé. On observe également l'absence à basse fréquence de phénomène caractéristique de diffusion, qui aurait été mis en évidence notamment par un élément de diffusion de type Warburg, avec une phase indépendante de la fréquence à 45° . Aucun phénomène de conduction assurée par des ions n'est donc présent. Nous pouvons donc en conclure que seul le phénomène de transport électronique intervient dans notre matériau.

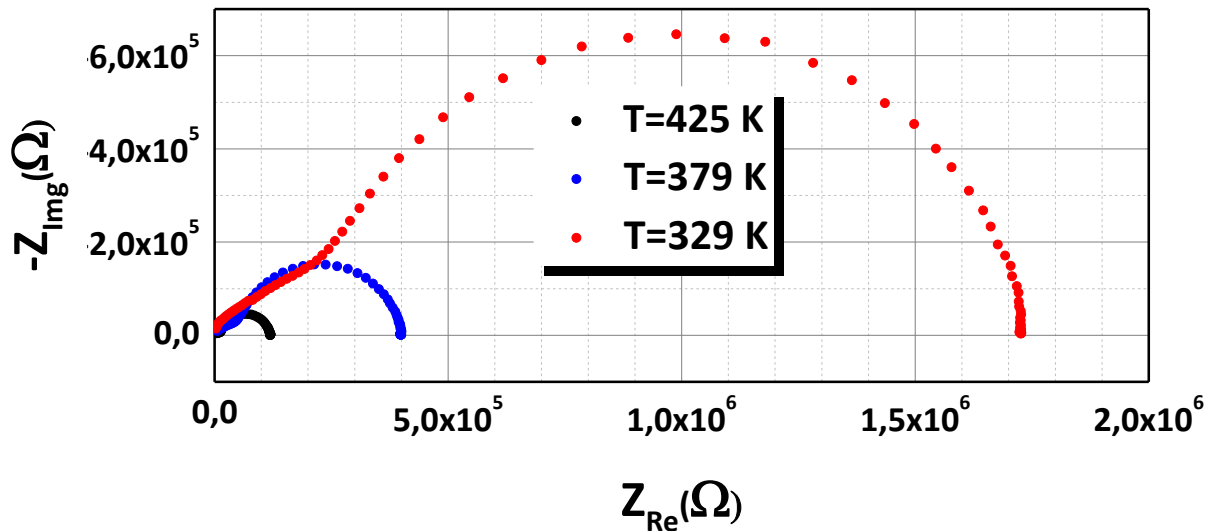


Figure 31: Spectres de l'impédance complexe $Z_{im}=f(Z_{rel})$, aussi appelé plan de Nyquist, mesuré un cube de dimensions (2mm*2mm*2mm) pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$, enregistré à plusieurs températures.

Le diagramme de Nyquist présenté en figure 32 a été enregistré à 425K, et été affiné avec l'aide du logiciel ZPlot ($R=2.4\%$, $\chi^2=5.9.10^{-5}$) par rapport à un circuit équivalent de type $\text{---} \square \text{---} \square \text{---}$ où l'on associe deux circuits en série comprenant une résistance et un élément Q représentant un élément à phase constante dont l'impédance s'écrit :

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$$

Où α est un coefficient adimensionnel et Q un paramètre réel s'exprimant en $F.s^{(\alpha-1)}$, et qui caractérise un condensateur imparfait. Ce type de condensateur est utilisé afin de représenter la contribution des grains dans l'impédance. Les deux demi-cercles sont caractéristiques de deux types de relaxation. Le premier demi-cercle aux très hautes fréquences est relatif à la réponse des grains, alors que le second est associé à une contribution intergranulaire (joint de grains, porosité).

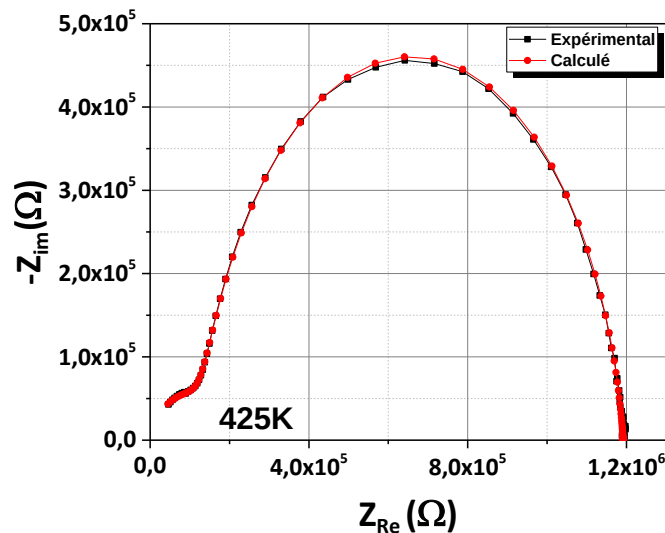


Figure 32 : Spectre de l'impédance complexe à 425K donnée pour $Z_{im}=f(Z_{ree})$, aussi appelé plan de Nyquist, mesuré un cube de dimensions (2mm*2mm*2mm) pour le composé $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$. Les points noirs correspondent aux points expérimentaux, la courbe rouge représente la courbe calculée à l'aide du logiciel ZPlot.

Notons que des mesures en spectroscopie d'impédance sous atmosphère humide menées dès les années 80 par Iwahara³³ ont démontré la possibilité d'augmenter la conduction ionique, notamment dans les composés perovskite ou brownmillerite. Cependant, les mesures réalisées sur notre matériau sous air hydraté ne semblent pas indiquer de changement du type de conduction mis en jeu.

Notre échantillon étant isolant, nous avons entrepris de mesurer sa constante diélectrique, et son évolution en fonction de la température, ou du champ magnétique. Nous avons décidé d'utiliser un impédancemètre (LCR-mètre) commercial d'Agilent "AG4284A". Il permet la mesure de capacités de l'ordre de 10^{-14} F pour une fréquence de 100 kHz. Notre échantillon est préparé sous la forme d'une petite plaque de dimensions $2*2*0.5\text{mm}^3$, puis l'on vient déposer de la laque d'argent sur les deux plus grands faces, créant ainsi un condensateur. La figure 33a donne l'évolution du module de l'impédance en fonction de la fréquence à deux températures, 10 et 300K. L'impédance d'un condensateur idéal est donnée par un module $Z = \frac{1}{C2\pi f}$ et une phase $\theta = -\frac{\pi}{2}$. En traçant le

logarithme du module de l'impédance Z en fonction du logarithme de la fréquence F , on obtient une droite pente $\frac{1}{C(2\pi F)}$, prouvant le caractère capacitif de notre échantillon à 5 et 300K.

Pareillement, dans le cas d'un condensateur idéal, l'angle du déphasage entre le courant et la tension vaut $\frac{\pi}{2}$. Le déphasage donné en figure 33b est très proche de -90° dans la gamme de fréquence 10kHz-1MHz. Cela nous permet de déterminer une gamme de fréquences au sein de laquelle nous allons pouvoir réaliser nos mesures de la manière la plus précise, notre échantillon se comportant comme un condensateur idéal dans cette zone. Nous avons choisi d'effectuer nos mesures d'impédance en fonction de la température à une fréquence de 10kHz, cette valeur étant un bon compromis entre la résolution de la mesure et le comportement adéquat de l'échantillon. Des mesures à des fréquences plus faibles peuvent présenter des effets extrinsèques, et dans le cas de fréquences trop élevées, l'ensemble "appareillage + connectiques" entre en résonance.

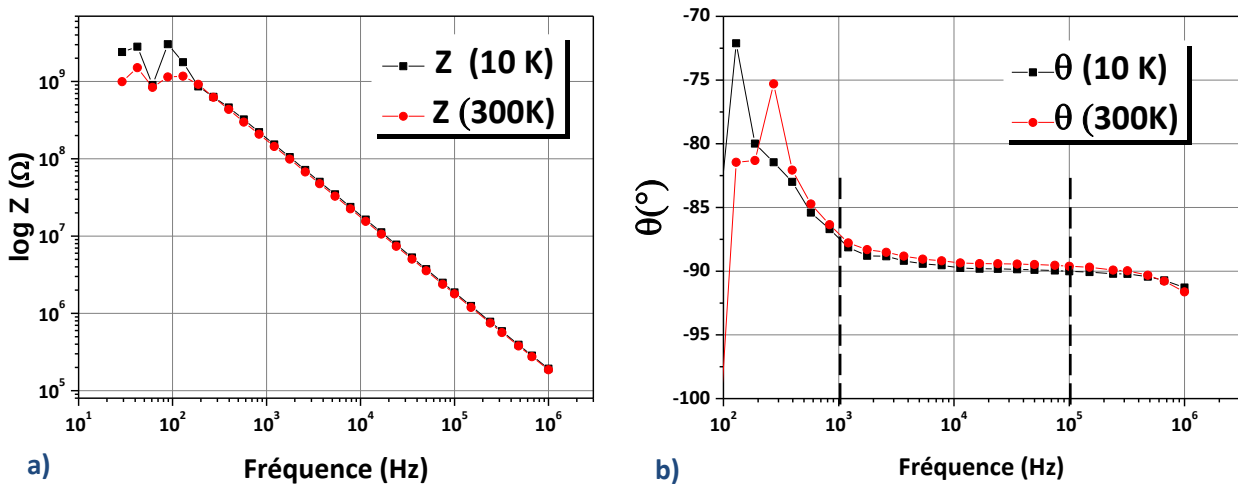


Figure 33 : a) Module et b) phase de l'impédance à 10K et 300K pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$.

La capacité de notre composé est calculée en fonction de la température. A température ambiante, on a $C_p = 8.55 \times 10^{-13}$ F. Connaissant les dimensions de notre échantillon, il est alors possible de remonter grâce à la formule $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot S / d$ à la valeur de la constante diélectrique (avec S est la surface de plaques, d la distance entre elles, ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ est la constante diélectrique du matériau étudié). La constante diélectrique de notre matériau est de $12,6 \text{ pF} \cdot \text{m}^{-1}$ à température ambiante, sous 10kHz. Cette valeur est cohérente avec celles fréquemment rencontrées dans les matériaux céramiques oxydes³⁴⁻³⁶. L'évolution de cette dernière en fonction de la température à 10kHz est donnée en figure 34a. Notons qu' ϵ varie peu avec l'augmentation de la température et qu'il n'apparaît aucun accident. Des mesures ont été entreprises au-delà de 300K afin de déceler une éventuelle transition déjà observé en magnétisme ($T_N = 400\text{K}$). Cependant, les pertes diélectriques deviennent trop importantes et il est impossible de déterminer avec précision une évolution de la constante diélectrique dans cette gamme de température.

Les pertes diélectriques ($\tan \delta = \frac{1}{2\pi f R_p C_p}$), qui caractérisent l'énergie dissipée par le matériau, et donc l'écart au comportement d'un diélectrique parfait, sont données en figure 34b. Elles restent faibles, et ce sur toute la gamme de température étudiée (5-300K), et sont $\leq 10^{-2}$ à température ambiante. Ces premières mesures montrent que nous sommes en présence d'un composé très isolant, et la faible variation de la constante diélectrique et des pertes en font un bon composé diélectrique.

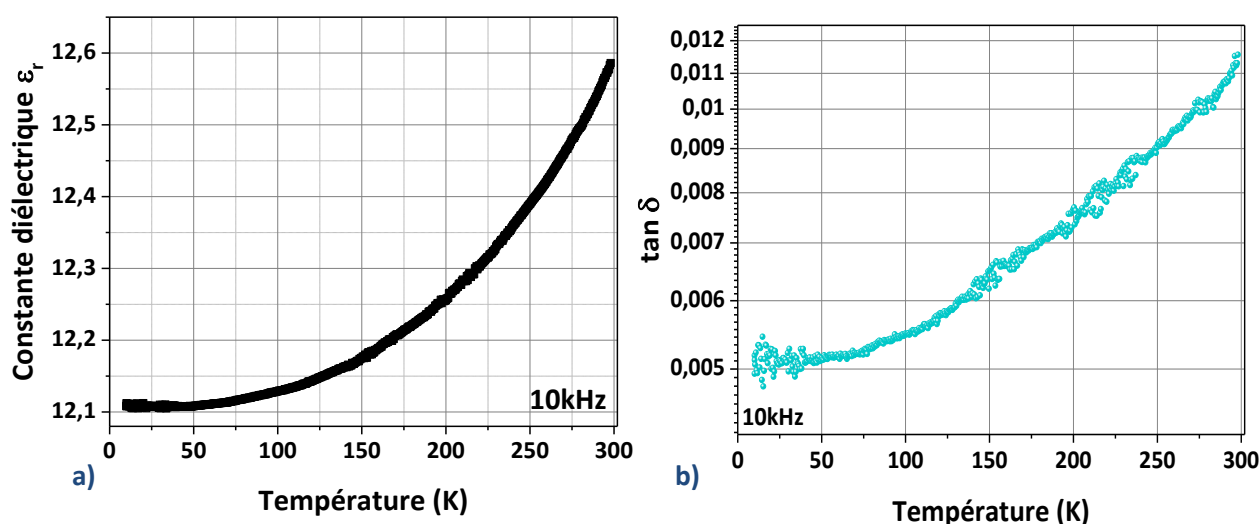


Figure 34: a) Dépendance en température de la constante diélectrique ϵ_r (avec $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$) et b) des pertes diélectriques à 10kHz pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$

Afin de mettre en évidence un éventuel couplage magnéto-diélectrique, nous avons mesuré la variation de la constante diélectrique en fonction du champ magnétique H . Cependant, à la résolution des mesures, aucun effet de couplage sur les mesures d'impédance n'est mis en évidence. En effet, les variations de la capacitance sont trop faibles pour être interprétées avec certitude. De plus, le couplage mis en évidence plus en avant dans ce chapitre est bien trop faible pour pouvoir être interprété dans ces mesures. Ce phénomène peut être dû à une dérive en température causée par la mauvaise thermalisation de notre barreau, sans doute liée à une très faible conductivité thermique, fréquemment rencontrée dans les composés oxydes.

Un autre moyen d'accéder à la mesure de la constante diélectrique en fonction du champ magnétique est la mesure des courants pyroélectriques. On va venir appliquer un champ électrique (ici 800V) aux bornes de notre composé à l'aide d'un électromètre (modèle Keithley 6517A). Cet appareil va venir mesurer le courant pyroélectrique $i_p = \frac{dQ}{dt}$, avec Q la charge (en Coulombs) libérée par notre condensateur et t le temps. En intégrant le courant i en fonction du temps, il est possible alors de remonter à la valeur de Q . En traçant la charge $Q(C)$ en fonction du champ $E(V)$, il est possible de remonter à la valeur de la capacité de notre échantillon ($Q = C \cdot E$). À noter qu'il est également possible

de remonter à la polarisation de notre matériau en ramenant la charge aux dimensions de l'échantillon ($P=Q/S$ avec P en C/m^2). La figure donnée en figure 35a présente ces résultats à température ambiante.

La présence d'une forte hystérésis sur la mesure à température ambiante témoigne d'une forte contribution résistive, en opposition avec les mesures précédemment réalisées en température (le comportement de notre échantillon apparaissait en effet purement capacitif sur toute la gamme de température étudiée). La mesure effectuée à basse température (10K) présente elle une hystérésis beaucoup plus faible, se rapprochant plus du comportement capacitif attendu (figure 35b). La contribution résistive à température ambiante s'explique par la technique de mesure en elle-même. Lors des mesures d'impédances précédentes, il n'était appliqué aux bornes de l'échantillon qu'une très faible tension (de l'ordre du mV). Lors des mesures des courants pyroélectriques, c'est plusieurs centaines de Volts qui sont appliqués. Ceci va entraîner une plus grande contribution au transport électronique des joints de grains et de la porosité de notre matériau. Or, comme vu dans la partie sur la spectroscopie d'impédance (Section 4.f) p.77), des clichés réalisés au MEB et de mesures de densité confirme la présence de nombreux joints de grains et d'une porosité proche de 30%.

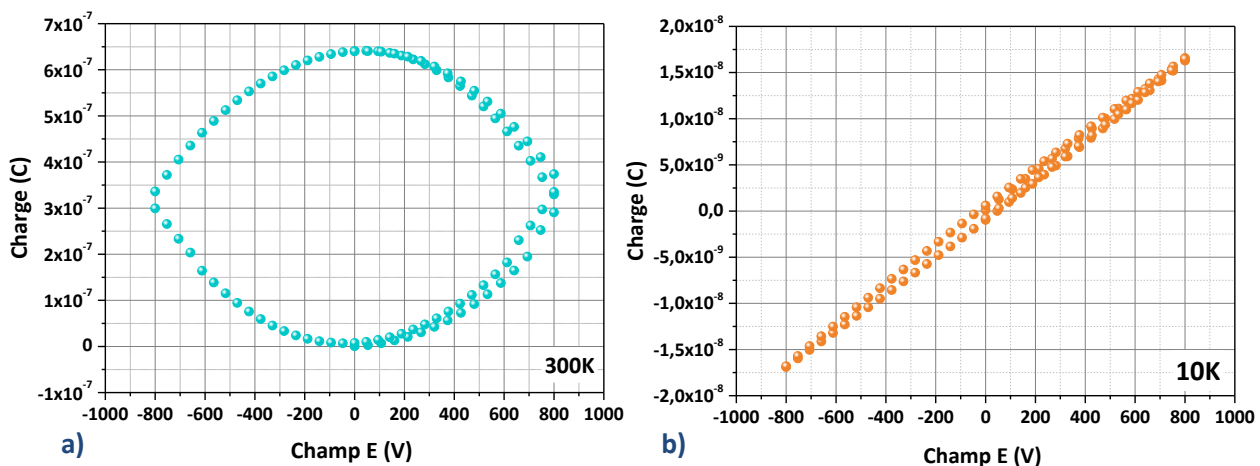


Figure 35 : Charge (C) en fonction champ E (800V) à a) 10K et b) 300K pour le composé $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$

On mesure donc en réalité la contribution de chaque grain, pareils à des milliers de dipôles. Ceci explique l'hystérésis rencontré à 300K. Et peut expliquer en partie le facteur 100 entre les deux mesures de constante diélectrique. En effet, la constante ϵ_r calculée à partir de la capacité C est de 300 pF.m^{-1} à 10K (contre 12.1 pF.m^{-1} précédemment).

Cependant, nous sommes intéressés ici la variation possible de ϵ_r en fonction du champ magnétique, qui elle ne va pas être impactée par ce phénomène. On réalise donc, à 10K, des mesures des courants pyroélectriques en fonction du champ magnétique. La valeur de la pente (la figure 35b présente la réponse du matériau sous champ nul) nous donne la capacitance de notre échantillon.

On réitère ce processus tous les 2T jusque 14T. La dispersion des points est causée par le faible effet résistif. On calcule donc une pente "moyenne". Il faut noter également que l'erreur calculée sur ces mesures est trop faible (de l'ordre de 1/1000) pour être visible sur ce graphique. Ces mesures révèlent une variation de l'ordre de 1 % de la constante diélectrique entre 0 et 14T. Elles sont présentées dans le graphique figure 36. Cette légère variation peut trouver son explication dans un possible effet magnétoélastique, où le champ magnétique va venir déformer notre maille cristalline (ceci pourra être vérifié par exemple par des mesures de diffractions des rayons X en fonction du champ magnétique). Il est cependant difficile d'accorder une signification particulière au signe du couplage. En effet, nous travaillons avec une céramique polycristalline, où les grains sont orientés selon des directions différentes.

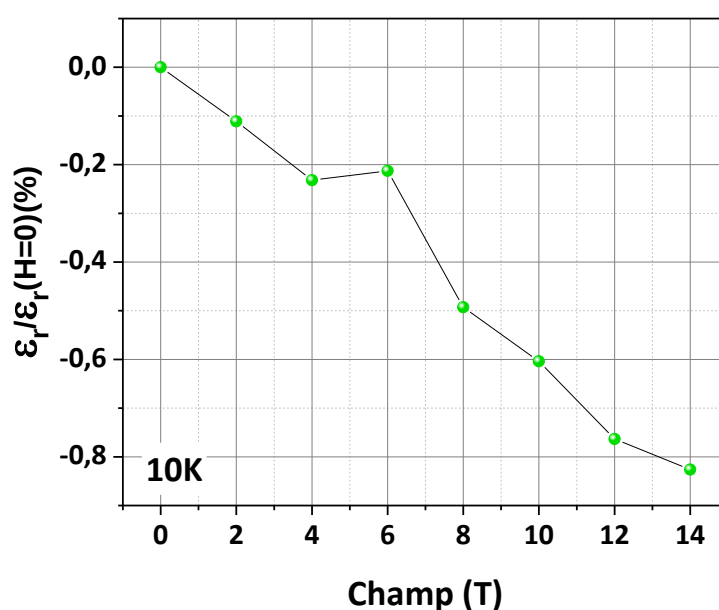


Figure 36 : Constante diélectrique ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$) en fonction du champ appliqué à 10K du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{7,25}(\text{SO}_4)_{0,5}$

Il serait judicieux d'effectuer des mesures sur un monocristal afin de connaître le couplage potentiel selon différentes directions, et pouvoir le corréler avec la symétrie de notre maille. Malheureusement, comme évoqué précédemment, la taille de nos monocristaux est trop faible pour permettre la mise en place de telles mesures.

g) Discussion sur les propriétés de transport électronique

Notre composé possède une résistivité à température ambiante de l'ordre de $8 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ associée à un comportement de type semi-conducteur-aucun accident n'est détecté dans la gamme de température étudiée. A température ambiante (à 10kHz), la constante diélectrique ϵ_r de notre matériau ($12 \text{ pF} \cdot \text{m}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que celle l'oxycarbonate $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$ ($9 \text{ pf} \cdot \text{m}^{-1}$), ou d'autres oxydes de fer comme par exemple la Brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ³⁷ ($7.3 \text{ pf} \cdot \text{m}^{-1}$), $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ ³⁷ ($12.02 \text{ pf} \cdot \text{m}^{-1}$) ou encore l'hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ³⁸ ($20 \text{ pf} \cdot \text{m}^{-1}$).

Cependant dans notre matériau, si ϵ est quasiment indépendante de la température, c'est moins le cas pour $\epsilon(\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3))$ qui subit une faible variation en fonction de la température (passant de 5 à 30 pf.m⁻¹ entre 215 et 450K) et montre un accident à 220K associé à une transition structurale et à un "spin canting". Dans le composé $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, là encore ϵ varie et double (de 25 à 50 pf.m⁻¹) entre 473K et 713K. Il serait également intéressant de pouvoir comparer le comportement électrique de notre composé à celui du composé lacunaire $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$, mais ses propriétés électriques n'ont pas, à notre connaissance, encore été étudiées. La faible variation de ϵ de notre matériau peut s'expliquer par le caractère fortement isolant du matériau ainsi qu'à l'absence de transition, et ce sur toute la gamme de température étudiée.

Notre composé ne semble pas présenter de transport assuré par les ions. A notre connaissance, les propriétés de conduction ionique n'ont pas été référencées sur les composés $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ ou $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3$. Cependant, il est intéressant de noter que certains composés au fer dérivés des phases du Ruddlesden et Popper et également lacunaires en oxygène montrent des propriétés de conduction ionique. C'est le cas notamment du composé $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$ ³⁹, qui donne des valeurs de conduction ionique de 10^{-2,5} S.cm⁻¹ à 1000K. Dans notre composé, il semblerait que les ions (SO_4^{2-}) aient plus tendance à figer la distribution des lacunes, ce qui peut expliquer l'absence de conduction ionique.

Les mesures de transport électronique sur les composés en couches sont plus significatives lorsqu'elles sont réalisées sur monocristal. En effet, on peut alors réaliser des mesures selon les plans (a,b), mais également le long de l'axe d'empilement c . Malheureusement nos cristaux sont trop petits pour être contactés et rendre compte de cette anisotropie est impossible en mesurant des céramiques polycristallines.

B] Influence des lacunes en fer : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_{7.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}$ ($x=0.25$ et $x=0.5$)

Le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ n'admet pas plus de (0.5) groupements (SO_4^{2-}) par formule unitaire en raison d'un probable encombrement stérique, les distances O-O entre groupements voisins étant trop courtes (voir Partie A]d) p.63). Cependant, les analyses EDS ont révélées un écart type sur la teneur en fer de ± 0.2 suggérant ainsi une possible variation de la stœchiométrie dans la couche mixte $\text{Fe}(2)/\text{SO}_4^{2-}$. Nous avons donc mis cette hypothèse à l'épreuve à travers l'étude du composé : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_{7.25-3x/2}(\text{SO}_4)_{0.5}$ ($\square$ représentant les lacunes). Les composés lacunaires $x=0.25$ et $x=0.5$ ont pu être stabilisés.

1. Synthèse du matériau

La méthode de synthèse est en tout point identique (par rapport à $x=0$), exception faite de la quantité des précurseurs ($\text{Sr}(\text{SO}_4)$, SrO et Fe_2O_3) qui est ajustée à la composition souhaitée. Les composés ont été synthétisés sous forme de barreaux céramiques afin de pouvoir réaliser les caractérisations physiques. A l'issue des synthèses, les composés apparaissent orange indiquant ainsi la présence de fer trivalent en accord avec les valences des précurseurs utilisés et le fait que la synthèse s'effectue en atmosphère confinée (tube scellé).

2. Etudes physico-chimiques

a) Spectroscopies à rayons X à dispersion d'énergie et infrarouge

Les analyses EDS réalisées sur une cinquantaine de cristallites permettent d'établir le rapport cationique des deux composés. Le résultat de ces EDS sont donnés en figure 37a. Les premières observations indiquent une meilleure homogénéité dans la composition des cristallites, en témoigne le caractère plus fin des pics de gaussiennes de deux composés $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$. Les cycles thermiques étant peut être plus adaptés pour les composés lacunaires. Cependant tous les essais de synthèse pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ n'ont pas permis d'améliorer l'homogénéité dans la composition. Si l'analyse du composé $x=0.25$ confirme le rapport attendu, le ratio Sr/Fe du composé $x=0.5$, semble légèrement plus faible par rapport à la composition nominale. Une légère sur-stœchiométrie en Fer par rapport à la valeur nominale n'est donc pas à exclure. Cette hypothèse est néanmoins à nuancer, étant donné que l'écart à la composition se situe dans la limite de détection de 5% de l'analyseur EDS.

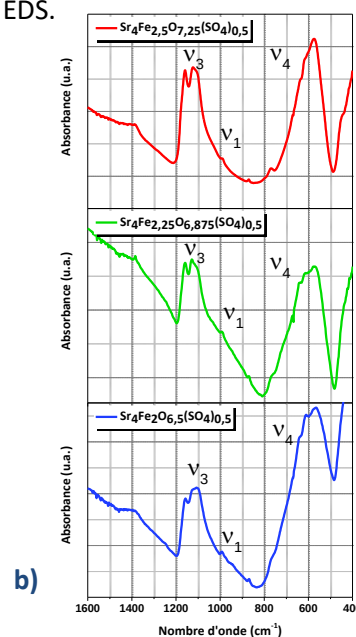
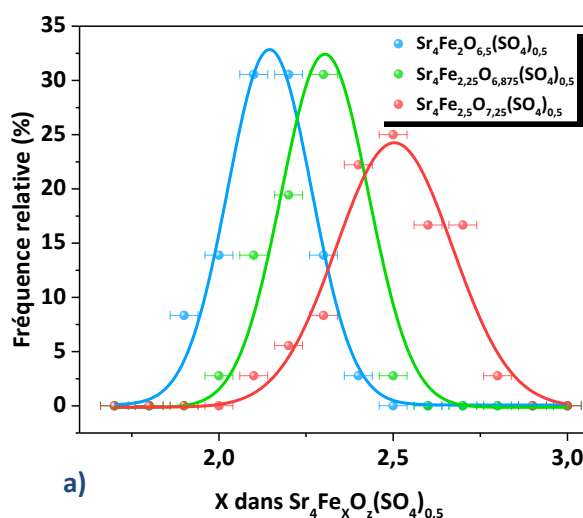


Figure 37 : a) Statistiques effectuées par analyse EDS sur une cinquantaine de cristallites de la teneur en fer dans les composés $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$. b) Spectres infrarouge des composés $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ enregistrés dans des conditions de pression et de température ambiantes.

La spectroscopie infrarouge réalisée dans les conditions ambiantes confirme pour les deux compositions ($x=0.25$ et 0.5), de par la présence et la position des pics caractéristiques, la présence des ions sulfates (figure 37b). Il n'y pas de différence extrêmement notable entre les spectres des composés. Les tétraèdres (SO_4^{2-}) sont, quelle que soit la composition, suffisamment distordus pour rendre imperceptible la résonance d'élongation symétrique ν_1 . L'évolution de la ν_3 (résonance d'élongation asymétrique) n'est pas très marquée. Cependant la levée de dégénérescence semble d'autant moins marquée qu'il y a de lacune. En effet, on constate que pour le composé le plus lacunaire ($x=0.5$), la résonance ν_3 se manifeste en un pic moins éclaté. Ceci est peut être un signe que les groupements sulfates seront certainement moins pontés.

b) Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques réalisées sous flux Ar/H_2 (10%) présentent une perte de masse s'effectuant en deux paliers. Par analogie avec le composé précédemment étudié, la première perte de masse peut être imputée au départ des oxygènes des groupements sulfates de nos matériaux. Les calculs nous conduisent aux compositions $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.50}$ et $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.54 \approx 0.50}$ (figure 38).

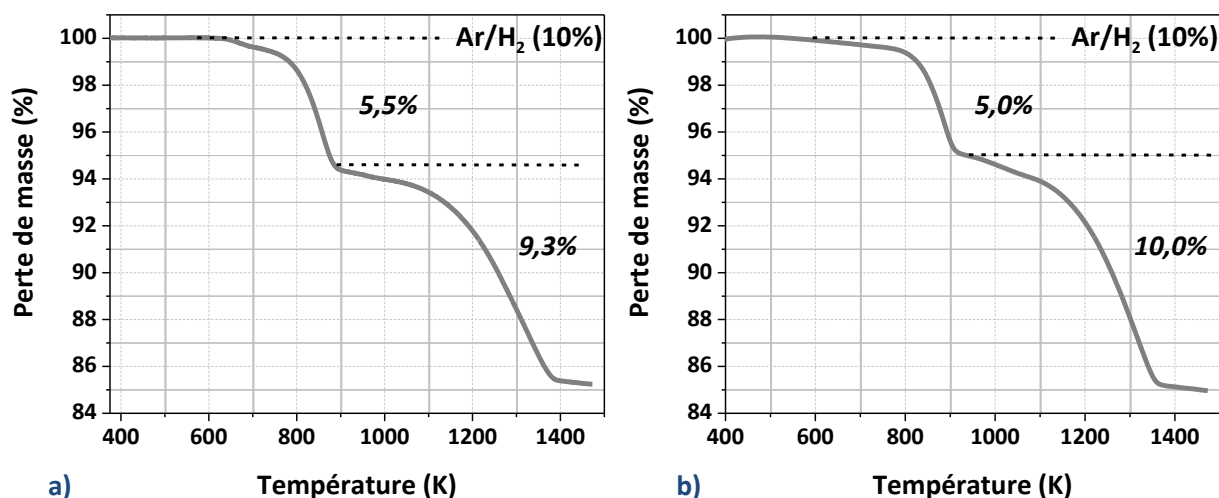


Figure 38 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des composés a) $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_x$ et b) $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_x$ réalisées sous flux Ar/H_2 (10%).

De la même façon que pour l'oxysulfate $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$, il nous est difficile de déterminer la teneur en oxygène, l'estimation des phases en présence étant compliquée, notamment liée au fait que l'on quantifie mal SrO , qui réagit avec l'air pour donner $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$.

c) Diffraction électronique

Les composés $x=0.5$ et 0.25 ont été étudiés par diffraction électronique en étant vigilant à la présence de tache de surstructure ou de phénomène de diffusion indiquant une éventuelle mise en ordre à longue ou à courte portée. Les réseaux réciproques ont été reconstruits en tournant autour de l'axe d'empilement c . Pour les deux compositions, les conditions d'existence $(h+k+l=2n ; (hk0):h+k=2n ; (h0l):h+l=2n ; (0kl):k+l=2n)$ sont compatibles avec le groupe d'espace $I4/mmm$ et les paramètres cristallins $a=a_p$ et $c=29 \text{ \AA}$. Aucune réflexion supplémentaire même de faible intensité n'a été observée, pas plus que de phénomène de diffusion (les taches sont ponctuelles). En figure 39 est donné le réseau réciproque (reconstruit) du composé le plus lacunaire $x=0.5$ (identique pour $x=0.25$).

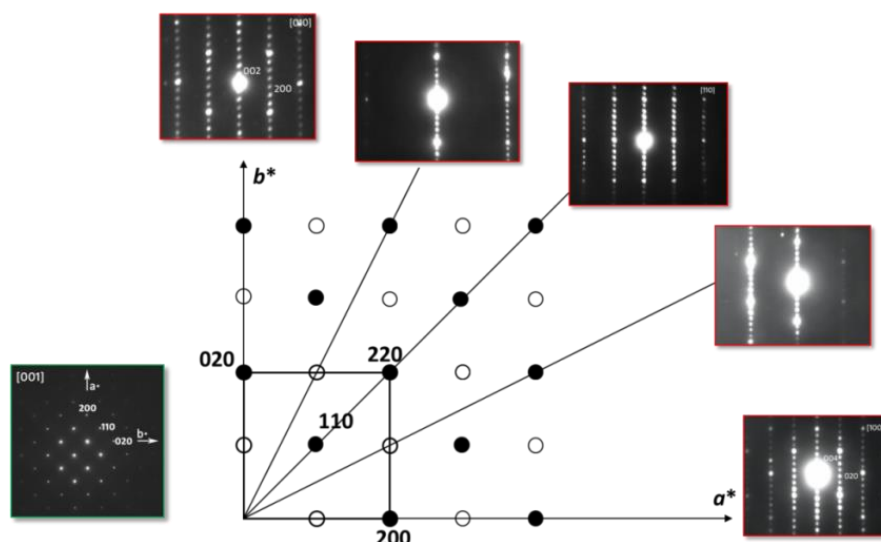


Figure 39: Plan $(hk0)$ du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ reconstruit à partir de clichés de diffraction électronique en tournant autour de l'axe c^* . La maille élémentaire est représentée en noir. Un cliché de diffraction orienté selon la direction $[001]$ est donné.

3. Etudes structurales

a) Diffraction des rayons X sur céramique polycristalline

La détermination des structures atomiques de nos composés s'est effectuée par diffraction des rayons X réalisée à température ambiante. Puisqu'aucune surstructure n'a été remarquée en diffraction électronique, le modèle de départ utilisé pour les affinements structuraux des composés $x=0.25$ et 0.5 est celui de $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ ($x=0$) déterminé précédemment.

Les lacunes ont été réparties de façon statistique sur le site Fe(2), en accord avec l'infrarouge qui indique une probable diminution du caractère ponté des (SO_4^{2-}) lorsque x augmente. En outre, les essais de répartition sur le site Fe(1) conduisent à de mauvais résultats (le site ne se vide pas

lorsqu'on affine son taux d'occupation et si on le contraint à de plus faibles teneurs, les facteurs d'accord sont moins bons).

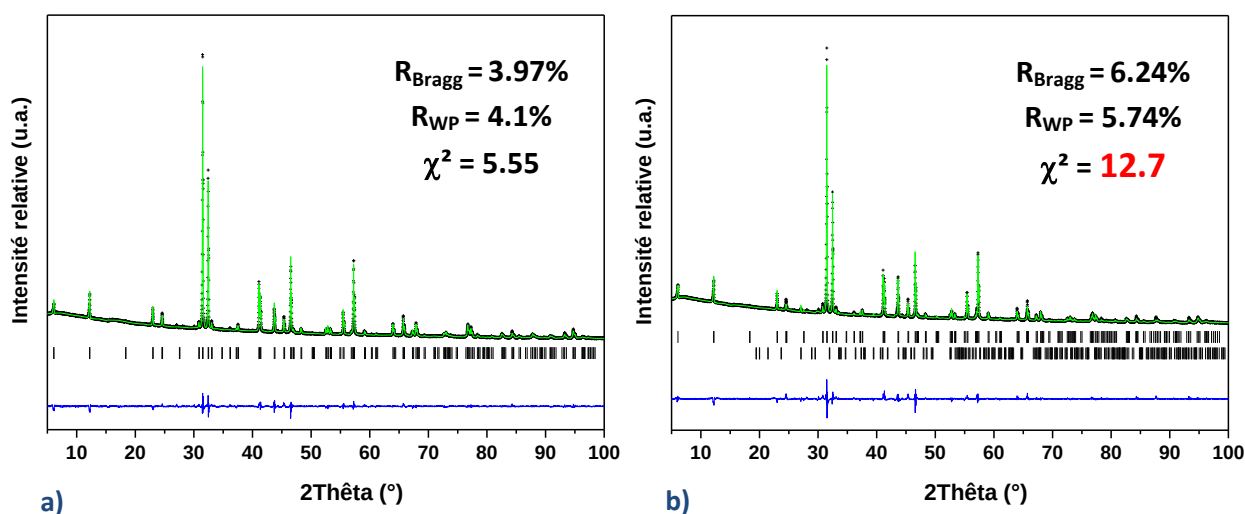


Figure 40 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudres ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) enregistré à température ambiante du composé a) $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et b) $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $I4/mmm$). Pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$, une seconde phase est ajoutée ($\text{Sr}(\text{SO}_4)$).

Les taux d'occupations des différents sites (Fe(2), O(3) et O(4)) ont été ajustés aux compositions nominales en accord avec le taux de lacunes et la répartition impliquée des polyèdres. Pour le composé $x=0.5$, il n'y a plus de fer dans la couche centrale, ne reste que les 0.5 S (occupation réelle : 0.03125) et donc le double d'oxygène O(4) (occupation réelle : 0.06250) associé aux soufres. Le reste des oxygènes est réparti sur le site O(3) en quantité adéquate avec la valence 3 du fer (occupation réelle : 0.09375).

Pour le composé $x=0.25$, il y a 0.25 Fe(2) (occupation réelle : 0.015625) et 0.5 S dans la couche centrale. En moyenne, chaque sulfate aura donc 1 sommet O(4) en commun avec un atome Fe(2) (plus impliquerait plus de Fe(2)), et cela implique que l'occupation réelle du site O(4) soit de $(0.0625+0.03125)/4 = 0.0703125$. L'occupation réelle du site O(3) sera de 0.109375 afin de satisfaire à la trivalence du fer. Enfin, les calculs ont été réalisés en donnant à tous les atomes des facteurs thermiques anisotropes. Ils sont donnés dans le tableau 9. On constate qu'ils sont (aux erreurs près) sensiblement identiques à ceux calculés pour l'oxysulfate $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$. De la même façon que pour le composé $x=0$, on observe des facteurs thermiques élevés pour les atomes O(3) et O(4). À l'issue des affinements, les facteurs d'accord sont satisfaisants avec comme facteurs d'accord $R_{\text{Bragg}}=3.97\%$, $R_{\text{WP}}=4.1\%$ et $\chi^2=5.55$ (les positions et paramètres sont donnés dans le tableau 8) (figure 40a).

Tableau 8 : Paramètres structuraux du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$ issus de l'affinement de données de diffraction de rayons X à 300K (n étant l'occupation du site).

Atome	Site	x	y	z	n
Sr(1)	4e	0.0	0.0	0.5774(8)	1
Sr(2)	4e	0.0	0.0	0.70257(6)	1
Fe(1)	4e	0.0	0.0	0.14293(15)	1
Fe(2)	2a	0.0	0.0	0.0	0.25
O(1)	4e	0.0	0.0	0.2102(3)	1
O(2)	8g	0.0	0.5	0.1335(2)	1
O(3)	4e	0.0	0.0	0.0417(5)	0.875*
O(4)	4c	0.5	0.0	0.0	0.5625*
S(1)	8h	0.045(3)	0.045(3)	0.0	0.125

$R_{\text{Bragg}}=3.97\%$ $R_{\text{WP}}=4.1\%$ $\chi^2=5.55$
SG : I 4/mmm ; a=3.9019(7) Å ; c = 28.9710(4) Å

*Contraint à la valeur

Tableau 9 : Facteurs thermiques du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$ issus des données de diffractions de rayons X à 300K.

Atome	$U_{11}(\text{\AA}^2)$	$U_{22}(\text{\AA}^2)$	$U_{33}(\text{\AA}^2)$	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Sr(1)	0.016(1)	$=U_{11}$	0.0216(9)	0.0187(2)
Sr(2)	0.0191(7)	$=U_{11}$	0.012(2)	0.0156(4)
Fe(1)	0.004(1)	$=U_{11}$	0.026(3)	0.012(1)
Fe(2)	0.04618(2)	$=U_{11}$	0.03869(2)	0.04207(7)
O(1)	0.04626(4)	$=U_{11}$	0.03827(2)	0.04360(3)
O(2)	0.04863(6)	0.0035(6)	0.0510(9)	0.01907(7)
O(3)	0.188(4)	$=U_{11}$	0.11481(2)	0.1637(6)
O(4)	0.43568(4)	0.19532(2)	0.06251(5)	0.2312(4)
S(1)	0	$=U_{11}$	0.00463(1)	0.00154(3)

En revanche pour le composé $x=0.5$, l'affinement semble moins satisfaisant ($R_{\text{Bragg}}=6,24\%$, $R_{\text{WP}}=5.74\%$ et $\chi^2=12,7$) (Figure 40b) et laisse entrevoir que nous n'avons pas établi le bon modèle structural. Afin de lever ce doute une étude par diffraction de neutrons a été réalisée au réacteur nucléaire de Kjeller (Norvège).

b) Diffraction de neutrons du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{0.5}$ ($x=0.5$)

Les datas ont été collectées à température et pression ambiante avec un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 1.55423 \text{ \AA}$. Le modèle précédemment pensé a été également testé en diffraction de neutrons et est effectivement non-satisfaisant, la couche sulfate étant la source de ces problèmes. Nous avons donc suite à cela réalisé une transformée de Fourier différence avec pour phase calculée la structure ne faisant intervenir que les atomes Sr(1), Sr(2), Fe(1), O(1) et O(2) (soit la structure à l'exception de la couche centrale sulfatée). Les résultats sont sensiblement différents de ceux obtenus pour le composé $x=0$. Nous retrouvons les mêmes résidus électroniques en (0,0,0) et (0,0,0.06) mais cette fois d'autres résidus apparaissent clairement en (0.25,0,0.03) formant ainsi un parallélépipède autour du résidu central indiqué par une flèche bleue (figure 41a). La distance entre ces résidus et le résidu central est d'environ $1.4 \text{ \AA}$ ce qui correspond à une distance S-O.

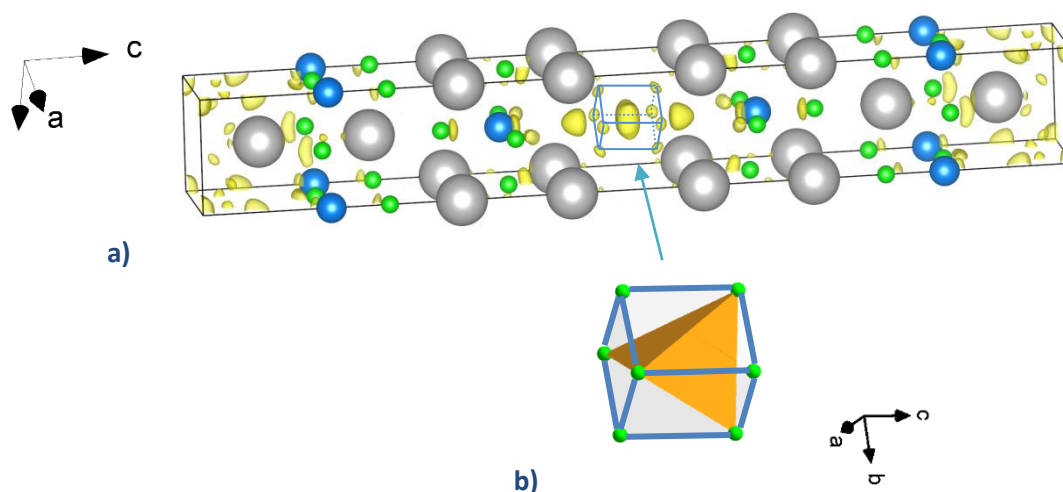


Figure 41: a) Carte de potentiel électrostatique issue de la transformée de Fourier différence ($F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$) des affinements des données de diffraction de neutrons enregistrés à 300K du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et b) Représentation de l'enchevêtrement des tétraèdres de sulfates au sein de la couche centrale du bloc perovskite.

Le résidu électronique central (0,0,0) est attribué à l'atome de S (il n'y a plus de Fe(2)). Les autres résidus aux atomes d'oxygène O(3) (0,0,0.06) et O(4) (0.25,0,0.03). Les tétraèdres (SO_4^{2-}) s'inscrivent dans le parallélépipède formé par les O(4) (Figure 41b). Le taux d'occupation de ce site O(4) est déterminé en fonction de celui du site S : l'occupation réelle du site S est de 0.03125 donc l'occupation du site O(4) sera 4 fois supérieure (0.125) (si bien que le site est occupé à 25%, en accord avec le fait que 4 des 8 atomes O(4) sont nécessaires pour former un tétraèdre et que la couche contient seulement 50% de tétraèdres).

L'occupation du site O(3) est déduite pour obtenir une trivalence du fer soit dans notre cas (0.03125), ce site est alors occupé à 25%. Les calculs ont été effectués en donnant à tous les atomes des facteurs thermiques anisotropiques. Les paramètres structuraux et les positions obtenus à l'issu

du processus sont donnés dans le tableau 10 et le diagramme attestant de la qualité de l'ajustement figure 42 ($R_{\text{Bragg}}=4.48\%$, $R_{\text{WP}}=5.9\%$, $\chi^2 = 3.53$).

On note la présence à cette température des contributions magnétiques de notre phase, cela sera traité dans la section Propriétés Physiques (p.64). L'affinement des taux d'occupation des sites oxygène confirment nos hypothèses et le fait que le fer adopte un degré d'oxydation +3 (en accord avec la synthèse et la couleur du produit). La teneur en oxygène du composé est alors de $\text{O}_{6.5}$.

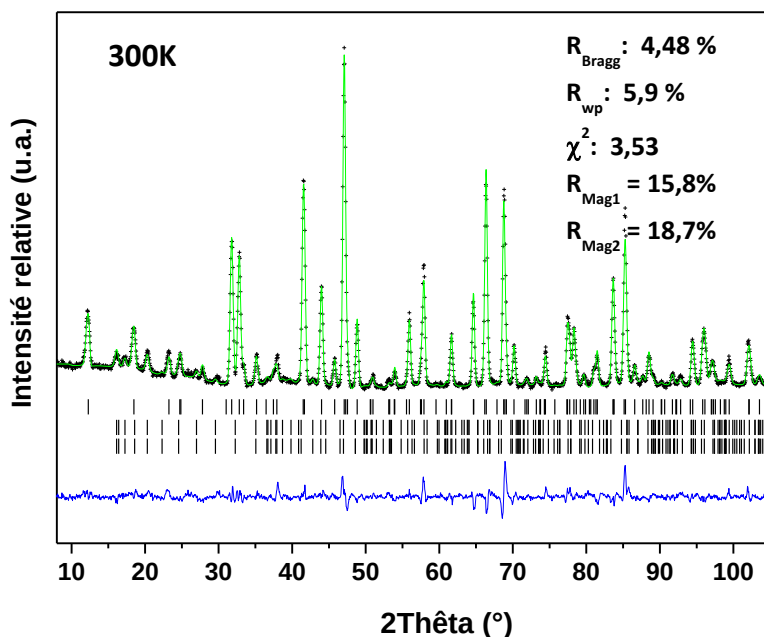


Figure 42: Diagramme de diffraction de neutrons sur poudres ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$) enregistré à 300K du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La première ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $I4/mmm$, la seconde et la troisième correspondent à la structure magnétique du composé avec $k = \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0$.

Tableau 10 : Paramètres structuraux du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ issus de l'affinement de données de diffraction de neutrons à 300K. (n étant l'occupation du site).

Atome	Site	x	y	z	n
Sr(1)	4e	0.0	0.0	0.57883(8)	1
Sr(2)	4e	0.0	0.0	0.70249(6)	1
Fe(1)	4e	0.0	0.0	0.14725(15)	1
O(1)	4e	0.0	0.0	0.21164(3)	1
O(2)	8g	0.0	0.5	0.13637(2)	1
O(3)	4e	0.0	0.0	0.05945(5)	0.25
O(4)	16n	0.25861(4)	0.0	0.02754(4)	0.25
S(1)	2a	0.0	0.0	0.0	0.5

$$R_{\text{Bragg}} = 4.48\% \quad R_{\text{WP}} = 5.9\% \quad \chi^2 = 3.53 \quad R_{\text{Mag1}} = 15.8\% \quad R_{\text{Mag2}} = 18.7\%$$

$$\text{SG : } I4/mmm ; a = 3.8922(4) \text{ \AA} \text{ et } c = 29.0523(7) \text{ \AA}$$

Tableau 11 : Paramètres structuraux du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ issus de l'affinement de données de diffraction de neutrons à 300K.

Atome	$U_{11}(\text{\AA}^2)$	$U_{22}(\text{\AA}^2)$	$U_{33}(\text{\AA}^2)$	$U_{eq}(\text{\AA}^2)$
Sr(1)	0.01946(2)	$=U_{11}$	0.0047(2)	0.01454(3)
Sr(2)	0.00429(8)	$=U_{11}$	0.0599(2)	0.0486(3)
Fe(1)	0.0057(1)	$=U_{11}$	0.00599(7)	0.00583(4)
O(1)	0.0162(4)	$=U_{11}$	0.0158(1)	0.0160(4)
O(2)	0.00874(2)	0.00985(2)	0.03977(9)	0.01945(5)
O(3)	0.0205(5)	$=U_{11}$	0.062(1)	0.03437(4)
O(4)	0.46180(2)	$=U_{11}$	0.23859(6)	0.38740(8)
S(1)	0.02505	$=U_{11}$	0.00478(5)	0.035(2)

Il faut noter ici que les facteurs thermiques anisotropes des atomes les plus lourds (strontium et fer) sont sensiblement identiques (et donc peu élevés) à ceux observés dans les composés $x=0$ et $x=0.25$. Il en est de même pour les atomes d'oxygènes des octaèdres de fer ainsi que le soufre. Les facteurs thermiques des atomes d'oxygènes O(4) formant les tétraèdres (SO_4^{2-}) sont eux plus élevés. Le caractère désordonné et la répartition statistique dans la couche centrale des tétraèdres de sulfates orientés aléatoirement peuvent expliquer ces fortes valeurs des facteurs thermiques.

c) Microscopie électronique en transmission haute résolution et modèle structural

L'évolution des paramètres de maille entre les composés $x=0$ et $x=0.5$ est d'environ 0.2% dans le plan de base (a, b) et 0.3 % selon l'axe d'empilement c . Il ne semble pas que le taux de fer dans la couche centrale du bloc perovskite influe sur les paramètres cristallins, ceux-ci doivent plutôt dépendre du taux de sulfate (qui lui est quasiment constant dans notre étude). Les variations des positions des atomes Sr(1), Sr(2) et Fe(1) sont imperceptibles, leurs positions semblent hermétiques au taux de lacune de fer dans la couche centrale. En ce qui concerne les atomes Fe(2), S, O(3) et O(4), la distribution aléatoire des polyèdres de fer et des tétraèdres de sulfates empêche une localisation parfaite de ces atomes pour $x=0$ et $x=0.25$, (même avec la diffraction de neutrons réalisée pour l'échantillon $x=0$), le désordre ne permet que d'établir des positions que nous savons moyennes.

Dans le composé le plus lacunaire, le site B de la couche centrale est constitué uniquement de 50% de SO_4 et de 50% de lacunes □. Afin de conserver la trivalence du fer, cela implique l'existence de couche Sr(2)-O(3) et que des atomes Fe(1) siègent dorénavant en octaèdre (25%). La répulsion O-O implique que les octaèdres Fe(1) se distribuent au-dessus des lacunes. Les tétraèdres

(SO_4^{2-}) adoptent une configuration différente (de $x=0$) que l'on appellera **transversale** (deux des arêtes opposées étant transversale à l'axe d'empilement c) due au fait qu'ils n'ont aucun sommet à partager avec des polyèdres de fer. Cette "liberté" permet un basculement de 90° (par rapport à $x=0$) qui donne une meilleure répartition des charges (le barycentre négatif du tétraèdre est au centre du parallélépipède formé par les Sr ainsi qu'une meilleure répartition spatiale des atomes d'oxygène.

Dans le composé intermédiaire ($x=0.25$), le site B de la couche centrale est occupée par 25% de $\text{Fe}(2)$ en coordination pyramidale et 50% de (SO_4^{2-}). Pour la même raison de trivalence du fer, cela implique l'existence d'un faible pourcentage de $\text{Fe}(1)$ en coordination octaédrique ($(0.109375-0.0625-0.03125)/0.125 \times 100 = 12.5\%$). Il n'est pas à exclure que les $\text{Fe}(2)$ siègent en présentant des pyramides avec un plan carré totalement équatorial. Une étude par diffraction de neutrons sera nécessaire pour lever cette ambiguïté ainsi que pour déterminer la configuration des tétraèdres. Cependant le fait que les tétraèdres (SO_4^{2-}) aient à partager un de leur sommet avec une pyramide de $\text{Fe}(2)$ implique qu'ils adoptent très probablement une configuration **longitudinale**.

Les images de microscopie électronique haute résolution confirment la précédente analyse structurale. Une image orientée $[100]$ du composé le plus lacunaire est donnée figure 43a. Les points blancs sont corrélés aux cations, zone de plus forte densité électronique (défocalisation -55nm). Le contraste en croix caractéristique des sulfates (ici la seule espèce chimique dans la couche centrale), est nettement visible (flèches blanches). L'accord entre l'image expérimentale et la simulation calculée (encadré blanc) montre la justesse du modèle structural établi. Le plan de base est celui comme attendu d'une perovskite, nous n'y avons pas observé de défauts particuliers. L'image orientée $[001]$ du plan de base est donnée en figure 43b. Les modèles structuraux des matériaux sont présentés figure 44.

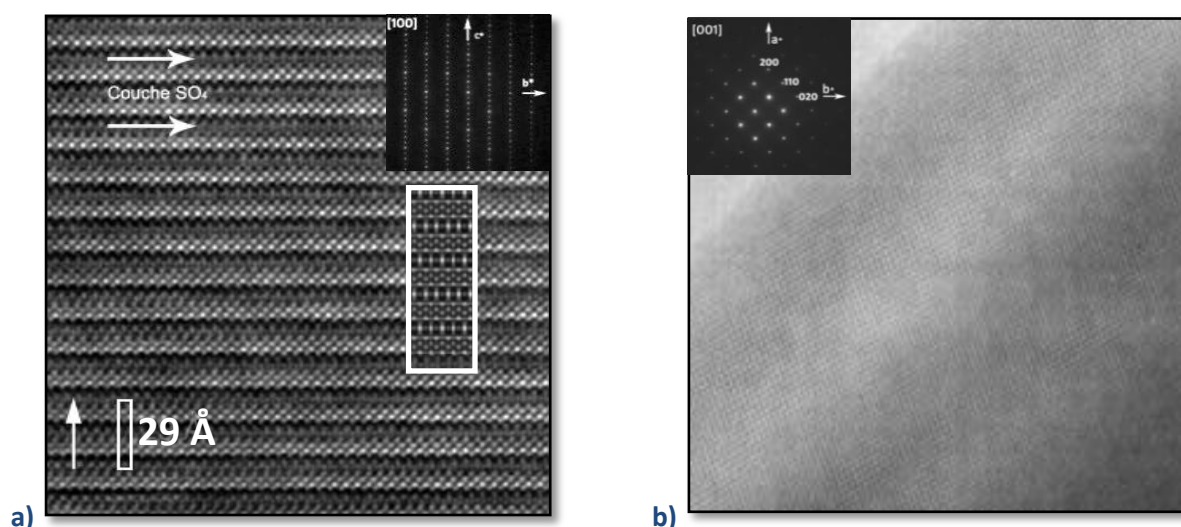
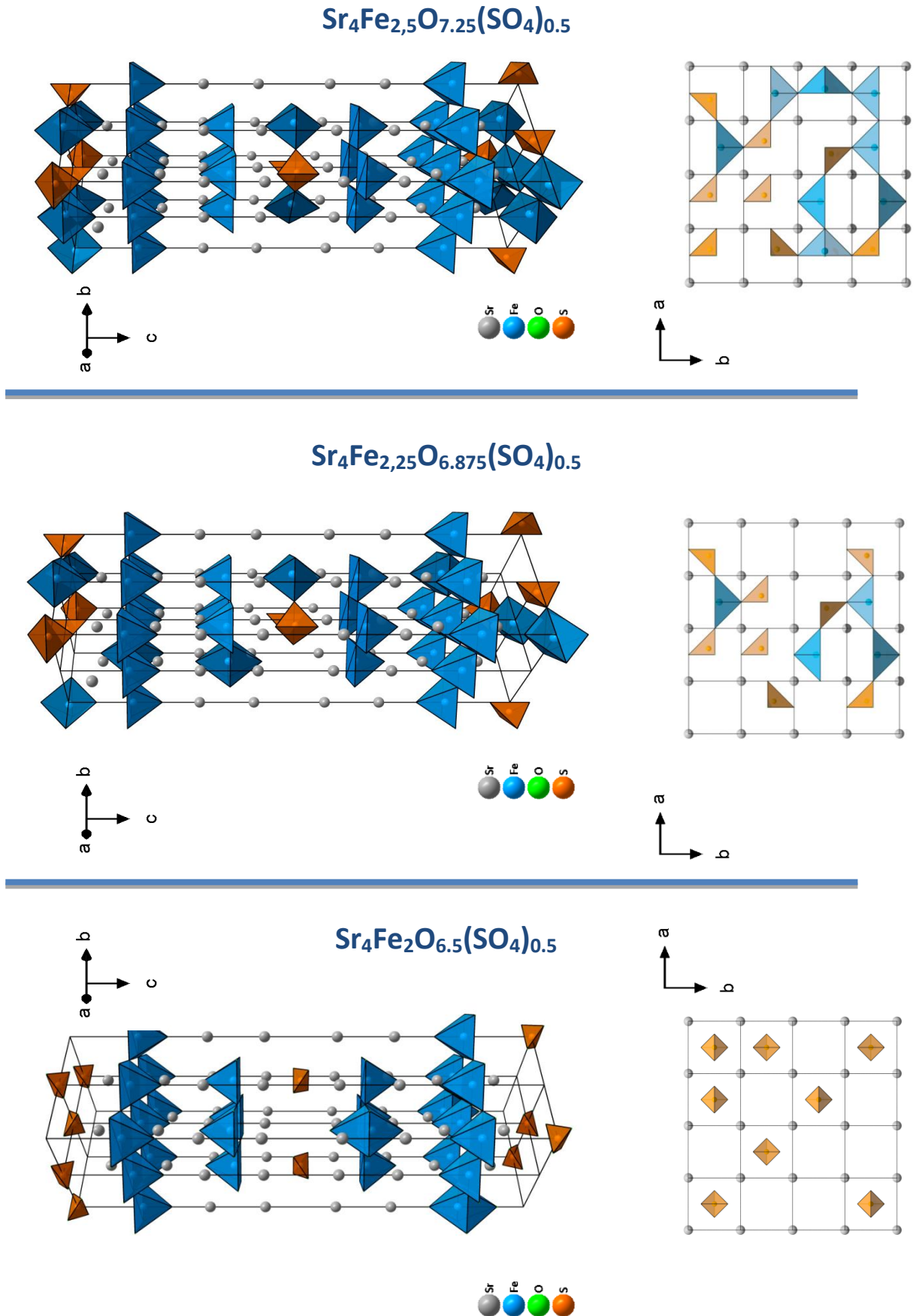


Figure 43 : a) Image de microscopie électronique haute résolution expérimentale et calculée (encadré blanc) orientée selon la direction $[100]$. Les flèches blanches mettent en évidence la couche SO_4^{2-} . En haut à droite, le cliché de diffraction orienté selon la même direction est donné. b) Image de microscopie électronique en transmission haute résolution (HREM) orientée selon la direction $[001]$ montrant l'ordonnancement régulier du plan de base. En haut à gauche, le cliché de diffraction orienté selon la même direction est donné.

Figure 44 : Modèles structuraux des composés $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$



4. Propriétés physiques

a) Structure magnétique du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{0.5}$ ($x=0.5$)

La diffraction de neutrons a permis de caractériser la structure magnétique du composé le plus lacunaire ($x=0.5$). Sur le diagramme enregistré à température ambiante, un vecteur de propagation ($k=\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) a été introduit pour indexer les pics magnétiques (en accord avec le comportement antiferromagnétique). Les représentations irréductibles compatibles avec le groupe d'espace $I4/mmm$, le vecteur K et la position Fe(1) (0,0,0.145) sont au nombre de 6. Après avoir analysé tous ces modèles magnétiques, il s'avère que les meilleurs résultats sont donnés par la combinaison des deux structures magnétiques associées aux représentations irréductibles Γ_3 et Γ_6 . L'utilisation d'une seule de ces deux représentations lors de l'affinement ne conduit pas à des résultats optimaux. Ces deux structures présentent des interactions antiferromagnétiques intra-couches Fe(1) (a,b). Si l'on considère dans l'intercroissance un bloc perovskite, la Γ_3 présente des spins orientés selon des directions opposées pour les Fe(1) tandis que dans la Γ_6 les spins sont dans la même direction (figure 45).

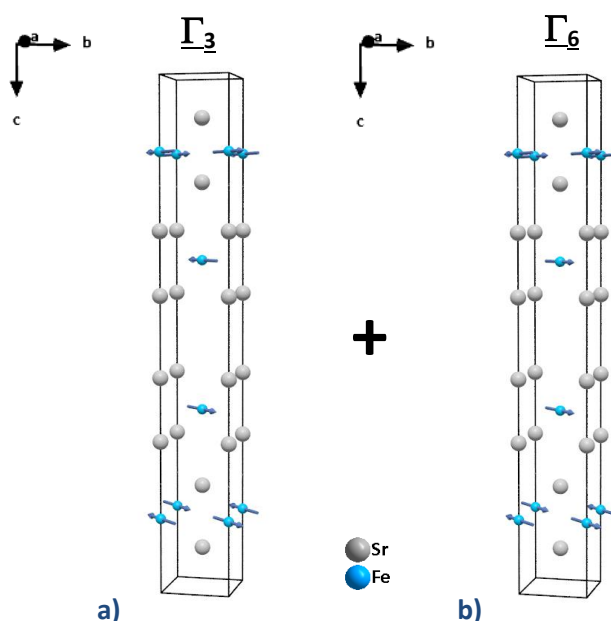


Figure 45 : Représentation des mailles magnétiques pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ pour la représentation irréductible a) Γ_3 et b) Γ_6

Pour $x=0$, dans un même bloc perovskite, la présence de Fe(2) dans la couche centrale conduit à un couplage antiferromagnétique le long de l'axe de l'empilement de type : $\text{Fe}_1^\oplus - \text{Fe}_2^\ominus - \text{Fe}_1^\oplus$ (cas du composé $x=0$). L'absence de Fe(2) dans cette couche centrale (cas du composé $x=0.5$) élimine ce couplage inter-plans antiferromagnétique et autorise alors les deux configurations : $\text{Fe}_1^\oplus - \square - \text{Fe}_1^\oplus$ et $\text{Fe}_1^\ominus - \square - \text{Fe}_1^\ominus$.

b) Mesures d'aimantation

Afin de déterminer l'influence des lacunes sur le magnétisme de nos composés, des mesures d'aimantation (ZFCW) ont été entreprises entre 5 et 400K avec un appareil de type MPMS en appliquant les champs magnétiques 100, 500, et 5000G. Les courbes obtenues (figures 46a et 46b) sont compatibles avec un comportement antiferromagnétique pour les deux composés. Si l'on peut peut-être distinguer une transition magnétique vers $T_N=390K$ pour le composé $x=0.25$, ce n'est pas le cas pour le $x=0.5$ qui présente une structure et probablement un caractère plus bidimensionnel.

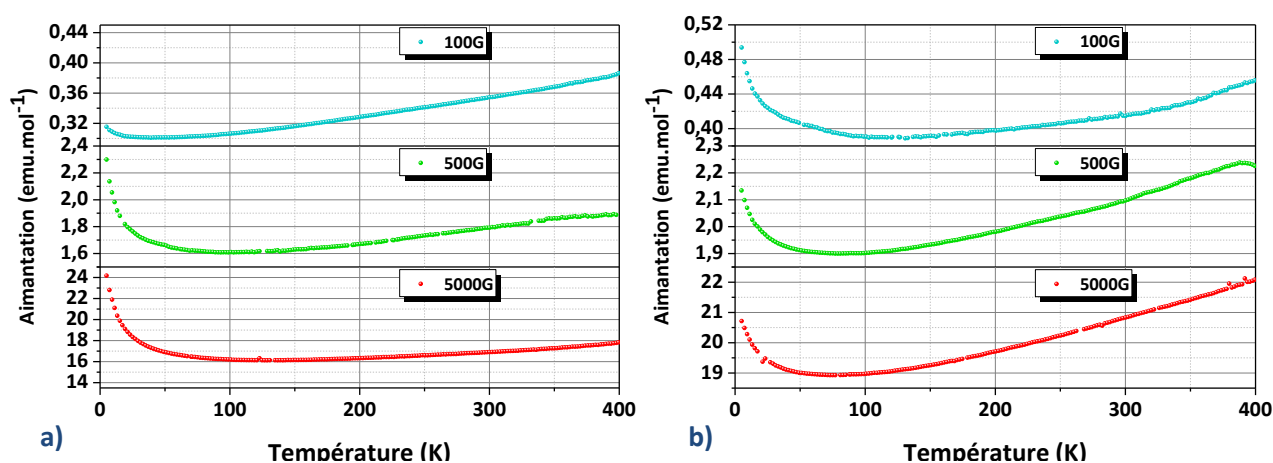


Figure 46 : Dépendance en température de l'aimantation du composé a) $Sr_4Fe_2O_{6.5}(SO_4)_{0.5}$ et b) $Sr_4Fe_{2.25}O_{6.875}(SO_4)_{0.5}$ en fonction de trois champs magnétiques (100G, 500G et 5000G).

Si l'on compare l'aimantation des composés à champ magnétique faible donné (100 et 500G), on voit (figure 47) que la transition est d'autant moins marquée que le matériau présente de lacunes. Le caractère bidimensionnel (apporté par le taux de lacunes) amoindrit l'intensité de la transition. Des mesures "hautes températures" ont été effectuées sur PPMS équipé d'un VSM. Malgré de nombreuses tentatives nous n'avons jamais pu déceler avec certitude la véritable T_N de nos composés.

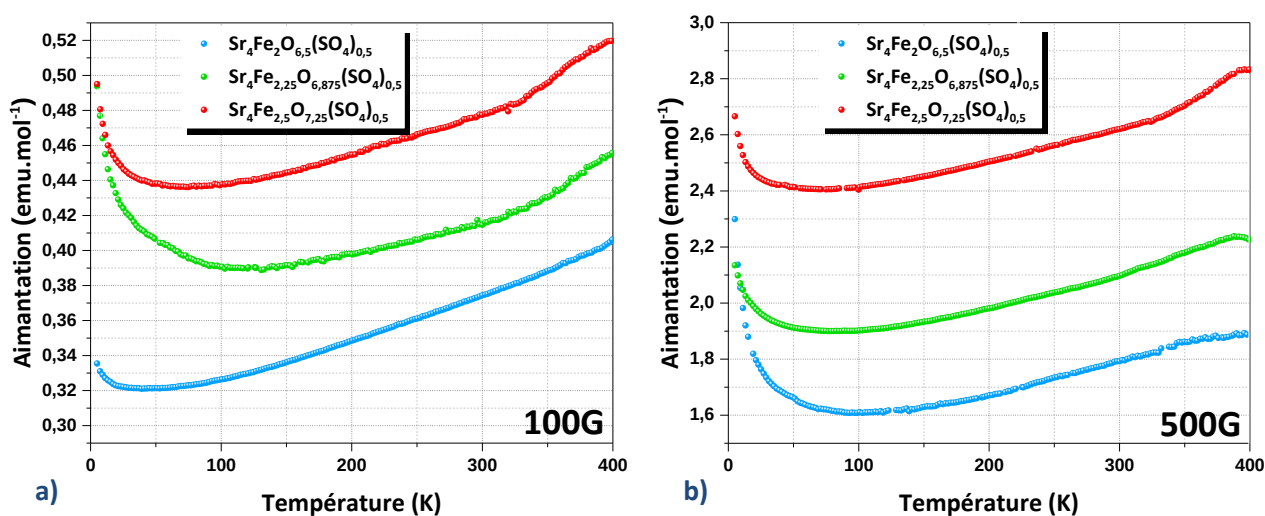


Figure 47 : Dépendance en température de l'aimantation des composés $Sr_4Fe_2O_{6.5}(SO_4)_{0.5}$, $Sr_4Fe_{2.25}O_{6.875}(SO_4)_{0.5}$ et $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$ sous 100 et 500G.

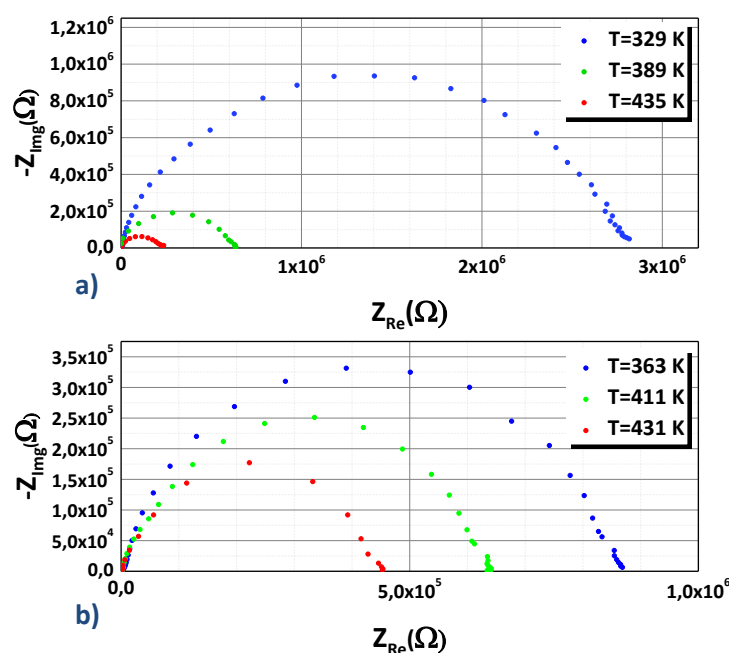
c) Transport électronique et ionique

Figure 48 : Spectres de l'impédance complexe $Z_{im}=f(Z_{re})$, aussi appelé plan de Nyquist, mesuré un cube de dimensions (2mm*2mm*2mm) pour le composé a) $Sr_4Fe_2O_{6.5}(SO_4)_{0.5}$ et b) $Sr_4Fe_{2.25}O_{6.875}(SO_4)_{0.5}$, enregistrés à plusieurs températures.

Certains composés lacunaires dérivés de la perovskite sont étudiés pour leurs propriétés de transport, notamment ionique^{40,41}. Il est intéressant de connaître l'impact sur la conduction des lacunes présentes au sein de nos deux composés. Des mesures de spectroscopie d'impédance en fonction de la température (figure 48) ont été entreprises. Des spectres ont été enregistrés à plusieurs températures tous les 50K environ. Malheureusement, aucun phénomène de transport assuré par les ions ne semble être présent dans nos composés quel que soit le taux de lacunes. En effet, on n'observe à basse fréquence aucun élément de type Warburg, avec une phase à 45° indépendante de la fréquence.

L'évolution de la résistivité en fonction de la température a également été mesurée à l'aide d'un potentiostat de la marque Princeton Applied Research (Modèle FRD 1025) sur des cubes (2mm*2mm*2mm) (figure 49). Nos composés présentent tous les deux une résistivité très élevée ($\rho_{300K}=2M\Omega.cm$ et $2.5M\Omega.cm$ respectivement pour $x=0.5$ et $x=0.25$) et un comportement de type semi-conducteur (la résistivité diminuant avec l'augmentation de la température) analogue à celui de l'oxysulfate $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(SO_4)_{0.5}$. Les variations du logarithme de la résistivité pour $Sr_4Fe_{2.25}O_{6.875}(SO_4)_{0.5}$ et $Sr_4Fe_2O_{6.5}(SO_4)_{0.5}$ sont également données en encart figure 49. Ces variations sont parfaitement linéaires en fonction de l'inverse de la température et obéissent dans les deux cas à une loi de type Arrhenius. Aucun accident n'est détecté. L'énergie d'activation est respectivement de 0.16 eV et 0.23eV pour $x=0,25$ et $x=0,5$ soit le même ordre de grandeur que pour $x=0$.

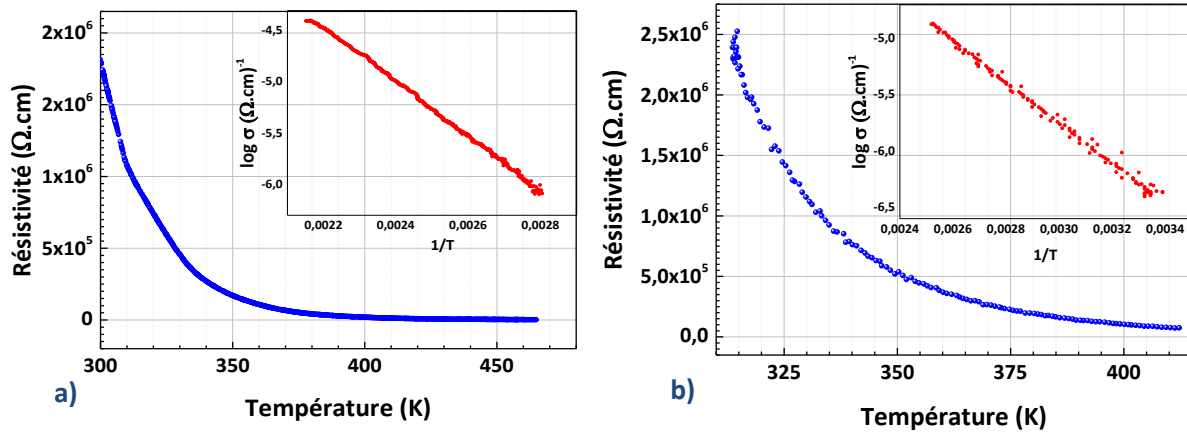


Figure 49 : Dépendances en température de la résistivité électrique d'un cube (2mm*2mm*2mm) du composé a) $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et b) $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$ mesurées en refroidissant.
Encarts : Evolutions des logarithmes de la conductivité en fonction de l'inverse de la température.

Des mesures diélectriques ont été entreprises, constatant le caractère fortement isolant de nos composés. Les mesures réalisées à température ambiante du module de l'impédance, et du déphasage confirment le caractère capacitif des deux composés, et sont présentées figure 50. Les constantes diélectriques de nos matériaux sont de $14.1 \text{ pF}\cdot\text{m}^{-1}$ et $12.9 \text{ pF}\cdot\text{m}^{-1}$ pour $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ respectivement, à température ambiante. On note la faible évolution par rapport à l'oxysulfate $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$. De plus, il ne semble pas y avoir une variation linéaire de la constante diélectrique en fonction du taux de lacunes au sein de l'échantillon.

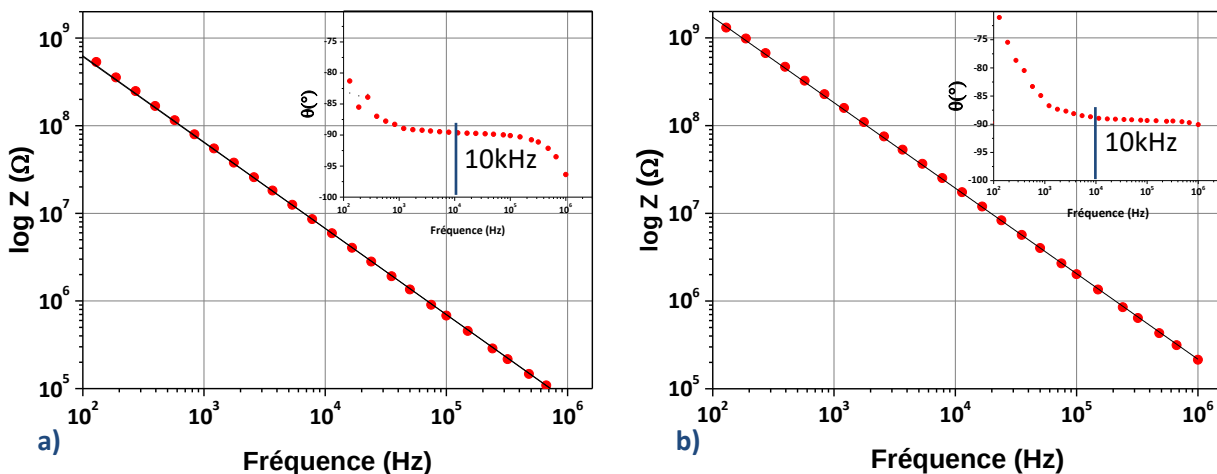


Figure 50 : Module de l'impédance à 300K pour le composé a) $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et b) $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$.
Encart : Déphasage de l'impédance.

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température a été étudiée à 10kHz, fréquence pour laquelle le déphasage vaut $\frac{-\pi}{2}$ (l'échantillon se comporte alors comme un condensateur idéal). Pour les deux compositions, de 5 à 300K, au regard de la faible évolution de la constante diélectrique, les accidents notables sur les courbes présentées figures 51a et 51b ne sont

pas en réalité pas significatifs. De même, les pertes diélectriques restent faibles et en réalité relativement constantes sur toute la gamme de température étudiée (encart figure 51a et 51b).

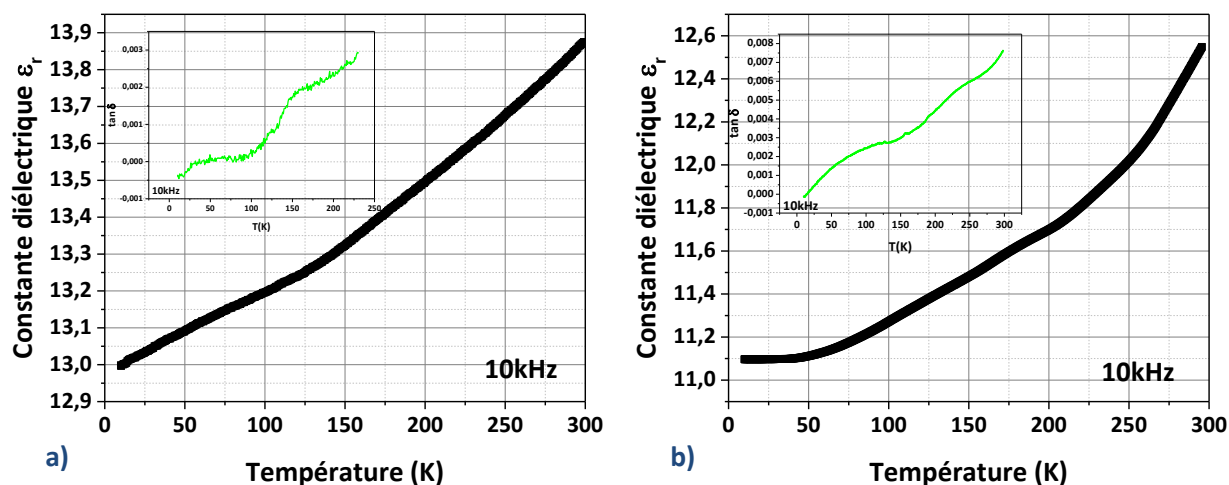


Figure 51 : Dépendance en température de la constante diélectrique et des pertes diélectriques à 10kHz pour le composé a) $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et b) $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$.

Les mesures de la constante diélectrique en fonction du champ magnétique appliqué, effectuées par la méthode des courants pyroélectriques, sont données figure 52a et 52b.

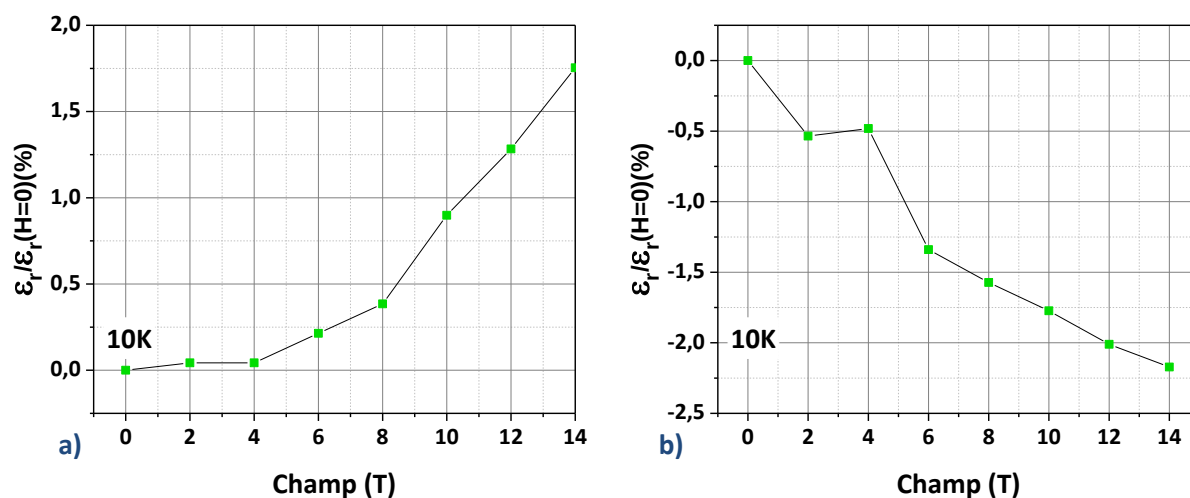


Figure 52 : Constante diélectrique ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$) en fonction du champ appliqué à 10K pour le composé a) $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ et b) $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.25}\text{O}_{6.875}(\text{SO}_4)_{0.5}$.

On note une variation de 2% de la constante ϵ pour un champ appliqué de 14T, et ce pour les deux compositions. Cette valeur, non-négligeable, devra cependant être faire l'objet d'une étude sur monocristal, afin de déterminer au mieux la nature du couplage potentiel existant au sein de ces matériaux lacunaires.

C] Influence de l'oxyanion " SO_4^{2-} vs. CO_3^{2-} " : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$

Le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)\text{O}_6$ (chapitre I p.29) présente des similarités et des différences avec le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{0.5}\text{O}_{6.5}$. Dans les deux composés le fer est trivalent, les groupements poly-anioniques occupent la couche centrale du bloc perovskite, avec cependant un taux d'occupation différent : 100% (du site B de la couche centrale perovskite) pour les (CO_3^{2-}) qui sont des groupements polygones, contre 50% pour les (SO_4^{2-}) qui sont eux des groupements polyèdres. Rappelons que les groupements CO_3^{2-} ont une électronégativité légèrement inférieure à celle des sulfates. Il est intéressant de noter que nous ne sommes pas parvenus à synthétiser le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{O}_6$. Lorsque la couche centrale est occupée à 50% par des groupements sulfates (en position transversale), les lacunes ne peuvent être occupées par un autre groupement oxyanion en raison d'encombrement stérique. Nous avons tout de même souhaité connaître l'influence de ces deux groupements isovalents sur les propriétés physico-chimiques de nos oxydes à travers l'étude du composé $\text{SrFe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$ qui présente l'intérêt de posséder une couche mixte $\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe}(2)^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$. Il sera alors intéressant de voir comment se répartissent ces groupements dans la structure (mise en ordre, désordre, clusters) et quel en sera l'impact sur l'aimantation.

1. Synthèse du matériau

Le composé a été obtenu de la même façon par synthèse en voie solide avec pesée et mélange des précurseurs (SrO , $\text{Sr}(\text{SO}_4)$, Fe_2O_3 auxquels s'ajoute le carbonate de strontium $\text{Sr}(\text{CO}_3)$ (Alfa Aesar, pureté > 99.9%) en boîte à gant, puis confinement du produit par vide primaire en tube scellé. Le traitement thermique appliqué pour le chamottage est une montée en température à 1200°C en 6h, puis un palier de 24h et une redescente à température ambiante dans la même durée.

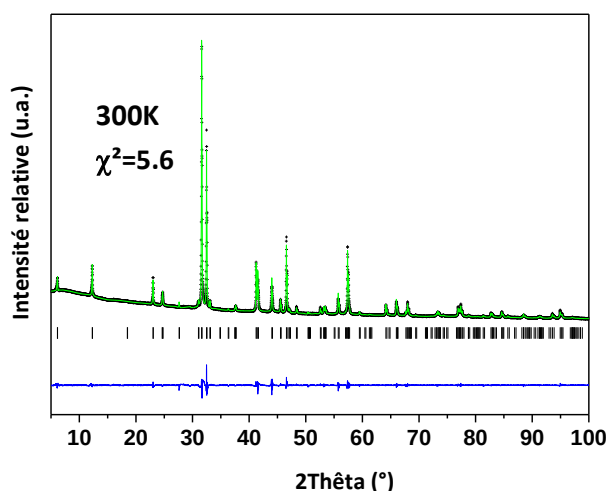


Figure 53 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudres ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) enregistré à température ambiante du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$ (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $I4/mmm$.

A l'issue de la synthèse, le composé apparaît de couleur orange et son diagramme de diffraction des rayons X est similaire à celui obtenu pour la phase $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}(\text{SO}_4)_{0.5}\text{O}_{7.25}$ (SG : $I4/mmm$) avec cependant un paramètre d'empilement c plus petit (28.85 Å, obtenu par affinement de type "Pattern Matching" (figure 53). Cela était attendu étant donné que les groupements carbonates sont plus petits que les sulfates.

2. Etudes physico-chimiques

a) Spectroscopies à rayons X à dispersion d'énergie et infrarouge

Comme vu précédemment, la spectroscopie infrarouge est une technique puissante pour mettre en avant qualitativement la présence des différents groupements polyanioniques. Le spectre collecté dans les conditions ambiantes du composé est donné figure 54a. On y remarque la présence des fréquences de vibrations ν_3 et ν_4 caractéristiques des ions sulfates mais également les fréquences situés à 869 (π), 1096 (ν_s) 1437 et 1506 (ν_{as}) caractéristiques des groupements carbonates. La présence du pic (π) indique que les (CO_3^{2-}) ne se situent exclusivement en surface mais bien au cœur du matériau. La dégénérescence de la ν_3 des (SO_4^{2-}) est semble-t-il moins marquée (juste deux pics) dans ce composé que dans le composé "tout sulfates" indiquant un caractère moins ponté des ions. De la même façon la dégénérescence de la (ν_{as}) des (CO_3^{2-}) n'est pas prononcée et résulte plutôt en un pic large et asymétrique montrant également un caractère plus libre et un environnement non-régulier de ces ions. Les groupements (SO_4^{2-}) sont attendus irréguliers au regard de l'absence la ν_1 .

Les rapports cationiques ont été vérifiés par analyses EDS réalisées sur M.E.T., sur une cinquantaine de microcristallites. Le rapport moyen obtenu Sr/Fe correspond à celui attendu. La déviation standard est la même que pour le composé non-carbonaté et indique une légère variation de la teneur en fer dans la couche centrale. Le résultat de cette acquisition est présenté en figure 54b.

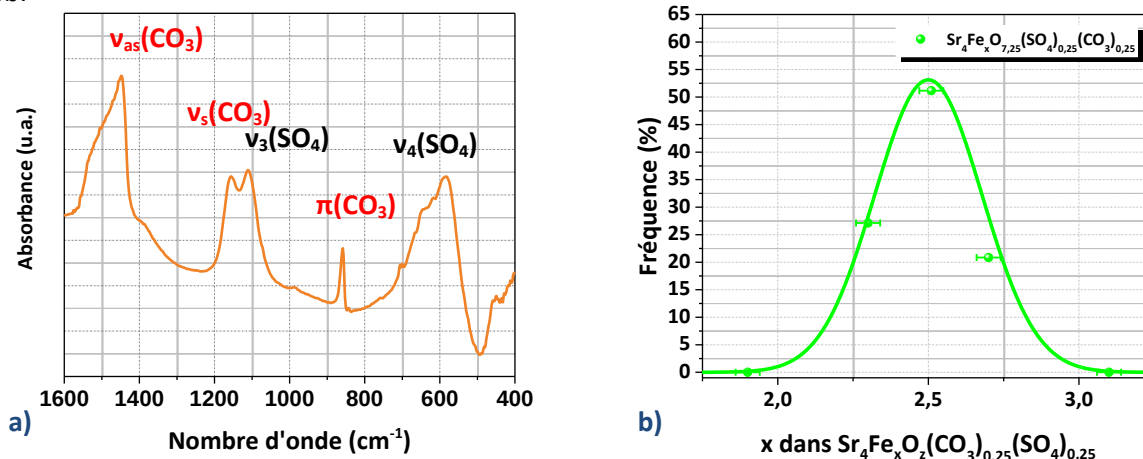


Figure 54 : a) Spectre infrarouge de $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$ dans les conditions de pression et de température ambiantes et b) Statistique effectué par analyse EDS sur une cinquantaine de cristallites de la teneur en fer dans le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$

b) Analyse thermogravimétrique

La courbe issue de l'analyse thermogravimétrique réalisée avec un flux réducteur (Ar/H_2 -10%) du composé est présentée figure 55a. Elle est différente des courbes collectées dans les mêmes conditions des composés $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\square_x(\text{SO}_4)_{0.5}\text{O}_{7.25-(3x/2)}$. La perte de masse s'effectue dès 400K, de façon continue, avec ensuite un saut entre 800 et 900K (correspondant à une perte d'environ 2.5%) puis une autre phase de perte jusqu'à 1400K s'élevant à 12%. Par analogie avec les précédentes études, la perte de masse de 2.5% plus prononcée, se produisant entre 800 et 900K est imputée à la perte des atomes d'oxygène des groupements sulfates. Cela conduit à une teneur en ces ions évaluée à environ $x=0.25$ (en accord avec la composition nominale). Ceci reste cependant une valeur approchée étant donné qu'il est difficile de connaître l'impact sur la perte de masse du départ des oxygènes des CO_3^{2-} même si le fait que les pertes commencent cette fois dès 400K est certainement dû à cette nouvelle variable que sont les groupements carbonates. Cependant, nous n'avons pas de certitude quant à cela et ne nous ne pouvons pas arrêter de valeur précise pour cette perte, car on ne peut pas établir à quelle température elle se termine. De sorte qu'au final, il est impossible de remonter précisément à la stœchiométrie en oxygène de notre composé (figure 55b).

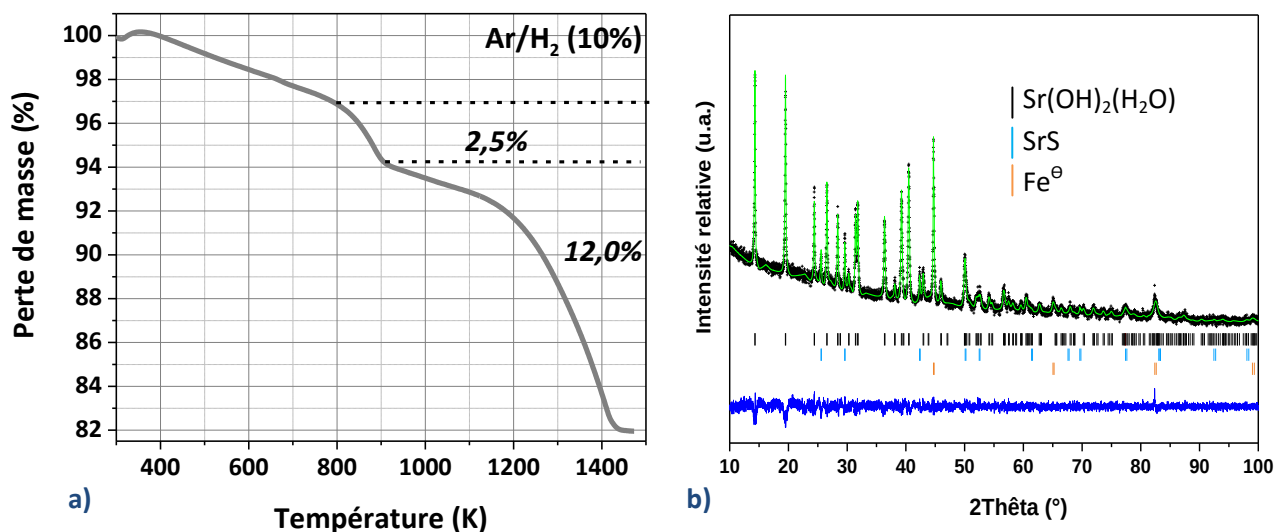


Figure 55 : a) Courbe d'analyse thermogravimétrique du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$ réalisée sous flux (Ar/H_2 10%) et b) Diagramme de diffraction de rayons X sur poudres ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) enregistré à température ambiante du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$ après une analyse thermogravimétrique jusqu'à 1400K. (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). Les lignes de traits verticales représentent les positions des réflexions permises par les groupes d'espace des différentes phases ($\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$: $\text{Pmc}2_1$ / SrS : $\text{Fm}-3\text{m}$ / $\text{Fe}^\ominus$: $\text{Im}-3\text{m}$).

3. Structure atomique

a) Microscopie électronique en transmission haute résolution

Les analyses physico-chimiques confirment bien la présence des groupements sulfates et carbonates au cœur de notre composé. De plus, l'analyse du diffractogramme X par affinement Pattern Matching nous indique qu'il ne s'opère probablement pas de changement de symétrie et/ou de paramètres de maille. Dès lors avant même de commencer les affinements Rietveld, on peut se poser les questions suivantes : comment sont répartis les groupements sulfates et carbonates ? Sont-ils repartis statistiquement au sein d'une même couche ou bien observe-t-on au contraire une alternance désordonnée selon c de couches $\text{Fe}/\text{CO}_3^{2-}$ et $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$?

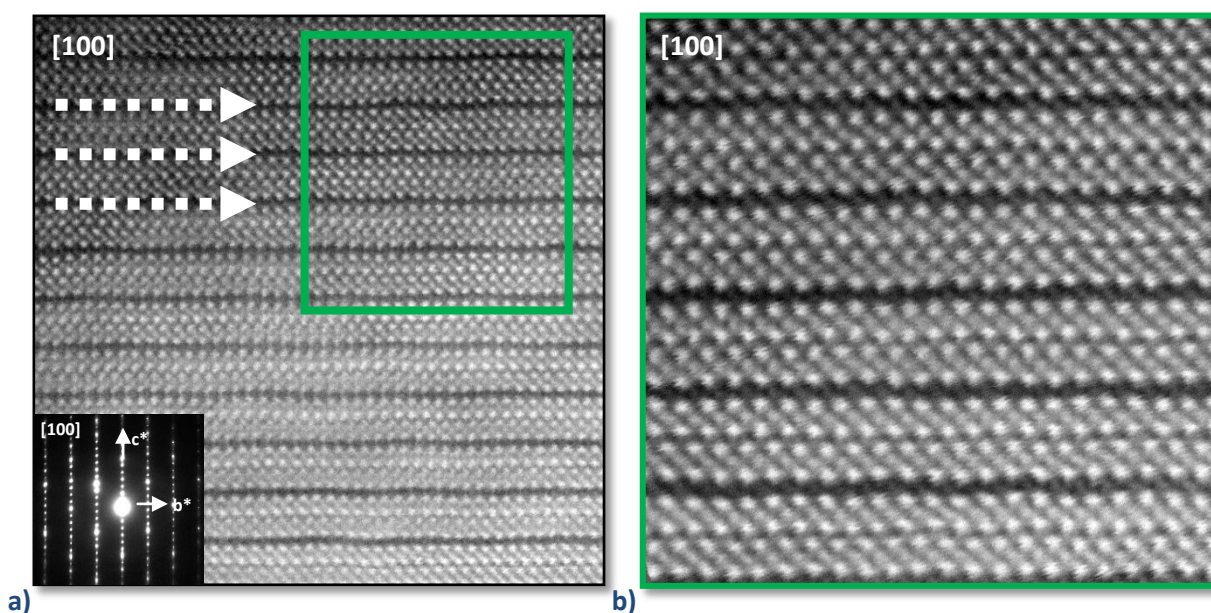


Figure 56: a) Image de microscopie électronique Z contraste (STEM-HAADF) du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$ orientée selon la direction [100]. En bas à gauche, le cliché de diffraction orientée selon la même direction est donné. Les flèches blanches en pointillés représentent les couches centrales du bloc perovskite. b) Agrandissement de cette même image (carré vert).

La microscopie électronique haute résolution s'avère précieuse pour répondre à cette problématique. La figure 56 est une image STEM-HAADF orientée [010] du composé. On remarque clairement que les rangées mixtes $\text{Fe}(2)/\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$, indiquées par des flèches blanches en pointillés sont homogènes en intensité mais forment des "vagues" non-périodiques. Cela est dû à des variations de distances $\text{Sr}(1)-\text{Sr}(1)$ imputables à la surreprésentation d'un des deux groupements polyanioniques dans les colonnes concernées. En effet, la distance $\text{Sr}(1)-\text{Sr}(1)$ est plus petite lorsque le site B est occupé par les groupements carbonates, moins volumineux (à l'inverse lorsque les colonnes seront majoritairement $\text{Fe}(2)/\text{SO}_4^{2-}$, alors la distance $\text{Sr}(1)-\text{Sr}(1)$ sera plus grande).

Par conséquent, nous sommes en présence d'une distribution statistique des espèces chimiques au sein d'une même couche et non d'une alternance non-ordonnée selon l'empilement, de couches Fe(2)/CO_3^{2-} et Fe(2)/SO_4^{2-} .

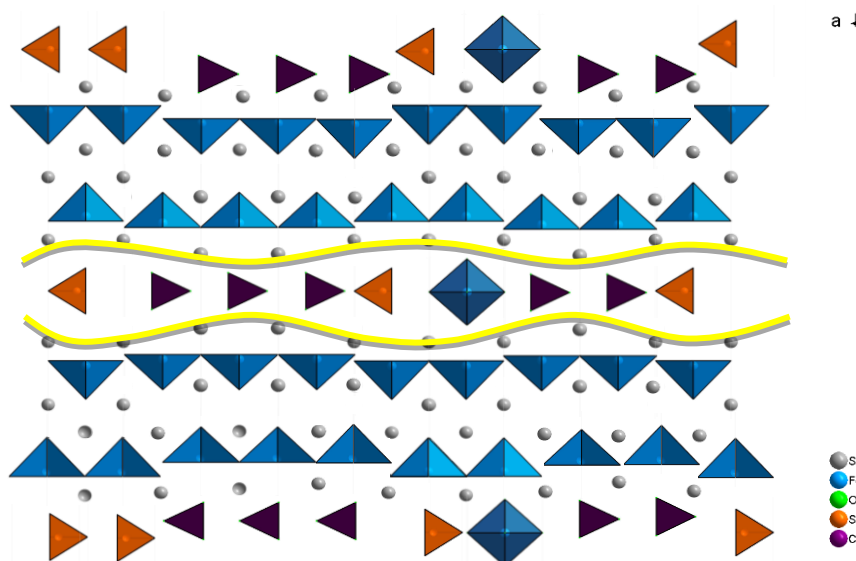


Figure 57 : Modèle structural du composé $\text{Sr}_x\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$ illustrant (avec exagération) les variations des distances Sr(1)-Sr(1) observées en microscopie électronique STEM-HAADF.

Cependant, il semblerait que selon les directions a ou b , un des deux groupements (CO_3^{2-}) ou (SO_4^{2-}) soit plus représenté que l'autre sur quelques angströms. Ce phénomène non-périodique occasionne des variations de distances (qui forment des bouches ou des vagues) (figure 57). Le plan de base est quant à lui exempt de phénomènes notables, ce qui s'explique par une distribution aléatoire des espèces chimiques concernées ($\text{Fe/SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$) selon l'axe d'empilement et abouti alors à une situation moyenne.

b) Diffraction de neutrons

Les données ont été collectées sur le diffractomètre D2B de l'ILL ($\lambda=1.594 \text{ \AA}$) dans les conditions de température et de pression ambiantes. Fort des résultats obtenus par microscopie électronique, nous avons en premier lieu, réalisé une transformée de Fourier différence avec pour phase calculée celle de la structure ne faisant intervenir que les atomes Sr(1) , Sr(2) , Fe(1) , O(1) et O(2) , c'est à dire la structure à l'exception de la couche centrale. Les résultats sont illustrés figure 58a. On remarque encore une fois la présence de résidus électroniques situés en $(0,0,0)$ et $(0,0,0.06)$.

Ce dernier, attribué aux atomes d'oxygène O(3) , a une forme (de pieuvre Dumbo) qui laisse plutôt penser à l'existence de deux positions ou plus : une O(3) en $(0,0,0.06)$ et l'autre O(3)'' légèrement plus basse et décalée selon a en $(0.15, 0, 0.04)$. Le résidu $(0,0,0)$ est attribué aux atomes de Fe(2) , S et C.

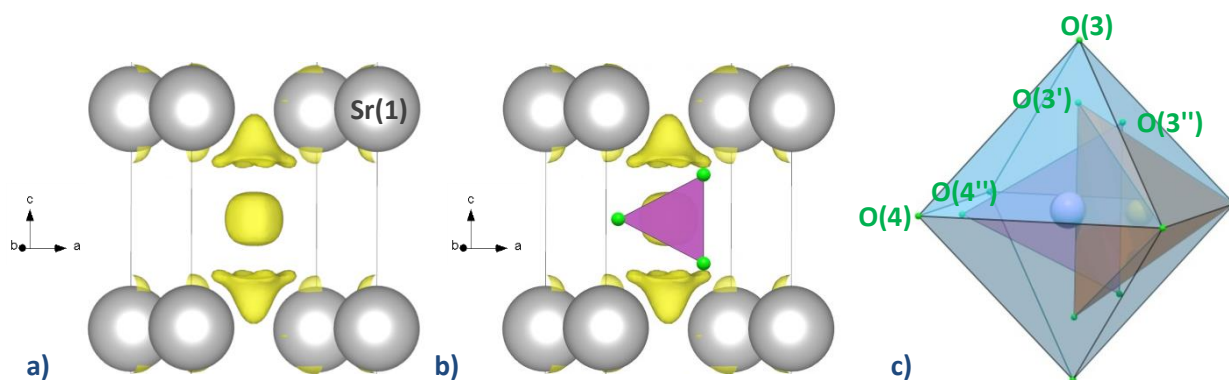


Figure 58 : a) Carte de potentiel électrostatique de la couche centrale obtenue par transformée de Fourier différence ($F_{obs}-F_{calc}$) issue des affinements des données de diffraction de neutrons. b) Représentation de la disposition d'un groupement carbonate au sein de cette carte de potentiel. c) Représentation schématique de l'occupation de la couche centrale du bloc perovskite par un octaèdre de fer, un groupement sulfate, et un groupement carbonate.

Le modèle structural de départ a été établi en tenant compte de ces informations et des structures atomiques de $Sr_4Fe_2(CO_3)O_6$ et $Sr_4Fe_{2.5}(SO_4)_{0.5}O_{7.25}$ *i.e.* la présence des O(3'') est en accord avec la configuration dite drapeau (►) des groupements carbonates³ (figure 58b). Les oxygènes équatoriaux O(4) (0.5, 0, 0) ont été fixés en fonction du taux de Fe(2) et de S, des oxygènes équatoriaux O(4'') (0.36, 0, 0) ont également été introduit en quantité adéquate pour former le plan triangle des carbonates. De la même façon que dans le composé sulfaté, le site O(3) a été éclaté en un site O(3) (oxygène apical des pyramides de fer) et O(3') (oxygène apical des tétraèdres de sulfate). Les calculs ont été effectués en affectant des paramètres thermiques anisotropes à tous les atomes. Les paramètres structuraux et les facteurs thermiques à l'issu de l'affinement sont consignés dans les tableaux 11 et 12, tandis qu'une représentation possible du modèle structural est présentée figure 59. Le diagramme témoignant de la justesse de l'affinement est présenté figure 60.

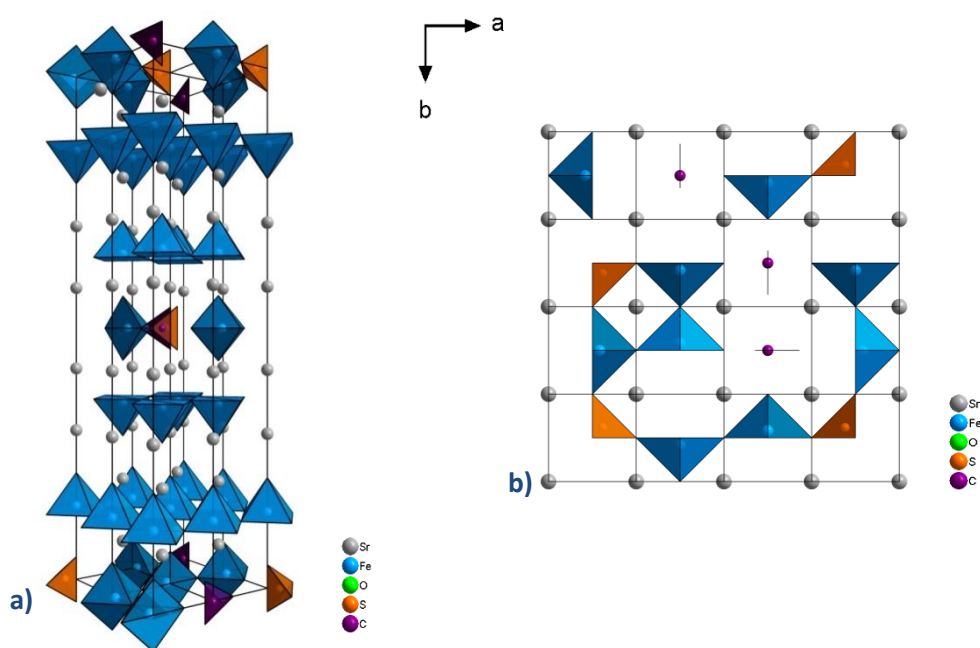


Figure 59: a) Structure moyenne du composé $Sr_4Fe_{2.5}O_{7.25}(CO_3)_{0.25}(SO_4)_{0.25}$ proposant une répartition aléatoire des polyèdres de fer et de soufre. b) Projection d'un arrangement possible selon la direction [001] (plusieurs mailles sont représentées).

Tableau 11: Paramètres structuraux du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{CO}_3)_{0.25}(\text{SO}_4)_{0.25}$ issus de l'affinement de données de diffraction de neutrons à 300K (n représente l'occupation du site).

Atome	Site	x	y	z	n
Sr(1)	4e	0.0	0.0	0.57998(9)	1
Sr(2)	4e	0.0	0.0	0.70294(7)	1
Fe(1)	4e	0.0	0.0	0.14663(5)	1
Fe(2)	2a	0.0	0.0	0.0	0.5
O(1)	4e	0.0	0.0	0.21233(8)	1
O(2)	8g	0.0	0.5	0.13672(7)	1
O(3)	4e	0.0	0.0	0.06328(1)	0.5
O(3')	4e	0.0	0.0	0.04501(3)	0.25
O(3'')	16n	0.142(4)	0.0	0.03970(3)	0.25
O(4)	4c	0.5	0.0	0.0	0.75
O(4'')	8i	0.361(4)	0.0	0.0	0.25
S(1)	8h	0.0925(3)	0.0925(3)	0.0	0.125
C(1)	2a	0.0	0.0	0.0	0.5

$$R_{\text{Bragg}} = 4.67\% \quad R_{\text{WP}} = 5.55\% \quad \chi^2 = 6.5 \quad R_{\text{Mag}} = 13.8\%$$

$$SG : I 4/mmm ; a = 3.89053(15) \text{ \AA} ; c = 28.8855(19) \text{ \AA}$$

Tableau 12 : Paramètres structuraux du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{CO}_3)_{0.25}(\text{SO}_4)_{0.25}$ issus de l'affinement de données de diffraction de neutrons à 300K.

Atome	$U_{11}(\text{\AA}^2)$	$U_{22}(\text{\AA}^2)$	$U_{33}(\text{\AA}^2)$	$U_{eq}(\text{\AA}^2)$
Sr(1)	0.00568(4)	$=U_{11}$	0.05222(4)	0.0211(7)
Sr(2)	0.00448(1)	$=U_{11}$	0.04506(4)	0.01801(2)
Fe(1)	0.00015(8)	$=U_{11}$	0.03285(9)	0.01105(4)
Fe(2)	0.08286(4)	$=U_{11}$	0.03874(4)	0.06815(7)
O(1)	0.00676(2)	$=U_{11}$	0.02822(2)	0.01391(4)
O(2)	0.00473(5)	0.00490(8)	0.05432(2)	0.02132(7)
O(3)	0.09093(7)	$=U_{11}$	0.0421(9)	0.0640(1)
O(3')	0.07929(8)	$=U_{11}$	0.03369(8)	0.0620(1)
O(3'')	0.0670(1)	0.0403(2)	0.0926(1)	0.0667(8)
O(4)	0.16048(9)	0.41406(7)	0.32132(6)	0.2986(2)
O(4'')	0.115(3)	0.46696(8)	0.0926(2)	0.1902(1)
S(1)	0.01082(4)	$=U_{11}$	0.0	0.00721(6)
C(1)	0.08286(8)	$=U_{11}$	0.03874(7)	0.06815(7)

Les facteurs thermiques des atomes sont relativement faibles. Seuls les facteurs thermiques des oxygènes O(4) et O(4''), atomes équatoriaux de la couche centrale semblent eux plus élevés. Notons ici que ce phénomène a déjà été observé pour les composés $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\square_x\text{O}_{7.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}$. Le désordre, ainsi que la répartition statistique des polyèdres aléatoirement orientés au sein de cette couche centrale peuvent expliquer l'agitation thermique présente sur ces sites.

En accord avec la spectroscopie infrarouge, il semblerait que les groupements carbonates ne soient pas liés aux polyèdres de fer voisin, la distance Fe(2)-O(4'') serait alors de 2.48 Å. Les polyanions (SO_4^{2-}) et (CO_3^{2-}) peuvent localement être voisins mais ne sont pas joints par les sommets. La microscopie électronique en transmission a mis en avant le fait qu'il puisse y avoir, selon une direction du plan de base, des colonnes plus ou moins riches en carbonates ou en sulfates.

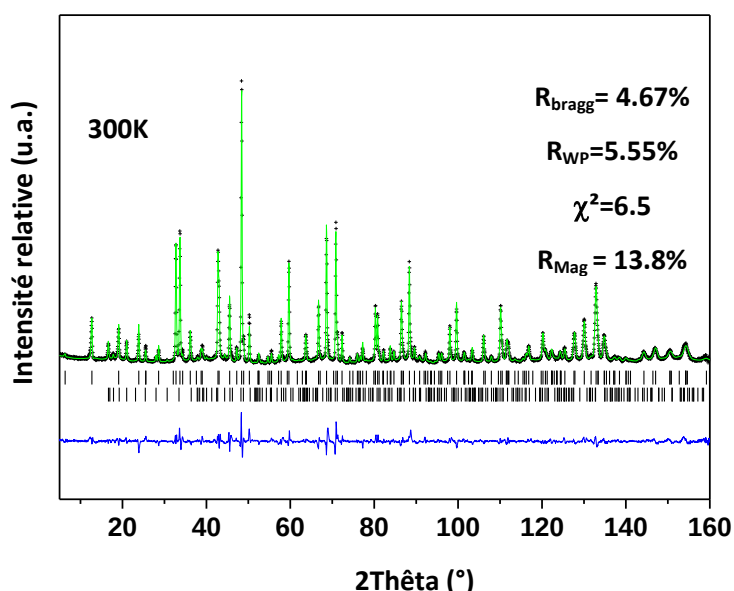


Figure 60 : Diagramme de diffraction de neutrons sur poudres ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$) enregistré à 300K du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$ (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La première ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $I4/mmm$, la seconde correspond à la structure magnétique du composé avec $k = \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; 0$.

4. Propriétés magnétiques

La diffraction de neutrons a également permis de caractériser la structure magnétique du composé. Un vecteur de propagation ($k = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) est nécessaire pour indexer les pics magnétiques et indique un comportement antiferromagnétique. Les représentations irréductibles compatibles avec le groupe d'espace $I4/mmm$, le vecteur k et les positions Fe(1) (0,0,0.14663) et Fe(2) (0,0,0) sont les 3 mêmes que pour le composé $\text{SrFe}_{2.5}(\text{SO}_4)_{0.5}\text{O}_{7.25}$. Après les avoir testés, il apparaît que, là encore, la configuration Γ_3 est celle qui convient. La substitution des ions sulfates par des ions carbonates n'entraîne donc pas de changement de la structure magnétique : elle est de type G. Les spins sont

situés dans les plans (a, b) couplés antiferromagnétiquement, les plans Fe(1)-Fe(2)-Fe(1) étant également couplés antiferromagnétiquement le long de l'axe d'empilement c . L'introduction des groupements carbonates n'a donc pas entraîné une répartition des spins selon les trois directions de l'espace, comme c'est le cas pour $\text{Sr}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)\text{O}_6$ où une composante M_z apparaît. Les valeurs des moments magnétiques à température ambiante de Fe(1) ($2,6\mu_B$) et Fe(2) ($2,5\mu_B$) sont comparables à celles du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}(\text{SO}_4)_{0.5}\text{O}_{7.25}$ (Fe(1) ($2,4\mu_B$) et Fe(2) ($2,55\mu_B$)). En ce sens, les carbonates (vs. sulfates) n'ont-ils pas d'influence.

Des mesures d'aimantation en fonction de la température (5K-400K) ont été effectuées sur un appareil de type SQUID avec des champs magnétiques appliqués relativement faibles (figure 61). Le comportement est bien celui d'un composé antiferromagnétique sur toute la gamme de température étudiée. On ne détecte pas sur ces courbes la présence d'une transition vers l'état paramagnétique. Elles ne diffèrent réellement qu'en cela des courbes obtenues pour le composé tout sulfates.

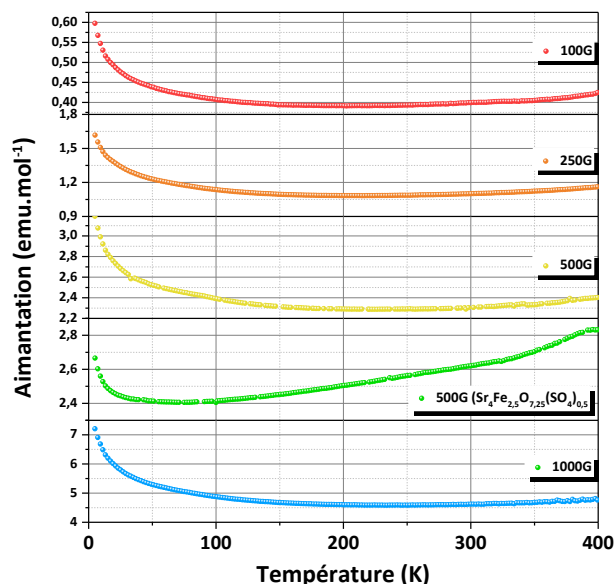


Figure 61 : Dépendance en température (5-400K) de l'aimantation du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{CO}_3)_{0.25}(\text{SO}_4)_{0.25}$ enregistrée sous plusieurs champs (100, 500, 1000 et 5000G) et dépendance en température de l'aimantation du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$.

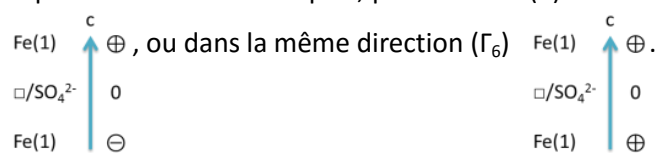
Des mesures à plus hautes températures ont été effectuées avec un PPMS équipé de l'option VSM (Vibrating Sample Measurement). Cependant, nous sommes confrontés à la même problématique que pour le composé "tout sulfate". En effet, il est difficile, voire impossible, de discerner de manière certaine une transition, et ce sur toute la gamme de température étudiée (300-900K). La présence en impureté de Fe_3O_4 associée à la faiblesse d'une transition antiferromagnétique de basse dimensionnalité ne nous permet pas de déterminer une T_N .

Conclusion

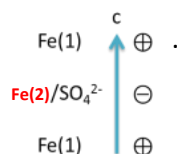
L'objectif de cette étude était d'intégrer de façon ordonnée des ions sulfates (non-magnétiques) au sein d'une structure oxyde de fer en couche de sorte à découpler les couches magnétiques (de fer) et à étudier l'impact des hybridations $3d$ du fer et p des anions (O^{2-}/SO_4^{2-}) sur les propriétés physiques macroscopiques.

Partant du composé $Sr_4Fe_3O_{10}$, il est possible de substituer 50% des octaèdres de fer de la couche centrale par des groupements sulfates ($x=0.5$). Au-delà de ce taux, du sulfate de strontium est observé en impureté. Cependant, en se fixant un taux de sulfate à 0.5, nous pouvons synthétiser les composés $Sr_4Fe_{2.5-x}\square_xO_{7.25-(3x/2)}(SO_4)_{0.5}$ (avec $0 \leq x \leq 0.5$). Ils peuvent être décrits comme une intercroissance $SrO/SrFeO_{2.5}/SrFe_{0.5-x}\square_xO_{1.25-(3x/2)}(SO_4)_{0.5}/SrFeO_{2.5}$ et cristallisent dans une maille moyenne quadratique $I4/mmm$. Le paramètre d'empilement c n'est pas affecté par le taux de lacunes de fer (x). Il est contrôlé par le taux de sulfate (constant). Cependant, les tétraèdres de sulfates non-pontés se présentent de façon transversale par rapport à $\vec{c}$ pour $x=0.5$ et longitudinale pour $x=0$ et $x=0.25$ parce qu'ils sont pontés aux pyramides de fer de la couche partagée. Les atomes de fer Fe(1) des couches non-mixtes $SrFeO_{2.5}$ eux se situent en coordination pyramidale pour $x=0$ et pyramidale et octaédrique pour $x=0.5$ et $x=0.25$ afin de respecter la trivalence du fer.

Pour $x=0.5$, la structure peut être décrite comme une intercroissance régulière de couches magnétiques et non-magnétiques. Au sein d'une couche magnétique, les spins se situent dans le plan de base (a,b) et sont couplés antiferromagnétiquement. Les couches magnétiques Fe(1) sont découplées et peuvent présenter selon c des spins, pour deux Fe(1) d'un même bloc perovskite, dans un sens opposé, (Γ_3)



Le fait de combler les lacunes par du Fe(2) va entraîner progressivement l'apparition d'interactions antiferromagnétiques Fe(1)/(Fe(2)) selon l'axe d'empilement. Les spins se situant toujours dans le plan de base (a,b). Lorsqu'il n'y a plus de lacunes, une seule structure magnétique est alors observée, à savoir la (Γ_3)



En raison du caractère fortement bidimensionnel, les moments magnétiques des Fe(1) et Fe(2) sont nettement plus faibles qu'attendus. De plus, les atomes de fer de la couche mixte présentent un moment magnétique plus élevé que ceux des couches non-mixtes. L'hybridation $3d$ du fer et p de l'oxyanion est plus faible que celle engageant l'oxygène, ce qui entraîne une diminution de l'intégrale d'échange et donc une diminution moins marquée du moment de l'ion Fe^{3+} . Quel que soit x , la température de transition est supérieure à celle de l'ambiante et estimée à 400K. Nous avons rencontré de grandes difficultés à la localiser avec les appareils de mesure d'aimantation. La transition se trouvant être dans une gamme de température qui se trouve être à la limite haute du SQUID et basse du PPMS (VSM). De plus la présence de Fe_3O_4 est tout à fait gênante et rend illusoire un calcul correct pour les valeurs d'intégrale d'échange et de déviation au point zéro.

Les composés sont des semi-conducteurs présentant de fortes valeurs de résistivité électronique et ne sont pas conducteurs ioniques. Les mesures d'impédance et des pertes associées témoignent du comportement diélectrique de notre matériau. Le taux de lacunes ne semble pas affecter les propriétés de transport électroniques qui restent sensiblement les mêmes quel que soit le taux de lacunes. Ceci peut être une indication que le transport, qui doit être anisotrope au vu de la structure, est majoritairement assuré au sein des couches Fe(1).

La réalisation du composé mixte $\text{SrFe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{CO}_3)_{0.25}(\text{SO}_4)_{0.25}$ présentant également du Fe(2) permet de voir l'influence, intra et intercouches de fer, des deux groupements polyanioniques. Le paramètre $c=28.8855(19)$ Å est plus petit que pour les composés $\text{Sr}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{0.5}\text{O}_{6.5}$ ($c=29.0523(10)$ Å) et $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}(\text{SO}_4)_{0.5}\text{O}_{7.25}$ ($c=29.10251(4)$ Å). Ce sont bel et bien les groupements polyanioniques qui influencent les paramètres de la maille cristalline. Les groupements (SO_4^{2-}) entraînent une plus grande distance Sr(1)-Sr(1) que les carbonates (CO_3^{2-}) et donc un découplage plus grand des couches. Aucune mise en ordre n'a été détectée entre les espèces chimiques $\text{Fe}(2)/\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$. Une seule structure magnétique est observée, elle est de type G, les spins se situant de la plan (a,b) . Malgré leur ionicité différente, il ne semble pas y avoir de changement notable dans la valeur des moments magnétiques des Fe(1) et Fe(2) à température ambiante par rapport au composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$.

Il est intéressant de comparer nos matériaux à quelques autres présentant un lien structural. Le composé $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ est également une RP3 impliquant du fer trivalent. Il s'avère que les lacunes en oxygène siègent dans la couche centrale équatoriale de la perovskite. C'est dans cette même couche plus flexible qu'il est possible de substituer dans la RP3 le fer par des groupements anioniques. Dans ce composé la T_N est moins élevée (250K) mais difficilement détectable par mesure d'aimantation, tout comme dans nos composés.

L'architecture structurale des deux matériaux $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$ et $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ est très semblable. Cependant, dans le cas d'une substitution du fer par des carbonates (polygones), l'encombrement stérique est moindre que dans le cas des sulfates (polyèdres). Il est alors possible d'insérer deux fois plus de (CO_3^{2-}) que de (SO_4^{2-}) . Dans $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$, les groupements carbonates adoptent deux configurations (drapeau et porte-manteaux) ce qui occasionne des phénomènes de mise en ordre intracouches avec apparition de surstructures qui évoluent en fonction de la température. Ce n'est pas le cas avec les groupements sulfates, qui impliquent un désordre plus grand. Le paramètre d'empilement c est de 29.0523(7) Å pour $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$ contre 28.0396(5) Å pour $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$. La distance entre les couches magnétiques est donc plus grande pour le composé sulfaté. Dans ce dernier, deux structures antiferromagnétiques sont observées avec les spins dans le plan de base (a,b) . Dans le composé carbonaté, il n'y a qu'une structure magnétique et les spins sont dirigés dans les trois directions de l'espace. Ils vont cependant basculer vers le plan de base lorsque la température diminue. Les températures de transition sont cependant relativement proches ($T_N=360\text{K}$ et 400K respectivement pour $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)$ et $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{6.5}(\text{SO}_4)_{0.5}$).

Bibliographie

1. Bréard, Y., Michel, C., Hervieu, M. & Raveau, B. A mixed valent iron oxycarbonate closely related to the $n = 3$ member of the RP series $\text{Sr}_4\text{Fe}_{3-x}(\text{CO}_3)_x\text{O}_{10-4x-6}$. *J. Mater. Chem.* **10**, 1043–1045 (2000).
2. Yamaura, K., Huang, Q., Lynn, J. W., Erwin, R. W. & Cava, R. J. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Order of the Layered Iron Oxycarbonate $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3$. *J. Solid State Chem.* **152**, 374–380 (2000).
3. Bréard, Y. *et al.* Spin Reorientation Associated with a Structural Transition in the Iron Oxycarbonate $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3$. *Chem. Mater.* **16**, 2895–2905 (2004).
4. Reynaud, M. *et al.* Bimetallic Sulfates $\text{A}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ and $\text{M} = \text{Transition Metal}$): as New Attractive Electrode Materials for Li- and Na-Ion Batteries. *ECS Trans.* **50**, 11–19 (2013).
5. Ati, M. *et al.* Understanding and Promoting the Rapid Preparation of the Triplite-Phase of LiFeSO_4F for Use as a Large-Potential Fe Cathode. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18380–18387 (2012).
6. Chlique, C. *Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive.* (2011).
7. Palmer, H. M. *et al.* Substitution of SO_4^{2-} anions in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$: structure and superconductivity. *Phys. C Supercond.* **291**, 104–112 (1997).
8. Peak, D., Ford, R. G. & Sparks, D. L. An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 289–299 (1999).
9. Augustin, C. O., Berchmans, L. J. & Kalai Selvan, R. Structural, electrical and electrochemical properties of co-precipitated $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. *Mater. Lett.* **58**, 1260–1266 (2004).
10. Statistical cooling: A general approach to combinatorial optimization problems. *Philips Journal of Research* **40**, 4 (1985).
11. Hancock, C. A., Porras-Vazquez, J. M., Keenan, P. J. & Slater, P. R. Oxyanions in perovskites: from superconductors to solid oxide fuel cells. *Dalton Trans.* **44**, 10559–10569 (2015).
12. Lee, J. Y. *et al.* The crystal chemistry and physical properties of the triple layer Perovskite intergrowths $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ and $\text{LaSr}_3(\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10-\delta}$. *J. Solid State Chem.* **103**, 1–15 (1993).
13. Peng, Y., Nellist, P. D. & Pennycook, S. J. HAADF-STEM imaging with sub-angstrom probes: a full Bloch wave analysis. *J. Electron Microsc. (Tokyo)* **53**, 257–266 (2004).
14. Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 191913 (2009).
15. Okunishi, E. *et al.* Visualization of Light Elements at Ultrahigh Resolution by STEM Annular Bright Field Microscopy. *Microscopy and Microanalysis* (2009).
16. Findlay, S. D. *et al.* Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* **110**, 903–923 (2010).
17. Palatinus, L., Petříček, V. & Corrêa, C. A. Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction: theory and implementation. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **71**, 235–244 (2015).
18. Palatinus, L. *et al.* Hydrogen positions in single nanocrystals revealed by electron diffraction. *Science* **355**, 166–169 (2017).
19. Mørup, S., Topsøe, H. & Lipka, J. Modified theory for mössbauer spectra of superparamagnetic particles : application to Fe_3O_4 . *J. Phys. Colloq.* **37**, C6-287-C6-290 (1976).
20. Santoyo Salazar, J. *et al.* Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in 10–40 nm Range: Composition in Terms of Magnetite/Maghemite Ratio and Effect on the Magnetic Properties. *Chem. Mater.* **23**, 1379–1386 (2011).
21. Kanamori, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87–98 (1959).
22. Delacotte, C. *et al.* Impact of densification on microstructure and transport properties of CaFe_5O_7 . *Solid State Sci.* **54**, 54–58 (2016).
23. Un oxyde magnetique bidimensionnel: CaLaFeO_4 . *J. Solid State Chemistry*, **32** 1-8 (1980)

24. Soubeyroux, J. L., Courbin, P., Fournes, L., Fruchart, D. & Le Flem, G. La phase SrLaFeO_4 : Structures cristalline et magnétique. *J. Solid State Chem.* **31**, 313–320 (1980).
25. Sannigrahi, J. *et al.* Two dimensional magnetic correlation in the unconventional corrugated layered oxides $(\text{Ba,Sr})_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 056001 (2015).
26. Chowki, S., Rayaprol, S. & Mohapatra, N. Antiferromagnetic super-spin freezing with partial charge and magnetic order in LiMn_2O_4 . *Mater. Res. Express* **1**, 046113 (2014).
27. Pauli, W. On the connection of the arrangement of electron groups in atoms with the complex structure of spectra. *Z. Phys.* **31**, 765–783 (1925).
28. Rushbrooke, G. S. & Wood, P. J. On the Curie points and high temperature susceptibilities of Heisenberg model ferromagnetics. *Mol. Phys.* **1**, 257–283 (1958).
29. Anderson, P. W. An Approximate Quantum Theory of the Antiferromagnetic Ground State. *Phys. Rev.* **86**, 694–701 (1952).
30. Kubo, R. The Spin-Wave Theory of Antiferromagnetics. *Phys. Rev.* **87**, 568–580 (1952).
31. Manthiram, A. & Goodenough, J. B. Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ frameworks. *J. Power Sources* **26**, 403–408 (1989).
32. Junshan, L. Ruddlesden-Popper type phases in the Ln-Sr-Fe-O ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$; $n=3$) system. (2013).
33. Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H. & Maeda, N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ion.* **3**, 359–363 (1981).
34. Cranton, W. M., Spink, D. M., Stevens, R. & Thomas, C. B. Growth and dielectric characterization of yttrium oxide thin films deposited on Si by r.f.-magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **226**, 156–160 (1993).
35. Birey, H. Thickness dependence of the dielectric constant and resistance of Al_2O_3 films. *J. Appl. Phys.* **48**, 5209–5212 (1977).
36. Kim, I.-S., Kawaji, H., Itoh, M. & Nakamura, T. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Mat. Res. Bull.* **27**, 1193–1203 (1992).
37. Fisher, C. A. J. & Islam, M. S. Mixed ionic/electronic conductors $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$: atomic-scale studies of defects and ion migration. *J. Mater. Chem.* **15**, 3200–3207 (2005).
38. Hopkinson effect and temperature- dependent dielectric properties of single domain $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles
39. Patrakeev, M. V., Leonidov, I. A., Kozhevnikov, V. L. & Kharton, V. V. Ion–electron transport in strontium ferrites: relationships with structural features and stability. *Solid State Sci.* **6**, 907–913 (2004).
40. Jacobson, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mater.* **22**, 660–674 (2010).
41. Malavasi, L., Fisher, C. A. J. & Islam, M. S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4370–4387 (2010).

Chapitre 3

De l'utilisation des ions sulfates pour casser l'anisotropie cristalline

A] Synthèse et analyses physico-chimiques

B] Détermination structurale

C] Propriétés physiques

INTRODUCTION

Les matériaux adoptant la structure (ou dérivée) perovskite représentent un formidable intérêt en science des matériaux en raison des nombreuses propriétés qu'ils peuvent présenter¹, notamment dans le domaine des piles à combustible à oxyde solide (en anglais SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell) qui nécessite des matériaux présentant à la fois une conductivité ionique et électronique^{2,3}. L'un des premiers matériaux étudiés dans ce domaine est l'oxyde LaMnO_3 ⁴, qui présente une conductivité électronique de 100 S.cm^{-1} à 700°C . Conductivité électronique triplée par le dopage du Strontium dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ⁵. La non-stœchiométrie en oxygène, et le caractère désordonné dans l'agencement de ces lacunes a un impact positif sur les propriétés, notamment de conduction ionique. Dans la perovskite, il est possible de substituer le métal de transition par un oxyanion. Or, ce genre d'insertion peut bouleverser la mise en ordre des lacunes d'oxygènes, néfaste pour la conduction ionique.

Il a par exemple, été démontré qu'il est possible d'insérer des groupements sulfates (SO_4^{2-}) et phosphates (PO_4^{3-}) au sein du composé $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ⁶. Ce composé cristallise d'ordinaire dans une structure de type Brownmillerite, où les lacunes d'oxygènes sont ordonnées entre elles, donnant lieu à une alternance de couches d'octaèdres InO_6 et de tétraèdres InO_4 . Ce composé présente dans cette architecture une faible conductivité ionique. Or, la substitution de l'indium par des groupements sulfates ou phosphates provoque le passage à une symétrie de type cubique perovskite qui s'accompagne d'une brusque augmentation de la conduction ionique à des températures supérieures à 800°C , passant de $3.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à $1.5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ (figure 1a).

Des études connexes sur le composé $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ ⁷ rapportent un effet bénéfique de l'oxyanion sur la stabilité du composé. Non-dopé, $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ présente une instabilité thermique au-dessus de 1000°C . Il a été démontré que l'ajout de groupements sulfates ou phosphates pour donner $\text{Ba}_2\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+y}$ (avec $M : \text{S, P}$ et $x=0.4-0.5$) amène à une structure cubique mais augmente également la stabilité du matériau. Ces systèmes dopés montrent une meilleure tenue en température, autorisant des frittages haute température, et également une meilleure conductivité ionique (jusque $8,9.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C sous atmosphère humide pour $x=0.5$).

Hancock rapporte, dans le système Sr-Co-O-SO_4 ⁸, la synthèse d'un composé sulfaté adoptant une structure cubique perovskite. L'introduction de groupements (SO_4^{2-}) (à hauteur de 3%) permet le passage d'une structure hexagonale (2H) à une structure cubique (3C) et ainsi au composé de voir sa conductivité électronique augmentée de manière drastique (figure 1b), notamment dû à la présence

des octaèdres CoO_6 joints par les sommets. La conductivité électronique passe ainsi de 1.7 S.cm^{-1} à 189 S.cm^{-1} à température ambiante et de 6.7 S.cm^{-1} à 120 S.cm^{-1} à 873 K . Notons que si l'on augmente le taux de substitution, la valeur de la conductivité électrique décroît. Il faut également signaler que si la structure tend à redevenir hexagonale à des températures $< 600^\circ\text{C}$, la substitution de 10% du cobalt par l'élément fer améliore la stabilité du composé face à cette transformation.

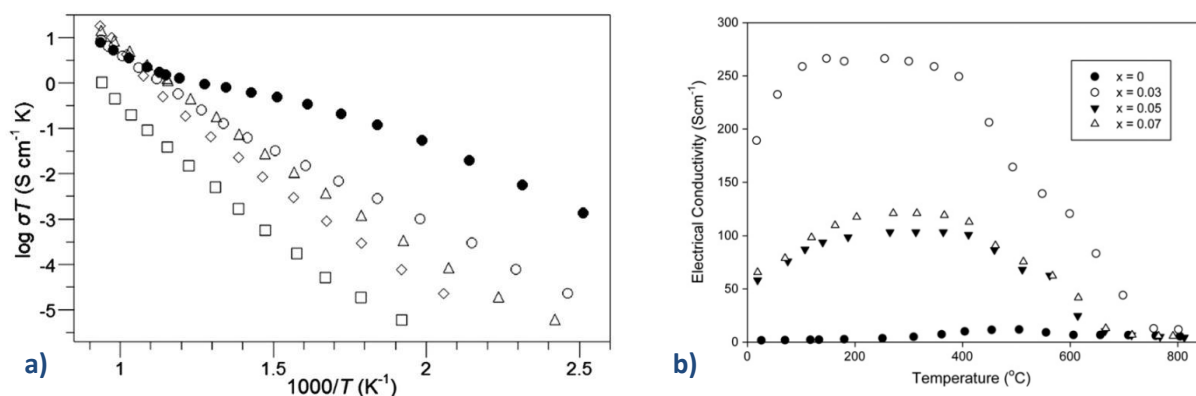


Figure 1 : a) Conductivité ionique sous N_2 sec pour $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{P}_x\text{CrO}_{5+x}$ avec $x=0$ ($\square$) ; 0.1 ($\diamond$) ; 0.2 ($\triangle$) ; 0.3 ($\circ$)⁷. Les $\bullet$ représentent la conductivité sous N_2 humide. b) Dépendance en température de la conductivité électronique de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{3-y}$.

Nous avons souhaité s'inspirer de ces études et confirmer que les groupements polyanioniques pouvaient être utilisés à dessin pour déstabiliser des structures montrant des mises en ordres cationiques et/ou anioniques. Si notre précédente étude a montré que les groupements sulfates pouvaient servir à générer une forte anisotropie jusqu'à stabiliser de nouvelles structures bidimensionnelles, celle-ci a un but contraire qui est d'utiliser ces mêmes groupements pour basculer cette fois d'une structure 2D à une structure 3D. Il nous fallait donc identifier un matériau candidat potentiel à cette étude *i.e.* un matériau qui possède une formule chimique de type perovskite ABO_3 mais qui cristallise en montrant une structure ordonnée plutôt 2D.

La bibliographie sur le système Sr-Fe-Cr-O nous renseigne sur la synthèse dès 1969 de la phase $\text{SrFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ⁹, étudiée par spectroscopie Mössbauer. En 1990, Gibb et Matsuo¹⁰ relatent l'existence pour cette "perovskite" déficiente en oxygène d'une phase stable rhomboédrique dite "15R", étudiée de manière plus approfondie par Attfield et al¹¹. Une synthèse conventionnelle par voie solide de ce matériau pour $0.4 < x < 0.6$ (le cycle thermique étant une montée à 1200°C en 24h sous atmosphère Ar, puis une trempe dans l'azote liquide) amène à la formation de cette phase "15R". Celle-ci cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec comme paramètres de maille $a=5.56120(1)$ et $c=34.6193(1)$. Les lacunes d'oxygène (le taux d'oxygène varie entre 2.7 et 2.8) se répartissent de façon ordonnée et engendrent une structure en couche montrant un grand paramètre d'empilement c (figure 2a). Des couches formées par des tétraèdres de Cr (site M1)

alternent avec des couches d'octaèdres M2 (Fe) et M3 (Fe/Cr). Les phases ($0.4 < x < 0.6$) montrent un comportement semi-conducteur avec des valeurs de résistivité électrique comprises entre 10 et 30 $\Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante. Leur comportement magnétique est complexe et montre des mises en ordre de type ferrimagnétique en dessous de 342K ($x=0.4$) et à 225K (pour $x=0.6$). La structure est donnée figure 2b. Diverses informations (comme les paramètres de mailles, la température de transition T_C ou encore le nombre de moments effectifs p_{eff}) sont données dans le tableau 1.

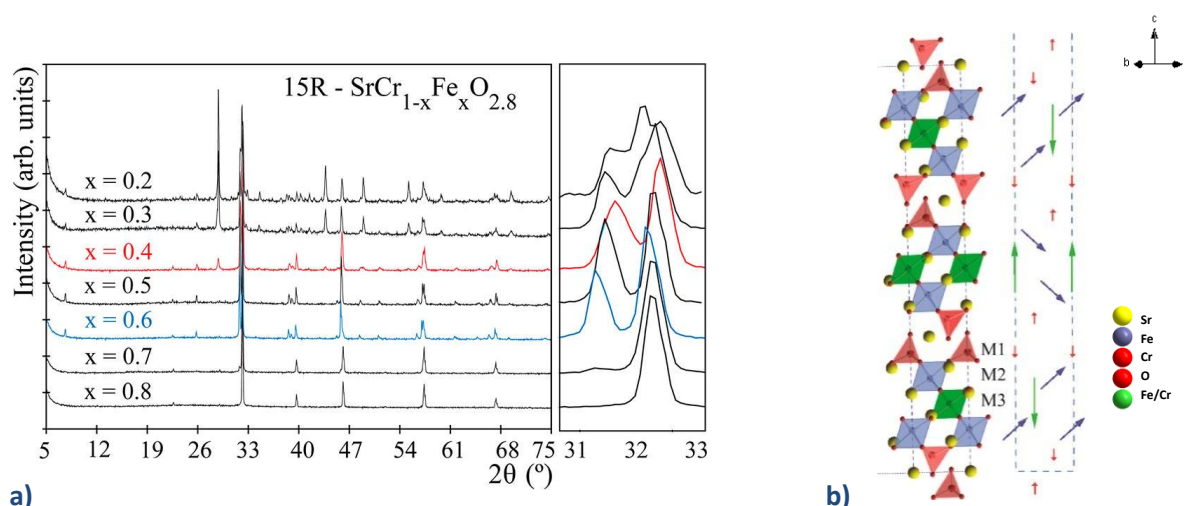


Figure 2 : a) Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé $\text{Sr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-y}$ (avec $0.2 < x < 0.8$). (La formule utilisée par Attfield ici diffère de celle choisie pour la suite de l'étude (à savoir $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_{3-y}$). Des pics supplémentaires attribués à la phase $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ sont observés pour $x=0.2$, 0.3 et 0.4 . Encart : Agrandissement des diagrammes sur la gamme angulaire $31-33^\circ$ b) A gauche, modèle structural du composé $15\text{R}-\text{Sr}(\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_{2.8}$. A droite, représentation de la maille magnétique à 4K.

Tableau 1 : Paramètres issus des mesures de diffraction des rayons X sur poudres, d'aimantation et de résistivité pour le composé $\text{Sr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-y}$ (avec $0.4 < x < 0.6$). En encadré rouge apparaît la composition se rapportant à notre étude.

x	0.4	0.5	0.6
a (Å)	5.5519(4)	5.5573 (2)	5.5671(2)
c (Å)	34.515(3)	34.586(1)	34.680(1)
V (Å ³)	921.344(4)	925.04(6)	930.824(3)
T_C (K)	225(1)	260(1)	342(1)
θ (K)	245(1)	247(1)	303(1)
μ_{eff} (μ_B)	3.37(3)	3.33(2)	3.66(3)
μ_{sat} (μ_B)	0.271(1)	0.256(2)	0.191(1)
H_c (T)	0.050(1)	0.025(1)	0.140(1)
E_a (eV)	0.207(1)	0.136(1)	0.191(1)

Ce système est un bon candidat pour des études de dopage par des groupements anioniques, afin d'évaluer leur impact potentiel sur les propriétés structurales et physiques.

A] Synthèse et analyses physico-chimiques

1. Synthèse de céramique polycristalline

L'échantillon $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}(\text{SO}_4)_{0.10}$ a été synthétisé sous forme céramique par réaction chimique en phase solide. Pour des taux de sulfates plus faibles, la phase secondaire "15R" est toujours plus ou moins observée, alors qu'un taux supérieur entraîne la formation cette fois de $\text{Sr}(\text{SO}_4)$.

Quatre précurseurs ont été utilisés pour cette réaction : **SrO**, préparé par décomposition de SrO_2 (Sigma-Aldrich, pureté>99%) à 1000°C. Le sulfate de Strontium **Sr(SO₄)** (Alfa Aesar, pureté>99%), l'oxyde **Fe₂O₃** (Sigma-Aldrich, pureté>99%) et enfin l'oxyde de Chrome (III) **Cr₂O₃** (Sigma-Aldrich, pureté>99,9%). Les précurseurs sont ensuite pesés avec précision ($\pm 0.3\text{mg}$), puis broyés dans un mortier en agate. La poudre est ensuite compactée sous forme de barreau à l'aide d'une presse uni axiale installée dans la boîte à gants, ces derniers sont introduits un doigt en alumine, lui-même inséré dans un tube en quartz, qui sera scellé sous vide primaire (10^{-3} mbar). Les tubes sont soumis à un traitement thermique au sein d'un four à moufles. Ce traitement consiste en une montée en température à 1200°C en 6h, d'un palier de 24h, puis d'une descente vers la température ambiante, de la même durée. Après ce cycle thermique, les échantillons synthétisés sont conservés en boîte à gants, pour éviter toute réactivité de notre composé.

2. Etudes physico-chimiques

a) Diffraction des rayons X

En premier lieu, nous avons synthétisé également le composé $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ avec des conditions identiques à $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}(\text{SO}_4)_{0.10}$. Il cristallise effectivement avec la structure répertoriée "15R". En revanche, le logiciel de reconnaissance de phase Highscore identifie notre composé "sulfaté" comme pouvant être la perovskite cubique SrFeO_{3-x} , cristallisant dans une maille cubique ($a = 3.86 \text{ \AA}$), avec le groupe d'espace $Pm-3m$. C'est donc avec ce groupe d'espace que les premiers affinements ont été menés. Après avoir déterminé le bruit de fond, nous avons choisi compte tenu de la forme des pics de diffraction d'adopter la fonction Pseudo-Voigt pour la modélisation du profil des réflexions. L'affinement de type "Pattern Matching" converge vers des valeurs de $a=3.9247 (1) \text{ \AA}$ avec un facteur d'accord $\chi^2=2.82$ (figure 3).

Le paramètre de maille est légèrement plus grand que la perovskite SrFeO_{3-x} mais reste sensiblement identique à celui déduit de la phase "15R" ($a = 3.965(2) \text{ \AA}$, nonobstant la mise en ordre sur la diagonale). L'influence des groupements sulfates sur le paramètre de maille n'est donc pas évidente.

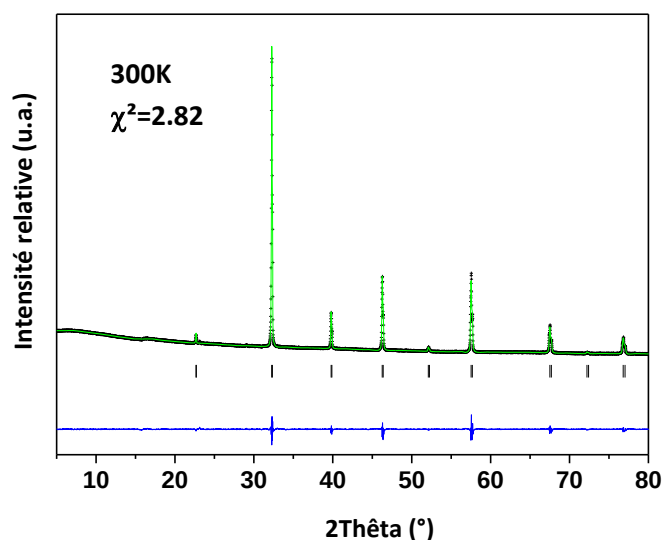


Figure 3 : Diagramme de diffraction de rayons X sur poudres ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) enregistré à température ambiante du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$. (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $Pm-3m$.

b) Spectroscopies à rayons X à dispersion d'énergie et infrarouge

Le spectre IR présenté en figure 4a a été enregistré entre 400 et 1600 cm^{-1} dans les conditions ambiantes. Les pics situés à 690 , 990 et 1123 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements sulfates, et confirment leur présence dans notre composé. La bande ν_3 présente une levée de dégénérescence. Ceci peut indiquer, toujours d'après Peak et al, une configuration bidentée des groupements sulfates. L'allure non-symétrique de la base du pic indique une distribution aléatoire d'environnements autour de nos groupements (SO_4^{2-}). Le pic ν_1 de très faible intensité nous indique lui que les groupements tétraédriques (SO_4^{2-}) ne sont pas réguliers. Comme pour les composés étudiés auparavant dans ce manuscrit, la bande ν_4 est «masquée» par un pic d'absorption dû aux vibrations d'élongation et de cisaillement des liaisons métal-oxygène (Sr-O/Fe-O/Cr-O).

Des analyses par spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS) réalisées sur M.E.T. et effectuées sur 50 cristallites (céramique polycristalline) ont confirmé les rapports cationiques attendu Sr/Fe et Sr/Cr ainsi que la présence de soufre. La figure 4b présente ces résultats

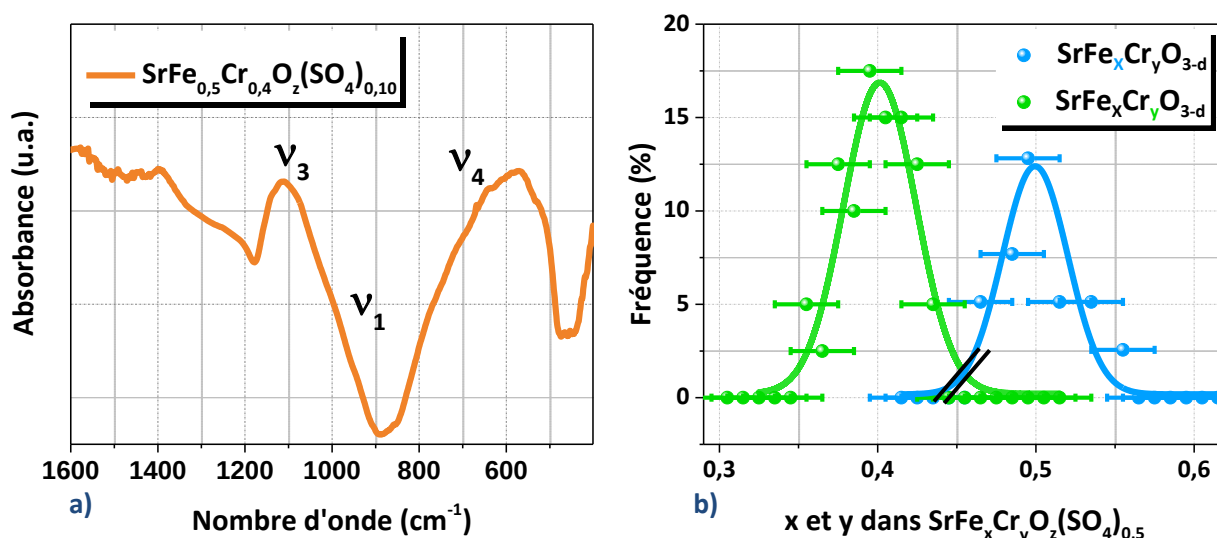


Figure 4 : a) Spectre infrarouge du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$ enregistré à température ambiante b) Statistique effectuée par analyse EDS sur une cinquantaine de cristallites de la teneur en fer et en chrome dans le composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$.

c) Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée de la température ambiante à 1500K sous une atmosphère réductrice $\text{Ar}/\text{H}_2(10\%)$ afin d'étudier la décomposition du composé. Le résultat est présenté figure 5a. On constate une perte de masse totale non définie car à 1500K, qui est la limite de notre appareil, nous n'avons pas atteint de palier, et sommes toujours en perte de masse, ce qui exclut de pouvoir calculer la stœchiométrie en oxygène. Cependant les pertes s'effectuent en deux temps. En s'appuyant sur les résultats précédents, la première perte de masse est imputable au départ des oxygènes des ions (SO_4^{2-}) de notre structure. Cette perte de masse de 4.2% permet de remonter à la teneur en sulfates au sein du matériau. Pour cela nous avons considéré la teneur en oxygène déterminée par diffraction de neutron (voir Section 3.c) p.124) c'est-à-dire $\text{O}_{2.1}$. Le calcul donne une formule $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.1}(\text{SO}_4)_{0.11 \approx 0.10}$ (composition nominale).

B] Détermination structurale

1. Diffraction des rayons X

Un affinement Rietveld a été entrepris en reprenant les paramètres de maille déterminés lors des premières caractérisations (Pattern Matching). Le modèle structural de départ choisi est celui d'une perovskite cubique cristallisant dans un groupe d'espace $Pm-3m$. Lors des premiers affinements, nous avons décidé de ne pas ajouter nos groupements sulfates afin de par la suite juger de la pertinence de leur introduction ou non dans le modèle structural. Les taux d'occupations ont été fixés en respectant le ratio EDS ($\text{Fe}/\text{Cr}=0.5/0.4$), les atomes de fer et de chrome ont été

distribués de façon statistique sur le site *B* de la perovskite. L'affinement converge rapidement vers de bons facteurs d'accord (avec $R_{\text{Bragg}}=3.2\%$, $R_{\text{WP}}=2.51\%$ et $\chi^2=3.41$), le diagramme obtenu à l'issue du processus d'affinement est présenté figure 5b. Cependant, les facteurs d'agitation thermiques isotropes B_{iso} sont relativement élevés pour les atomes de fer et de chrome ($B_{\text{iso}}=4.8587(2) \text{ \AA}^2$), et de manière encore plus significative pour les atomes d'oxygènes ($B_{\text{iso}}= 6.3245(3) \text{ \AA}^2$).

Dans un second temps, on considère au cours de l'affinement un atome de soufre au sur le site du fer et du chrome. Cet ajout n'a pas d'effet particulièrement bénéfique sur les facteurs d'accord ($R_{\text{bragg}}=3.21\%$, $R_{\text{WP}}=2.52\%$ et $\chi^2=3.35$), et s'il vient diminuer l'agitation thermique sur le site *B* ($B_{\text{iso}}=2.6906(2) \text{ \AA}^2$), il ne résout pas le problème de la forte agitation sur les oxygènes ($B_{\text{iso}}= 5.1245(1) \text{ \AA}^2$).

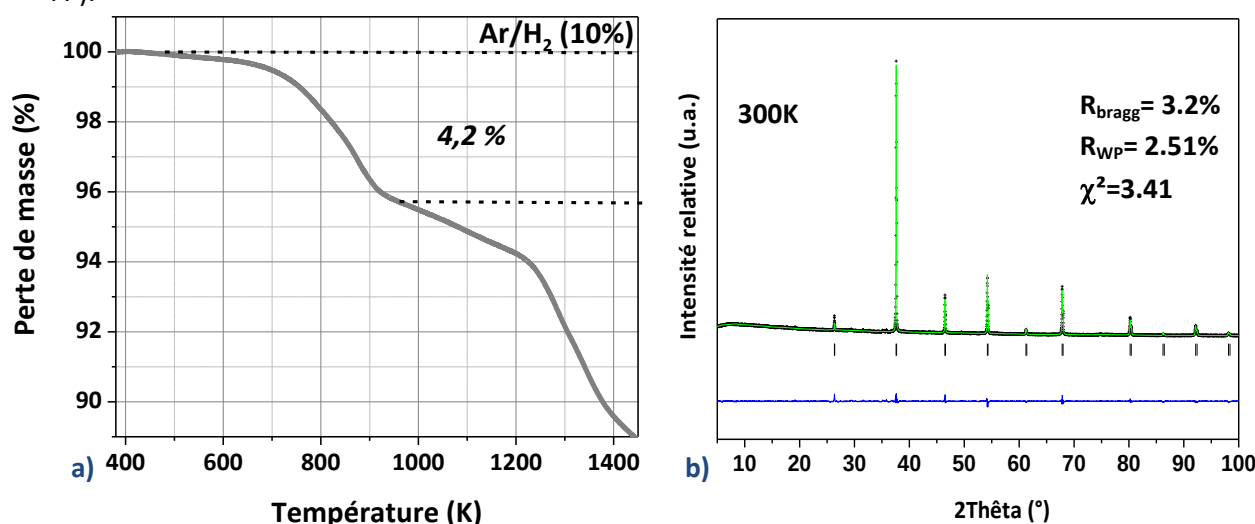


Figure 5 : a) Courbe d'analyse thermogravimétrique du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}(\text{SO}_4)_{0.10}$ réalisée sous flux Ar/H_2 (10%). b) Diagramme de diffraction de rayons X sur poudres ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) enregistré à température ambiante du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$. (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $Pm-3m$.

La diffraction des rayons X reste peu sensible à la présence d'éléments légers comme l'oxygène et le soufre (qui plus est en faible quantité). Ceci peut expliquer la faible différence entre les facteurs d'accords du modèle sans, et avec un atome de soufre. Afin de trouver les positions atomiques de nos groupements anioniques, mais également détecter de possibles surstructures que nous n'aurions pas pu déceler en DRX, une analyse par précession des électrons en mode tomographie (PEDT) a été entreprise.

2. Précession des électrons en mode tomographie

Des clichés de diffraction électronique en précession en mode tomographie ont été collectés à température ambiante (avec un microscope JEOL 2010 opérant sous 200kV avec une cathode LaB_6 , équipé du module d'acquisition DIGISTAR de la marque Nanomegas). Notons que le composé s'est avéré parfaitement stable lors de l'acquisition des clichés.

Aucune condition d'extinction supplémentaire sur les clichés de diffraction électronique n'est visible par rapport au groupe d'espace $Pm-3m$. En effet, nous avons vérifié, par l'étude des différentes strates du réseau réciproque reconstituées avec le logiciel Pets, l'absence de conditions d'extinctions caractéristiques d'autres modes de réseau (I, A...) ou d'éléments de symétrie avec translation. Un cliché de diffraction orienté selon la direction [001] reconstruit est donné en figure 6b. Il n'y a également aucun phénomène de diffusion, quelques soient les plans, ce qui semble écarter une possible pseudo-mise en ordre à moyen terme selon un plan cationique et/ou anionique. Nous avons décidé de réaliser un premier affinement cinématique avec le groupe d'espace $Pm-3m$. La diffraction des électrons pouvant s'avérer moins précise au niveau des paramètres de maille, nous reprenons les valeurs de $a=3.9264(4)$ Å déterminées en diffraction des rayons X. Une carte du potentiel électrostatique calculée par transformée de Fourier est donnée en figure 6a. Celle-ci ne laisse effectivement pas apparaître de résidus électroniques supplémentaires à celle d'une perovskite classique si ce n'est la forte taille du résidu électronique associé au site du métal de transition. Ceci peut indiquer, par analogie avec la couche centrale du composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$, la présence d'un atome de soufre légèrement délocalisé. Nous débutons en ne plaçant que les atomes de strontium, fer, chrome et oxygènes d'une perovskite classique. L'affinement en mode cinématique converge rapidement vers des facteurs d'accords corrects pour la PEDT ($\text{GOF} = 15.46$; $R_{\text{obs}}=15.26\%$; $R_{\text{all}}=19.19\%$).

Un second affinement est entrepris mais cette fois en passant dans un système orthorhombique (groupe d'espace $Pmmm$), afin de détecter une possible anisotropie dans les facteurs d'agitation thermiques des différents atomes. Les paramètres de mailles ont cependant été fixés à $a=b=c=3.92\text{\AA}$, cette technique n'étant pas vraiment adaptée à quantifier de légères déviations dans la métrique de maille. Le processus d'affinement est repris en mode dynamique, qui prend en compte l'orientation des clichés et l'épaisseur du cristal, et qui permet une meilleure sensibilité, notamment au niveau de l'agitation thermique des éléments plus légers comme l'oxygène. L'affinement converge vers de très bons facteurs d'accords ($\text{GOF} = 9.69$; $R_{\text{obs}}=11.06\%$; $R_{\text{all}}=15.10\%$).

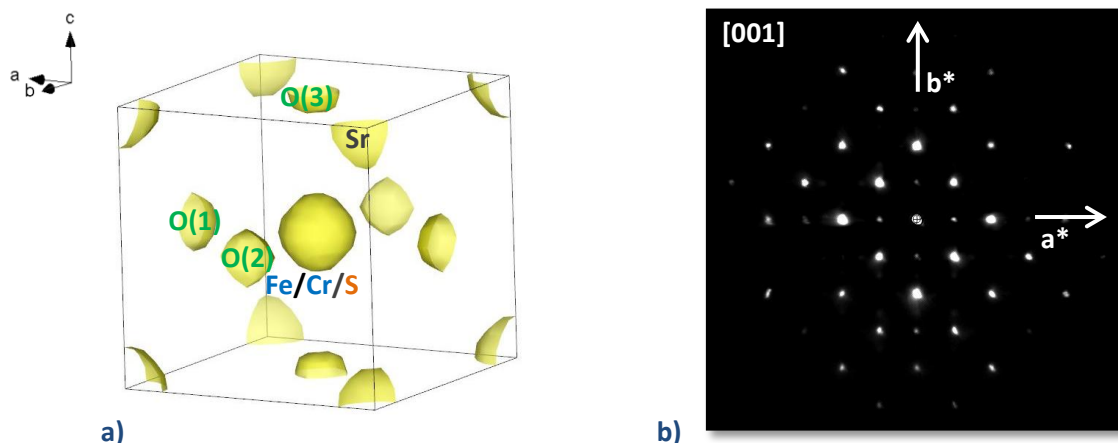


Figure 6 : a) Carte de potentiel électrostatique issue de la transformée de Fourier différence ($F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$) des affinements des données de diffraction des électrons en mode tomographie du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}(\text{SO}_4)_{0.10}$ et b) Cliché de diffraction reconstruit à l'aide du logiciel Pets orienté selon la direction [001].

Alors que l'on attend pour les atomes d'oxygène dans une perovskite cubique, des facteurs thermiques égaux et plutôt isotropes (aucune direction n'étant privilégiée), les facteurs d'agitation de deux oxygènes (nommés O(2) et O(3)) présentent ici des ellipsoïdes oblates selon la direction a (figure 7b), pendant que l'oxygène restant (O(1)) présente quant à lui une ellipsoïde d'agitation prolata (selon a). Cette anisotropie tend à indiquer que notre composé présente en réalité une symétrie pseudo-cubique. L'ajout d'un atome de soufre sur le site B ne donne pas de meilleurs résultats. Un décentrage de cet atome (par analogie avec celui rencontré dans l'oxysulfate de fer $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$) n'est lui non plus pas réellement concluant. Les conditions d'enregistrements sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Conditions d'enregistrement en précession des électrons en mode tomographie pour le composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}(\text{SO}_4)_{0.10}$.

	$\text{Sr}_4\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}(\text{SO}_4)_{0.1}$
Microscope	JEOL 2010
Température	298 K
λ	0,02510 Å
Tension d'accélération	200kV
Temps et scan angulaire	0.4s/image, 1.08°/image
Domaine angulaire (min ;max)	-50° < 2θ < 50°
Indices limitants	-3 ≤ h ≤ 3 -5 ≤ k ≤ 5 -5 ≤ l ≤ 5
Réflexions mesurées	1926
Réflexions avec $I > 3\sigma$	1577
Réflexions indépendantes avec $I > 3\sigma$	1577

3. Diffraction de neutrons et modèle structural

Afin de vérifier le caractère pseudo-cubique de notre matériau, nous nous sommes tournés vers la diffraction de neutrons et sa grande sensibilité vis à vis des atomes légers comme l'oxygène ou le soufre. Le diagramme de diffraction de neutrons enregistré sur la ligne D2B de l'ILL ($\lambda=1.594 \text{ \AA}$) montre que notre composé est magnétiquement ordonné à 300K (figure 7a). Le magnétisme du composé fera l'objet d'une étude plus avant dans la partie Propriétés physiques (p.129).

Nous avons repris un processus d'affinement en étapes, identique à celui mis en œuvre lors de l'étude des données de diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, le modèle initial de perovskite cubique dépourvue de (SO_4^{2-}) donne des résultats corrects ($R_{\text{Bragg}}=3.51\%$; $R_{\text{WP}}=2.79\%$; $\chi^2=2.97$). Cependant, une carte de potentiel électrostatique obtenue par transformée de Fourier différence ($F_{\text{obs}}-F_{\text{calc}}$) montre la persistance du résidu électronique au niveau du site $(\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2})$. Alors, dans un second temps, nous ajoutons un atome de soufre pour compléter le site B, mais l'amélioration de l'affinement n'est pas là encore significative.

Il est décidé d'abaisser la symétrie au groupe d'espace orthorhombique $Pmmm$ et de délocaliser dans le plan (a,b) l'atome central de soufre. Par ailleurs les paramètres de maille ont été affinés indépendamment mais ils conservent des valeurs qui restent en réalité identiques. Tous les paramètres sont une nouvelle fois affinés (positions atomiques, taux d'occupation, déplacements thermiques anisotropes des oxygènes). Ceci conduit à une baisse significative des facteurs d'accord ($R_{\text{Bragg}}=2.67\%$, $R_{\text{WP}}=2.79\%$, $\chi^2=2.51$). La position du soufre maintenant affinée est $(0.59399 ; 0.40601 ; 0)$.

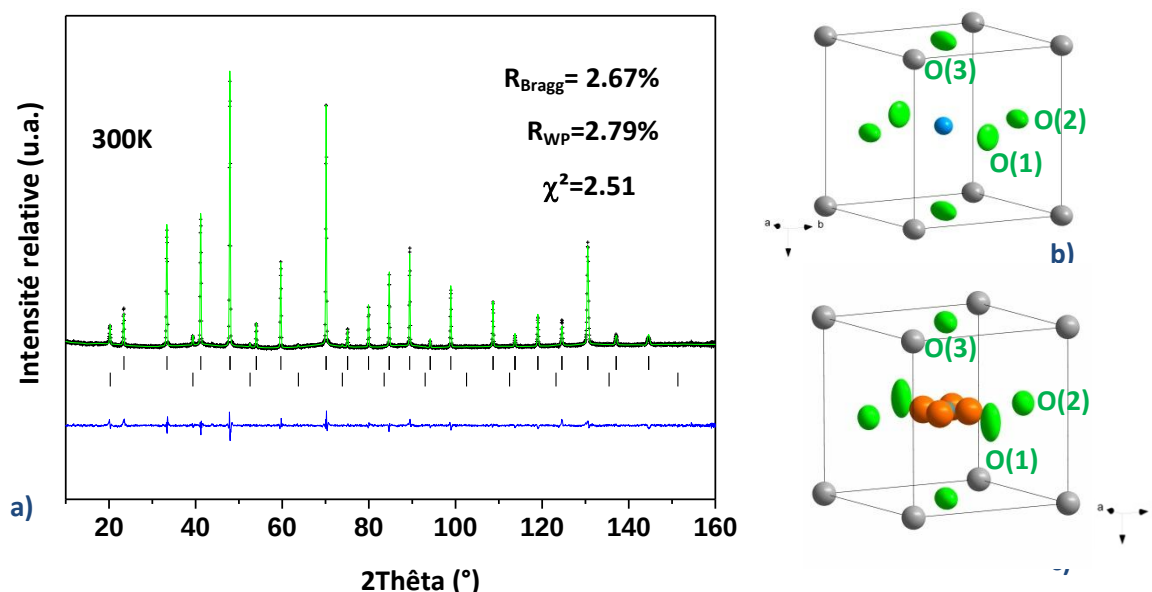


Figure 7 : a) Diagramme de diffraction de neutrons sur poudres ($\lambda= 1.594 \text{ \AA}$) enregistré à 300K du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.1}$ (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La première ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $Pmmm$, la seconde correspond à la structure magnétique du composé avec $k = \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}$. Ellipsoïdes d'agitation thermique issues des données de b) diffraction des électrons (PEDT) et c) de neutrons.

Les taux d'occupations des oxygènes affinés indiquent que les sites O(1) et O(2) sont vidés (75% du site occupé), alors que le site O(3) apical est lui plein (100% du site occupé). Cela confirme le caractère pseudo-cubique (et plutôt quadratique) de notre structure et conduit à la composition suivante : $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.1}(\text{SO}_4)_{0.10}$.

Comme en PEDT, les facteurs thermiques des oxygènes O(1) sont particulièrement anisotropes (figure 7c) et différents des deux autres atomes d'oxygène. Cette non-équivalence des différents sites oxygènes n'est pas compatible avec une symétrie parfaitement cubique. Les positions des atomes et les facteurs d'agitations thermiques anisotropes sont présentés dans les tableaux 3 et 4. Notons qu'ici, les facteurs thermiques des oxygènes ne justifient pas l'éclatement de leurs sites en plusieurs positions.

Tableau 3: Paramètres structuraux du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$ issus de l'affinement de données de diffraction de neutrons à 300K. (*n* représente l'occupation du site).

Atome	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>n</i>
Sr(1)	1a	0.0	0.0	0.0	1
Fe(1)	1h	0.5	0.5	0.5	0.5
Cr(1)	1h	0.5	0.5	0.5	0.4
S(1)	4y	0.59397(6)	0.40603(6)	0.0	0.1
O(1)	1g	0.0	0.5	0.5	0.762(3)
O(2)	1d	0.5	0.0	0.5	0.755(6)
O(3)	1f	0.5	0.5	0.0	0.987(8)

$$R_{\text{bragg}} = 2.67\% \quad R_{\text{wp}} = 2.79\% \quad \chi^2 = 2.51$$

$$SG : Pmmm ; a = 3.9249(2) \text{ \AA} \quad b = 3.9232(1) \text{ \AA} ; c = 3.9233(2) \text{ \AA}$$

Tableau 4: Facteurs de déplacement atomique du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$ issus des données de diffractions de neutrons à 300K.

Atome	$U_{11}(\text{\AA}^2)$	$U_{22}(\text{\AA}^2)$	$U_{33}(\text{\AA}^2)$	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Sr(1)	0.0135(1)	0.0507(1)	0.0187(3)	0.0277(2)
Fe(1)	0.0155(4)	0.0037(7)	0.0100(1)	0.0086(5)
Cr(1)	0.0155(4)	0.0037(7)	0.0100(1)	0.0086(5)
S(1)	0.0366(9)	0.04607(1)	0.0304(2)	0.0377(9)
O(1)	0.0311(6)	0.0181(7)	0.10175(5)	0.0429(6)
O(2)	0.02815(4)	0.0250(3)	0.03252(4)	0.0286(5)
O(3)	0.0469(8)	0.0217(1)	0.0255(9)	0.0314(8)

Le composé peut donc être décrit comme une structure dérivée de la perovskite, où environ 10% des sites normalement occupés du métal de transition (ici le fer et le chrome, dans des proportions 50-40%) sont remplacés par des groupements sulfates tétraédriques. Ce taux est en réalité limite. Des essais de synthèses avec des teneurs plus élevées en ions sulfates ont menés à l'obtention systématique de $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ en phase secondaire. Il est peut-être dû l'encombrement stérique créé par les groupements sulfates, encombrement d'autant plus marqué qu'il s'effectue ici selon les trois directions de l'espace. L'atome de soufre est légèrement décentré de la position $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$. S'il est certain que le soufre siège dans une coordination tétraédrique, il est cependant plus compliqué de déterminer avec certitude les environnements des atomes de fer et de chrome. Dans la structure dite "15R", le fer et le chrome siègent en coordinance tétraédrique et octaédrique, le chrome étant préférentiellement au sein d'un tétraèdre, et le fer dans un octaèdre. Avec la seule analyse des taux d'occupation des sites d'oxygène, il ne sera possible d'établir qu'un modèle structural moyen, en effet seules des études par spectroscopie Mössbauer, par EXAFS (Extended X-rays Absorption Fine Structure), ou encore par EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), pourront nous permettre de déterminer avec certitude les différents environnements et leurs proportions précises pour les différents atomes. Par calcul, un modèle cohérent où 50% du métal de transition siège en coordinance octaédrique, et 50% en coordinance tétraédrique (dont 10% de groupements sulfates) peut néanmoins être déterminé. Par analogie avec la structure "15R", on peut alors penser que notre modèle structural contient 50% de fer en coordinance octaédrique, 40% de chrome et 10% de groupements (SO_4^{2-}) en coordinance tétraédrique. Une illustration de ce modèle structural moyen est donné en figure 8.

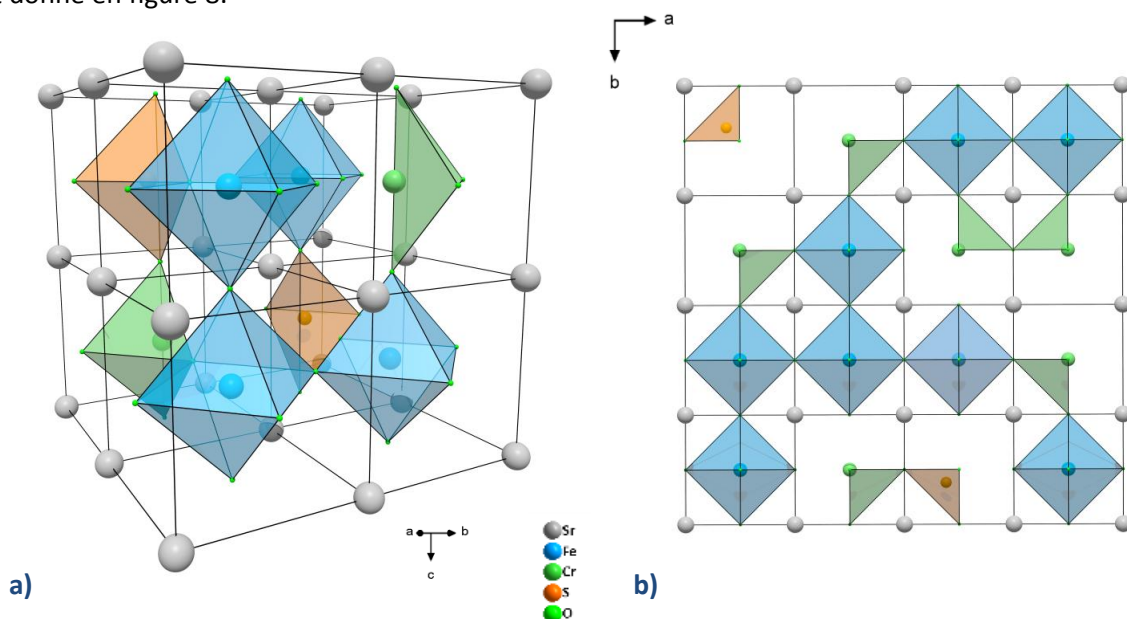


Figure 8: a) Structure moyenne de l'oxysulfate $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$ proposant une répartition aléatoire des polyèdres de fer, de chrome et de soufre (selon la composition déterminée par l'analyse structurale). b) Projection d'un arrangement possible selon la direction [001] (plusieurs mailles sont représentées).

4. Microscopie électronique en transmission haute résolution

Une étude par imagerie haute résolution obtenue par microscopie électronique en transmission a été entreprise afin de sonder l'homogénéité structurale de notre composé. Les groupements sulfates pouvant provoquer (comme vu au chapitre 2) des intercroissances et peuvent être à l'origine de défauts plus ou moins étendus. La figure 9a représente une image de microscopie en transmission haute résolution (HREM) orientée selon la direction [001] pour le composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$ (défocalisation = -55 nm). Les points blancs sont corrélés aux cations, zone de forte densité électronique (Sr/Fe/Cr). On constate que l'ordonnement des cations est régulier et en tout point semblable à celui d'un plan de base de type perovskite. Cependant, la transformée de Fourier associée à cette image présente des tâches supplémentaires (encart : flèches rouges). Celles-ci ne peuvent être indexées et sont en réalité caractéristiques de domaines orientés à 90° (là encore, cela montre que notre matériau est pseudo-cubique).

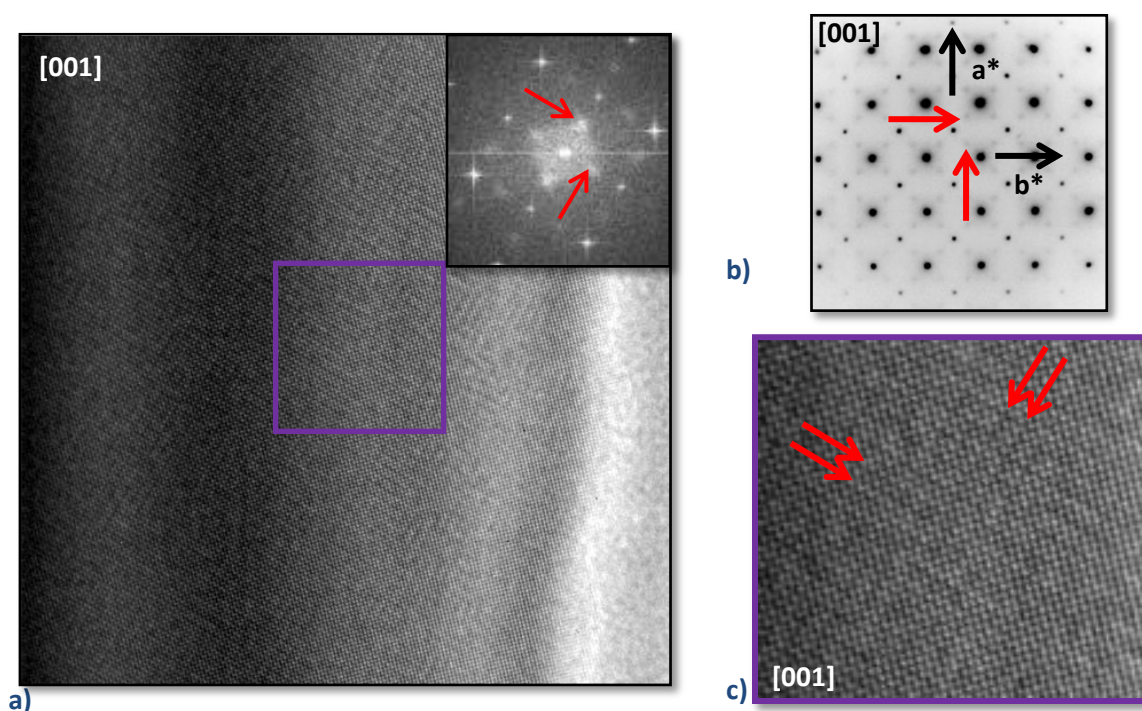


Figure 9: a) Image de microscopie électronique en transmission haute résolution (HREM) orientée selon la direction [001] montrant l'ordonnement des cations dans le plan de base avec la mise en évidence de domaines orientés à 90°. En haut à droite, la transformée de Fourier associée présentant les tâches supplémentaires (flèches rouges) est donnée. b) Cliché de diffraction électronique orienté selon la même direction [001] présentant des tâches supplémentaires (flèches rouges) caractéristiques des domaines orientés. c) Agrandissement du cliché a) avec les domaines orientés mis en évidence par des flèches rouges.

Un cliché de diffraction électronique expérimental orienté selon la même direction [001] donné en figure 9b confirme ce phénomène. Il montre également l'apparition de ces tâches supplémentaires caractéristiques de domaines orientés. Sur l'image de haute résolution (agrandie en

figure 9c) on constate que ces domaines sont peu visibles (indiqués par de flèches rouges) car petits et peu étendus. Ils semblent qu'ils soient corrélés à l'existence de rangées plus sombres et des distances entre cations plus grandes, qui se disposent perpendiculairement.

Sur une autre image (figure 10a), toujours orientée selon la même direction [001] nous voyons cette fois nettement apparaître des défauts étendus (indiqués par des carrés bleus et jaunes). Ces zones décrivent des séquences d'empilement. Les transformées de Fourier réalisées sur ces zones en attestent en montrant un axe d'empilement avec un grand paramètre à l'inverse de la transformée de Fourier réalisée sur une perovskite classique (donnée en encart en bas à gauche de la figure 10a). Un agrandissement de ces zones est proposé en figure 10b et 10c. Sur la figure 10b, le contraste observé n'est pas sans rappeler celui observé pour le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.5}$. Mais cette fois, les rangées sombres (corrélées aux rangées sulfates) alternent avec des rangées perovskite épaisses d'un octaèdre et il n'y a plus de couche SrO . La distribution des distances Sr-Sr (figure 10b) montrent d'ailleurs une alternance régulière (le long de l'empilement) 3.6/4.6 Å. Soit une alternance des distances Sr-Sr caractéristiques d'une perovskite très déficiente en oxygène et d'une couche $\text{Sr}(\text{Fe}/\text{SO}_4)\text{O}_z$. Sur la figure 10c, cette intercroissance marquée par les flèches bordeaux est stoppée pour laisser place à un contraste perovskite (dans l'encadré noir) sur quelques dizaines d'angströms. Puis de nouveau, l'alternance de couches perovskite/ $\text{Sr}(\text{Fe}/\text{SO}_4)\text{O}_z$ est observée (flèches oranges) mais avec un décalage (latéral sur l'image) par rapport à celle observée plus bas. Ce décalage peut également se produire à 90°.

Il existe donc des mises en ordre locales dans notre matériau, elles correspondent à une intercroissance : $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Cr})\text{O}_z/\text{Sr}(\text{Fe},\text{Cr})(\text{SO}_4)\text{O}_z$ et s'étendent sur quelques dizaines d'angströms. Si les techniques de diffraction ne nous permettent d'obtenir qu'une représentation moyennée sur l'ensemble des cristallites, l'apport de la microscopie électronique en transmission, et notamment de l'imagerie haute résolution nous informe donc sur la présence de phénomènes de mise en ordre à courte distance, pouvant être orientés à 90°.

Des analyses par EELS permettront la détermination de la composition chimique de ces mises en ordre. La fréquence d'apparition de ces phénomènes reste relativement élevée, et si elle ne semble pas être visible en diffraction, peut potentiellement influencer certaines propriétés physiques, comme le transport électronique.

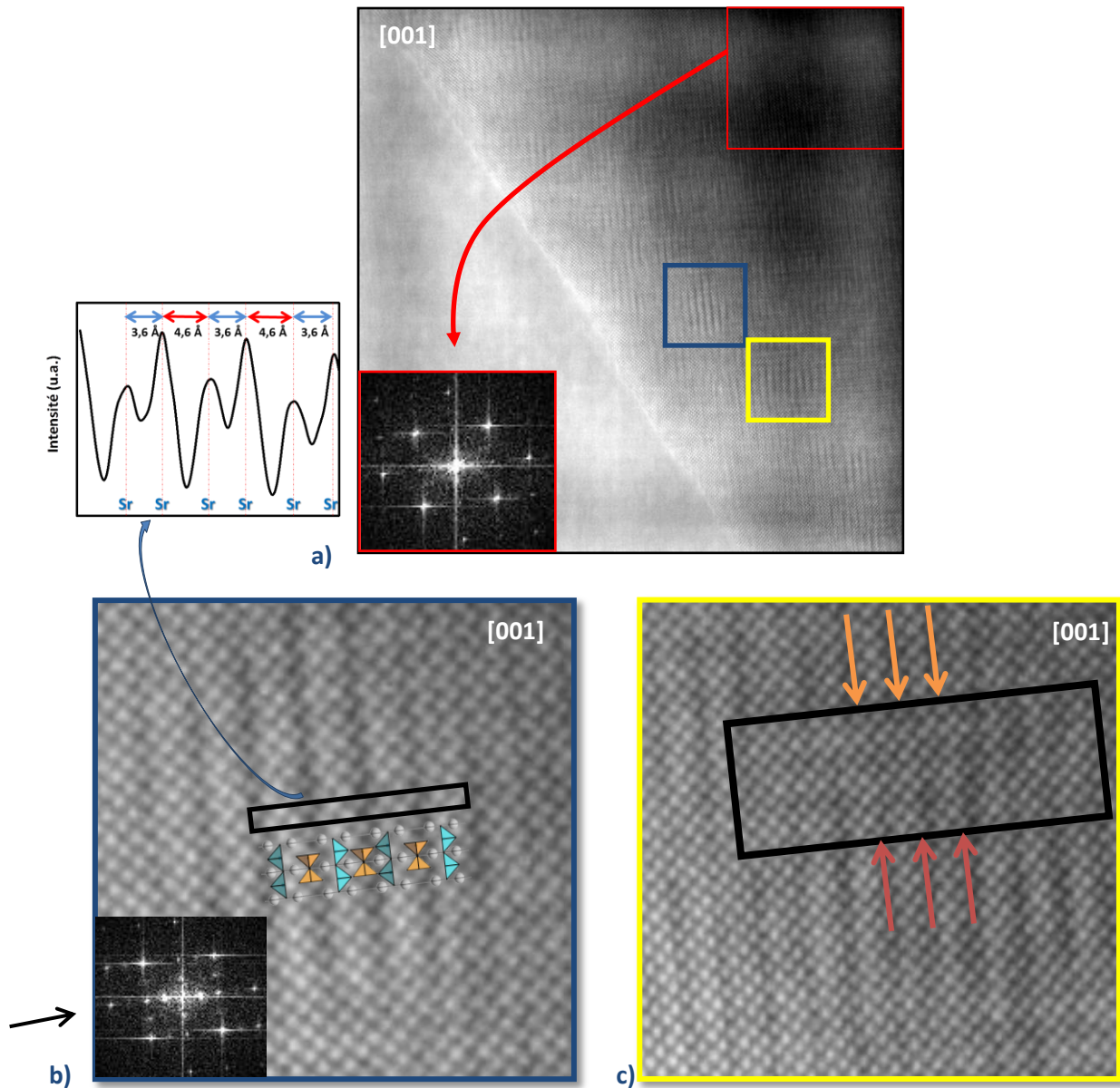


Figure 10 : a) Image de microscopie électronique en transmission haute résolution (HREM) orientée selon la direction [001] montrant l'apparition de phénomènes d'empilement (carrés jaunes et bleus). En haut à droite, une zone non-impactée par ce phénomène est mise en évidence (carré rouge). En bas à gauche, la transformée de Fourier de cette zone est donnée. b) Zoom sur la zone bleue présentant une séquence d'empilement (rectangle noir) avec en superposition un exemple d'arrangement des polyèdres de fer et des sulfates. En bas à gauche, la transformée de Fourier associée présentant des réflexions caractéristiques d'un axe d'empilement est donnée (flèche noire). Au-dessus, les lignes de profil d'intensité correspondant à l'encadré noir et permettant d'obtenir les distances Sr-Sr dans la région considérée. c) Zoom sur la zone jaune présentant de séquences d'empilement associé à un phénomène de désordre. Les flèches oranges et bordeaux mettent en évidence un décalage dans ces séquences, induites par la zone de désordre (rectangle noir).

C] Propriétés physiques

1. Diffraction des neutrons et propriétés magnétiques

Le diagramme du composé présente des pics magnétiques à 300K (figure 11a). Notons que ces réflexions ne se superposent pas toutes aux réflexions nucléaires. Afin d'indexer correctement

ces pics magnétiques, il est nécessaire d'introduire un vecteur de propagation ($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$) ($Pmmm$ ($a=b=c=3.92$ Å)). Le logiciel SaRah nous a permis de déterminer les représentations irréductibles compatibles avec ce groupe d'espace, ce vecteur de propagation et la position atomique de Fe(1) ($\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$). Elles sont au nombre de trois, et sont données dans le tableau 5.

Tableau 5 : Description de la représentation magnétique des sites de fer pour le composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3-6}(\text{SO}_4)_{0.10}$. Les différentes représentations irréductibles possibles sont notées Γ et les vecteurs de base associés sont notés Ψ .

		Atome Fe(1)		
		m_x	m_y	m_z
Γ_4	Ψ_1	8	0	0
Γ_6	Ψ_1	0	8	0
Γ_8	Ψ_1	0	0	8

Elles correspondent toutes à un couplage antiferromagnétique des moments magnétiques selon la direction a (Γ_4), b (Γ_6) ou c (Γ_8). Comme dans notre cas en réalité nous conservons une métrique cubique, ces trois représentations irréductibles sont équivalentes. Les spins s'ordonnent antiferromagnétiquement dans une structure type G sans que l'on puisse leur définir de direction. La maille magnétique est donnée en figure 11b. A température ambiante, le moment magnétique sur le site B est de : $1.3\mu_B$. Le facteur d'accord R_{Bragg} magnétique est de 12% et un agrandissement du diagramme obtenu à l'issu de l'affinement est donné figure 11a pour attester de la qualité de l'ajustement.

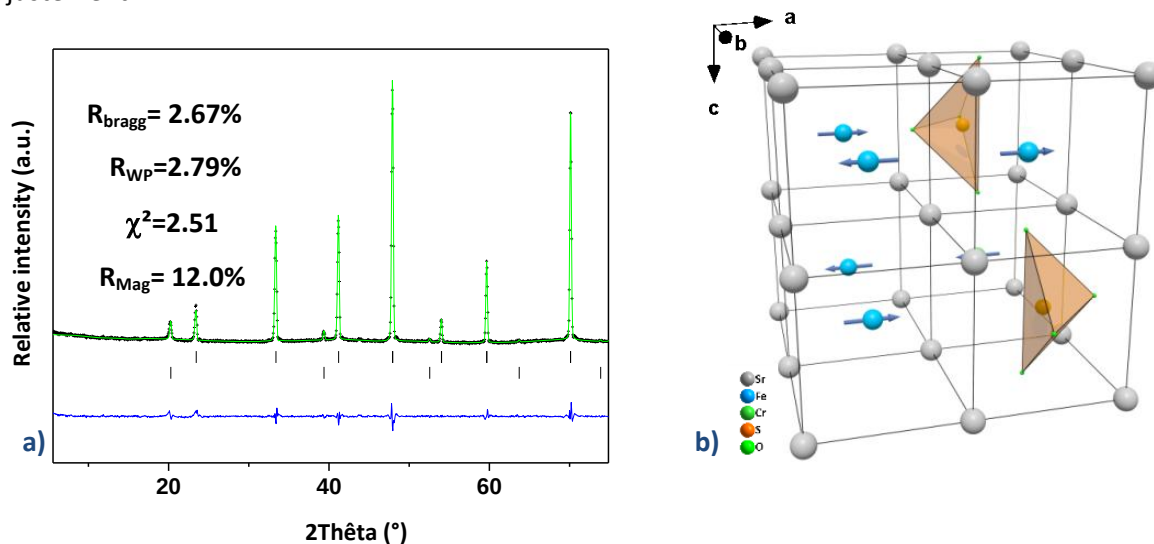


Figure 11 : a) Zoom (12-75°) sur le diagramme de diffraction de neutrons sur poudres ($\lambda = 1.594$ Å) enregistré à 300K du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3-6}(\text{SO}_4)_{0.10}$ (Expérimental : croix noires ; calculé : ligne verte ; différence : ligne bleue). La première ligne de traits verticaux représente les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $Pmmm$, la seconde est relative à la structure magnétique du composé avec $k = \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$. Encart : Zoom aux bas angles où les pics magnétiques sont les plus intenses. b) Représentation de la maille magnétique (type G) obtenue pour $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3-6}(\text{SO}_4)_{0.10}$ à 300K.

Les analyses chimiques (ATG/EDS) et la diffraction de neutrons ont permis d'établir la composition du composé : $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.1}(\text{SO}_4)_{0.1}$. Le degré d'oxydation moyen porté par les métaux de transition (Fe/Cr) est de +2.6 (aux erreurs de déterminations près, à savoir pour l'EDS 5%, l'ATG 5%). Les énergies d'ionisation¹² (tableau 6) ne nous permettent pas de prédire si une des deux espèces sera préférentiellement divalente (et l'autre trivalente).

Tableau 6 : Energies d'ionisations du fer et du chrome¹².

Elément	Energie d'ionisation (en eV)			
	ère 1	ème 2	ème 3	ème 4
Fer	7,9024	16,1877	30,652	54,8
Chrome	6,76651	16,4857	30,96	49,16

Les potentiels standards des couples ($E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$ et $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+})=-0.44\text{V}$) sont en revanche très différents, et indiquent une stabilité $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. A noter que la spinelle $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ implique pour $x=1$ du Cr^{3+} et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, et pour $x=2$ du Cr^{3+} et Fe^{2+} , ce qui semble corroborer le fait que le fer ait plus tendance à assumer la divalence que le chrome. Une étude par spectroscopie Mössbauer sera nécessaire pour établir de façon certaine le degré d'oxydation du fer. Pour le moment nous considérerons toutes les interactions possibles entre les 4 espèces chimiques : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} et Cr^{2+} (voir tableau 7).

Tableau 7 : Signes des interactions dans le cadre du super-échange Cation-Anion-Cation (180°) entre le fer et le chrome, établis par Goodenough et Kanamori^{13,14}. ($\uparrow\downarrow$: Antiferromagnétique / $\uparrow\uparrow$: Ferromagnétique)

	Fe²⁺ ($p_{\text{eff}}=4,9$)	Fe³⁺ ($p_{\text{eff}}=5,9$)	Cr²⁺ ($p_{\text{eff}}=4,9$)	Cr³⁺ ($p_{\text{eff}}=3,87$)
Fe²⁺	$\uparrow\downarrow$			
Fe³⁺	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		
Cr²⁺	$\uparrow\downarrow$ / $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ / $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ / $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$	
Cr³⁺	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ / $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

Les prédictions de Goodenough et Kanamori^{13,14} donnent pour ces interactions, des couplages majoritairement antiferromagnétiques. A noter que les couplages $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$

sont données ferromagnétiques alors qu'expérimentalement bon nombre de composés proposant ces interactions ont un comportement antiferromagnétique, comme par exemple le composé $\text{Sr}_4\text{FeCrO}_6(\text{CO}_3)^{15}$ ou $\text{Sr}_2\text{CrO}_3\text{FeAs}^{16}$.

Des mesures d'aimantation ont été entreprises de 5 à 400K sur MPMS. Les courbes ZFC mesurées sous quatre champs magnétiques (100, 500, 1000 et 5000G) sont données en figure 12a. Le composé présente bien un comportement antiferromagnétique (en accord avec la diffraction de neutrons) et cela sur toute la gamme de température étudiée (5-400K). On ne décèle aucun accident jusque 400K indiquant que la température de transition T_N est supérieure à cette température. A basse température, nous observons une légère remontée de l'aimantation qui s'accompagne par l'ouverture d'une faible hystérésis à bas champ dans la $M(H)$ enregistrée à 5K (figure 12b). C'est incompatible avec une simple structure magnétique de type G. Cela peut être dû à la présence d'une phase secondaire ferromagnétique en quantité si faible que nous ne l'ayons pas détectée par les techniques de diffractions. Cela peut être intrinsèque au matériau : les ions chrome et fer n'ayant pas le même moment et n'étant représentés pas en quantité égale si la distribution n'est pas tout à fait statistique, alors il serait possible de voir un petit moment magnétique résultant.

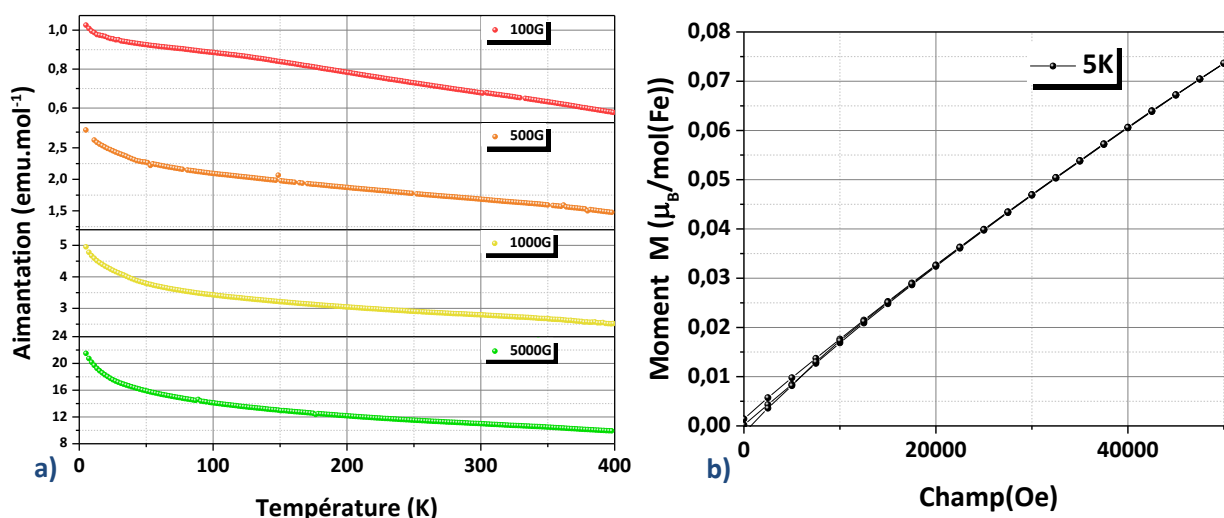


Figure 12 : a) Dépendance en température de l'aimantation du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$ sous différents champs appliqués (100, 500, 1000 et 5000G) et b) Cycle d'aimantation du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$ enregistré à 5K.

Une mesure de l'aimantation a été réalisée de 300K à 900K (limite réelle de l'appareil, il est supposé pouvoir atteindre 1000K, mais des problèmes liés à la thermalisation de l'échantillon sur le support, ainsi qu'à la qualité du vide secondaire empêchent en réalité d'atteindre cette température) sur PPMS (VSM). La figure 13a présente la susceptibilité magnétique du composé en fonction de la température pour un champ de 500G. On remarque sur cette dépendance thermique un accident

qui pourrait être la signature de la transition antiferromagnétique vers le domaine paramagnétique vers $T_N=800\text{K}$. L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température est donnée figure 13b. On peut y distinguer deux domaines linéaires, l'un situé après $T=500\text{K}$ et l'autre pour des températures supérieures à 860K . Des ajustements de type Curie Weiss ($\chi_{\text{CW}} = \frac{C}{T-\theta_p}$) ont été réalisés sur les deux domaines de températures concernés. Il s'avère que pour le premier domaine (525 à 650K), l'ajustement conduit à un $\theta_p = -230\text{K}$ et à un moment moyen $p_{\text{eff}} = 3.44$. Au regard des moments attendus pour les espèces chimiques pouvant être engagées dans ce matériau, ce moment est trop faible, car il correspondrait à 100% de Cr^{3+} . Ce domaine n'est pas le domaine paramagnétique de notre composé et confirme bien que notre transition se situe à plus haute température ($T \approx 800\text{K}$). Pour des températures supérieures à 800K , l'ajustement conduit à un $\theta_p = -687\text{K}$ confirmant ainsi l'existence de fluctuations antiferromagnétiques et à un moment moyen de $p_{\text{eff}} = 4.2$ (la pente du domaine linéaire est de 0.5, la constante de Curie C est donc de 2 ce qui conduit à $p_{\text{eff}}^2 = 16$ pour 0.9 atomes magnétiques). En accord avec les compositions chimiques déterminées par analyses EDS et le fait que p_{eff}^2 est la somme de p_{eff}^2 de chaque élément pondéré de sa fraction, avec p_{eff} assumé à $2\sqrt{S(S+1)}$, alors $0.5X^2 + 0.4Y^2 = 16$ (X étant les moments portés par le fer et Y ceux du chrome). Le scénario qui approxime le mieux cette équation correspond à la distribution : 0.5 Fe^{2+} et 0.4 Cr^{3+} (qui aboutit à un p_{eff}^2 théorique de 18). Encore une fois, la spectroscopie Mössbauer serait d'une grande utilité pour confirmer ce point.

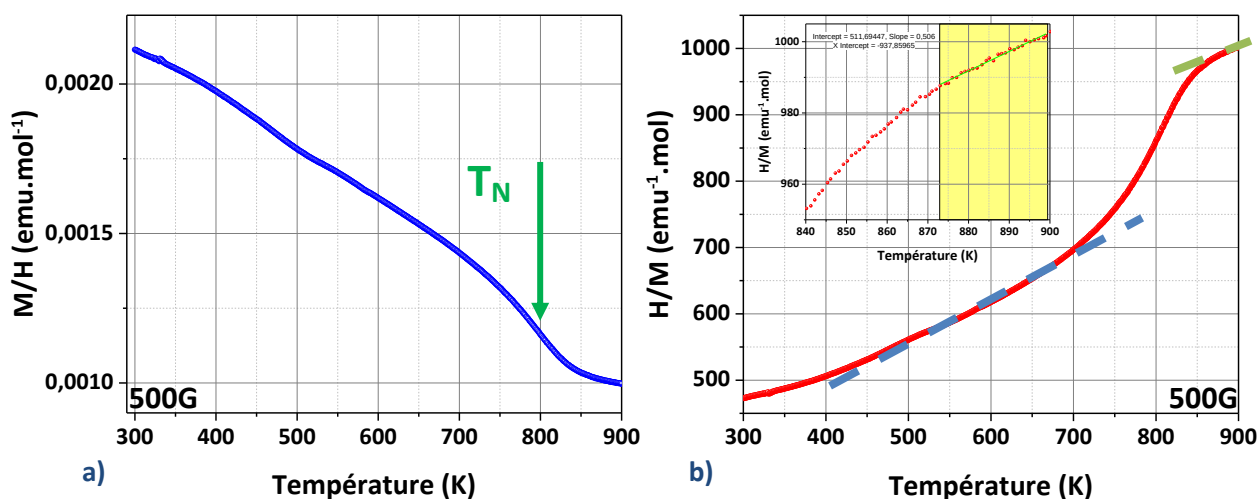


Figure 13 : a) Dépendance en température (300-900K) de l'aimantation du composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3.6}(\text{SO}_4)_{0.10}$ sous un champ magnétique appliqué de 500G. b) Dépendance en température de l'inverse de l'aimantation sous un champ magnétique appliqué de 500G. Encart : Agrandissement sur la zone haute température présentant l'ajustement Curie-Weiss réalisé dans le domaine paramagnétique.

2. Transport électronique et ionique

Comme décrit en introduction de ce chapitre, les composés sulfatés type perovskite présentent pour certains d'entre eux (certains possédant un très faible taux de sulfates) de très bonnes propriétés de conduction, électronique et ionique. Les mesures de résistivité réalisées sur le potentiostat de la marque Princeton Applied Research (Modèle FRD 1025) sont présentées figure 14a. Les mesures ont été effectuées jusqu'à 900K afin de détecter un éventuel accident à $T_N=800K$. Le composé présente un comportement de type semi-conducteur, la résistivité diminuant avec l'augmentation de la température. La résistivité à température ambiante est de l'ordre de $1.5k\Omega.cm$. On ne note pas d'accident sur toute la gamme de température étudiée. Le logarithme de la conductivité en fonction de $(1/T)$ est donné en encart de la figure, et obéit à une loi d'Arrhenius (avec $E_a=0.09eV$).

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont également été entreprises. Le plan de Nyquist présenté figure 14b témoigne de l'absence de conduction ionique (on ne constate aucun élément à phase constante de type Warburg qui serait un signe de la présence de phénomène de diffusion au sein du matériau). L'appareil utilisé pour ces mesures ne permet cependant d'atteindre des fréquences supérieures à 1MHz, ce qui explique l'absence sur la figure de la seconde partie du plan de Nyquist.

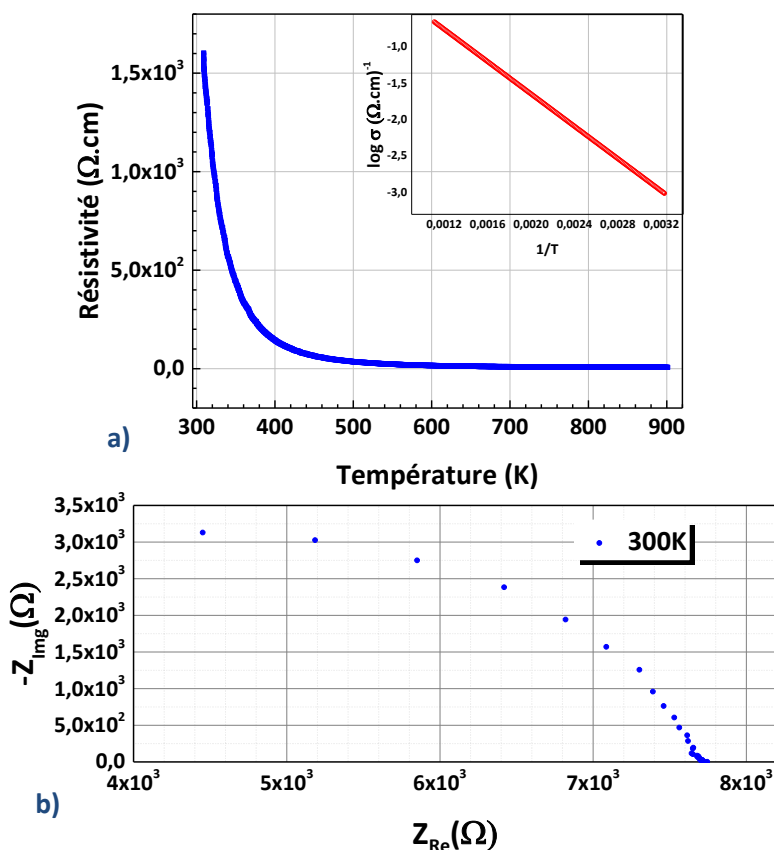


Figure 14 : Dépendance en température de la résistivité du composé $SrFe_{0.5}Cr_{0.4}O_{3.6}(SO_4)_{0.10}$. Encart : Evolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température. b) Spectre de l'impédance complexe $Z_{im}=f(Z_{réel})$, aussi appelé plan de Nyquist, mesuré un cube de dimensions $(2mm \times 2mm \times 2mm)$ pour le composé $SrFe_{0.5}Cr_{0.4}O_{3.6}(SO_4)_{0.10}$, enregistré à $300K$.

Alors que l'on pourrait s'attendre à des valeurs de résistivité plus faibles pour ce composé désordonné par rapport à la phase ordonnée "15R" (10-30Ω.cm à température ambiante), les mesures indiquent au contraire une résistivité 100 fois supérieure, de l'ordre de 1.5kΩ.cm à température ambiante. Le fort taux de lacunes en oxygène présent au sein de notre matériau ($\delta=0.9$, contre seulement 0.2 dans la phase "15R") peut expliquer en partie ces mauvaises propriétés de conduction électronique.

Le composé $\text{SrCo}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_{3-\delta}$ ⁸ présente pour sa part de bonnes propriétés de conduction électrique de l'ordre de 250 S.cm⁻¹ pour le composé faiblement substitué $\text{SrCo}_{0.97}(\text{SO}_4)_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$, tandis que le composé $\text{SrCo}_{0.95}(\text{SO}_4)_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ voit quant à lui sa conductivité déjà diminuée de moitié (≈ 100 S.cm⁻¹). Cela montre qu'il y a un taux optimum de sulfates à ne pas dépasser pour maintenir de bonnes propriétés de conduction électroniques (voir Introduction p.115). En effet, la substitution du métal de transition par des ions sulfates s'accompagne de la création de lacunes d'oxygènes qui sont autant de rupture de chemins assurant la conduction électronique.

D'autre part, dans le composé cubique phosphaté $\text{SrCo}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_{3-\delta}$ ⁸, la baisse de la conductivité électronique (de 150 à 100 S.cm⁻¹) est corrélée à l'existence de défauts locaux : ici des régions de symétrie hexagonale (voir Introduction p.115). La microscopie électronique en transmission haute résolution témoigne pour notre composé d'une alternance entre des zones de désordre, et de mise en ordre. La présence de ces mises en ordre est donc pareillement susceptible d'impacter les propriétés de transport électronique.

CONCLUSION

Avec nos conditions de synthèse, comme avec celles de Gibb et Matsuo¹⁰, la composition $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ conduit à la stabilisation d'une phase dite "15R" à caractère bidimensionnel. La substitution du fer par des ions sulfates est possible jusqu'à la composition limite : $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.1}(\text{SO}_4)_{0.1}$. Le composé cristallise alors dans une structure "pseudo-cubique" tridimensionnelle avec une faible stœchiométrie en oxygène. La substitution du fer par les ions sulfates s'accompagne en effet par une réduction drastique du degré moyen du métal de transition $(\text{Fe/Cr})^{2.6+}$ contre $(\text{Fe/Cr})^{3.5+}$ pour $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.8}$. Le fer et le chrome peuvent se trouver dans un environnement respectivement octaédrique et tétraédrique. Ce modèle n'est qu'une des possibilités d'arrangement des polyèdres, il n'est pas à écarter une répartition des métaux de transition différentes, avec d'autres environnements (pyramidaux). Des techniques telles que l'EXAFS ou la spectroscopie Mössbauer pourront apporter la réponse à cette question. Les facteurs thermiques anisotropes et non équivalents des atomes d'oxygène impliquent un caractère pseudo-cubique de notre structure (à la différence des paramètres de mailles a , b et c qui restent identiques à l'erreur près). Cela est peut-être dû à de légers et possibles tiltings des tétraèdres mais également à la présence de défauts observés dans notre matériau. En effet, il n'est pas rare d'observer au cœur des cristallites des mises en ordre sur plusieurs dizaines d'angströms. Elles consistent en l'intercroissance régulière de couches perovskite épaisses d'un octaèdre avec une couche $\text{Sr}(\text{Fe,Cr})\text{O}_2\text{SO}_4$. Ces intercroissances ne s'établissent pas à longue distance et peuvent subir des décalages voir s'orienter perpendiculairement.

Il est intéressant de noter qu'avec les seules techniques de diffractions, on pourrait tout à fait conclure quant à l'obtention d'une perovskite "simple" et sans sulfates, puisque les facteurs d'accords d'ajustements des diffractogrammes (rayons X et neutrons), ou de la PEDT, ne sont alors pas mauvais sans tenir compte des sulfates.

D'un point de vue des propriétés physiques, l'influence des groupements sulfates (non magnétiques), notamment sur l'aimantation, est indiscutable et surtout liée au changement de structure. Alors que la phase "15R" adopte un comportement de type ferromagnétique associé à des transitions suivant x situées entre 225 et 342K, le composé $\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.1}(\text{SO}_4)_{0.10}$ présente un caractère antiferromagnétique de type G avec une T_N à 800K. Le tableau 8 recense différents paramètres comparatifs des deux structures. Il est impératif de réaliser maintenant une étude par spectroscopie Mössbauer pour obtenir le degré d'oxydation du fer mais il semblerait que le scénario déduit d'un ajustement Curie-Weiss, donne plutôt du fer divalent et du chrome trivalent (c'est le cas

également de l'oxyde mixte $\text{FeCr}_2\text{O}_4^{17}$). L'influence de la structure ("15R" vs. cubique) sur les propriétés physiques ne peut rigoureusement se faire car les espèces chimiques en présence, bien qu'identiques, ne possèdent pas les mêmes degrés d'oxydation.

Notre composé présente un comportement de type semi-conducteur, avec une $E_a=0.09\text{eV}$. Les propriétés de conduction électronique ne sont pas très bonnes (de l'ordre du $\mu\text{S.cm}^{-1}$). Comme vu dans la partie sur les propriétés de transport électronique (p.134), l'influence du fort taux de lacunes semble être prépondérante et néfaste pour le transport électronique. Des essais de recuit sous O_2 de nos échantillons sont actuellement en cours afin de mesurer l'impact sur la conductivité. Le fait que ces lacunes d'oxygène soient délocalisées aurait pu conduire à l'obtention d'une bonne conduction ionique. Ce n'est malheureusement pas le cas puisque ce composé ne semble montrer aucune conduction ionique.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif de différents paramètres des phases "15R"¹⁰ et oxysulfate.

	$\text{SrFe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_{2,8}$ "15R"	$\text{SrFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_{2,1}(\text{SO}_4)_{0,1}$ "Pseudo-Cubique"	
$\begin{matrix} a \\ c \text{ (Å)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 5.5671(2) \\ 34.680(1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 3.9249(2) \\ 3.9232(1) \\ 3.9233(2) \end{matrix}$	$\begin{matrix} a \\ b \\ c \text{ (Å)} \end{matrix}$
$V \text{ (Å}^3\text{)}$	930.824(3)	60.411(6)	$V \text{ (Å}^3\text{)}$
$T_c \text{ (K)}$	342	800	$T_N \text{ (K)}$
$\theta \text{ (K)}$	303	-687	$\theta \text{ (K)}$
p_{eff}	3.66	4,2	p_{eff}
$E_a \text{ (eV)}$	0.191	0,09	$E_a \text{ (eV)}$

Bibliographie

1. Richard J. D. Tilley. Perovskites: Structure-Property Relationships. Wiley
2. Jacobson, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mater.* **22**, 660–674 (2010).
3. Skinner, S. J. Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 113–121 (2001).
4. Minh, N. Ceramic Fuel-Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 563–588 (1993).
5. Jiang, S. P. A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes. *Solid State Ion.* **146**, 1–22 (2002).
6. Shin, J. F., Orera, A., Apperley, D. C. & Slater, P. R. Oxyanion doping strategies to enhance the ionic conductivity in Ba₂In₂O₅. *J. Mater. Chem.* **21**, 874–879 (2010).
7. Shin, J. F., Joubel, K., Apperley, D. C. & Slater, P. R. Synthesis and characterization of proton conducting oxyanion doped Ba₂Sc₂O₅. *Dalton Trans.* **41**, 261–266 (2011).
8. Hancock, C. A., Slade, R. C. T., Varcoe, J. R. & Slater, P. R. Synthesis, structure and conductivity of sulfate and phosphate doped SrCoO₃. *J. Solid State Chem.* **184**, 2972–2977 (2011).
9. Banks, E. & Mizushima, M. Mössbauer Study of Perovskites of Composition SrFe_{1-x}Cr_xO_{3-y}. *J. Appl. Phys.* **40**, 1408–1409 (1969).
10. Gibb, T. C. & Matsuo, M. A study of the oxygen-deficient perovskite system Sr₂Fe_{2-x}Cr_xO_{5+y} by Mössbauer spectroscopy. *J. Solid State Chem.* **86**, 164–174 (1990).
11. Arévalo-López, A. M., Sher, F., Farnham, J., Watson, A. J. & Attfield, J. P. Cation, Vacancy, and Spin Ordered 15R-Superstructures in Sr(Cr_{1-x}Fe_x)O_{3-y} (0.4 ≤ x ≤ 0.6) Perovskites. *Chem. Mater.* **25**, 2346–2351 (2013).
12. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition. *CRC Press* (2003).
13. Goodenough, J. B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites. *Phys. Rev.* **100**, 564–573 (1955).
14. Kanamori, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87–98 (1959).
15. Breard, Y. *et al.* A layered oxycarbonate involving trivalent chromium: Sr₄FeCrO₆CO₃. *Chem. Mater.* **13**, 2423–2429 (2001).
16. Tegel, M. *et al.* Non-stoichiometry and the magnetic structure of Sr₂CrO₃ FeAs. *EPL Europhys. Lett.* **89**, 37006 (2010).
17. Kang, J.-S. *et al.* Soft x-ray magnetic circular dichroism study of valence and spin states in FeT₂O₄ (T = V, Cr) spinel oxides. *J. Appl. Phys.* **113**, 17E116 (2013).

Conclusion Générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Apports

Au cours de ce travail, nous avons montré que dans les oxydes complexes de métaux de transition, les ions sulfates pouvaient être utilisés à escient pour apporter de l'anisotropie cristalline et électronique ou bien au contraire pour casser les mises en ordre à longue distance et provoquer l'isotropie du matériau.

De façon générale, dans les composés perovskite (et dérivés de), la substitution du métal de transition (dans cette étude le fer) par des ions sulfates entraîne :

- Une diminution de la stœchiométrie en oxygène accompagnée d'une réduction du degré d'oxydation du métal de transition.
- Un désordre local occasionné d'une part par une répartition statistique des lacunes d'oxygènes, et d'autre part par le fait que les ions sulfates peuvent adopter différentes orientations (longitudinale ou transversale) selon leurs degrés de liberté dans la structure (pontés ou non aux polyèdres de fer). Au sein d'un même plan, il ne semble pas que les polyèdres de fer et de sulfates s'ordonnent à longue distance. Cependant, il n'est pas rare d'observer des mises en ordre à faible distance intervenant sous la forme d'intercroissances (perovskite/perosvkite "sulfatée").
- Un déplacement non-ordonné des atomes d'oxygènes de leurs positions d'équilibre selon qu'ils appartiennent aux polyèdres de fer ou des ions sulfates, ou qu'ils soient communs aux deux.
- Une légère délocalisation des atomes de soufre (des groupements (SO_4^{2-})) par rapport au site du métal de transition lorsqu'il y a des couches mixtes $\text{Fe}/(\text{SO}_4^{2-})$.
- L'intégrale d'échange est reliée au recouvrement des orbitales $3d$ du fer et p des anions (oxygène et sulfates). La valeur de J dépend de la distance entre les atomes et donc du caractère plus ou moins ionique des liaisons. L'introduction d'un ion sulfate d'électronégativité plus élevée que l'oxygène va résulter en des liaisons plus ioniques, des distances $\text{Fe}-(\text{SO}_4)$ plus longues, et donc une diminution de l'intégrale d'échange J . Cela se traduit par des moments magnétiques du fer légèrement plus grands.

- Les propriétés de transport électronique des matériaux sont intimement liées à leurs structures atomiques. Si l'on veut augmenter la conductivité, il faut veiller à ne pas incorporer trop d'ions sulfates. En effet, ceux-ci provoquent la création de lacunes en oxygène néfaste au transport des électrons. Dans notre cas, l'introduction d'ions sulfates n'a pas été accompagnée de phénomène de conduction ionique.

Dans un composé en couches ne contenant pas d'oxyanions, le désordre local engendré par l'introduction des ions sulfates peut entraîner la rupture de la mise en ordre à longue portée des cations et/ou des anions et provoquer un basculement de la structure vers des symétries plus hautes, allant même jusqu'à stabiliser des structures pseudo-cubiques.

Il est intéressant de noter que les diagrammes de diffraction des rayons X ou de neutrons du composé pseudo-cubique perovskite "sulfatée" peuvent être ajustés de façon très convenable sans tenir compte de la présence des ions sulfates. Cela peut soulever une question. Certains matériaux obtenus à partir de précurseurs carbonatés ou sulfatés par voie solide, liquide, ou sol-gel ne sont-ils pas en réalité des oxycarbonates ou oxysulfates, puisque les techniques de résolution structurale ne mettent pas forcément en lumière la présence des groupements présents en faible quantité dans les structures désordonnées.

Limites

Le désordre structural inhérent à la présence des ions sulfates complique les analyses structurales et en réalité, il est impossible d'en rendre réellement compte. Les groupes d'espaces et les modèles atomiques proposés ne peuvent être que moyens. Dans beaucoup d'études, les positions des atomes d'oxygènes des ions sulfates n'ont pu être déterminées (comme par exemple pour le composé $\text{SrCo}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_{3-\delta}$ ¹, ou encore $\text{Ti}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{O}_y(\text{SO}_4)^2$), et le soufre est positionné en lieu et place du métal de transition (nous pensons qu'un déplacement du soufre par rapport à cette position a lieu lorsque le tétraèdre (SO_4^{2-}) est ponté aux polyèdres du métal de transition).

Les transitions antiferromagnétiques 2D peuvent être ténues et difficiles à mettre en lumière par des mesures de $M(T)$ (comme avec le composé $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ ³). La transition magnétique du composé bidimensionnel $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\square_x\text{O}_{7.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}$ se situe à environ 400K, ce qui n'est pas de surcroît une température idéale pour les mesures (elle correspond à la limite de mesure haute du MPMS, et il existe souvent des problèmes de stabilité du vide de 300 à 400K pour le PPMS VSM). Mais surtout, en travaillant avec le fer, il n'est pas rare d'avoir en phase secondaire la magnétite Fe_3O_4 . Hors, un ppm de ce composé suffit à polluer l'aimantation de notre échantillon.

Les mesures de transport électronique sur les composés 2D $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\square_x\text{O}_{7.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (avec $x=0, 0.25$ et 0.5) devraient être effectuées sur des monocristaux, de façon à extraire la conductivité dans le plan (a,b) et celle perpendiculaire à ce dernier. Malgré toutes nos tentatives de synthèses, nos cristaux restent trop petits pour être mesurés.

Perspectives

La chimie des systèmes à anions mixtes : oxygène-sulfates est très intéressante, et peut être étendue à d'autres métaux de transition que le fer, le cuivre ou le manganèse. Cela nécessite cependant des conditions de synthèse sous atmosphère contrôlée et de bien comprendre la thermodynamique de synthèse.

Les agencements structuraux impliquant des tétraèdres de métaux de transition sont relativement nombreux, on pourrait alors penser à les substituer par des tétraèdres (SO_4^{2-}), en veillant à ce qu'ils ne soient pas joints entre eux, mais en gardant une alternance (SO_4^{2-})/métal de transition.

L'étude de l'influence des ions sulfates sur la physico-chimie de composés anisotropes peut être également étendue aux phases de Dion-Jacobson ou de Magnéli qui offrent des similarités avec les structures de Ruddlesden et Popper.

Le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{3-x}(\text{Polyanions})_x\text{O}_{10-z}$ se prête à l'adoption des anions sulfates et carbonates. Les composés montrent alors des différences notables et très intéressantes du point de vue fondamental. On pourrait penser à développer cette étude à d'autres polyanions : nitrates (NO_3^-) sulfites (SO_3^{2-}), ou phosphates (PO_4^{3-}) afin de regarder et comprendre dans un premier temps la faisabilité des phases, puis par la suite d'acquérir plus de données sur l'influence des polyanions sur la physico-chimie d'oxydes de métaux complexes dérivés de la perovskite.

Bibliographie

1. Hancock, C. A., Slade, R. C. T., Varcoe, J. R. & Slater, P. R. Synthesis, structure and conductivity of sulfate and phosphate doped SrCoO_3 . *J. Solid State Chem.* **184**, 2972–2977 (2011).
2. Ayyappan, S., Manivannan, V., Subbanna, G. N. & Rao, C. N. R. Oxyanion derivatives of cuprate superconductors: Superconducting thallium cuprate oxysulfate, $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_4\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}_y$. *Solid State Commun.* **87**, 551–552 (1993).
3. Junshan, L. Ruddlesden-Popper type phases in the Ln-Sr-Fe-O ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$; $n=3$) Thesis, UIO. (2013).

Annexes

Sommaire

1. Synthèse	1
a) Synthèse conventionnelle	1
b) Synthèse et frittage flash (SPS)	1
2. Caractérisations structurales	2
a) Diffraction des rayons X sur poudres	2
b) Diffraction des rayons X sur monocristal	4
c) Diffraction des neutrons	5
d) Microscopie électronique à balayage (MEB)	6
e) Microscopie électronique en transmission (MET)	7
3. Analyses par méthodes spectroscopiques	13
a) Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie	13
b) Spectroscopie infrarouge	13
c) Spectroscopie Mössbauer	14
4. Analyses complémentaires	15
a) Analyse thermogravimétrique	15
b) Pycnométrie	15
5. Caractérisations des propriétés physiques	15
a) Mesures électriques	16
b) Mesures magnétiques	17
c) Mesures de chaleur spécifique	18
d) Spectroscopie d'impédance	18

1. Synthèse

a) Synthèse conventionnelle

Tous les matériaux ont été synthétisés par réaction chimique en phase solide. Dans un premier temps des poudres d'oxydes, de sulfates et/ou de carbonates commerciaux (pureté $\geq 99\%$) sont pesées avec précision (± 0.3 mg) dans les proportions respectant la composition nominale souhaitée. Elles sont par la suite broyées dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. La poudre est alors compactée sous forme de barreaux parallélépipédiques ($\approx 2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$) à l'aide d'une presse uniaxiale (pression $\approx 1 \text{ t.cm}^{-3}$). Les barreaux sont ensuite introduits dans un doigt en alumine, lui-même placé dans un tube en quartz.

Cette première étape est effectuée dans une boîte à gants. En effet, l'utilisation de cette dernière s'est révélée indispensable du fait de l'emploi systématique, en vue de contrôler la stoechiométrie en oxygène, de l'oxyde SrO, très sensible à l'air. Le tube contenant le doigt et les barreaux est ensuite scellé sous vide primaire (environ 10^{-2} mbar), puis déposé dans un four horizontal programmable où un traitement thermique approprié est appliqué.

La synthèse par réaction chimique en phase solide est simple en apparence, elle peut cependant s'avérer délicate et demande souvent persévérance. Le choix du cycle thermique est par exemple déterminant. En effet il dépend de la stabilité thermodynamique et de la cinétique de formation du composé recherché. Différents paramètres tels que la température de synthèse, la durée du palier, les vitesses de montée et de descente sont alors à prendre en considération.

b) Synthèse et frittage flash (SPS)

Il a été possible au cours de ce travail de thèse d'obtenir des pastilles céramiques densifiées par Spark Plasma Sintering (SPS). La synthèse et le frittage s'effectue à partir des précurseurs poudre utilisés pour la synthèse conventionnelle. La poudre finement broyée est ensuite introduite dans une matrice en graphite, dans laquelle sont insérés deux pistons. L'ensemble est placé dans la chambre du SPS, qui est purgée, puis mise sous atmosphère d'argon (50MPa). L'action conjointe de la pression uniaxiale et du courant pulsé vont permettre la synthèse et la densification de notre matériau en un laps de temps très bref ($\approx 45 \text{ mn}$). Au CRISMAT, l'appareillage utilisé est produit par la société Fine Ceramics Technologies (FCT, modèle HP D 25/1), délivrant un courant électrique pouvant atteindre 10 kA, pour une tension maximale de 10 V.

2. Caractérisations structurales

a) Diffraction des rayons X sur poudres

Les échantillons synthétisés ont systématiquement été analysés par diffraction des rayons X. Pour les vérifications de routine, l'appareil utilisé est un diffractomètre Panalytical X'pert Pro utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_1=1.5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_2=1.5443 \text{ \AA}$) et équipé d'un détecteur PIXEL. Un diffractomètre Panalytical X'pert Pro équipé d'une chambre en température ainsi que d'un détecteur X'Celerator et utilisant la radiation $K\alpha$ du cobalt ($\lambda_1=1.7890 \text{ \AA}$ et $\lambda_2=1.7929 \text{ \AA}$) a également été utilisé. L'utilisation de cette radiation présente l'intérêt de réduire le bruit de fond, l'énergie des photons étant insuffisante pour induire de la fluorescence des atomes de fer (la raie $K\alpha_1$ du cobalt a une énergie de 6,9 keV contre 8 keV pour le cuivre). Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur un domaine angulaire allant de 5 à 90° en 2θ et avec un temps d'acquisition de 15 minutes. L'analyse par diffraction des rayons X permet alors de détecter et déterminer rapidement les différentes phases cristallines en présence et donc la pureté de l'échantillon préparé.

Lorsque la qualité de l'échantillon est satisfaisante et que l'on souhaite effectuer une résolution structurale par la suite, le temps d'acquisition est étendu à 3h. Les diffractomètres sont configurés en géométrie Bragg-Brentano ce qui implique que l'échantillon soit plan. Ce dernier se présente sous la forme d'une poudre polycristalline, placée à plat sur un support en aluminium de forme circulaire. La poudre, préalablement finement broyée, est tamisée au-dessus d'une pellicule de graisse, afin de limiter les effets d'orientations des cristallites.

Afin d'éliminer la raie $K\alpha_2$ du cuivre et ainsi vérifier une éventuelle distorsion, le diffractomètre D8 Advance Vario1 Bruker a été utilisé. Il est équipé d'une anticathode de cuivre ainsi que d'un monochromateur primaire type Johansson Ge (111). Il est également muni d'un détecteur Lynx Eye qui permet de discriminer le faisceau en énergie et limite la fluorescence des composés à base de fer. Les données ont été mesurées en mode réflexion sur de la poudre tamisée à 20 μm puis saupoudrée sur un support en PMMA (polyméthacrylate de méthyle).

- **Affinement sur poudre : la méthode Rietveld**

L'analyse des données recueillies par diffraction de rayons X ou neutrons, a été effectuée par la méthode d'affinement de profil de raies établie par Rietveld¹. Elle repose sur la comparaison entre un diagramme théorique calculé à partir d'un modèle structural et le diagramme expérimental. Le programme utilisé est le programme Fullprof². Après avoir établi un modèle de départ se rapprochant le plus possible de la structure réelle du matériau étudié, et après avoir pris en compte le fond continu, on affine dans un premier temps le facteur d'échelle. On affine ensuite simultanément le décalage par rapport à l'origine et les paramètres de la maille, puis les profils de raies, la position des différents atomes, le taux d'occupation et les facteurs de déplacement atomique des sites dans le but de minimiser le diagramme différence (données expérimentales – données théoriques).

La pertinence de l'affinement est donnée par le diagramme différence et les facteurs de reliabilité traduisant cette différence :

-Les facteurs de profil $R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i}$ et de profil pondéré $R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right)^{1/2}$

où y_i est l'intensité observée à $2\theta_i$, y_{ci} l'intensité calculée à $2\theta_{ci}$ et w_i le poids attribué à chaque intensité individuelle y_i .

-Le facteur de Bragg $R_{Bragg} = \frac{\sum_K |I_K - I_K^{calc}|}{\sum_K |I_K|}$

où I_K est l'intensité intégrée observée de la $K^{ième}$ réflexion et I_K^{Calc} l'intensité intégrée calculée de la $K^{ième}$ réflexion. C'est le facteur de Bragg qui va nous permettre de valider un modèle structural : pour des valeurs inférieures à 10 %, le modèle sera considéré comme correct. L'accord entre le facteur de profil pondéré et le profil observé R_{exp} est donné par la valeur de χ^2 , celle-ci doit être le plus proche possible de l'unité.

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad \text{avec} \quad R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i Y_i^2} \right]^{1/2}$$

Avec N est le nombre de points du spectre sur le domaine affiné, P le nombre de paramètres affinis et C le nombre de contraintes entre les paramètres affinis ((N-P+C) définit le nombre de

degrés de liberté). Les incertitudes sur les paramètres structuraux indiquées dans le chapitre II et III correspondent aux incertitudes données par ce modèle mathématique d'affinement. Il est à noter que ces incertitudes sous-estiment les valeurs réelles des incertitudes ayant un sens physique. La méthode Rietveld ne permet qu'une approche structurale "moyenne". Des phénomènes structuraux tels que les défauts d'intercroissance ou les mises en ordre locales ne pourront pas être mis en évidence. Dans ce cas, l'utilisation de la microscopie électronique en transmission permet d'accéder à la microstructure du matériau et donc à ce genre d'arrangements structuraux.

b) Diffraction des rayons X sur monocristal

Les mesures de diffraction sur monocristal ont été réalisées sur un diffractomètre 4-cercles KappaCCD (Bruker-Nonius) équipé d'une caméra CCD (Charge Coupled Device) et utilisant la radiation K_α du molybdène ($\lambda_1 = 0,71073 \text{ \AA}$). Les cristaux sélectionnés pour être analysés, moyennant une taille suffisante et une qualité cristalline appropriée, sont fixés à l'aide d'une graisse sur l'extrémité d'un capillaire en verre préalablement taillé en biseau. Le capillaire est ensuite placé sur un support qui sera lui-même monté sur la tête goniométrique du diffractomètre.

L'intérêt de la diffraction des rayons X sur monocristal est que l'on étudie un seul « individu » de notre préparation contrairement à la diffraction des rayons X sur poudre qui analyse un grand nombre de cristallites (chacune étant considérée comme autant de monocristaux) désorientées les unes par rapport aux autres. Cette méthode permet donc de se détacher des problèmes dus à la présence d'éventuelles phases secondaires dans un échantillon polycristallin.

- **Affinement sur monocristal**

Le principe d'un affinement des données de diffraction sur monocristal diffère légèrement du traitement sur poudre. Cette différence est essentiellement liée à la nature des données acquises. Sur un échantillon polycristallin, l'ensemble des réflexions est projeté sur l'axe θ et une grande part du traitement consiste à séparer la contribution de chaque pic de Bragg (hkl) en utilisant la méthode Rietveld d'affinement de profil de raies. La diffraction sur monocristal ne pose pas ce genre d'inconvénient : on conserve une résolution spatiale et il est donc possible, dès la récupération des données, d'obtenir les contributions de chacune des réflexions. L'affinement se fait donc sur une liste de hkl et d'intensités.

La pertinence du calcul est donnée par un facteur de reliabilité, noté R_{obs} , comparable au R_{Bragg} précédemment évoqué. Le programme *Jana2006*³ a été utilisé pour l'affinement des structures basées sur des données monocristallines.

c) Diffraction des neutrons

En diffraction des rayons X, le facteur de structure est directement lié à la densité électronique de l'atome et donc à son numéro atomique Z . De ce fait, il est difficile de localiser des atomes légers tels que l'oxygène et notamment lorsque ceux-ci sont en présence d'atomes beaucoup plus lourds. De plus, il est délicat en diffraction des rayons X de distinguer deux atomes de numéro atomique voisin. L'utilisation de la diffraction neutronique permet de lever ces ambiguïtés.

En effet, pour cette technique, le pouvoir diffractant d'un atome ne dépend que de la valeur de la longueur de Fermi de son noyau b (tableau 1). Cette dernière étant indépendante du numéro atomique Z de l'atome ainsi que de l'angle de diffusion, la diffraction neutronique donne accès à une analyse plus précise de la structure cristalline. La diffraction des neutrons permet également d'accéder à la structure magnétique d'un composé et de mettre en évidence d'éventuelles transitions magnétiques en fonction de la température. Le moment magnétique des neutrons interagit avec celui des atomes de la phase étudiée et induit un phénomène de diffraction supplémentaire dans le cas où le composé présente un ordre magnétique.

Les diagrammes de diffraction neutronique présentés dans ce manuscrit ont été enregistrés sur le diffractomètre du réacteur nucléaire JEEP II de Kjeller ($\lambda=1.5538 \text{ \AA}$) en Norvège, ainsi que sur le diffractomètre D2B de l'institut Laue Langevin situé à Grenoble. C'est notamment ce diffractomètre qui a été utilisé afin de déterminer les structures nucléaires et magnétiques de nos composés à différentes températures. La longueur d'onde utilisée est $\lambda=1.594 \text{ \AA}$. Pour les acquisitions, l'échantillon est placé dans un support cylindrique en vanadium.

- **Détermination d'une structure magnétique**

Pour déterminer une structure magnétique, il faut tout d'abord déterminer le vecteur de propagation magnétique k qui permet d'indexer les pics magnétiques. Il est facilement identifiable lorsqu'il correspond à une combinaison linéaire simple des vecteurs de base du réseau cristallin. Ensuite, il faut déterminer la norme et l'orientation des différents moments magnétiques portés par le matériau. Il est possible de s'aider d'une analyse de symétrie qui détermine les éléments de symétrie du groupe d'espace magnétique G_k . Les éléments de symétrie de ce dernier sont en accord

avec les positions atomiques de la structure cristalline ainsi qu'avec le vecteur de propagation k . Le groupe G_k est un sous-groupe du groupe d'espace G de la maille cristalline.

Tableau 1 : Longueur de diffusion des neutrons pour différents éléments entrant dans la composition des composés étudiés par diffraction des neutrons⁴.

Atome	Numéro atomique Z	b (10^{-12} cm)
C	6	0.665
O	8	0.5805
S	16	0.2847
Cr	24	0.3635
Fe	26	0.954
Sr	38	0.692

Le système magnétique peut donc être décrit par Γ_{mag} , la représentation réductible du groupe G_k , qui est ensuite décomposée en représentations irréductibles du groupe G_k . Le programme SARAh⁵ permet d'obtenir ces représentations irréductibles à partir du groupe d'espace G , du vecteur de propagation k et des positions atomiques des atomes magnétiques. Les représentations irréductibles ainsi obtenues correspondent aux différentes structures magnétiques possibles et concordantes avec le groupe d'espace nucléaire G .

d) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'observer l'aspect général de la surface d'un échantillon. Plusieurs interactions électron-matière sont observables (figure 1⁶). La méthode classique d'observation de la morphologie de la surface que nous avons employée utilise les électrons secondaires. Nos études microstructurales ont été effectuées avec un MEB Zeiss Supra 55 opérant sous 20kV.

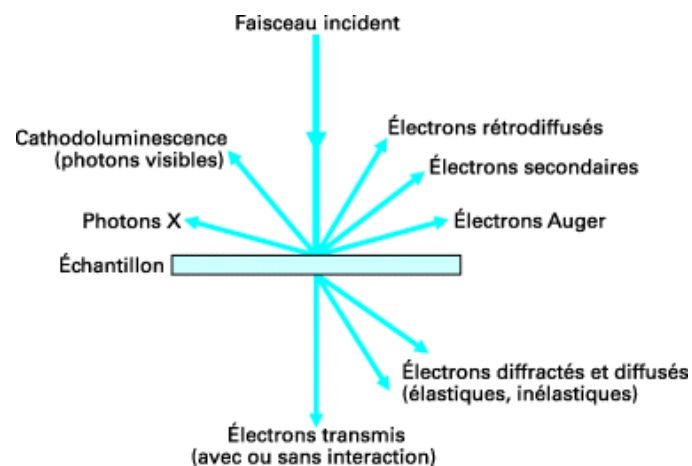


Figure 1 : Principaux phénomènes résultant de l'interaction électrons-matière⁶

e) Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet d'analyser la structure et la composition d'un matériau grâce au couplage de trois fonctions : la diffraction électronique (la précession des électrons en mode tomographie même si elle utilise la diffraction des électrons fera l'objet d'un paragraphe à part entière), l'imagerie haute résolution et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie. C'est donc une technique complémentaire de la diffraction des rayons X et des neutrons. Elle permet de caractériser des phénomènes d'ordre ou de désordre locaux, des mécanismes d'intercroissance ou d'autres défauts plus ou moins étendus.

La microscopie électronique permet surtout de pouvoir proposer ou confirmer des hypothèses structurales et d'empilement. Un autre atout de cette technique est de pouvoir analyser différentes cristallites issues d'un échantillon polycristallin et ainsi vérifier son homogénéité, de détecter la présence de phases secondaires, de zones mal cristallisées ou amorphes et de déceler la présence de phénomènes de diffraction plus fins tels que des trainées de diffusions, des réflexions satellites de faible intensité, des domaines, etc. Le schéma d'un microscope électronique en transmission est représenté en figure 2⁶.

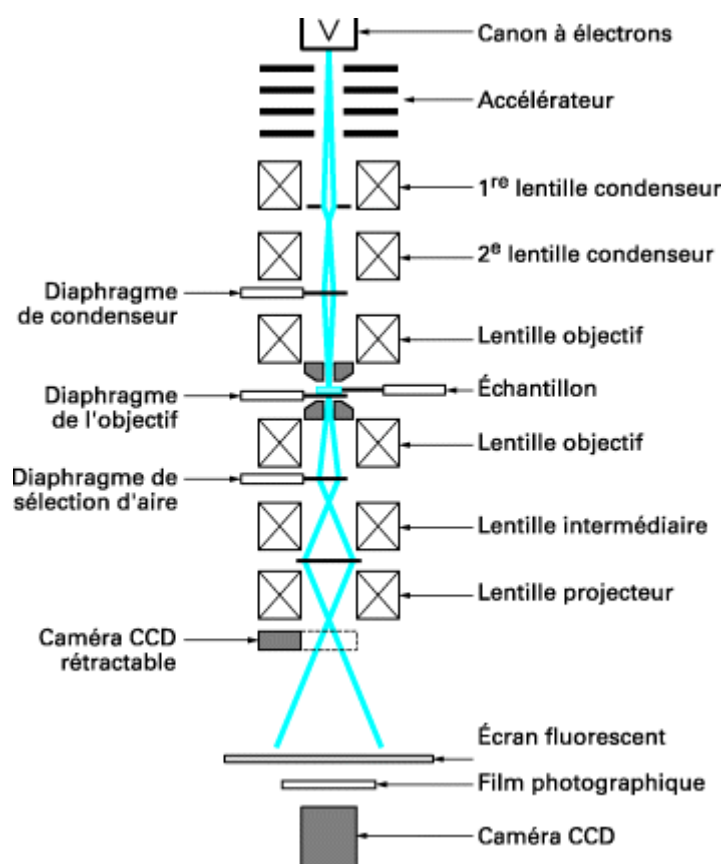


Figure 2 : Schéma d'un microscope électronique en transmission⁶

Notons que comme toute technique microscopique, la corrélation avec les propriétés macroscopiques nécessite une étude statistique sur un nombre de cristaux suffisamment représentatifs du matériau. Les échantillons étudiés sont broyés dans un mortier en agate en présence d'une solution de n-butanol. Une goutte de la solution contenant les microcristallites en suspension est alors déposée sur une grille, en nickel ou en cuivre, recouverte d'une membrane en carbone poreuse. La grille est ensuite placée sur un porte-objet.

- **Diffraction électronique**

La diffraction électronique permet une caractérisation de la structure locale du matériau, c'est-à-dire cristallite par cristallite, mais aussi de phénomènes locaux au sein d'une même cristallite (défauts, zones amorphes). A ce titre, elle rejoint l'approche cristallographique sur monocristal. La dépendance du facteur de diffusion des électrons vis à vis du numéro atomique est plus faible que dans le cas des rayons X. De ce fait, la diffraction électronique est beaucoup plus sensible aux petits phénomènes tels que ceux liés aux atomes légers comme l'oxygène.

L'interaction entre matière et rayonnement électronique est bien plus intense que pour les rayons X, les électrons sont donc fortement absorbés par le matériau. C'est pourquoi il est indispensable de travailler sur des échantillons très minces (100nm).

Les conditions de diffraction en microscopie électronique s'expriment simplement en considérant la sphère d'Ewald. Celle-ci ayant un très grand rayon (puisque la longueur d'onde est d'environ 0,0025 nm sous une tension d'accélération de 200kV), la diffraction électronique permet d'obtenir une vue non déformée du réseau réciproque. L'ensemble des diagrammes de diffraction permet alors de remonter à la structure du matériau étudié en déterminant les paramètres cristallins et les groupes d'espace à partir des conditions d'existence observées. La diffraction électronique permet aussi d'obtenir des informations sur la présence éventuelle d'impuretés, de phases amorphes ou encore de détecter des surstructures.

Les études en diffraction électronique ont été réalisées sur un microscope JEOL 2010 opérant sous 200kV. Le faisceau d'électrons est assez énergétique pour traverser la cristallite (si celle-ci est d'une épaisseur inférieure à 100 nm), on accède donc à la structure cristalline interne du matériau.

- **High Resolution Electron Microscopy (HREM)**

La microscopie électronique haute résolution est une technique basée sur l'étude des contrastes d'image. Ceux-ci sont reliés à la structure du matériau et peuvent alors confirmer ou permettre de proposer des modèles structuraux. Le contraste est obtenu par les différences de pouvoir de diffusion des atomes composant le matériau. De la même façon qu'en diffraction électronique, il est nécessaire d'avoir des échantillons très minces (10nm) pour les observations en imagerie haute résolution. Les images dites de haute résolution sont obtenues par interférences multiples dans le plan image entre le faisceau incident et les faisceaux diffractés sélectionnés par un diaphragme au niveau du plan focal de la lentille objectif permettant, par défocalisation, une étude de contraste de phases. Ce diaphragme permet de contrôler la nature et le nombre de faisceaux utilisés pour former l'image. On accède ainsi à des informations telles que l'empilement des rangées atomiques, l'existence de macles ou d'autres défauts. L'interprétation et l'analyse d'une image expérimentale implique l'utilisation d'images références simulées à partir d'un modèle structural préétabli et en tenant compte des conditions d'acquisitions (paramètres du microscope, valeur de défocalisation, épaisseur de la cristallite). Les simulations présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide du programme JEMS⁷.

La microscopie électronique haute résolution permet l'obtention d'images avec une résolution de l'ordre de l'angström. Pour cette étude, les microscopes utilisés sont un FEI TECNAI opérant sous 300kV avec une résolution point par point de 1.7 Å et un JEOL ARM 200 opérant sous 200kV avec une résolution point par point de 0.8 Å en mode HREM et de 1.4 Å en mode STEM. Ce dernier est équipé d'un double correcteur (sonde et image) et d'un détecteur HAADF.

- **Scanning Transmission Electron Microscopy**

La microscopie électronique en transmission en mode balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) permet l'acquisition d'images en mode champ clair (Bright Field, BF et Annular Bright Field, ABF), champ sombre (Dark Field, DF) ou champ sombre annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field, HAADF). A la différence du mode transmission qui utilise un faisceau parallèle, l'image STEM est reconstituée par le balayage du faisceau sur une zone de l'échantillon en utilisant des détecteurs qui comptent les électrons transmis sous différents angles. Les deux techniques présentées ci-dessous ne sont ni sensibles à l'épaisseur du cristal, ni à la valeur de défocalisation.

a) High Angle Annular Dark Field (STEM - HAADF)

La technique d'imagerie HAADF⁸, (figure 3a) aussi appelée Z contraste, permet d'obtenir une information qualitative sur la composition de l'échantillon via des images interprétables sans ambiguïté puisque le contraste est directement lié au numéro atomique Z des éléments en présence (contraste en Z^2), contrairement à la haute résolution classique (HREM).

Les colonnes présentant des atomes lourds (Z important) apparaissent surbrillantes car ces derniers diffusent plus d'électrons à grand angle et l'intensité du signal sur le détecteur HAADF est augmentée. A l'inverse, les colonnes atomiques constituées d'éléments légers (Z faible) présentent un contraste plus foncé.

b) Annular Bright Field (STEM - ABF)

La HAADF ne produit pas un contraste suffisant pour discerner avec précision les éléments légers comme l'oxygène (Z-contraste = Z^2). Mise au point par Okunishi en 2009^{9,10}, avec l'apport des calculs théoriques de Findlay¹¹, la technique d'imagerie ABF (figure 3b) permet de visualiser les éléments lourds et légers sur la même image et ce en ne sélectionnant que les bords du faisceau transmis (à l'aide d'un détecteur Annular Bright Field), écartant la partie centrale du faisceau. Les intensités intégrées des électrons reçus sont affichées en synchronisme avec la position de la sonde incidente pour l'acquisition d'une image atomique haute résolution. La méthode ABF nous permet ainsi de visualiser efficacement des colonnes atomiques composées d'atomes légers.

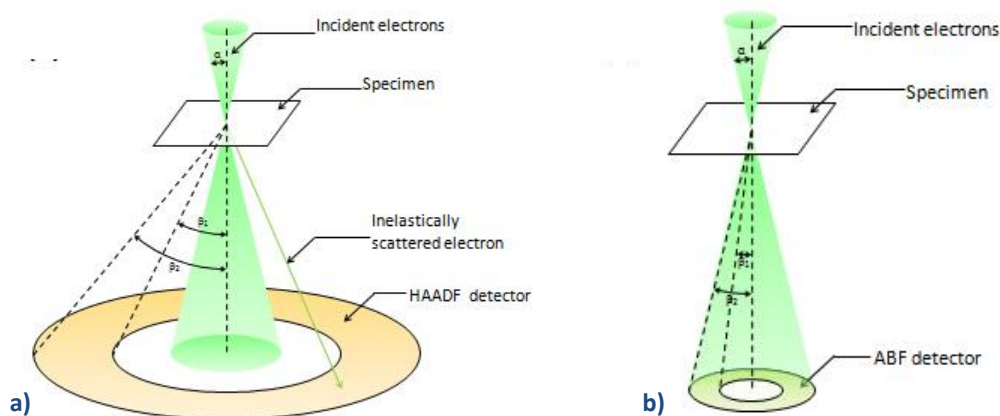


Figure 3 : a) Schéma du dispositif HAADF et b) du dispositif ABF⁹

- **Précession des électrons en mode tomographie**

R. Vincent et P. Midgley ont mis au point en 1994¹² une technique dite de « précession des électrons » en utilisant les déflectrices du microscope et imprimant ainsi une rotation du faisceau autour de l'axe optique. Le faisceau incident en mouvement forme un cône de demi-angle Φ appelé angle de précession (typiquement choisi entre 1 et 3°) (figure 4¹³). Ceci a notamment pour effet de :

- Diminuer les effets dynamiques, et donc diminuer la présence de réflexions normalement interdites par la symétrie du cristal et permettre ainsi une plus grande confiance dans la détermination des éléments de symétrie.

- Intégrer le profil d'intensité des réflexions. Les réflexions n'étant pas coupées par la sphère d'Ewald mais balayées sur tout l'espace réciproque, les intensités observées se rapprochent ainsi des intensités réelles.

- Diminuer la sensibilité des intensités diffractées aux variations locales d'épaisseur, aux effets de désorientation, et à la courbure de la sphère d'Ewald.

- Application en axe de zone orienté : il est possible d'enregistrer les zones de Laue d'ordre supérieur (HOLZ) ce qui donne des informations en 3 dimensions partielles à partir d'un seul cliché. Dans certain cas, les informations contenues dans la FOLZ sont importantes pour la détermination des éléments de symétrie (miroir avec glissement, centrage, etc...)

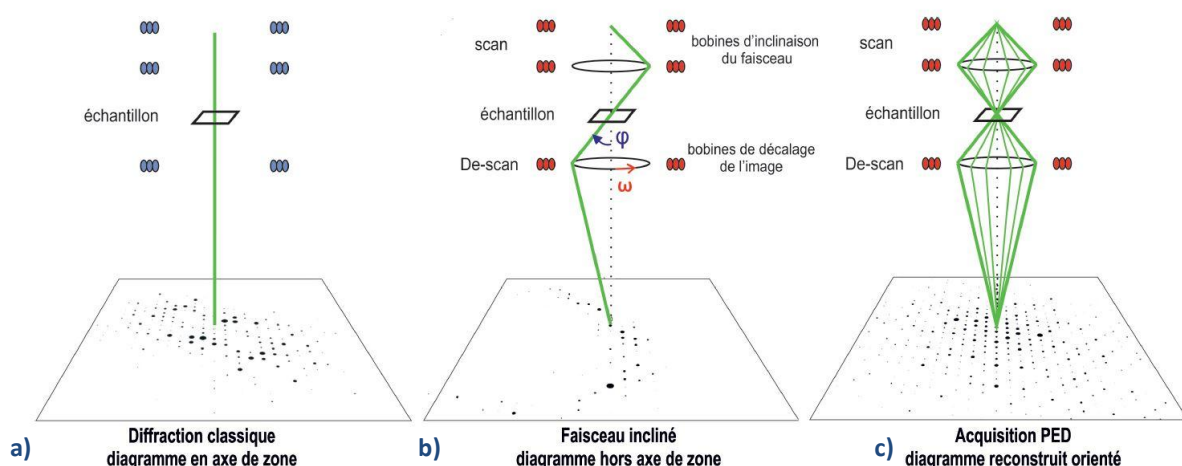


Figure 4 : a) Diagramme de diffraction en axe de zone dense enregistré sans précession avec un faisceau parallèle à l'axe optique du microscope. b) Cliché hors axe de zone correspondant lorsque le faisceau est incliné d'un angle Φ c) Diagramme quasi cinématique reconstruit avec une acquisition PED¹³

La précession a été réalisée au laboratoire CRISMAT en utilisant le microscope JEOL 2010 opérant sous 200kV et le module DIGISTAR développé par la société Nanomegas. L'acquisition se fait pour sa part en mode tomographie. Cette technique s'apparente au principe du cristal tournant utilisé en diffraction des rayons X sur monocristal. Développée par Kolb^{14,15}, elle permet l'acquisition de clichés de diffraction sur une grande gamme angulaire. L'inclinaison du cristal est faite par une rotation du goniomètre (tilt x du microscope) avec un pas constant (Δx).

On collecte en moyenne une centaine de clichés ($\pm 50^\circ$ par pas de 1°). La tomographie permet d'améliorer la complétude du jeu de données et de diminuer certains effets dynamiques en enregistrant des clichés hors axe de zone.

Le traitement des données issues de la précession des électrons en mode tomographie s'effectue de manière similaire à celle rencontrée en diffraction des rayons X sur monocristal. Nous utilisons le logiciel PETS¹⁶ (module implémenté dans JANA³). Le logiciel va identifier les réflexions dont l'intensité est supérieure à un seuil de détection I/σ , dans une limite de résolution fixée (généralement 0.7 Å). On reconstruit ainsi le réseau réciproque en 3D. Après avoir défini les paramètres de maille et la matrice d'orientation, on va venir intégrer les réflexions de chaque cliché.

Les intensités mesurées sont proportionnelles aux carrés des modules des facteurs de structure ($I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$). La transformée inverse du facteur de structure permet d'aboutir à une carte du potentiel électrostatique en 3 dimensions, et ainsi à une première solution structurale qui découle de l'interprétation de cette dernière en terme de positions atomiques par le logiciel SUPERFLIP¹⁷ (utilisant l'algorithme de ChargeFlipping^{18,19}). Il est possible de déterminer un modèle structural et de l'affiner classiquement par la méthode des moindres carrés en ne considérant que la théorie cinématique. Pour rappel, on ne considère dans cette théorie que l'onde diffusée par les nœuds du réseau ne diffracte pas elle-même. Si $I_{\text{Diffractée}} \ll I_{\text{Incidente}}$, cette hypothèse est valide, notamment dans le cas des rayons X ou des neutrons, mais plus difficilement en diffraction des électrons. Et même avec la diminution des effets dynamiques apportée par la technique PEDT, les affinements donnent des facteurs d'accord très élevés, ne permettant pas une détermination structurale sûre. Ceci s'explique par le fait que les intensités observées en PEDT sont en réalité éloignées des intensités cinématiques. En 2013, L. Palatinus et al.²⁰ ont montré qu'il était possible de prendre en compte les effets dynamiques dans le calcul des intensités diffractées en utilisant le formalisme des ondes de Bloch²¹ et l'ont appliqué à la PEDT. A la suite d'un processus d'optimisation (prenant en compte notamment l'épaisseur du cristal ou encore l'orientation des clichés), l'affinement dynamique réalisé

dans ces conditions permet d'obtenir des résultats très satisfaisants, avec une reliabilité des modèles proches de ceux déterminés en diffraction de neutrons ou des rayons X sur monocristal.

3. Analyses par méthodes spectroscopiques

a) Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie par dispersion d'énergie est un système basé sur l'analyse des photons X émis lors de l'interaction électron-matière. L'échantillon est bombardé par un faisceau électronique et en se désexcitant, les éléments composant le matériau vont émettre des photons X. Ceux-ci présentent des énergies caractéristiques qui permettent d'identifier les éléments présents dans le matériau.

Ainsi, par microanalyse X, on peut déduire la composition cationique de notre échantillon. Cependant, cette technique peut être entachée d'erreurs. Par exemple, des variations d'épaisseur, l'inhomogénéité de l'échantillon ou encore le signal du porte échantillon peuvent influencer sur les résultats. De plus, seuls les éléments les plus lourds peuvent être correctement quantifiés. En faisant une étude statistique suffisante (quelques dizaines de cristallites), on peut accéder à une estimation correcte (quelques pourcents) des proportions relatives des différents éléments qui composent le matériau et également déceler la présence d'impuretés.

b) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge nous a permis de confirmer la présence des groupements (SO_4^{2-}) et (CO_3^{2-}) dans nos composés. Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes, de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée, il y a diminution de la transmission. On représente sur un graphique l'évolution de la transmission en fonction du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu) et chaque pic (chaque absorption) est alors caractéristique d'un certain type de liaison.

Les enregistrements des spectres infrarouge ont été réalisés au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie (LCS) de Caen. Une masse x (de l'ordre de quelques milligrammes) du produit est mélangée à environ 20x mg de KBr ; le tout est broyé de façon homogène. Une pastille circulaire obtenue par pressage uniaxial de la poudre, est alors placée sur le porte échantillon de l'appareil, la mesure est effectuée en transmission. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre

Thermo Scientific Nicolet 6700, équipé d'un détecteur DTGS detector (64 scans par spectre avec une résolution de 4 cm^{-1}) et traités à l'aide du logiciel OMNIC.

c) Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est basée sur l'émission et l'absorption résonnante nucléaire, donc sans recul du noyau, des photons γ dans la gamme 10-100 keV. Les rayons γ ont l'avantage d'être des radiations électromagnétiques extrêmement monochromatiques donc particulièrement adaptées à l'étude de très faibles variations d'énergie. Les interactions entre le noyau, les électrons et le réseau cristallin modifient légèrement les énergies de transitions nucléaires.

Les mesures de ces variations d'énergie fournissent des informations sur la structure du noyau et sur la répartition électronique environnante.

Au cours de ce travail, la spectroscopie Mössbauer s'est révélée utile pour l'exploration des interactions hyperfines des atomes de fer et ainsi confirmer ou infirmer certains points sur lesquels pouvait planer un doute. Il existe trois types d'interactions hyperfines. Deux sont d'ordre électrostatique : le déplacement isomérique (DI) et l'interaction quadripolaire (SQ). La troisième est d'ordre magnétique. L'effet quadripolaire et l'interaction magnétique donnent lieu à un éclatement de la raie Mössbauer et le déplacement isomérique à un déplacement du centre de gravité du spectre.

Le déplacement isomérique est induit par l'énergie électrostatique d'interaction entre le noyau et la densité des électrons s au niveau du noyau. Il se manifeste par un décalage DI par rapport à l'énergie E_0 ($v=0\text{ mm.s}^{-1}$) de la raie Mössbauer et est indicatif de l'état de valence et de la nature des liaisons chimiques.

L'interaction quadripolaire entre le moment porté par le noyau et les électrons voisins intervient lorsque la densité électronique autour du noyau n'est pas de symétrie sphérique. Dans le cas du ^{57}Fe , l'interaction quadripolaire est caractérisée par deux transitions nucléaires, les niveaux électroniques étant séparés d'une énergie (SQ). La mesure de cette séparation permet d'obtenir des informations sur la symétrie locale autour du fer.

Lorsqu'un noyau de moment magnétique M est placé dans un champ magnétique H , il existe une énergie d'interaction magnétique qui est quantifiée. C'est l'effet Zeeman nucléaire et la dégénérescence des niveaux nucléaires est entièrement levée par ce champ magnétique. Le spectre

Mössbauer présente alors six raies correspondantes aux six transitions nucléaires permises. Dans le cas où il n'y a pas de champ magnétique appliqué et où H se limite au champ hyperfin créé par les électrons entourant le noyau, l'apparition de cette interaction magnétique permet de déterminer de façon précise la température de transition magnétique du matériau.

Les mesures ont été effectuées en transmission. L'analyse des spectres Mössbauer a été réalisée à l'aide du Programme MOSFIT⁷. Cette analyse caractérise chaque contribution par son déplacement isomérique, sa séparation quadripolaire, son champ hyperfin et sa largeur de raie. Les ont été effectuées au sein du Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de Rouen.

4. Analyses complémentaires

a) Analyse thermogravimétrique

Cette méthode consiste à enregistrer l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un cycle thermique, éventuellement sous flux gazeux. Dans notre cas, nous avons opéré sous flux d'Ar/H₂ 10%. Les analyses ont été effectuées dans des creusets en platine ou en alumine avec un appareil STA 449 F3 de la marque Netzsch.

Des diagrammes de diffraction de rayons X sont réalisés systématiquement après chaque analyse, pour identifier les produits issus de la réduction. Nous avons surtout préféré l'analyse chimique à l'analyse thermique qui dans le cas de nos composés ne conduit pas toujours (même à haute température) à des résidus parfaitement identifiés.

b) Pycnométrie

La pycnométrie (à gaz) permet de déterminer de façon précise le volume d'un échantillon solide de masse connue, et permet ainsi d'accéder à sa masse volumique par la formule $\rho = \frac{m}{V}$. Le principe de la mesure est d'injecter un gaz (ici de l'hélium) à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte. Ces mesures ont été menées sur un appareil AccuPy 1330 de la marque Micromeritics.

5. Caractérisations des propriétés physiques

a) Mesures électriques

- **Résistivité ρ**

Les mesures de résistance R (Ω) ont été réalisés sur un cube ($2*2*2 \text{ mm}^3$) sur lequel on a préalablement recouvert deux faces parallèles par de la laque d'argent. La résistance est ensuite mesurée en fonction de la température à l'aide d'un appareil Princeton Applied Research Model 1025. La résistivité ρ ($\Omega.m$) est donnée par la relation suivante : $\rho = S*R/L$

Avec S : section de l'échantillon (m^2) et L : épaisseur de l'échantillon (m)

- **Constante diélectrique ϵ**

La valeur de la constante diélectrique dépend du matériau étudié et correspond à la polarisation de la distribution des charges sous l'application d'un champ électrique. La mesure de la constante diélectrique revient à mesurer la capacité C d'un condensateur plan de surface S et d'épaisseur d .

Sa valeur est donnée par la relation $C=\epsilon_0.\epsilon.s/d$. Avec ϵ_0 : permittivité du vide ($8,85.10^{-12}F/m$)
 ϵ : constante diélectrique (en F), S : surface de l'échantillon (en m^2) d : épaisseur de l'échantillon (en m). Cette relation est valable lorsque la surface S est beaucoup plus grande que l'épaisseur d . L'échantillon est donc préparé sous la forme d'une petite plaque, polie au papier abrasif, de dimensions de l'ordre de $d\sim 0.6mm$ et $S\sim 6mm^2$. Des électrodes sont déposées sur les surfaces avec de la laque d'argent pour former le condensateur, puis un fil de cuivre est déposé avec une goutte de laque d'argent sur chaque électrode. L'échantillon est relié à un impédance-mètre Agilent AG4284A, qui va appliquer une tension alternative V_{AC} de fréquence f et mesurer le courant i . La valeur de la tension appliquée ne doit être ni trop grande, pour ne pas trop perturber le système, ni trop petite, pour avoir un bon rapport signal sur bruit ; dans notre cas 100mV. L'appareil calcule l'impédance, et retourne ses valeurs caractéristiques suivant le modèle choisi (R , C , Z réel et imaginaire, etc...).

L'impédance-mètre peut mesurer pour des fréquences entre 20Hz et 1MHz, domaine où tous les porteurs de charges peuvent être excités. Cependant, pour des fréquences supérieures à 500kHz le système entre en résonance avec le circuit de mesure, et à une fréquence trop faible ($<1kHz$) des effets extrinsèques peuvent se rajouter au signal (charges d'espaces).

- **Courant pyroélectrique**

L'échantillon utilisé est toujours un condensateur, comme pour les mesures de constante diélectrique. L'électromètre utilisé (modèle Keithley 6517A) permet d'appliquer des tensions jusqu'à 1000V et de mesurer un courant pyroélectrique très faible (jusqu'à 1fA). Un champ électrique (800V) est tout d'abord appliqué sur l'échantillon afin d'aligner tous les dipôles, puis l'échantillon est refroidi à 10K. A basse température, le champ est coupé et les connections sont changées afin de mesurer la charge : $Q = \int idt$. Une fois que cette valeur est stable à 10K, donc généralement après environ 1h, 'Q' est mesurée. Cette manipulation est répétée sous différents champs magnétiques. Les mesures de constante diélectrique et de courant pyroélectrique ont été effectuées dans un cryostat de type PPMS Quantum Design pouvant descendre à 5K, et équipé de bobines supraconductrices permettant l'application d'un champ magnétique jusqu'à $\pm 14T$.

b) Mesures magnétiques

Chaque matériau présente un comportement spécifique en présence d'un champ magnétique. Selon la valeur et l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué et de la température, on peut différencier des comportements diamagnétiques, paramagnétiques, ferro-, ferri- ou antiferromagnétiques. Pour caractériser un matériau d'un point de vue magnétique, on mesure son aimantation (M) en fonction du champ appliqué (H) à une température (T) constante ou en fonction de la température sous un champ magnétique constant.

Les mesures d'aimantation basses températures ont été effectuées avec un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Design) de type Quantum Design avec une précision pouvant atteindre 10^{-8} e.m.u. Le champ magnétique est créé par une bobine supraconductrice qui permet de travailler jusqu'à des champs de 5 teslas. Les mesures ont été réalisées en chauffant de 5 à 400 K sous différents champs magnétiques, après avoir refroidi l'échantillon, soit dans un champ magnétique (Field Cooling : FC), soit sans champ appliqué (Zero Field Cooling : ZFC). Des mesures ont également été effectuées sous champs variables à une température fixe. Les mesures d'aimantation hautes température ont quant à elles été effectuées sur un appareil de type PPMS (Physical Properties Measurements System) pouvant appliquer un champ magnétique jusque 14T, équipé de l'option VSM (Vibrating Sample Measurements) associé à un four allant de 300 à 900K. Ces températures nécessitent un vide secondaire (10^{-6} Pa).

Le moment magnétique moyen mesuré (en e.m.u.) est celui de l'échantillon introduit et dépend de sa masse, voire éventuellement de l'orientation par rapport au champ dans le cas de monocristaux. Dans ce manuscrit, la valeur de l'aimantation a été calculée de la façon suivante :

$\chi = \frac{M \cdot M_m}{m}$. Avec M : moment magnétique moyen Mm : masse molaire du composé et m : masse d'échantillon analysée.

c) Mesures de chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été effectuées, à pression constante, à l'aide d'un appareil commercial Quantum Design de type PPMS 6000, en utilisant une méthode de "relaxation". Cela consiste à mesurer, en fonction de la température, le temps Γ que met l'échantillon ($2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) à revenir à sa température initiale après lui avoir fait subir une augmentation de température de 1%. La chaleur spécifique se déduit de la relation $C = \Gamma \times K$ où K représente la conductivité thermique des fils reliant la nacelle, où se trouve l'échantillon, à l'appareillage.

d) Spectroscopie d'impédance

Sur deux faces parallèles d'un cube ($2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) sont déposées deux électrodes d'argent ou de platine. Un impédancemètre de la marque Princeton (Frequency Response Detector, FRD) va venir mesurer la réponse au passage d'un courant alternatif sinusoïdal de l'échantillon, entre 0,1 Hz et 1MHz, pour un signal d'amplitude 100mV. Un signal de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo-linéaire. L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, est donnée par la formule $Z = |Z| \cos \Phi + j |Z| \sin \Phi$ et peut être représentée en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire, aussi appelée diagramme de Nyquist (figure 5²²). On peut y lire la variation de l'impédance en fonction de la fréquence.

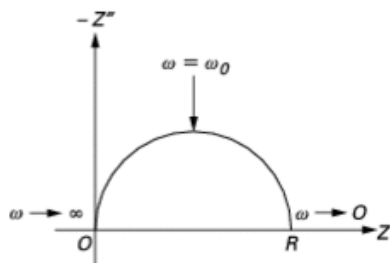


Figure 5 : Composante réelle et imaginaire dans le plan complexe (Diagramme de Nyquist)²²

La réponse obtenue en spectroscopie d'impédance est ensuite ajustée en fonction d'un modèle de circuit électrique, combinaison de résistances, condensateurs et/ou impédances, caractéristiques du comportement du composé étudié.

Bibliographie

1. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65–71 (1969).
2. WinPLOTR: A Windows tool for powder diffraction pattern analysis *Materials Science Forum* (Volumes 378–381)
3. Crystallographic Computing System JANA2006: General features : Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. (2014).
4. Bacon, G. E. (for The Neutron Diffraction Commission). Coherent neutron scattering amplitudes. *Acta Crystallogr. A* 28, 357–358 (1972).
5. Wills, A. S. A new protocol for the determination of magnetic structures using simulated annealing and representational analysis (SARA/h). *Phys. B Condens. Matter* 276, 680–681 (2000).
6. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction - Rapide descriptif de l'appareil. <http://www.techniques-ingenieur.fr>
7. Stadelmann, P. A. JEMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy* 21, 131–145 (1987).
8. Peng, Y., Nellist, P. D. & Pennycook, S. J. HAADF-STEM imaging with sub-angstrom probes: a full Bloch wave analysis. *J. Electron Microsc. (Tokyo)* 53, 257–266 (2004).
9. Okunishi, E. *et al.* Visualization of Light Elements at Ultrahigh Resolution by STEM Annular Bright Field Microscopy. *Microsc. Microanal.* 15, 164–165 (2009).
10. Okunishi, E., Sawada, H. & Kondo, Y. Experimental study of annular bright field (ABF) imaging using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM). *Micron* 43, 538–544 (2012).
11. Findlay, S. D. *et al.* Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* 110, 903–923 (2010).
12. Vincent, R. & Midgley, P. A. Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy* 53, 271–282 (1994).
13. C.S. Own PhD. Thesis, Northwestern University, 2005.
14. Kolb, U., Gorelik, T., Kübel, C., Otten, M. T. & Hubert, D. Towards automated diffraction tomography: Part Data acquisition. *Ultramicroscopy* 107, 507–513 (2007).
15. Kolb, U., Gorelik, T. & Otten, M. T. Towards automated diffraction tomography. Part II--Cell parameter determination. *Ultramicroscopy* 108, 763–772 (2008).
16. PETS. Available at: <http://pets.fzu.cz/>.
17. Palatinus, L. The charge-flipping algorithm in crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 69, 1–16 (2013).
18. Oszlányi, G. & Sütő, A. Ab initio structure solution by charge flipping. *Acta Crystallogr. A* 60, 134–141 (2004).
19. Oszlányi, G. & Sütő, A. The charge flipping algorithm. *Acta Crystallogr. A* 64, 123–134 (2008).
20. Palatinus, L. *et al.* Structure refinement from precession electron diffraction data. *Acta Crystallogr. A* 69, 171–188 (2013).
21. Bethe, H. Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. *Ann. Phys.* 392, 55–129 (1928).
22. Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances <http://www.techniques-ingenieur.fr>

Influence des ions sulfates sur la physico-chimie d'oxydes de fer type perovskite

Au cours de cette étude, nous avons montré que dans les oxydes de fer type perovskite, les ions sulfates (SO_4^{2-}) pouvaient être utilisés à escient pour apporter de l'anisotropie cristalline et électronique ou bien au contraire pour casser les mises en ordre à longue distance et provoquer l'isotropie du matériau.

Ainsi, ce travail a permis d'isoler les composés bidimensionnels : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\square_x\text{O}_{7.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (avec $x=0, 0.25$ et 0.5). Ils peuvent être décrits comme une intercroissance $\text{SrO}/\text{SrFeO}_{2.5}/\text{SrFe}_{0.5-x}\square_x\text{O}_{1.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}/\text{SrFeO}_{2.5}$ et cristallisent dans une maille moyenne quadratique $I4/mmm$ ($a=a_p$ et $c\approx 29$ Å). Les tétraèdres de sulfates non-pontés se présentent de façon transversale par rapport à $\vec{c}$ pour $x=0.5$ et longitudinale pour $x=0$ et 0.25 parce que pontés aux pyramides de fer de la couche partagée. Les atomes de fer des couches non-mixtes $\text{SrFeO}_{2.5}$ se situent eux en coordination pyramidale pour $x=0$ et pyramidale et octaédrique pour $x=0.5$ et $x=0.25$ afin de respecter la trivalence du fer. Quel que soit x , les composés sont antiferromagnétiques de type G (les spins se situant dans le plan (a,b)). Cependant, pour $x=0.5$, deux configurations magnétiques sont observées, tandis que les composés $x=0$ et $x=0.25$ n'en montrent qu'une seule. Dans le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\square_x\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$, l'influence des carbonates (CO_3^{2-}) se ressent directement sur le paramètre d'empilement, qui est plus petit. Cela n'entraîne cependant aucun changement sensible dans les propriétés physiques. Les composés sont des semi-conducteurs présentant de fortes valeurs de résistivité électronique (de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) et ne sont pas conducteurs ioniques.

La phase ordonnée "15R" $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ se désordonne lorsque l'on substitue 10% du fer par des sulfates ($\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.1}(\text{SO}_4)_{0.1}$) et adopte une structure pseudo-cubique. Ses propriétés physiques sont alors bouleversées puisque l'on passe d'un comportement ferromagnétique à antiferromagnétique ($T_N=800\text{K}$). Ce composé très lacunaire en oxygène montre des défauts structuraux plus ou moins étendus et un comportement de type semi-conducteur. Aucun phénomène de conduction ionique n'est observé.

Influence of sulfates ions on the physical and chemical properties of perovskite type iron oxides

In this study, we have shown that in perovskite-type iron oxides, sulfate ions (SO_4^{2-}) can be used to bring structural and electronic anisotropy, or on the contrary to break long distance ordering and cause the isotropy of the material.

Thus, this work made it possible to isolate the two-dimensional compounds: $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\square_x\text{O}_{7.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (with $x = 0.25$ and 0.5). They can be described as an intergrowth $\text{SrO}/\text{SrFeO}_{2.5}/\text{SrFe}_{0.5-x}\square_x\text{O}_{1.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}/\text{SrFeO}_{2.5}$ and crystallize in a quadratic mean cell $I4/mmm$ ($a=a_p$ et $c\approx 29$ Å). The unbridged sulfates tetrahedra are oriented transversely with respect to $\vec{c}$ for $x=0.5$ and longitudinal for $x=0$ and 0.25 because bridged to the iron pyramids of the shared layer. The iron atoms of the non-mixed layers $\text{SrFeO}_{2.5}$ are in pyramidal coordination for $x=0$ and pyramidal and octahedral coordination for $x=0.5$ and $x=0.25$, in order to respect the trivalence of iron. However, for $x=0.5$, two magnetic configurations are observed whereas the compounds $x=0$ and $x=0.25$ show only one. In the compound $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5}\square_x\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$, the influence of the carbonates (CO_3^{2-}) is directly felt on the stacking parameter, which is smaller. The compounds are semiconductors with high electronic resistivity values (of the order of $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) and are not ionic conductors.

The ordered phase "15R" $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ becomes disordered when 10% of the iron is substituted with sulfates ($\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.1}(\text{SO}_4)_{0.1}$) and adopts a pseudo-cubic structure. Its physical properties are then modified because we switch from a ferromagnetic to an antiferromagnetic behavior ($T_N=800\text{K}$). This oxygen-deficient compound shows more or less large structural defects and a semiconductor behavior. No ionic conduction phenomenon is observed.

Mots clés : Sulfates, Oxydes de fer, Structure cristalline, Spectroscopie infrarouge, Microscopie électronique en transmission, Diffraction, Structure magnétique, Transport électronique

Discipline : Chimie des matériaux

Influence des ions sulfates sur la physico-chimie d'oxydes de fer type perovskite

Au cours de cette étude, nous avons montré que dans les oxydes de fer type perovskite, les ions sulfates (SO_4^{2-}) pouvaient être utilisés à escient pour apporter de l'anisotropie cristalline et électronique ou bien au contraire pour casser les mises en ordre à longue distance et provoquer l'isotropie du matériau.

Ainsi, ce travail a permis d'isoler les composés bidimensionnels : $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_{7.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (avec $x=0, 0.25$ et 0.5). Ils peuvent être décrits comme une intercroissance $\text{SrO}/\text{SrFeO}_{2.5}/\text{SrFe}_{0.5-x}\text{O}_{1.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}/\text{SrFeO}_{2.5}$ et cristallisent dans une maille moyenne quadratique $I4/mmm$ ($a=a_p$ et $c\approx 29$ Å). Les tétraèdres de sulfates non-pontés se présentent de façon transversale par rapport à $\vec{c}$ pour $x=0,5$ et longitudinale pour $x=0$ et $0,25$ parce que pontés aux pyramides de fer de la couche partagée. Les atomes de fer des couches non-mixtes $\text{SrFeO}_{2.5}$ se situent eux en coordination pyramidale pour $x=0$ et pyramidale et octaédrique pour $x=0.5$ et $x=0.25$ afin de respecter la trivalence du fer. Quel que soit x , les composés sont antiferromagnétiques de type G (les spins se situant dans le plan (a,b)). Cependant, pour $x=0,5$, deux configurations magnétiques sont observées, tandis que les composés $x=0$ et $x=0.25$ n'en montrent qu'une seule. Dans le composé $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$, l'influence des carbonates (CO_3^{2-}) se ressent directement sur le paramètre d'empilement, qui est plus petit. Cela n'entraîne cependant aucun changement sensible dans les propriétés physiques. Les composés sont des semi-conducteurs présentant de fortes valeurs de résistivité électronique (de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) et ne sont pas conducteurs ioniques.

La phase ordonnée "15R" $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ se désordonne lorsque l'on substitue 10% du fer par des sulfates ($\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.1}(\text{SO}_4)_{0.1}$) et adopte une structure pseudo-cubique. Ses propriétés physiques sont alors bouleversées puisque l'on passe d'un comportement ferromagnétique à antiferromagnétique ($T_N=800\text{K}$). Ce composé très lacunaire en oxygène montre des défauts structuraux plus ou moins étendus et un comportement de type semi-conducteur. Aucun phénomène de conduction ionique n'est observé.

Influence of sulfates ions on the physical and chemical properties of perovskite type iron oxides

In this study, we have shown that in perovskite-type iron oxides, sulfate ions (SO_4^{2-}) can be used to bring structural and electronic anisotropy, or on the contrary to break long distance ordering and cause the isotropy of the material.

Thus, this work made it possible to isolate the two-dimensional compounds: $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_{7.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}$ (with $x = 0.25$ and 0.5). They can be described as an intergrowth $\text{SrO}/\text{SrFeO}_{2.5}/\text{SrFe}_{0.5-x}\text{O}_{1.25-(3x/2)}(\text{SO}_4)_{0.5}/\text{SrFeO}_{2.5}$ and crystallize in a quadratic mean cell $I4/mmm$ ($a=a_p$ et $c\approx 29$ Å). The unbridged sulfates tetrahedra are oriented transversely with respect to $\vec{c}$ for $x=0.5$ and longitudinal for $x=0$ and 0.25 because bridged to the iron pyramids of the shared layer. The iron atoms of the non-mixed layers $\text{SrFeO}_{2.5}$ are in pyramidal coordination for $x=0$ and pyramidal and octahedral coordination for $x=0.5$ and $x=0.25$, in order to respect the trivalence of iron. However, for $x=0.5$, two magnetic configurations are observed whereas the compounds $x=0$ and $x=0.25$ show only one. In the compound $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_{7.25}(\text{SO}_4)_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.25}$, the influence of the carbonates (CO_3^{2-}) is directly felt on the stacking parameter, which is smaller. The compounds are semiconductors with high electronic resistivity values (of the order of $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) and are not ionic conductors.

The ordered phase "15R" $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ becomes disordered when 10% of the iron is substituted with sulfates ($\text{SrFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{2.1}(\text{SO}_4)_{0.1}$) and adopts a pseudo-cubic structure. Its physical properties are then modified because we switch from a ferromagnetic to an antiferromagnetic behavior ($T_N=800\text{K}$). This oxygen-deficient compound shows more or less large structural defects and a semiconductor behavior. No ionic conduction phenomenon is observed.

Mots clés : Sulfates, Oxydes de fer, Structure cristalline, Spectroscopie infrarouge, Microscopie électronique en transmission, Diffraction, Structure magnétique, Transport électronique

Discipline : Chimie des matériaux