HAL
open science

Analyses structurales par microscopie électronique d'hexaferrites magnétiques Ca2+xFe16-xO26-(x/2)

Laurine Monnier

▶ **To cite this version:**

Laurine Monnier. Analyses structurales par microscopie électronique d'hexaferrites magnétiques Ca2+xFe16-xO26-(x/2). Matériaux. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMC224 . tel-02094796

HAL Id: tel-02094796

https://theses.hal.science/tel-02094796

Submitted on 10 Apr 2019

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.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Analyses structurales par microscopie électronique d'hexaferrites magnétiques Ca2+xFe16-xO26-(x/2)

Présentée et soutenue par
Laurine MONNIER

Thèse soutenue publiquement le 09/10/2018 devant le jury composé de		
M. MATHIEU ALLIX	Directeur de recherche au CNRS, UNIVERSITE ORLEANS	Rapporteur du jury
Mme MARIELLE HUVE	Professeur des universités, UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOG	Rapporteur du jury
M. PHILIPPE BOULLAY	Directeur de recherche au CNRS, 14 ENSI de Caen	Membre du jury
M. JEAN-MARC GRENECHE	Directeur de recherche au CNRS, UNIVERSITE LE MANS	Président du jury
Mme SYLVIE HEBERT	Directeur de recherche au CNRS, 14 ENSI de Caen	Membre du jury
M. DENIS PELLOQUIN	Directeur de recherche au CNRS, 14 ENSI de Caen	Directeur de thèse

Thèse dirigée par DENIS PELLOQUIN, Laboratoire de cristallographie et sciences des materiaux (Caen)

UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

ENSI CAEN
ÉCOLE PUBLIQUE D'INGÉNIEURS
CENTRE DE RECHERCHE

591 ED PSIME

RISMA

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) de Caen. Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Wilfrid Prellier, directeur de recherche au CNRS et directeur du laboratoire ainsi que Monsieur Vincent Hardy, directeur de recherche au CNRS et directeur adjoint de m'y avoir accueilli.

Je suis très honorée que Madame Marielle Huvé, professeur des universités à l'université de Lille (laboratoire UCCS) ainsi que Monsieur Mathieu Allix, directeur de recherche CNRS au laboratoire CEMHTI à Orléans, aient accepté de rapporter ce travail de thèse. Je tiens également à remercier les autres membres du jury, Monsieur Jean-Marc Greneche, directeur de recherche CNRS au laboratoire IMMM du Mans, Monsieur Philippe Boullay, directeur de recherche CNRS au laboratoire CRISMAT à Caen et Madame Sylvie Hebert, directrice de recherche CNRS au laboratoire CRISMAT à Caen d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Denis Pelloquin, directeur de recherche, pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse dans les meilleures conditions possibles pendant ces trois années mais aussi lors de mon stage de Master. Je le remercie pour tout que ce soit pour sa gentillesse, sa patience, sa disponibilité permanente, ses conseils…, mais surtout de m'avoir tant appris, tant encouragé dans mes recherches et soutenu dans des moments plus difficiles. J'ai eu beaucoup de chances d'avoir pu travailler à ses côtés. Son côté sportif a également compris mon besoin de me défouler dans le sport durant ces trois années. Et je n'oublierais jamais son don de me trouver à chaque fois lors des parties de cache-cache dans le laboratoire.

Un grand merci à Monsieur Jean-Marc Greneche, directeur de recherche CNRS au Mans, pour sa sympathie, sa patience et son aide précieuse pour comprendre la spectrométrie Mössbauer. Je te remercie pour cette semaine passée dans la ville des rillettes et des 24H du Mans.

Je tiens également très sincèrement Sylvie Hebert et Yohann Breard pour votre grande aide à la compréhension des propriétés physico-chimiques même s'il reste des zones d'ombres à éclaircir.

Merci à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse : Philippe Boullay pour la compréhension de la précession des électrons, Denis Pelloquin et Natalia Mordvinova pour l'imagerie haute résolution, Fabien Veillon et Chantal Moussa pour les mesures physiques, Stéphanie Gascoin pour les mesures de diffraction des rayons X, Jérôme Lecourt pour les mesures de pycnométrie et Sophie Dufour pour ton aide en synthèse des matériaux. Je tiens également à remercier Xavier Larose, Richard Retoux et Mureil Strebel

pour leur gentillesse et leur disponibilité lors de mes sessions de travail au microscopie électronique.

Je remercie Olivier Perez pour son enthousiasme à vouloir travailler avec moi sur la diffraction monocristal qui n'aura finalement pas abouti et son aide pour mes affinements sur le logiciel JANA2006.

Merci à tous les chercheurs et enseignants-chercheurs du laboratoire pour m'avoir fait découvrir le monde de la science des matériaux lors de mes études : Yohann, Adrian, Sylvie, Sylvain, Eric, Franck, Jean-Michel, Anne. Je remercie également Yohann et Adrian pour leur confiance et leur aide lors des enseignements effectués durant deux années de ma thèse. Et j'en profite pour remercier les préparateurs de TP qui m'ont bien aidé lors de ces enseignements : Mélanie et Dimitri.

Je remercie tout particulièrement les post-doctorants, doctorants et stagiaires avec qui j'ai eu la chance de partager des moments pendant ces trois ans au laboratoire mais aussi en dehors. Merci à Robin, Clarisse, Manu et Mélanie, Rodolphe, Bruno, Laurine, Jonas, Florent, Charlie, Nami, Clémence, Alexandre, Yassine, Stefan, Félicien, Antoine, Sara, Fabien, Tristan, Chantal, Elen, Raphaël, Aïmane, Maxime, Nahed, ...

Je remercie tous mes amis (la famille GCGP et de Granville) de m'avoir soutenu et de leur implication pour me vider la tête et me faire rire lors de soirées. Un grand merci à toutes les personnes rencontrées à la salle de sport qui sont devenus des amis, pour m'avoir permis de transpirer avec vous et de bien rigoler pendant ces nombreuses heures de sport. Merci à mon coach de sport Greg Barteau qui est devenu bien plus qu'un coach pour moi pour m'avoir soutenu et encouragé durant ces années de thèse.

Je terminerai ces remerciements par ma famille qui ont tous cru en moi et qui m'ont soutenu pendant ces trois années de thèse mais aussi toutes celles qui ont précédé cette thèse. Merci à mes parents pour m'avoir permis de réaliser ces études supérieures et de m'avoir épaulé pendant toutes ces années. Ne t'inquiète pas papa, je m'arrête là pour les études. J'espère vous avoir rendu fier. Merci à mon frère et ma belle-sœur ainsi qu'à mes deux petites filleules pour leur joie de vivre lors des week-ends passés à Granville. Et une pensée particulièrement à mon tonton, maintenant tu ne seras plus le seul docteur Monnier dans la famille.

Un énorme Merci à vous tous !

Table des Matières

Introduction Générale 1

Chapitre I.

État de l'art de l'élément fer et de ses oxydes 4

I. Pourquoi le fer ? 6

II. Généralités sur les oxydes dans le système Ca-Fe-O 9

1. Pérovskite $CaFeO_3$ et sa dérivé brownmillerite $Ca_2Fe_2O_5$.....10

2. Les oxydes de la famille « $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ ».....12

a. Le terme n= 0 : $CaFe_2O_4$.....12

b. Les termes n= valeurs entières de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ 13

c. Les termes n= valeurs non entières de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ 15

3. Les oxydes de la famille des ferrites hexagonales.....17

a. $CaFe_4O_7$.....21

b. $Ca_3Fe_{15}O_{25}$.....22

Chapitre II.

Détermination structurale des différents polymorphes 26

I. Synthèse des matériaux.....28

II. Processus d'affinement (diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre) : Méthode Rietveld 30

III. Étude structurale à l'échelle microscopique grâce à la microscopie électronique en transmission (MET).....32

1. Pourquoi utiliser la précession électronique en mode tomographie?33

2. Précession des électrons en mode tomographie (PEDT).....35

a. La précession des électrons (PED) 35

b. L'acquisition en mode tomographie (EDT) 36
c. Traitement des données de PEDT 37
3. Résolution structurale des différents polymorphes par PEDT 38
a. Recherche du modèle structural à partir de données de PEDT 39
b. Affinement dynamique des modèles structuraux obtenus par PEDT 44
4. Étude par imagerie haute résolution (HREM et HAADF) 49
IV. Synthèses et étude structurale à l'échelle macroscopique par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre 61
1. Affinement structural par diffraction des rayons X 61
2. Affinement structural par diffraction des neutrons 67
V. Récapitulatif et discussion des études structurales des deux polymorphes (microscopique et macroscopique) 71
VI. Obtention d'un troisième polymorphe dans le système Ca-Fe-O 75
1. Étude structurale du polymorphe 3 par diffraction des rayons X 78
2. Étude structurale par microscopie électronique en transmission 83
VII. Cas de l'oxyde $Ca_4Fe_9O_{17}$ 85
1. Synthèse du matériau 85
2. Étude du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ 86
a. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre 86
b. Étude structurale par microscopie électronique en transmission 87

Chapitre III.

Propriétés physico-chimiques des différents polymorphes 90

I. Propriétés magnétiques et spectrométrie Mössbauer 92
1. Susceptibilité magnétique du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ 94
2. Propriétés magnétiques des trois polymorphes isolés : $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$ 95

a. Polymorphes 1 et 2 95
b. Polymorphe 3 100
c. Discussion sur les trois polymorphes 102
II. Effet de dopage par substitution chimique dans les polymorphes 1 et 2 104
III. Mesures du transport électrique et du coefficient Seebeck ...107
IV. Discussion et conclusion 111

Conclusion générale et Perspectives 114

Références Bibliographies 124

Table des Figures

Figure I-1 : Représentation des différents polyèdres pour l'ion fer dans différents composés.8
Figure I-2 : Diagramme ternaire du système Ca-Fe-O. 10
Figure I-3 : a) Représentation du modèle structural $CaFeO_3$ selon la direction [100] à la température ambiante. b) Évolution de l'angle β en fonction de la température montrant la transition de la maille orthorhombique à la maille monoclinique [Graphique tiré de P.M. Woodward et al.,2000[45]]. 11
Figure I-4 : Représentation du modèle structural $Ca_2Fe_2O_5$ selon la direction [001] à température ambiante. 12
Figure I-5 : Représentation du modèle structural de $CaFe_2O_4$ selon la direction [010] à la température ambiante. 13
Figure I-6 : Représentation des modèles structuraux des composés $CaFe_3O_5$ (n=1), $CaFe_4O_6$ (n=2) et $CaFe_5O_7$ (n=3) selon la direction [100] à la température ambiante. 14
Figure I-7 : Représentation des modèles structuraux $Ca_2Fe_7O_{11}$ (n=3/2) et $Ca_2Fe_9O_{13}$ (n=5/2) selon la direction [010] à la température ambiante. 16
Figure I-8 : Représentation du modèle structurale de $Ca_4Fe_9O_{17}$ selon la direction [010] à la température ambiante et représentation de la couche d'octaèdres de fer selon la direction [001].....17
Figure I-9 : Description des différents blocs contenus dans les hexaferrites à base de baryum. 19
Figure I-10 : Représentation du modèle structural de $Ba_3Fe_{26}O_{41}$ (type Z) selon la dirention [010] à la température ambiante mettant en avant les différents blocs structuraux des hexaferrite (Bloc S, R et T). 20
Figure I-11 : Représentation du modèle structural $CaFe_4O_7$ selon la direction [010] à la température ambiante. 21
Figure I-12 : Représentation du modèle structural $Ca_3Fe_{15}O_{25}$ selon la direction [010] à la température ambiante. 22
Figure II-1 : Exemple de diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d'un échantillon multiphasé à la température ambiante. 30
Figure II-2 : Principaux phénomènes de l'interaction électrons / matière. 32
Figure II-3 : Illustration de diffraction multiple dans le cas d'une famille de plan {hkl} satisfaisant la loi de Bragg. 34
Figure II-4 : a) Diagramme de diffraction en axe de zone 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 PED. [Schéma de C.S. Own PhD thesis, Northwestern University, 2005]. 36

Figure II-5 : Projection des plans (hk0)* et (h0l)* du réseau réciproque reconstruit en 3 dimensions à partir des réflexions collectées à l'aide du logiciel JANA2006 (fichier *.clust). a) Projection du polymorphe 1. b) Projection du polymorphe 2.....39
Figure II-6 : Sections du réseau réciproque obtenues pour le polymorphe 1 à partir des données de PEDT. La maille est indiquée en verte. 41
Figure II-7 : Sections du réseau réciproque obtenues pour le polymorphe 2 à partir des données de PEDT. La maille est indiquée en verte et les réflexions supplémentaires sont entourées en rouge. 42
Figure II-8 : Projection (100) de la carte de potentiel électrostatique issue des données de PEDT ainsi que le modèle structural superposé à la carte de potentiel. a) Projection du polymorphe 1. b) Projection du polymorphe 2. *La carte de potentiel et la structure ont été représentées avec le logiciel VESTA.*.....43
Figure II-9 : Représentation du modèle structural des deux polymorphes selon la direction [010] suite à l'affinement dynamique du jeu de données par PEDT. a) Modèle structural du polymorphe 1. b) Modèle structural du polymorphe 2. 45
Figure II-10 : Profil d'intensité sur un image simulée selon la direction [110] en mode STEM-HAADF à l'aide du logiciel JEMS permettant de différencier le calcium du fer.....50
Figure II-11 : Image simulée selon la direction [110] en mode STEM-HAADF à l'aide du logiciel JEMS avec un zoom sur le bloc 1 de type spinelle. Les rangées d'atomes de fer les plus intenses sont entourées en vert quant aux rangées les moins intenses sont en orange.....51
Figure II-12 : Image de microscopie électronique Z contraste expérimentale (STEM-HAADF) orientée selon la direction [110] et sa transformée de Fourier associée en bas à droite. Le modèle structural et l'image simulée (encadré) sont représentés en haut à droite de l'image. a) Image du polymorphe 1. b) Image du polymorphe 2.....52
Figure II-13 : A gauche : Image de microscopie électronique haute résolution (HREM) orientée selon la direction [210] et sa transformée de Fourier correspondante en bas à droite. En haut à droite, le modèle structural et l'image simulée (encadré) à l'aide du programme JEMS à partir des données de PEDT. A droite : Image de microscopie électronique Z contraste (STEM-HAADF) orientée selon la direction [210] avec la superposition de l'image simulée ainsi que la structure. a) Images du polymorphe 1. b) Images du polymorphe 2. 54
Figure II-14 : Images de microscopie électronique haute résolution (HREM) orientées selon la direction [210] des polymorphes 1 et 2 montrant des défauts plus ou moins étendus. 55
Figure II-15 : a) et b) Image de microscopie électronique Z contraste (STEM-HAADF) du polymorphe 2 orientée selon la direction [210] montrant des zones de défauts plus ou moins étendus au sein de la structure. c) Image de microscopie électronique Z contraste (STRM-HAADF) du polymorphe 2 orientée selon la direction [110] (défauts représentés en surbrillance bleu).....56
Figure II-16 : Transformation du bloc 2 en bloc 1. 56

Figure II-17 : Cartographie de la zone encadrée en rouge par spectroscopie EDX du polymorphe 2 orientée selon la direction [210] présentant des défauts d'intersoissance d'oxyde de fer. L'élément calcium est représenté en vert et le fer en rouge. 57
Figure II-18 : Étude des deux oxydes Fe_3O_4 et γ-Fe_2O_3 (structure – simulation d'image en mode HAADF à l'aide du logiciel JEMS – profil des intensités des contrastes). 58
Figure II-19 : Détail du profil des contrastes des défauts d'empilement dans le polymorphe 2 orientés selon la direction [210]. 59
Figure II-20 : Images haute résolution montrant la coexistence de l'empilement des deux polymorphes. A gauche : Image de microscopie électronique haute résolution (HREM) du polymorphe 2 orientée selon la direction [210]. A droite : Image de microscopie électronique Z contraste expérimentale (STEM-HAADF) du polymorphe 1 orientée selon la direction [210]. 59
Figure II-21 : Nouvelle configuration du bloc 2 de composition $Ca_4Fe_5O_{13}$. 60
Figure II-22 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des deux polymorphes à la température ambiante. Les pics non indexés au sein du polymorphe 1 sont représentés par les flèches vertes. 62
Figure II-23 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de chaque polymorphe enregistré à température ambiante (λ= 1,7903 Å) (expérimental : points rouges ; calculé : ligne noire ; différence : ligne bleue). a) Polymorphe 1 : Les traits verticaux verts représentent les positions des réflexions permises par le groupe d'espace P321. b) Polymorphe 2 : Les traits verticaux verts représentent les positions des réflexions permises par le groupe d'espace P**3**c1.....64
Figure II-24 : Transformation du bloc 2 en bloc 1. 68
Figure II-25 : Diagramme de diffraction de neutrons (λ=1,594 Å) enregistré à 700K du polymorphe 1 (expérimental : points rouges ; calculé : ligne noire ; différence : ligne bleue). Les traits verticaux verts marquent les positions des réflexions permises par le groupe d'espace P321. 69
Figure II-26 : Décomposition couche par couche des blocs 1 et 2.....74
Figure II-27 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du polymorphe 3 à la température ambiante. Les raies correspondantes à l'impureté α-Fe_2O_3 sont indiquées par les flèches vertes. 75
Figure II-28 : Matrice de transformation de la maille rhomboédrique à la maille monoclinique. 77
Figure II-29 : Indexation du cliché de diffraction électronique du polymorphe 3 à la température ambiante en fonction de la maille envisagée. 77
Figure II-30 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du polymorphe 3 enregistré à température ambiante (λ=1,7903Å) (expérimental : points rouges ; calculé : ligne noire ; différence : ligne bleue). Les traits verticaux verts représentent les positions des réflexions permises par le groupe d'espace R32 et les traits verticaux violets, celles permises par le groupe d'espace R**3**c (α-Fe_2O_3). 79

Figure II-31 : Représentation du modèle structural du polymorphe 3 selon la direction [010] suite à l'affinement des données de diffraction des rayons X sur poudre à la température ambiante. 80
Figure II-32 : Images de microscopie électronique Z contraste expérimentales (STEM-HAADF) du polymorphe 3. a) Image orientée selon la direction [100] et son cliché de diffraction électronique associé en bas à gauche. Le modèle structural et l'image simulée (encadré) sont représentés en bas à droite de l'image. Les zones de défauts sont représentées en surbrillance bleu. b) Image orientée selon la direction [210] avec la superposition du modèle structural et de l'image simulée en haute à droite. 84
Figure II-33 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ à la température ambiante avec les indexations correspondantes à un groupe d'espace C2. Les flèches vertes correspondent à l'impureté Fe_3O_4 et les flèches bleues à $Ca_2Fe_2O_5$. 87
Figure II-34 : Image de microscopie électronique Z contraste expérimentale (STEM-HAADF) du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ orientée selon la direction [110] avec son cliché de diffraction correspondant en bas à droite. La superposition du modèle structural est représentée en haut à gauche de l'image. 88
Figure II-35 : Image de microscopie électronique Z contraste expérimentale (STEM-HAADF) du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ montrant la succession de deux orientations selon la direction c. 89
Figure III-1 : Évolution de la susceptibilité magnétique (ZFC : courbe rouge et FC : courbe bleue) à basse température (5K à 400K) du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ enregistrée à 0,1T. 94
Figure III-2 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à haute température (300K à 900K) des polymorphes 1 et 2 enregistrée avec un champ magnétique de 0,1T. En encart : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à basse température (5K à 400K) de chaque polymorphe enregistrée avec un champ magnétique de 0,1T. 95
Figure III-3 : Spectres Mössbauer ajustés des polymorphes 1 et 2 enregistrés à différentes températures se situant de part et d'autre des transitions magnétiques. En encart à 500K pour le polymorphe 2 : Spectre Mössbauer avec une vitesse allant de -2mm/s à +2mm/s. ..96
Figure III-4 : Évolution du déplacement isomérique en fonction de la température pour les polymorphes 1 et 2 lors des analyses par spectrométrie Mössbauer. 97
Figure III-5 : Dépendance de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour les polymorphes 1 et 2. Pour le polymorphe 1 : Mesure réalisée à 300K sur un magnétomètre SQUID allant de -5T à +5T. Pour le polymorphe 2 : Mesure réalisée à 400K sur un PPMS allant de -14T à +14T. 98
Figure III-6 : Dépendance du champ hyperfin B_{hf} en fonction de la température des polymorphes 1 et 2 lors des analyses par spectrométrie Mössbauer. 98
Figure III-7 : Dépendance de la fraction paramagnétique en fonction de la température pour les polymorphes 1 et 2 lors des analyses par spectrométrie Mössbauer. 99
Figure III-8 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à haute température (300K à 900K) du polymorphe 3 enregistrée avec un champ de 0,1T. En encart :

Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à basse température (5K à 400K) enregistrée à 0,1T. 100
Figure III-9 : Spectres Mössbauer ajustés du polymorphe 3 de 77K à 440K. En encart : Spectre Mössbauer du polymorphe 3 à 445K avec une vitesse allant de -3mm/s à +3mm/s. 101
Figure III-10 : a) Récapitulatif des spectres Mössbauer à basse et haute température (domaine paramagnétique) des trois polymorphes étudiés. b) Dépendance thermique de la fraction paramagnétique des trois polymorphes. c) Dépendance thermique du déplacement isomérique des trois polymorphes.....103
Figure III-11 : Spectres d'analyses EDS mettant en avant le dopage Zn et Mg du polymorphe 1 et le dopage Cu du polymorphe 2. 105
Figure III-12 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à haute température (300K à 900K) enregistrée avec un champ magnétique de 0,1T comparant chaque polymorphe avec le dopage associé (polymorphe 1 avec dopage au zinc et polymorphe 2 avec dopage au cuivre). En encart : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à basse température (5K à 400K) enregistrée avec un champ magnétique de 0,1T de chaque polymorphe et de leur dopage. 106
Figure III-13 : a) Type de contacts en indium pour les mesures de résistivité. b) Type de contacts des tiges de cuivre collées à l'epoxy d'argent pour les mesures avec l'option TTO[91]. 108
Figure III-14 : Dépendance en température de la résistivité des trois polymorphes ainsi que l'évolution du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température. a) Polymorphe 1. En encart : Dépendance en température de la résistivité enregistrée à 0T puis à 7T. b) Polymorphe 2. c) Polymorphe 3. 109
Figure III-15 : a) Dépendance en température du coefficient Seebeck du polymorphe 1 de 150K à 900K. b) Dépendance en température du coefficient Seebeck du polymorphe 2 de 160K à 800K. c) Dépendance en température du polymorphe 3 de 270K à 375K. 111
Figure III-16 : Étude de l'oxyde γ-Fe_2O_3 dopé ou non avec du calcium (structure – simulation d'image en mode HAADF à l'aide du logiciel JEMS – profil des intensités des contraste). ...113
Figure 1 : Mise en évidence de changements d'intensité lors d'analyses en diffraction des rayons X en température du polymorphe 2. 123

Table des Tableaux

Tableau I-1 : Récapitulatif pour le Fe^{+2}, Fe^{+3} et Fe^{+4} pour les états bas spin (LS) et haut spin (HS) en différentes configurations (octaédrique, tétraédrique et bipyramide à base triangulaire) ainsi que les valeurs de spin total et du nombre effectif théorique de magnétons (μ_{eff}).....7
Tableau I-2 : Différents environnements et état de spin pour le Fe^{2+}, Fe^{3+} et Fe^{4+} ainsi que leur rayon ionique issue des tables de Shannon[39].....9
Tableau I-3 : Récapitulatif des différents hexaferrites au baryum dopés au cobalt[65].....18
Tableau I-4 : Description des structures des différents hexaferrites à l'aide des blocs S, R et T. *= 180° de rotation du bloc autour de l'axe c[65].....18
Tableau II-1 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement dynamique des données de PEDT du polymorphe 1. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques.....46
Tableau II-2 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement dynamique des données de PEDT du polymorphe 2. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques.....47
Tableau II-3 : Hypothèses de compositions des deux polymorphes suite à l'affinement PEDT. 48
Tableau II-4 : Hypothèse de composition des polymorphes suite à l'étude par imagerie haute résolution.....60
Tableau II-5 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre à l'aide du logiciel JANA2006 du polymorphe 1. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques. 65
Tableau II-6 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre à l'aide du logiciel JANA2006 du polymorphe 2. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques. 66
Tableau II-7 : Longueur de diffusion des neutrons pour les différents éléments entrant dans la composition de nos échantillons étudiés en diffraction des neutrons[89].....67
Tableau II-8 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement des données de diffraction des neutrons à l'aide du logiciel JANA2006 du polymorphe 1. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques.....70
Tableau II-9 : Récapitulatif des résultats des résolutions structurales à l'aide des différentes techniques utilisées.....71
Tableau II-10 : Conditions d'existence pour les deux mailles envisagées.....76
Tableau II-11 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre à l'aide du logiciel JANA2006 du polymorphe 3. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques. 81
Tableau 1 : Récapitulatif des résultats principaux des trois polymorphes. 121

~

Introduction Générale

~

Depuis l'aube de l'humanité, nous vivons dans un monde constitué de différents matériaux, qu'ils soient métalliques, organiques (polymères), céramiques ou encore composites. L'étape essentielle et incontournable est de cartographier le plus finement possible ces matériaux afin de connaitre au mieux toutes leurs propriétés structurales mais aussi physiques et de les utiliser à 100%. C'est ce que l'on appelle la science des matériaux.

Mais qu'est-ce que la science des matériaux ? La science des matériaux met en relation plusieurs disciplines comme la chimie, la physique mais aussi la mécanique. C'est ce mélange pluridisciplinaire qui offre une meilleure compréhension des nouveaux matériaux en expliquant au mieux les relations structure-propriétés. Elle permet donc d'élaborer des matériaux avec des propriétés intéressantes et performantes. Cette science est donc en perpétuelle évolution. En effet, à partir du XIXème siècle, les scientifiques portent un intérêt aux nombreuses réactions que peuvent avoir les éléments du tableau périodique entre eux. Celles-ci ont permis de développer des matériaux de synthèse avec des caractéristiques intéressantes. De plus, des techniques de caractérisations structurales telle que la diffraction des rayons X, mais aussi la diffraction électronique et neutronique, et des propriétés physiques n'ont cessé de progresser et devenir de plus en plus précises et performantes.

Durant le XXème siècle, la découverte de la diffraction des rayons X sur cristal en 1914, la diffraction électronique en 1927[1] ou encore la diffraction neutronique en 1945[2,3] a permis d'étudier avec précision la structure cristalline des matériaux. Quelques années plus tard, le développement d'instruments de mesures magnétiques et électriques tels que le SQUID (Superconducting Quantum Interference Design) ou le PPMS (Physical Properties Measurement System) ont rendu possible l'analyse fine des propriétés physiques. En combinant toutes ces techniques d'analyses, la science des matériaux est au cœur des grandes avancées scientifiques. Citons par exemple, la grande famille des oxydes de métaux de transitions pour laquelle les matériaux présentent des propriétés structurales, magnétiques et de transport variées comme la supraconductivité à haute température critique pour les composés au cuivre[4], de la magnétorésistance pour les manganites[5] ou encore un pouvoir thermoélectrique élevé à haute température pour les cobaltites[6]. En effet, ces oxydes à base de métaux de transition sont riches en propriétés car ces éléments ont la capacité de présenter différents degrés d'oxydation et des coordinances différentes. Prenons le cas du fer et ses oxydes. Ces derniers sont magnétiques et ils peuvent présenter l'élément fer sous différents degrés d'oxydation (+2, +3, +4) au sein de la même structure. Il possède plusieurs états de spin mais aussi une capacité à former des empilements complexes sous la forme d'intercroissances qui exaltent la coexistence de multiples coordinations (tétraédrique, pyramidal, octaédrique). A ce titre, le fer est un élément captivant et il peut être à l'origine de nombreuses propriétés magnétiques, magnétorésistance[7], conduction ionique[8], multiferroïcité[9]. Son abondance sur terre, sa non-toxicité et ces faibles coûts de traitement sont autant de points favorables pour la perspective d'applications industrielles.

Ce travail de thèse repose essentiellement sur des oxydes complexes à base de fer et plus précisément une étude détaillée du système Calcium-Fer-Oxygène. Pourquoi ce système ? Car il regroupe de nombreux composés dans un domaine d'existence restreint du diagramme ternaire où les résultats publiés reposent principalement sur la description de leur structure au détriment de leurs propriétés physiques qui ne sont que très rarement exposées[10–13]. Or des études récentes dans ce système et plus exactement sur l'un de ces composés $CaFe_5O_7$ correspondant au terme n=3 de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ ont mis en avant une certaine richesse avec une transition structurale réversible juste au-dessus de la température ambiante associée à un changement de comportement magnétique[14]. En effet, cet oxyde passe d'une maille monoclinique à une maille orthorhombique à 360K. Nous pouvons ajouter que cette température de 360K correspond à la fois à la température de mise en ordre magnétique (T_N) mais aussi à la température de mise en ordre des charges. Ces résultats ont stimulé mon envie de continuer les recherches dans ce système Ca-Fe-O pour essayer de mettre en avant de nouvelles relations structure-propriétés et sonder leurs évolutions en fonction de la température sur d'autres composés référencés ou non dans la littérature. Ce travail passe par des substitutions cationiques ou anioniques pour chercher à améliorer leurs propriétés ou pour en inciter des nouvelles à travers des structures inédites.

L'objectif premier de cette thèse a été d'explorer le système Ca-Fe-O en synthétisant des oxydes complexes de fer à valence mixte autour de la composition formelle $Ca_{1+x}Fe_{5-x}O_{7\pm\delta}$. La difficulté dans ce système a été d'isoler les composés souhaités à l'état de poudre monophasique car les domaines d'existence sont très restreints. Cependant trois polymorphes ont pu être synthétisés et isolés sous forme de poudre dont les résultats seront présentés dans les différents chapitres développés dans ce mémoire de thèse. Ce travail fastidieux de synthèse s'est accompagné de substitutions sur le réseau cationique où ces dernières ont permis d'isoler des composés présentant des propriétés magnétiques différentes.

Le chapitre 1 permet de mettre en avant toutes les caractéristiques du fer et de ses oxydes mais aussi de montrer toutes les possibilités de travail qu'offre cet élément. De plus, une étude approfondie du système Ca-Fe-O sera abordée afin de détailler les différentes structures référencées et les propriétés physiques de ces oxydes complexes.

Le second chapitre sera consacré sur l'analyse structurale de trois polymorphes isolés autour de la composition $Ca_{2+x}Fe_{16-x}O_{26-(x/2)}$ afin de stabiliser des composés avec du Fe^{+3}, mais aussi une phase autour de la composition $Ca_4Fe_9O_{17}$ au sein du système Ca-Fe-O. Ces matériaux ont été étudiés en combinant deux techniques : la microscopie électronique (tomographie de données de diffraction en mode précession et de l'imagerie résolue atomiquement HREM/HAADF) et la diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre.

Le chapitre 3 quant à lui porte sur les différentes propriétés physiques de chaque composé isolé (Mesures magnétiques, Spectrométrie Mössbauer, Résistivité et Coefficient Seebeck) en lien avec leurs caractéristiques structurales. Une attention particulière a été

portée sur la caractérisation des propriétés physiques et structurales en fonction de la température sur les trois polymorphes isolés.

Pour finir ce manuscrit, une conclusion aidera à regrouper et à discuter des résultats présentés dans l'ensemble de ces chapitres. Celle-ci permettra de mettre en avant quelques perspectives et pistes qui pourront être engagées pour la poursuite de ce travail.

Chapitre I.

~

État de l'art de l'élément fer et de ses oxydes

~

Ce chapitre a pour objectif d'approfondir certains points pour mieux s'imprégner du sujet et de mieux comprendre les résultats présentés dans la suite de ce manuscrit. Il se compose de deux parties. La première aborde les points forts (caractéristiques structurales et physiques) de l'élément fer sous sa forme oxyde. La seconde partie met en avant les oxydes complexes à base de fer dans le système Ca-Fe-O en présentant leurs spécificités.

I. Pourquoi le fer ?

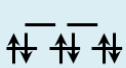
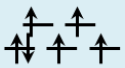
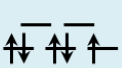
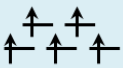
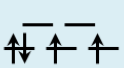
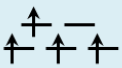
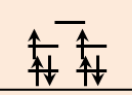
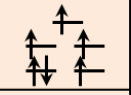
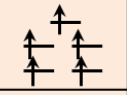
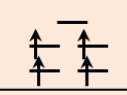
Le fer est l'un des éléments les plus abondants, il arrive en quatrième position des éléments les plus présents sur Terre. En effet, il constitue une grande part du noyau terrestre. On le retrouve essentiellement à l'état naturel sous forme de fer-nickel d'origine magmatique, d'oxyde comme l'hématite[15] (α-Fe_2O_3) ou encore la magnétite[16–18] (Fe_3O_4).

Il est aussi très intéressant car il peut se présenter sous différents degrés d'oxydation allant de +2 à +6 pour les oxydes pouvant donner lieu à une valence formelle mixte au sein de la structure. Cependant les degrés d'oxydation les plus courants pour le fer sont +2, +3 et +4. Il adopte aussi un nombre de coordination allant de 4 à 6 lui permettant de se présenter sous plusieurs environnements (plan carré, tétraédrique, pyramidal et octaédrique). De plus, il possède plusieurs états de spin pour chaque environnement suivant la valeur du champ de ligand Δ. Les différents états de spin pour le fer (+2, +3 et +4) en environnement octaédrique, tétraédrique et bipyramidale à base triangulaire sont résumés dans le tableau I-1 présentés ci-après.

La valeur du champ de ligand Δ peut être : soit inférieure aux répulsions interélectroniques (champ faible), soit supérieure à ces répulsions (champ fort).

- En champ faible ou spin fort (HS), la différence d'énergie entre les niveaux des orbitales est faible. Les électrons se répartiront dans les différents niveaux de la couche d avec le plus de spins parallèles possibles en suivant la règle de Hund.
- En champ fort ou spin faible (LS), la différence d'énergie entre le niveau des orbitales est grande. L'orbitale la plus basse se remplira en premier.

Tableau I-1 : Récapitulatif pour le Fe^{+2}, Fe^{+3} et Fe^{+4} pour les états bas spin (LS) et haut spin (HS) en différentes configurations (octaédrique, tétraédrique et bipyramide à base triangulaire) ainsi que les valeurs de spin total et du nombre effectif théorique de magnétons (μ_{eff}).

		Fe^{2+} ($3d^6$)		Fe^{3+} ($3d^5$)		Fe^{4+} ($3d^4$)	
État de spin		Champ fort - LS	Champ faible - HS	Champ fort - LS	Champ faible - HS	Champ fort - LS	Champ faible - HS
Octaédrique	Configuration électronique						
	Spin total S	0	2	1/2	5/2	1	2
	μ_{eff} (μ_B)	0	4.90	1.73	5.92	2.83	4.90
Tétraédrique	Configuration électronique						
	Spin total S	1	2	1/2	5/2	0	2
	μ_{eff} (μ_B)	2.83	4.90	1.73	5.92	0	4.90
Bipyramide à base triangulaire	Configuration électronique						
	Spin total S	1	2	1/2	5/2	0	2
	μ_{eff} (μ_B)	2.83	4.90	1.73	5.92	0	4.90

Des recherches en chimie théorique ont pu montrer la possibilité d'un état de spin intermédiaire (IS) pour le Fe^{3+}. Celui-ci est obtenu lorsque la valeur du champ de ligand est du même ordre de grandeur que l'énergie nécessaire pour apparier deux spins. Par exemple, des calculs de DTF pour le composé Li_3FeN_2[19] montrent que le Fe^{3+} pourrait obtenir un état IS (S=3/2) en configuration tétraédrique ou encore le complexe $FeCl_3L_2$[20] aurait un état IS (S=3/2) en configuration bipyramidale à base triangulaire.

Le tableau I-1 regroupe les différentes configurations électroniques possibles que ce soit en champ fort ou en champ faible. Pour chacune d'entre elles, la valeur du spin total S ($S=\Sigma\, m_s$ 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. Le nombre effectif de magnétons de Bohr est calculé à partir de l'expression : $\mu_{eff} = 2\sqrt{S \times (S+1)}$ en considérant les moments orbitaux bloqués.

Comme annoncé précédemment le fer peut former plusieurs environnements différents grâce à ces divers nombres de coordination (4 à 6). La figure I-1 regroupe les différents polyèdres que l'ion fer peut former dans les oxydes. Par exemple, on peut le retrouver en coordinence 4 en formant un plan carré comme dans les oxydes $CaFeO_2$[21,22] et $SrFeO_2$[22–24], ou en forme tétraédrique comme dans le composé $Cs_7Fe_2O_8$[25] et $CaBaFe_4O_7$[26]. Il peut cependant adopter une coordinence 5 en formant des pyramides à base carrée comme dans les oxydes $Sr_4Fe_4O_{11}$[27,28] et $Sr_3Fe_2O_6$[29] ou encore des bipyramides à base triangulaire

($LuFe_2O_4$[30]). Cet élément a aussi la possibilité de se retrouver en coordinence 6 en formant des octaèdres comme pour les oxydes FeO[31], Fe_2O_3[15,32], $CaFeO_3$[33,34]. Mais on le retrouve le plus souvent dans un environnement tétraédrique, pyramidal ou octaédrique.

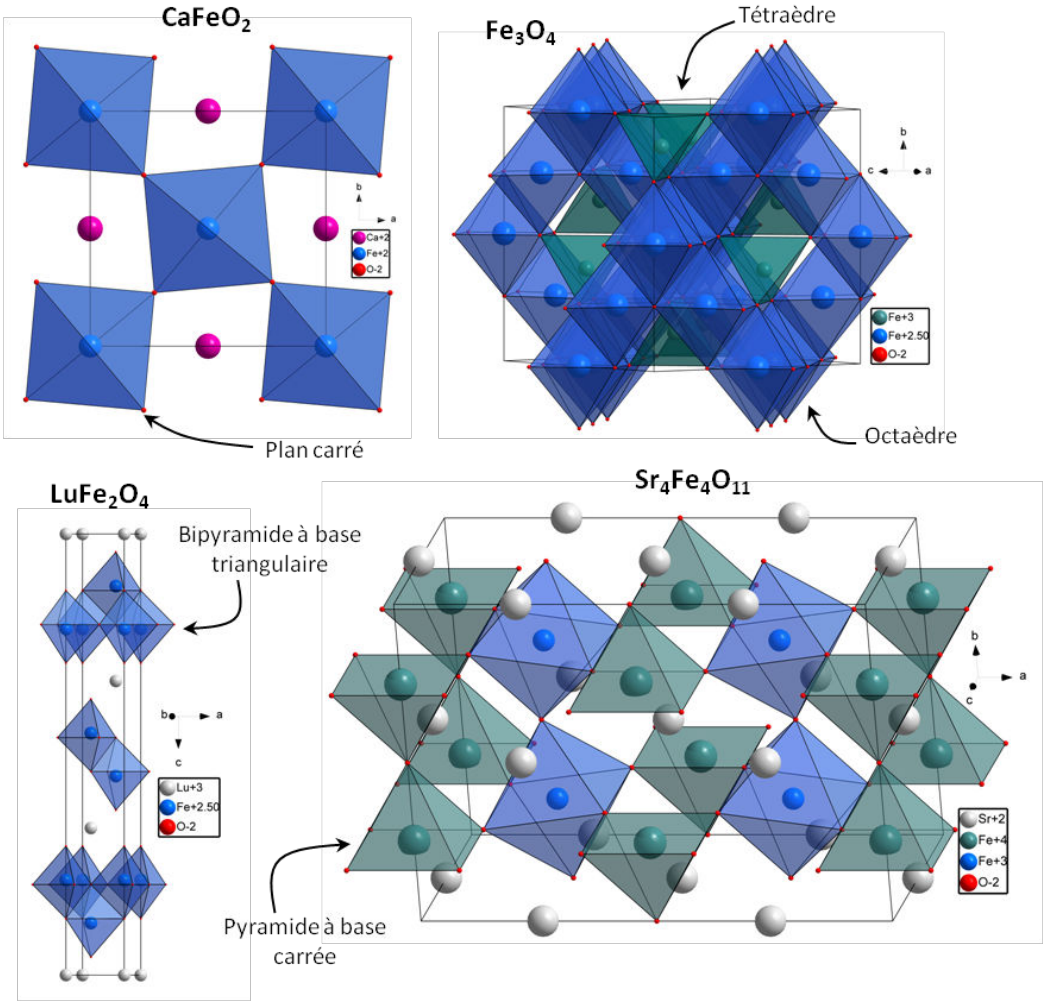


Figure I-1 : Représentation des différents polyèdres pour l'ion fer dans différents composés.

Au sein des structures des différents sulfures de fer, le fer peut former différents polyèdres avec le soufre mais aussi possède plusieurs degrés d'oxydation. Le fer se retrouve très souvent en coordinence 4 ou 6 dans ces matériaux. Par exemple, dans $CuFeS_2$[35], $Ba_{15}Fe_7S_{25}$[36] ou Ba_3FeS_5[36] il forme des tétraèdres avec les atomes de soufre, tandis que dans FeS[37] ou $FeUS_3$[38], on le retrouve en coordinence 6 octaédrique.

Le tableau I-2 résume les différents environnements que le fer peut présenter ainsi que le rayon ionique pour le Fe^{2+}, Fe^{3+} et Fe^{4+}. En effet dans les composés au fer (oxydes ou sulfures), les distances fer-oxygène ou fer-soufre dépendent du rayon ionique du fer qui tient compte de l'environnement, du degré d'oxydation et de l'état de spin dans lequel l'ion se trouve. Il est donc difficile d'établir une systématique. Cependant, les distances Fe-O 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. En ce qui concerne les distances Fe-S, elles sont plus grandes car l'atome de soufre est plus gros (entre 2,20 Å et 2,50 Å pour les tétraèdres et entre 2,40 Å et 2,62 Å pour les octaèdres).

Tableau I-2 : Différents environnements et état de spin pour le Fe^{2+}, Fe^{3+} et Fe^{4+} ainsi que leur rayon ionique issue des tables de Shannon[39].

	Fe^{2+} ($3d^6$)			Fe^{3+} ($3d^5$)				Fe^{4+} ($3d^4$)
Environnement	Tétraédrique	Octaédrique		Tétraédrique	Pyramidal	Octaédrique		Octaédrique
Etat de spin	HS	LS	HS	HS	HS	LS	HS	LS
Rayon ionique (Å)	0.63	0.61	0.78	0.49	0.58	0.55	0.645	0.585

Comme on peut le remarquer dans le tableau I-2, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) se présente très sous souvent sous la configuration haut spin à l'exception pour le Fe^{4+} qui ne se montre que sous la configuration bas spin.

Le fer présente donc de nombreuses configurations électroniques auxquelles viennent s'ajouter la possibilité de spins intermédiaires, ce qui fait de lui un élément à la fois très riche mais aussi compliqué. Il peut être à l'origine de nombreuses propriétés physiques (magnétisme, résistivité, conductivité thermique…) dues à ses différents degrés d'oxydation, ses états de spin mais aussi à ses divers environnements. La possibilité d'isoler des structures complexes sous la forme d'intercroissance de motifs connus (ou non) rend les corrélations structure/propriétés ardues mais passionnantes.

II. Généralités sur les oxydes dans le système Ca-Fe-O

Ce travail de thèse s'est porté sur l'analyse d'oxydes complexes à valence mixte dans le système Ca-Fe-O. Au même titre que le fer, le calcium est un élément très abondant sur Terre se situant à la cinquième position juste après ce premier, ce qui est séduisant d'un point de vue industriel. Ces avantages rendent ce système intéressant et le dégage de toute pression géopolitique.

Curieusement, hormis la pérovskite $CaFeO_3$, ses composés déficitaires en oxygène et $CaFe_2O_4$, peu de composés du système Ca-Fe-O ont fait l'objet d'études approfondies. Mais en regardant de plus près son diagramme de phase[40] et la concentration des phases répertoriées, ce système est plutôt riche et renferme de nombreux matériaux. La majorité des publications référencées dans ce système sont très souvent portées sur les caractéristiques structurales des matériaux et très peu concernent leurs propriétés physiques et leurs corrélations structure/propriétés.

La figure I-2 regroupe les composés répertoriés dans la littérature dans le système Ca-Fe-O[10–12,41–44] et on constate que la plupart de ces matériaux sont concentrés dans un domaine d'existence restreint du diagramme ternaire. C'est pourquoi l'obtention de la phase souhaitée est très souvent délicate.

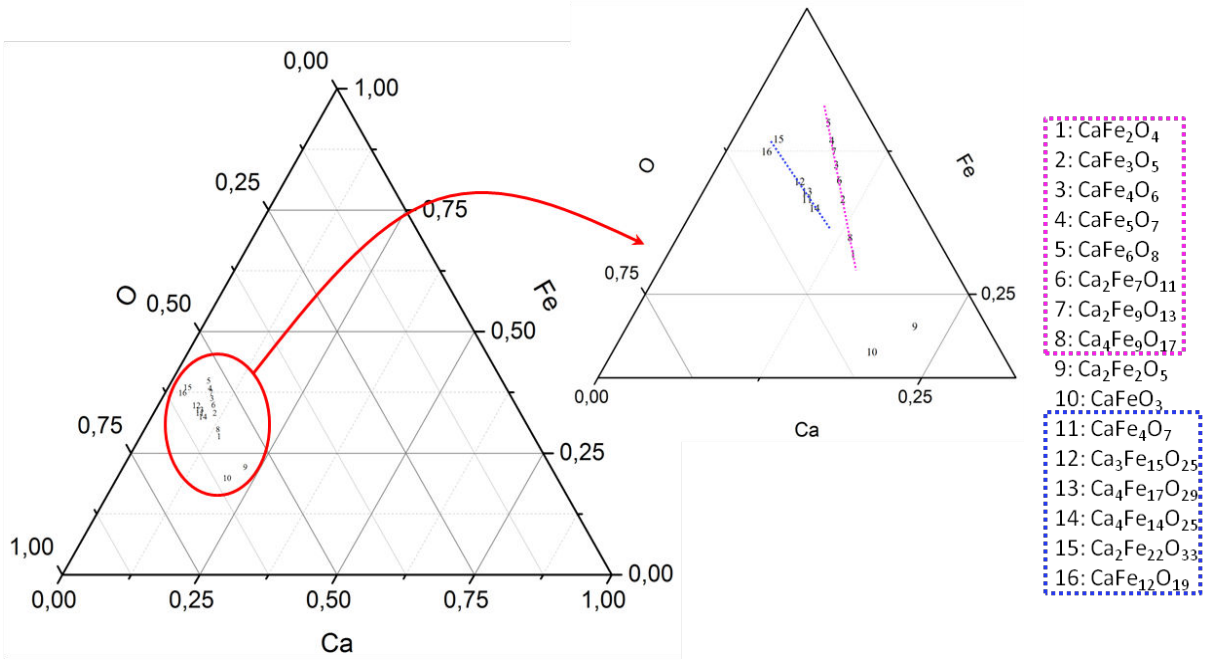


Figure I-2 : Diagramme ternaire du système Ca-Fe-O.

En observant ce diagramme ternaire, exceptés la pérovskite $CaFeO_3$ et son sous oxyde de type brownmillérite $Ca_2Fe_2O_5$, les oxydes référencés ont tendance à se scinder en deux familles distinctes. La première représentée en rose sur la figure I-2 montre l'existence d'une série de composés d'intercroissance pouvant être décrite selon la formule générale « $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ ». La seconde famille entourée en bleu quant à elle présente des similitudes structurales avec la famille des hexaferrites.

1. Pérovskite $CaFeO_3$ et sa dérivé brownmillerite $Ca_2Fe_2O_5$

L'oxyde $CaFeO_3$ est un matériau de type pérovskite ABO_3. Il cristallise dans une maille orthorhombique (a= 5,3263 Å ; b= 5,3528 Å ; c= 7,5399 Å) avec le groupe d'espace Pbnm à température ambiante[45]. Au sein de ce composé, le fer forme des octaèdres avec les oxygènes joints par les sommets (figure I-3 a). Récemment, une étude a montré que ce composé possédait une transition structurale vers 290K. En effet, à 290K, ce composé se retrouve en une maille monoclinique (a= 5,3230 Å ; b= 5,3498 Å ; c= 7,5361 Å et β= 90,023°)

avec comme groupe d'espace $P2_1/n$[45,46]. Cet angle monoclinique augmente faiblement lorsque la température diminue (figure I-3 b).

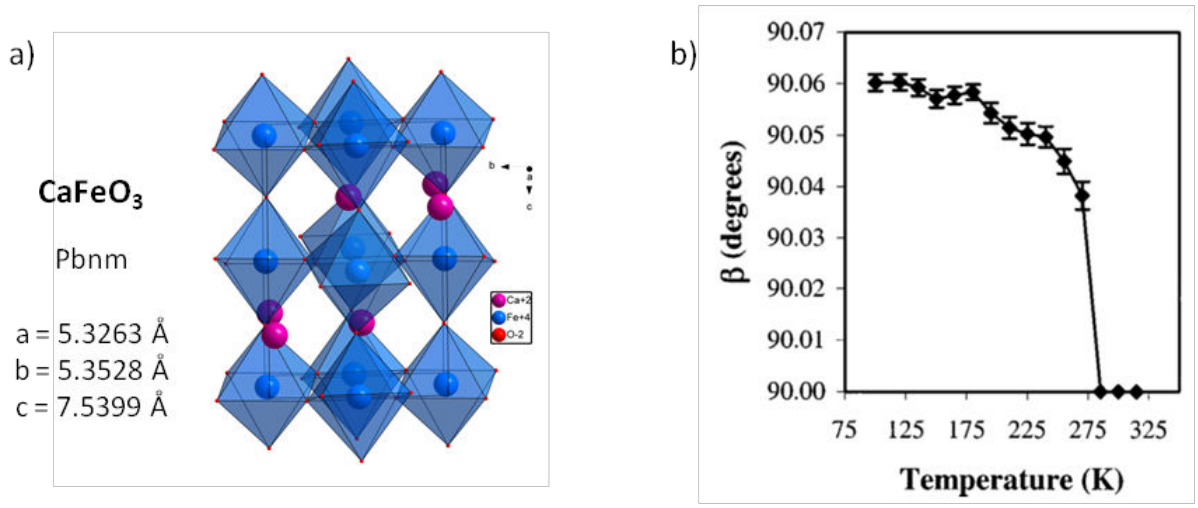


Figure I-3 : a) Représentation du modèle structural $CaFeO_3$ selon la direction [100] à la température ambiante. b) Évolution de l'angle β en fonction de la température montrant la transition de la maille orthorhombique à la maille monoclinique [Graphique tiré de P.M. Woodward et al.,2000[45]].

Une étude par spectroscopie Mössbauer a mis en avant que le Fe^{+4} de $CaFeO_3$ se demixait en Fe^{+3} et Fe^{+5} en-dessous de 290K[47,48]. Cette température de transition T_{CD} (CD= charge-disproportionation) est en adéquation avec la transition structurale et un changement de comportement électrique métal-semiconducteur est également observé. De plus, cette étude a montré que $CaFeO_3$ avait un comportement antiferromagnétique et qu'il possédait une température de Néel à 127K.

Quant au composé $Ca_2Fe_2O_5$, c'est un oxyde qui cristallise selon la structure type brownmillerite $A_2B_2O_5$ (A et B sont des sites cationiques, ici le site A est occupé par le calcium et le site B par le fer)[49,50]. Cette structure type possède une maille orthorhombique et a pour groupe d'espace Pnma à la température ambiante. D'après la figure I-4, $Ca_2Fe_2O_5$ peut être décrit comme une alternance de couches octaédriques BO_6 et de couches tétraédriques BO_4 selon l'empilement et ces polyèdres sont liés entre eux par les sommets. Cependant, des variantes structurales de cette brownmillerite ont été publiées. Elles sont principalement vues au niveau des couches tétraédriques. En effet, différentes orientations des couches peuvent être observées dans la structure en fonction de la température[51,52].

Au sein de ce matériau, le fer possède un degré d'oxydation +3 et il possède un comportement de type semi-conducteur et devient antiferromagnétique à la température de Néel T_N= 725K[53,54]. De plus, à plus haute température encore, une transition structurale est observée (T≈950K) se montrant par un changement de groupe d'espace passant de Pnma à Immb[55,56].

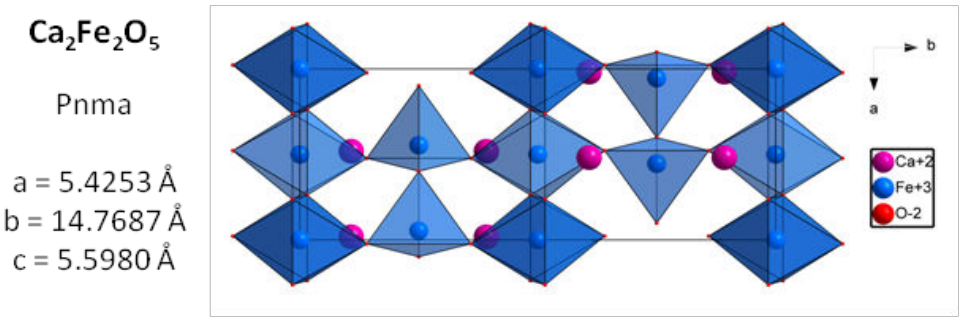


Figure I-4 : Représentation du modèle structural $Ca_2Fe_2O_5$ selon la direction [001] à température ambiante.

2. Les oxydes de la famille « $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ »

Les composés de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ ont été majoritairement référencés dans les années 80[10–12,41,57]. Dans ces publications, seules les synthèses et parfois la structure cristalline sont décrites mais les propriétés physiques sont très peu évoquées.

Cette famille d'oxydes se prénomme ainsi ($CaFe_{2+n}O_{4+n}$) car elle résulte d'un mécanisme d'intercroissance de n blocs de type Wüstite FeO (structure type NaCl) et d'une unité de composition $CaFe_2O_4$ (terme n=0 de la famille). Il en résulte une large famille d'oxydes complexes à valence mixte (Fe^{2+}/Fe^{3+}) dont la valeur peut être contrôlée par l'épaisseur du bloc FeO (la valeur n).

a. *Le terme n= 0 : $CaFe_2O_4$*

L'oxyde $CaFe_2O_4$ possède une structure de symétrie orthorhombique avec un groupe d'espace Pnma. Ce composé est constitué d'octaèdres de fer joints par les arêtes et les sommets (figure I-5). La spécificité de ce matériau est que les atomes de calcium se situent dans des canaux triangulaires entourés de 8 oxygènes[58].

Au sein de ce composé, le fer possède un degré d'oxydation +3 et présente des propriétés d'isolant antiferromagnétique (température de Néel T_N=180 à 200K)[59].

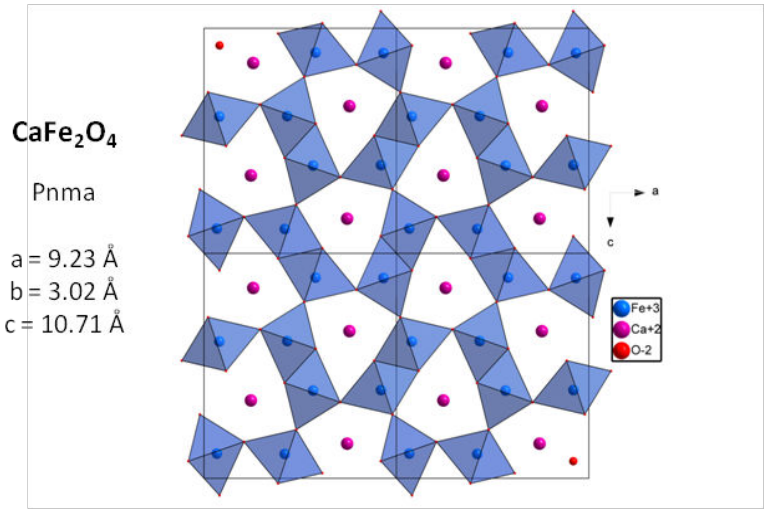


Figure I-5 : Représentation du modèle structural de $CaFe_2O_4$ selon la direction [010] à la température ambiante.

Des études ont montré que nous pouvons jouer avec la non-stœchiométrie en oxygène ($CaFe_2O_{4\pm\delta}$ avec $0,003 < \delta < 0,006$) impliquant ainsi un état de valence mixte pour le fer au sein de ce composé. Ce phénomène de non-stœchiométrie peut impliquer des potentiels phénomènes de dismutation des charges dont peuvent découler des phénomènes d'ordres de charge[60,61]. De plus, des études ont montré que la taille des particules jouait sur la température de Néel T_N[62]. Toutefois, aucun changement structural en fonction de la température n'est associé à cette non-stœchiométrie.

b. *Les termes n= valeurs entières de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$*

Des études réalisées par O. Evrard et ses collaborateurs[10] sur monocristal ont permis de déterminer les structures cristallines des composés $CaFe_3O_5$, $CaFe_4O_6$ et $CaFe_5O_7$ correspondant respectivement aux termes n=1, 2 et 3 de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$. Ces ferrites sont rapportés comme cristallisant dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace Cmcm à la température ambiante. Ces trois structures dérivent l'une de l'autre par un processus d'intercroissance dans la direction de l'axe c à partir d'un bloc commun de composition $CaFe_2O_4$ et d'un bloc de composition FeO plus ou moins épais (figure I-6). Dans la figure I-6, les modèles structuraux sont constitués d'octaèdres de Fe^{+2} et de Fe^{+3} joints par les arêtes. Entre ces couches d'octaèdres, des canaux de forme triangulaire où se situent les atomes de calcium sont formés par les octaèdres de Fe^{+3} qui eux se joignent par les sommets.

Si le composé stœchiométrique $CaFe_2O_4$ (premier terme n=0) présente une valence formelle pour le fer de +3, les ferrites correspondants aux autres termes, montrent une

valence mixte du fer ($Fe^{+2.67}$ pour n= 1, $Fe^{+2.5}$ pour n= 2 et $Fe^{+2.4}$ pour n= 3). On peut s'attendre à des changements significatifs au niveau du magnétisme et générer des propriétés physiques intéressantes telles que des phénomènes de mise en ordre de charges ou de transition magnétique. Même si, ces premières études cristallochimiques réalisées sur monocristaux ont révélé l'existence de sites Fe^{2+} et Fe^{3+}, ces derniers étaient de taille insuffisante pour sonder leurs propriétés électroniques et leurs évolutions en fonction de la température.

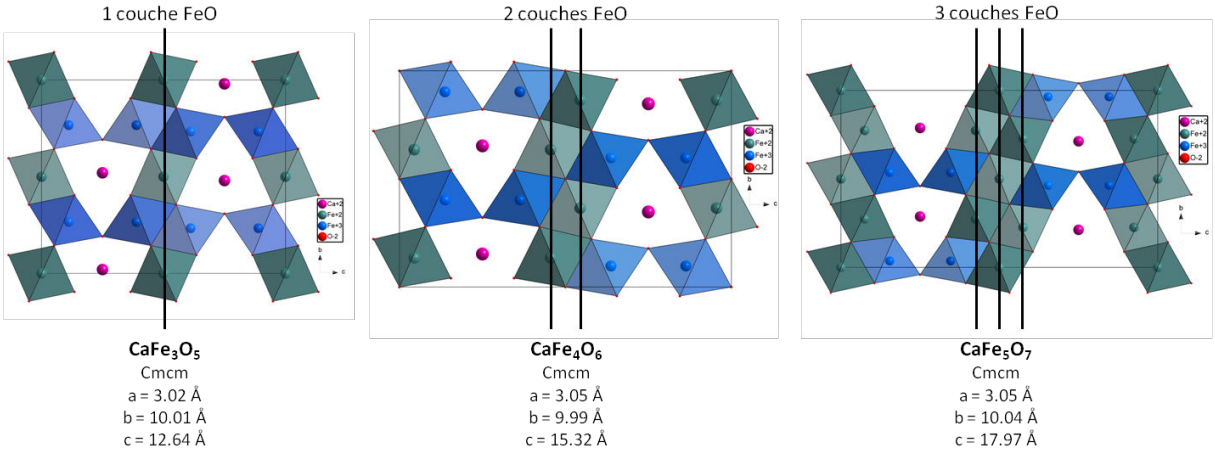


Figure I-6 : Représentation des modèles structuraux des composés $CaFe_3O_5$ (n=1), $CaFe_4O_6$ (n=2) et $CaFe_5O_7$ (n=3) selon la direction [100] à la température ambiante.

Seule une étude par spectroscopie Mössbauer a été réalisée sur le composé $CaFe_3O_5$ (terme n= 1) par O. Gerardin et ses collaborateurs[11]. Cette analyse a permis de révéler un comportement antiferromagnétique avec une température d'ordre proche de la température ambiante (T_N= 283±2K) pour ce composé.

De récentes études ont été réalisées sur les termes n=1 et n=3[14,63,64]. Elles mettent en avant une évolution de la structure et des propriétés physiques en fonction de la température.

Ainsi pour le composé $CaFe_3O_5$ (n=1), une étude par microscopie électronique en transmission a été effectuée et a permis d'imager la coexistence de deux formes cristallines à la température ambiante[63]. La première cristallise dans une maille orthorhombique avec le groupe d'espace Cmcm, ce qui est en accord avec les résultats publiés par O. Evrard et ses collaborateurs[10]. La seconde cristallise également dans une maille orthorhombique mais possède un groupe d'espace Pnma qui est un sous-groupe de Cmcm. De plus, une étude par diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température basée sur l'évolution des paramètres de maille a souligné que la coexistence des deux formes cristallines est comprise entre 250K et 375K. Cet état qui se s'établit à l'échelle nanoscopique a été validée par imagerie haute résolution. En dessous de 250K, la forme Pnma est majoritaire tandis que la

forme Cmcm l'est au-delà de 375K. Enfin, des mesures magnétiques ont mis en évidence une transition magnétique s'étendant de 290K à 320K. La température de 320K correspond à la température de mise en ordre magnétique à courte distance tandis que 290K représente la température de mise en ordre à longue distance. Les analyses par spectrométrie Mössbauer ont également affirmé ces deux phénomènes correspondant à la température de mise en ordre magnétique à longue distance (290K) et à courte distance (320K).

Quant à l'oxyde $CaFe_5O_7$ (terme n=3), des analyses par diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante ont montré des anomalies dans le profil de certaines réflexions en considérant cet oxyde avec la structure orthorhombique référencée dans la littérature. Des études par microscopie électronique en transmission ont révélé que le composé cristallisé en fait dans une maille monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/m$ à température ambiante[14]. Des mesures magnétiques ont dévoilé deux transitions magnétiques à 125K et 360K. Des études structurales en diffraction électronique en fonction de la température ont démontré que la transition à 360K caractérise le passage entre le modèle monoclinique (T<360K) au modèle orthorhombique (T>360K). De plus, cette température représente la température de mise en ordre magnétique (TN) ainsi que la température de mise en ordre des charges. La seconde transition à 125K marque un comportement magnétique différent du composé de part et d'autre cette température. En-dessous de cette température, l'oxyde possède un comportement purement antiferromagnétique. Or au-dessus il se manifeste avec un état antiferromagnétique associé à une petite composante ferromagnétique[64] qui confère au composé un état ferrimagnétique.

Ces récents résultats montrent l'importance de travailler avec la microscopie électronique en transmission afin de mieux étudier les caractéristiques structurales des composés. Mais aussi de les caractériser en fonction de la température pour établir des corrélations entre la structure et les propriétés physiques.

c. *Les termes n= valeurs non entières de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$*

Les résultats sur les termes n=1, 2 et 3 de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ dans les années 80 ont incité à reprendre les recherches sur d'autres oxydes de la série mais cette fois-ci avec des valeurs de n fractionnées. Trois nouvelles structures ont été isolées par B. Malaman et al. : les termes n=3/2, 5/2 et 1/4[12,41]. Là aussi, ce travail a été réalisé sur des cristaux nanométriques donc seule l'étude structurale a été rapportée.

Les oxydes $Ca_2Fe_7O_{11}$ (n=3/2) et $Ca_2Fe_9O_{13}$ (n=5/2) possèdent de grandes similitudes structurales avec les termes n=1, 2 et 3. En effet, le modèle structural est le résultat d'un processus intercroissance de blocs $CaFe_2O_4$ et FeO. L'atome de calcium se retrouve à l'intérieur de canaux triangulaires et les atomes de fer sont quant à eux en coordinence

octaédrique. Ces octaèdres sont joints entre eux par leurs arêtes (figure I-7). Ces deux composés cristallisent à la température ambiante dans une maille monoclinique avec un groupe d'espace C12/m1[12] contrairement aux termes n entiers qui eux possèdent une maille pseudo orthorhombique avec un groupe d'espace Cmcm au-delà de la température ambiante.

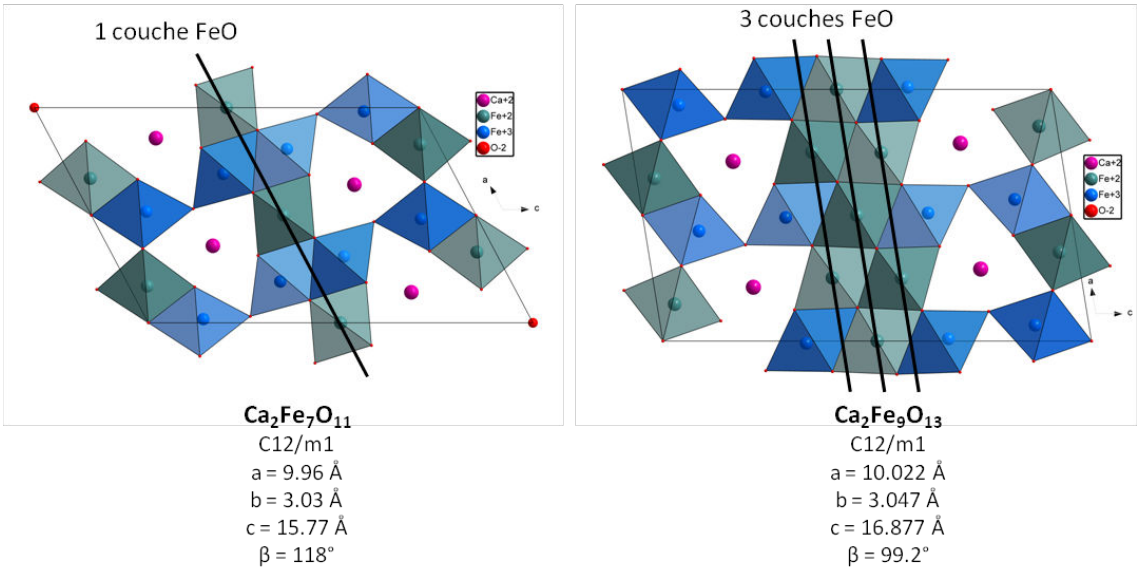


Figure I-7 : Représentation des modèles structuraux $Ca_2Fe_7O_{11}$ (n=3/2) et $Ca_2Fe_9O_{13}$ (n=5/2) selon la direction [010] à la température ambiante.

Le composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ associé au terme n=1/4 de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ cristallise également dans une maille monoclinique comme les deux termes précédents mais avec un groupe d'espace de plus basse symétrie C121[41]. Cependant, il présente une structure cristalline différente des deux précédentes puisque les canaux triangulaires, dans lesquels les calciums sont localisés, ont disparu. Mais, surtout comme indiqué sur la figure I-8, nous remarquons que le fer possède trois coordinences différentes : tétraédrique, bipyramidale à base triangulaire et octaédrique. Les bipyramides à base triangulaire sont associées entre elles par les sommets de leur plan de base, quant aux octaèdres, ils sont joints entre eux par leurs arêtes. Ces deux couches sont reliées entre elles par des tétraèdres où la base de ce dernier est du côté des bipyramides et le sommet du côté des octaèdres. Les atomes de calcium se positionnent de part et d'autre des tétraèdres en suivant cette disposition : deux atomes de calcium, un tétraèdre de fer, deux atomes de calcium, un tétraèdre de fer….

De plus, on peut remarquer que les octaèdres de fer forment des couches hexagonales (figure I-8). En raison des différents polyèdres dans cette structure et de cette disposition hexagonale, l'oxyde $Ca_4Fe_9O_{17}$ possède un lien de parenté plus important avec la famille des ferrites hexagonales qu'avec la série de composés $CaFe_{2+n}O_{4+n}$.

Une étude de R. Geradin et al.[43] s'appuyant sur des mesures par spectroscopie Mössbauer a permis de montrer que la température d'ordre antiferromagnétique était en dessous de 90K mais n'a pas réussi à être déterminée précisément.

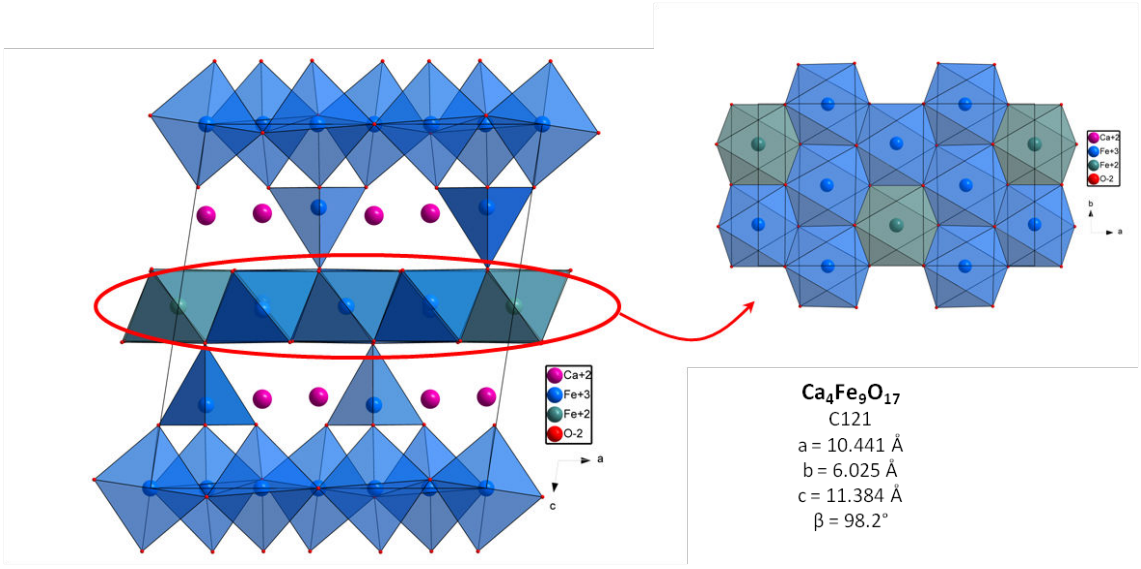


Figure I-8 : Représentation du modèle structurale de $Ca_4Fe_9O_{17}$ selon la direction [010] à la température ambiante et représentation de la couche d'octaèdres de fer selon la direction [001].

3. Les oxydes de la famille des ferrites hexagonales

La deuxième famille représentée en bleu dans le diagramme ternaire (figure I-2) ne peut pas être décrite sous la forme d'intercroissance de blocs FeO et $CaFe_2O_4$ comme la première famille. De fait, ces composés en couches possèdent une grande similitude structurale avec les structures des hexaferrites (structure hexagonale ou trigonale) avec comme particularité la coexistence de différents polyèdres de fer.

Depuis les années 1950, les études sur les hexaferrites n'ont cessé d'augmenter notamment pour leur application en tant qu'aimants permanents. Les composés les plus étudiés sont principalement ceux à base de baryum (Ba-Fe-O) et parfois ils peuvent être dopés avec du cobalt. Dans cette grande famille des hexaferrites, il existe différents types d'empilement qui peuvent se décrire en 6 variantes structurales :

- Ferrite de type M comme par exemple $BaFe_{12}O_{19}$
- Ferrite de type Z ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$)
- Ferrite de type Y ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$)
- Ferrite de type W ($BaMe_2Fe_{16}O_{27}$)
- Ferrite de type X ($Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$)
- Ferrite de type U ($Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$)

L'élément Me correspond à un ion bivalent comme le cobalt, le nickel ou le zinc, mais il existe d'autres variantes de composition d'hexaferrite contenant du strontium en lieu et place du baryum. Tous ces hexaferrites sont référencés en deux groupes d'espace et se différencient par leur périodicité d'empilement selon l'axe c. Les types M, W et Z ont pour groupe d'espace $P6_3/mmc$ quant aux types Y, X et U ont un groupe d'espace correspondant à R-3mh (tableau I-3)[65].

Tableau I-3 : Récapitulatif des différents hexaferrites au baryum dopés au cobalt[65].

Type Hexaferrite	Formule	Axe c (Å)	Groupe d'espace
Type M	$BaFe_{12}O_{19}$	23.18	$P6_3/mmc$
Type Z	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	52.30	$P6_3/mmc$
Type Y	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	43.56	R-3mh
Type W	$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$	32.84	$P6_3/mmc$
Type X	$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	84.11	R-3mh
Type U	$Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	38.16	R-3mh

L'ensemble de ces hexaferrites peut être décrit structuralement de la même façon à l'aide de trois blocs distincts (bloc S, R et T) (tableau I-4 et figure I-9).

- **Le bloc S** est constitué de 2 unités spinelles et a pour formule unitaire $Me_2Fe_4O_8$ (Me correspond à un ion métallique divalent). Il se compose donc de trois couches. La couche centrale de ce bloc S comporte des atomes métalliques en sites tétraédriques et octaédriques. Cette couche est entourée de deux couches entièrement constituées d'octaèdres.
- **Le bloc R** est constitué d'un atome de baryum et de deux types de polyèdres de fer : octaèdres et bipyramides à base triangulaire. Dans le cas de ces hexaferrites à base de baryum, ce bloc a pour formule unitaire $BaFe_6O_{11}$.
- **Le bloc T** est constitué de deux atomes de baryum et de trois couches de polyèdres de fer. La couche centrale possède que des octaèdres de fer et les deux autres couches comportent des octaèdres et des tétraèdres de fer. Ce bloc a donc pour formule unitaire $Ba_2Fe_8O_{14}$.

Tableau I-4 : Description des structures des différents hexaferrites à l'aide des blocs S, R et T. *= 180° de rotation du bloc autour de l'axe c[65].

Type d'hexaferrite	Formule	Blocs structuraux
Type M	$BaFe_{12}O_{19}$	SR
Type W	$BaCo_2Fe_{16}O_{27}$	SSR
Type X	$Ba_2Co_2Fe_{28}O_{46}$	SRS*S*R*
Type Y	$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$	ST
Type Z	$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	STSR
Type U	$Ba_4Co_2Fe_{36}O_{60}$	SRS*R*S*T

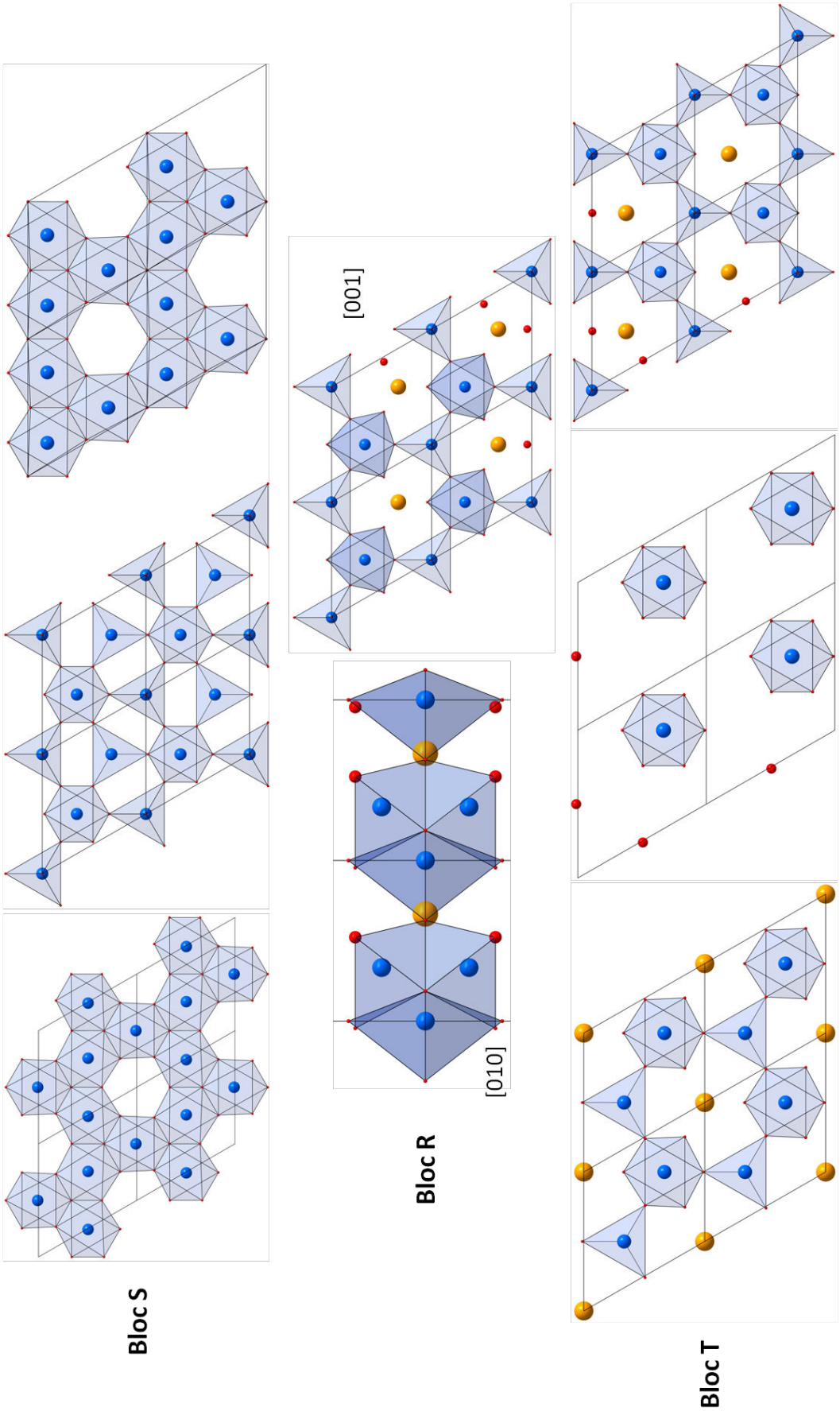


Figure I-9 : Description des différents blocs contenus dans les hexaferrites à base de baryum.

La figure I-10 représente le composé $Ba_3Fe_{26}O_{41}$ appartenant au type Z des hexaferrites et met en avant les trois types de blocs structuraux présentés ci-dessus. Tous ces polyèdres observés au sein de ces composés ainsi que leur agencement font la particularité de cette famille. En effet, les hexaferrites peuvent donc être structuralement décrits par une succession de blocs spinelles S plus ou moins grands et de blocs R ou T comprenant des octaèdres, des tétraèdres et des bipyramides à base triangulaire.

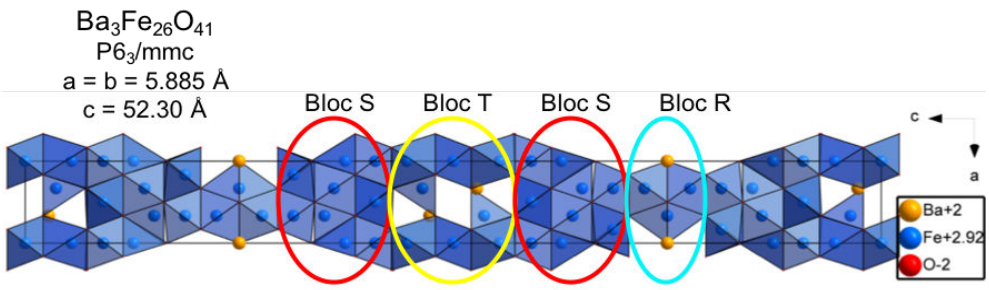


Figure I-10 : Représentation du modèle structural de $Ba_3Fe_{26}O_{41}$ (type Z) selon la dirention [010] à la température ambiante mettant en avant les différents blocs structuraux des hexaferrite (Bloc S, R et T).

Du point de vue des propriétés magnétiques, tous ces ferrites hexagonaux sont des matériaux ferrimagnétiques. Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique que possède un matériau où les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Ces propriétés magnétiques sont intrinsèquement liées à leurs structures cristallines et présentent une préférence avec un axe d'aimantation le long de l'axe d'empilement c. En effet, si nous appliquons un champ magnétique, les cristaux s'alignent sur l'axe c parallèlement au champ[65]. De plus, du côté de la conductivité électrique, les hexaferrites de cette famille sont des matériaux céramiques isolants. Leur résistivité est de l'ordre de $10^4\Omega$ à la température ambiante.

Les hexaferrites sont des matériaux qui possèdent de nombreuses applications. Ils sont principalement utilisés comme aimants permanents, mais ce sont également des matériaux pouvant servir de support pour des enregistrements magnétiques ou des stockages de données. Mais nous pouvons aussi les retrouver comme composants dans des dispositifs électriques[65].

Ce type de matériaux présente donc un fort potentiel pour des applications futures à travers des caractéristiques structurales ou physiques attrayantes, c'est pourquoi ce travail de thèse s'est orienté sur cette deuxième famille observée dans le système Ca-Fe-O et représentée en bleu sur le diagramme ternaire (figure I-2)

Les premières études référencées dans la littérature en lien avec ces composés de type hexaferrite dans le système Ca-Fe-O ont commencé en 1956 avec le composé $CaFe_4O_7$[66] mais surtout dans les années 60 avec le report de plusieurs composés $Ca_3Fe_{15}O_{25}$[67], $Ca_4Fe_{17}O_{29}$[68] ou encore $Ca_4Fe_{14}O_{25}$[69] avec des compositions très proches.

a. *$CaFe_4O_7$*

Le composé $CaFe_4O_7$ fut étudié plusieurs fois et initialement deux systèmes cristallins ont été proposés pour le décrire :

- Maille hexagonale avec les paramètres suivant a= 5,992 Å, c= 31,12 Å par H. Chessin et al.[70] en 1962.
- Maille rhomboédrique de groupe d'espace R-3c avec les paramètres suivant : a= 6,03 Å, c= 94,5 Å par N. Ichinose[71] en 1966.

Une étude dans les années 80 a permis de démontrer que la maille hexagonale présentée ci-dessus correspondrait au composé $Ca_3Fe_{15}O_{25}$ et non à $CaFe_4O_7$[13]. Une autre étude effectuée sur monocristal de $CaFe_4O_7$ menée en 1986 a donné lieu à une nouvelle maille monoclinique avec un groupe d'espace C2 et les paramètres de maille : a= 10,409 Å, b=6,005Å, c= 31,640 Å et β=96,30°[42].

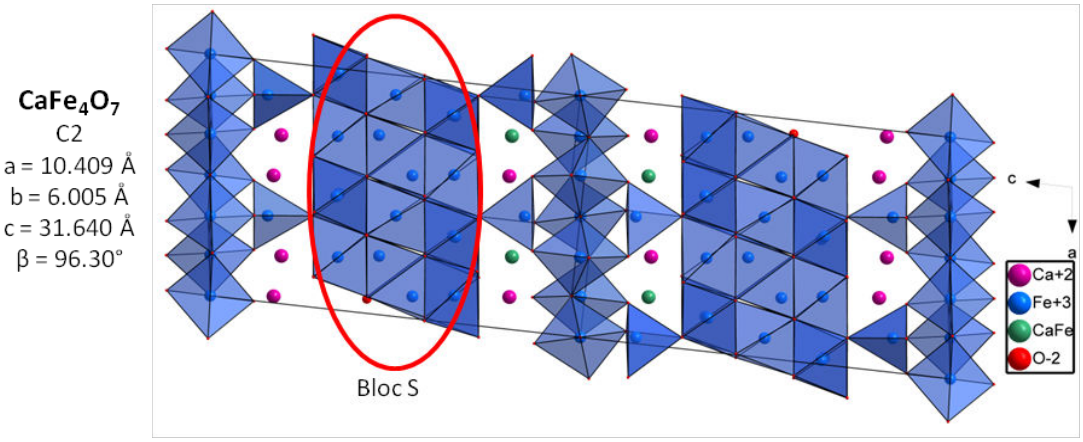


Figure I-11 : Représentation du modèle structural $CaFe_4O_7$ selon la direction [010] à la température ambiante.

Quel que soit la maille envisagée, le modèle structural de $CaFe_4O_7$ (figure I-11) présente des similitudes avec la famille des hexaferrites à base de baryum. En effet, ce composé possède un bloc de type spinelle comme celui observé dans les hexaferrites (bloc S). Pour rappel, ce bloc est constitué de trois couches : une couche de polyèdres mixtes (octaèdres et tétraèdres) qui est entourée de deux couches d'octaèdres. Puis il possède un second bloc composé de trois couches plus ou moins riches en calcium car selon les auteurs, il contient un site mixte Ca/Fe[42,43] représenté en vert sur la figure I-11. Ce bloc s'ordonne de la manière suivante : une couche de bipyramides à base triangulaire entourée de deux couches mixtes calcium-fer où les atomes de fer sont en coordinence tétraédrique et en coordinence octaédrique pour le site mixte Ca/Fe.

L'oxyde $CaFe_4O_7$ peut donc se décrire comme une succession de deux blocs structuraux bien différents : le premier nommé bloc de type spinelle comme dans les hexaferrites de composition ($Fe_{18}O_{24}$) et un second bloc de composition ($Ca_8Fe_{10}O_{26}$) ou ($Ca_{6.4}Fe_{11.6}O_{26}$) pour celui contenant des sites mixtes Ca/Fe (site composé à 40% de fer et 60% de calcium), constitué d'une couche de bipyramides à base triangulaire entourée de deux couches mixtes Ca-Fe plus ou moins riche en fer.

Au niveau des propriétés physiques, $CaFe_4O_7$ a fait l'objet d'une première étude magnétique qui a mis en avant un comportement antiferromagnétique pour lequel une faible aimantation est observée[43,71]. La température de Néel observée est aux alentours de 407K. Cependant une étude par spectroscopie Mössbauer indique que l'ordre magnétique n'est pas encore parfaitement défini à 296K, ni même à 96K[43].

b. $Ca_3Fe_{15}O_{25}$

Une étude réalisée en 1983 par AV. Arakcheeva et al. a permis de faire une description détaillée du composé $Ca_3Fe_{15}O_{25}$ sur monocristal. Cette étude a mis en avant que ce composé cristallise dans une maille hexagonale de groupe d'espace $P\bar{3}c1$ avec les paramètres de maille suivants : a= 5,986 Å et c= 31,388 Å[13]. D'un point de vue empilement, ce matériau en couche présente de forte similitude avec $CaFe_4O_7$ décrit précédemment.

Comme tous les composés présentés précédemment, $Ca_3Fe_{15}O_{25}$ peut se décrire structuralement par la succession de deux blocs. Un bloc de type spinelle, déjà observé dans les hexaferrites de baryum (bloc S) et $CaFe_4O_7$, constitué de trois couches de polyèdres de fer (une couche de tétraèdres et octaèdres entourée de deux couches d'octaèdres). Le deuxième bloc est similaire à celui observé dans $CaFe_4O_7$ et comprend trois couches : une couche de bipyramides à base triangulaire entourée de deux couches mixtes Ca-Fe où le fer est en coordinence tétraédrique et octaédrique (figure I-12).

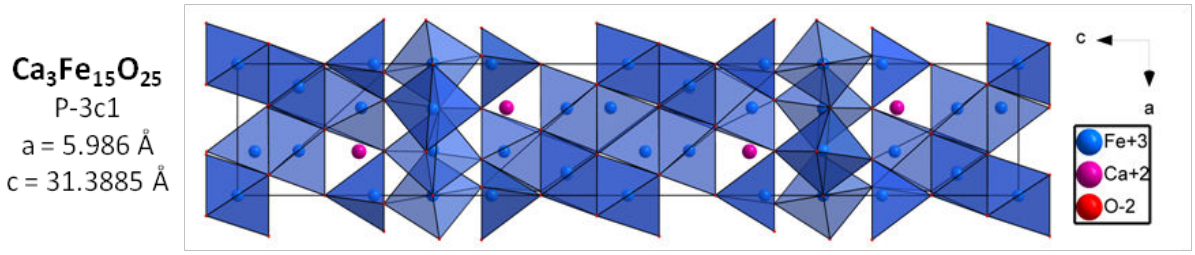


Figure I-12 : Représentation du modèle structural $Ca_3Fe_{15}O_{25}$ selon la direction [010] à la température ambiante.

L'étude structurale réalisée par AV. Arakcheeva et al. sur monocristal a permis de déterminer, suite à l'affinement des occupations des cations, la réelle composition cationique du matériau qui est : $Ca_{2.95}Fe_{14.85}O_{25}$

Seule une étude magnétique fut réalisée en 1988. Cette dernière a permis d'indiquer que le composé possède une température de Néel de 557K ainsi qu'un comportement antiferromagnétique[43].

Pour finir, d'autres études structurales ont été accomplies au cours des années 80 sur des matériaux avec des compositions très proches de $Ca_3Fe_{15}O_{25}$. Elles ont mis en avant deux autres formes de composé avec une charpente structurale similaire à celle présentée précédemment, mais avec une métrique et un groupe d'espace différent pour la maille élémentaire :

- $Ca_3Fe_{14.82}O_{25}$ cristallise dans une maille hexagonale de groupe d'espace P321 et de paramètres a= 5,985 Å et c= 15,748 Å[72]
- $Ca_{3.56}Fe_{14.81}O_{25}$ cristallise dans une maille hexagonale de groupe d'espace R32 et de paramètres a= 6,011 Å et c= 94,69 Å[73]

Seules des études structurales ont été réalisées sur ces composés et aucunes propriétés physiques n'ont été répertoriées.

Il semble donc apparaitre des zones d'ombre dans les caractéristiques de ces composés ($CaFe_4O_7$ et $Ca_3Fe_{15}O_{25}$) tant au niveau cristallochimique qu'au niveau des propriétés électroniques. Ces zones d'ombre peuvent résulter d'une certaine non-stœchiométrie autour de la composition. Ceci a donc poussé nos recherches sur cette seconde famille de composés, ressemblant structuralement aux hexaferrites, en s'appuyant principalement sur la microscopie électronique en transmission tant en diffraction qu'en imagerie résolue atomiquement. La finalité de ce travail est de pouvoir sonder les propriétés physiques de ces matériaux ainsi que leur évolution en fonction de la température.

Le challenge porte sur les variantes qui semblent exister quant à la symétrie et la composition réelle de ce type d'empilement. Si ces composés ont pu être étudiés par monocristal, quels sont les paramètres qui guident leur formation et quels sont les impacts sur les propriétés physiques ? Autant de questions qui ont nécessité un gros effort de synthèses tout au long de ce travail. Des substitutions cationiques comme dans les hexaferrites à base de baryum ont été réalisées. De même la non-stœchiométrie du réseau anionique a été sondée à la fois par synthèses directes mais aussi par des traitements post-synthèse sous atmosphère contrôlée.

Pour conclure sur cet avant-propos, de nombreux composés ont été répertoriés dans le système Ca-Fe-O. Cependant, en regardant le diagramme ternaire de ce système et l'étroitesse du domaine d'existence des phases, on peut s'apercevoir qu'il est très difficile d'obtenir le composé souhaité à l'état de poudre monophasée. De plus, seules des études

structurales principalement sur des monocristaux submicrométriques ont été réalisées et ont montré des structures originales et complexes comme celles se rapprochant de la famille des hexaferrites à base de baryum. Cependant, très peu de mesures pour identifier les propriétés physiques ont été effectuées. Les résultats présentés dans les chapitres suivants se sont axés sur les oxydes présentant des similitudes avec les hexaferrites pour en déterminer les propriétés physiques. Mais aussi de les étudier en température pour montrer l'existence ou non d'une relation structure-propriétés en fonction de la température. De plus, des substitutions cationiques ont été pratiquées sur les composés isolés ($Ca_{2+x}Fe_{16-x}O_{26-(x/2)}$). Les caractérisations structurales et les propriétés physiques sont présentées dans les chapitres qui suivent.

Chapitre II.

~

Détermination structurale des différents polymorphes

~

Au sein de ce chapitre, les effets de non-stœchiométrie sont abordés à travers des compositions $Ca_{3\pm x}Fe_{15\pm y}O_{25}$ référencées dans la littérature qui présentent de fortes analogies structurales avec les hexaferrites. Avec l'appui de la microscopie électronique en transmission, il s'avère que les échantillons poudres synthétisés sont systématiquement multiphasés, où coexistent plusieurs polymorphes et accessoirement des phases secondaires telles que Fe_2O_3, Fe_3O_4 ou $CaFe_2O_4$.

L'objectif de ce travail a donc été double : discriminer ces polymorphes afin de dégager les paramètres cristallographiques qui les différencient pour ensuite réussir à les isoler à l'état de poudre monophasique. La finalité de ce travail est d'étudier les propriétés physiques de ces différents polymorphes sur une large gamme de température et de proposer une corrélation structure/propriétés la plus fine possible. Cette partie sera développée dans le chapitre suivant.

Deux approches structurales complémentaires seront développées dans ce chapitre. Tout d'abord, une première analyse sera effectuée grâce à la microscopie électronique en transmission à l'aide de la précession des électrons en mode tomographie associée à l'imagerie haute résolution (HREM/HAADF). Puis, une seconde sera réalisée par diffraction des rayons X sur poudre pour valider les modèles structuraux déduits par microscopie électronique et qui ont servi de support pour optimiser les synthèses. Les résultats obtenus sur les différents polymorphes isolés avec ces deux techniques seront comparés. Mais avant tout, l'étape de « synthèse » est incontournable, de nombreuses préparations ainsi que des traitements thermiques ont été pratiqués en s'appuyant sur les observations préalables en microscopie électronique en transmission combinées avec les analyses chimiques EDS.

I. Synthèse des matériaux

Les résultats présentés dans ce chapitre portent sur des oxydes de fer à valence supposée mixte (comprise entre +2,9 et +3 pour l'élément Fe) dans le système Ca-Fe-O et plus particulièrement sur les composés présentant des similitudes structurales avec les hexaferrites. Pour cela, nous nous sommes basés sur les travaux précédemment effectués sur des cristaux submicrométriques par Arakcheeva et al.[13], Million et al.[42] ainsi que Gerardin et al.[43]. Nous avons tenté de synthétiser les compositions données dans leur publication à l'état de céramique poudre en utilisant comme précurseur : CaO (préparé par décomposition de $CaCo_3$ à 900°C), Fe_2O_3 et parfois un peu de Fe métallique afin de contrôler la stœchiométrie souhaitée en oxygène et forcer la formation de Fe^{3+}. Cette première série de synthèses a donc été réalisée sur la base de compositions nominales autour de $Ca_{3\pm x}Fe_{15\pm y}O_{25}$.

Pour cela, tous les échantillons ont été synthétisés par réaction chimique en voie solide. Tout d'abord, les précurseurs utilisés pour effectuer le matériau souhaité sont pesés avec une précision de $\pm 10^{-4}$ g près en quantité stœchiométrique. Ils sont ensuite broyés dans un mortier en agate jusqu'à obtenir un mélange homogène puis pressés sous forme de barreaux (≈10x2x2 mm^3) à l'aide d'une presse uniaxiale (pression≈ 3 tonnes/cm^2). Les barreaux sont introduits dans un doigt en alumine, lui-même placé dans un tube en quartz scellé sous un vide primaire (≈ 10^{-3} mbar). Pour finir, le tout est déposé dans un four tubulaire programmable afin de subir un traitement thermique approprié. En effet, le cycle thermique est bien spécifique pour chaque synthèse (montée et descente en température, la durée et la température du palier) et adapté selon la thermodynamique et la cinétique de la formation du matériau souhaité. Dans notre cas, le traitement thermique qui a donné satisfaction consiste en une montée en température à 1100°C en 6h, d'un palier de 24h à cette température, puis d'une descente à la température ambiante en 6h.

Ces échantillons ont directement été analysés par diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante afin de juger de leur pureté et de leur bonne cristallinité. Nos matériaux étant riche en fer, ces analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Panalytical X'pert Pro équipé d'une anticathode de Cobalt ($K\alpha_1$ = 1,7890 Å et $K\alpha_2$ = 1,7929 Å) afin de limiter la fluorescence de l'élément Fe et d'un détecteur rapide de type X'Celerator. Ce diffractomètre est dans la configuration Bragg-Brentano « θ-θ », c'est–à-dire que l'échantillon reste dans le plan horizontal et que la source de rayons X et le détecteur bougent symétriquement. Enfin, pour limiter les effets d'orientation préférentielle des cristallites, l'échantillon est préalablement broyé, tamisé sur le support et placé sur une platine tournante (spinner). Pour effectuer nos affinements structuraux, les échantillons sont analysés sur un temps d'acquisition longs de 4 heures sur un domaine angulaire allant de 5° à 110°.

À l'issue du traitement thermique, les composés polycristallins (poudres) qui ont été obtenus sont de couleur noire. Cependant, une étude rapide en diffraction des rayons X sur poudre a montré que nos échantillons bien que cristallisés étaient systématiquement multiphasiques (figure II-1). Les diagrammes de diffraction de rayons X sont très proches. Le logiciel de reconnaissance de phase Highscore, nous propose plusieurs structures avec des compositions similaires mais aussi des impuretés tels que Fe_2O_3, Fe_3O_4 ou encore $CaFe_2O_4$ pour identifier toutes les raies des diagrammes de diffraction X des différents matériaux synthétisés. Toutes les phases proposées appartiennent à la seconde famille présentée précédemment dans le chapitre I ayant des similitudes structurales avec les hexaferrites. Aucune approche à l'échelle nanoscopique (diffraction électronique, analyses chimiques EDS, imagerie haute résolution) n'ayant été rapportée, nous sommes donc partis sur une étude cristallochimique par microscopie électronique en transmission dans un premier temps afin d'étudier les différentes phases obtenues sur poudre.

Cette étude préliminaire a révélé des mailles hexagonales avec une périodicité d'empilement commune proche de 15,8 Å mais surtout une dispersion notable dans les rapports Fe/Ca mesurés par les analyses en spectroscopie EDS. Parallèlement, une approche Rietveld a été menée sur les différents échantillons obtenus sur la base des modèles obtenus par diffraction monocristal référencés dans la littérature.

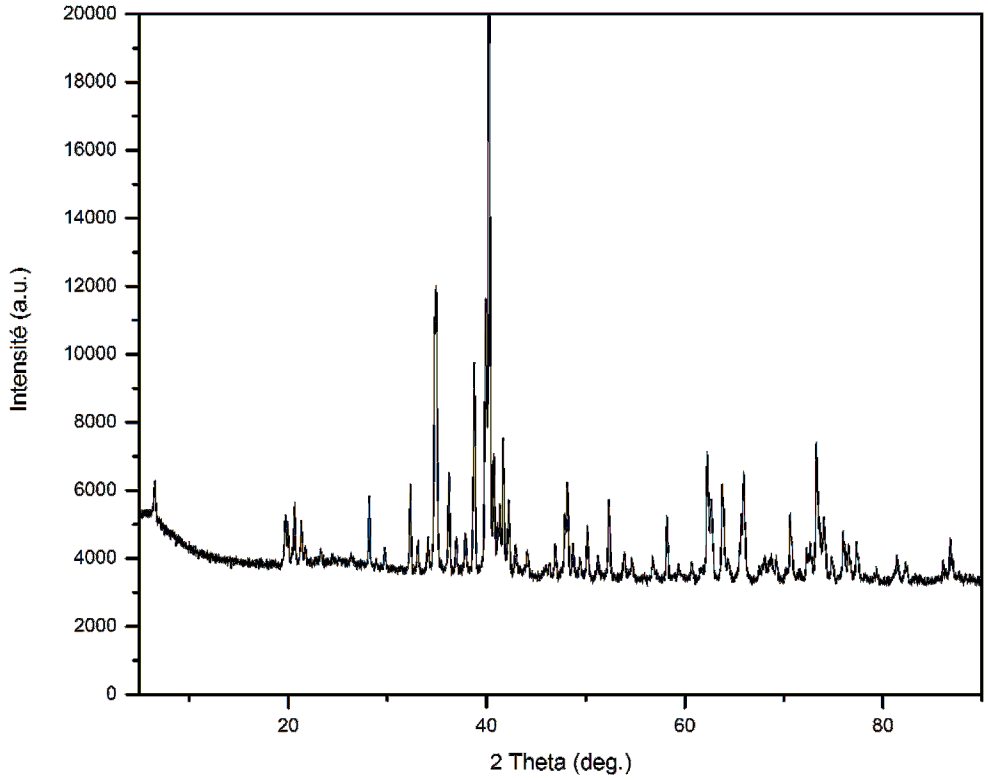


Figure II-1 : Exemple de diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d'un échantillon multiphasé à la température ambiante.

II. Processus d'affinement (diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre) : Méthode Rietveld

La méthode Rietveld[74] permet d'analyser les données expérimentales par diffraction des rayons X mais aussi des neutrons. Elle repose sur la comparaison entre un diagramme théorique calculé à partir d'un modèle structural et d'un diagramme expérimental. Le programme utilisé pour ces affinements est le programme JANA2006. Après avoir établi un modèle se rapprochant le plus possible de la structure réelle du matériau étudié, et après avoir pris en compte le fond continu, l'affinement se fait étape par étape dans le but de minimiser le diagramme différence. Différents paramètres sont ainsi ajustés : facteur d'échelle, décalage par rapport à l'origine, les paramètres de maille, le profil des raies (lors de nos affinements une fonction mathématique de type Pseudo-Voigt qui est un mélange

d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne), les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs de déplacement atomique des sites.

La pertinence de l'affinement est donnée par le diagramme de différence (données expérimentales-données théoriques) et les facteurs de reliabilité traduisant cette différence :

- 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.
- Les facteurs de structure observés :

  $$R_{obs} = \frac{\sum_K |F_{K,obs} - F_{K,calc}|}{\sum_K F_{K,obs}} \text{ et } wR_{obs} = \frac{\sum_K w_K |F_{K,obs} - F_{K,calc}|}{\sum_K w_K F_{K,obs}}$$

  Des facteurs spécifiques à la méthodes Rietveld rendent également compte de l'accord entre le profil observé et le profil calculé sur l'ensemble du diagramme (pic de Bragg et fond continu).
- Le facteur de profil $R_{exp} = \left[\frac{N-P+C}{\sum W_i Y_i^2}\right]^{1/2}$

  Avec N= le nombre de points du spectre sur le domaine affiné, P= le nombre de paramètres affinés et C= le nombre de contraintes entre les paramètres affinés ((N-P+C) = le nombre de degrés de liberté).
- 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.
- On définit également un critère statistique :

  $$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \text{ ou } \left(\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right]^2\right)$$

C'est le facteur de Bragg qui va nous permettre de valider le modèle structural (pour des valeurs <10%, le modèle sera considéré comme correct pour des données poudre). L'accord entre le facteur de profil pondéré R_{wp} et le facteur de profil observé R_{exp} est donné par la valeur de χ^2, celle-ci doit être la plus porche de l'unité.

Dans le cas présent, même en intégrant les phases secondaires détectées, les affinements Rietveld accomplis sur cette première série d'échantillons n'ont pas donné satisfaction avec des facteurs de reliabilité qui restent élevés et des distances métal-oxygène inadaptées. La suite de ce travail s'est donc naturellement orientée sur des études à l'échelle nanoscopique afin de cerner les paramètres cristallochimiques qui conduisent à la formation de ce type d'hexaferrite.

III. Étude structurale à l'échelle microscopique grâce à la microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique complémentaire à la diffraction des rayons X ou à la diffraction des neutrons pour explorer la matière. Dans un MET, il existe de nombreux phénomènes d'interactions électrons/matière (figure II-2) faisant ainsi un outil incontournable dans l'analyse chimique et structurale de la matière à l'échelle microscopique voire nanométrique. De plus, dans notre cas, cette technique va nous permettre d'étudier avec précision les phases souhaitées car l'analyse de nombreuses cristallites de notre préparation pourront être étudiées et ainsi de mieux comprendre et d'isoler séparément les phases voulues. Le MET fourni de nombreuses informations grâce au couplage de trois fonctions : la diffraction électronique, l'imagerie (HREM = High Resolution Electon Microscopy, HAADF = High Angle Annular Dark Field, …) et la spectroscopie (EDS = Energy Dispersive Spectroscopy, EELS = Electron Energy Loss Spectroscopy, …)[75].

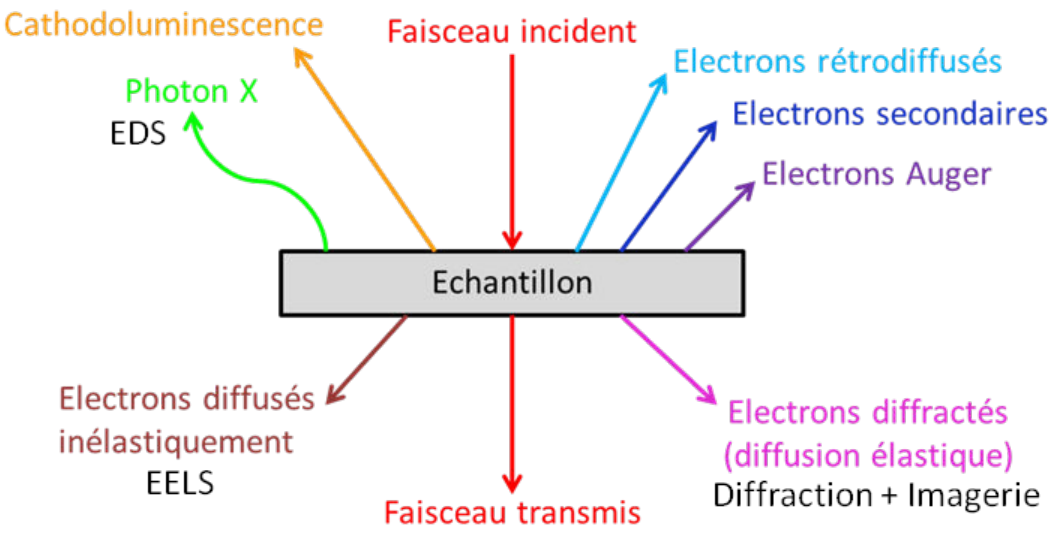


Figure II-2 : Principaux phénomènes de l'interaction électrons / matière.

En microscopie électronique en transmission, seuls les rayonnements qui ont traversé l'échantillon nous intéressent. Pour cela, les échantillons étudiés doivent être suffisamment fins pour permettre aux électrons de le traverser (d'épaisseur inférieur à 100 nm). Les électrons diffusés élastiquement vont permettre de réaliser la diffraction ainsi que l'imagerie. Ceux qui sont diffusés inélastiquement servent pour la spectroscopie EELS. Les photons X sont les seuls rayonnements qui ne traversent pas l'échantillon et qui sont utilisés pour la spectroscopie EDS.

Au cours de ce travail, ce sont les électrons diffusés élastiquement et qui sont transmis avec une déviation angulaire que nous avons particulièrement exploité pour la résolution structurale en combinant la diffraction par précession électronique en mode tomographie et l'imagerie. Mais aussi, les approches spectroscopiques de type EDS et EELS pour mieux déterminer la composition des phases étudiées.

Pour cela, tous les échantillons étudiés au microscope sont broyés dans un mortier en agate dans une solution de n-butanol. Une goutte de la solution contenant des microcristallites en suspension est prélevée puis déposée sur une grille, en cuivre ou en nickel, recouverte d'une membrane en carbone poreuse. Cette dernière est ensuite déposée sur un porte objet qui sera introduit dans la colonne du microscope.

1. Pourquoi utiliser la précession électronique en mode tomographie?

La diffraction électronique permet de réaliser une analyse structurale locale du matériau, c'est-à-dire cristallite par cristallite. En effet, elle donne de nombreuses informations sur la structure cristallographique mais aussi sur les différentes particularités (plan de macle, défauts dans l'empilement, zone amorphe) que peuvent présenter l'échantillon. Il est donc important de travailler avec des échantillons suffisamment fins pour permettre aux électrons de les traverser (<100nm).

Lors des études de diffraction électronique, seules les familles de plans atomiques {hkl} satisfaisant la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, vont diffracter. Cette technique va donc nous permettre d'obtenir une vue non déformée du réseau réciproque. L'obtention de plusieurs diagrammes de diffraction orientés avec des axes zones bien définis va permettre d'accéder à la structure du matériau en déterminant les paramètres cristallins et le groupe d'espace à partir des conditions d'existence observées.

Il faut garder à l'esprit que nous ne travaillons pas avec des cristaux parfaits et que les cristallites observées ne sont pas toutes identiques et peuvent présentées des imperfections (épaisseur différente, fautes d'empilement, inhomogénéité chimique…). Ces dernières peuvent se traduire par l'existence de diffusion diffuse dans l'espace réciproque et induire un étalement de l'intensité des tâches de diffraction qui ne deviennent plus ponctuelles. De plus, en diffraction électronique, en raison de la longueur d'onde du rayonnement électronique (longueur d'onde d'environ 0,0251Å pour une tension d'accélération de 200kV), la sphère d'Ewald est quasiment plane à l'échelle du réseau réciproque, ce qui entraine davantage de réflexions en condition de diffraction mais avec des intensités parfois faussées.

Ainsi, si le faisceau incident satisfait la condition de Bragg pour une famille de plan {hkl} avec un angle θ, le faisceau est alors diffracté avec le même angle θ par ces plans. Cependant, ce faisceau diffracté peut lui aussi satisfaire une nouvelle fois la condition de Bragg et être diffracté de nouveau. Ce processus peut avoir lieu une ou plusieurs fois en fonction de l'épaisseur de la cristallite étudiée (figure II-3). Ce phénomène de multiple diffraction altère les informations des clichés de diffraction avec l'apparition de nouvelles taches de diffraction qui sont normalement interdites par la symétrie du cristal ou encore la distribution uniforme des intensités des taches, car chaque réflexion est associée, non plus à un seul, mais à plusieurs événements de diffraction.

D'autres facteurs peuvent modifier l'intensité des taches observée car elle est très sensible à l'orientation mais aussi à l'épaisseur de la cristallite. En effet, une faible désorientation de la cristallite peut être à l'origine de variation importante d'intensité tout comme l'épaisseur de la zone étudiée qui varie selon le tilt de la cristallite par rapport au faisceau incident.

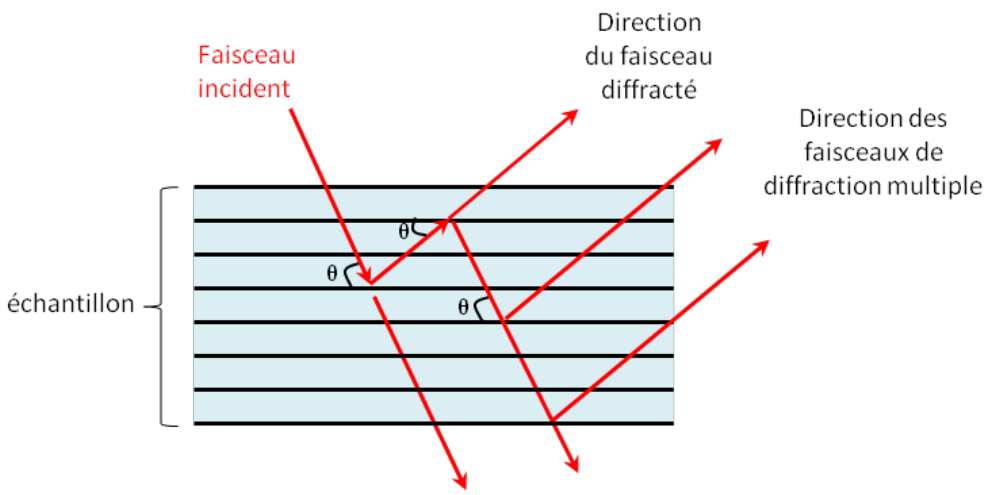


Figure II-3 : Illustration de diffraction multiple dans le cas d'une famille de plan {hkl} satisfaisant la loi de Bragg.

En diffraction électronique, l'information la plus importante pour la résolution structurale est l'intensité des réflexions. Or l'orientation, l'épaisseur de la cristallite ou encore la diffraction multiple affectent l'intensité de ces taches de diffraction. C'est pour cela que depuis de nombreuses années, différentes techniques ont été utilisées afin de limiter dans la mesure du possible les effets dynamiques et d'aboutir à des conditions cinématiques de façon à réaliser une analyse non plus seulement qualitative mais aussi quantitative des données de diffraction.

C'est pourquoi tout au long de ce travail de thèse, nous nous sommes employés à travailler en combinant deux approches : la technique de la diffraction par précession des électrons (PED) et une acquisition en mode tomographique (EDT) sur une cristallite non

orientée. Ces deux techniques combinées, qui consistent à acquérir de nombreux plans de diffraction (environ une centaine) avec un angle de tilt donné et sur une large plage angulaire (typiquement ± 50°), nous ont permis de reconstruire de façon la plus complète possible l'espace réciproque en trois dimensions et d'analyser les intensités des réflexions avec précision et ainsi pouvoir réaliser des résolutions structurales à l'échelle des cristallites analysées.

2. Précession des électrons en mode tomographie (PEDT)

a. *La précession des électrons (PED)*

Cette technique a été mise au point par R. Vincent et P. Midgley en 1994[76]. La PED permet une analyse quantitative des données de diffraction électronique. Son principe est relativement simple, elle utilise les déflectrices du microscope pour incliner et faire tourner le faisceau d'électrons autour de l'axe optique. Ce mouvement de rotation du faisceau incident forme un cône de demi-angle ϕ appelé angle de précession (souvent choisi entre 1° et 3°) (figure II-4).

La précession des électrons présente de nombreux avantages :

- Diminuer les effets dynamiques : la présence des réflexions normalement interdites par la symétrie du cristal est diminuée et permet ainsi une plus grande précision dans la détermination des éléments de symétrie.
- Intégration du profil d'intensité des réflexions : les réflexions ne sont pas coupées par la sphère d'Ewald pendant l'acquisition mais balayées sur toute une zone de l'espace réciproque. Du coup, l'intensité donnée pour une réflexion se rapproche ainsi de l'intensité réelle.
- 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 certains cas, les informations contenues dans la FOLZ sont importantes pour la détermination des éléments de symétrie (miroir avec glissement, centrage, …). Cependant, si l'angle de précession est trop élevé, il peut y avoir superposition des zones de Laue d'ordre 0 et d'ordre 1 (ZOLZ et FOLZ) et donc superposition de taches de diffraction, ce qui pourrait fausser l'intégration des intensités.
- Augmentation de la résolution : plus l'angle de précession est petit, plus le nombre de réflexions à grand angle augmente. Par exemple, si l'angle de précession est de 3°, les réflexions les plus éloignées du faisceau transmis sont à une distance de 0,25Å. Il

suffit de diminuer l'angle de précession pour augmenter le nombre de réflexions à grand angle.

Les acquisitions avec la précession des électrons sont possibles grâce au module de précession Digistar développé par la société Nanomégas.

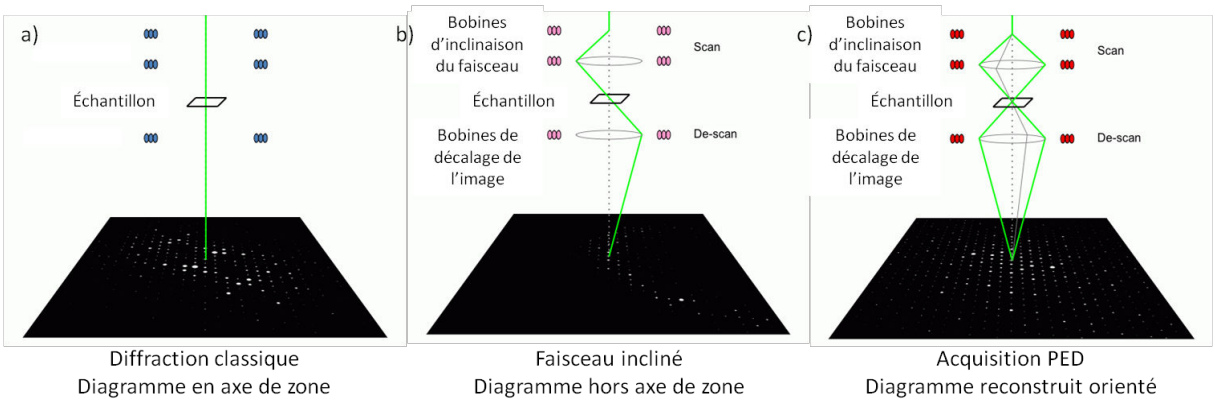


Figure II-4 : a) Diagramme de diffraction en axe de zone enregistré sans précession avec un faisceau parallèle à l'axe optique du microscope. b) Cliché hors axe de zone correspondant lorsque le faisceau est incliné d'un angle ϕ. c) Diagramme quasi cinématique reconstruit avec une acquisition PED. [Schéma de C.S. Own PhD thesis, Northwestern University, 2005].

b. *L'acquisition en mode tomographie (EDT)*

Ce mode d'acquisition s'apparente au principe du cristal tournant utilisé en diffraction des rayons X sur monocristal. Elle permet d'obtenir un grand nombre de clichés de diffraction électronique d'une cristallite non orientée sur la plus grande gamme angulaire possible. L'inclinaison de la cristallite est effectuée par la rotation du goniomètre (tilt x du microscope) avec un pas constant (Δx) et après chaque nouvelle rotation, il est important de corriger la dérive de la cristallite. Un jeu de données en moyenne comporte une centaine de clichés de diffraction (pour une rotation allant de -50° à +50° par pas de 1°). Le temps d'acquisition est assez variable en fonction du degré d'automatisation de la procédure. Au laboratoire, seul le déplacement du goniomètre (tilt x) est automatisé, il faut donc corriger manuellement la dérive de la cristallite. Une acquisition d'une centaine de clichés de diffraction prend environ entre 45min à 1h pour nos échantillons poudre.

L'EDT fut développée par U. Kolb[77,78] en 2007 et offre deux avantages pour la résolution structurale:

- Diminuer les effets dynamiques en collectant des clichés de diffraction non orientés.
- Acquérir un grand nombre de clichés sur un large domaine angulaire pour améliorer la complétude du jeu de données et ainsi pouvoir reconstruire une bonne partie du réseau réciproque en 3 dimensions.

c. *Traitement des données de PEDT*

Pour traiter les jeux de données obtenus grâce à la PEDT, nous utilisons le programme PETS développé par l'équipe de L. Palatinus[79]. Dans un premier temps, ce programme associé au logiciel Image J va compiler le jeu de données acquis en identifiant les réflexions sur l'ensemble des clichés de diffraction qui sont comprises dans une limite de résolution fixée et dont l'intensité est supérieure à un seuil de détection $I/\sigma(I)$. Ensuite, le programme PETS reconstruit le réseau réciproque en 3 dimensions en créant 2 fichiers (« *.xyz » : correspond au réseau réciproque reconstruit à partir des réflexions observées, il présente donc des parties non enregistrées du réseau réciproque (cône manquant) et « *.clust » : correspond au réseau réciproque en entier, les zones sans information du cône manquant ont été complétées par addition vectorielle). Ces fichiers permettent de le visualiser dans le logiciel JANA2006[80]. La visualisation de ce réseau réciproque en 3D permet de déterminer les paramètres de maille (a, b, c, α, β et γ) et de les affiner. Cependant, il se peut que les paramètres de maille obtenus soient imprécis, notamment les valeurs des angles (un écart d'environ 1° est courant sur nos microscopes). Ces déformations des paramètres peuvent venir de la caméra, des aberrations du système optique du microscope ou encore une erreur sur l'angle de rotation du goniomètre.

Les réflexions dans chaque cliché de diffraction sont intégrées par le logiciel PETS à partir des paramètres de maille définis précédemment. Cette intégration permet de générer les sections du réseau réciproque et de donner des informations nécessaires pour la détermination du groupe d'espace de la cristallite observée.

L'utilisation de la PEDT aide à réduire les effets dynamiques mais ne les élimine pas totalement surtout pour les faibles angles de précession (<1°). Dans la suite de ce manuscrit, les données expérimentales qui sont présentées ont été acquises avec un angle de précession de 1,2°. Nous supposerons pour la suite du traitement que les intensités mesurées sont proportionnelles aux carrés des modules des facteurs de structure ($I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$). La transformée de Fourier inverse du facteur de structure permet d'accéder à une carte du potentiel électrostatique en 3 dimensions dans l'espace direct, et ainsi à une première solution structurale qui découle de l'interprétation de cette dernière en terme de positions atomiques par le programme SUPERFILP[81] (utilisant l'algorithme de « charge flipping »[82,83]). Un fois le modèle structural déterminé, son affinement est basé sur la méthode des moindres carrés.

Même si la PEDT diminue les effets dynamiques, les affinements donnent des facteurs d'accord plus élevés par rapport à la diffraction des rayons X et des neutrons, 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, une étude de L. Palatinus et al.[84] a montré qu'il était possible de prendre en compte les effets dynamiques dans un calcul des intensités diffractées (formalisme des ondes de

Bloch[85]) et l'ont appliqué à la PEDT. Un processus d'optimisation a été effectué en prenant en compte l'épaisseur du cristal ou encore l'orientation de chaque cliché. Suite à cela, l'affinement dynamique avec ces conditions permet d'obtenir des résultats plus satisfaisants, avec une reliabilité des modèles proches de ceux déterminés en diffraction des rayons X ou des neutrons (facteur d'accord compris entre 10-15%).

3. Résolution structurale des différents polymorphes par PEDT

Les résultats obtenus à l'aide des analyses des données de diffraction acquises par précession des électrons en mode tomographique seront présentés dans cette partie et seront discutés à la suite de ce chapitre dans la partie V.

Dans un premier temps, des analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ont été réalisées sur un grand nombre de cristallites afin de juger de l'homogénéité et de mettre en avant la coexistence de plusieurs phases contenues dans notre échantillon en comparant les rapports Fe/Ca.

Cette technique d'analyse est basée sur le rayonnement des photons X émis lors de l'interaction électrons/matière (figure II-2). L'échantillon est bombardé par le faisceau d'électrons et en se désexcitant, le matériau va émettre des photons X. Ces derniers présentent des énergies caractéristiques qui permettent d'identifier les éléments contenus dans le matériau et de les quantifier.

Ainsi, par microanalyse de ces photons X, on peut discriminer les compositions cationiques des phases présentent dans notre échantillon. Cependant, cette technique peut être entachée d'erreurs comme par exemple : les variations d'épaisseur de la cristallite analysée ou la présence de défauts plus ou moins étendus au sein de la cristallite. De plus, seuls les éléments ayant un numéro atomique supérieur à 11 peuvent être correctement quantifiés. Il est donc nécessaire de combiner cette approche analytique avec des observations conjointes en mode diffraction ou en mode imagerie.

De ce fait, dans le cas de cette partie de travail de thèse, les analyses EDS seules n'ont pas réellement permis d'identifier toutes les compositions moyennes des différentes phases pouvant exister dans le système Ca-Fe-O. En effet, les rapports Fe/Ca obtenus oscillent entre 4 et 8 pour les analyses réalisées et ne permettent pas de discriminer ces phases même en prenant en compte l'incertitude inhérente à ce type d'approche statistique. Seules les analyses fines et complémentaires en mode diffraction par PEDT vont permettre de les différencier.

Toutes les acquisitions PEDT ont été collectées à température ambiante avec une procédure semi-automatique sur un microscope JEOL 2010 opérant sous 200kV avec une

cathode LaB_6 et équipé du module d'acquisition DIGISTAR de la marque Nanomégas. Les clichés de diffraction ont été acquis à l'aide d'une caméra CCD Gatan ORIUS 200D. L'angle de précession a été fixé à 1,2° pour l'ensemble des collectes PEDT réalisées.

a. *Recherche du modèle structural à partir de données de PEDT*

À partir des différentes données PEDT récoltées sur différentes cristallites, deux réseaux réciproques différents ont pu être identifiés et ont été reconstruits en 3 dimensions à l'aide des logiciels PETS et JANA2006 (*.clust). Ces deux réseaux réciproques ont été indexés en utilisant un réseau « pseudo-hexagonal » avec dans angles α et β proche de 90° et δ proche de 120°.

Ces structures possèdent un plan de base commun, la différenciation se fait selon l'axe c* tout en conservant une périodicité primitive commune d'environ 15,8 Å. Les paramètres de maille moyens obtenus sont les suivants et sont représentés dans la figure II-5 :

- Polymorphe 1: a ≈ b ≈ 6 Å / c ≈ 15,8 Å
- Polymorphe 2: a ≈ b ≈ 6 Å / c ≈ 31,5 Å

Il coexiste donc deux structures différentes au sein de l'échantillon observé. Ces deux mailles moyennes permettent d'indexer toutes les réflexions de chaque réseau réciproque construis en 3 dimensions.

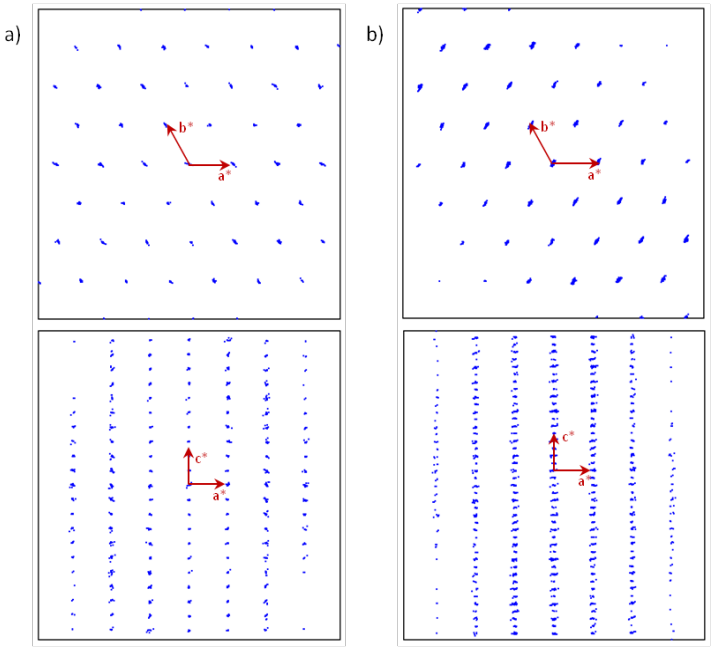


Figure II-5 : Projection des plans (hk0)* et (h0l)* du réseau réciproque reconstruit en 3 dimensions à partir des réflexions collectées à l'aide du logiciel JANA2006 (fichier *.clust). a) Projection du polymorphe 1. b) Projection du polymorphe 2.

L'étape suivante est de déterminer la symétrie de nos deux polymorphes. Elle est basée sur l'analyse des sections (0kl*/h0l*/hk0*) du réseau réciproque reconstruites à l'aide du programme PETS et visualisées avec le logiciel Image J.

En examinant les différentes sections représentées sur la figure II-6 pour le polymorphe 1 et la figure II-7 pour le polymorphe 2, il apparaît des taches supplémentaires sur les plans (1kl*) et (h1l*) du polymorphe 2. Ainsi, si aucune condition d'existence n'apparaît pour les sections du polymorphe 1 en lien avec un groupe d'espace P3 ou P321, il en va autrement pour le polymorphe 2. Les réflexions supplémentaires observées pour ce dernier, nous permettent de mettre en avant le doublement du paramètre c associé à une condition d'existence sur les sections (0kl*) et (h0l*) : l= 2n. Cette condition montre l'existence d'un miroir avec glissement c perpendiculaire au plan de base au sein de la structure du polymorphe 2. Ce doublement et la présence du plan de glissement c mènent à plusieurs groupes d'espace compatibles (P3c1, $P\bar{3}c1$, $P6_3cm$, $P\bar{6}c2$, P6/3mmc) et devront être pris en compte pour l'étape de la résolution structurale.

L'étape de résolution structurale a été effectuée en se basant sur l'analyse des données de PEDT (réseau réciproque en 3D) et des différentes sections. Elle est réalisée en suivant la procédure avec le logiciel SUPERFLIP (JANA2006). Pour cela, une bonne complétude du jeu de données est primordiale (≈ 85% minimum) pour localiser les cations mais surtout les oxygènes présents dans la structure.

A l'aide du logiciel JANA2006 et des reconstructions des différentes mailles pour les deux polymorphes, des tests de symétrie ont été entrepris afin de déterminer le groupe d'espace approprié. Les meilleurs résultats obtenus sont le groupe d'espace P321 pour le polymorphe 1 et $P\bar{3}c1$ pour le polymorphe 2. Après détermination du groupe d'espace, il a fallu établir une composition initiale ainsi qu'un nombre d'unité par maille qui soit en accord avec la densité expérimentale de chaque matériau pour faire tourner le logiciel SUPERFLIP. Des mesures de densité par pycnométrie à gaz (ici de l'hélium) ont été réalisées sur l'échantillon. Cette analyse permet de déterminer le volume d'un échantillon solide de masse connue et ainsi d'accéder à sa masse volumique par la formule : $\rho = \frac{Z*M}{Na*V}$ (avec Z le nombre de motif par maille, N_a la constante d'Avogadro, V le volume de la maille et M la masse molaire de l'échantillon). Pour cela, un gaz est injecté à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis de détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression de ce gaz dans l'enceinte. Les mesures expérimentales nous ont amené à une valeur de masse volumique autour de 4,76 g/cm^3 avec une incertitude de ±0,2 g/cm^3. Pour cette détermination de structure à l'aide du logiciel SUPERFLIP, nous sommes donc partis des compositions suivantes : $Ca_2Fe_{15}O_{25}$ avec Z= 1 (valeur calculée : 4,72 g/cm^3) pour la maille avec le paramètre d'empilement à ≈15,8 Å et $Ca_3Fe_{15}O_{25}$ avec Z= 2 (valeur calculée : 4,77 g/cm^3) pour le second empilement.

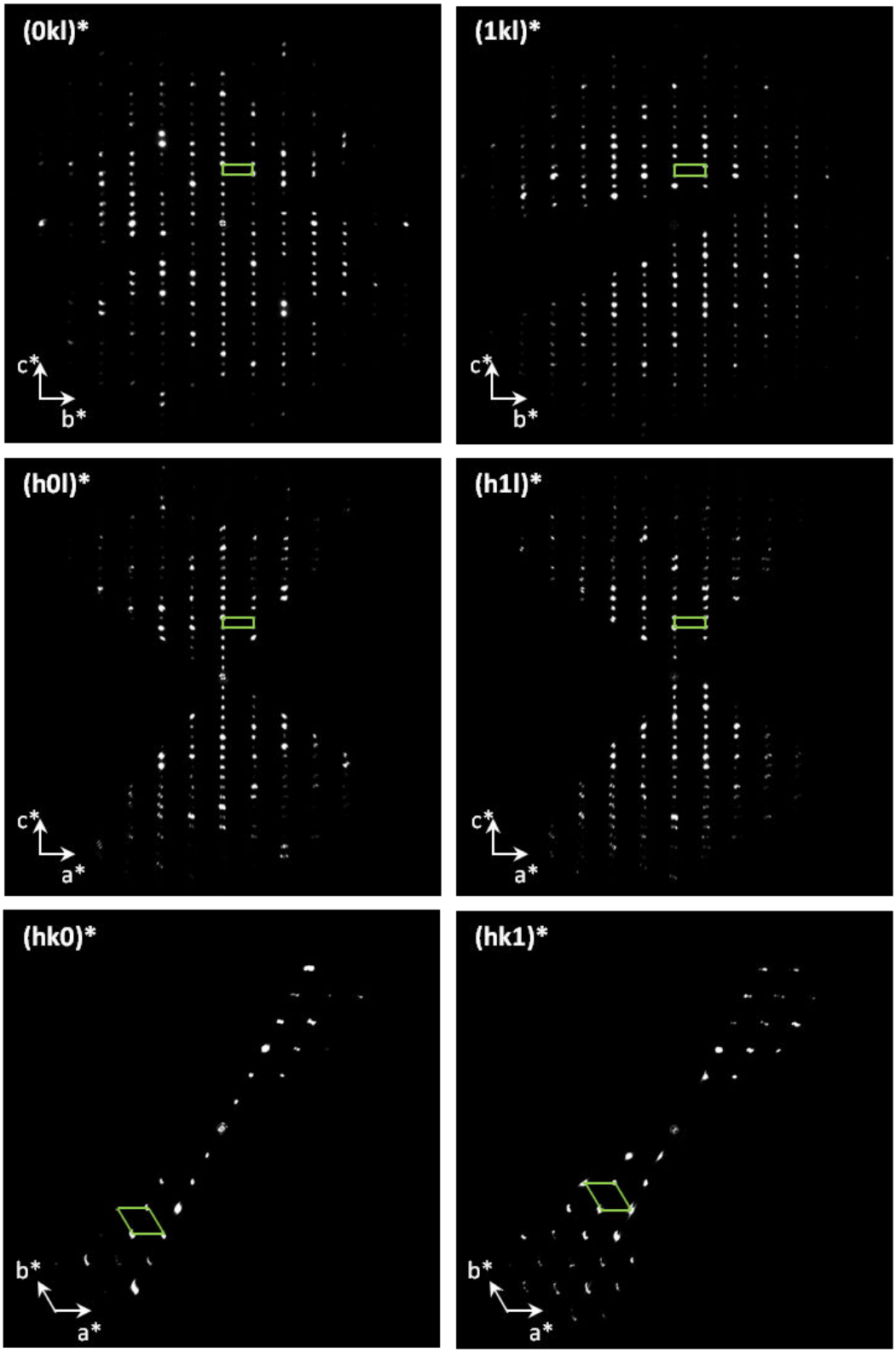


Figure II-6 : Sections du réseau réciproque obtenues pour le polymorphe 1 à partir des données de PEDT. La maille est indiquée en verte.

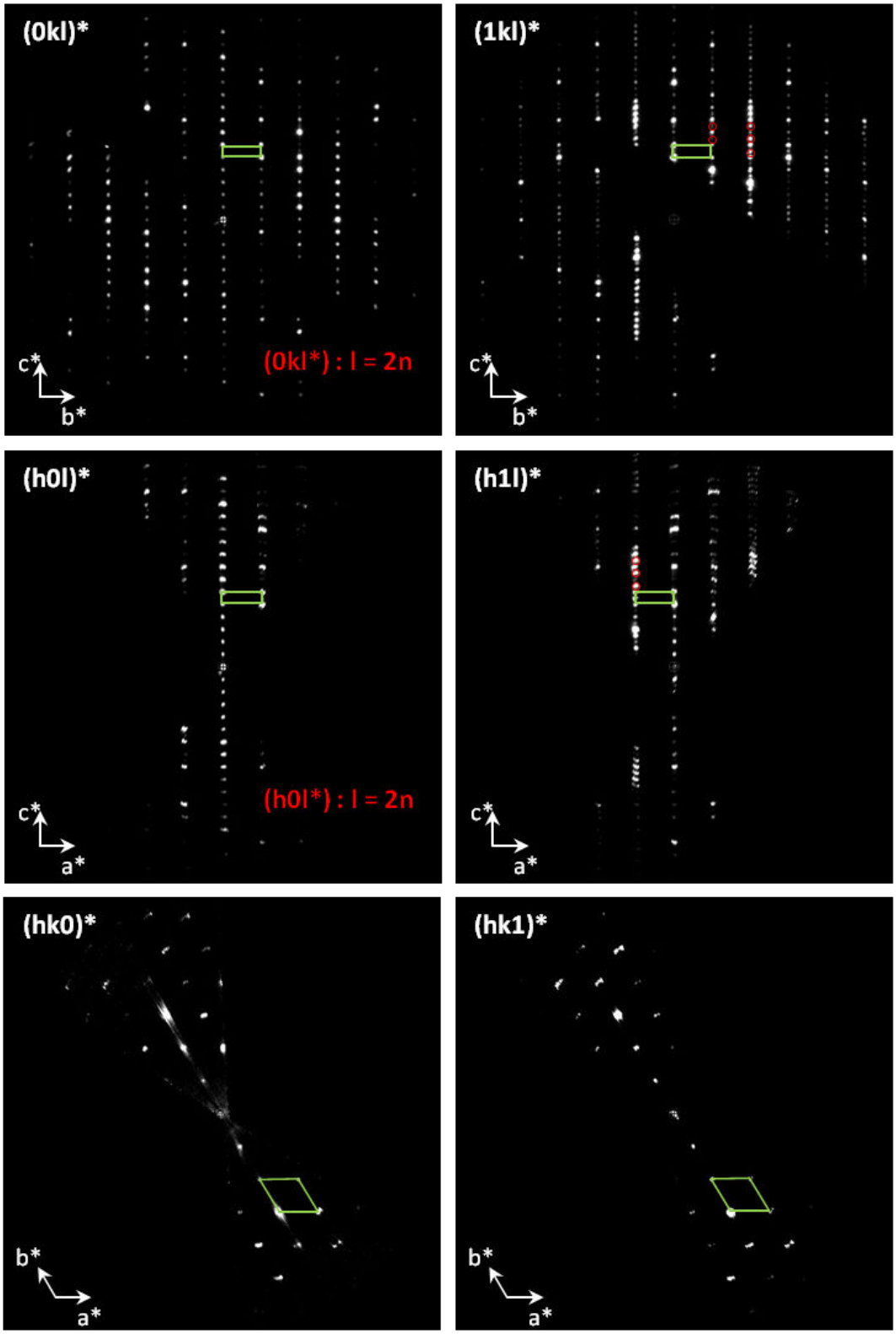


Figure II-7 : Sections du réseau réciproque obtenues pour le polymorphe 2 à partir des données de PEDT. La maille est indiquée en verte et les réflexions supplémentaires sont entourées en rouge.

Ces données ont ainsi permis d'obtenir des cartes de potentiel électrostatique en 3 dimensions pour les deux polymorphes présentées dans la figure II-8. Ces cartes de potentiel électrostatique permettent de localiser les positions atomiques y compris celles des oxygènes et ainsi de proposer une solution structurale initiale pour chaque polymorphe.

Après avoir déterminé chaque potentiel électrostatique à une position atomique (c'est-à-dire attribuer chaque position à un élément chimique en fonction de sa densité) et regardé s'il ne restait pas de résidu en réalisant une transformée de Fourier différence, une analyse structurale par affinement cinématique a été effectuée et a permis d'obtenir les paramètres cristallochimiques suivants :

- Polymorphe 1 : Composition : $Ca_2Fe_{16}O_{25}$ / Maille hexagonale avec les paramètres de maille : a = 5,854 Å et c = 15,777 Å / Groupe d'espace : P321 (Z=1)
- Polymorphe 2 : Composition : $Ca_2Fe_{16}O_{25}$ / Maille hexagonale avec les paramètres de maille : a = 5,914 Å et c = 31,413 Å / Groupe d'espace : $P\bar{3}c1$ (Z=2)

Ces deux modèles structuraux obtenus et présentés en figure II-8 sont très proches et surtout convergent vers une même composition chimique $Ca_2Fe_{16}O_{25}$ qui est sensiblement plus pauvre en calcium et plus riche en fer que les compositions nominales envisagées lors des synthèses.

Afin de valider cette ébauche de résolution structurale, une approche d'affinement dynamique est alors réalisée sur ces données de PEDT.

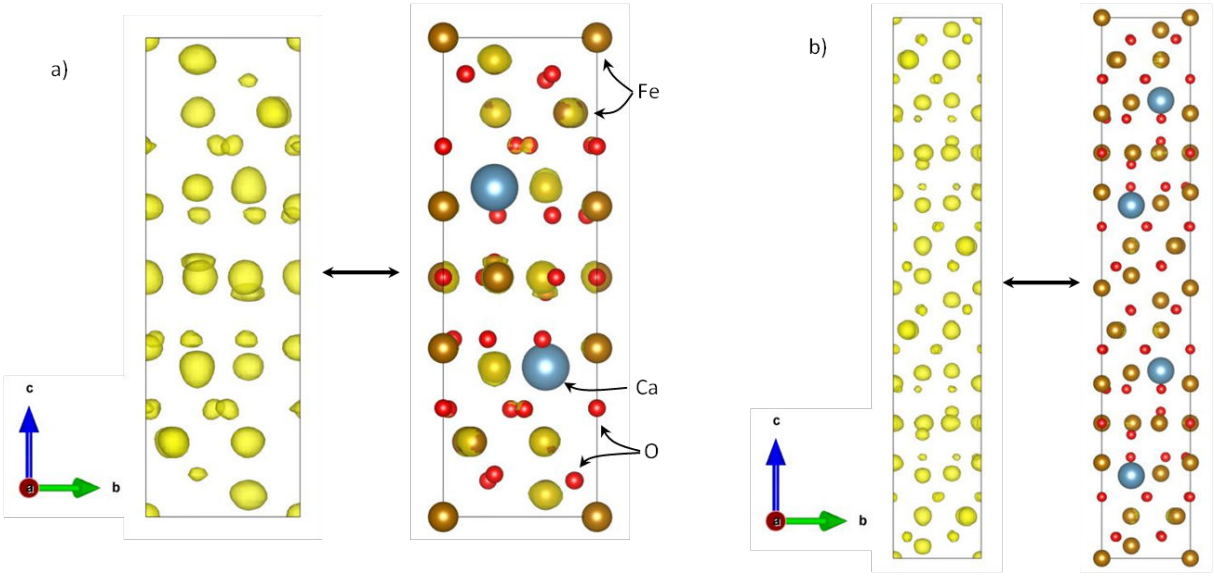


Figure II-8 : Projection (100) de la carte de potentiel électrostatique issue des données de PEDT ainsi que le modèle structural superposé à la carte de potentiel. a) Projection du polymorphe 1. b) Projection du polymorphe 2. ***La carte de potentiel et la structure ont été représentées avec le logiciel VESTA.***

b. *Affinement dynamique des modèles structuraux obtenus par PEDT*

De récentes études réalisées par L. Palatinus et al. ont montré qu'il était possible de prendre en compte les effets dynamiques dans le calcul des intensités diffractées à partir des données de PEDT[86,87] et ont été ajoutés dans le logiciel JANA2006.

L'affinement dynamique se déroule en plusieurs étapes. La première va être de calculer les intensités diffractées théoriques qui seront comparées aux intensités observées puis d'intégrer au mieux ces dernières. En effet, pour chaque cliché de diffraction, une liste de réflexions (hkl, I, σ(I)) va être créée et le fichier final contient les n listes correspondant aux n clichés. Une même réflexion peut donc être répertoriée plusieurs fois si elle apparait sur plusieurs clichés. Dans ce cas, la procédure d'affinement se fera cliché par cliché, et des facteurs d'accord seront associés à chaque diagramme La seconde étape consistera à déterminer une épaisseur moyenne de la cristallite observée. Lors d'une acquisition PEDT, l'épaisseur de la cristallite varie avec l'angle de tilt du porte objet et doit donc être affinée pour chaque cliché de diffraction à l'aide de l'utilitaire *Dyngo* intégré dans le logiciel JANA2006. La troisième et dernière étape repose sur l'optimisation de l'orientation des clichés de diffraction du jeu de données. L'orientation d'un cliché est traduite par le réseau choisi et la matrice d'orientation de la cristallite observée. Cependant, de nombreux effets peuvent provoquer une différence entre l'orientation calculée et celle réelle. Ceci peut être dû par un manque de précision de la position du goniomètre ou aux légers déplacements (tilt) de la cristallite lors de l'acquisition. Toutes ces étapes sont indispensables pour obtenir des résultats satisfaisants avec des facteurs de reliabilité corrects et des modèles proches de ceux pouvant être obtenus en diffraction des rayons X sur poudres ou de neutrons.

L'affinement de ces deux polymorphes par approche dynamique conduit à des résultats satisfaisants avec des facteurs de reliabilité corrects respectivement R_{obs}=10,63% pour le polymorphe 1 et R_{obs}=15,29% pour le polymorphe 2. Les résultats (modèle structurale, positions atomiques et distances interatomiques) sont résumés en figure II-9, tableau II-1 et tableau II-2 et seront comparés avec les résultats des autres affinements structuraux issus des données de diffraction des rayons X et des neutrons mises en œuvre dans la partie V de ce chapitre.

D'après la figure II-9, les modèles structuraux obtenus se ressemblent fortement et peuvent être décrits tous les deux sous la forme d'une succession de 2 blocs distincts. Le bloc 1 peut être décomposé en 3 couches de polyèdres de fer. Une couche centrale où le fer forme des octaèdres et des tétraèdres joints entre eux par les sommets entourée de deux couches d'octaèdres de fer joints par les arêtes. La configuration de ce bloc 1 peut être assimilée à celle de la structure de type spinelle. Le bloc 2 quant à lui se compose également de 3 couches. La couche centrale, formée de bipyramides de fer à base triangulaire jointes par un sommet, est entourée de part et d'autre d'une couche comprenant successivement le long de la direction a des tétraèdres et des octaèdres de fer joints par les sommets ainsi

qu'un site de calcium. De plus, en regardant les structures selon la direction [001], les bipyramides à base triangulaire tout comme les octaèdres et les tétraèdres du bloc 1 forment des plans hexagonaux.

Pour les polymorphes 1 et 2, l'affinement des déplacements atomiques isotropes (U_{iso}) a abouti à des valeurs correctes qui laissent supposer que l'occupation des sites atomiques de nos structures est pleine. Nous aboutissons donc à la même composition chimique finale : $Ca_2Fe_{16}O_{25}$ (bloc 1 = Fe_9O_{12} et bloc 2 = $Ca_2Fe_7O_{13}$) pour les deux polymorphes à la suite de l'affinement dynamique que celle obtenue par approche cinématique.

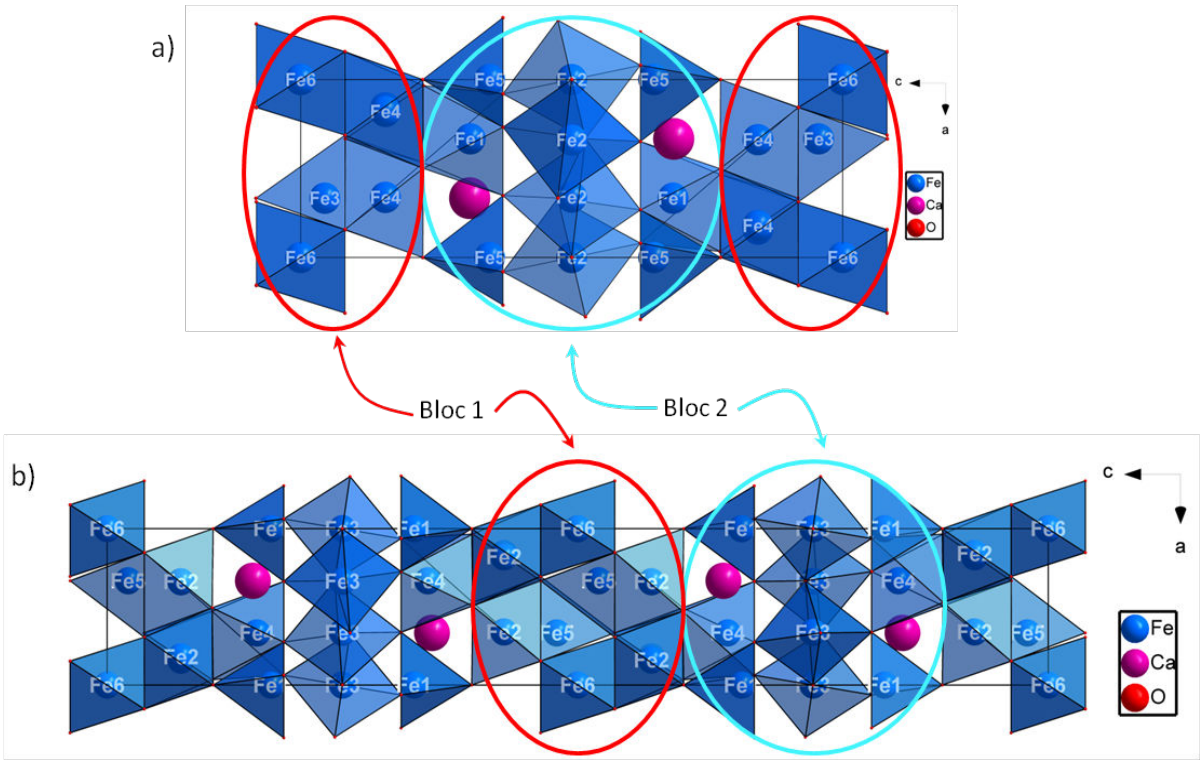


Figure II-9 : Représentation du modèle structural des deux polymorphes selon la direction [010] suite à l'affinement dynamique du jeu de données par PEDT. a) Modèle structural du polymorphe 1. b) Modèle structural du polymorphe 2.

Tableau II-1 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement dynamique des données de PEDT du polymorphe 1. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques.

a)

Atome	Site	x	y	z	Occ.	Uiso (Å²)
Fe 1	2d	2/3	1/3	0.3130(2)	0.3333	0.0075(10)
Fe 2	3f	0.3396(7)	0	1/2	0.5	0.0130(10)
Fe 3	2d	2/3	1/3	-0.0445(2)	0.3333	0.0067(10)
Fe 4	6g	0.3378(5)	0.588(6)	0.1564(1)	1	0.0085(7)
Fe 5	2c	0	0	0.3487(2)	0.3333	0.0081(10)
Fe 6	1a	0	0	0	0.1667	0.0080(13)
Ca 1	2d	1/3	2/3	0.3118(3)	0.3333	0.0073(11)
O 1	2d	2/3	1/3	0.5254(7)	0.3333	0.0264(29)
O 2	6g	0.348(2)	0.080(1)	0.3732(4)	1	0.0138(16)
O 3	6g	0.501(2)	0.467(2)	0.2262(3)	1	0.0127(14)
O 4	2c	0	0	0.2254(6)	0.3333	0.0137(25)
O 5	2d	2/3	1/3	0.0825(6)	0.3333	0.0166(27)
O6	6g	-0.158(2)	0.155(1)	-0.0818(3)	1	0.0104(15)
O7	1b	0	0	1/2	0.1667	0.0142(35)

b)

Atome-Atome	d (Å)	Atome-Atome	d (Å)
Fe1-O2 (x3)	1.953(6)	Fe4-O5	2.036(6)
Fe1-O3 (x3)	2.048(9)	Fe4-O6	1.995(7)
Fe2-O1 (x2)	1.974(3)	Fe4-O6	2.063(11)
Fe2-O2 (x2)	2.050(6)	Fe5-O2 (x3)	1.887(9)
Fe2-O7	1.988(4)	Fe5-O4	1.944(9)
Fe3-O5	2.003(10)	Fe5-O7	2.388(3)
Fe3-O6 (x3)	1.890(10)	Fe6-O6 (x6)	2.044(9)
Fe4-O3	1.913(7)	Ca1-O1	2.569(11)
Fe4-O3	1.972(11)	Ca1-O2 (x3)	2.571(9)
Fe4-O4	2.030(5)	Ca1-O3 (x3)	2.300(9)

Tableau II-2 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement dynamique des données de PEDT du polymorphe 2. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques.

a)

Atome	Site	x	y	z	Occ.	Uiso (Å²)
Fe 1	4c	0	0	0.1741(1)	0.3333	0.0092(10)
Fe 2	12g	0.1802(5)	0.3395(5)	0.0784(1)	1	0.0035(6)
Fe 3	6f	0.3366(7)	0.3366(7)	1/4	0.5	0.0060(8)
Fe 4	4d	1/3	2/3	0.1593(1)	0.3333	0.0122(10)
Fe 5	4d	2/3	1/3	0.0223(1)	0.3333	0.0069(9)
Fe 6	2b	0	0	0	0.1667	0.0001(11)
Ca 1	4d	2/3	1/3	0.1548(1)	0.3333	0.0079(11)
O 1	4d	1/3	2/3	0.2581(5)	0.3333	0.0790(57)
O 2	12g	0.274(2)	0.337(2)	0.1876(2)	1	0.0305(21)
O 3	12g	0.306(1)	0.152(1)	0.0394(2)	1	0.0135(14)
O 4	2a	0	0	1/4	0.1667	0.0146(35)
O 5	12g	0.494(2)	0.528(2)	0.1116(2)	1	0.0209(16)
O6	4d	2/3	1/3	-0.0392(2)	0.3333	0.0051(22)
O7	4c	0	0	0.1126(3)	0.3333	0.0153(24)

b)

Atome-Atome	d (Å)	Atome-Atome	d (Å)
Fe1-O2 (x3)	1.886(7)	Fe3-O2 (x2)	1.993(7)
Fe1-O4	2.384(3)	Fe3-O4	1.990(3)
Fe1-O7	1.931(9)	Fe4-O2 (x3)	2.007(10)
Fe2-O3	2.025(9)	Fe4-O5 (x3)	2.143(9)
Fe2-O3	2.100(7)	Fe5-O3 (x3)	1.924(9)
Fe2-O5	1.925(7)	Fe5-O6	1.934(8)
Fe2-O5	1.910(12)	Fe6-O3 (x6)	1.997(7)
Fe2-O6	2.079(5)	Ca1-O1	2.736(15)
Fe2-O7	2.045(5)	Ca1-O2 (x3)	2.549(11)
Fe3-O1 (x2)	1.978(5)	Ca1-O5 (x3)	2.323(10)

Suite aux nombreuses analyses par spectroscopie EDS sur les cristallites observées par PEDT, une valeur moyenne du rapport Fe/Ca a pu être obtenue pour chaque polymorphe. La valeur moyenne pour le polymorphe 1 est de 5,76 et de 5,44 pour le polymorphe 2. Lorsque l'on compare ces valeurs à celle de la composition obtenue suite à l'affinement dynamique (rapport Fe/Ca= 8), elles sont loin de coïncider. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence sur le rapport cationique : des lacunes cationiques ou encore un désordre chimique au niveau de la couche mixte calcium fer qui pourrait être interprété par des sites mixtes calcium-fer. Ces hypothèses peuvent conduire à différentes compositions qui sont présentées dans le tableau II-3. En plus du doute au niveau de la composition cationique réelle des deux polymorphes, un second repose sur la composition anionique lesquels pourraient avoir une incidence sur la valence formelle du fer au sein de nos composés. Seule la diffraction des neutrons (présentée ci-après) et les analyses par spectroscopie Mössbauer (présentée dans le chapitre suivant) pourront lever ces incertitudes.

Tableau II-3 : Hypothèses de compositions des deux polymorphes suite à l'affinement PEDT.

	Polymorphe 1		**Polymorphe 2**	
Groupe d'espace	P321		$P\bar{3}c1$	
Composition suite à l'affinement PEDT	$Ca_2Fe_{16}O_{25}$		$Ca_2Fe_{16}O_{25}$	
Analyses EDS	Fe/Ca=5,76		Fe/Ca=5,44	
Hypothèses de composition				
Valence du fer	+2,9	+3	+2,9	+3
Composition	❖ $Ca_{2,66}Fe_{15,34}O_{24,90}$ ❖ $Ca_{2,7}Fe_{15,55}O_{25}$	❖ $Ca_{2,66}Fe_{15,34}O_{25,67}$ ❖ $Ca_{2,59}Fe_{14,92}O_{25}$	❖ $Ca_{2,8}Fe_{15,2}O_{24,84}$ ❖ $Ca_{2,81}Fe_{15,29}O_{25}$	❖ $Ca_{2,8}Fe_{15,2}O_{25,6}$ ❖ $Ca_{2,73}Fe_{14,85}O_{25}$

À ce stade de l'étude, hormis les compositions chimiques, lorsque l'on compare les différents modèles structuraux obtenus par affinement dynamique des jeux de données de PEDT avec celles reportées dans les années 80 (chapitre I partie II.3), une forte similitude structurale apparaît. Nous pouvons ainsi faire un rapprochement avec les hexaferrites étudiés sur monocristal par AV. Arakchveeva et al.[13,72,73] ainsi que par R. Gerardin et al[43]. En effet, nous retrouvons bien les mêmes modèles structuraux avec la succession de deux blocs distincts qui est propre à cette famille des hexaferrites du système Ca-Fe-O présentant un mécanisme d'intercroissance proche de celui observé dans les hexaferrites du système Ba-Fe-O présenté dans le chapitre I. La configuration du bloc 1 assimilée à celle de la structure de type spinelle présent au sein de chaque polymorphe est observée dans chaque variante structurale des hexaferrites à base de baryum déjà référencée.

4. Étude par imagerie haute résolution (HREM et HAADF)

Afin de compléter et de valider les deux modèles structuraux obtenus par la précession des électrons en mode tomographie, une étude par imagerie haute résolution a été entreprise à température ambiante sous 2 modes différents : HREM (High Resolution Electron Microscopy) et HAADF (High Angle Annular Dark Field). L'imagerie haute résolution est basée sur l'étude des contrastes qui est obtenue par les différences de pouvoir de diffusion des atomes contenus dans le matériau.

❖ *Imagerie High Resolution Electron Microscopy (HREM)*

Les images HREM sont obtenues grâce aux 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 objective permettant, par défocalisation, une étude de contraste de phase. Ce diaphragme permet de contrôler la nature et le nombre de faisceau 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 (taille du diaphragme objectif, valeur de défocalisation et l'épaisseur de la cristallite) et des paramètres instrumentaux (tension d'accélération, pièce polaire et ses constantes d'aberration : C_s et C_c). Les simulations présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide du programme JEMS[88].

La microscopie électronique haute résolution permet l'obtention d'images avec une résolution de l'ordre de l'Angström. Pour cette étude, les images HREM ont été réalisées sur un microscope FEI TECNAI (Cs = 0,7) opérant sous 300kV avec une résolution point par point de 1,7 Å.

❖ *Scanning Transmission Electron Microscopy - Imagerie High Angle Annular Dark Field (STEM-HAADF)*

Pour l'imagerie HAADF, il faut que le microscope électronique en transmission soit en mode balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM). Ce mode permet l'acquisition d'image en champ clair (Bright Field BF), champ sombre (Dark Field DF) ou champ sombre annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Fiel HAADF). À la différence de mode transmission qui utilise un faisceau parallèle, l'image STEM est générée par le balayage du faisceau sur une zone de l'échantillon en utilisant des détecteurs qui comptent les électrons transmis sous différents angles.

La technique d'imagerie HAADF est basée sur l'analyse de contrastes qui sont directement liés au numéro atomique Z des éléments en présence dans l'échantillon (Intensité $\propto Z^2$), contrairement à la haute résolution classique (HREM). Elle permet donc d'interpréter les images directement sans passer nécessairement par des simulations d'image et d'obtenir une information qualitative sur la disposition des différents éléments contenus dans l'échantillon. En effet, les colonnes atomiques présentant des éléments lourds (Z élevé) apparaissent en claires car ces derniers diffusent plus d'électrons à grand angle et l'intensité du signal sur le détecteur est plus importante. Au contraire, les colonnes atomiques constituées d'éléments légers (Z faible) présentent un contraste plus foncé. Toutefois, ces analyses idéales peuvent être nuancées par des défauts plus ou moins étendus qui vont perturber la projection des colonnes atomiques, et ainsi parasiter les contrastes résultants. Autre point à prendre en compte pour analyser ces images : les effets dynamiques ou de localisation (effets de channeling). Ils traduisent l'interaction de la sonde du faisceau avec les substitutions qui peuvent avoir lieu le long des colonnes atomiques et amènent une modification du contraste de diffraction. Il est donc primordial d'avoir une vision en trois dimensions des cristallites observées tant en diffraction qu'en image pour pouvoir interpréter au mieux les contrastes d'images observées en mode HAADF.

Lorsque nous sommes en présence d'une cristallite idéale sans défaut structuraux avec des rangées de même nature cationique, il est possible dans notre cas en imagerie en mode STEM-HAADF de différencier les atomes de fer à ceux du calcium malgré le peu d'électrons qui les séparent. En effet, si on considère le modèle structural déduit de l'analyse PEDT, l'image simulée en mode STEM-HAADF selon la direction [110] à l'aide du logiciel JEMS représentée en figure II-10 montre clairement différents contrastes dans le bloc 2 contenant les atomes de fer et de calcium. Lorsque l'on crée le profil des intensités des contrastes de l'encadré rouge sur la figure II-10, les rangées atomiques de calcium ressortent moins intenses que celles du fer. Il sera donc possible de discerner les rangées d'atomes de fer et de celles du calcium sur les images expérimentales et de les interpréter au mieux.

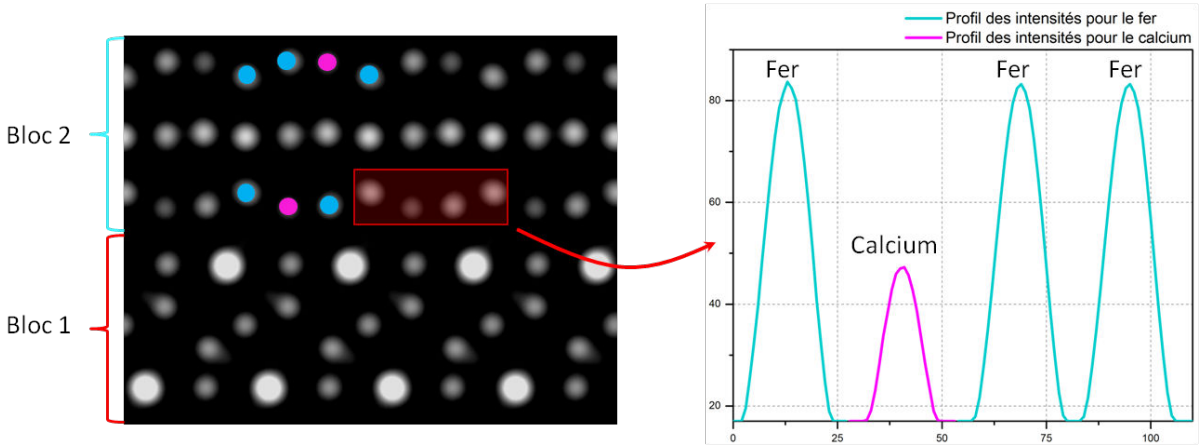


Figure II-10 : Profil d'intensité sur un image simulée selon la direction [110] en mode STEM-HAADF à l'aide du logiciel JEMS permettant de différencier le calcium du fer.

Cependant, en regardant de plus près l'image simulée en mode STEM-HAADF du bloc 1 de type spinelle sur la figure II-11 et plus précisément la couche contenant que des octaèdres de fer, on observe qu'elle présente des contrastes différents pour les atomes fer (certains apparaissent plus intenses que d'autres). Le profil des intensités sur cette couche traduit bien cette large différence d'intensité sur chaque rangée d'atome de fer. Si on examine ce bloc en 3 dimensions, on peut mettre en avant qu'il possède des rangées d'atome de fer plus concentrées que d'autres en projection. C'est pourquoi, les rangées plus concentrées en atomes de fer entourées en vert sur la figure II-11 sont aperçues plus intenses contrairement à celles entourées en orange qui sont moins concentrées en fer et donc moins intenses.

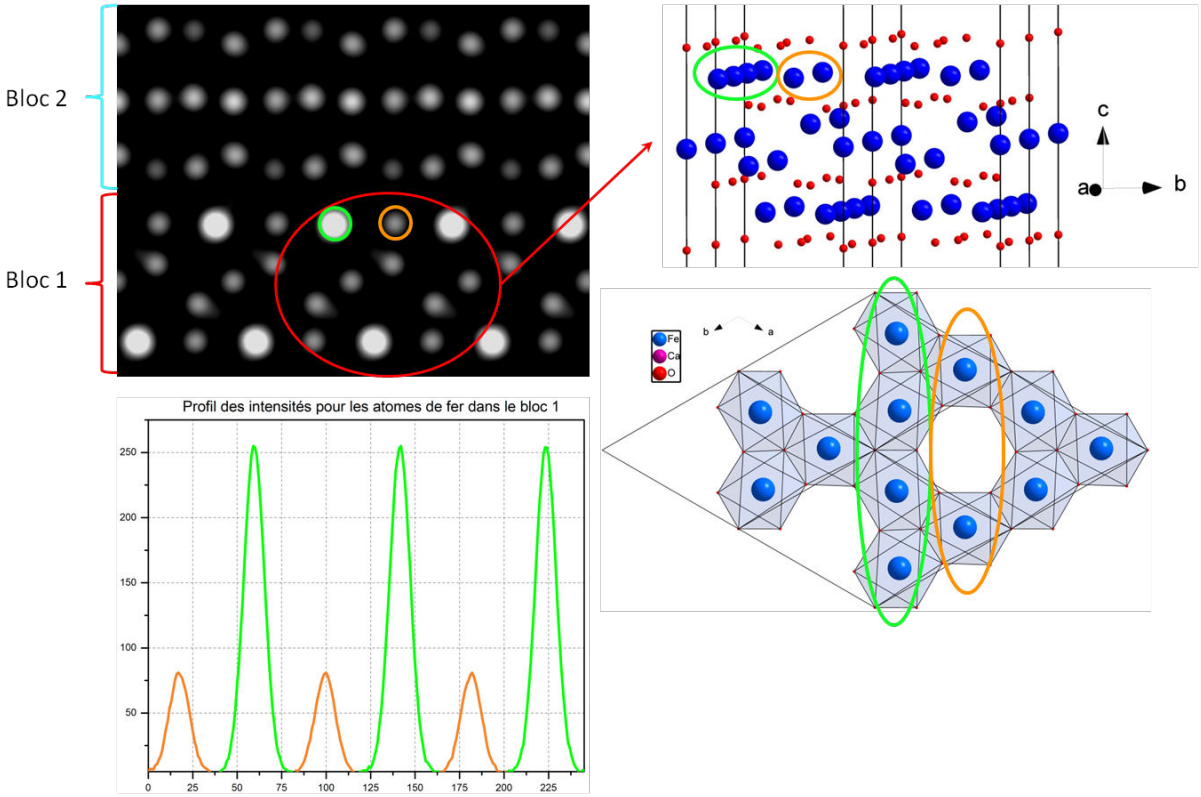


Figure II-11 : Image simulée selon la direction [110] en mode STEM-HAADF à l'aide du logiciel JEMS avec un zoom sur le bloc 1 de type spinelle. Les rangées d'atomes de fer les plus intenses sont entourées en vert quant aux rangées les moins intenses sont en orange.

Au cours de cette thèse, toutes les images HAADF ont été effectuées sur un microscope JEOL ARM 200 (Cs = 0) double corrigé (sonde et image) opérant sous 200kV et ayant 1,4 Å de résolution point par point en mode STEM.

❖ *Imagerie des polymorphes $Ca_{2+x}Fe_{16-x}O_{25}$*

Les images orientées selon la direction [110] des deux polymorphes prise en mode HAADF présentées sur la figure II-12 décrivent la séquence d'empilement. Comme ce sont des clichés pris en mode HAADF, les points clairs correspondent aux cations soit les atomes de calcium ou de fer de la structure. Ces clichés confirment que nous sommes en présence de structures en couches avec une succession de deux blocs distincts. La somme de ces deux blocs correspond à un empilement de 15,8 Å environ et chaque bloc contient 3 couches cationiques. De plus, suite à l'affinement dynamique des différentes données PEDT, un modèle structural pour les deux polymorphes a été déterminé et projeté sur les images résolues atomiquement. Les atomes de calcium sont en rose, le fer en bleu et les oxygènes en rouge. Les différents modèles obtenus coïncident parfaitement avec les clichés expérimentaux. L'encadré en haut à droite sur les images correspond à l'image simulée à partir du modèle structural obtenu par PEDT à l'aide du programme JEMS et est en accord avec l'image expérimentale. Elle confirme également la validité du modèle structural envisagé pour chaque polymorphe. Il apparaît ainsi au vu des contrastes que les atomes de calcium se situent au niveau du bloc 2 comme attendu dans le modèle structural.

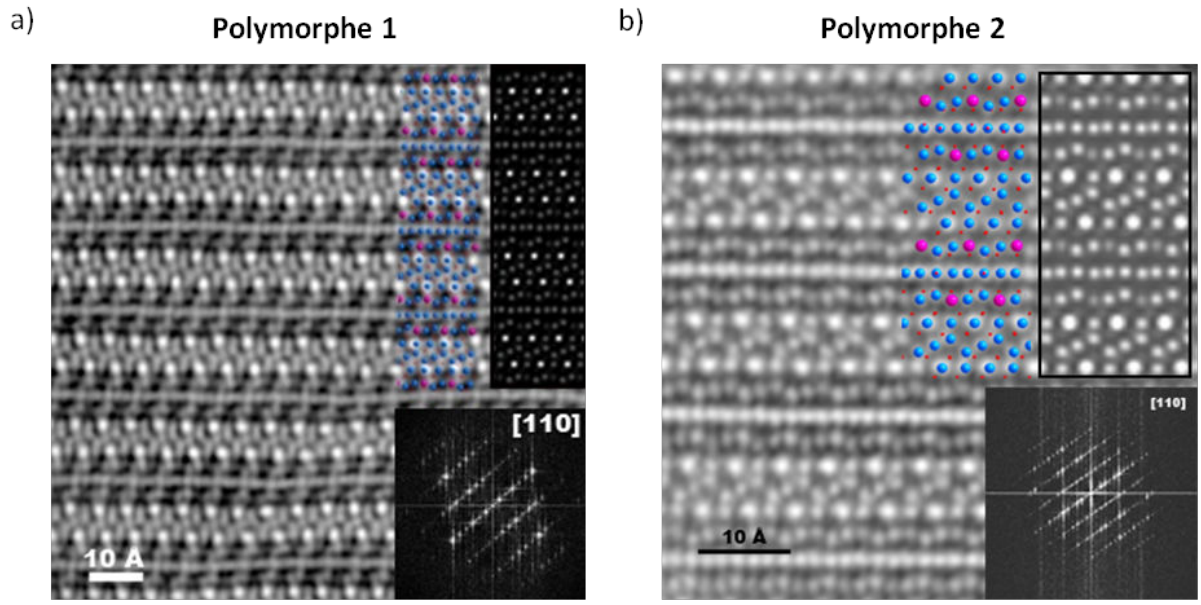


Figure II-12 : Image de microscopie électronique Z contraste expérimentale (STEM-HAADF) orientée selon la direction [110] et sa transformée de Fourier associée en bas à droite. Le modèle structural et l'image simulée (encadré) sont représentés en haut à droite de l'image. a) Image du polymorphe 1. b) Image du polymorphe 2.

Suite à l'analyse des données de PEDT, le polymorphe 1 et le polymorphe 2 présentent la même composition. De plus, selon la direction [110] (figure II-12), aucune différence n'est observée entre les deux polymorphes sur les images HAADF et ne permet

pas d'expliquer l'origine du doublement du paramètre d'empilement pour le polymorphe 2 (≈31,4 Å).

Il a donc fallu analyser les cristallites selon la direction [210] présentée dans la figure II-13 (images HREM et STEM-HAADF) pour observer comme attendue suite aux analyses en diffraction électronique une différence le long de l'axe d'empilement. Les clichés expérimentaux (HREM et HAADF) confirment le modèle structural obtenu par PEDT ainsi que les simulations réalisées à l'aide du logiciel JEMS pour chaque polymorphe. Pour les clichés en mode HREM, la simulation faite pour le cliché du polymorphe 1 sur la figure II-13 a) a été calculée avec une valeur de défocalisation de 70nm et une épaisseur comprise entre 4-5nm. Quant à la simulation faite du polymorphe 2 (figure II-13 b), elle a été estimée avec une valeur de défocalisation de 67nm et une épaisseur comprise entre 4-5nm. Ces simulations avec cette valeur de défocalisation permettent de mettre en avant les rangées cationiques et plus précisément les rangées fer présentes dans les structures. Celles-ci se manifestent sous la forme de points les plus blancs.

La distinction structurale s'opère au niveau du bloc mixte Ca/Fe. Les 3 couches cationiques de ce bloc 2 forment des arcs le long de l'axe d'empilement et sont représentés en rouge à droite de chaque cliché HREM et HAADF sur la figure II-13. Pour le polymorphe 1, ces arcs sont orientés dans le même sens (figure II-13 a) or pour le polymorphe 2, ces arcs sont orientés une fois sur deux dans le même sens (figure II-13 b) et justifient ainsi le doublement du paramètre d'empilement c (≈31,4 Å).

Cependant sur les clichés pris en mode HREM, rien au niveau des contrastes ne permet d'avancer un ordre particulier au niveau du bloc 2 permettant d'affirmer les positions cationiques (fer et calcium) ou même la superposition des deux espèces cationiques comme le stipule les modèles structuraux selon cette direction [210]. L'analyse complémentaire des images prises en mode HAADF sur la figure II-13 conforte cette observation. En effet, même si les rangées mixtes calcium-fer se démarquent de la rangée centrale tout fer (bipyramides à base triangulaire) qui ressort plus claire, aucun contraste ordonné sur les rangées mixtes n'apparaît.

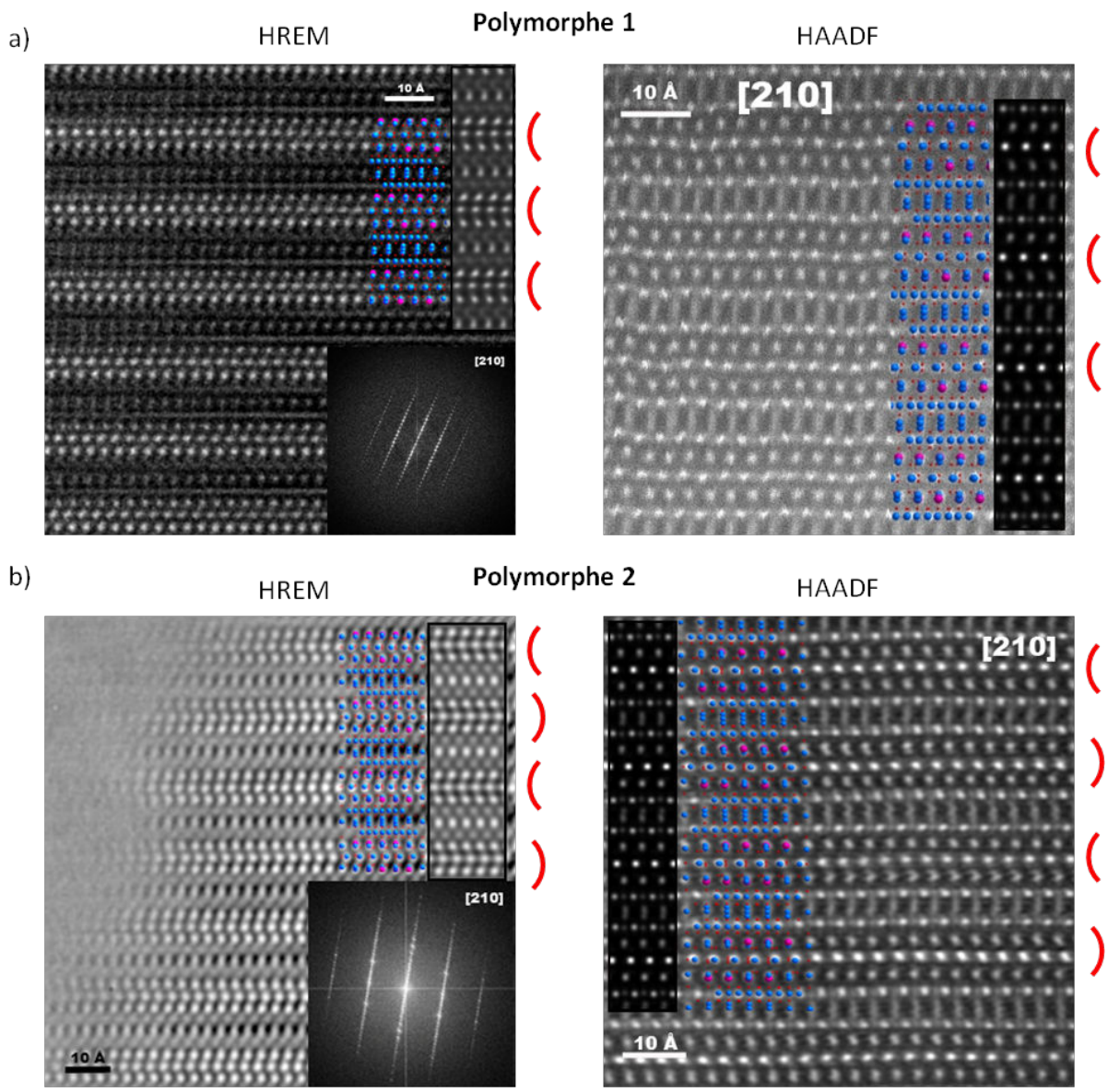


Figure II-13 : A gauche : Image de microscopie électronique haute résolution (HREM) orientée selon la direction [210] et sa transformée de Fourier correspondante en bas à droite. En haut à droite, le modèle structural et l'image simulée (encadré) à l'aide du programme JEMS à partir des données de PEDT. A droite : Image de microscopie électronique Z contraste (STEM-HAADF) orientée selon la direction [210] avec la superposition de l'image simulée ainsi que la structure. a) Images du polymorphe 1. b) Images du polymorphe 2.

❖ ***Analyses des défauts présents dans les matériaux***

Pour compléter cette étude par imagerie haute résolution (HREM et STEM-HAADF), il a été observé à de nombreuses reprises, que quel que soit le polymorphe analysé, la séquence d'empilement était perturbée par des défauts plus ou moins étendus dans différentes directions [hk0] (figure II-14).

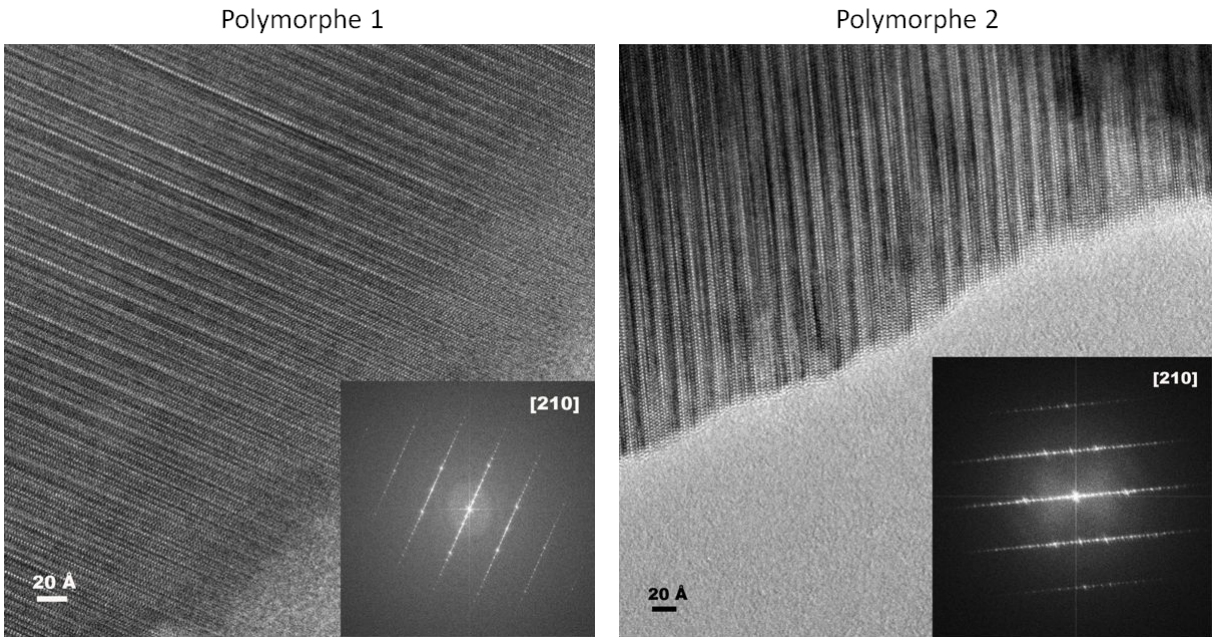


Figure II-14 : Images de microscopie électronique haute résolution (HREM) orientées selon la direction [210] des polymorphes 1 et 2 montrant des défauts plus ou moins étendus.

Les images de la figure II-15 ont été réalisées en mode STEM-HAADF sur le polymorphe 2 selon les directions [210] et [110] et montrent des fautes d'empilement plus ou moins étendues représentées par les zones en surbrillance bleue.

Les contrastes observés au niveau de ces défauts sont identiques à ceux du bloc 1 qui est assimilé à une structure de type spinelle. Ces défauts amènent localement un bloc 1 plus épais comme observé sur la figure II-15 a) et b). De plus, ces défauts peuvent également s'établir au niveau du bloc 2 comme indiqué par les flèches rouges sur la figure II-15 b). Le même phénomène est également détecté sur des images enregistrées le long de l'axe [110] (figure II-15 c).

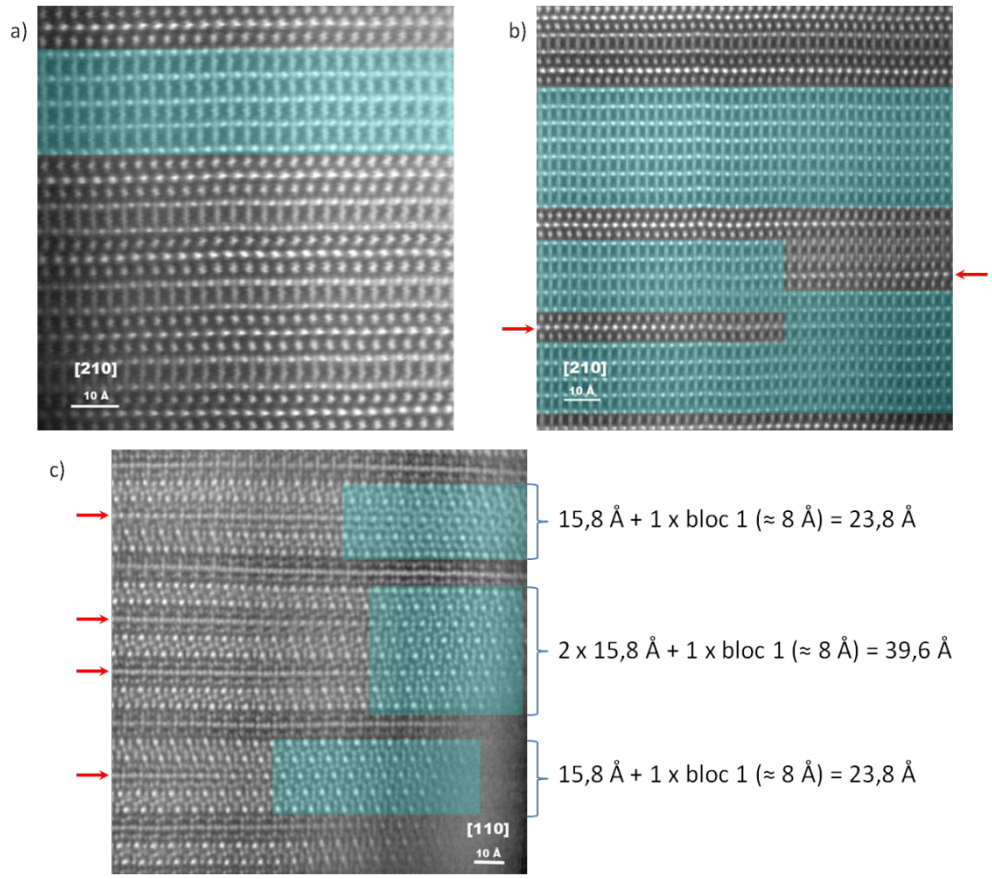


Figure II-15 : a) et b) Image de microscopie électronique Z contraste (STEM-HAADF) du polymorphe 2 orientée selon la direction [210] montrant des zones de défauts plus ou moins étendus au sein de la structure. c) Image de microscopie électronique Z contraste (STRM-HAADF) du polymorphe 2 orientée selon la direction [110] (défauts représentés en surbrillance bleu).

Lorsque l'on regarde les contrastes obtenus, ces défauts perturbent le bloc 2 et plus précisément les couches mixtes Ca-Fe autour de la couche des bipyramides à base triangulaire pour finalement se transformer en bloc 1. Cette modification du bloc 2 en bloc 1 adapte la couche des bipyramides à base triangulaire en une couche purement d'octaèdres et les couches mixtes Ca-Fe en une couche d'octaèdres et de tétraèdres comme illustrée sur la figure II-16.

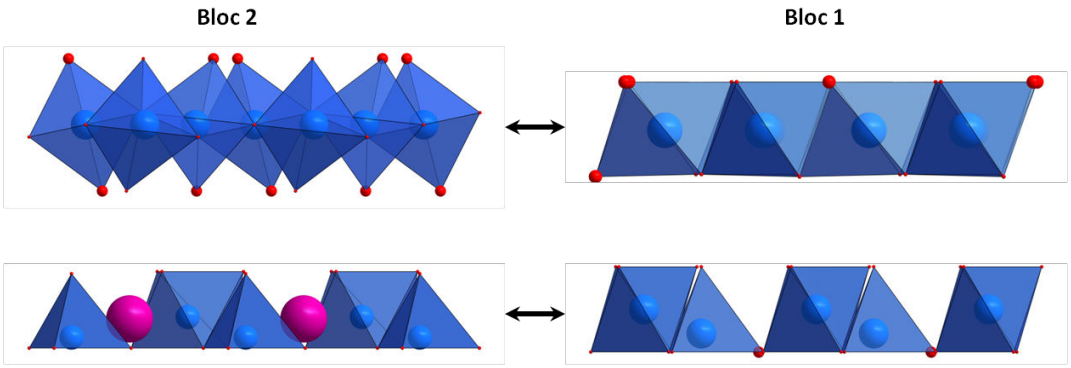


Figure II-16 : Transformation du bloc 2 en bloc 1.

Ce bloc 1 est supposé être composé que de fer et d'oxygène et s'adapte parfaitement bien à la continuité du bloc 2. Cette remarque est d'autant plus importante qu'elle justifie la périodicité systématique de 15,8Å observée le long de l'empilement sur nos clichés de diffraction électronique expérimentaux (absence de diffusion sur les clichés de diffraction électronique). Cette hypothèse de défauts d'oxyde de fer a été confirmée en réalisant des analyses EDS, où en focalisant la sonde d'analyse sur ces zones de défauts, le rapport cationique Fe/Ca apparait plus élevé que dans les zones sans défauts.

De plus, la nature chimique des deux blocs a été analysée sur une cristallite présentant des défauts par spectroscopie EDX. L'acquisition simultanée d'images ADF et des seuils par perte d'énergie des éléments fer et calcium a permis d'assigner les contrastes STEM observés à leur nature chimique. La cartographie de la zone encadrée en rouge sur la figure II-17 qui en découle, indique l'absence notable dans la limite de détection de calcium au sein de ces défauts. Les défauts d'intercroissance sont donc bien des défauts d'oxyde de fer de type spinelle (bloc 1).

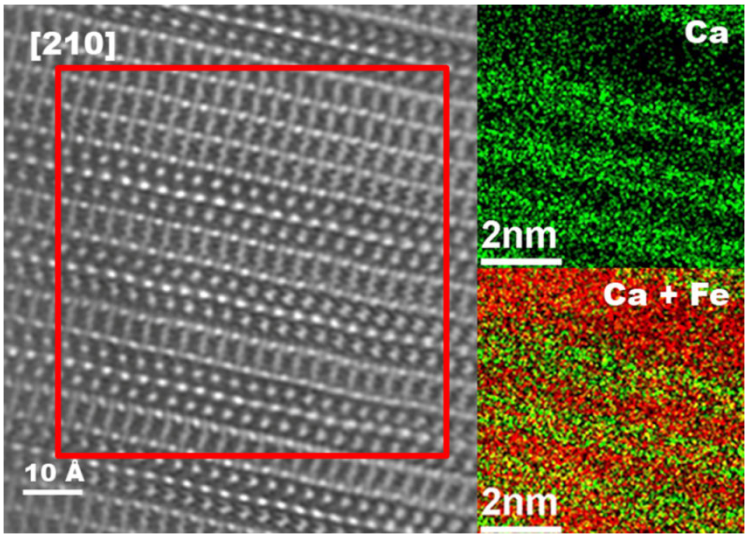


Figure II-17 : Cartographie de la zone encadrée en rouge par spectroscopie EDX du polymorphe 2 orientée selon la direction [210] présentant des défauts d'intersoissance d'oxyde de fer. L'élément calcium est représenté en vert et le fer en rouge.

Toutefois, un doute subsiste sur la nature cristallochimique de ce défaut puisque Fe_3O_4 (magnétite) et la forme gamma de Fe_2O_3 (maghémite) présentent une structure cristalline similaire et de fortes ressemblances en image pour certains axes de zone même si leur groupe d'espace est différent. Ces deux oxydes appartiennent au groupe de composés de type spinelle (AB_2O_4). Ce groupe de matériaux contient idéalement un cation divalent en sites tétraédriques et un cation trivalent en sites octaédriques. Une alternative à cette distribution au groupe de matériaux de type spinelle est la structure spinelle inverse à laquelle Fe_3O_4 et γ-Fe_2O_3 appartiennent. Pour l'oxyde Fe_3O_4, les atomes de fer bi et trivalent se retrouvent en sites octaédriques ce qui aboutit à une formule de type $(Fe^{+3})_T(Fe^{+3}Fe^{+2})_OO_4$.

Quant à la forme gamma de Fe_2O_3, les éléments de fer sont entièrement à l'état de valence +3, ce qui amène l'apparition de lacune cationique au niveau des sites octaédriques.

Pour revenir aux défauts d'oxyde de fer observés dans les différents polymorphes, une étude plus approfondie sur les contrastes attendus et les images simulées de Fe_3O_4 et γ-Fe_2O_3 est présentée en figure II-18 avec la projection des structures correspondantes à l'orientation des images HAADF du polymorphe 2 (figure II-15). Le profil d'intensité des contrastes associés est également présenté. Comme attendu, pour certains axes de zone, les deux structures présentent une projection structurale équivalente. Toutefois, la comparaison des profils d'intensité des contrastes calculés met en avant des disparités qui permettent de discriminer ces projections.

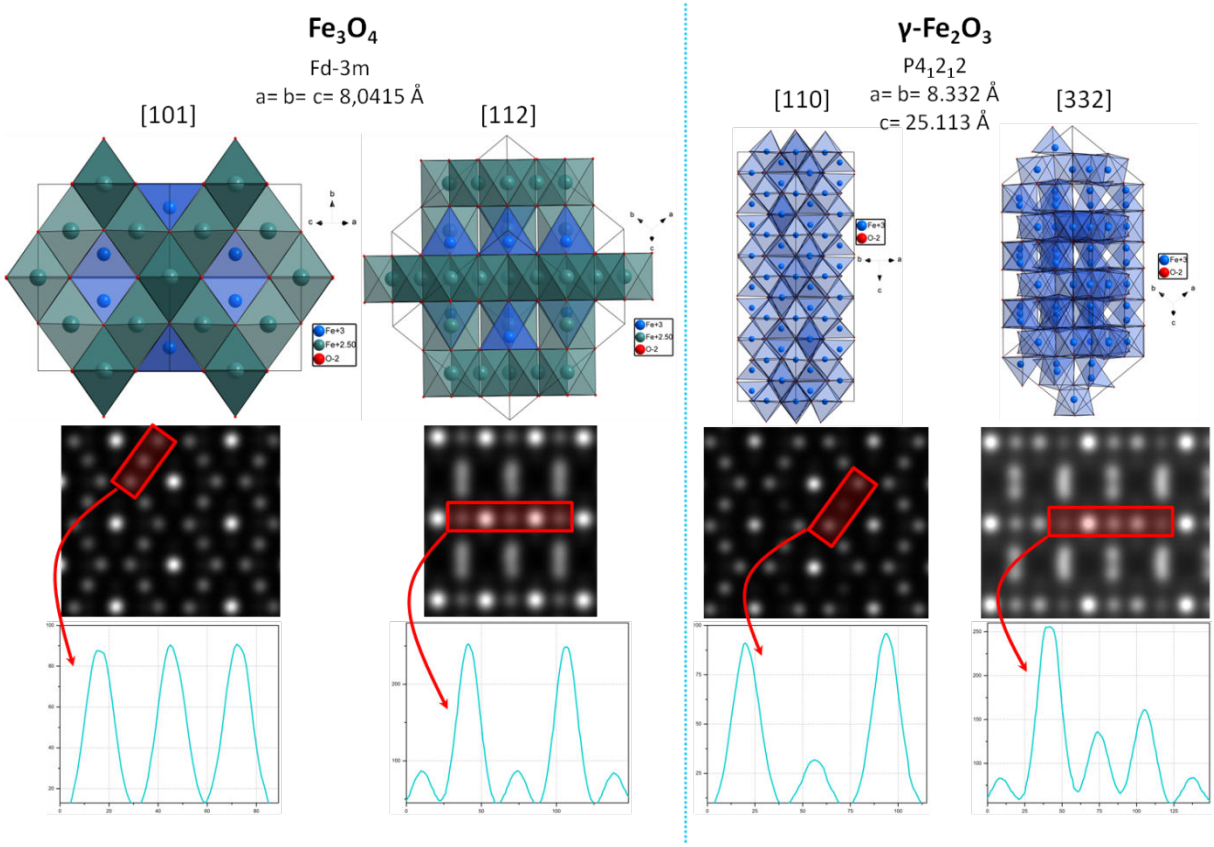


Figure II-18 : Étude des deux oxydes Fe_3O_4 et γ-Fe_2O_3 (structure – simulation d'image en mode HAADF à l'aide du logiciel JEMS – profil des intensités des contrastes).

Lorsque l'on regarde le contraste expérimental obtenu dans les défauts d'intercroissance s'apparentant au bloc 1 au niveau des couches constituées purement d'octaèdres de fer, on observe seulement deux contrastes selon la direction [210] (un contraste clair et un plus foncé) (figure II-19). Lorsque ce profil des contrastes est comparé à celui des deux oxydes de référence Fe_3O_4 et γ-Fe_2O_3 (axes de zone [112] et [332] respectivement), pour cette même orientation du bloc 1 de type spinelle, il apparaît en

accord avec celui observé dans l'oxyde Fe_3O_4. L'analyse selon la seconde direction [110] ([101] pour Fe_3O_4 et [110] pour γ-Fe_2O_3) a abouti à la même conclusion.

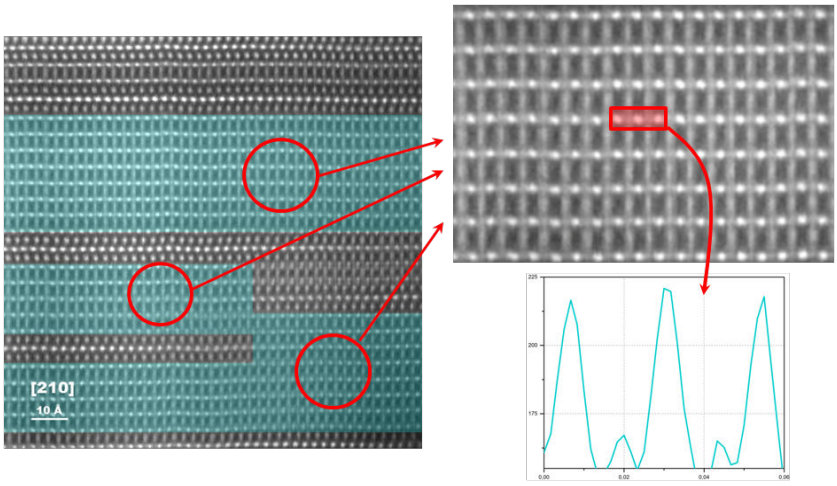


Figure II-19 : Détail du profil des contrastes des défauts d'empilement dans le polymorphe 2 orientés selon la direction [210].

Un second type de défaut d'empilement a pu être observé au sein de nos matériaux. Il n'y a pas que des intercroissances du bloc 1 qui peuvent venir perturber l'empilement. La coexistence au sein d'une même cristallite des deux polymorphes a pu être constatée comme le montre la figure II-20. Comme dit précédemment l'empilement du polymorphe 2 se distingue de celui du polymorphe 1 le long de l'axe de zone [210] par l'orientation du bloc 2 qui est une fois sur deux dans le même sens (représenté par les arcs rouges sur la figure II-20). Or dans ces clichés expérimentaux (HREM et HAADF), l'empilement du polymorphe 1, où l'orientation du bloc 2 se retrouve dans le même sens, est également observé (représenté par les arcs bleus).

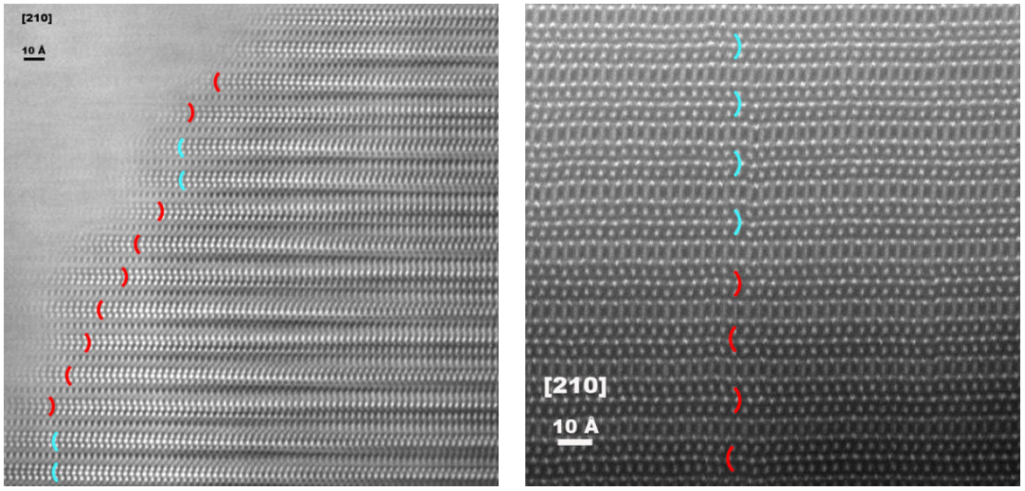


Figure II-20 : Images haute résolution montrant la coexistence de l'empilement des deux polymorphes. A gauche : Image de microscopie électronique haute résolution (HREM) du polymorphe 2 orientée selon la direction [210]. A droite : Image de microscopie électronique Z contraste expérimentale (STEM-HAADF) du polymorphe 1 orientée selon la direction [210].

La présence de ces défauts (intercroissances multiples, coexistence de polymorphes) peut être associée à la forte dispersion de rapport Fe/Ca (4 < Fe/Ca < 8) mise en avant par les analyses EDS. En analysant ces défauts assimilés à l'oxyde de fer Fe_3O_4 sur les différents axes de zone pris en mode HAADF, cette transformation structurale s'opère au niveau du bloc 2 et plus précisément sur la couche mixte calcium-fer. Cette dernière nous amène à penser que les contrastes observés au niveau de ce bloc dans une partie de cristallite exempte de défauts (figure II-12 et II-13) ne soient pas le reflet de la réelle composition de ce bloc, mais la projection des rangées atomiques incluant la présence de ces défauts parallèle à la direction observée. Toutes ces observations nous laisseraient penser que la composition idéale au niveau de ce bloc 2 serait plus riche en calcium. Une nouvelle configuration peut être avancée au niveau des couches mixtes qui s'ordonneraient selon la séquence de deux calciums et un fer comme sur la figure II-21 ci-dessous.

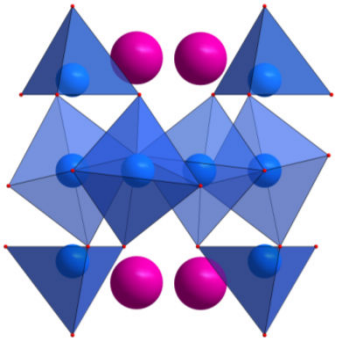


Figure II-21 : Nouvelle configuration du bloc 2 de composition $Ca_4Fe_5O_{13}$.

Cette séquence aboutirait à une composition formelle de $Ca_4Fe_5O_{13}$ pour ce bloc 2 et à une composition idéale pour les polymorphes de $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$ (pour x=0 la composition est égale à $Ca_4Fe_{14}O_{25}$). Cette nouvelle composition idéale associée aux inclusions de Fe_3O_4 et aux différentes hypothèses annoncées à la fin des affinements de PEDT aboutissent aux suppositions de composition présentées dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Hypothèse de composition des polymorphes suite à l'étude par imagerie haute résolution.

	Polymorphe 1	**Polymorphe 2**
Groupe d'espace	P321	$P\bar{3}c1$
Composition idéale	$(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$	$(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$
Analyses EDS	Fe/Ca=5,79	Fe/Ca=5,44
Hypothèses de composition		
Composition	$Ca_{2,66}Fe_{15,34}O_{24,67}$ x=0,334	$Ca_{2,8}Fe_{15,2}O_{24,31}$ x=0,301
Valence du fer	+2,87	+2,83

La composition chimique et la distribution des cations (calcium et fer) réelles au sein de cette couche mixte impactée par la proportion de défauts d'oxyde Fe_3O_4 (la valeur x) en inclusion seraient selon toute vraisemblance à l'origine des différents polymorphes détectés. Ces inclusions amèneraient des contraintes structurales, matérialisées par l'orientation du bloc 2 imagée par les arcs de cercle sur nos images HAADF orientées [210], qui selon la valeur de x modifierait la symétrie et donnerait naissances aux différents polymorphes observés.

IV. Synthèses et étude structurale à l'échelle macroscopique par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre

1. Affinement structural par diffraction des rayons X

Suite aux études par microscopie électronique en transmission (PEDT, imageries et analyses EDS), de nouvelles synthèses ont été lancées sur la base de la formule suivante : $Ca_{4-x}Fe_{14+x}O_{25\pm y}$ qui reflète un écart de stœchiométrie idéale de l'intercroissance $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$. Pour réaliser ces nombreuses synthèses, les précurseurs CaO, Fe_2O_3 et parfois du fer métallique ont été utilisés et ont subi le traitement thermique suivant : une montée à 1100°C en 6h, un palier à 1100°C durant 24h et une descente à la température ambiante en 6h.

Ces échantillons ont directement été analysés par diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante afin de s'assurer de leur pureté et de leur bonne cristallinité. Nous nous sommes rendu compte que les échantillons étaient de meilleure qualité lorsque nous effectuons des synthèses en imposant une valence du fer au sein du composé proche de +3. Cette première analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier à l'état de phase indépendante nos deux polymorphes précédemment décrits (figure II-22). Toutefois pour le polymorphe 1, certains pics ne sont pas identifiés avec la structure du polymorphe obtenue par PEDT. Ces pics non indexés représentés par des flèches vertes dans la figure II-22 correspondent à une ou plusieurs impuretés non identifiées pour le moment. Malgré des essais de recuit sur ce polymorphe, ces impuretés sont toujours présentes dans notre échantillon.

Les résultats obtenus à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre qui sont présentés ci-dessous, seront ensuite discutés et comparés avec les autres résultats précédemment obtenus à partir des données électroniques dans la suite de ce chapitre (partie V).

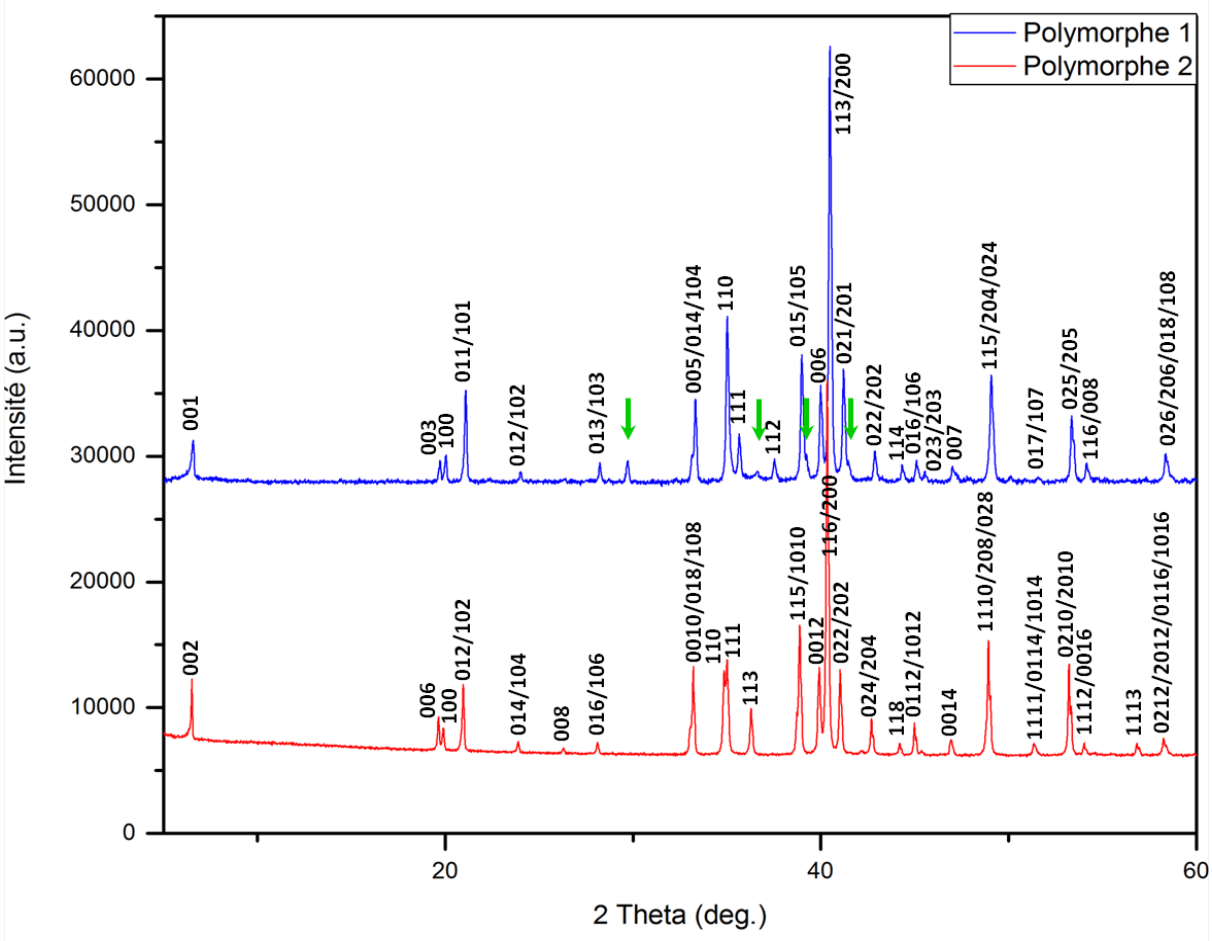


Figure II-22 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des deux polymorphes à la température ambiante. Les pics non indexés au sein du polymorphe 1 sont représentés par les flèches vertes.

Des affinements structuraux avec la méthode Rietveld ont été réalisés grâce aux modèles structuraux déterminés précédemment par PEDT (méthode de « charge flipping » avec le programme Superflip). Ces affinements vont permettre de confirmer si les modèles structuraux obtenus par microscopie sont le réel reflet de nos composés à l'échelle de poudre (macroscopique).

Pour cette résolution structurale, nous sommes partis des résultats obtenus par PEDT :

- Polymorphe 1 : Groupe d'espace P321 ; Paramètres de maille : a=5,854Å et c=15,777Å
- Polymorphe 2 : Groupe d'espace $P\bar{3}c1$; Paramètres de maille : a=5,914Å et c=31,413Å

Les affinements Rietveld de ces deux polymorphes ont été accomplis à l'aide du logiciel JANA2006. L'application du modèle structural obtenu par l'étude microscopique électronique pour chacun des deux polymorphes isolés a permis de modéliser l'ensemble

des pics de diffraction liés à la phase. Les valeurs obtenues des facteurs de reliabilité pour chaque polymorphe suite à l'affinement sont correctes malgré la ou les impuretés présentes dans le polymorphe 1. Cependant, n'allant pas assez loin en angle sur les deux diagrammes de diffraction X enregistrés sur un diffractomètre à anticathode cobalt, l'affinement des déplacements atomiques isotropes (U_{iso}) ne sont pas significatifs. C'est pourquoi nous avons décidé de les laisser fixe à une valeur de 0,01Å². Malgré cela, nous avons décidé d'affiner les occupations cationiques, seulement à titre indicatif, pour observer la tendance sur l'occupation cationique des deux polymorphes et voir si les hypothèses émises suite à l'étude microscopique se confirment (lacunes cationiques et/ou sites mixtes calcium-fer). Tous les résultats obtenus pour ces affinements Rietveld sont regroupés dans la figure II-23 ainsi quedans les tableaux II-5 pour le polymorphe 1 et dans les tableaux II-6 pour le polymorphe 2.

L'affinement de l'occupation des sites cationiques laisserait penser que certains sites de fer ne seraient pas occupés entièrement (Fe2 et Fe3 pour le polymorphe 1 et Fe1, Fe2, Fe3 et Fe5 pour le polymorphe 2) et que les hypothèses de lacunes ou de sites mixtes calcium-fer pourraient être plausibles. À ce stade de l'étude, si l'occupation des sites cationiques sont comptabilisés, la composition des deux polymorphes aboutiraient à :

- Polymorphe 1 : $Ca_2Fe_{15,84}O_{25}$ (rapport Fe/Ca=7,92)
- Polymorphe 2 : $Ca_2Fe_{15,45}O_{25}$ (rapport Fe/Ca=7,73)

Toujours est-il que le rapport Fe/Ca n'est pas en accord et reste supérieur à celui obtenu par les analyses EDS (rapport Fe/Ca=5,76 pour le polymorphe 1 et Fe/Ca=5,44 pour le polymorphe 2). De plus, lorsque l'on regarde le diagramme du polymorphe 2, on peut voir des problèmes d'intensité sur certaines raies pouvant se traduire par un phénomène de désordre au sein du composé. Nous pouvons donc penser que les deux polymorphes sont entachés de désordre cationique plus ou moins conséquent au sein du bloc 2 se traduisant par des sites cationiques mixtes liés aux défauts d'oxyde de fer apparentés au bloc 1 plus ou moins étendus. Ces deux conditions réunies permettraient de favoriser la formation d'un polymorphe par rapport à l'autre.

Dans un second temps, certains sites fer ont été considérés comme étant partiellement occupés par du calcium, plus précisément les sites fer impliqués dans la transformation de la couche mixte Ca-Fe du bloc 2 en bloc 1 (Fe1, Fe3, Fe5 et Fe6 pour le polymorphe 1 et Fe1, Fe4, Fe5 et Fe6 pour le polymorphe 2). En comparant ces différents sites à ceux présentant des déficits lors de la première étape de l'affinement, seuls les sites Fe3 pour le polymorphe 1 et Fe5 pour le polymorphe 2 ont été affinés comme étant des sites mixtes calcium-fer (voir les résultats dans les tableaux II-5 et II-6). Les valeurs des facteurs de reliabilité s'en trouvent légèrement améliorées mais surtout les compositions chimiques déduites de la somme des taux d'occupations cationiques qui suivent sont plus proches des rapports Fe/Ca obtenus par les analyses EDS :

- Polymorphe 1 : $Ca_{2,78}Fe_{15,14}O_{25}$ (rapport Fe/Ca=5,44)
- Polymorphe 2 : $Ca_{3,5}Fe_{14,14}O_{25}$ (rapport Fe/Ca=4,04)

Ces derniers résultats obtenus confortent les résultats avancés par l'étude en microscopie électronique en transmission lors de l'interprétation des images haute résolution et intègrent l'existence des défauts structuraux observés dans les différents polymorphes.

Jusqu'à présent, nous supposons que le réseau anionique de ces deux polymorphes est stœchiométrique, or seule la diffraction des neutrons pourra nous apporter une information fiable sur l'occupation des sites oxygènes.

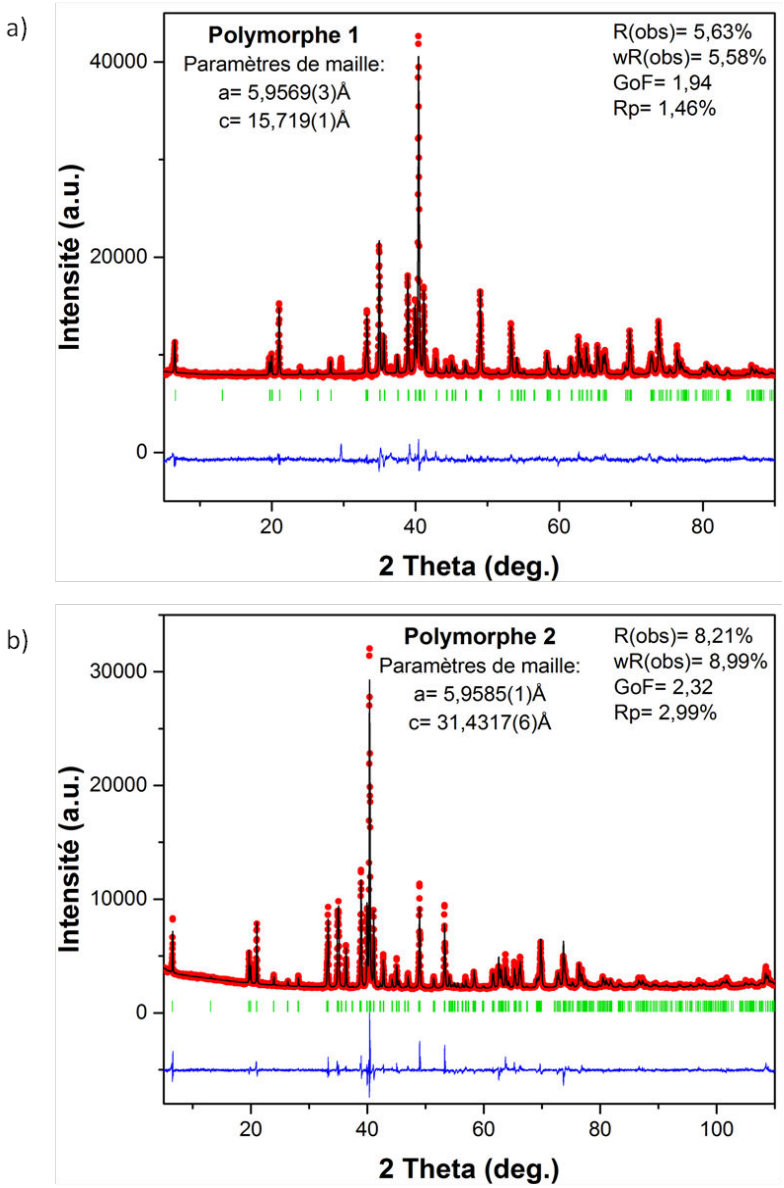


Figure II-23 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de chaque polymorphe enregistré à température ambiante (λ= 1,7903 Å) (expérimental : points rouges ; calculé : ligne noire ; différence : ligne bleue). a) Polymorphe 1 : Les traits verticaux verts représentent les positions des réflexions permises par le groupe d'espace P321. b) Polymorphe 2 : Les traits verticaux verts représentent les positions des réflexions permises par le groupe d'espace $P\bar{3}c1$.

Tableau II-5 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre à l'aide du logiciel JANA2006 du polymorphe 1. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques.

a)

Atome	Site	X	y	z	Occ.	Uiso (Å²)
Fe 1	2d	2/3	1/3	0.314(1)	0.3333	0.01
Fe 2	3f	0.349(4)	0	1/2	0.488(6)	0.01
Fe 3 **Ca 2**	2d	2/3	1/3	-0.046(2)	0.20(3) 0.13(3)	0.01
Fe 4	6g	0.340(4)	0.158(3)	0.1586(9)	1	0.01
Fe 5	2c	0	0	0.353(1)	0.3333	0.01
Fe 6	1a	0	0	0	0.1667	0.01
Ca 1	2d	1/3	2/3	0.318(2)	0.3333	0.01
O 1	2d	2/3	1/3	0.523(3)	0.3333	0.01
O 2	6g	0.343(9)	0.101(7)	0.372(2)	1	0.01
O 3	6g	0.520(7)	0.509(7)	0.230(2)	1	0.01
O 4	2c	0	0	0.232(5)	0.3333	0.01
O 5	2d	2/3	1/3	0.081(4)	0.3333	0.01
O6	6g	-0.145(6)	0.163(7)	-0.081(2)	1	0.01
O7	1b	0	0	1/2	0.1667	0.01

b)

Atome-Atome	d (Å)	Atome-Atome	d (Å)
Fe1-O2 (x3)	1.95(5)	Fe4-O5	2.08(4)
Fe1-O3 (x3)	2.13(5)	Fe4-O6	1.98(3)
Fe2-O1 (x2)	1.97(1)	Fe4-O6	2.16(5)
Fe2-O2 (x2)	2.10(3)	Fe5-O2 (x3)	1.85(6)
Fe2-O7	2.08(2)	Fe5-O4	1.90(8)
Fe3/Ca2-O5	1.99(7)	Fe5-O7	2.312(2)
Fe3/Ca2-O6 (x3)	1.93(5)	Fe6-O6 (x6)	2.04(4)
Fe4-O3	2.12(4)	Ca1-O1	2.50(5)
Fe4-O3	1.90(6)	Ca1-O2 (x3)	2.70(6)
Fe4-O4	2.10(5)	Ca1-O3 (x3)	2.26(5)

Polymorphe 1

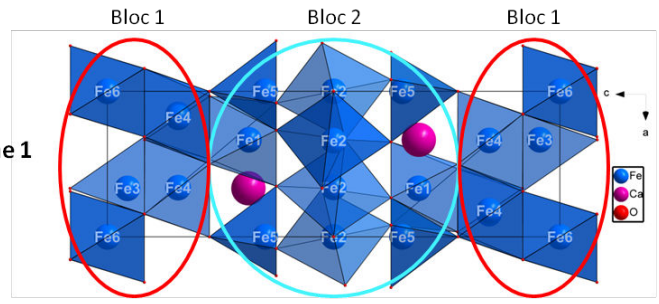


Tableau II-6 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre à l'aide du logiciel JANA2006 du polymorphe 2. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques.

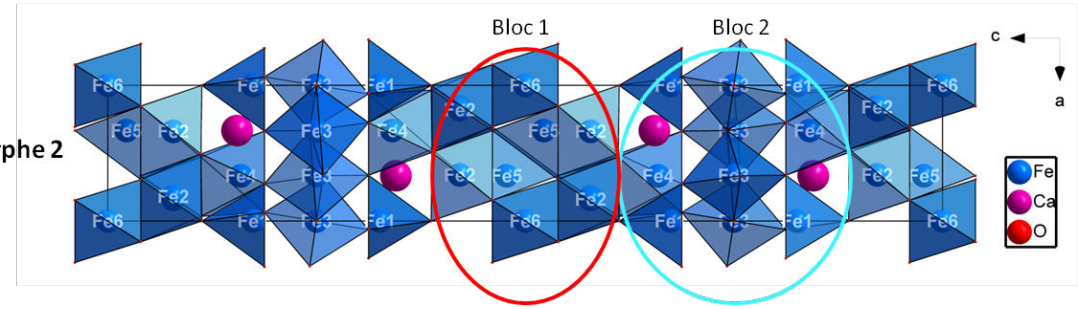
a)

Atome	Site	x	y	z	Occ.	Uiso (Å²)
Fe 1	4c	0	0	0.1749(1)	0.318(2)	0.01
Fe 2	12g	0.1688(8)	0.322(1)	0.0789(1)	0.975(3)	0.01
Fe 3	6f	0.351(1)	0.351(1)	1/4	0.484(2)	0.01
Fe 4	4d	1/3	2/3	0.1583(2)	0.3333	0.01
Fe 5 **Ca 2**	4d	2/3	1/3	0.0253(2)	0.08(2) 0.25(2)	0.01
Fe 6	2b	0	0	0	0.1667	0.01
Ca 1	4d	2/3	1/3	0.1579(2)	0.3333	0.01
O 1	4d	1/3	2/3	0.2495(5)	0.3333	0.01
O 2	12g	0.294(2)	0.397(2)	0.1900(3)	1	0.01
O 3	12g	0.325(2)	0.163(2)	0.0420(2)	1	0.01
O 4	2a	0	0	1/4	0.1667	0.01
O 5	12g	0.520(2)	0.515(2)	0.1147(2)	1	0.01
O6	4d	2/3	1/3	-0.0354(5)	0.3333	0.01
O7	4c	0	0	0.1129(5)	0.3333	0.01

b)

Atome-Atome	d (Å)	Atome-Atome	d (Å)
Fe1-O2 (x3)	2.184(9)	Fe3-O2 (x2)	1.960(9)
Fe1-O4	2.371(4)	Fe3-O4	2.098(4)
Fe1-O7	1.94(2)	Fe4-O2 (x3)	1.81(1)
Fe2-O3	2.01(2)	Fe4-O5 (x3)	2.22(1)
Fe2-O3	2.07(1)	Fe5/Ca2-O3 (x3)	1.84(1)
Fe2-O5	2.14(1)	Fe5/Ca2-O6	1.908(2)
Fe2-O5	2.05(2)	Fe6-O3 (x6)	2.14(1)
Fe2-O6	2.25(1)	Ca1-O1	2.91(2)
Fe2-O7	1.978(9)	Ca1-O2 (x3)	2.64(1)
Fe3-O1 (x2)	1.938(7)	Ca1-O5 (x3)	2.18(1)

Polymorphe 2



2. Affinement structural par diffraction des neutrons

Une approche par la diffraction des neutrons a été considérée en tenant compte des deux paramètres expérimentaux : la contribution magnétique potentielle de ces polymorphes et leur qualité cristallochimique à l'échelle de plusieurs grammes. Des difficultés de reproductibilité du polymorphe 2 nous ont empêché l'étude de celui-ci par diffraction neutronique. Seul le polymorphe 1 a donc pu être analysé. Cette étude a été effectuée à 700K car les analyses conjointes par spectroscopie Mössbauer et mesures de susceptibilité magnétique, qui seront dévoilées dans le chapitre III, ont confirmé que ce polymorphe était bel et bien dans le domaine paramagnétique au-delà de 500K.

Cette analyse structurale par diffraction des neutrons va nous permettre de sonder avec plus de précision la composition en oxygène du polymorphe 1. En effet, 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 quantifier les atomes légers comme l'oxygène et notamment lorsque ceux-ci sont en présence d'atomes beaucoup plus lourds. L'utilisation de la diffraction neutronique permet de lever ces ambiguïtés.

Effectivement, 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 II-7). 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.

Tableau II-7 : Longueur de diffusion des neutrons pour les différents éléments entrant dans la composition de nos échantillons étudiés en diffraction des neutrons[89].

Atome	Numéro atomique Z	b (10^{-12}cm)
O	8	0.5805
Ca	20	0.490
Fe	26	0.954

Le diagramme de diffraction des neutrons présenté en figure II-25 a été enregistré à 700K sur le diffractomètre D2B (longueur d'onde λ= 1,594Å) de l'institut Laue Langevin situé à Grenoble en collaboration avec Dr Emmanuelle Suard. Pour l'acquisition, l'échantillon a été placé dans un support cylindrique en vanadium.

L'affinement par la méthode Rietveld a été effectué avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X sur poudre du polymorphe 1. Cependant, la ou les impuretés présentes au sein du matériau n'ont malheureusement pas été définies et les résultats présentés ci-dessous n'en tiennent pas compte.

Après avoir affiné le profil et les positions atomiques, l'affinement des déplacements atomiques des cations mais aussi des anions révèlent des valeurs anormalement élevées pour certains atomes et plus particulièrement le Fe2 (U_{iso}=0.026(1) Å²), O1 (U_{iso}=0.036(2) Å²) ou encore O2 (U_{iso}=0.035(2) Å²). Ces valeurs élevées laisseraient penser que certains atomes aient des déplacements anisotropes. Or lorsque nous réalisons une carte de potentiel électrostatique par transformée de Fourier observée (F_{obs}), les densités électroniques des atomes sont de forme sphérique et ne laissent en aucun cas penser que les atomes posséderaient un déplacement atomique anisotrope. Ces valeurs anormales sont peut-être le reflet de lacunes et/ou de sites mixtes calcium-fer pour les cations.

L'affinement des occupations anioniques met en avant deux sites déficitaires (O2 et O6). L'oxygène O2 se situe au niveau du bloc 2 quant à l'oxygène O6 se trouve dans le bloc 1 de type spinelle (cf modèle structural p.67). Tous les autres sites anioniques apparaissent pleins. Cependant les déplacements atomiques restent élevés pour certains sites oxygène suite à l'affinement des occupations.

En parallèle, l'affinement des occupations cationiques montre deux sites fer non entiers (Fe2 et Fe3). Le fer 2 est le site des bipyramides à base triangulaire et le fer 3 est le site tétraédrique dans le bloc 1 au sein de cette structure. Pour rappel, si l'on se remémore l'observation par microscopie électronique en transmission des défauts présents dans la structure, les contrastes laissent penser que la couche de bipyramides à base triangulaire se transforme en une couche purement d'octaèdres de fer et que la couche mixte Ca-Fe se modifie en couche d'octaèdres et de tétraèdres de fer (figure II-24). Si nous suivons ce raisonnement, la couche de bipyramides de fer (Fe2) restera purement constituée d'atomes de fer et la couche mixte Ca-Fe devient entièrement des polyèdres de fer.

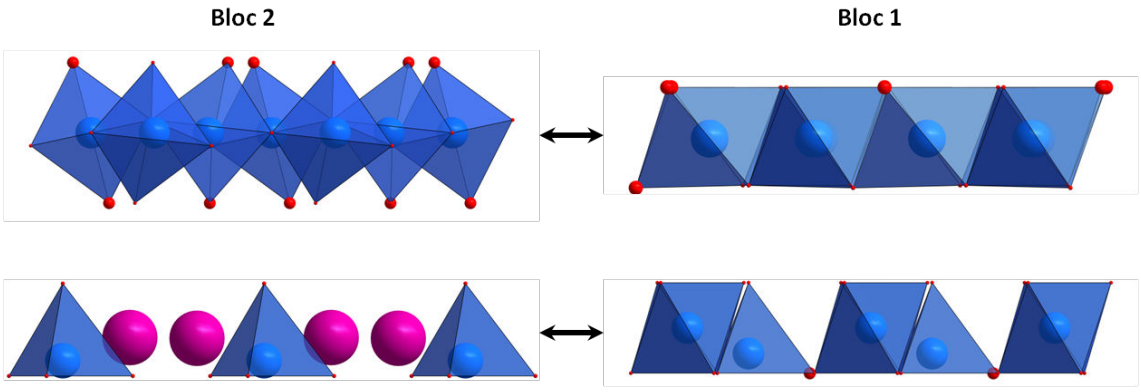


Figure II-24 : Transformation du bloc 2 en bloc 1.

C'est en suivant cette analyse que les données de diffraction des neutrons ont été affinées. Le site Fe2 a donc été laissé lacunaire et le site Fe3 a été doublé pour créer un site mixte Ca-Fe.

Tous les résultats sont regroupés en figure II-25 et dans les tableaux II-8. À l'issue de cet affinement, le polymorphe 1 aurait comme composition : $Ca_{2,36}Fe_{15,17}O_{23,86}$. Le rapport Fe/Ca obtenu est de 6,43, cette valeur reste encore éloignée de la valeur moyenne obtenue par les analyses EDS (Fe/Ca= 5,76) mais s'en approche. En outre, suite à la composition obtenue, la valence du fer au sein de ce polymorphe aboutit à +2,83. Seule la spectroscopie Mössbauer nous permettra de définir si ce polymorphe possède une valence mixte pour le fer.

Pour finir cette étude de diffraction des neutrons, les déplacements atomiques restent relativement élevés pour certains sites anioniques au terme de l'affinement. D'autres essais ont été entrepris en ajoutant d'autres sites mixtes mais n'ont pas été concluants. Lorsque nous regardons les sites anioniques touchés par ces valeurs de déplacement atomique élevées, nous nous s'apercevons que ce sont les oxygènes proches du fer 2 où nous attendons des modifications structurales avec la présence des défauts associés au bloc 1.

Ces valeurs élevées peuvent donc être le reflet de la présence de défauts plus ou moins étendus au sein de l'échantillon analysé et déjà observé par microscopie électronique en transmission. Ces derniers perturbent sûrement la composition chimique obtenue et attendue que ce soit sur le réseau cationique qu'anionique du polymorphe 1 à l'issue de cet affinement.

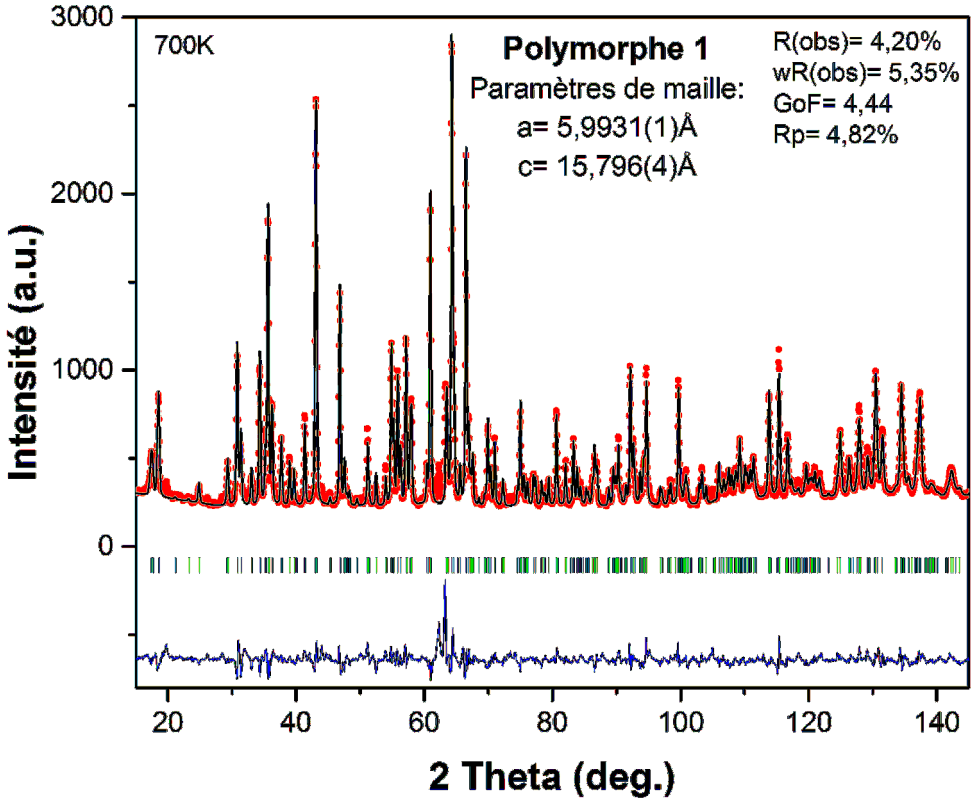


Figure II-25 : Diagramme de diffraction de neutrons (λ=1,594 Å) enregistré à 700K du polymorphe 1 (expérimental : points rouges ; calculé : ligne noire ; différence : ligne bleue). Les traits verticaux verts marquent les positions des réflexions permises par le groupe d'espace P321.

Tableau II-8 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement des données de diffraction des neutrons à l'aide du logiciel JANA2006 du polymorphe 1. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques.

a)

Atome	Site	X	y	z	Occ.	Uiso (Å²)
Fe 1	2d	2/3	1/3	0.3133(4)	0.3333	0.016(1)
Fe 2	3f	0.339(1)	0	1/2	0.425(8)	0.015
Fe 3 **Ca2**	2d	2/3	1/3	-0.0465(4)	0.27(1) 0.06(1)	0.007(1)
Fe 4	6g	0.336(1)	0.1575(9)	0.1576(2)	1	0.017(1)
Fe 5	2c	0	0	0.3495(3)	0.3333	0.016(1)
Fe 6	1a	0	0	0	0.1667	0.011(3)
Ca 1	2d	1/3	2/3	0.3107(7)	0.3333	0.020(2)
O 1	2d	2/3	1/3	0.5222(8)	0.3333	0.041(3)
O 2	6g	0.335(2)	0.072(2)	0.3744(5)	0.89(2)	0.030(3)
O 3	6g	0.506(1)	0.477(1)	0.2242(3)	1	0.016(1)
O 4	2c	0	0	0.2299(6)	0.3333	0.024(3)
O 5	2d	2/3	1/3	0.0840(6)	0.3333	0.017(2)
O6	6g	-0.152(2)	0.162(1)	-0.0793(4)	0.92(2)	0.017(2)
O7	1b	0	0	1/2	0.1667	0.026(3)

b)

Atome-Atome	d (Å)	Atome-Atome	d (Å)
Fe1-O2 (x3)	2.05(1)	Fe4-O5	2.074(7)
Fe1-O3 (x3)	2.117(9)	Fe4-O6	2.031(8)
Fe2-O1 (x2)	2.011(4)	Fe4-O6	2.16(1)
Fe2-O2 (x2)	2.034(8)	Fe5-O2 (x3)	1.87(1)
Fe2-O7	2.033(7)	Fe5-O4	1.89(1)
Fe3/Ca2-O5	2.062(1)	Fe5-O7	2.377(4)
Fe3/Ca2-O6 (x3)	1.91(1)	Fe6-O6 (x6)	2.054(9)
Fe4-O3	1.966(7)	Ca1-O1	2.64(2)
Fe4-O3	1.95(1)	Ca1-O2 (x3)	2.63(1)
Fe4-O4	2.086(8)	Ca1-O3 (x3)	2.33(1)

V. Récapitulatif et discussion des études structurales des deux polymorphes (microscopique et macroscopique)

Les résultats obtenus par ces différentes techniques de résolution structurale sont de bonnes qualités et sont relativement identiques. Les principaux résultats sont récapitulés (groupe d'espace, paramètres de maille, composition, valence du fer et rapport Fe/Ca) dans le tableau II-9 ci-dessous. Les facteurs de reliabilité sont tout à fait corrects malgré la ou les impuretés non identifiées dans le polymorphe 1. Ceux obtenus en microscopie électronique sont un peu plus élevés mais ils sont tout à fait convenables pour cette méthode de résolution.

Tableau II-9 : Récapitulatif des résultats des résolutions structurales à l'aide des différentes techniques utilisées.

	Diffraction électronique		Diffraction des rayons X		Diffraction des neutrons
	Polymorphe 1	Polymorphe 2	Polymorphe 1	Polymorphe 2	Polymorphe 1
Groupe d'espace	P321	$P\bar{3}c1$	P321	$P\bar{3}c1$	P321
Paramètres de maille	a=5,854Å c=15,777Å	a=5,914Å c=31,413Å	a=5,9569(3)Å c=15,719(1)Å	a=5,9585(1)Å c=31,4317(6)Å	a=5,9931(1)Å c=15,796(4)Å
Composition finale suite à l'affinement	$Ca_2Fe_{16}O_{25}$	$Ca_2Fe_{16}O_{25}$	$Ca_{2,78}Fe_{15,13}O_{25}$	$Ca_{3,5}Fe_{14,14}O_{25}$	$Ca_{2,36}Fe_{15,17}O_{23,86}$
Valence du fer	+2,88	+2,88	+2,93	+3,04	+2,83
Rapport Fe/Ca	8	8	5,44	4,04	6,43
Valeur moyenne des analyses EDS	5,76	5,44			

Dans un premier temps, l'étude structurale par microscopie électronique en transmission a permis de remonter à deux modèles structuraux pour deux polymorphes présentant de fortes similitudes structurales à l'aide de la précession des électrons en mode tomographie. Ces modèles structuraux suite aux affinements (cinématique et dynamique) aboutissent à la même composition $Ca_2Fe_{16}O_{25}$ et possèdent une charpente structurale correspondant fortement à celles révélées dans les années 80 sur monocristal par AV. Arakcheeva et al.[13,72]. Chaque structure compte 14 sites indépendants (1 site pour le calcium/6 sites pour le fer/7 sites pour l'oxygène). La structure de chaque polymorphe montre l'atome de fer sous la forme de trois polyèdres de coordination différents (octaèdres/tétraèdres/bipyramides à base triangulaire). En découpant chaque bloc couche par couche (figure II-26), on obtient une composition formelle de Fe_9O_{12} pour le bloc 1 et de $Ca_2Fe_7O_{13}$ pour le bloc 2.

L'étude par imagerie haute résolution (HREM/HAADF) a permis de confirmer et de mieux comprendre les deux modèles structuraux reconstruis à l'aide la précession et de proposer un scénario pour justifier l'existence de ces polymorphes. Effectivement, les clichés expérimentaux en mode HREM et HAADF pris sur les polymorphes 1 et 2 selon plusieurs directions coïncident parfaitement avec les modèles structuraux obtenus. L'orientation [210] a également permis de mettre en évidence la distinction structurale permettant de différencier les polymorphes 1 et 2. Cette différence s'opère au niveau du bloc 2 (bloc mixte calcium/fer) qui s'oriente une fois sur deux dans la même direction pour le polymorphe 2 et révèle le doublement du paramètre d'empilement. De plus, elle a mis en avant deux sortes défauts présents au sein de chaque polymorphe. Le premier étant des défauts d'intercroissance du bloc 1 apparentés à une structure de type spinelle. Ceux-ci sont plus ou moins étendus le long de l'empilement et ont été observés sous plusieurs directions. Ce défaut perturbe également le bloc 2 où sur certains clichés on peut observer la transformation de ce bloc en bloc 1. L'étude des contrastes a permis de révéler que ce type de défaut pouvait être assimilé à des défauts de type spinelle. Ces différentes observations sur ce type de défaut ont permis de lever des incertitudes sur la réelle composition du bloc 2 puisque ce dernier aurait comme composition idéale $Ca_4Fe_5O_{13}$ laquelle serait pondérée par les défauts de type spinelle. Le deuxième type de défaut observé correspond à la coexistence des deux polymorphes au sein d'une même cristallite perturbant ainsi l'empilement et donc les affinements structuraux.

L'étude par diffraction des rayons X sur poudre a permis de confirmer que les modèles obtenus par microscopie électronique étaient le réel reflet des deux polymorphes isolés à l'échelle de poudre et justifie la difficulté de les obtenir à l'état monophasique. L'affinement des occupations cationiques, à titre indicatif, laisserait penser à un déficit sur quelques sites fer quel que soit le polymorphe analysé. Ce déficit pourrait être le reflet des défauts d'empilement observés par l'étude microscopique. Cette observation peut nous permettre d'émettre certaines hypothèses comme la possibilité de lacunes cationiques mais aussi la présence de sites mixtes calcium-fer au sein de la structure des polymorphes.

L'étude par diffraction des neutrons à haute température a quant à elle permis de sonder la composition en oxygène mais aussi d'en apprendre un peu plus sur le réseau cationique. Malheureusement seul le polymorphe 1 a pu être analysé. En effet, la difficulté de reproductibilité du polymorphe 2 n'a pas permis son étude par diffraction neutronique. Cette analyse par diffraction des neutrons a révélé une non-stœchiométrie sur le réseau anionique et un déficit sur deux sites fer (Fe2 et Fe3) du polymorphe 1. Suite la modification du bloc 2 en bloc 1 ou inversement observée en imagerie haute résolution a aidé à l'affinement du réseau cationique. L'hypothèse du Fe2 (bipyramides à base triangulaire) pouvant être lacunaire et le Fe3 (tétraèdres du bloc 1) devenant un site mixte a pu être avancée. Malheureusement certains déplacements atomiques restent anormalement élevés surement dû aux défauts contenus dans ce polymorphe.

Après ce récapitulatif, regardons de plus près les résultats analytiques et plus précisément les polyèdres et les distances Fe-O obtenus pour ces deux polymorphes. Ces dernières sont en accord avec les distances attendues Fe-O. Cependant, certains polyèdres présentent une distorsion plus ou moins prononcée. Par exemple, l'ensemble des octaèdres présents dans la structure de chacun des polymorphes sont plutôt réguliers excepté celui de l'atome Fe1 pour le polymorphe 1 et Fe4 pour le polymorphe 2, formant l'octaèdre du bloc 2, qui est nettement distordue (voir figure II-26). Cette distorsion entraine un décalage du barycentre de l'atome de fer au sein de l'octaèdre. Ce phénomène est peut-être dû à l'atome de calcium présent à ces cotés ou éventuellement la présence d'un site mixte Ca-Fe. Cependant la diffraction des neutrons ne confirme pas cette hypothèse.

Maintenant, focalisons-nous sur le fer en coordinence tétraédrique du bloc 2 (Fe5 pour le polymorphe 1 et Fe1 pour le polymorphe 2). Les distances Fe-O obtenues sont acceptables pour des distances attendues Fe-O dans un tétraèdre. Cependant, une cinquième distance Fe-O est reportée dans les tableaux II-5 et II-6 des distances interatomiques (Fe5-O7 pour le polymorphe 1 et Fe1-O4 pour le polymorphe 2). Si nous tenons compte de cette distance, cet atome de fer pourrait former une bipyramide à base triangulaire où le fer serait décalé de son barycentre. Cette cinquième distance est relativement élevée pour une distance Fe-O, elle est comprise entre 2,32 Å et 2,38 Å pour le polymorphe 1 et 2,38 Å et 2,40 Å pour le polymorphe 2 suivant la technique de résolution structurale.

Lorsque nous regardons le rapport Fe/Ca de chaque polymorphe suite aux affinements de la diffraction des rayons X ou des neutrons, il n'est pas en accord avec celui observé lors des analyses EDS (5,76 pour le polymorphe 1 et 5,44 pour le polymorphe 2). En effet, en diffraction des rayons X ou neutronique, l'analyse s'effectue sur une certaine quantité de poudre alors qu'en microscopie électronique, elle se focalise sur une cristallite. Or l'étude microscopique par imagerie haute résolution (HREM et HAADF) a mis en évidence que les polymorphes étudiés présentent potentiellement des défauts d'intercroissance du bloc 1 de type spinelle contenant que du fer et de l'oxygène. Nous pouvons avancer que la présence de ces défauts peut entrainer des lacunes et des sites mixtes calcium-fer lorsque le bloc 2 se transforme en bloc 1 et inversement. Ces défauts d'oxyde de fer perturbent la réelle composition de ces polymorphes et expliquent la différence entre les analyses EDS en microscopie électronique et la diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre.

Pour finir cette discussion, il a été observé qu'au sein des polymorphes 1 et 2, la valence du fer pourrait osciller entre +2,8 et +3 suite à la détermination des différentes compositions. Cette variation de valence est à prendre avec précautions car nos études structurales ont mis en avant des défauts d'empilement entraînant la présence de sites mixtes calcium-fer et de lacunes cationiques et anioniques. Seules des analyses par spectroscopie Mössbauer sur les échantillons permettront de valider la valence formelle du

fer au sein de chaque polymorphe. Cette étude ainsi que les propriétés physiques seront développées dans le chapitre suivant.

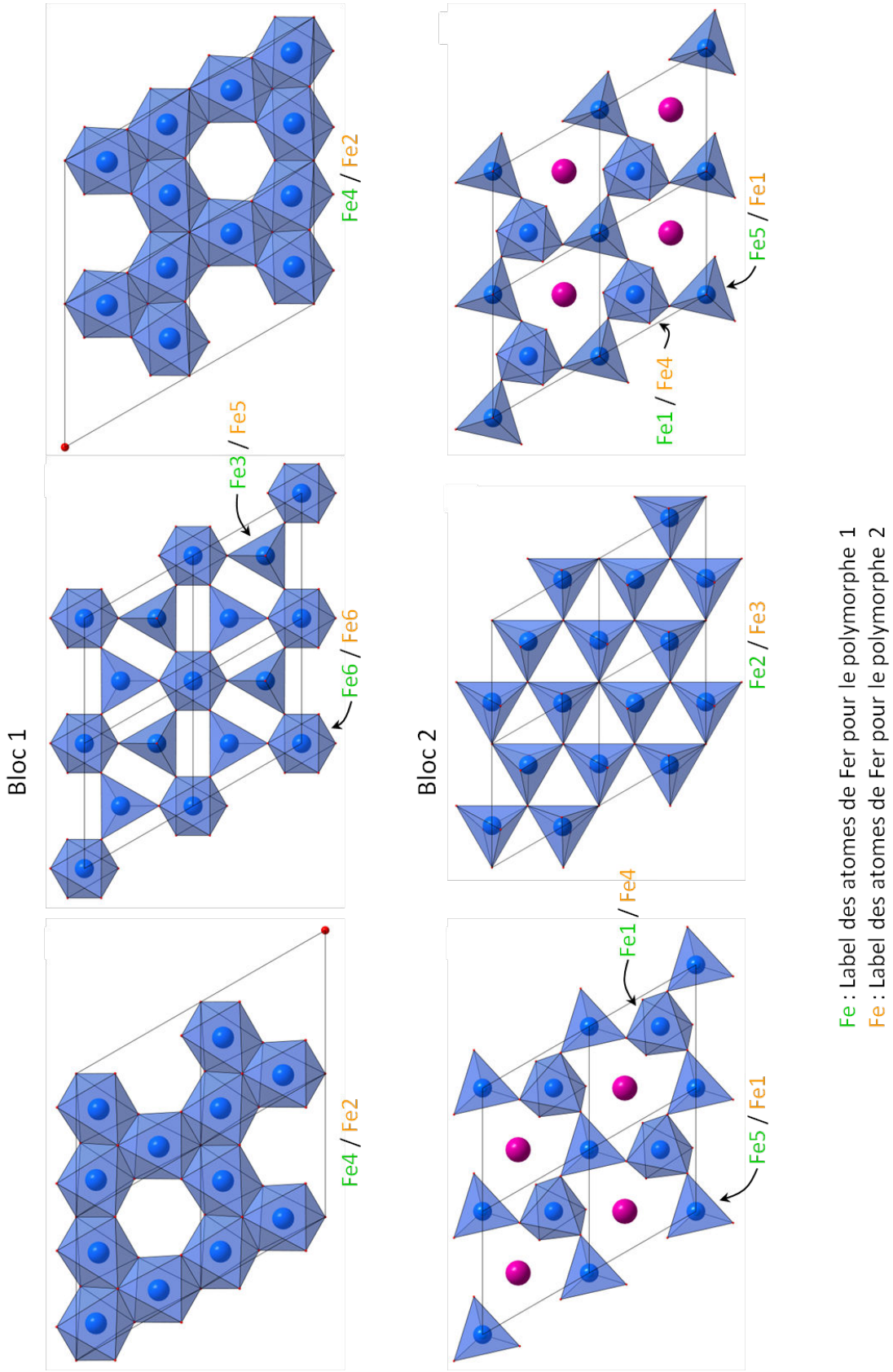


Figure II-26 : Décomposition couche par couche des blocs 1 et 2.

VI. Obtention d'un troisième polymorphe dans le système Ca-Fe-O

L'étude multi-échelle mise en œuvre sur les deux polymorphes précédents a permis de proposer une formule générale : $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$, sous la forme d'une intercroissance. Celle-ci permet d'envisager un écart de stœchiométrie entre les deux blocs à la base de cette intercroissance et qui est à l'origine de la formation des différents polymorphes. Suite à cette description, de nouvelles synthèses ont été envisagées en partant de la composition idéale $Ca_4Fe_{14}O_{25}$ (x=0). Ce travail de synthèse a permis d'isoler un troisième polymorphe. Des synthèses ont été relancées autour de cette composition en utilisant comme précurseur CaO (préparé par décomposition de $CaCO_3$ à 900°C) et α-Fe_2O_3. Ces synthèses ont été réalisées par réaction chimique par voie solide en tube scellé et en subissant le traitement thermique suivant : une montée en température à 1100°C en 6h, un palier de 24h à cette température et une descente à la température ambiante en 6h. Les échantillons obtenus suite à ce traitement thermique sont de couleur noire. Cependant, tous les échantillons ne sont pas monophasiques, ils sont entachés d'une phase secondaire α-Fe_2O_3. Une analyse rapide par diffraction des rayons X sur poudre a permis d'identifier ce composé comme étant $CaFe_4O_7$ à l'aide du logiciel HighScore. Le meilleur résultat obtenu lors des synthèses a été lorsque nous avons appliqué un écart de stœchiométrie proche de x=0,1. Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de ce troisième polymorphe est présenté dans la figure II-27 et les raies correspondantes à l'impureté α-Fe_2O_3 sont indiquées par les flèches vertes.

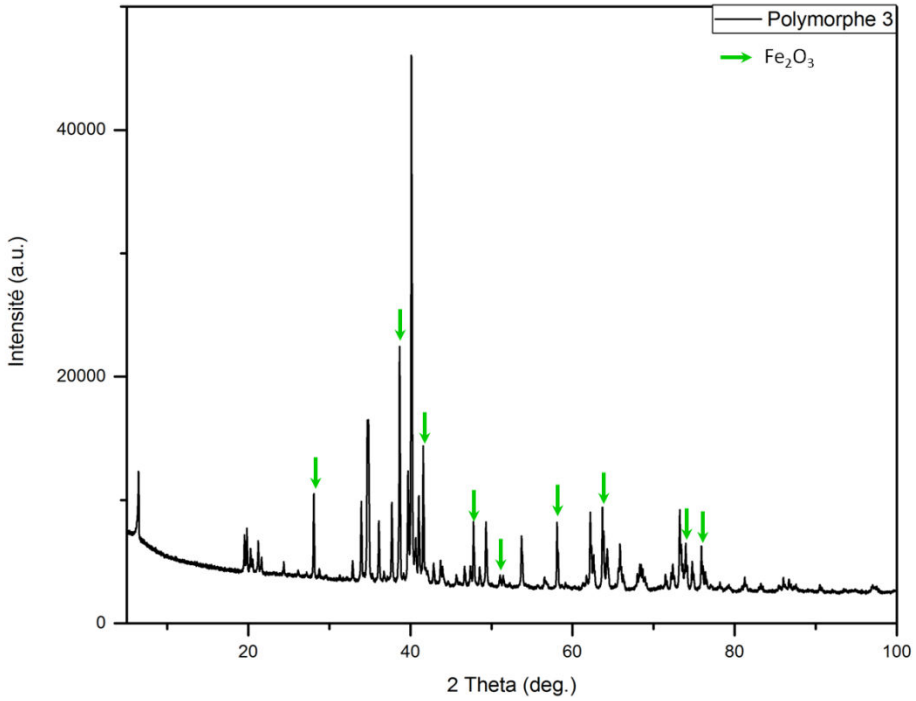


Figure II-27 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du polymorphe 3 à la température ambiante. Les raies correspondantes à l'impureté α-Fe_2O_3 sont indiquées par les flèches vertes.

Plusieurs études ont été réalisées sur ce composé et plusieurs mailles cristallographiques ont été proposées :

- Maille rhomboédrique (R-3c ou R32) avec les paramètres de maille : a≈6Å et c≈95Å[71,73].
- Maille monoclinique (C2) avec les paramètres de maille : a≈10,4Å, b≈6Å, c≈31,6Å et β≈96°[42].

L'étude en diffraction électronique de ce polymorphe 3 a confirmé que les deux mailles pouvaient être envisagées. La maille hexagonale possède un paramètre d'empilement proche 95Å, soit un multiple de l'empilement primitif de 15,8Å (6x15,8Å) attendu dans le cas de la série $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$ comme dans les polymorphes précédemment étudiés. Les analyses EDS quant à elles convergent vers un rapport cationique Fe/Ca=4,16 qui est sensiblement plus petit que celui des deux polymorphes isolés précédemment.

En fait, les deux mailles envisagées (hexagonale et monoclinique) sont toutes à fait compatibles, car il est possible de passer d'une maille à l'autre à l'aide d'une matrice de transformation présentée en figure II-28. Effectivement, un cliché de diffraction électronique pris sur ce polymorphe 3 peut tout à fait s'indexer avec une maille rhomboédrique ou monoclinique tout en respectant les conditions d'existence imposées par le groupe d'espace (figure II-29). Ces conditions d'existence sont récapitulées dans le tableau II-10 ci-dessous :

Tableau II-10 : Conditions d'existence pour les deux mailles envisagées.

Maille rhomboédrique **Groupe d'espace R32**	**Maille monoclinique** **Groupe d'espace C2**
hkl : -h+k+l=3n hk0 : -h+k=3n 0kl : pas de condition h0l : h+l=3n hhl : l=3n h00 : h=3n 0k0 : pas de condition 00l : l=3n	hkl : h+k=2n h0l : h=2n 0kl : k=2n hk0 : h+k=2n 0k0 : k=2n h00 : h=2n

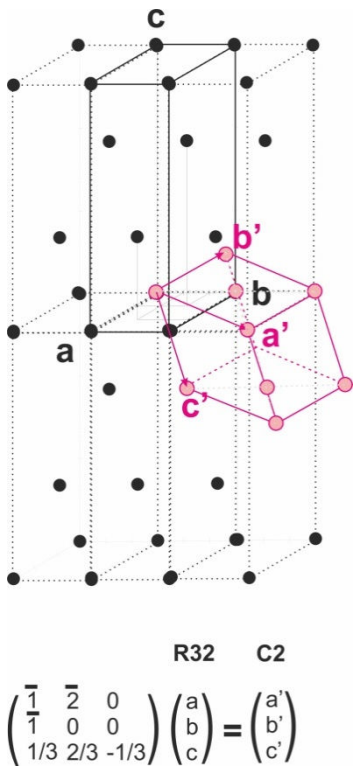


Figure II-28 : Matrice de transformation de la maille rhomboédrique à la maille monoclinique.

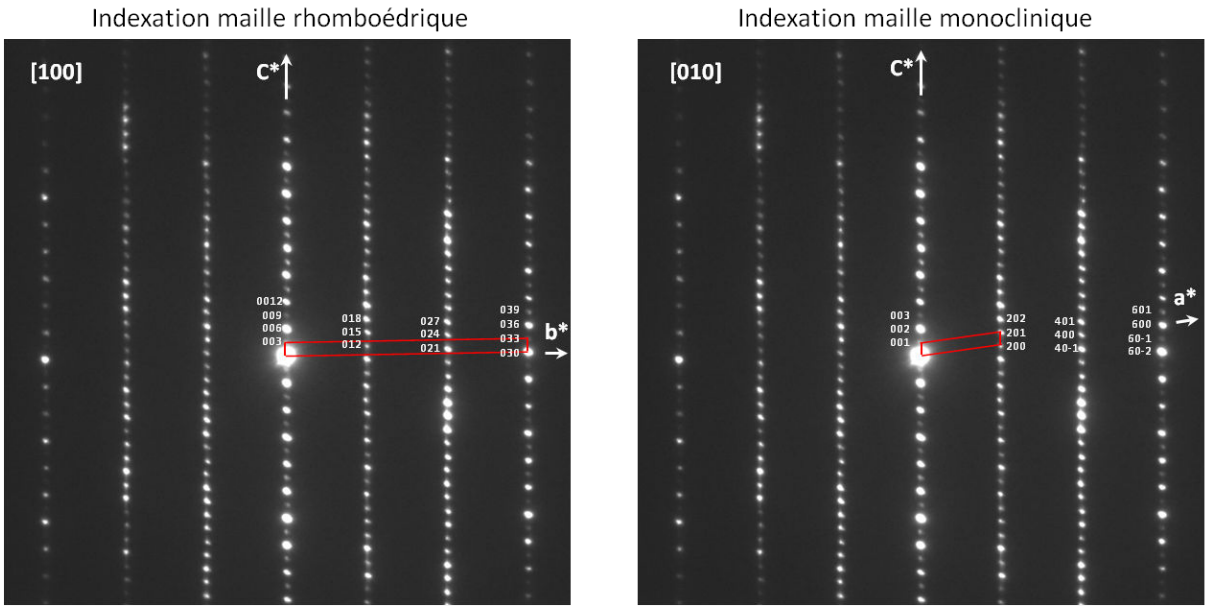


Figure II-29 : Indexation du cliché de diffraction électronique du polymorphe 3 à la température ambiante en fonction de la maille envisagée.

1. Étude structurale du polymorphe 3 par diffraction des rayons X

Une approche structurale à partir de données de précession acquises en mode tomographie est restée vaine en l'absence d'une périodicité clairement définie le long de la direction de l'empilement.

Des essais d'affinement ont été entrepris dans un premier temps avec la maille monoclinique. Malheureusement, ils n'ont pas été concluants (l'affinement des positions atomiques donne des distances Fe-O incohérentes) surement dû à la qualité du jeu de données de diffraction. Des essais ont donc été lancés avec la maille rhomboédrique qui est plus symétrique que la maille monoclinique.

Pour réaliser l'affinement de ce polymorphe par la méthode Rietveld à l'aide du logiciel JANA2006, nous sommes partis des données référencées dans la littérature par O. Karpinsky et A. Arakcheeva[73] (paramètres de maille : a=b≈6Å et c≈94Å ; groupe d'espace R32). L'utilisation de ce modèle structural a permis d'indexer l'ensemble des raies de diffraction lié à ce polymorphe et les valeurs des facteurs de reliabilté obtenues sont tout à fait correctes (figure II-30). Il a fallu insérer une phase secondaire (α-Fe_2O_3) représentée par les traits verticaux violets sur la figure II-30 pour pouvoir indexer toutes les raies de diffraction de ce diagramme. Cette phase secondaire se retrouve en quantité assez importante au sein de l'échantillon. Effectivement suite à cet affinement Rietveld, la proportion de α-Fe_2O_3 est estimée à ≈19% en volume.

Le modèle structural obtenu représenté en figure II-31 possède de forte similitude avec ceux des polymorphes 1 et 2. Effectivement, on observe la succession de deux blocs distincts. Le premier étant le même que le bloc 1 des deux autres polymorphes étudiés de composition Fe_9O_{12} et le second très ressemblant au bloc 2. Ce dernier présente une légère différence par rapport au bloc 2 des deux premiers polymorphes. On observe qu'un bloc 2 sur deux devient plus riche en calcium le long de l'empilement. Nous pouvons considérer deux types de configuration pour la couche mixte calcium-fer pour ce bloc 2 :

- Première configuration : fer, calcium, fer, fer… (composition $Ca_2Fe_7O_{13}$) ;
- Deuxième configuration : fer, calcium, calcium, fer… (composition $Ca_4Fe_5O_{13}$).

Le site fer en coordinance octaédrique au sein de la couche mixte Ca-Fe (comme par exemple le fer Fe8 dans la figure II-31) devient un site calcium, aboutissant à une composition de $Ca_4Fe_5O_{13}$ pour ce bloc une fois sur deux. Nous pouvons également faire le rapprochement avec les structures type hexaferrite.

Malgré le faible domaine angulaire de ce diagramme de diffraction pour cet affinement, les déplacements atomiques des cations ont été affinés et sont récapitulés dans le tableau II-11. Ces valeurs de déplacements atomiques permettent d'avoir un meilleur affinement des taux d'occupation cationiques. Ces derniers ont mis en avant deux sites fer

lacunaires (Fe4 et Fe10), aboutissant une composition finale de $Ca_3Fe_{14,75}O_{25}$ au lieu de $Ca_3Fe_{15}O_{25}$ si l'ensemble des sites restent entiers. Cependant, suite à cet affinement certaines valeurs de déplacement atomique restent élevées (Fe2, F3, Fe10, Ca2). Elles peuvent être dues à des lacunes et/ou à des sites mixtes Ca-Fe en lien avec des défauts d'empilement comme observés dans les polymorphes 1 et 2. Des études synchrotrons ou neutroniques permettraient de mieux sonder la matière et d'obtenir une composition reflétant la réalité de la structure de ce polymorphe 3.

Suite à cette composition déduite de la diffraction des rayons X sur poudre, la valence du fer est de +2,96. Seules les études par spectroscopie Mössbauer permettront de déterminer si ce polymorphe possède une valence mixte ou non pour le fer comme pour les polymorphes 1 et 2.

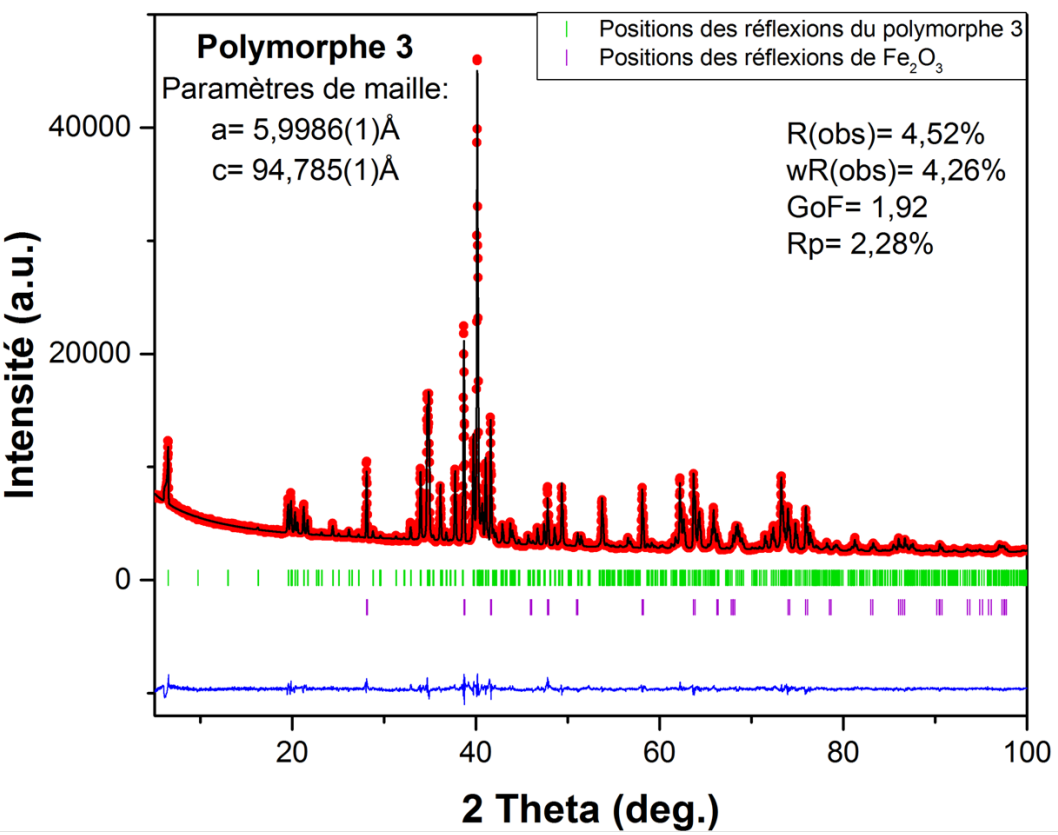


Figure II-30 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du polymorphe 3 enregistré à température ambiante (λ=1,7903Å) (expérimental : points rouges ; calculé : ligne noire ; différence : ligne bleue). Les traits verticaux verts représentent les positions des réflexions permises par le groupe d'espace R32 et les traits verticaux violets, celles permises par le groupe d'espace $R\bar{3}c$ (α-Fe_2O_3).

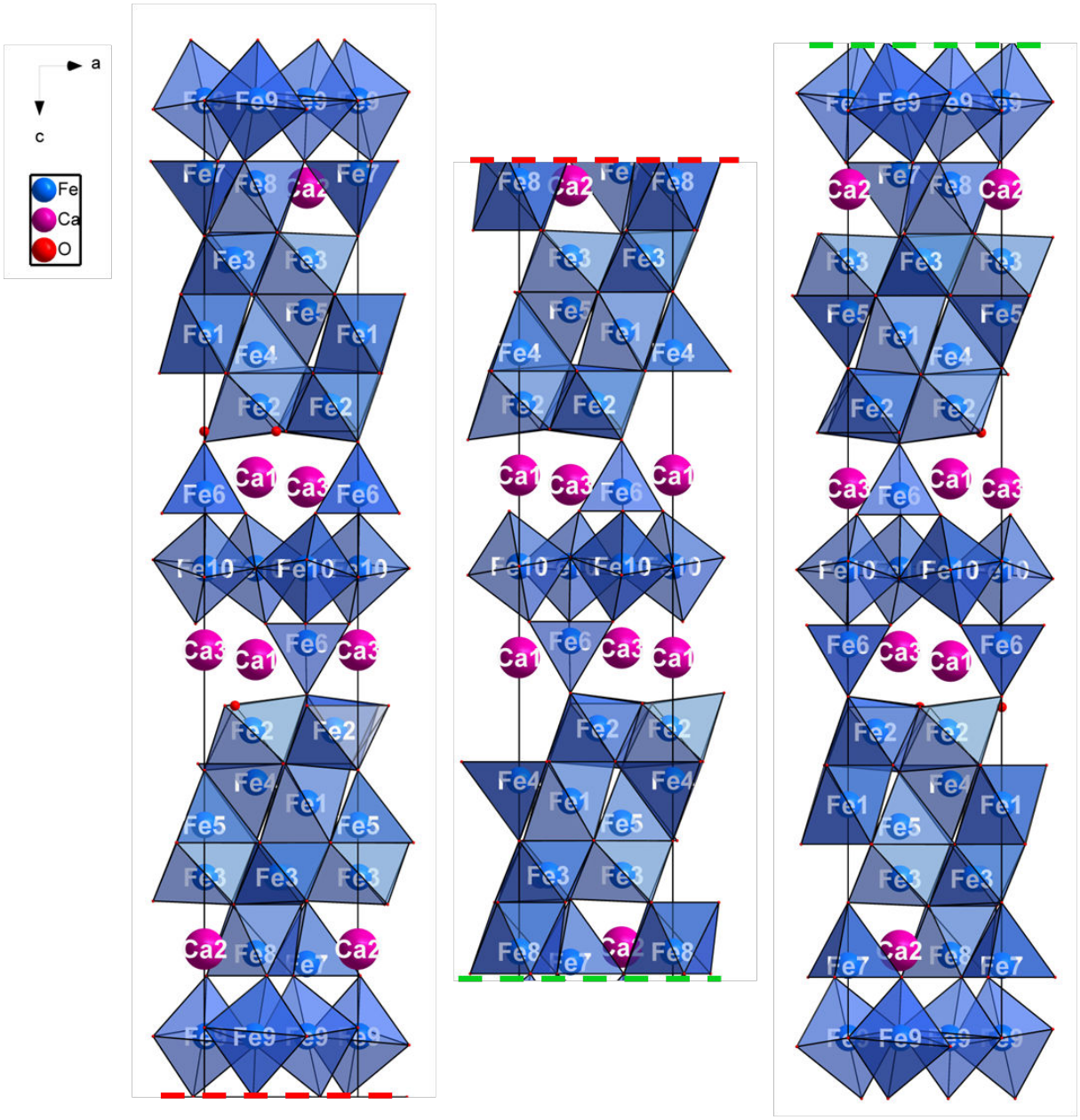


Figure II-31 : Représentation du modèle structural du polymorphe 3 selon la direction [010] suite à l'affinement des données de diffraction des rayons X sur poudre à la température ambiante.

Tableau II-11 : Récapitulatif des résultats issus de l'affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre à l'aide du logiciel JANA2006 du polymorphe 3. a) Paramètres structuraux. b) Distances interatomiques.

a)

Atome	Site	x	y	z	Occ.	Uiso (Å²)
Fe 1	6c	0	0	-0.0827(2)	0.309(4)	0.001(4)
Fe 2	18f	0.181(2)	0.3509(9)	-0.1093(1)	1	0.008(3)
Fe 3	18f	0.338(1)	0.152(1)	-0.0567(1)	1	0.029(3)
Fe 4	6c	2/3	1/3	-0.0905(1)	0.289(4)	0.001(3)
Fe 5	6c	1/3	2/3	-0.0751(1)	0.3333	0.002(3)
Fe 6	6c	0	0	-0.1403(1)	0.3333	0.007(3)
Fe 7	6c	0	0	-0.0258(1)	0.3333	0.006(3)
Fe 8	6c	2/3	1/3	-0.0295(1)	0.3333	0.001(3)
Fe 9	9d	0	0.337(1)	0	0.5	0.009(5)
Fe 10	9e	2/3	0.009(1)	-1/6	0.485(5)	0.029(3)
Ca 1	6c	2/3	1/3	-0.1339(1)	0.3333	0.010(3)
Ca 2	6c	1/3	2/3	-0.0309(1)	0.3333	0.021(4)
Ca 3	6c	1/3	2/3	-0.1376(1)	0.3333	0.012(4)
O 1	3a	0	0	0	0.1667	0.01
O 2	6c	1/3	2/3	-0.0042(2)	0.3333	0.01
O 3	6c	0	0	-0.1701(2)	0.3333	0.01
O 4	3b	2/3	1/3	-1/6	0.1667	0.01
O 5	18f	0.301(3)	0.141(3)	-0.0960(2)	1	0.01
O 6	18f	0.125(3)	0.296(3)	-0.0693(2)	1	0.01
O 7	6c	1/3	2/3	-0.0949(3)	0.3333	0.01
O 8	6c	2/3	1/3	-0.0705(3)	0.3333	0.01
O 9	6c	0	0	-0.1221(3)	0.3333	0.01
O 10	6c	0	0	-0.0474(3)	0.3333	0.01
O 11	18f	-0.013(3)	0.455(3)	-0.1170(2)	1	0.01
O 12	18f	-0.037(3)	0.474(3)	-0.0462(2)	1	0.01
O 13	18f	-0.095(2)	0.247(2)	-0.0219(2)	1	0.01
O 14	18f	-0.025(2)	0.699(3)	-0.1470(2)	1	0.01

b)

Atome-Atome	d (Å)	Atome-Atome	d (Å)
Fe1-O5 (x3)	2.01(2)	Fe6-O14 (x3)	1.85(2)
Fe1-O6 (x3)	2.00(2)	Fe7-O1	2.445(9)
Fe2-O5	2.14(2)	Fe7-O10	2.05(3)
Fe2-O5	2.10(2)	Fe7-O13 (x3)	1.87(2)
Fe2-O7	2.13(2)	Fe8-O12 (x3)	2.21(2)
Fe2-O9	2.19(2)	Fe8-O13 (x3)	2.89(2)
Fe2-O11	1.74(2)	Fe9-O1	2.024(6)
Fe2-O11	2.03(2)	Fe9-O2 (x2)	2.027(5)
Fe3-O6	2.22(2)	Fe9-O13 (x2)	2.15(2)
Fe3-O6	1.88(2)	Fe10-O3 (x2)	2.052(5)
Fe3-O8	2.16(2)	Fe10-O4	1.947(7)
Fe3-O10	1.96(1)	Fe10-O14 (x2)	1.89(2)
Fe3-O12	2.02(2)	Ca1-O11 (x3)	2.32(2)
Fe3-O12	1.80(3)	Ca1-O14 (x3)	2.39(2)
Fe4-O5 (x3)	1.97(2)	Ca2-O2	2.53(2)
Fe4-O8	1.90(3)	Ca2-O12 (x3)	2.41(2)
Fe5-O6 (x3)	2.01(2)	Ca2-O13 (x3)	2.68(2)
Fe5-O7	1.88(3)	Ca3-O3	2.44(2)
Fe6-O3	2.82(2)	Ca3-O11 (x3)	2.66(2)
Fe6-O9	1.72(3)	Ca3-O14 (x3)	2.43(2)

2. Étude structurale par microscopie électronique en transmission

Quelques essais de détermination structurale à l'aide de la précession des électrons en mode tomographie ont été entrepris. Malheureusement, elles n'ont pas abouti. Effectivement, lorsque la maille rhomboédrique est envisagée le paramètre d'empilement c est mal définie. Lorsque le réseau réciproque est indexé avec la maille monoclinique, nous remontons aux bons paramètres de maille (a≈10Å, b≈6Å, c≈31,6Å et β≈96). Cependant, la résolution structurale à l'aide du logiciel SUPERFLIP n'est pas acceptable, il ne détermine pas les positions atomiques des éléments. Ces échecs de détermination structurale sont sûrement dus au manque d'informations du jeu de données (domaine angulaire trop petit) ou encore des défauts d'empilement déjà observés dans les polymorphes 1 et 2.

C'est pourquoi une étude par imagerie haute résolution a été effectuée afin de s'assurer du modèle structural obtenu à l'issue de l'affinement des données de diffraction des rayons X mais aussi de scruter si ce polymorphe est également entaché de défauts et s'ils sont de même nature que ceux observés dans les polymorphes 1 et 2.

Les images de la figure II-32 prises en mode HAADF selon la direction [100] et [210] montrent la séquence d'empilement du polymorphe 3 et sont en accord avec le modèle structural obtenu en diffraction des rayons X. Elles nous confirment que ce polymorphe possède une structure en couche avec la succession de deux blocs distincts et un empilement primitif d'environ 15,8 Å comme les polymorphes 1 et 2. Ces clichés pris en mode HAADF permettent de bien différencier les cations de cette structure. L'analyse de l'image orientée selon la direction [210], axe de zone qui a permis de distinguer les deux précédents polymorphes, révèle des contrastes similaires au polymorphe 2. Effectivement, on retrouve le contraste du bloc 2 formant des arcs qui sont orientés une fois sur deux dans le même sens. Pour distinguer ce polymorphe 3 du polymorphe 2, il a fallu observer les cristallites selon l'axe de zone [100]. Selon la direction [100] (figure II-32 a), il est possible de différencier les deux blocs 2 successifs. Les blocs 2 du polymorphe 3 possèdent deux types de contrastes contrairement au polymorphe 2. Ces derniers possèdent soit la suite de contrastes suivant : un point clair ; deux points un peu moins clairs ; un point clair… (1 atome de fer, 2 atomes de calcium, 1 atome de fer). Or le second contraste observé du bloc 2 est : un point clair ; un point un peu moins clair ; deux points clairs… (1 atome de fer, 1 atome de calcium, 2 atomes de fer).

De plus, il est possible sur le cliché orienté selon la direction [100] (figure II-32 a) d'observer que ce polymorphe est également sujet à des défauts plus ou moins étendus comme dans les polymorphes 1 et 2 et sont mis en évidence par les zones de surbrillance bleu. Nos remarquons que ces contrastes sont identiques à ceux de bloc 1 qui est assimilé à une structure de type spinelle comme pour les polymorphes 1 et 2, mais surtout qu'ils s'établissent au niveau d'un seul bloc 2 et plus précisément au niveau du bloc 2 le moins riche en calcium (2 sites fer et 1 site calcium). Nous pouvons donc avancer comme pour les

deux précédents polymorphes que les défauts influencent sur la composition des couches mixtes et la stabilisation d'un polymorphe donné selon leur étendue.

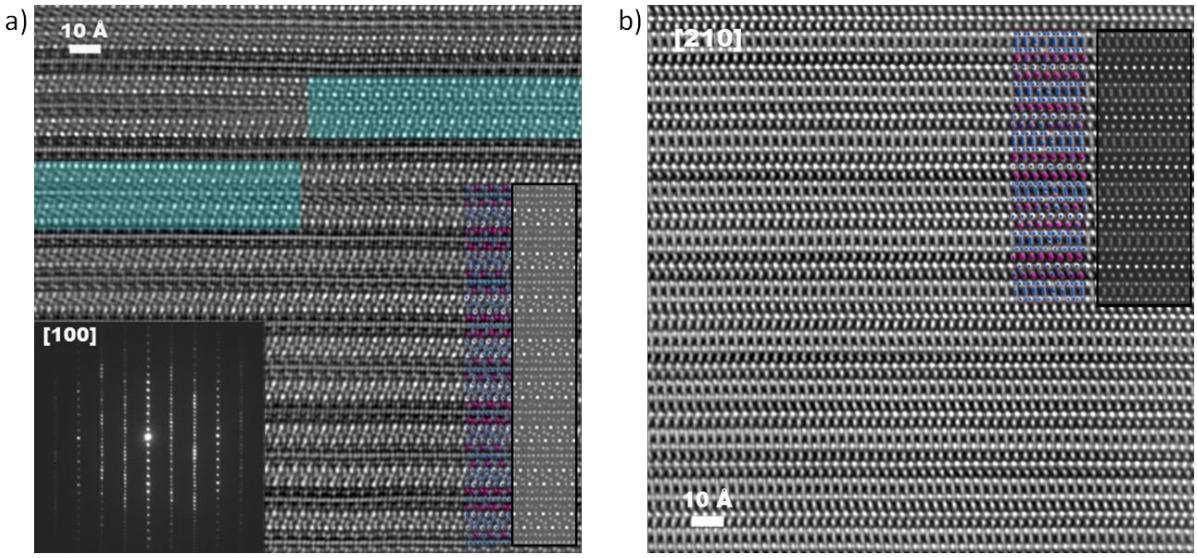


Figure II-32 : Images de microscopie électronique Z contraste expérimentales (STEM-HAADF) du polymorphe 3. a) Image orientée selon la direction [100] et son cliché de diffraction électronique associé en bas à gauche. Le modèle structural et l'image simulée (encadré) sont représentés en bas à droite de l'image. Les zones de défauts sont représentées en surbrillance bleu. b) Image orientée selon la direction [210] avec la superposition du modèle structural et de l'image simulée en haute à droite.

Pour conclure l'étude sur ce polymorphe 3, il est possible de dire qu'il est très proche structuralement parlant avec les polymorphes 1 et 2 étudiés précédemment. Cependant, une petite différence existe entre ce polymorphe 3 et les deux autres. Elle intervient au niveau du bloc 2 où un bloc sur deux devient plus riche en calcium avec une composition idéale de $Ca_4Fe_5O_{13}$. Effectivement, des analyses par spectroscopie EDS ont été réalisées sur de nombreuses cristallites et la valeur moyenne du rapport Fe/Ca est de 4,16 confirmant un taux de calcium plus élevé au sein de ce polymorphe 3. Ces trois polymorphes possèdent donc une structure en couches avec la succession de deux blocs distincts. Chaque bloc est pourvu de 3 trois couches cationiques et mène à l'existence de trois environnements distincts pour l'élément fer : tétraèdres, bipyramides à base triangulaire et octaèdres.

Si nous nous référons à la formule générale de composition $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$ et si nous prenons en compte les résultats des analyses EDS (rapport Fe/Ca=4,16), nous pouvons estimer la valeur de x à 0,128 et obtenons une composition globale de $Ca_{3,49}Fe_{14,51}O_{24,87}$. Cette dernière est assez proche de celle obtenue à l'issu de l'affinement de la diffraction des rayons X sur poudre ($Ca_3Fe_{14,75}O_{25}$) qui ne tient pas compte de la présence des défauts dans la structure.

VII. Cas de l'oxyde $Ca_4Fe_9O_{17}$

Le composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ a été interprété comme étant le terme n=1/4 de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ par Malaman et al[41]. Or lorsque nous regardons la description structurale, la filiation avec cette famille n'est pas évidente. Effectivement, tous les composés de la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ sont constitués entièrement d'octaèdres de fer et le calcium se trouve dans des canaux triangulaires formés par ces octaèdres (cf : chapitre I partie II.2). Quant à $Ca_4Fe_9O_{17}$, ces canaux triangulaires n'existent pas, de plus il possède différents polyèdres de fer (octaèdres, tétraèdres et bipyramides à base triangulaire). Structuralement, ce matériau s'apparenterait plus à la famille des hexaferrites décrite précédemment au vu des différents polyèdres qui constituent cette structure et avec la succession de deux blocs distincts.

1. Synthèse du matériau

Sur la base de la formule générale $(Ca_4Fe_5O_{13})(Fe_9O_{12})$, le travail de synthèse s'est également porté sur des écarts de stœchiométrie impliquant un déficit du bloc spinelle. Par cette voie, nous sommes tombés sur le ferrite $Ca_4Fe_9O_{17}$.

De nombreuses synthèses ont réalisées en partant des compositions suivantes : $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1+x}(Fe_9O_{12})_{1-x}$, en utilisant comme précurseurs CaO (préparé par décomposition de $CaCO_3$ à 900°C), Fe_2O_3, FeO et Fe. Les échantillons ont été préparés par réaction chimique en voie solide. Les précurseurs ont été pesés avec précision en quantité stœchiométrique pour satisfaire la composition souhaitée. Ils sont ensuite broyés, pressés sous forme de barreaux et introduits dans des doigts en alumine. Avant d'être introduites au four, ces synthèses sont scellées dans des tubes en quartz avec un vide primaire à l'intérieur du tube ($\approx 10^{-3}$ mbar). Le traitement thermique appliqué le plus satisfaisant est le suivant : une montée en température à 1100°C en 6h, un palier de 24h à cette température et une descente à la température ambiante en 6h. De nombreux essais de composition ont été réalisés en jouant sur la stœchiométrie en oxygène pour avoir une valence pour le fer proche de +3. Les résultats les plus probants ont été obtenus pour des valeurs de x proche de 0,4 (composition autour de $Ca_{5,6}Fe_{12,4}O_{25-\delta}$ soit $Ca_4Fe_{8,86}O_{17,86-\delta}$).

2. Étude du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$

a. *Analyse par diffraction des rayons X sur poudre*

Après le traitement thermique, les échantillons polycristallins obtenus sont de couleur noire et une étude rapide par diffraction des rayons X sur poudre a confirmé que le matériau $Ca_4Fe_9O_{17}$ a bien été synthétisé. Cependant, quel que soit la composition nominale en oxygène considérée, les différents diagrammes de diffraction des échantillons enregistrés ne peuvent s'indexer dans leur totalité sur la base du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$. En effet, chaque échantillon préparé est entaché d'une ou de plusieurs impuretés comme par exemple Fe_2O_3, Fe_3O_4, $CaFe_2O_4$ ou encore $Ca_2Fe_2O_5$. Il s'avère très difficile d'obtenir ce composé à l'état de céramique monophasique malgré de nombreux essais de synthèses mais aussi de traitements post-synthèses.

Un exemple de diagramme de diffraction des rayons X sur poudre est représenté en figure II-33. A l'aide du logiciel HighScore, la phase principale souhaitée $Ca_4Fe_9O_{17}$ et les impuretés ont pu être identifiées. Cet échantillon contient deux impuretés et sont représentées par des flèches sur le diagramme : Fe_3O_4 (flèches vertes) et $Ca_2Fe_2O_5$ (flèches bleues).

Une analyse rapide a été effectuée sur ce diagramme par la méthode dite de « pattern matching ». Cette méthode permet d'affiner par la méthode des moindres carrés la maille définie en ajutant les différents paramètres de la maille. Cette analyse a été réalisée en imposant une maille monoclinique avec un groupe d'espace C2 comme référencée dans la littérature et aboutit aux paramètres de maille suivant : a=10,396(1)Å ; b=5,9931(6)Å ; c=11,376(1)Å et β=99,076(7)°. Ils concordent avec ceux référencés dans la littérature (a=10,441Å ; b=6,025Å ; c=11,384Å et β=98°)[43].

Un affinement par la méthode Rietveld a été accompli à l'aide du modèle structurale référencé dans la littérature. Cependant, il n'a pas été concluant, sûrement dû à la qualité de notre échantillon. C'est pourquoi, une étude par microscopie électronique en transmission a été pratiquée afin de se détacher des problèmes dus à la présence des phases secondaires présentes ou de défauts dans l'échantillon.

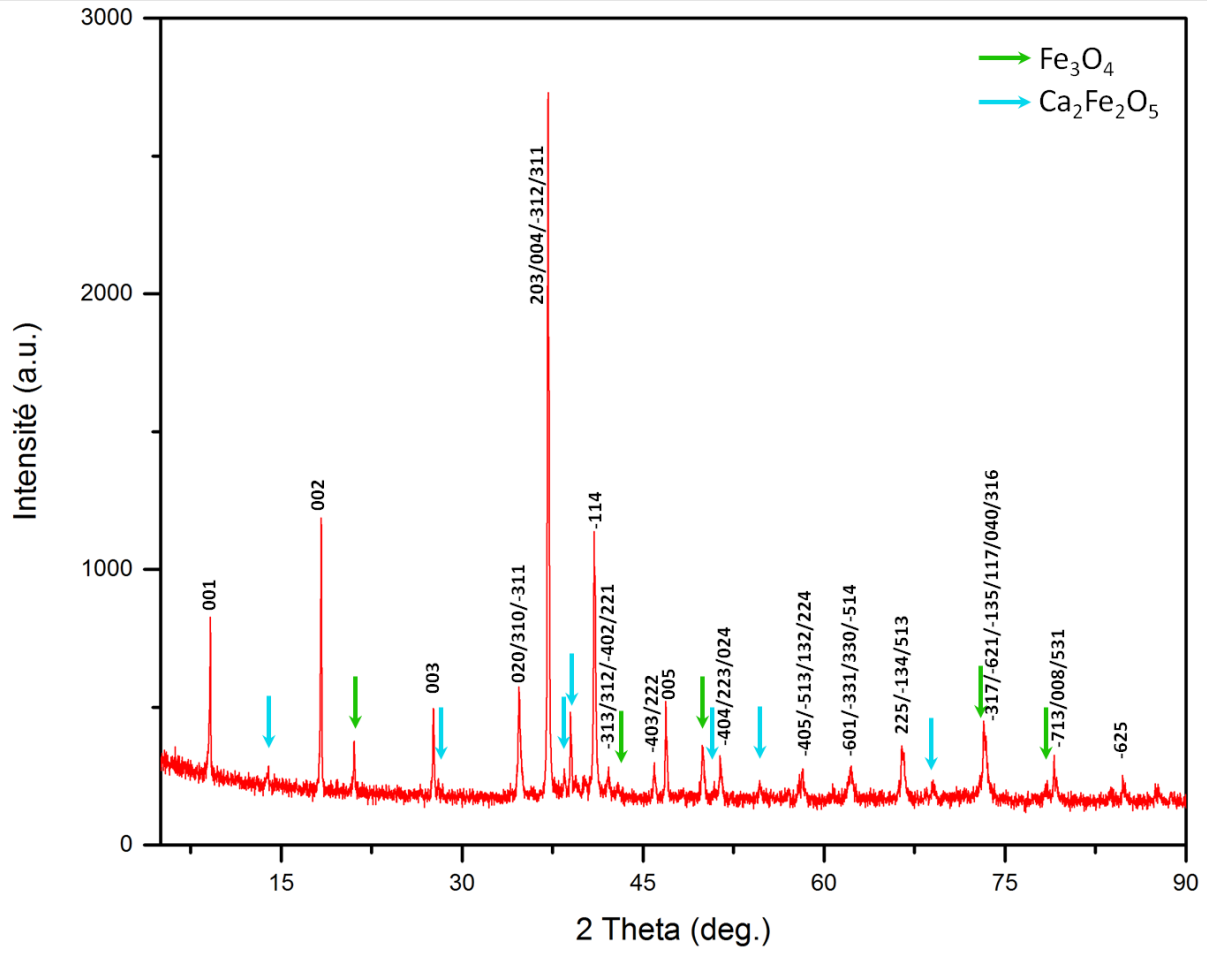


Figure II-33 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ à la température ambiante avec les indexations correspondantes à un groupe d'espace C2. Les flèches vertes correspondent à l'impureté Fe_3O_4 et les flèches bleues à $Ca_2Fe_2O_5$.

b. *Étude structurale par microscopie électronique en transmission*

De nombreuses acquisitions par précession des électrons en mode tomographie ont été réalisées. Malheureusement, aucunes n'ont permis de remontrer à la structure du composé. Lors de la reconstruction du réseau réciproque en trois dimensions, le paramètre c* est en permanence mal perturbé et ne permet donc pas de remonter à la périodicité de l'empilement de la maille. Des essais en modifiant la longueur de la caméra CCD lors de l'acquisition pour essayer de mieux distinguer les taches de diffraction le long du paramètre c* n'ont pas été concluants.

Parallèlement, une étude par imagerie haute résolution en mode HAADF a été réalisée pour étudier la structure de ce composé et a permis de mettre en avant un désordre récurrent dans l'empilement.

L'image représentée en figure II-34 correspond à une image prise en mode HAADF selon la direction [110] de la phase $Ca_4Fe_9O_{17}$. Elle permet de confirmer l'empilement obtenu en diffraction des rayons X et sa périodicité d'environ 11,38Å. Ce cliché affirme que nous sommes en présence d'une structure en couches (4 couches) et le modèle structural référencé coïncide avec l'image expérimentale. Cette structure peut se découper en deux blocs : un premier bloc d'une couche constitué que d'octaèdres de fer et d'un second bloc mixte de trois couches (une couche de bipyramides de fer à base triangulaire entourée deux couches mixtes Ca-Fe où le fer est en coordinence tétraédrique) qui présente de forte similitude avec le bloc 2 observé précédemment dans les différents polymorphes présentés dans ce chapitre. La différence entre ce composé et les différents polymorphes intervient au niveau du bloc 1 qui dans ce matériau est constitué que d'une seule couche constituée entièrement d'octaèdres de fer joints par les arêtes. Cette couche de composition Fe_4O_8 se distingue de celle observée dans la structure de type spinelle avec la présence d'un site fer supplémentaire. Cette couche de type CdI_2 n'est pas sans rappeler les couches homologues observées dans les structures delafossites ou les structures misfit à base de cobalt.

Ce cliché pris en mode HAADF permet de bien différencier la position des cations au sein du bloc 2 où coexistent le calcium et le fer. Lorsque l'on regarde au niveau de cette couche (figure II-34), on observe deux sortes de contrastes : un intense correspondant aux atomes de fer et un plus sombre pour les atomes de calcium. Cette suite de contrastes (intense-sombre-sombre-intense) comme représentée sur le graphique du profil des intensités concorde exactement avec celui qui est attendu avec le modèle structural (fer-calcium-calcium-fer).

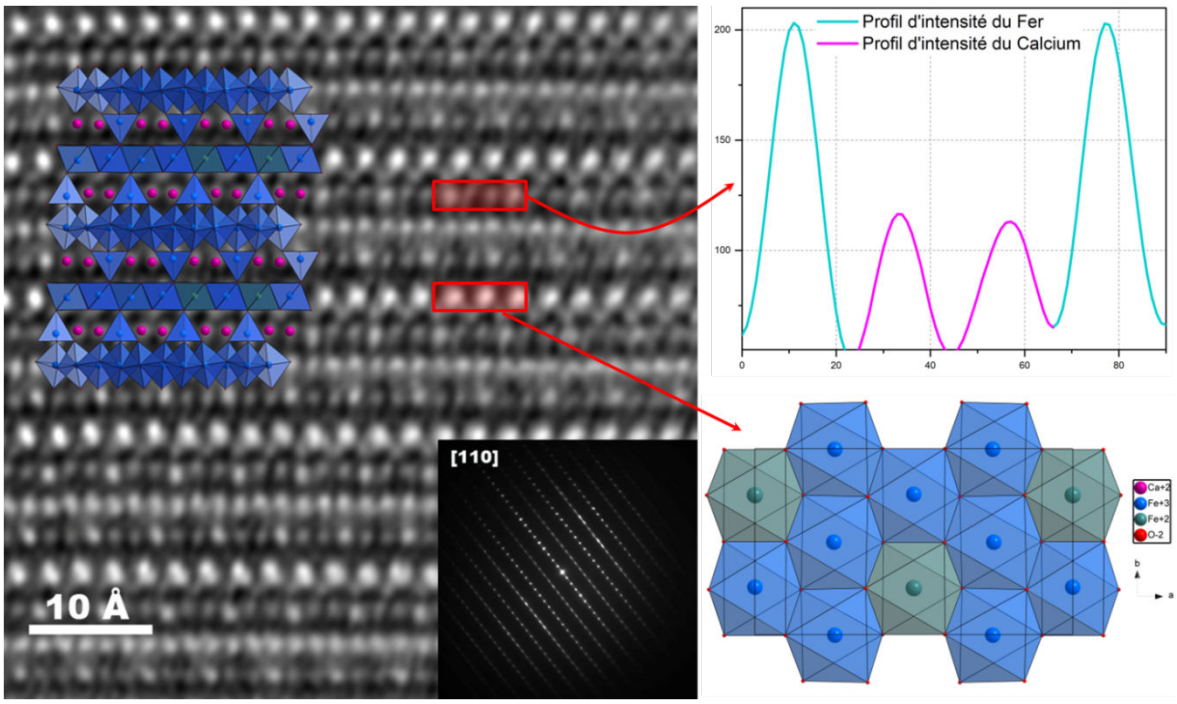


Figure II-34 : Image de microscopie électronique Z contraste expérimentale (STEM-HAADF) du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ orientée selon la direction [110] avec son cliché de diffraction correspondant en bas à droite. La superposition du modèle structural est représentée en haut à gauche de l'image.

En se déplaçant sur d'autres cristallites, certaines rangées de diffraction le long de la direction c* ne sont plus ponctuelles comme observé sur le cliché de diffraction de la figure II-35. Ces rangées de taches diffuses sont indiquées par des flèches rouges sur le cliché de diffraction. Ce phénomène peut s'expliquer en se focalisant sur le bloc mixte calcium-fer présentant une forte similitude avec les polymorphes hexaferrites $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$. En effet, lorsque nous relions les tétraèdres de fer, ils forment un parallélogramme représenté en rouge sur la figure II-35. Or lorsque nous regardons la forme de ces parallélogrammes sur l'image en mode HAADF, nous remarquons que ces parallélogrammes ne sont pas orientés de la même façon. Ils sont inversés à chaque bloc mixte comme s'il y avait présence d'un miroir. Ce phénomène reflète la présence simultanée de deux orientations différentes au sein de la cristallite. Ces orientations [110] et [-1-10] ont une direction commune, l'axe d'empilement, et coexistent à l'échelle d'une ou deux mailles. On peut parler de monomaclage. Si la périodicité ne semble pas altérée, il en va autrement au niveau des couches mixtes calcium-fer où l'affinement des positions sera compliqué. Cette étude n'a par contre pas révélé la présence de défauts d'empilement étendus comme lors de l'étude microscopique des polymorphes précédents $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$.

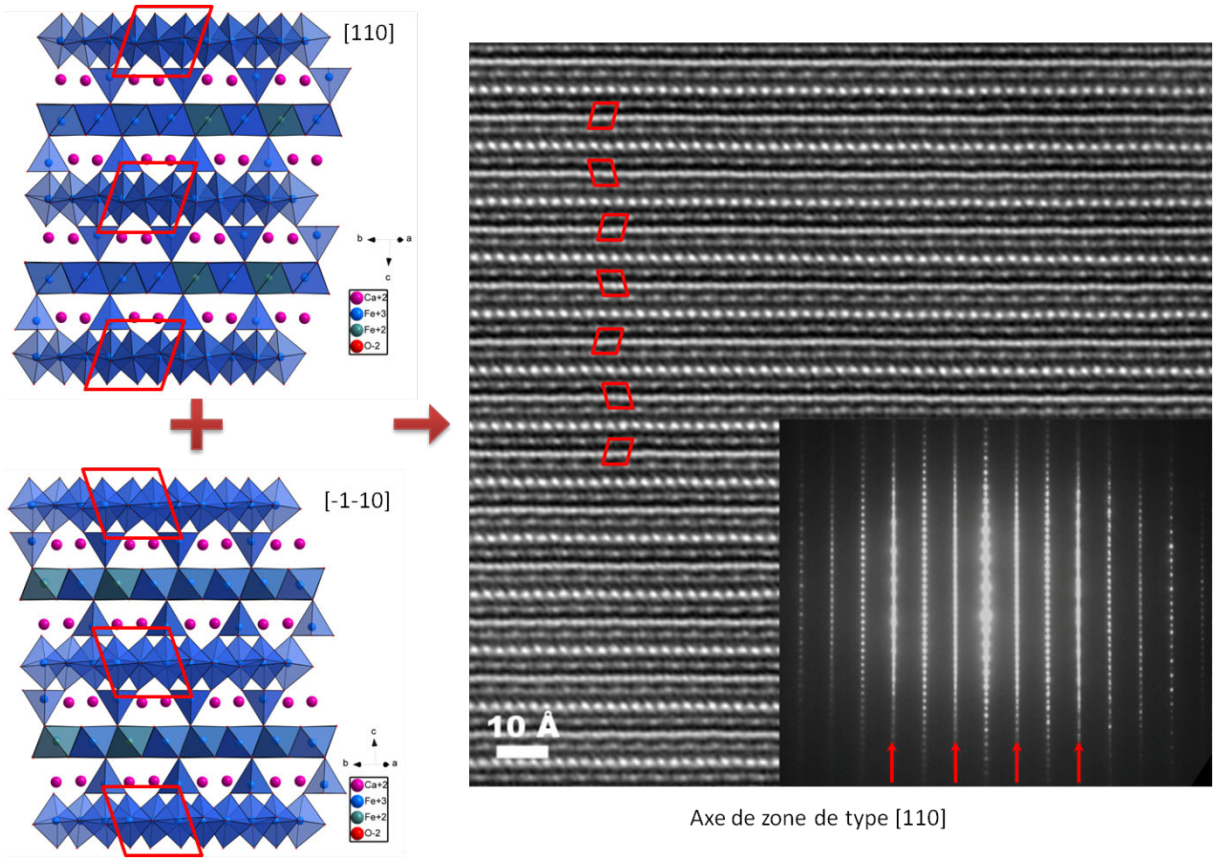


Figure II-35 : Image de microscopie électronique Z contraste expérimentale (STEM-HAADF) du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ montrant la succession de deux orientations selon la direction c.

Chapitre III.

~

Propriétés physico-chimiques des différents polymorphes

~

L'ensemble des études référencées dans la littérature ont été jusqu'alors menées sur des monocristaux. Une conséquence à cela est que les propriétés physiques de ces matériaux et leurs corrélations avec leur structure ont été très peu étudiées du fait de la taille trop petite des cristaux. Or ces matériaux présentent des structures complexes (structure en couche avec la succession de deux blocs distincts et trois environnements distincts pour l'élément fer : octaédrique, bipyramide à base triangulaire et tétraédrique) pouvant conduire à l'observation de propriétés magnétiques et électriques intéressantes. De plus, il était intéressant de savoir si les variations chimiques et structurales observées entre les différents polymorphes allaient engendrer ou non des propriétés physiques différentes.

I. Propriétés magnétiques et spectrométrie Mössbauer

❖ ***Mesures magnétiques***

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Design) de type Quantum Design pour les basses températures (5K à 400K) et sur PPMS (Physical Properties Measurement System) avec l'option VSM (Vibrating Sample Magnetometer) pour les hautes températures (300K à 900K). Le champ magnétique est créé par une bobine supraconductrice qui permet de travailler jusqu'à des champs de 5T pour le SQUID et 14T pour le PPMS. Les mesures d'aimantation ont été réalisées en chauffant (soit 5K à 400K pour le SQUID ; soit de 300K à 900K pour le PPMS) sous un champ de 0.1T après avoir refroidi l'échantillon soit en absence de champ magnétique (ZFC : Zero Field Cooling), soit en appliquant un champ (FC : Field Cooling).

La susceptibilité magnétique χ (emu/mol) présentée dans ce mémoire a été calculée de la manière suivante :

$$\chi = \frac{M*Mm}{H*m}$$

avec M= moment magnétique (emu) ;
Mm= masse molaire de l'échantillon (g/mol) ;
H= champ magnétique appliqué (Oe) ;
m= masse de l'échantillon analysée (g).

❖ ***Spectrométrie Mössbauer***

Des analyses par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe en fonction de la température ont été réalisées sur les trois polymorphes. C'est une technique non destructive qui utilise le rayonnement nucléaire. Elle permet de sonder la valence et l'environnement des atomes de fer au sein de la structure mais aussi les propriétés magnétiques des échantillons en complémentarité des mesures classiques d'aimantation à l'aide d'un magnétomètre.

La spectroscopie Mössbauer est basée sur l'émission et l'absorption résonnante nucléaire des photons γ dans la gamme 10-100 keV. L'avantage des rayons γ est de posséder des radiations électromagnétiques extrêmement monochromatiques qui sont 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. Ces variations d'énergie, appelées interactions nucléaires hyperfines, fournissent des informations sur la structure environnante du noyau et sur la répartition électronique environnante.

Ce travail par spectroscopie Mössbauer s'est révélé très efficace pour l'exploration des interactions hyperfines des atomes de fer présents dans nos composés. Il existe trois types d'interactions hyperfines. Deux sont d'ordre électrostatique : le déplacement isomérique (DI) et l'interaction quadripolaire. Le troisième est d'ordre magnétique : c'est l'interaction magnétique. L'effet quadripolaire et l'interaction magnétique donnent lieu à un éclatement de la raie Mössbauer et le déplacement isomérique a un déplacement du centre de gravité du spectre. Ces trois types d'interactions peuvent agir simultanément sur le noyau.

Le déplacement isomérique (δ en $mm.s^{-1}$) 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 ($v=0$ $mm.s^{-1}$) de la raie Mössbauer et est indicatif de l'état de valence, son état de spin, sa coordinence et de la nature des liaisons chimiques de l'atome absorbeur.

L'interaction quadripolaire est associée au paramètre de séparation quadripolaire (Δ ou ΔE_Q en $mm.s^{-1}$) qui caractérise la symétrie locale autour de l'atome fer. En présence d'interactions magnétiques, on parle de déplacement quadripolaire 2ε. C'est l'interaction entre le champ électrique créé de la dissymétrie de la distribution de charge et le moment quadripolaire électrique du noyau. Cette séparation quadripolaire induit une levée partielle de dégénérescence des niveaux d'énergie et conduit à la séparation de la raie d'absorption en deux raies d'intensités égales (excepté dans le cas d'une symétrie cubique conduisant à un singulet). La mesure de cette séparation permet d'obtenir des informations sur la symétrie locale autour du fer.

L'interaction magnétique est associée au paramètre de champ hyperfin (B_{hf}, en Tesla) qui caractérise le champ magnétique créé par l'environnement du noyau. Elle correspond à l'interaction entre le moment magnétique dipolaire du noyau et l'induction B créée par son environnement. Du fait de cette interaction, il y a une levée totale de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Cela se traduit, dans le cas du ^{57}Fe, par la séparation de la raie d'absorption en six raies équidistantes d'intensités relatives 3, 2, 1, 1, 2 et 3.

Les mesures ont été réalisées en transmission au sein de l'Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMM) en collaboration avec Dr Jean-Marc Greneche qui a réalisé ces

mesures et ajusté l'ensemble des spectres. Les spectres Mössbauer donnent le nombre de photons absorbés en fonction de la vitesse v de la source, c'est-à-dire en fonction de l'énergie du rayonnement γ. Chaque spectre Mössbauer correspond à la superposition de toutes les contributions des sites fer contenus dans nos composés. L'analyse des spectres Mössbauer a été réalisée à l'aide du programme MOSFIT et doit permettre la caractérisation de chaque contribution par son déplacement isomérique, sa séparation quadripolaire, son champ hyperfin, sa largeur de raie et sa proportion.

1. Susceptibilité magnétique du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$

Suite à l'obtention du matériau à l'état de poudre, des mesures magnétiques ont été réalisées sur l'échantillon où seule la magnétite Fe_3O_4 est détectée en phase secondaire. Les mesures hautes températures ne présentent aucune transition magnétique liée à la phase $Ca_4Fe_9O_{17}$, seules les mesures basses températures sont présentées en figure III-1.

Les courbes magnétiques (ZFC/FC) montrent que le composé possède un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel se présentant aux alentours de 50K. La seconde transition magnétique autour de 120K est assimilée à l'impureté Fe_3O_4 en phase secondaire au sein de l'échantillon. Cette impureté a également été identifiée en microscopie électronique en transmission par diffraction électronique couplée aux analyses EDS ainsi que sur le diagramme de diffraction des rayons X de cet échantillon.

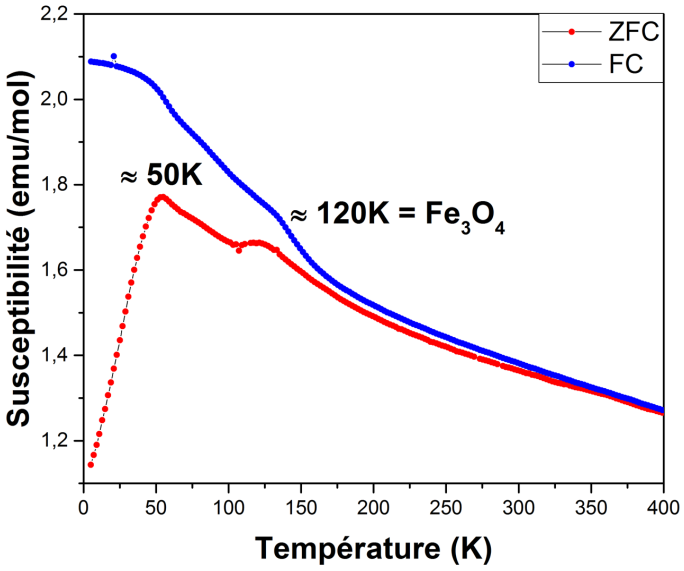


Figure III-1 : Évolution de la susceptibilité magnétique (ZFC : courbe rouge et FC : courbe bleue) à basse température (5K à 400K) du composé $Ca_4Fe_9O_{17}$ enregistrée à 0,1T.

2. Propriétés magnétiques des trois polymorphes isolés : $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$

Les trois polymorphes ont été analysés par spectrométrie Mössbauer afin de sonder la valence et l'environnement du fer au sein de chaque structure mais également pour obtenir des informations sur leurs comportements magnétiques en fonction de la température. Les analyses Mössbauer ont été réalisées à plusieurs températures correspondant aux différents états magnétiques des polymorphes (état magnétiquement ordonné et état paramagnétique). Les résultats sont présentés avec ceux obtenus par des mesures classiques d'aimantation réalisées au laboratoire sur des magnétomètres SQUID et PPMS. Cela permettra de visualiser globalement les différents phénomènes observés (transitions magnétiques).

a. *Polymorphes 1 et 2*

Les dépendances thermiques de la susceptibilité magnétique χ (emu/mol) des polymorphes 1 et 2 sont présentées dans la figure III-2 et présentent des courbes similaires. Effectivement, dans les deux cas, ces composés possèdent trois accidents ayant des maxima survenant aux environs de 45K, 165K et 470K pour le polymorphe 1 et 70K, 360K et 460K pour le polymorphe 2.

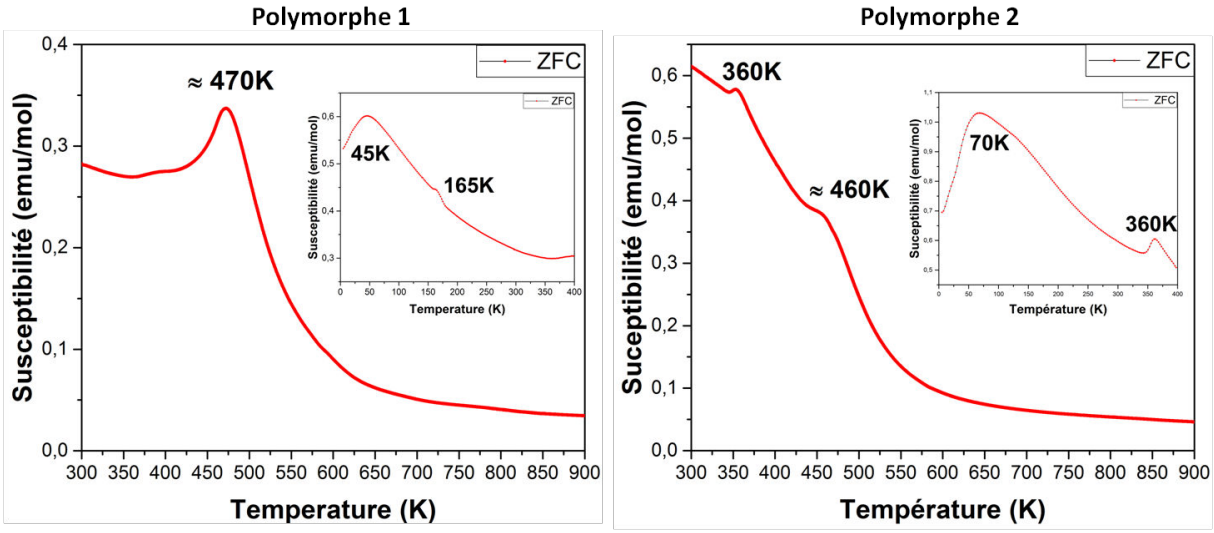


Figure III-2 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à haute température (300K à 900K) des polymorphes 1 et 2 enregistrée avec un champ magnétique de 0,1T. En encart : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à basse température (5K à 400K) de chaque polymorphe enregistrée avec un champ magnétique de 0,1T.

Les transitions observées aux températures les plus élevées (470K pour le polymorphe 1 et 460K pour le polymorphe 2) doivent correspondre à la température de mise en ordre magnétique pour les deux composés, tandis qu'à ce stade de l'étude, les différents accidents survenus à plus basses températures sont difficilement interprétables.

Les spectres Mössbauer des deux polymorphes sont présentés en figure III-3. Par soucis de clarté, seuls quelques spectres enregistrés à des températures se situant de part et d'autre des accidents magnétiques sont présentés dans ce manuscrit.

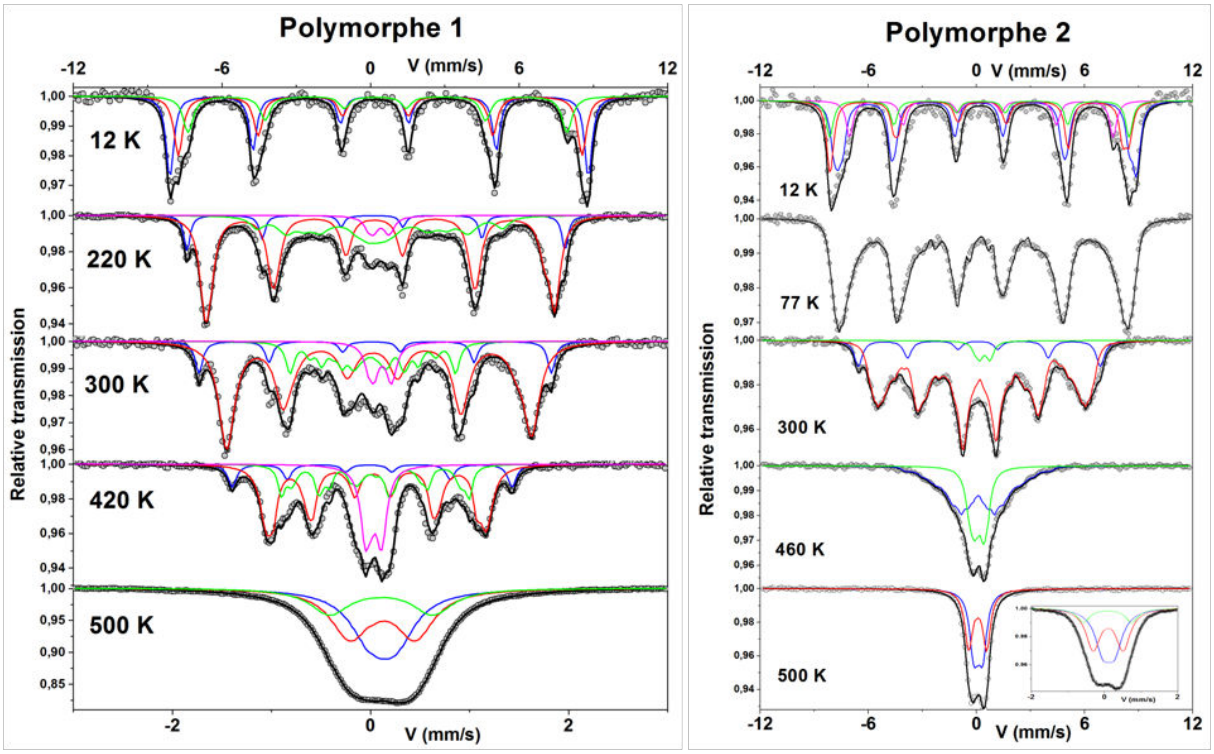


Figure III-3 : Spectres Mössbauer ajustés des polymorphes 1 et 2 enregistrés à différentes températures se situant de part et d'autre des transitions magnétiques. En encart à 500K pour le polymorphe 2 : Spectre Mössbauer avec une vitesse allant de -2mm/s à +2mm/s.

À 500K, les spectres des polymorphes 1 et 2 ne nécessitent pas l'utilisation de composantes magnétiques pour être interprétés. En effet, ils ne présentent qu'un doublet asymétrique indiquant ainsi qu'à cette température les deux composés sont dans un état paramagnétique. A ce stade, la procédure d'ajustement requiert différentes hypothèses compte tenu de la structure hyperfine. La description du spectre au moyen d'une ou deux composantes quadripolaires ne conduit pas à reproduire correctement le spectre expérimental. Au contraire, la structure hyperfine est parfaitement décrite avec un modèle comprenant trois doublets quadripolaires. Il est important de souligner que les spectres ont également été ajustés au moyen de six composantes quadripolaires avec des proportions égales à la structure cristallographique comprenant six sites de fer, mais le manque de résolution de la structure hyperfine ne permet pas d'accepter cette description comme

solution absolue bien qu'elle soit physiquement réaliste. Ces spectres sont finalement ajustés à l'aide de trois composantes quadripolaires (rouge, verte et bleue) représentés en figure III-3 (spectre en encart pour le polymorphe 2 avec vitesse allant de -2mm/s à +2mm/s) avec des largeurs de raies et des intensités libres. Pour ces deux polymorphes, ces trois composantes ne présentent pas de proportions suffisamment bien distinctes ne permettant pas d'attribuer à ces composantes un environnement bien précis. Effectivement, en raison de la complexité structurale, du caractère désordonné qui a pu être observé au sein du bloc 2 et des défauts structuraux plus ou moins étendus dans les structures présentées dans le chapitre précédemment d'une part et du manque de résolutions de la structure hyperfine d'autre part, l'identification parfaite des sites et leurs proportions respectives sont quasiment impossibles.

En revanche, les valeurs des déplacements isomériques des trois doublets sont quasiment identiques et ce pour les deux polymorphes. Les valeurs des déplacements isomériques indiquent que le fer se trouve uniquement à l'état trivalent au sein de chaque structure. De plus, la dépendance thermique linéaire de ces déplacements isomériques présentée en figure III-4 indique que le fer reste à l'état trivalent quelle que soit la température.

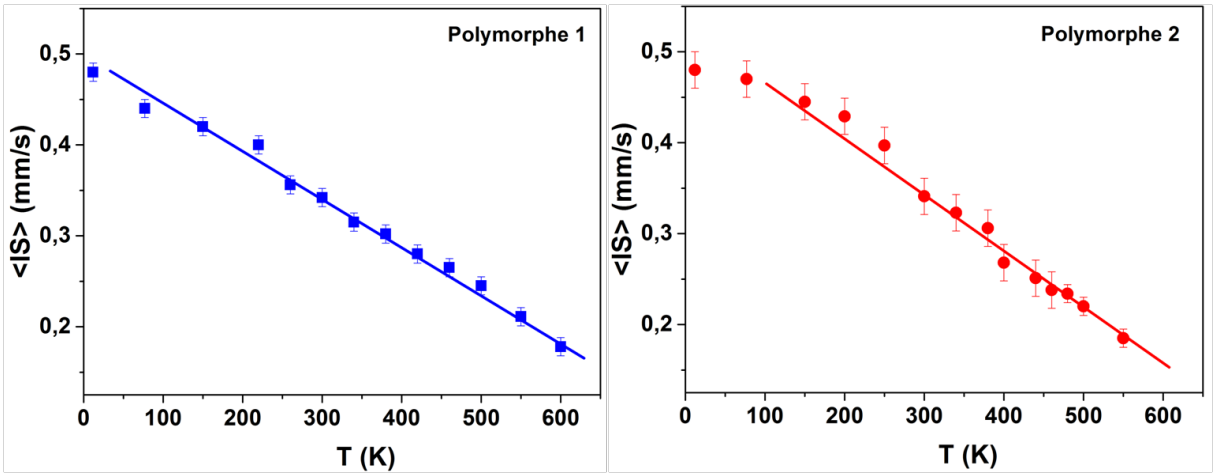


Figure III-4 : Évolution du déplacement isomérique en fonction de la température pour les polymorphes 1 et 2 lors des analyses par spectrométrie Mössbauer.

De plus, l'absence d'hystérésis lors des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique des deux polymorphes (figure III-5) dénote un comportement antiferromagnétique. C'est en parfait accord avec les règles de Goodenough Kanamori[90] qui prédisent que pour les interactions Fe^{+3}-O-Fe^{+3} le couplage soit antiferromagnétique.

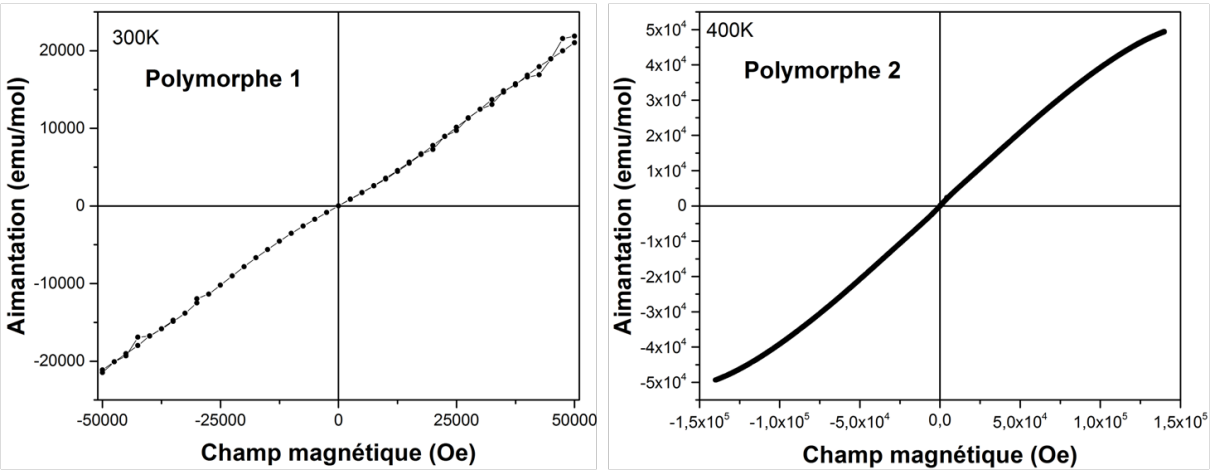


Figure III-5 : Dépendance de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour les polymorphes 1 et 2. Pour le polymorphe 1 : Mesure réalisée à 300K sur un magnétomètre SQUID allant de -5T à +5T. Pour le polymorphe 2 : Mesure réalisée à 400K sur un PPMS allant de -14T à +14T.

À 12K, les spectres de nos deux polymorphes nécessitent l'utilisation de trois composantes magnétiques au minimum (sextuplet) pour être ajustés (figure III-3) ce qui indique que les composés sont magnétiquement ordonnés à cette température. Pour le polymorphe 2, le spectre à 77K suscite l'utilisation d'une seule composante magnétique pour être ajusté correctement ce qui montre la réelle difficulté pour interpréter les résultats obtenus avec le modèle structural attendu.

Lorsque la température augmente, on remarque que sur les courbes de dépendance thermique du champ hyperfin B_{hf} représentées sur la figure III-6, que les deux polymorphes présentent plusieurs changements de pente survenant à des températures proches à celles observées sur les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température (figure III-2).

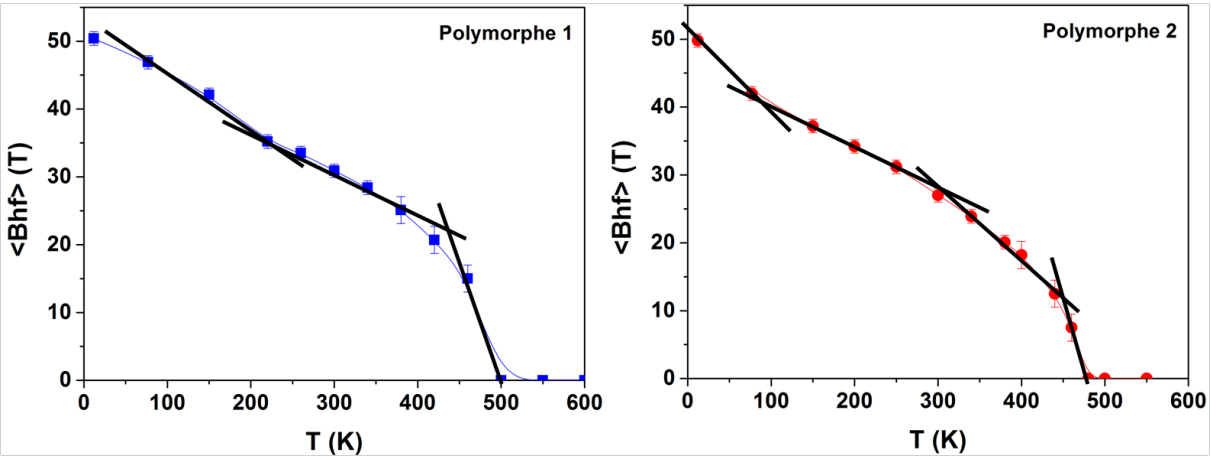


Figure III-6 : Dépendance du champ hyperfin B_{hf} en fonction de la température des polymorphes 1 et 2 lors des analyses par spectrométrie Mössbauer.

Toutefois, au-dessus de ces températures (165K pour le polymorphe 1 et 360K pour le polymorphe 2), on remarque une évolution progressive des composantes magnétiques vers une structure quadripolaire, ce qui n'est pas une situation classique pour les composés cristallins. En effet, en dessous de la température d'ordre magnétique (470K pour le polymorphe 1 et 460K pour le polymorphe 2), les spectres Mössbauer comportent uniquement des sextuplets avec des raies plus ou moins larges. Or pour ajuster les spectres Mössbauer de ces polymorphes 1 et 2, il est nécessaire d'introduire une distribution de champs hyperfins pour rendre compte de l'élargissement de la composante centrale ainsi qu'une nouvelle composante paramagnétique (doublet paramagnétique en rose pour le polymorphe 1 et vert pour le polymorphe 2) de l'ordre de quelques pourcents qui augmente en fonction de la température. Au-delà, de ces températures les sextuplets qui permettent d'ajuster les spectres expérimentaux se transforment en deux doublets bien résolus (composante rouge et verte) et un doublet peu résolu (singulet composante bleue) indiquant le passage à l'état paramagnétique de nos composés.

Les polymorphes 1 et 2 présentent donc une température de Néel élevée (T_N=470K pour le polymorphe 1 et T_N=460K pour le polymorphe 2) et quasiment identique. Cependant en dessous de ces températures, tous les sites de fer ne sont pas entièrement magnétiquement ordonnés. Ils ne présentent leur mise en ordre complète qu'en-dessous de 165K pour le polymorphe 1 et 300K pour le polymorphe 2 (début de la transition magnétique) comme en témoigne l'évolution de la fraction paramagnétique en fonction de la température de nos composés (figure III-7).

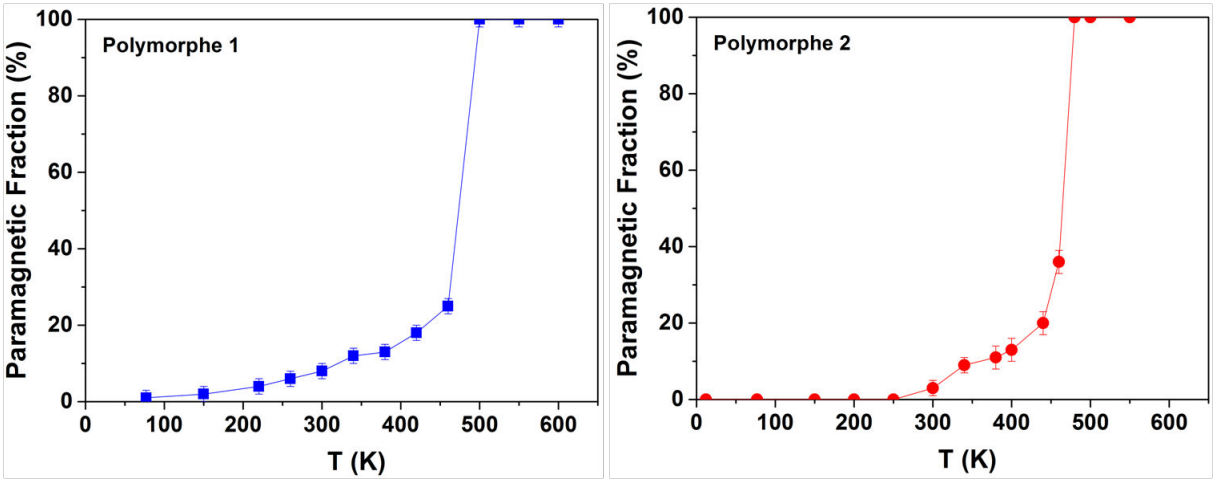


Figure III-7 : Dépendance de la fraction paramagnétique en fonction de la température pour les polymorphes 1 et 2 lors des analyses par spectrométrie Mössbauer.

Les accidents observés à basse température dans les courbes de la susceptibilité magnétique en fonction de la température présentées en figure III-2 (45K pour le polymorphe 1 et 70K pour le polymorphe 2) ne sont accompagnés d'aucun fait remarquable

en spectrométrie Mössbauer. A ce stade, il est difficile d'en comprendre avec certitude leurs origines.

b. *Polymorphe 3*

L'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du polymorphe 3 est présentée en figure III-8 et il possède trois transitions magnétiques : 70K, 260K et 425K. L'accident à 260K correspond sans aucun doute à la présence de la forme gamma de Fe_2O_3 dans notre composé (suite à l'affinement des données de diffraction des rayons X sur poudre, cette impureté est estimée à ≈20%).

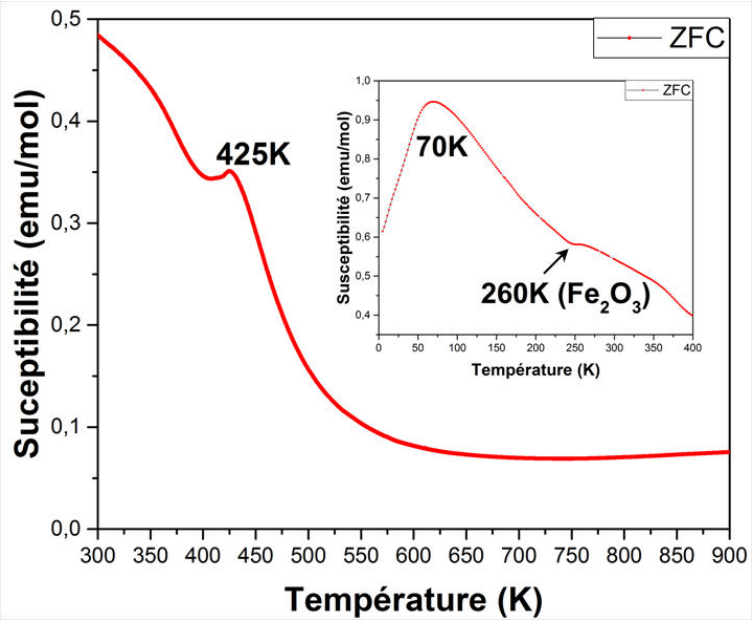


Figure III-8 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à haute température (300K à 900K) du polymorphe 3 enregistrée avec un champ de 0,1T. En encart : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à basse température (5K à 400K) enregistrée à 0,1T.

L'étude menée par spectrométrie Mössbauer (figure III-9), montre des spectres expérimentaux complexes. Pour ce polymorphe, l'ajustement des spectres a été réalisé en utilisant au minimum deux composantes, qui comme pour les polymorphes 1 et 2 ne présentent pas de proportions bien distinctes pour les assimiler à un environnement bien précis.

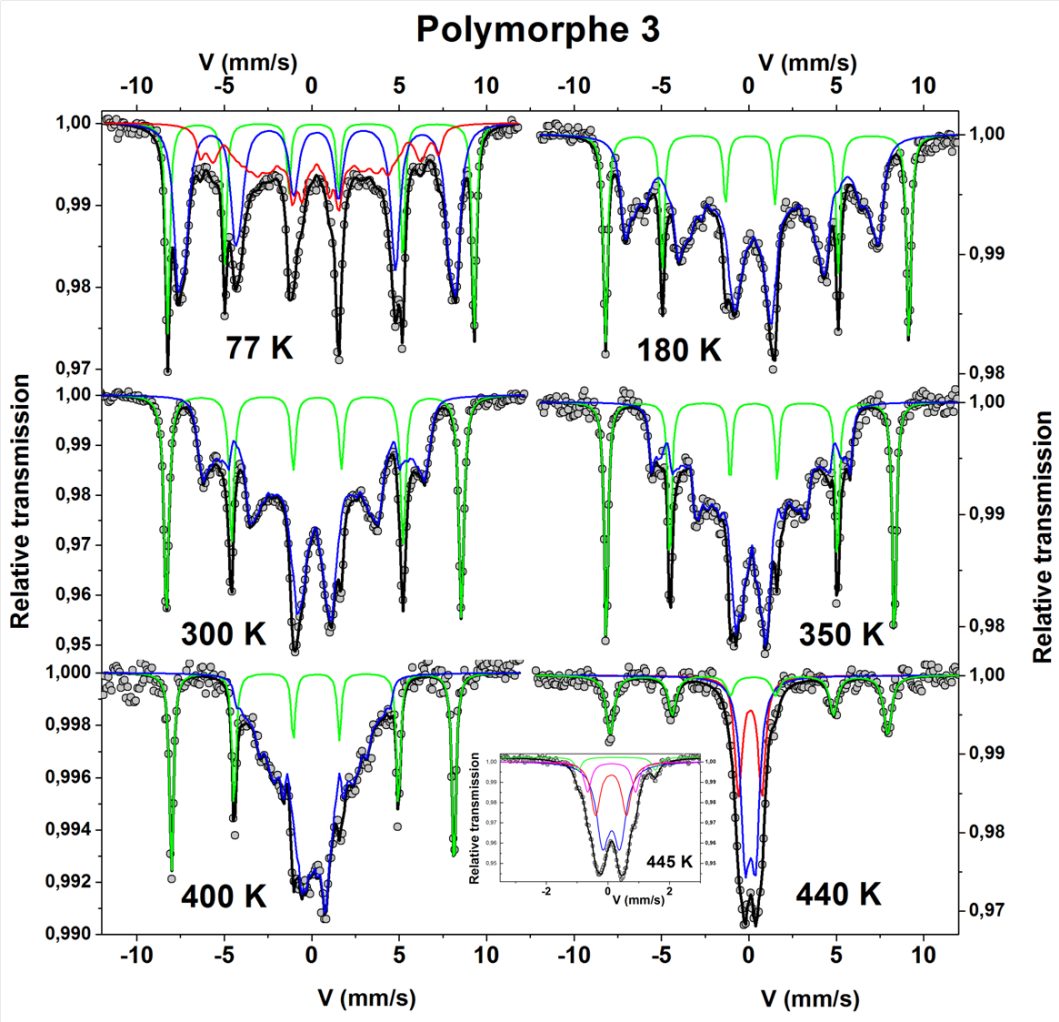


Figure III-9 : Spectres Mössbauer ajustés du polymorphe 3 de 77K à 440K. En encart : Spectre Mössbauer du polymorphe 3 à 445K avec une vitesse allant de -3mm/s à +3mm/s.

A 77K, le spectre est ajusté à l'aide de trois composantes magnétiques résultantes de la distribution discrète de champs hyperfins. Le spectre enregistré à 440K est quant à lui ajusté à l'aide de deux doublets (rouge et bleu) et d'un sextuplet (vert). Or lorsque ce polymorphe est mesuré à nouveau mais cette fois-ci avec une vitesse plus lente (-3mm/s à +3mm/s), on observe un petit épaulement introduisant une composante supplémentaire (doublet rose) pour ajuster ce spectre correctement (encart figure III-9). L'évolution des composantes magnétiques (rouge et bleue), passant d'un sextuplet à un doublet, est associée au polymorphe 3 et montre le passage de l'état magnétiquement ordonné à l'état paramagnétique. Il est à noter que l'ajustement des spectres n'exige pas de composante quadripolaire contrairement à ceux des deux autres polymorphes. Cette mise en ordre correspond également à un couplage antiferromagnétique des spins. De la même façon que pour les polymorphes 1 et 2, il n'est pas réaliste d'attribuer aux composantes du spectre un environnement particulier de l'élément fer. De plus, l'accident observé à 70K sur les mesures de susceptibilité magnétique aux basses températures (figure III-8) ne s'accompagne

d'aucun phénomène notable en spectroscopie Mössbauer. Grâce à ces mesures, l'accident observé à 425K en susceptibilité magnétique peut être caractérisé comme étant la température de Néel de ce polymorphe 3 et les différentes valeurs de déplacement isomérique des composantes associées à ce polymorphe indiquent la présence de fer trivalent uniquement. Quant à la composante magnétique verte (sextuplet), elle est attribuée sans ambiguïté à l'impureté α-Fe_2O_3 puisque la température de Néel de ce dernier est de 955K.

c. *Discussion sur les trois polymorphes*

Le récapitulatif des spectres à basse et haute température ainsi que la fraction paramagnétique et le déplacement isomérique en fonction de la température des trois polymorphes étudiés est présenté en figure III-10.

Les polymorphes 1 et 2 semblent présenter de fortes similarités que ce soit en composition chimique attendue ou encore dans l'allure des courbes de susceptibilité magnétique et des spectres Mössbauer, tandis que le polymorphe 3 semble lui bien différent. Effectivement ce dernier polymorphe, qui s'avère plus riche en calcium, ne présente que deux transitions magnétiques au lieu de trois pour les deux autres. De plus, lorsque l'on compare les spectres Mössbauer dans l'état paramagnétique de ces trois polymorphes, on constate que le spectre du polymorphe 3 ressemble à un doublet plus symétrique que les polymorphes 1 et 2 qui quant à eux possèdent un spectre asymétrique.

Les polymorphes 1 et 2 sont caractérisés par la même température de Néel à 10K près (T_N=470K pour le polymorphe 1 et T_N=460K pour le polymorphe2). Il faut donc fournir la même énergie pour casser l'ordre antiferromagnétique des spins. Les interactions principales doivent être de même intensité et en quantité égale. Pour cela, les distances entre les atomes de fer et d'oxygène et les angles Fe-O-Fe doivent être semblables dans ces deux composés. En revanche, le polymorphe 3 présente une température de Néel plus basse confirmé par spectrométrie Mössbauer (T_N=440K), ce qui implique un léger changement des interactions principales.

Les polymorphes 1 et 2 à l'inverse du polymorphe 3 sont caractérisés par un site fer qui ne s'ordonne que progressivement entre la température de Néel (470K pour le polymorphe 1 et 460K pour le polymorphe 2) et la température de transition intermédiaire (165K pour le polymorphe 1 et 360K pour le polymorphe 2) (apparition d'une composante paramagnétique) comme le montre l'évolution de la fraction paramagnétique en fonction de la température (figure III-10 b). Cela pourrait être dû à des phénomènes de frustration magnétique pouvant être occasionnés par le désordre structural local comme déjà observé lors de l'étude par microscopie électronique en transmission ou encore des compétitions d'interactions magnétiques

Les transitions magnétiques visibles aux basses températures (45K pour le polymorphe 1, 70K pour les polymorphes 2 et 3) restent un point à éclaircir car à ce stade de l'étude aucune réponse n'a été trouvée pour comprendre l'origine de ces transitions.

Le seul point commun entre ces trois polymorphes mis en avant lors de ces analyses par spectrométrie Mössbauer est la valence du fer au sein de ces composés. Effectivement, ces mesures mettent en avant que le fer se trouve uniquement à l'état trivalent au vu des valeurs de déplacement isomérique en fonction de la température de ces trois polymorphes (figure III-10 c).

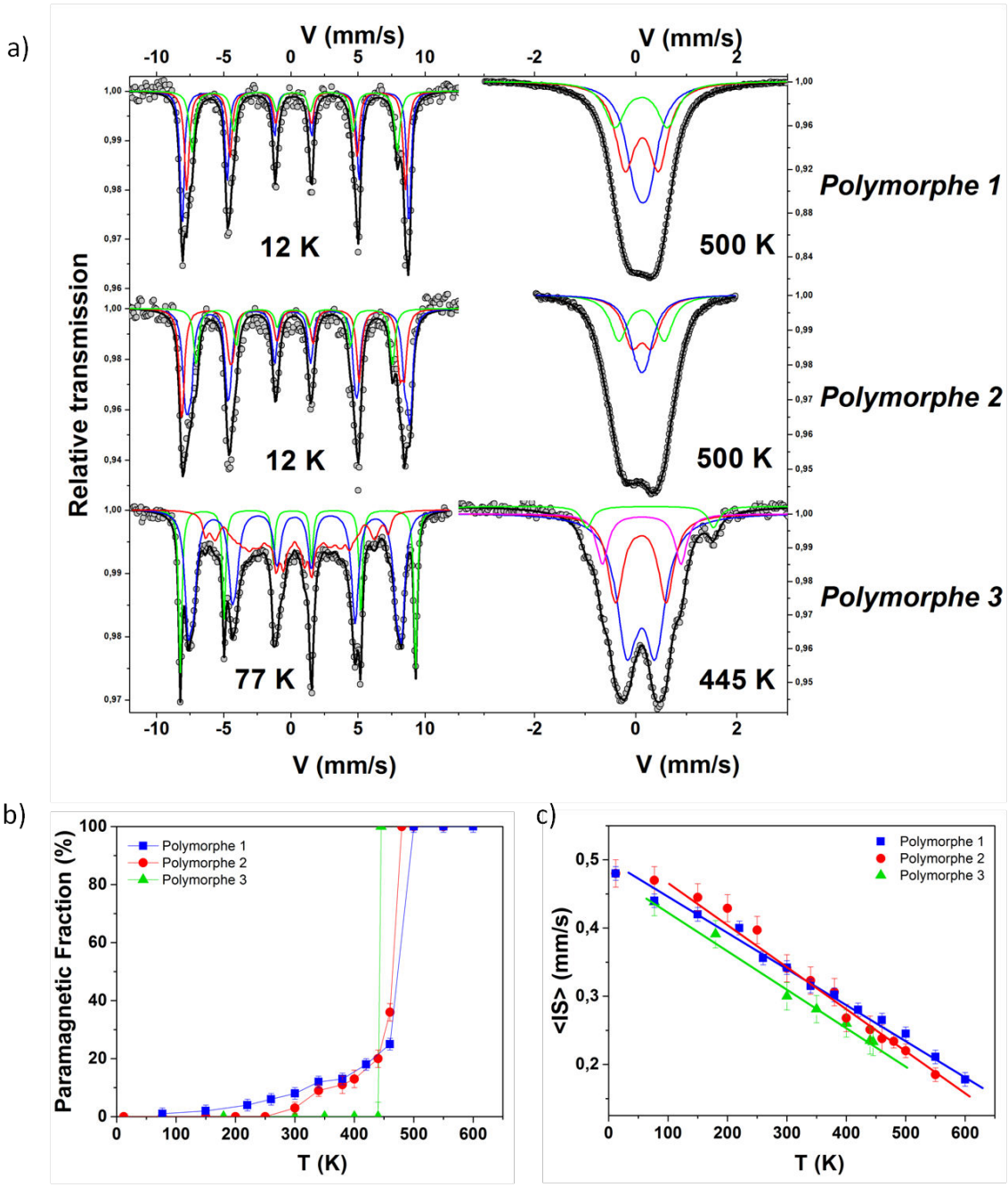


Figure III-10 : a) Récapitulatif des spectres Mössbauer à basse et haute température (domaine paramagnétique) des trois polymorphes étudiés. b) Dépendance thermique de la fraction paramagnétique des trois polymorphes. c) Dépendance thermique du déplacement isomérique des trois polymorphes.

La conclusion des mesures magnétiques et des analyses par spectrométrie Mössbauer des différents polymorphes isolés, ayant comme formule générale de composition $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$ (valeur de x égale à : 0,334 pour le polymorphe 1 ; 0,301 pour le polymorphe 2 et 0,128 pour le polymorphe 3), soulève à nouveau la question des écarts de stœchiométrie par rapport à la composition générale $Ca_4Fe_{14}O_{25}$ (x=0). En effet cette dernière génère implicitement une valence formelle de +3 pour les éléments fer et est en accord avec les résultats par spectrométrie Mössbauer. Or, la stabilisation des différents polymorphes résulte d'un mécanisme de non stœchiométrie et les analyses structurales révèlent une valence formelle pour l'élément fer comprise entre +2,8 et +3 selon le polymorphe considéré. Des substitutions chimiques ont donc été entreprises avec des éléments de transitions ou avec des alcalino-terreux pour voir s'il est possible d'introduire d'autres cation +2 mais également de sonder une potentielle évolution des propriétés magnétiques.

II. Effet de dopage par substitution chimique dans les polymorphes 1 et 2

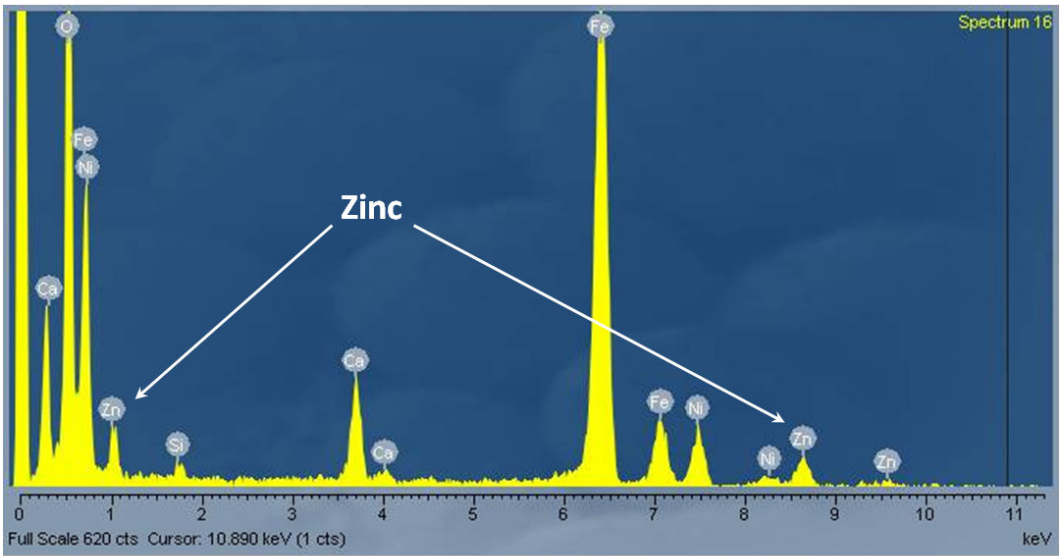
De nombreux essais de dopage cationique ont été tentés sur les polymorphes 1 et 2 en utilisant des métaux de transition (nickel, cobalt, cuivre, zinc) mais aussi des alcalino-terreux (magnésium, strontium et baryum). Seule une substitution par un métal de transition a abouti pour chaque polymorphe (dopage au Zn pour le polymorphe 1 et dopage au Cu pour le polymorphe 2) ainsi qu'une substitution avec du magnésium pour le polymorphe 1. Les synthèses ont été réalisées en substituant le fer par le métal de transition ou l'alcalino-terreux choisi en testant différentes valeurs de substitution. Assez rapidement, la valeur du taux de substitution s'est avérée très restreinte, car les analyses par diffraction des rayons X ont montré la formation de phases secondaires.

Pour chacun des polymorphes dopés, des analyses par diffraction des rayons X sur poudre et par microscopie électronique en transmission ont été entreprises. Les études structurales (diffraction des rayons X, précession des électrons en mode tomographie et imagerie haute résolution) n'ont pas mis en évidence des différences pour affirmer l'insertion du zinc ou du cuivre au sein de nos polymorphes. Des tentatives de cartographie par spectroscopie EELS ont également été réalisées mais le taux de dopage est si faible qu'il était impossible de localiser leur distribution dans la structure. Seules les analyses par spectroscopie EDS ont permis de confirmer le dopage du zinc, du magnésium et du cuivre comme le montrent les spectres dans la figure III-11. Elles ont rendu possible de déduire des compositions moyennes pour chaque substitution :

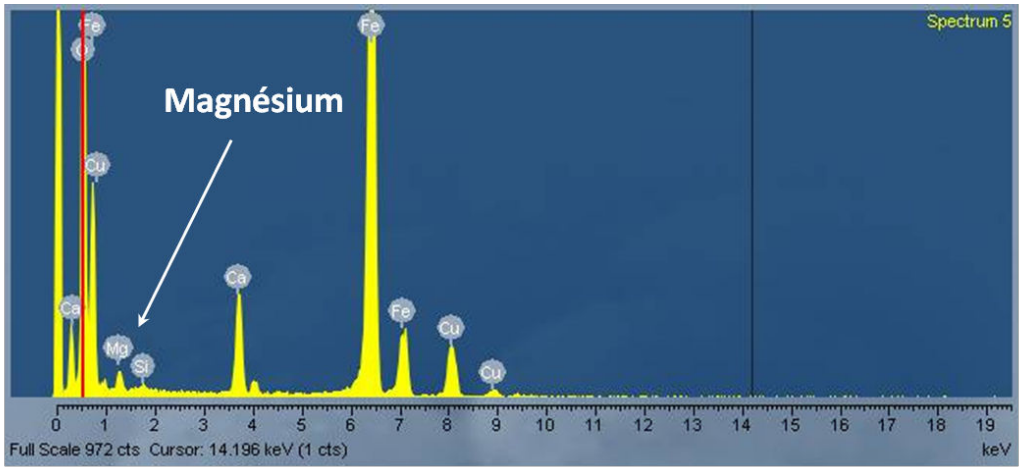
- $Ca_{2,87}Fe_{14,52}Zn_{0,62}O_{25-\delta}$
- $Ca_{2,82}Fe_{14,65}Mg_{0,53}O_{25-\delta}$

- $Ca_{2,85}Fe_{14,46}Cu_{0,69}O_{25-\delta}$

Dopage Zn du Polymorphe 1



Dopage Mg du Polymorphe 1



Dopage Cu du Polymorphe 2

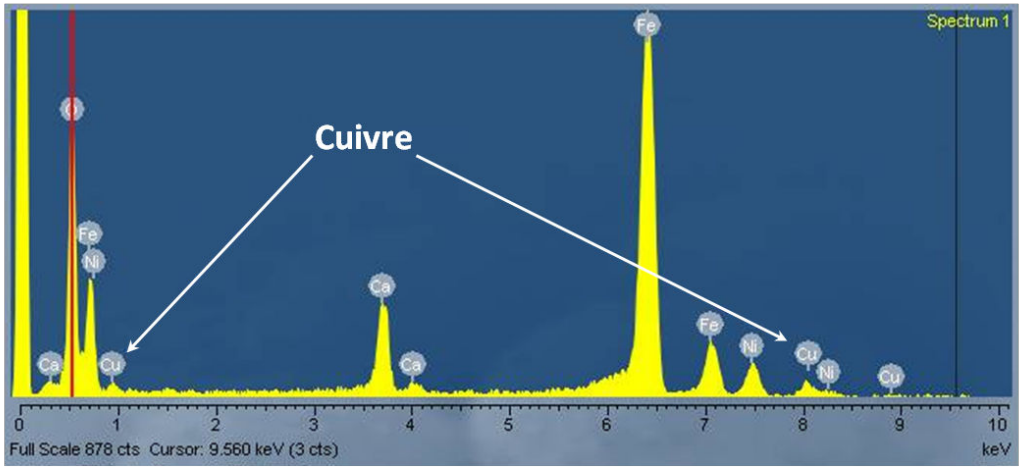


Figure III-11 : Spectres d'analyses EDS mettant en avant le dopage Zn et Mg du polymorphe 1 et le dopage Cu du polymorphe 2.

Effectivement, la valeur du pourcentage du dopage suite à ces analyses EDS reste faible, il est compris environ entre 3-4% pour chaque polymorphe. Ce faible dopage ne modifie pas la charpente structurale ni le groupe d'espace de ces polymorphes mais affecte leurs propriétés magnétiques.

Ces substitutions cationiques ont une influence sur certaines transitions magnétiques comme le montre la dépendance thermique de la susceptibilité magnétique χ (emu/mol) sur la figure III-12. Pour le polymorphe 1, cette substitution diminue la température de Néel passant de 470K à 420K. En effet, le zinc n'est pas magnétique, ce qui implique une dilution magnétique au sein de la structure et donc modifie la température de Néel de ce polymorphe. Quant au polymorphe 2, c'est la température de transition intermédiaire qui est modifiée voire qui disparaît avec une légère transition aux alentours de 300K. Cette substitution au cuivre au sein du polymorphe semblerait renforcer les interactions Fe-O-Fe ou Fe-O-Cu et faire disparaître la mise en ordre progressive des sites fer mise en évidence lors des analyses par spectrométrie Mössbauer présentées précédemment.

Pour le polymorphe 1 dopé au magnésium, des mesures de susceptibilité en fonction de la température ont été effectuées, malheureusement l'échantillon possède des impuretés qui perturbent fortement ces mesures.

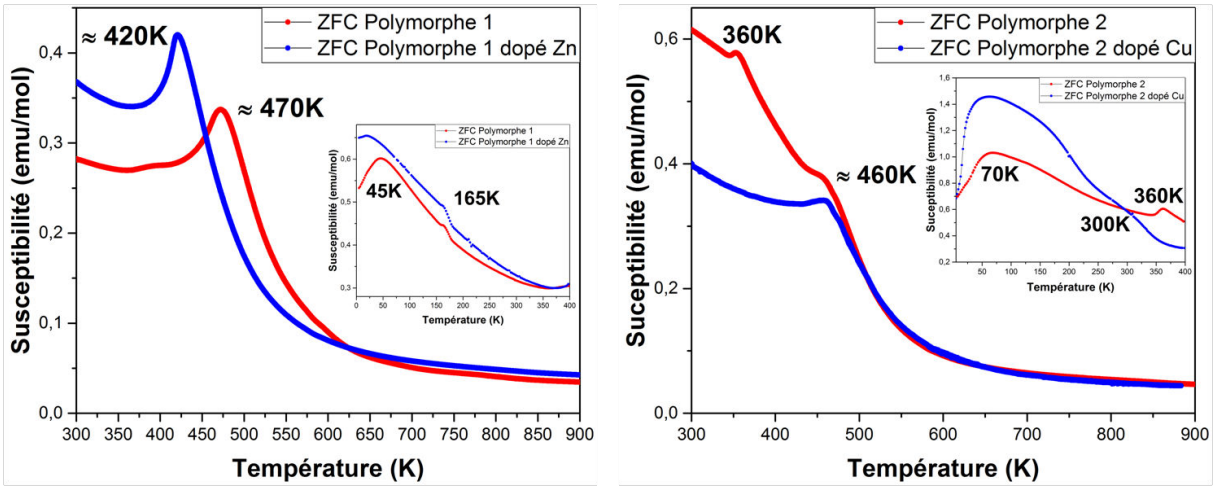


Figure III-12 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à haute température (300K à 900K) enregistrée avec un champ magnétique de 0,1T comparant chaque polymorphe avec le dopage associé (polymorphe 1 avec dopage au zinc et polymorphe 2 avec dopage au cuivre). En encart : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique (ZFC) à basse température (5K à 400K) enregistrée avec un champ magnétique de 0,1T de chaque polymorphe et de leur dopage.

Il est donc possible de réaliser des substitutions par des cations divalents au sein des polymorphes 1 et 2. Or la valeur de substitution reste très faible, certainement à cause de la complexité et de la rigidité du modèle structural de ces polymorphes. Cette insertion de cation divalent peut éventuellement s'effectuer au niveau des défauts mis en évidence lors des études structurales (diffraction des rayons X et des neutrons). Des cartographies par

spectroscopie EELS vont être réalisées pour localiser l'emplacement de ces substitutions au sein de ces structures.

III. Mesures du transport électrique et du coefficient Seebeck

❖ **Mesures de la résistivité (ρ) et du coefficient Seebeck (S)**

Les mesures de résistivité électrique (ρ) et du coefficient Seebeck (S) ont été réalisées sur des barreaux frittés sur les différents polymorphes dans deux gammes de températures nécessitant différents appareillages.

À basse température (5K à 400K), les mesures ont été effectuées à l'aide de deux méthodes :

- Mesure de résistivité ρ par la méthode dite des quatre pointes. Quatre contacts en indium sont déposés de façon à être espacés régulièrement à l'aide d'une sonotrode à ultrasons. Des fils de cuivre sont soudés sur ces contacts et assurent la connexion avec le dispositif de mesure (figure III-13 a).
- Soit à l'aide de l'option TTO (Thermal Transport Option). Quatre tiges de cuivre sont collées sur le barreau à l'aide d'une laque d'époxy d'argent. Ces tiges de cuivre permettent la jonction avec le dispositif de mesure. Cette option mesure simultanément la résistivité, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck (figure III-13 b).

Au cours de ce travail, les mesures ont été réalisées avec un appareil Quantum Design Model 6000 de type PPMS (Physical Properties Measurement System). Cet appareil permet d'effectuer les mesures en fonction de la température (5K à 400K) grâce à un cryostat refroidi à l'hélium liquide, mais aussi en fonction d'un champ magnétique (allant 0 à 7T) grâce à une bobine supraconductrice.

La résistivité ρ est calculée par la relation suivante :

$\rho = \frac{S*R}{L}$ avec S= section de l'échantillon ;
R= résistance ;
L= distance entre les contacts qui mesurent la tension.

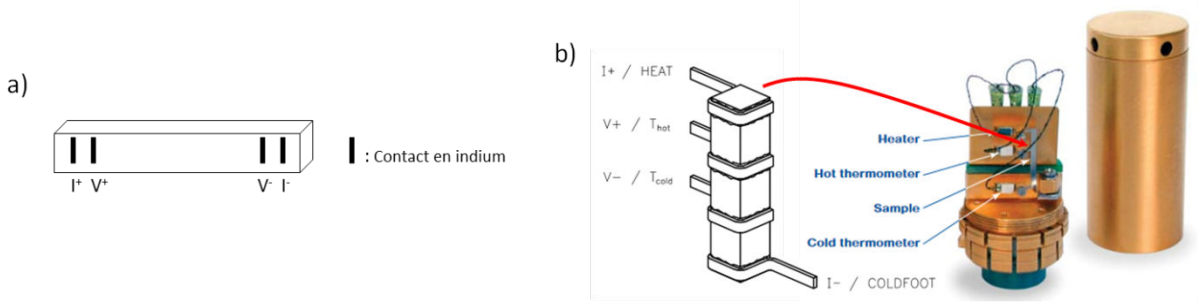


Figure III-13 : a) Type de contacts en indium pour les mesures de résistivité. b) Type de contacts des tiges de cuivre collées à l'epoxy d'argent pour les mesures avec l'option TTO[91].

À haute température (de la température ambiante à 900K), les mesures ont été réalisées à l'aide d'un ZEM-3. Cet appareillage permet également la mesure en simultané de la résistivité et du coefficient Seebeck. La différence de fonctionnement par rapport aux mesures sur un PPMS réside dans le fait que les électrodes soient pressées mécaniquement sur l'échantillon et non soudées. Une faible pression d'hélium est nécessaire pendant la mesure afin de maintenir un gradient de température lors de la mesure du coefficient Seebeck. Cette atmosphère contrôlée prévient également les potentielles réactions d'oxydation à haute température.

Les mesures de résistivité représentées en figure III-14 pour les trois polymorphes montrent que nos matériaux présentent un caractère semi-conducteur puisque la résistivité diminue lorsque la température augmente. Pour les températures inférieures à 100K, les matériaux deviennent trop isolants et les limites de détection de l'appareillage sont atteintes ($5.10^6\Omega$).

Pour le polymorphe 1, le petit décrochement entre la courbe verte et bleue est dû à un changement d'appareillage entre les basses et hautes températures et non pas à une transition. De plus, il est à noter qu'il ne présente pas de magnétorésistance significative car les courbes à 0T et 7T se superposent parfaitement (en encart figure III-14 a).

La variation du logarithme de la résistivité en fonction de la température des trois polymorphes (figure III-14) possède un domaine de température plus ou moins linéaire, où l'on peut appliquer une loi de type Arrhénius. Les valeurs de l'énergie d'activation de la résistivité sont les suivantes :

- Polymorphe 1 : Ea= 560,2K = 46,7 meV
- Polymorphe 2 : Ea= 583,6K = 48,6 meV
- Polymorphe 3 : Ea= 479,6K = 39,9 meV

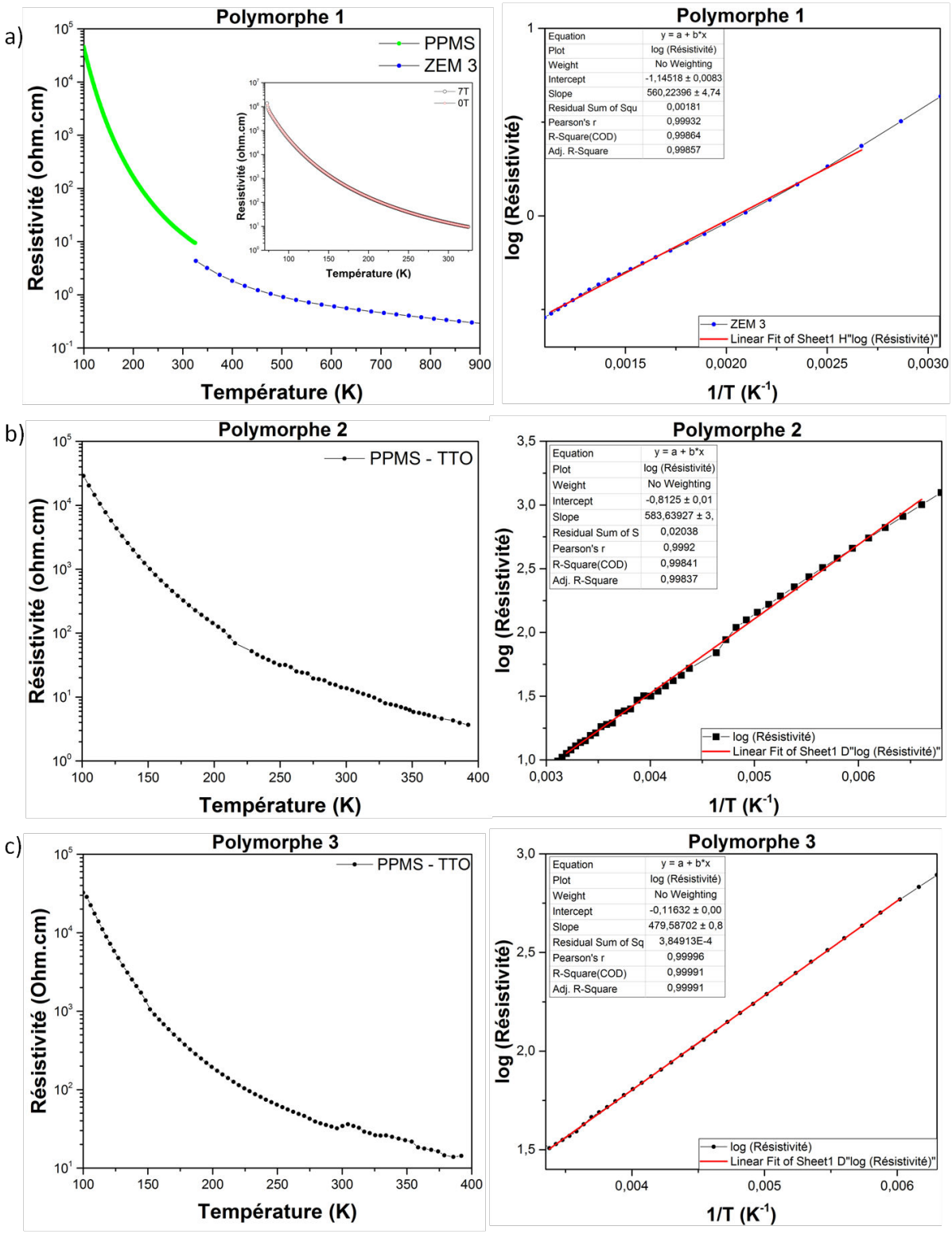


Figure III-14 : Dépendance en température de la résistivité des trois polymorphes ainsi que l'évolution du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température. a) Polymorphe 1. En encart : Dépendance en température de la résistivité enregistrée à 0T puis à 7T. b) Polymorphe 2. c) Polymorphe 3.

Des mesures du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température ont été également réalisées sur les deux premiers polymorphes (figure III-15 a et b). Les courbes obtenues pour les deux polymorphes possèdent la même allure avec une tendance à se stabiliser à haute température en formant un plateau. Le coefficient Seebeck se stabilise à une valeur de -215 μV/K pour le polymorphe 1 et -193 μV/K pour le polymorphe 2. On peut dire que le coefficient Seebeck pour les deux polymorphes se stabilise à la même température. Ce plateau débute aux environs de 500K pour le polymorphe 1 et 550K pour le polymorphe 2. Un parallèle peut être fait avec les mesures magnétiques et celles par spectrométrie Mössbauer en température puisque les valeurs du coefficient Seebeck pour ces deux polymorphes se stabilisent lorsque le domaine paramagnétique est atteint.

Quant au polymorphe 3, les mesures du coefficient Seebeck ne sont présentées que sur un domaine de température restreint car elles sont très bruitées (figure III-15 c). Lorsque l'on compare les valeurs de résistivité de ce polymorphe 3 à celles des deux autres, il est présente en caractère un peu plus résistif. Il est donc plus difficile de le mesurer. Cependant, certains points de mesure se stabilisent dans le domaine de température présenté en formant également un plateau comme pour les polymorphes 1 et 2 vers -315μV/K.

Pour conclure sur ces mesures de transport, les trois polymorphes possèdent un comportement de type semi-conducteur. On peut également avancer comme pour les mesures magnétiques que le comportement du polymorphe 3 est différent de celui des deux autres. Les polymorphes 1 et 2 présentent des courbes similaires de résistivité en fonction de la température et possèdent donc des énergies d'activation très proches. Il en va de même pour la valeur du coefficient Seebeck à haute température où elles se stabilisent en formant un plateau au environ de -200μV/K. Or pour le polymorphe 3, il possède une résistivité un peu plus élevée. Dû à son côté plus résistif, le coefficient Seebeck a été plus difficile à mesurer et semble se stabiliser en formant un plateau vers -315μV/K.

Ces mesures de transport et de coefficient Seebeck soulèvent des interrogations sur ces polymorphes. En effet, la spectrométrie Mössbauer affirme du fer trivalent dans les trois polymorphes. Or les oxydes contenant du fer +3 possèdent des valeurs de résistivité très élevées qui laisserait penser que les matériaux soient « isolants », ce n'est pas le cas pour les polymorphes 1 et 2 excepté le polymorphe 3 qui possède des valeurs un peu plus élevées de résistivité. De plus, la stabilisation des valeurs du coefficient Seebeck à haute température laisserait penser à un transport par saut. La valeur absolue du coefficient Seebeck du polymorphe 3 (≈315μV/K) étant plus élevé que les polymorphes 1 et 2 (≈200μV/K) insinue que ce composé est moins dopé que les deux autres et donc possède une conductivité plus faible. A l'heure actuelle, l'origine de ce dopage reste inconnue.

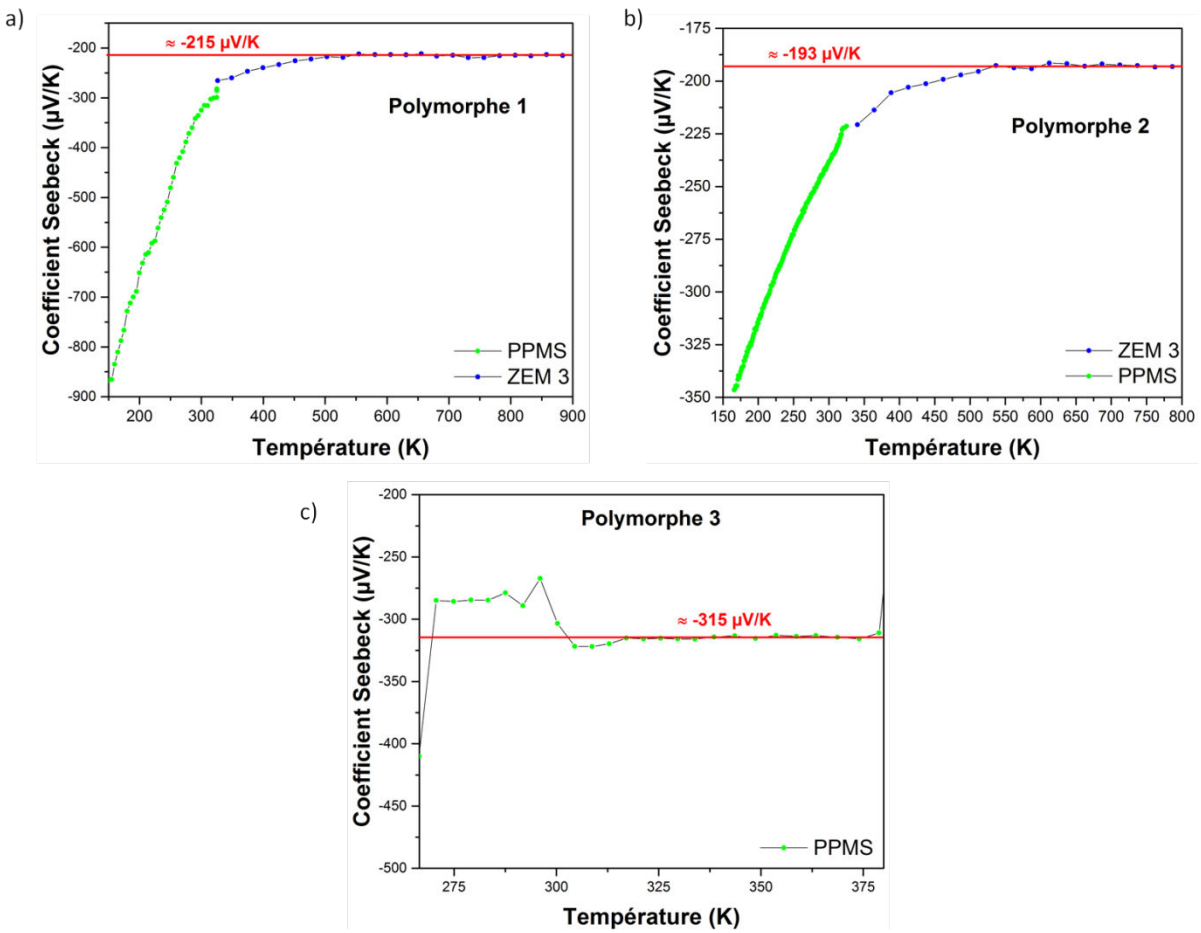


Figure III-15 : a) Dépendance en température du coefficient Seebeck du polymorphe 1 de 150K à 900K. b) Dépendance en température du coefficient Seebeck du polymorphe 2 de 160K à 800K. c) Dépendance en température du polymorphe 3 de 270K à 375K.

IV. Discussion et conclusion

Les analyses des propriétés physico-chimiques de ces trois polymorphes ont permis de mettre en avant plusieurs faits. Comme pour les études structurales décrites dans le chapitre précédent, les propriétés magnétiques et de transport ont également mis en avant que le polymorphe 3 présente des différences avec les polymorphes 1 et 2 qui quant à eux se ressemblent beaucoup.

Tout d'abord, les mesures magnétiques de ces trois polymorphes montrent des courbes avec des allures similaires avec plusieurs transitions. Pour les polymorphes 1 et 2, trois transitions magnétiques ont été révélées (45K, 165K et 470K pour le polymorphe 1 et 70K, 360K et 460K pour le polymorphe 2), tandis que pour le polymorphe 3, seuls deux transitions sont observées (70K et 425K). Les analyses par spectrométrie Mössbauer ont confirmé que la transition haute température de chaque polymorphe s'apparentait à la température de Néel car au-delà de celle-ci, les composés sont dans leur état

paramagnétique. Pour les polymorphes 1 et 2, il a été montré par spectrométrie Mössbauer que les sites fer s'ordonnent progressivement en dessous de la température de Néel jusqu'à la température de transition intermédiaire (165K pour le polymorphe 1 et 360K pour le polymorphe 2). Ce phénomène n'a pas été observé chez le polymorphe 3. Toutes ces analyses par spectrométrie Mössbauer n'ont pas permis d'attribuer les composantes à un environnement précis au vu de la complexité des spectres. Cependant, cette technique d'analyse a confirmé que l'ensemble des sites fer des trois polymorphes sont à l'état trivalent quel que soit la température de mesure. Ce constat met en doute les valences déduites des compositions lors des études structurales précédentes (comprises entre +2,8 et +3) et plus précisément l'interprétation des défauts apparentés au bloc 1 assimilés à l'oxyde Fe_3O_4 au vu des contrastes observés en microscopie électronique.

En effet, la valence formelle du fer au sein de l'oxyde Fe_3O_4 est de +2,67. Donc si les défauts observés sont assimilés à cet oxyde, nos composés possèderaient une valence mixte pour le fer, certes minime en Fe^{+2} mais normalement détectable par les analyses Mössbauer. Il faut donc repenser les hypothèses émises précédemment sur la composition réelle de ces défauts. L'étude des contrastes des défauts faite en page 57-58, où les contrastes expérimentaux HAADF (rappelés dans la figure III-16 a) sont comparés à ceux des structures type spinelle Fe_3O_4 et γ-Fe_2O_3, a montré que ces deux oxydes selon des orientations différentes pouvaient présenter des contrastes sensiblement équivalents. La différence entre ces deux composés provient des lacunes cationiques au niveau des sites octaédriques de la forme γ-Fe_2O_3. Ainsi, une autre description de composition peut être appliquée à cet oxyde : $\square_{0,33}Fe_{2,67}O_4$. Suite à la confirmation que le fer est à l'état trivalent au sein de nos composés, l'assimilation des défauts à l'oxyde γ-Fe_2O_3 serait plus plausible or les contrastes ne coïncident pas (figure III-16 b).

Les études structurales ont également permis de mettre en avant la difficulté de définir la composition réelle et la distribution cationique des trois polymorphes à cause de défauts structuraux, de lacunes et de sites mixtes présents dans leur structure. À ce stade de l'étude, il serait intéressant de reconsidérer les lacunes de fer misent en évidence lors des affinements. Une partie de ces lacunes semble systématiquement localisée au niveau du bloc 1 de type spinelle et compensée avec du calcium. Nous avons donc émis l'hypothèse qu'un scénario similaire s'opérait au niveau des défauts de type spinelle et qu'une partie des lacunes dans l'oxyde γ-Fe_2O_3 serait comblée avec du calcium (figure III-16 c). Ce faisant, nous avons refait des simulations de contraste d'images HAADF de la forme γ-Fe_2O_3 dopée au calcium. Celles-ci dopées au calcium ressemblent fortement aux contrastes attendus dans le cas de l'oxyde Fe_3O_4 (cf p.58) et donc également aux contrastes présents sur nos clichés expérimentaux des polymorphes 1 et 2 (figure III-16 a).

On peut donc envisager la formation à l'état de défaut dans la matrice idéale $(Ca_4Fe_5O_{13})(Fe_9O_{12})$, d'une spinelle inédite qui aurait une composition proche de $Ca_{0,2}Fe_{2,54}O_4$. Avec ce scénario, la quantité de calcium au niveau des défauts reste assez

faible et pour peu qu'elle soit dispersée, elle sera difficilement détectable par les méthodes de spectroscopie.

On peut également faire le rapprochement avec les faibles valeurs de dopage réalisées avec les éléments zinc, magnésium et cuivre présentées précédemment et envisager que ces dopages ne s'effectuent qu'au niveau des défauts pour former la structure spinelle telle que $Zn_{1-x}Fe_2O_4$[92–94], $Mg_{1-x}Fe_2O_4$[95–97] ou encore $Cu_{1-x}Fe_2O_4$[98].

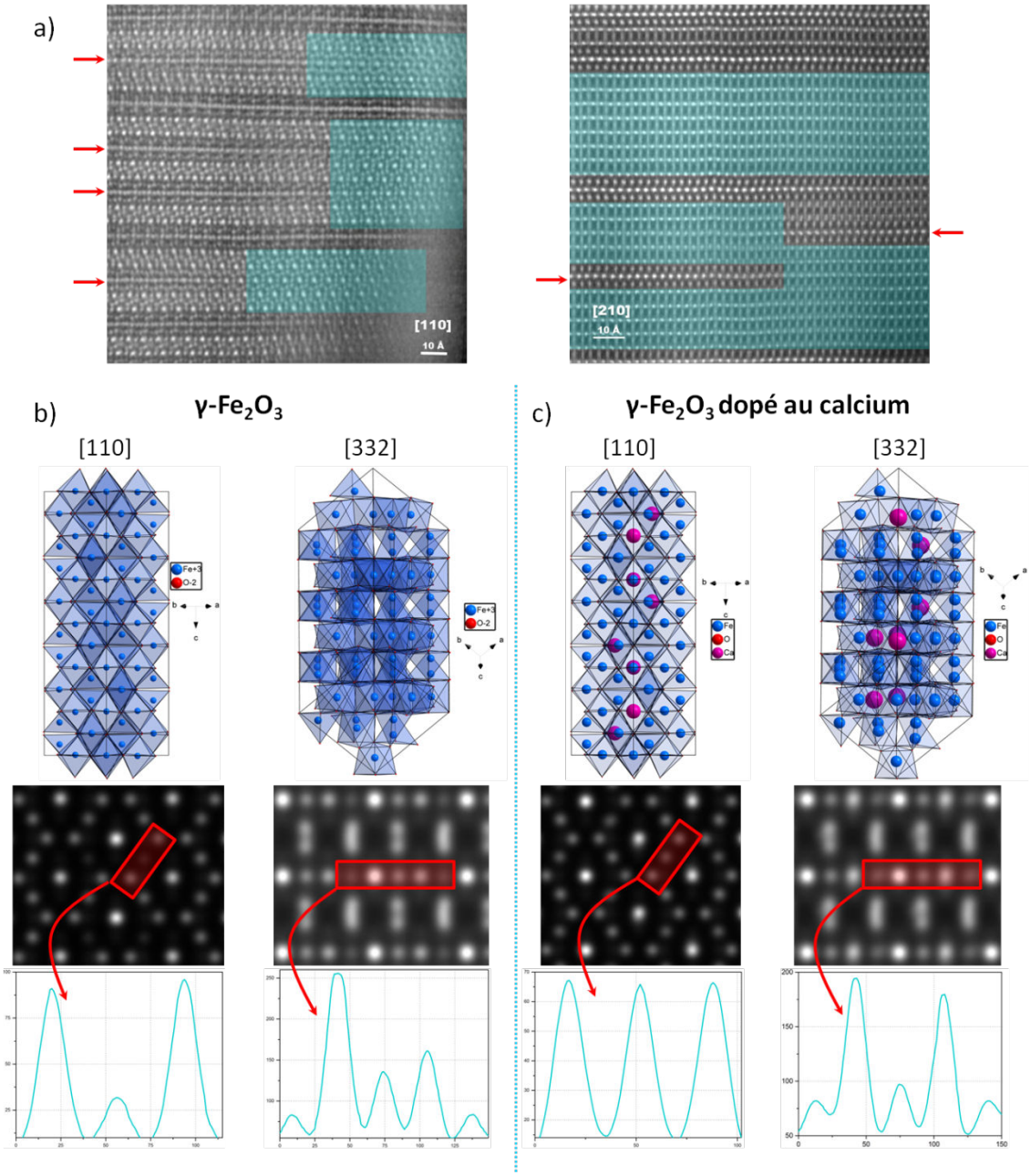


Figure III-16 : Étude de l'oxyde γ-Fe_2O_3 dopé ou non avec du calcium (structure – simulation d'image en mode HAADF à l'aide du logiciel JEMS – profil des intensités des contraste).

~

Conclusion générale et Perspectives

~

Au sein de système Ca-Fe-O, il est possible de mettre en évidence deux types de familles de composés : la première ayant comme formule générale la composition $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ et la seconde étant des composés dont l'empilement structural s'apparente aux hexaferrites mais pour lesquels la cristallochimie a été étudiée sur des monocristaux micrométriques d'origines variées[13,41–43,72,73]. Suite à de récentes études dans ce système et plus particulièrement sur les oxydes appartenant à la famille $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ ($CaFe_3O_5$ terme n=1[63] et $CaFe_5O_7$ terme n=3[14,64]), elles ont permis de mettre en avant des relations structure-propriétés intéressantes au sein de ces matériaux qui présentent comme particularité de modifier la valence de l'élément fer en jouant sur la valeur du terme n. C'est pourquoi, l'objectif de ce travail de thèse s'est orienté sur l'étude structurale et physico-chimique des oxydes associés à la famille des hexaferrites.

Ce travail de thèse s'est déroulé en trois grandes étapes. Tout d'abord, la première étape, la plus importante et surtout la plus difficile, a été de maîtriser les conditions de synthèse par voie solide de chaque polymorphe identifié (isolée initialement comme monocristal ou cristallite submicrométrique) pour les obtenir à l'état de poudre monophasée. La seconde a été de les caractériser avec précision en combinant trois techniques d'analyses : la microscopie électronique en transmission (précession des électrons en mode tomographie et imagerie haute résolution (mode HREM et HAADF)), la diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre. La troisième et dernière étape a été axée sur l'établissement des propriétés physiques de ces composés en s'appuyant sur une approche spectroscopique Mössbauer pour établir une corrélation structure-propriétés sur une large gamme en température pour chaque composé isolé.

- ***Étude structurale par microscopie électronique en transmission et diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre :***

Suite à l'étape de synthèse, trois polymorphes ont pu être isolés et décrits avec précision en combinant différentes techniques de caractérisation. Les analyses par précession des électrons en mode tomographie ont permis de déterminer un modèle structural qui a pu être confirmé à l'aide de l'imagerie haute résolution (HREM et HAADF). Ces trois polymorphes possèdent des structures très similaires qui découlent du même mécanisme d'intercroissance mais qui se distinguent par leur symétrie (P321 – $P\bar{3}c1$ – R32) et par leur composition chimique. Ce sont des structures en couches avec la succession de deux blocs distincts composés de trois couches cationiques chacun. Le premier (bloc 1) est constitué que d'atomes de fer et d'oxygène formant des octaèdres et des tétraèdres. L'agencement de ces polyèdres entre eux peut être assimilé à celle d'une structure de type spinelle. Le second bloc (bloc 2) est quant à lui composé de calcium, de fer et d'oxygène où le fer possède trois environnements différents (tétraèdres, bipyramides à base triangulaire et octaèdres).

L'étude combinée par spectroscopie X et imagerie haute résolution a permis de mettre en évidence des différences de composition entre le polymorphe 3 plus riche en calcium et les polymorphes 1 et 2. De plus, elle a mis en avant que l'ensemble des polymorphes isolés était pourvu de différentes sortes de défauts plus ou moins étendus. Le premier type de défauts observé est la coexistence au sein d'une même cristallite de l'empilement de deux types de polymorphes. Le second s'apparente aux contrastes du bloc 1 assimilé à la structure spinelle. Ce défaut perturbe l'empilement en formant un bloc 1 plus épais, mais aussi il a été observé la transformation du bloc 2 en bloc 1 et inversement. Cette dernière amène des lacunes cationiques et anioniques ainsi que la présence de sites mixtes. Ces perturbations structurales sont soupçonnées lors des affinements des données de diffraction des rayons X et dernièrement des neutrons sur poudre mais non identifiables sans l'apport de l'imagerie résolue atomiquement. Il est donc difficile de déterminer avec précision la composition réelle des différents polymorphes sans le support de cette dernière approche. Grâce à celle-ci, une formule générale pour les trois polymorphes isolés a pu être établie en prenant compte de toutes ces observations : $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$, avec x qui traduit l'écart à la composition idéale $Ca_4Fe_{14}O_{25}$ (x=0) laquelle donne une charge formelle de +3 pour l'élément fer. Suite à l'ensemble de ces études structurales, une valeur de x correspondante à l'écart à cette stœchiométrie idéale a pu être déterminée pour chaque polymorphe :

- $x \approx 0{,}334$ pour le polymorphe 1 ;
- $x \approx 0{,}301$ pour le polymorphe 2 ;
- $x \approx 0{,}128$ pour le polymorphe 3.

Les différents modèles structuraux obtenus pour ces trois polymorphes présentent de fortes similitudes avec les structures des hexaferrites au baryum. La succession de deux blocs distincts est caractéristique des hexaferrites au baryum et nous pouvons donc faire le rapprochement avec celles à base de calcium présentées dans ce manuscrit. Ces deux types d'hexaferrites présentent un point commun : le bloc 1 apparenté à une structure de type spinelle. Celui-ci possède trois couches cationiques distinctes (1 couche centrale contenant des octaèdres et des tétraèdres de fer entourée de chaque côté par une couche d'octaèdres de fer), il est systématiquement présent dans chaque type structural d'hexaferrite au baryum et nommé « Bloc S ». Le second bloc (bloc 2) est également constitué de trois couches cationiques : une couche centrale formée de bipyramides de fer à base triangulaire entourée de part et d'autre d'une couche comprenant des tétraèdres de fer ainsi que du calcium pour une composition idéale de $Ca_4Fe_5O_{13}$. Il peut également être plus riche en fer et dans ce cas là, la couche de bipyramides de fer est entourée d'une couche constituée de tétraèdres et d'octaèdres de fer ainsi que de calcium aboutissant à une composition de $Ca_2Fe_7O_{13}$. Ce bloc 2 n'a jamais été observé dans le cas des hexaferrites au baryum et ne correspond à aucun des blocs mixtes baryum-fer référencés dans la littérature (bloc R ou bloc T). La configuration de ce bloc 2 est donc propre aux hexaferrites de calcium et pourrait

prendre l'appellation N en référence aux couches observées dans les structures de type nolanite[99].

Suite à cette description, basée sur l'existence d'un bloc formel $Ca_4Fe_5O_{13}$, il a été possible d'isoler un autre type d'hexaferrite dans le système Ca-Fe-O en considérant la possibilité d'intercroissance avec un bloc autre que celui de type spinelle : $Ca_4Fe_9O_{17}$.

Effectivement, cet oxyde possède une structure en couches comme les trois polymorphes précédents. Cependant, il présente une différence structurale notable, puisque le bloc normalement assimilé à une structure de type spinelle est cette fois-ci un bloc formé que d'une seule couche Fe_4O_4 constituée entièrement d'octaèdres de fer joints par les arêtes. Cette couche peut être apparentée à une couche de type CdI_2.

- ***Étude des propriétés magnétiques par mesures classiques d'aimantation et par spectrométrie Mössbauer :***

Lors de toutes ces études réalisées pour établir les propriétés physiques de ces hexaferrites de calcium, il en est ressorti que le polymorphe 3 semble différent des polymorphes 1 et 2 qui eux sont très ressemblants que ce soit structuralement que magnétiquement. Ces trois polymorphes $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$ isolés possèdent un état paramagnétique à haute température (au-delà de 400K) et présentent en-dessous de 400K une évolution électronique complexe en température. Quant au quatrième composé $Ca_4Fe_9O_{17}$, il apparaît paramagnétique à 300K avec un ordre antiferromagnétique à basse température.

Les mesures magnétiques réalisées au laboratoire ont mis en évidence des courbes sensiblement similaires pour les polymorphes 1 et 2 avec trois transitions magnétiques (pour le polymorphe 1 : 45K, 165K et 470K et pour le polymorphe 2 : 70K, 360K et 460K). Quant au polymorphe 3, ces mesures magnétiques montrent seulement deux transitions (70K et 425K). De plus, elles confirment qu'ils possèdent tous les trois un comportement antiferromagnétique

En combinant les mesures classiques d'aimantation et les analyses par spectrométrie Mössbauer, il a été possible de déterminer que la transition haute température pour ces trois polymorphes correspondait à la température de mise en ordre des spins (T_N). Les polymorphes 1 et 2 sont caractérisés par un ou plusieurs sites fer qui s'ordonnent progressivement entre la température de Néel (470K pour le polymorphe 1 et 460K pour le polymorphe 2) et la température de transition intermédiaire (165K pour le polymorphe 1 et 360K pour le polymorphe 2). Ceci est sûrement dû à de la frustration magnétique occasionnée par du désordre structural comme observé en microscopie électronique et/ou

une compétition d'interactions magnétiques entre les différents sites fer. Or, ce phénomène n'est pas présent pour le polymorphe 3 car sa composition formelle, plus riche en calcium, doit probablement diminuer la frustration magnétique dans la structure. De plus, les défauts d'empilement assimilés au bloc 1 sont moins présents dans ce polymorphe 3 que dans les deux autres polymorphes. Pour la transition magnétique observée à basse température pour les trois polymorphes, à ce stade de l'étude, il est impossible d'en comprendre son origine.

Les analyses par spectrométrie Mössbauer ont mis en évidence un point commun entre ces trois polymorphes : la valence formelle du fer au sein de leur structure. Ces analyses en fonction de la température ont révélé que le fer était purement à l'état trivalent. Cependant, il a été impossible de déterminer l'environnement de chaque site fer et de les proportionner à cause des structures complexes que présentent ces polymorphes (nombreux sites fer/trois environnements différents/présence de défauts plus ou moins étendus/frustration magnétique). Les analyses Mössbauer ont permis d'obtenir un modèle d'ajustement moyen pour ces trois structures mais qui dans l'état ne correspond pas à la structure réelle.

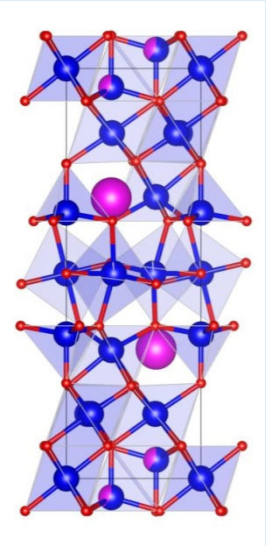
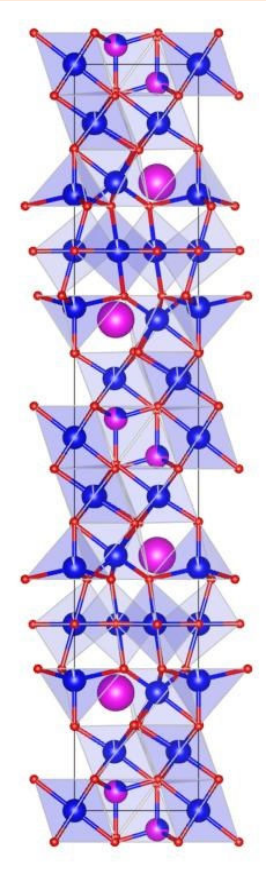
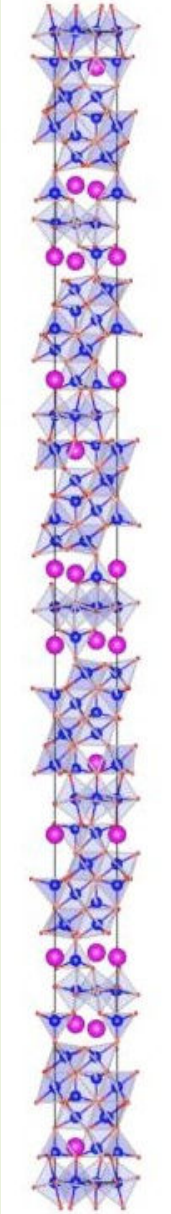
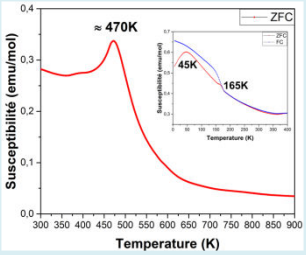
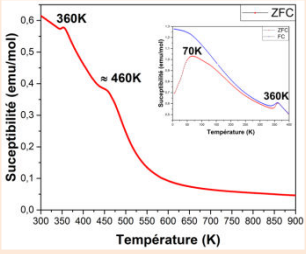
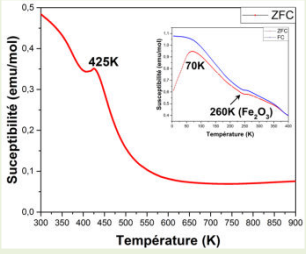
La présence du fer à l'état purement trivalent au sein des polymorphes a amené des interrogations sur l'interprétation des défauts qui présentent des contrastes similaires au bloc 1 sur les images HAADF. Si ces défauts sont interprétés comme étant de la pure magnétite Fe_3O_4, la valence du fer +3 n'est pas respectée car cet oxyde possède un état de valence mixte pour le fer de +2,67 non détecté à partir des données Mössbauer. Pour faire coïncider la valence du fer (+3) avec les défauts de type spinelle observés, il faut les interpréter comme étant de la forme γ-Fe_2O_3 (Fe^{+3}). Ce dernier fait partie des structures de type spinelle possédant des lacunes cationiques. Ces deux oxydes vont ainsi présenter des contrastes très proches sur les clichés HAADF avec quelques différences sur certains axes de zones dues aux lacunes contenues dans γ-Fe_2O_3. Nous avons donc émis l'hypothèse que les défauts présents dans les polymorphes pourraient être interprétés comme étant l'oxyde γ-Fe_2O_3 mais dopé au calcium tout en gardant le fer à l'état trivalent (le calcium se plaçant au niveau des lacunes présentes dans γ-Fe_2O_3). Des simulations de contrastes en mode HAADF de ces deux oxydes ont montré qu'ils peuvent présenter les mêmes contrastes et donc que les défauts assimilés au bloc 1 peuvent être interprétés comme étant γ-Fe_2O_3 dopé au calcium.

Pour finir, des substitutions cationiques ont été seulement réalisées sur les polymorphes 1 et 2 par manque de temps. Deux substitutions à base de zinc et de magnésium ont fonctionnées pour le polymorphe 1 et une seule à base de cuivre pour le polymorphe 2. Les faibles valeurs de dopage observées (3-4%) ne modifient pas la structure des polymorphes (pas de changement de groupe d'espace, pas de différence lors des études structurales, pas de différence de contrastes sur les clichés pris en mode HAADF). Cependant, une différence s'opère au niveau des propriétés magnétiques avec une diminution de la température de Néel (passant de 470K à 425K) pour le polymorphe 1 et une

diminution voire une disparition de la transition intermédiaire pour le polymorphe 2. Une hypothèse peut être émise suite à toutes ces études structurales et magnétiques, au vu de la faible valeur de substitution réalisée, il est possible que ces substitutions se produisent uniquement au niveau des défauts assimilés précédemment à la forme γ-Fe_2O_3 dopée au calcium en remplaçant le calcium par le zinc, le magnésium ou le cuivre.

Les principaux résultats des trois polymorphes sont résumés dans le tableau 1. Cependant les compositions présentées ne sont qu'à titre indicatif car elles tiennent compte du rapport moyen Fe/Ca obtenu lors des analyses EDS mais ne prennent pas en compte l'état de valence de fer (+3) suggéré par spectrométrie Mössbauer. En effet, en considérant les défauts comme étant γ-Fe_2O_3 dopé au calcium, cela peut entrainer des lacunes de fer pour garder le fer à l'état trivalent ou si ces lacunes sont entièrement remplies avec du calcium, cela entraine une non-stœchiométrie en oxygène.

Tableau 1 : Récapitulatif des résultats principaux des trois polymorphes.

	Polymorphe 1	**Polymorphe 2**	**Polymorphe 3**
Groupe d'espace	P321	$P\bar{3}c1$	R32
Formule générale	$(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$		
Composition	X=0,334 $Ca_{2,66}Fe_{15,34}O_{24,67}$	X=0,301 $Ca_{2,8}Fe_{15,2}O_{24,31}$	X=0,128 $Ca_{3,49}Fe_{14,51}O_{24,87}$
Valeur EDS	Rapport Fe/Ca=5,76	Rapport Fe/Ca=5,44	Rapport Fe/Ca=4,16
Structure			
Propriétés magnétiques	 $T_N \approx$ 470K	 $T_N \approx$ 460K	 $T_N \approx$ 425K

Perspectives :

Toutes ces études structurales et physico-chimiques réalisées sur ces différents composés appartenant à la famille des hexaferrites dans le système Ca-Fe-O ont permis d'émette plusieurs perspectives de travail.

- Les trois polymorphes isolés présentent plus ou moins des défauts d'empilements qui perturbent les études structurales. Isoler de nouveaux polymorphes en contrôlant la formation des défauts à l'origine de ces polymorphes permettrait de les étudier plus en profondeur et de mieux comprendre leur impact sur les propriétés magnétiques. Pour cela, d'autres méthodes de synthèse sont peut-être à essayer comme des synthèses réalisées par Spark Plasma Sintering (SPS), par voie sol-gel….

- La formule générale de composition $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$ déterminée lors des études structurales ouvre de nombreuses portes pour isoler de nouveaux composés. Comme par exemple en jouant sur la taille des différents blocs (bloc mixte calcium- ou bloc de type spinelle plus épais), il serait également intéressant d'essayer de remplacer le bloc 1 de type spinelle par un autre bloc (de type pérovskite comme $CaFeO_3$, $Ca_2Fe_2O_5$…).

- Les défauts présents au sein des trois polymorphes peuvent être interprétés comme une structure de type spinelle dopée au calcium. Des cartographies chimiques par spectroscopie EELS vont être mises en œuvre pour valider la présence de calcium au sein de ces défauts. Par extrapolation, pourquoi ne pas essayer de synthétiser seule cette structure : $Ca_xFe_{3-x}O_4$ au même titre que le second bloc $Ca_4Fe_5O_{13}$ qui est à la base de ces structures hexaferrites.

- Des dopages chimiques par substitutions cationiques sur les sites fer ont été initiés avec pour le moment un taux de substitution relativement faible qui serait potentiellement en lien avec les défauts observés au sein des polymorphes. Ce travail devra être étendu à des substitutions sur les sites calcium mais aussi sur le réseau anionique avec comme objectifs mesurer l'impact sur l'état de valence formelle de fer et/ou la stabilisation de structures inédites.

- Les transitions magnétiques des trois polymorphes sont très complexes à expliquer et de comprendre leur origine, plus particulièrement la transition à basse température, qui pour l'heure n'est toujours pas déterminée. C'est pourquoi, réaliser une étude structure/magnétisme en fonction de la température à l'aide de la diffraction des neutrons permettrait de sonder la stœchiométrie réelle en oxygène et d'étudier avec précision la structure magnétique de chaque polymorphe et de comparer leur vecteur de propagation.

- Des études en fonction de la température ont été entamées par précession des électrons en mode tomographie et en diffraction des rayons X sur poudre et sont en cours de traitement. Pour le polymorphe 2, la diffraction des rayons X en fonction de la température a mis en avant des changements d'intensité sur certains pics (figure 1). Ces derniers interviennent sur des raies ayant des indexations 00l et se font autour de la température de Néel. L'existence d'une possible transition structurale de la maille nucléaire devra être considérée.

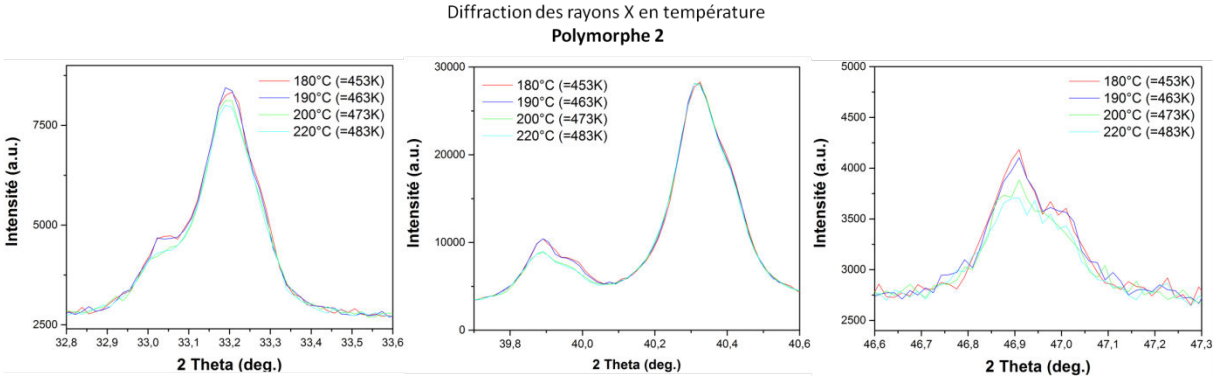


Figure 1 : Mise en évidence de changements d'intensité lors d'analyses en diffraction des rayons X en température du polymorphe 2.

To be continued…

~

Références Bibliographies

~

1. Davisson, C. & Germer, L. H. Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Phys. Rev.* **30,** 705–740 (1927).
2. Wollan, E. & Shull, C. The Diffraction of Neutrons by Crystalline Powders. *Phys. Rev.* **73,** 830–841 (1948).
3. Shull, C. G. Early development of neutron scattering. *Rev. Mod. Phys.* **67,** 753–757 (1995).
4. Raveau, B., Michel, C. & Hervieu, M. Layered Cuprates with Double and Triple Copper Layers - Structure and Superconductivity. *J. Solid State Chem.* **88,** 140–162 (1990).
5. Maignan, A., Simon, C., Caignaert, V. & Raveau, B. Giant Magnetoresistance Ratios Superior to 10(11) in Manganese Perovskites. *Solid State Commun.* **96,** 623–625 (1995).
6. Klein, Y., Pelloquin, D., Hebert, S., Maignan, A. & Hejtmanek, J. Thermoelectric [Sr-2(Bi,Co)(n-2)O-n](RS)[CoO2](1.8) layer cobaltities: The role of the intergrowth between the n=3 and n=4 terms. *J. Appl. Phys.* **98,** 013701 (2005).
7. Granberg, P., Isberg, P., Baier, T., Hjorvarsson, B. & Nordblad, P. Anisotropic behaviour of the magnetoresistance in single crystalline iron films. *J. Magn. Magn. Mater.* **195,** 1–8 (1999).
8. Marion, S., Becerro, A. I. & Norby, T. Ionic and Electronic Conductivity in $CaTi_{(1-x)}Fe_{(x)}O_{(3-delta)}$ (x=0.1-0.3). *Ionics* **5,** 385–392 (1999).
9. Van den Brink, J. & Khomskii, D. I. Multiferroicity due to charge ordering. *J. Phys.-Condens. Matter* **20,** 434217 (2008).
10. Evrard, O. *et al.* Mise en évidence de $CaFe_4O_6$ et détermination des structures cristallines des ferrites de calcium $CaFe_{2+n}O_{4+n}$(n = 1, 2, 3): nouvel exemple d'intercroissance. *J. Solid State Chem.* **35,** 112–119 (1980).
11. Gerardin, R., Millon, E., Brice, J. F., Evrard, O. & Le Caer, G. Transfert électronique d'intervalence entre sites inéquivalents: Étude de $CaFe_3O_5$ par spectrométrie Mössbauer. *J. Phys. Chem. Solids* **46,** 1163–1171 (1985).
12. Malaman, B. *et al.* Preparation et caracterisation des ferrites de calcium $CaFe_{2+n}O_{4+n}$ a valeurs fractionnaires de n (3/2, 5/2) et leur incidence sur le diagramme Fe-Ca-O A 1120°C. *Mater. Res. Bull.* **16,** 1139–1148 (1981).
13. Arakcheeva, A. & Karpinskii, O. Crystal-Structure of Hexagonal Ferrite, $Ca_{2,95}Fe_{14,85}O_{25}$. *Dokl. Akad. Nauk Sssr* **273,** 1127–1129 (1983).

14. Delacotte, C. *et al.* Structural Transition at 360 K in the $CaFe_5O_7$ Ferrite: Toward a New Charge Ordering Distribution. *Inorg. Chem.* **53,** 10171–10177 (2014).

15. Hill, A. H. *et al.* Neutron Diffraction Study of Mesoporous and Bulk Hematite, α-Fe_2O_3. *Chem. Mater.* **20,** 4891–4899 (2008).

16. Wright, J. P., Bell, A. M. T. & Attfield, J. P. Variable temperature powder neutron diffraction study of the Verwey transition in magnetite Fe_3O_4. *Solid State Sci.* **2,** 747–753 (2000).

17. Verwey, E. J. W. Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures. *Nature* **144,** 327 (1939).

18. Wright, J. P., Attfield, J. P. & Radaelli, P. G. Charge ordered structure of magnetite Fe_3O_4 below the Verwey transition. *Phys. Rev. B* **66,** 214422 (2002).

19. Ming, X. *et al.* Unusual intermediate spin Fe3+ ion in antiferromagnetic Li_3FeN_2. *J. Appl. Phys.* **111,** 063704 (2012).

20. Feng, X. *et al.* Slow Magnetic Relaxation in Intermediate Spin S=3/2 Mononuclear Fe(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **139,** 16474–16477 (2017).

21. 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).

22. Gupta, M. K. *et al.* Phonons and stability of infinite-layer iron oxides $SrFeO_2$ and $CaFeO_2$. *Solid State Commun.* **241,** 43–55 (2016).

23. Tsujimoto, Y. *et al.* Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination. *Nature* **450,** 1062-U8 (2007).

24. Pruneda, J. M., Iniguez, J., Canadell, E., Kageyama, H. & Takano, M. Structural and electronic properties of $SrFeO_2$ from first principles. *Phys. Rev. B* **78,** 115101 (2008).

25. Frisch, G. & Rohr, C. New orthoferrates of rubidium and cesium: alpha-, beta-Cs_5[(FeIIIO_4) and A(7)(I)[(FeIVO_4)(FeVO_4) (A(I) = Rb, Cs). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631,** 507–517 (2005).

26. Hollmann, N. *et al.* Orbital occupation and magnetism of tetrahedrally coordinated iron in $CaBaFe_4O_7$. *Phys. Rev. B* **83,** 180405 (2011).

27. Tofield, B. C., Greaves, C. & Fender, B. The $SrFeO_{2.5}$ | $SrFeO_{3.0}$ system. Evidence of a new phase $Sr_4Fe_4O_{11}$ ($SrFeO_{2.75}$). *Mater. Res. Bull.* **10,** 737–745 (1975).

28. Schmidt, M., Hofmann, M. & Campbell, S. J. Magnetic structure of strontium ferrite $Sr_4Fe_4O_{11}$. *J. Phys. Condens. Matter* **15,** 8691 (2003).

29. Dann, S. E., Weller, M. T. & Currie, D. B. Structure and oxygen stoichiometry in $Sr_3Fe_2O_{7-y}$, $0 \leq y \leq 1.0$. *J. Solid State Chem.* **97,** 179–185 (1992).

30. Blasco, J., Lafuerza, S., Garcia, J. & Subias, G. Structural properties in RFe_2O_4 compounds (R = Tm, Yb, and Lu). *Phys. Rev. B* **90,** 094119 (2014).

31. Fjellvag, H., Gronvold, F., Stolen, S. & Hauback, B. On the crystallographic and magnetic structures of nearly stoichiometric iron monoxide. *J. Solid State Chem.* **124,** 52–57 (1996).

32. Maslen, E., Streltsov, V., Streltsova, N. & Ishizawa, N. Synchrotron X-Ray Study of the Electron-Density in Alpha-Fe_2O_3. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **50,** 435–441 (1994).

33. Kanamaru, F. *et al.* Synthesis of a New Perovskite $CaFeO_3$. *Mater. Res. Bull.* **5,** 257- (1970).

34. Woodward, P. M., Cox, D. E., Moshopoulou, E., Sleight, A. W. & Morimoto, S. Structural studies of charge disproportionation and magnetic order in $CaFeO_3$. *Phys. Rev. B* **62,** 844–855 (2000).

35. Hall, S. & Stewart, J. Crystal-Structure Refinement of Chalcopyrite, $CuFeS_2$. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **B 29,** 579–585 (1973).

36. Lemley, J., Jenks, J., Hoggins, J., Eliezer, Z. & Steinfink, H. $Ba_{15}Fe_7S_{25}$ and Ba_3FeS_5 - Crystal-Structures, Mossbauer, Magnetic, and Electrical Behavior. *J. Solid State Chem.* **16,** 117–128 (1976).

37. King, H. & Prewitt, C. High-Pressure and High-Temperature Polymorphism of Iron Sulfide (FeS). *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **38,** 1877–1887 (1982).

38. Noel, H. & Padiou, J. Crystal-Structure of $FeUS_3$. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **32,** 1593–1595 (1976).

39. Shannon, R. Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32,** 751–767 (1976).

40. Hillert, M., Selleby, M. & Sundman, B. An assessment of the Ca-Fe-O system. *Metall. Trans. A* **21,** 2759–2776 (1990).

41. Malaman, B., Alebouyeh, H., Courtois, A., Gérardin, R. & Evrard, O. La structure cristalline de $Ca_4Fe_9O_{17}$: Des feuillets “hexagonaux” d’octaèdres FeO_6 et de bipyramides FeO_5 liés par des tétraèdres FeO_4. *Mater. Res. Bull.* **17,** 795–800 (1982).

42. Millon, E. *et al.* Structure cristalline du ferrite hemicalcique $CaFe_4O_7$. *Mater. Res. Bull.* **21,** 985–994 (1986).

43. Gerardin, R. *et al.* Structures et proprietes magnetiques des ferrites de calcium pseudo hexagonaux $Ca_4Fe_9O_{17}$, $CaFe_4O_7$ et $Ca_3Fe_{15}O_{25}$. *J. Phys. Chem. Solids* **49,** 343–348 (1988).

44. Bergman, B. & Song, C. Microstructural Study of Phase Equilibria in the Fe-Ca-O System Involving $CaFe_5O_7$. *J. Am. Ceram. Soc.* **72,** 1364–1367 (1989).

45. Woodward, P. M., Cox, D. E., Moshopoulou, E., Sleight, A. W. & Morimoto, S. Structural studies of charge disproportionation and magnetic order in $CaFeO_3$. *Phys. Rev. B* **62,** 844–855 (2000).

46. Takeda, T. *et al.* Metal-semiconductor transition, charge disproportionation, and low-temperature structure of $Ca_{1-x}Sr_xFeO_3$ synthesized under high-oxygen pressure. *Solid State Sci.* **2,** 673–687 (2000).

47. Nasu, S. *et al.* Mossbauer Study of $CaFeO_3$ Under External High-Pressure. *Hyperfine Interact.* **70,** 1063–1066 (1992).

48. Morimoto, S., Yamanaka, T. & Tanaka, M. Structure and electron density distribution of $CaFeO_3$ in the‘ “charge disproportionate”’ state. *Phys. B* **237,** 66–67 (1997).

49. Bertaut, E., Blum, P. & Sagnieres, A. Structure Du Ferrite Bicalcique Et De La Brownmillerite. *Acta Crystallogr.* **12,** 149–159 (1959).

50. Berggren, J. Refinement of Crystal-Structure of Dicalcium Ferrite, $Ca_2Fe_2O_5$. *Acta Chem. Scand.* **25,** 3616- (1971).

51. Berastegui, P., Eriksson, S. G. & Hull, S. A neutron diffraction study of the temperature dependence of $Ca_2Fe_2O_5$. *Mater. Res. Bull.* **34,** 303–314 (1999).

52. Auckett, J. E., Studer, A. J. & Ling, C. D. Single-Crystal Neutron Diffraction Study of Superstructure Ordering and Domain Behaviour in Brownmillerite-Type $Ca_2Fe_2O_5$. *Aust. J. Chem.* **67,** 1824–1828 (2014).

53. Takeda, T. *et al.* Magnetic Structure of $Ca_2Fe_2O_5$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **24,** 446-+ (1968).

54. Eibschutz, M., Ganiel, U. & Shtrikman, S. Mossbauer and Magnetic Studies of Dicalcium Ferrite ($Ca_2Fe_2O_5$). *J. Mater. Sci.* **4,** 574-+ (1969).

55. Krueger, H., Kahlenberg, V., Petricek, V., Phillipp, F. & Wertl, W. High-temperature structural phase transition in $Ca_2Fe_2O_5$ studied by in-situ X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *J. Solid State Chem.* **182,** 1515–1523 (2009).

56. Asenath-Smith, E., Misture, S. T. & Edwards, D. D. Structural behavior and thermoelectric properties of the brownmillerite system $Ca_2(Zn_xFe_{2-x})O_5$. *J. Solid State Chem.* **184,** 2167–2177 (2011).

57. Millon, E., Evrard, O., Bonazebi, A., Brice, J. & Gerardin, R. The Fe-Ca-O Diagram at 1200-Degrees-C - Study of the Fe_3O_4 - Fe_2O_3 - $CaFe_2O_4$ - $CaFe_3O_5$ Domain. *Memoires Etudes Sci. Rev. Metall.* **83,** 583–593 (1986).

58. Decker, B. & Kasper, J. The Structure of Calcium Ferrite. *Acta Crystallogr.* **10,** 332–337 (1957).

59. Bertaut, E., Chappert, J., Apostolov, A. & Semenov, V. Etude Par Effet Mossbauer Et Par Diffraction Neutronique Du Ferrite Monocalcique Fe_2O_3.CaO. *Bull. Soc. Francaise Mineral. Cristallogr.* **89,** 206-+ (1966).

60. Tsipis, E. *et al.* Oxygen ionic conductivity, Mössbauer spectra and thermal expansion of $CaFe_2O_{4-\delta}$. *Solid State Ion.* **178,** 1428–1436 (2007).

61. Lobanovsky, L. S. & Trukhanov, S. V. Magnetic properties of superstoichiometric CaFe2O4 + δ obtained by thermobaric synthesis. *Crystallogr. Rep.* **56,** 482–485 (2011).

62. Samariya, A. *et al.* Size dependent structural and magnetic behaviour of $CaFe_2O_4$. *Curr. Appl. Phys.* **13,** 830–835 (2013).

63. Delacotte, C. *et al.* Coexistence at room temperature of two polymorphs in magnetic $CaFe_3O_5$ ferrite.

64. Delacotte, C. *et al.* Morin-like spin canting in the magnetic $CaFe_5O_7$ ferrite: A combined neutron and Mossbauer study. *J. Solid State Chem.* **247,** 13–19 (2017).

65. Pullar, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.* **57,** 1191–1334 (2012).

66. Edstrom, J. O. The phase $CaO.2Fe_2O_3$ in the system CaO-Fe_2O_3 and Its Importance as Binder in Ore Pellets. *Jernkontorets Ann* **140,** 101–15 (1956).

67. Holmquist, S. B. Two New Complex Calcium Ferrite Phases. *Nature* **185,** 604–604 (1960).

68. Phillips, B. & Muan, A. Stability Relations of Calcium Ferrites - Phase Equilibria in the System $2CaO.Fe_2O_3$-$FeO.Fe_2O_3$-Fe_2O_3 Above 1135-Degrees-C. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **218,** 1112–1118 (1960).

69. P.B. Braun & Kwestroo W. On some calcium-iron-oxygen compounds. *Philips Res Repts* **15,** 394–397 (1960).

70. CHESSIN, H. & Turkdogan, E. T. A crystallographic investigation of calcium diferrite. *J. Am. Ceram. Soc.* **45,** 597–599 (1962).

71. Ichinose, N. Magnetic and Crystallographic Studies of Ferrimagnetic Calcium Ferrites Containing Tri- or Tetravalent Metal Ions. *Jpn. J. Appl. Phys.* **5,** 1140 (1966).

72. Arakcheeva, A. & Karpinsky, O. Crystal-Structure of Ternary Hexagonal Ca-Ferrite $Ca_{3.0}Fe_{14.82}O_{25}$ (gamma-Cff-Phase). *Kristallografiya* **32,** 59–61 (1987).

73. Karpinsky, O. & Arakcheeva, A. Crystal-Structure of Ternary Hexagonal Ca-Ferrite $Ca_{3.0}Fe_{14.82}O_{25}$ (alpha-Cff-Phase). *Kristallografiya* **32,** 55–58 (1987).

74. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2,** 65–71 (1969).

75. Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. (Springer US, 2009).

76. Vincent, R. & Midgley, P. Double Conical Beam-Rocking System for Measurement of Integrated Electron-Diffraction Intensities. *Ultramicroscopy* **53,** 271–282 (1994).

77. Kolb, U., Gorelik, T., Kuebel, C., Otten, M. T. & Hubert, D. Towards automated diffraction tomography: Part I - Data acquisition. *Ultramicroscopy* **107,** 507–513 (2007).

78. Kolb, U., Gorelik, T. & Otten, M. T. Towards automated diffraction tomography. Part II - Cell parameter determination. *Ultramicroscopy* **108,** 763–772 (2008).

79. Palatinus, L. PETS program for analysis of electron diffraction data. (2011).

80. Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **229,** 345–352 (2014).

81. Palatinus, L. The charge-flipping algorithm in crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **69,** 1–16 (2013).

82. Oszlanyi, G. & Suto, A. Ab initio structure solution by charge flipping. *Acta Crystallogr. Sect. A* **60,** 134–141 (2004).

83. Oszlanyi, G. & Suto, A. The charge flipping algorithm. *Acta Crystallogr. Sect. A* **64,** 123–134 (2008).

84. Palatinus, L. *et al.* Structure refinement from precession electron diffraction data. *Acta Crystallogr. Sect. A* **69,** 171–188 (2013).

85. Bethe, H. Theory on the diffraction of electrons in crystals. *Ann. Phys.* **87,** 55–129 (1928).

86. Palatinus, L., Petricek, V. & Correa, C. A. Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction: theory and implementation. *Acta Crystallogr. -Found. Adv.* **71,** 235–244 (2015).

87. Palatinus, L. *et al.* Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction: tests on experimental data. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **71,** 740–751 (2015).

88. Stadelmann, P. JEMS - a Software Package for Electron-Diffraction Analysis and Hrem Image Simulation in Materials Science. *Ultramicroscopy* **21,** 131–145 (1987).

89. Bacon, G. Coherent Neutron-Scattering Amplitudes. *Acta Crystallogr. Sect. -Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.* **A-28,** 357- (1972).

90. Kanamori, J. Superexchange Interaction and Symmetry Properties of Electron Orbitals. *J. Phys. Chem. Solids* **10,** 87–98 (1959).

91. Quantum Design - Physical Property Measurement System - Thermal Transport Option User's Manual. (2002).

92. Oneill, H. Temperature-Dependence of the Cation Distribution in Zinc Ferrite ($ZnFe_2O_4$) from Powder Xrd Structural Refinements. *Eur. J. Mineral.* **4,** 571–580 (1992).

93. Pavese, A., Levy, D. & Hoser, A. Cation distribution in synthetic zinc ferrite ($Zn_{0.97}Fe_{2.02}O_4$) from in situ high-temperature neutron powder diffraction. *Am. Mineral.* **85,** 1497–1502 (2000).

94. Schafer, W. *et al.* Structural and magnetic variations of $ZnFe_2O_4$ spinels-neutron powder diffraction studies. in *European Powder Diffraction, Pts 1 and 2* (eds. Delhez, R. & Mittemeijer, E. J.) **321–3,** 802–807 (Trans Tech Publications Ltd, 2000).

95. Fleet, M. The Structure of Magnetite - Defect Structure Ii. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **38,** 1718–1723 (1982).

96. Fleet, M. The Structure of Magnetite - 2 Annealed Natural Magnetites, $Fe_{3.005}O_4$ and $Fe_{2.96}Mg_{0.04}O_4$. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **40,** 1491–1493 (1984).

97. Sokolova, E., Pushcharovskii, D. & Chesnokov, B. Crystalline-Structure of Technogen Magnesioferrite. *Kristallografiya* **38,** 233–235 (1993).

98. Balagurov, A. M., Bobrikov, I. A., Maschenko, M. S., Sangaa, D. & Simkin, V. G. Structural phase transition in $CuFe_2O_4$ spinel. *Crystallogr. Rep.* **58,** 710–717 (2013).

99. Hejny, C. & Armbruster, T. Polysomatism in hogbomite: The crystal structures of 10T, 12H, 14T, and 24R polysomes. *Am. Mineral.* **87,** 592–592 (2002).

Analyses structurales par microscopie électronique d'hexaferrites magnétiques $Ca_{2+x}Fe_{16-x}O_{26-(x/2)}$

Résumé : Ce mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation de composés hexaferrites dans le système Ca-Fe-O. Ce travail a permis d'isoler quatre composés sous forme polycristalline ayant pour composition $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+}x$ (x= 0,334 ; 0,301 et 0,128) et $(Ca_4Fe_5O_{13})(Fe_4O_4)$. Leur structure cristalline a été déterminée à partir de données de diffraction électronique acquises en mode tomographie par précession des électrons et validée à l'aide de l'imagerie haute résolution (HREM et HAADF). Les différents modèles structuraux ont également été confirmés par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre. L'analyse fine des défauts d'intercroissance en imagerie HAADF a révélée des écarts significatifs de composition par rapport à la composition idéale $(Ca_4Fe_5O_{13})(Fe_9O_{12})$ à l'origine des trois polymorphes observés. En complément des études menées sur des cristaux de taille micrométrique dans les années 80, l'obtention d'échantillons polycristallins a rendu possible l'étude des propriétés physiques de ces composés. Malgré la complexité de ces structures et la présence de défauts étendus, la spectrométrie Mössbauer a mis en exergue un degré d'oxydation unique pour les atomes de fer (+3) et de confirmer les nombreuses transitions magnétiques initialement détectées par les mesures d'aimantation, ainsi que leur évolution en fonction de l'écart à la stœchiométrie x. Les composés ont également été caractérisés par des mesures de résistivité électrique et de coefficient Seebeck.

***Mots clés* : Hexaferrite, Microscopie électronique en transmission, Cristallographie par les électrons, Imagerie haute résolution, Magnétisme, Spectrométrie Mössbauer.**

Structural analyzes of magnetic hexaferrites $Ca_{2+x}Fe_{16-x}O_{26-(x/2)}$ by electron microscopy

Abstract : This thesis reports on the synthesis and the characterization of hexaferrite compounds in the Ca-Fe-O system. This work has allowed to isolate four polycrystalline compounds presenting the chemical formula $(Ca_4Fe_5O_{13})_{1-x}(Fe_9O_{12})_{1+x}$ (x= 0.334; 0.301 and 0.128) and $(Ca_4Fe_5O_{13})(Fe_4O_4)$. Their crystalline structure has been determined using the precession electron diffraction tomography and has been validated through high resolution imaging microscopy (HREM/HAADF). X-ray diffraction and neutron diffraction studies on polycrystalline samples have confirmed the different structural models. Fine analysis of intergrowth defects in HAADF imaging revealed significant deviations in composition with respect to the ideal composition $(Ca_4Fe_5O_{13})(Fe_9O_{12})$ at the origin of the three observed polymorphs. In addition to the studies on micron-sized crystals in the 80s, obtaining polycrystalline samples allowed the measurement of their physical properties. Despite the complexity of these structures and the presence of extensive defects, the Mössbauer spectroscopy has highlighted a unique oxidation degree of iron (+3) and confirmed as well the various magnetic transitions initially detected by magnetization measurements, as well as their evolution versus the x deviation value. Electrical resistivity and Seebeck coefficient measurements were performed on the samples.

***Keywords* : Hexaferrite, Transmission electron microscopy, Crystallography from electron diffraction data, High resolution imaging, Magnetism, Mössbauer spectrometry.**