

## UNIVERSITÉ LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE  
DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

# THÈSE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LILLE 1**

Discipline: Chimie Spécialité: Molécules et Matière condensée

Presentée et soutenue publiquement par

**Mihai-Ionut STURZA**

le 2 novembre 2011

\*\*\*\*\*

**Oxyfluorures de fer de type pérovskite: influence  
du sous-réseau anionique sur les structures et  
les propriétés physicochimiques**

\*\*\*\*\*

Thèse dirigée par :

Dr. Olivier MENTRÉ, Directeur de Recherche au CNRS, UCCS Lille  
Pr. Sylvie DAVIERO-MINAUD, Professeur à l'Université de Lille, UCCS

**Membres du jury:**

**Rapporteurs:**

Dr. Patrick ROZIER, Maître de conférences à l'Université Paul Sabatier, CEMES – Toulouse  
Dr. Marie-Pierre CROSNIER-LOPEZ, Chargé de Recherche au CNRS, LDOF – Le Mans

**Examineurs:**

Pr. Daniel AVIGNANT, Professeur à l'Université Blaise Pascal, LMI – Clermont-Ferrand  
Dr. Houria KABBOUR, Chargé de Recherche au CNRS, UCCS Lille



## Remerciements

*La soutenance de cette thèse de doctorat représente pour moi une étape importante d'un parcours commencé il y a trois ans. Je voudrais donc exprimer ma profonde reconnaissance à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidé au long de ce chemin. Ils sont nombreux et si leurs noms ne peuvent être tous cités ici, qu'ils sachent que je les garde présents dans mon esprit.*

*Cette thèse a été réalisée au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181), plus précisément au sein de l'axe "Chimie du Solide" de l'UCCS, dans l'équipe "Oxydes innovants et phases dérivées".*

*Je remercie Messieurs les Professeurs Edmond PAYEN et Lionel MONTAGNE, Directeurs successifs de l'UCCS, pour m'avoir accueilli au sein de l'Unité.*

*J'adresse mes remerciements aux Professeurs Francis ABRAHAM et Rose-Noëlle VANNIER, Directeur/Directrice successifs de l'axe "Chimie du Solide", pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.*

*Je suis extrêmement sensible à l'honneur que me fait le Professeur Daniel AVIGNANT, de l'Université Blaise Pascal, LMI – Clermont-Ferrand, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse et d'avoir examiné d'un œil si attentif ce travail. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.*

*J'exprime également mes remerciements aux Docteurs Marie-Pierre CROSNIER-LOPEZ, chargé de recherche au CNRS, LDOF – Le Mans et Patrick ROZIER, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier, CEMES – Toulouse, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Leur analyse détaillée du manuscrit ainsi que leurs remarques effectuées sur celui-ci représentent une contribution précieuse. Qu'ils acceptent le témoignage de ma respectueuse considération.*

*J'exprime mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, Dr. Olivier MENTRE. La grande rigueur, les larges compétences, les qualités humaines inestimables, la disponibilité et la patience dont il a fait preuve m'ont permis d'atteindre un niveau d'exigence remarquable qui me met grandement en valeur. Je tiens à l'assurer de mon entière reconnaissance et du réel plaisir éprouvé au cours de ces trois dernières années d'avoir travaillé sous sa direction. J'associe évidemment à cet hommage le Pr. Sylvie DAVIERO-MINAUD pour avoir encadré ce travail. Ils ont su me transmettre leur grande expérience, leur passion intacte de la*

## Remerciements

---

*recherche et leur créativité sans cesse renouvelée. Qu'ils reçoivent l'expression de ma sincère et profonde admiration. Je leur en suis infiniment reconnaissant.*

*Je tiens à remercier Dr. Houria KABBOUR, chargé de recherche au CNRS, UCCS - Lille, pour ses enrichissantes discussions scientifiques, ses précieux conseils et sa disponibilité pendant ces trois années de travail. Je lui adresse également toute ma reconnaissance pour tout l'aide qu'elle a su apporter sur ce travail, elle a participé grandement à la réussite de cette thèse; merci!*

*Bien entendu, ce travail est le produit de collaborations fructueuses et n'aurait pu se faire sans la synergie des compétences techniques et des diverses expériences et expertises présentes au laboratoire. Aussi je tiens à marquer à leur égard toute ma considération et j'adresse mes plus vifs remerciements aux personnes suivantes:*

➤ *Pr. Dmitri FILIMONOV de l'Université de Moscow pour les analyses Spectroscopie Mössbauer en température.*

➤ *Dr. Nicolas TIERCELIN de l'IEMN Lille pour les mesures magnétiques en température (VSM).*

➤ *Dr. Marielle HUVE pour la microscopie électronique en transmission.*

➤ *Dr. Houria KABBOUR pour les calculs DFT.*

➤ *Dr. Pascal ROUSSEL pour les calculs MEM et ses nombreux conseils, notamment sur les études structurales.*

➤ *tous les membres de l'équipe technique du laboratoire, notamment Madame Nora DJELAL, Madame Laurence BURYLO, Monsieur Maxence VANDERWALLE, Monsieur Edouard CAPOEN, Monsieur Frédéric CAPET pour toutes les analyses effectuées, les aides apportées, et avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler au cours de ces trois années.*

➤ *aux personnes de la diffraction neutronique, Madame Emmanuelle SUARD, responsable D2B (ILL, Grenoble) ainsi que Madame Florence PORCHER, responsable 3T2 et Monsieur Gilles ANDRE, responsable G41 (LLB, Saclay).*

*Je remercie également tous les permanents du laboratoire, ceux qui viennent d'arriver, ceux qui restent et ceux qui sont partis, sans lesquels une bonne ambiance de travail ainsi qu'une saine émulation n'aurait pu être possible.*

*Je voudrais aussi remercier chaleureusement tous mes collègues et amis du laboratoire pour leur bonne humeur et leur aide. Certains sont déjà docteurs : Nico, Zhen, Nicolas, Laurent, Alex, Rudy, Nina, Chanapa, Daniel, Vero ..., d'autres le seront bientôt*

## Remerciements

---

(Mihaela, Ionut, Diana, Rénard, Ana, Almaz, Vincent, Hend, Jean-François, Florent, Aany, Sandra, Thomas ...).

*Un petit salut et un grand merci à mes amis, d'ici ou d'ailleurs : Raluca, Oana, Claudia, Gabi, Elena, Oana, Miki, Francisc, Razvan, Mircea, Radu, Mihai, Alina, Razvan, Dan, Dana, Cristi, Silviu, Bia, Petro, Geo, Roxi, Aleka, Mona, Ardeleanu ...*

*J'aurais bien voulu passer ce moment important et solennel de ma vie en présence de ma mère; mais la nature en a décidé autrement. Cependant, je suis fort convaincu qu'elle jubile de joie avec moi là où elle est. De son vivant elle n'a jamais manqué d'attention à mon endroit. Qu'elle en soit, ici, remerciée à titre posthume !*

*Ma famille se trouve très loin de moi en ce moment ! Malgré l'effet distance, je n'ai jamais manqué de soutien et d'encouragements de sa part.*

*Je voudrais ici remercier, du fond de mon âme, mon père; cet instituteur rodé, qui n'a jamais cessé de me prodiguer de sages conseils à suivre à l'étranger.*

*Je dédie donc cette thèse à :*

***Ma mère,***

***Mon père,***

***Petronela,***

***Tous les autres membres de ma famille,***

***Surtout mon petit frère, Constantin.***



# Sommaire



<b>Chapitre I. Introduction .....</b>	<b>3</b>
I.1 L'insertion du fluor dans les oxydes .....	4
I.1.1 Les voies "récentes" d'insertion du fluor .....	5
I.1.2 L'insertion du fluor dans les phases type Ruddlesden-Popper .....	8
I.1.3 L'insertion du fluor dans les oxydes de cuivre .....	14
I.1.4 L'insertion du fluor dans les oxydes type brownmillerite .....	16
I.1.5 L'insertion du fluor dans les pérovskites hexagonales .....	18
I.2 L'état d'art dans le système $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ( $0 < \delta \leq 0.50$ ) .....	21
<b>Chapitre II. Exploration et nouvelles phases dans le système <math>(\text{Ba}/\text{Sr})\text{FeF}_x\text{O}_{3-\delta}</math> .....</b>	<b>27</b>
II.1 Synthèse des matériaux .....	28
II.2 Généralités sur le facteur de tolérance $t$ .....	30
II.3 Aperçu des nouvelles phases "pérovskite" isolées dans le système $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{FeF}_x\text{O}_{3-\delta}$ .....	31
II.3.1 Phases fluorées dérivant d'une structure type $3C$ .....	33
II.3.2 Phases fluorée de structure type $15R$ .....	34
II.3.2.1 Substitutions du site A de la phase $15R$ fluoré .....	37
II.3.2.2 Substitution du site B de la phase $15R$ fluoré .....	38
II.3.3 Phases de structure type $6H$ .....	39
II.3.4 Phases de structure $6H$ non stœchiométriques .....	40
II.4 Bilan des synthèses .....	41
<b>Chapitre III. Taux élevé de lacunes anioniques dans la phase pseudo-cubique <math>\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}(\text{O},\text{F})_{2.5}</math> .....</b>	<b>45</b>
III.1 Pérovskites et lacunes oxygénées .....	45
III.1.1 Généralités dans les systèmes $\text{Ba}-(\text{Mn}/\text{Co})-(\text{O},\text{F})$ .....	45
III.1.2 Cas particulier du fer .....	48

III.2	Rappel du diagramme de phases dans le système $Ba_{1-y}/Sr_y - Fe - O_{3-\delta} / F_x$ ..	50
III.3	Analyses structurales .....	53
III.3.1	Phase cubique non fluorée $Ba_{0.2}Sr_{0.8}FeO_{-2.7}$ .....	53
III.3.2	Phase quadratique fluorée $Ba_{0.2}Sr_{0.8}FeF_{0.06}O_{-2.5}$ .....	55
III.4	Pseudo ordre des lacunes anioniques.....	59
III.5	Stabilité thermique .....	60
III.5.1	Phase-Fluorée.....	61
III.5.2	Phase-oxyde .....	63
III.6	Propriétés physiques .....	64
III.6.1	Propriétés et structure magnétiques.....	64
III.6.1.1	Susceptibilité et aimantation.....	64
III.6.1.2	Structure magnétique .....	66
III.6.2	Propriétés électriques à basse température.....	67
III.7	Conclusion.....	70
III.8	Fiche résumé .....	71
III.9	Fiche expérimentale .....	72
<b>Chapitre IV. Désordre et réarrangement des réseaux anioniques dans les pérovskites hexagonales fluorées .</b>		<b>77</b>
IV.1	Pérovskite hexagonales: contexte du travail.....	77
IV.2	Polytypes hexagonaux préparés .....	79
IV.3	Structure et désordre dans les pérovskites hexagonales fluorées .....	80
IV.3.1	Modèles d'incorporation du fluor dans les pérovskites hexagonales.....	80
IV.3.2	Validation du désordre par calculs <i>ab initio</i> (DFT).....	83
IV.3.3	Microscopie électronique à transmission (MET).....	84
IV.3.4	Taux de fluor incorporé et valence du fer. ....	85
IV.3.5	Diffraction des RX sur monocristaux de la forme 15R.....	86

<b>IV.3.6</b>	<b><i>Sous réseau anionique par diffraction des neutrons à température ambiante .</i></b>	<b>88</b>
	.....	
IV.3.6.1	<i>Cas de la phase 15R fluorée</i> .....	88
IV.3.6.2	<i>Cas de la phase 6H-fluorée</i> .....	93
<b>IV.3.7</b>	<b><i>Analyse du désordre par spectroscopie Mössbauer à température ambiante</i></b>	<b>96</b>
<b>IV.4</b>	<b>Comportement en température des pérovskites hexagonales fluorées.....</b>	<b>97</b>
IV.4.1	<i>Stabilité thermique des phases 15R-FHP et 6H-FHP</i> .....	97
IV.4.2	<i>Réactivité avec l'oxygène gazeux à basse température: transfert de l'oxygène gaz ↔ matériaux</i> .....	100
IV.4.2.1	<i>Analyses thermogravimétriques</i> .....	100
IV.4.2.2	<i>Analyse TPO</i> .....	103
IV.4.2.3	<i>Analyse TPO en condition statiques</i> .....	104
IV.4.3	<i>Bilan des analyses thermiques</i> .....	105
IV.4.4	<i>Evolution structurale en fonction de la température des phases 15R-FHP et 6H-FHP</i> .....	106
IV.4.5	<i>Respiration des blocs-h fluorés</i> .....	108
IV.4.6	<i>Suivi du redox par DRX du 15R-fluoré sur monocristal (ex-situ)</i> .....	109
IV.4.6.1	<i>Etat "As-prepared"</i> .....	109
IV.4.6.2	<i>Etat oxydé</i> .....	110
IV.4.6.3	<i>Etat Réduit</i> .....	111
IV.4.7	<i>Un modèle de mobilité anionique assistée par le désordre</i> .....	115
<b>IV.5</b>	<b>Effet du dopage cationique dans les phases 15R-FHP et 6H-FHP dopées..</b>	<b>116</b>
<b>IV.6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>119</b>
<b>IV.7</b>	<b>Fiche résumé .....</b>	<b>120</b>
<b>IV.8</b>	<b>Fiche expérimentale .....</b>	<b>121</b>
<b>IV.9</b>	<b>Fiche suppléments .....</b>	<b>124</b>

<b>Chapitre V. Propriétés physiques et comportement en température des pérovskites hexagonales fluorées ....</b>	<b>139</b>
V.1 Antiferromagnétisme "Robuste" dans les pérovskites hexagonales fluorées ..	139
V.1.1 Généralités sur les matériaux AFM.....	139
V.1.2 Rappel des principaux résultats structuraux et des stabilités thermiques des FHP .....	141
V.1.2.1 Rappel sur les structures désordonnées des FHP.....	141
V.1.2.2 Rappel sur la stabilité thermique des FHP .....	143
V.1.3 Propriétés magnétiques de FHP.....	146
V.1.3.1 Affinement des structures magnétiques.....	146
V.1.3.2 Mesures magnétiques en température.....	151
V.1.3.3 Spectroscopie Mössbauer .....	153
V.1.3.4 Calculs théoriques.....	157
V.1.3.5 Conclusion .....	163
V.2 Conductivités électroniques/ioniques des phases hexagonales fluorées.....	163
V.2.1 Mesures de résistivité totale .....	164
V.2.2 Mesures de conductivité 4 pointes sous pressions partielles d'oxygène .....	166
V.2.3 Etude des phases substituées par mesures électriques en impédance complexe .....	171
V.2.4 Etude électrochimique de 15R-FHP .....	173
V.3 Fiche résumé.....	180
V.4 Fiche expérimentale.....	181
V.5 Fiche Suppléments .....	182
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>183</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>189</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>205</b>

# Chapitre I

# Introduction



## Chapitre I. Introduction

Les oxydes contenant un métal de transition ont toujours fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chimistes du solide, ils sont même à l'origine de la naissance de cette discipline. Ce succès est certes lié aux nombreuses possibilités structurales accessibles, mais également à la diversité, l'importance et l'originalité de leurs propriétés physiques, notamment dans les domaines électriques (transport) et magnétiques. Celles-ci résultent souvent de la coexistence dans le même matériau, d'un même métal à différents degrés d'oxydation. D'un point de vue électrochimique, la présence au sein de certaines phases d'une mobilité électronique importante associée à une conductivité ionique issue de la présence de lacunes oxygénées, fait de ces matériaux d'excellents candidats comme matériaux d'électrode (SOFC) ou d'électrolyte dans des membranes séparatrices semi-perméables. De fait actuellement, de nombreuses activités de recherche concernent la mise en évidence de nouveaux oxydes de métaux de transition présentant des degrés d'oxydation multiples, susceptible d'induire une conductivité mixte électronique et ionique au sein du matériau. Cet aspect est à l'origine de mon travail de thèse à l'UCCS, mais d'autres propriétés physiques attendues, notamment magnétiques, ont aussi été sondées.

La compréhension des mécanismes de la conductivité ionique à basse température dans les solides est une question clé, non seulement pour le développement de membranes conductrices ioniques de l'oxygène ou d'électrolytes dans des piles à combustible à oxydes solides (SOFC), mais aussi pour l'aspect fondamental de la compréhension et la description des processus de diffusion dans les solides en général. Dans ce contexte, des efforts considérables ont été entrepris durant la dernière décennie afin de développer des membranes oxydes et des électrolytes possédant une conductivité ionique élevée à températures modérées et/ou basses [Paulus 2008].

Thermodynamiquement, la conduction ionique de l'oxygène dans les solides est décrite en termes de processus de sauts thermiquement activés avec les ions mobiles via les sites vacants du réseau. Cependant, les ions oxygène  $O^{2-}$  sont doublement chargés et de grosse taille avec un rayon d'environ 1.4 Å. De ce fait, les barrières d'énergie à surmonter au cours du processus de diffusion sont élevées et nécessitent de hautes températures pour que la diffusion des ions soit possible et ce, même dans les structures possédant de fortes concentrations en lacunes.

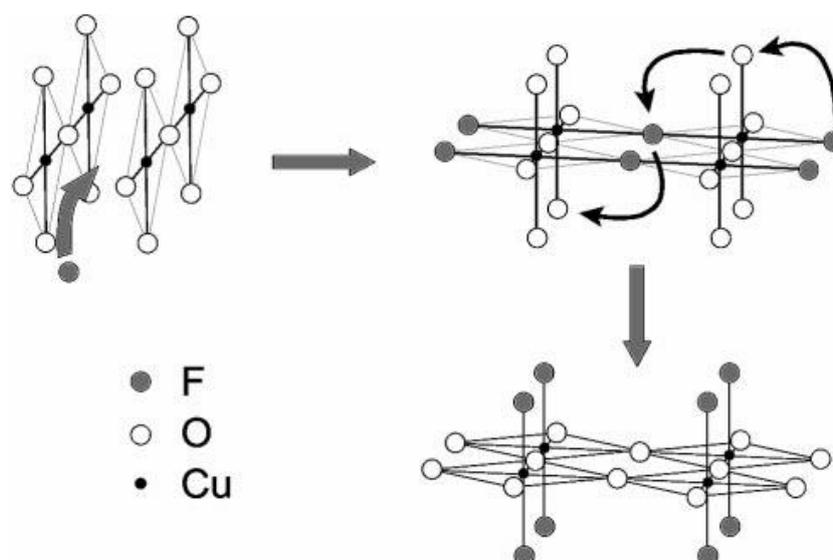
La mise en évidence de nouveaux matériaux conducteurs par ions oxydes à basse température, passe donc par de nouveaux mécanismes de conduction, comme par exemple la

déformation de réseau assistée par des modes de phonons "mous" qui permettent de faciliter cette mobilité en abaissant les barrières de potentiel, comme dans les phases de type Ruddlesden-Poppers [Villesuzanne 2010, Grenier 1992, Girgsdies 1994, Demourgues 1993, Le Toquin 2004] ou brownmillerites [Paulus 2008, Grenier 1994, Le Toquin 2006, Piovano 2011 ].

Les découvertes encore récentes de la supraconductivité dans les oxydes à base de cuivre ou de la magnétorésistance géante dans les oxydes à base de manganèse issues de nouveaux mécanismes, sont à ce titre particulièrement significatives et sont une grande source d'inspiration quant à la nécessité de trouver des architectures structurales originales. Pendant ces dernières années, la recherche sur la chimie des oxydes de cuivre supraconducteurs à haute  $T_c$  ou des manganites GMR ("giant magnetoresistant") a connu une évolution notable grâce à une étude détaillée des sous-réseaux anioniques plutôt que les sous-réseaux cationiques, non seulement pour atteindre les propriétés électroniques optimales, mais aussi pour créer de nouvelles architectures structurales. Dans ce cadre, l'insertion du fluor dans les oxydes a conduit à des modifications de propriétés passionnantes (voir exemples en I.1). Ces résultats ont joué un rôle clé et ont ranimé l'intérêt pour des stratégies alternatives de synthèses d'oxyfluorures. Dans le cadre de mon travail de thèse, nous sommes inspirés de ces travaux concernant la modification du réseau anionique et l'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire concerne des phases à sous-réseau anionique mixte ( $O^{2-}/F$ /lacunes), d'où le rappel de la chimie de synthèse des phases fluorées qui suit.

## I.1 L'insertion du fluor dans les oxydes

En 1998, Greaves et Francesconi ont effectué un bilan sur les recherches récentes de l'époque concernant les réactions d'insertion du fluor dans les matériaux inorganiques [Greaves 1998]. Cet article de revue a mis en évidence les progrès alors réalisés dans le domaine des oxydes de cuivre supraconducteurs à hautes  $T_c$  grâce à la fluoration à basse température. Les exemples comprennent la transformation de semi-conducteurs  $La_2CuO_4$  en supraconducteur de type  $p$   $La_2CuO_4F_\delta$  par insertion oxydatif du fluor [Chevalier 1990] et la formation de nouveaux supraconducteurs tels que  $Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$  par la fluoration de l'oxyde non supraconducteur  $Sr_2CuO_3$  [Al-Mamouri 1994]. Dans ces exemples, le processus implique non seulement la substitution de l'oxygène et l'insertion du fluor, mais aussi un réarrangement structural, qui est illustré de façon schématique sur la figure I.1.



**Figure I.1** – Chemin de la fluoration de  $Sr_2CuO_3 \rightarrow Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$ , par la transformation des chaînes de plans carrés de  $CuO_4$  liés par des sommets, en feuillets de  $CuO_2$  avec formation de liaisons apicale  $Cu - F$ .

### I.1.1 Les voies "récentes" d'insertion du fluor

La chimie du fluor est une chimie particulièrement complexe si l'on considère les difficultés expérimentales liées à la manipulation des agents de fluoration tels que  $F_2$  gaz. De plus les oxyfluorures sont souvent instables à hautes températures, comme dans le cas des oxyfluorures d'alcalino-terreux ou de cuivre où les composés cibles comme par exemple  $Sr_{2-x}A_xCuO_2F_{2+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$  ;  $A = Ca, Ba$ ), se décomposent à hautes températures ( $T > 400^\circ C$ ) avec formation de  $SrF_2$  (ou  $AF_2$ ) très stable [Francesconi 1998]. Ceci rend inopérant les synthèses de type solide-solide classiques. De ce fait, l'utilisation de la "chimie douce" pour l'insertion du fluor dans des matériaux inorganiques s'est avérée essentielle pour isoler de nouveaux composés. Cependant elle impose des contraintes cinétiques et thermodynamiques sur les processus mis en jeu et induit des restrictions sur les transformations structurales possibles à basse température, ce qui limite ses applications.

La caractéristique la plus importante de toutes les méthodes de fluoration actuelles est l'utilisation de températures relativement basses et la simplification des méthodes de synthèse. Pour  $Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$ , par exemple, la préparation initiale se fait par réaction entre  $Sr_2CuO_3$  et  $F_2$  (de haute toxicité), à  $200-400^\circ C$  et l'optimisation des paramètres clés de synthèse, température et temps, permet l'obtention de la phase pure [Al-Mamouri 1994].

L'utilisation d'agents alternatifs de la fluoration comme  $\text{NH}_4\text{F}$  a aussi permis l'obtention de  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$  à basse température ( $240^\circ\text{C}$ ), mais avec  $\text{SrF}_2$  présent en deuxième phase [Slater 1995]. Cette contamination peut être évitée en utilisant des fluorures de métaux de transition  $\text{MF}_2$ , ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Ag}$ ) comme agents de fluoration, en ratio stœchiométrique par rapport à l'oxyde utilisé comme précurseurs [Slater 1995(a)]. Cependant, l'utilisation du mélange précurseur oxyde et  $\text{MF}_2$ , entraîne aussi une contamination avec formation d'un oxyde métallique  $\text{MO}$ ; qui résulte à la décomposition du  $\text{MF}_2$ .

Les différents mécanismes de la fluoration mis en jeu au cours de ces synthèses "douces" ont été mis en évidence lors des études de la fluoration de phases Ruddlesden-Popper  $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-y}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{La}, \text{Eu}$ ;  $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$ ) [Slater 1997], qui conduit à l'incorporation d'un taux élevé de fluor. Il faut noter que la nature de l'agent de fluoration influe fortement sur la phase finale préparée: le fluor en site interstitiel semble être favorisé par la fluoration directe par  $\text{F}_2$  gaz, alors les réactions à l'état solide avec  $\text{NH}_4\text{F}$  favorisent plutôt la substitution directe de l'oxygène par le fluor. Dans le cas des réactions solide-solide avec  $\text{CuF}_2$  à basse température ( $\sim 245^\circ\text{C}$ ) les deux mécanismes (insertion et substitution) sont probablement impliqués, alors qu'à des températures plus élevées ( $> 300^\circ\text{C}$ ), le processus de substitution domine et l'état d'oxydation du cuivre reste +2 [Slater 1997].

Ces voies basse température, via la diversification des précurseurs de fluoration, sont efficaces pour la fluoration partielle d'une large gamme de cuprates [Lightfoot 1990, Yang 1996, Antipov 1997, Slater 1997, Greaves 1999] et la synthèse des nouveaux oxyfluorures de manganèses, fer, titane et zirconium [Greaves 1999, Case 1999, Aikens 2000, Slater 2001, Slater 2002]. Les problèmes issus de l'utilisation des différents agents de fluoration sont répertoriés dans le tableau I.1.

En tenant compte de ces problèmes P.R. Slater a initié en 2002, l'utilisation d'un composé fluoré organique PVDF (Polyfluorure de vinylidène) pour la fluoration de  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  pour lesquels il a obtenu des résultats remarquables [Slater 2002(a)]. D'autres exemples tels que la fluoration des phases  $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$  [Troyanchuk 1995, Clemens 2010, Heap 2007, Berry 2005, Berry 2011] directement liés à notre étude seront détaillés ultérieurement dans mon manuscrit, pour comparaison avec nos résultats. Des études récentes ont développés un nouvel agent de fluoration organique, PTFE (polytétrafluoroéthylène) qui a été utilisé pour la fluoration de  $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$  [Kobayashi 2009] et  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  [Tsujiimoto 2011].

**Tableau I.1** – Caractéristiques des agents de fluoration des oxydes inorganiques à basse température

Agent de fluoration [ref]	caractéristiques	problèmes
F <sub>2</sub> gaz [Al-Mamouri 1994, Greaves 1999, Case 1999, Aikens 2000, Al-Mamouri 1995]	-très oxydant: favorise l'insertion du fluor donnant un état d'oxydation très élevé.  -favorise la substitution complète ( $2F^- \rightarrow 1O^{2-}$ ), l'état d'oxydation est conservé;	-toxicité, difficile de manipuler, difficile de contrôler le niveau de fluoration.
NH <sub>4</sub> F [Slater 1995, Yang 1996, Slater 1997, Greaves 1999, Slater 2001]	peut potentiellement donner l'état réduit pour une substitution incomplète (ex. Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4-x</sub> F <sub>x</sub> )	-impuretés : AF <sub>2</sub> , LnOF (A-métal alcalin, Ln-terre rare)
XeF <sub>2</sub> [Ardashnikova 1995, Antipov 1997, Abakumov 1999]	-favorise l'insertion du fluor et la substitution $F^- \rightarrow O^{2-}$ .	-nécessite de travailler en tubes scellés ; impuretés similaires à celles de NH <sub>4</sub> F
CuF <sub>2</sub> , ZnF <sub>2</sub> [Slater 1995(a), Lightfoot 1990, Slater 2002]	-favorise l'insertion du fluor et la substitution $F^- \rightarrow O^{2-}$ .	-petites impuretés de AF <sub>2</sub> , LnOF ; CuO et ZnO en impuretés issues de la décomposition des agents de fluoration.

Les différents agents de fluoration à basse température abordés précédemment, réagissent avec d'oxyde métallique pré-synthétisé pour donner l'oxyfluorure en conservant certaines caractéristiques structurales de l'oxyde métallique initial. Les conséquences de l'insertion du fluor dans les oxydes métalliques mixtes peuvent inclure [McCabe 2007]:

- l'échange réducteur d'anions (un anion O<sup>2-</sup> est substitué par un anion F<sup>-</sup>, résultant la réduction du métal).
- l'échange anionique (un anion O<sup>2-</sup> est substitué par deux anions F<sup>-</sup>, provoquant ni oxydation ou réduction du métal).
- l'échange oxydant d'anions (l'insertion du fluor dans les sites interstitiels, nécessitant une oxydation du métal).
- le réarrangement structural (les préférences de site de l'oxygène et du fluor peuvent conduire à un réarrangement de la structure d'oxyde métallique).

Voici liste non exhaustive des résultats de la fluoration de différentes familles d'oxydes abordée dans la littérature :

### I.1.2 L'insertion du fluor dans les phases type Ruddlesden-Popper

Dans la littérature, les phases Ruddlesden-Popper  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  construites à partir de l'empilement de couches de type NaCl et de type pérovskites [Ruddlesden 1957] sont répertoriées selon les trois types suivant:

- *Structure type-T* (figure I.2 (a)).

Un exemple est le système  $La_2MO_4$  qui correspond au terme  $n = 1$  avec  $M = Co, Ni, Cu$ . A haute température, la structure stœchiométrique  $La_2MO_4$  adopte la structure type  $K_2NiF_4$  (au-dessus de 535 K pour Cu [Fisher 1996], 770 K pour Ni [Hayashi 1993] et 850 K pour Co [Ram 1988]).

- *Structure type-T'* (figure I.2 (b)).

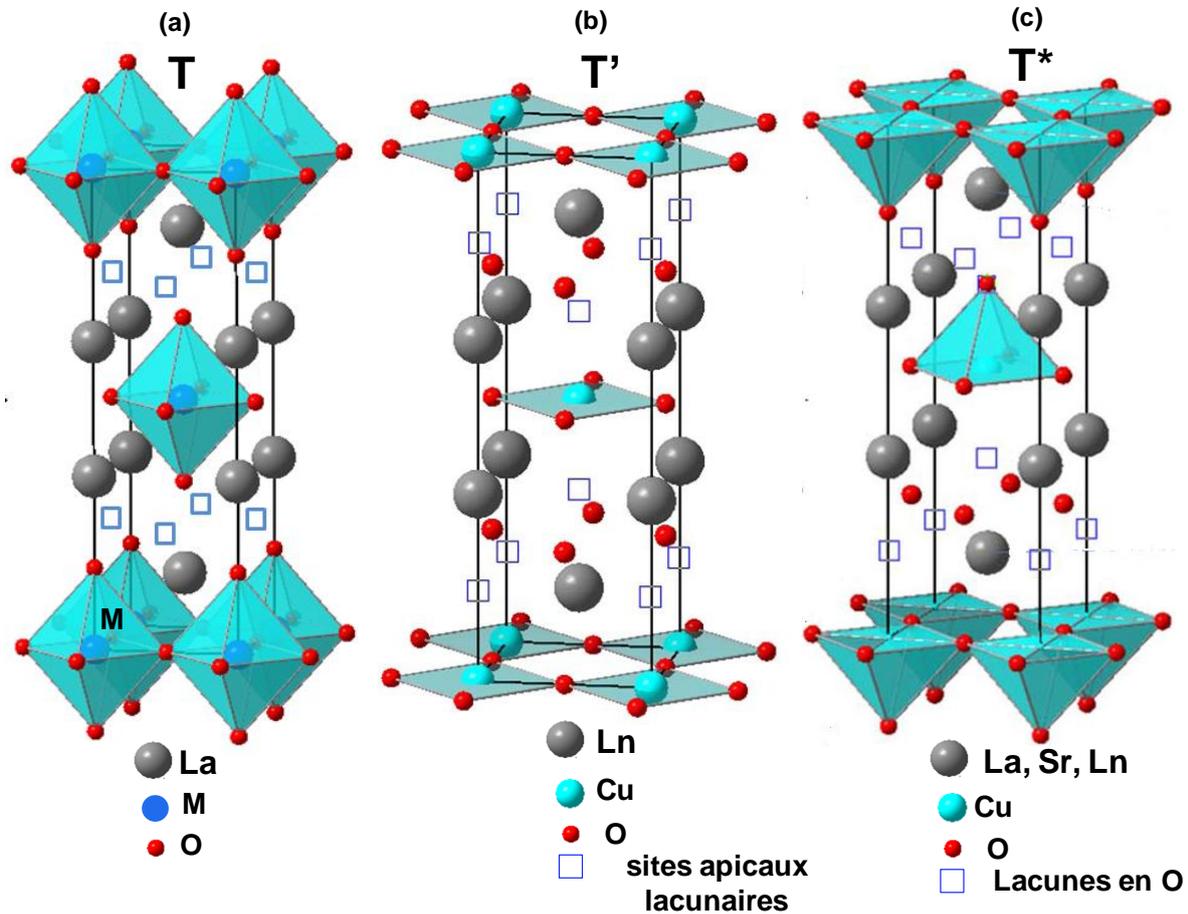
Tous les cuprates de lanthanides de stœchiométrie  $Ln_2CuO_4$ , stabilisent la structure T' à température ambiante à l'exception de  $Ln = La$  qui adopte la structure-T. Cette différence est due à la grande taille des ions  $La^{3+}$ , les rayons ioniques plus petits des autres lanthanides favorisant la cristallisation en configuration T'. L'exemple le plus représentatif de la phase T' est le composé  $Nd_2CuO_4$  qui a été très étudié car il représente la structure de base des supraconducteurs [Tokura 1989].

- *Structure type-T\** (structure hybride entre les phases T et T') (figure I.2 (c)).

La structure de type T\* (exemple  $La_{2-x-z}Ln_xSr_zCuO_4$ ) correspond à un système intermédiaire entre T et T', avec des feuilletts de pyramides à base carrée  $CuO_5$ . Elle est composée d'une alternance le long de l'axe c de couches T et T' bidimensionnelles. Les cations lanthane et strontium de grosse taille sont situés dans les couches type NaCl (coordination 9), tandis que les petits cations Ln permettent la stabilisation des couches de type fluorine (coordination 8). La clé pour obtenir la structure intermédiaire T\* est de mélanger dans un ratio 1:1 les cations de grande et petite taille.

La fluoration à basse température (250°C) de la phase Ruddlesden-Popper de type T,  $Ba_2ZrO_4$ , avec  $NH_4F$  se produit via le mécanisme l'échange d'anions, dans lequel l'anion apical  $O^{2-}$  est substitué par deux anions F. Les anions F supplémentaires se placent dans les sites interstitiels des couches rocksalt (couche de type NaCl) [Slater 2001]. De façon similaire, la fluoration de  $Sr_2TiO_4$  a lieu avec le même mécanisme d'échange, en formant l'oxyfluorure  $Sr_2TiO_3F_2$  [Slater 2002]. Pour ce dernier, l'utilisation de l'agent organique de fluoration PVDF présente un avantage notable par rapport aux fluorures métalliques binaires tels que  $ZnF_2$ , en permettant l'obtention de produits purs, sans présence de sous-produits de

réaction comme CuO, ZnO. La composante organique est éliminée par combustion au cours de la réaction [Slater 2002(a)].



**Figure 1.2** Structures dérivés des phases Ruddlesden-Popper: (a) structure type-T, (b) structure type-T' et (c) structure type-T\*.

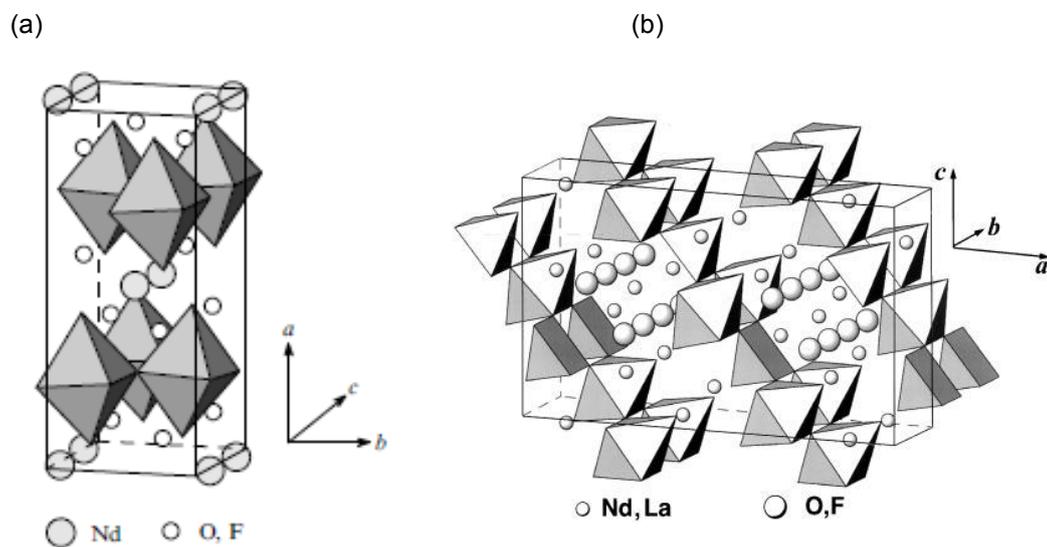
La fluoration de la phase Ruddlesden-Popper de type T\*  $\text{LaHo}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{3.9}$  conduit à la formation de deux phases similaires de structure T\*, mais avec des teneurs en fluor différentes.

A basse température (200-300°C), le mécanisme de fluoration se fait par l'insertion du fluor en interstitiel dans les couches rocksalt, alors qu'à 350-400°C, l'échange d'anions est effectué sur les sites apicaux [Hadermann 1999]. Dans la phase au taux de fluor le plus élevé, les anions F<sup>-</sup> créent une distorsion de la coordination octaédrique des atomes de cuivre. En raison de la présence des anions dans les sites interstitiels des couches rocksalt, les cations (lanthane, strontium et holmium) sont déplacés et la symétrie de nouvelle phase devient monoclinique.

Pour la phase à teneur plus faible en fluor, le fluor est situé dans les sites interstitiels et provoque une distorsion de la structure liée au tilt des pyramides à base carrée  $\text{CuO}_5$ , donnant une structure de symétrie orthorhombique.

La famille des matériaux  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  est intéressante à étudier pour l'insertion du fluor, en raison des arrangements différents obtenus selon la taille du cation lanthanide Ln. Une structure "classique" concerne  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  qui adopte une structure type T' et la fluoration à basse température conduit à l'insertion oxydative des F dans la structure, formant l'oxyfluorure  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4\text{F}_x$  (cf. figure I.3 (a)) [Sugiyama 1991].

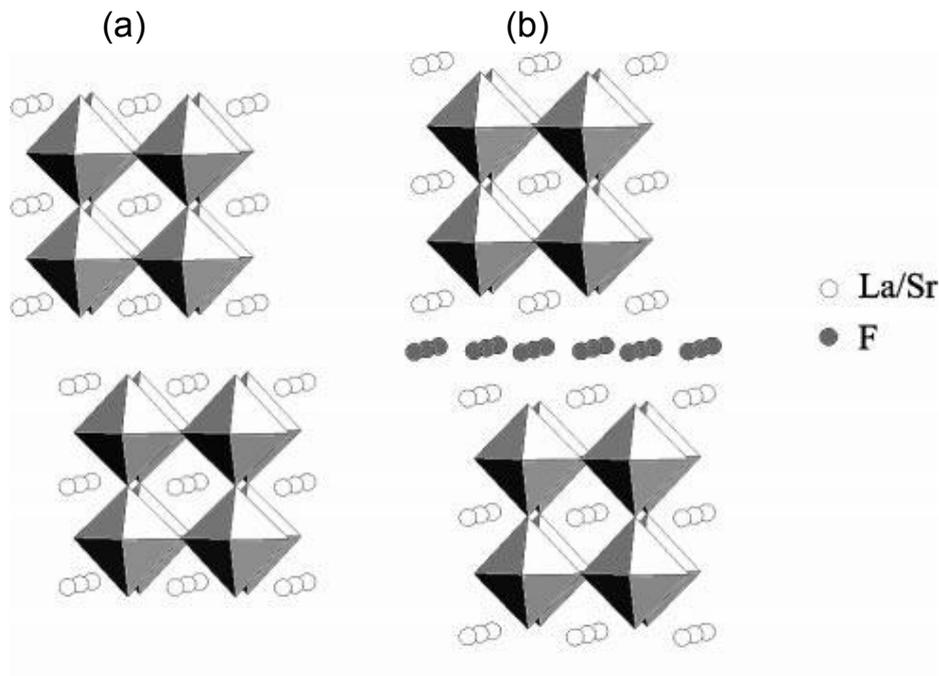
A des températures légèrement plus élevées (300–400°C), la fluoration s'effectue par échange d'anions en formant la phase monoclinique  $\text{Nd}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ . Une structure similaire est aussi observé pour la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_{3.6}\text{F}_{0.8}$  (structure présentée en figure I.3 (b)) [Abakumov 1999]. Ces oxyfluorures adoptent une structure intermédiaire entre la structure type T et T' avec une occupation partielle et ordonnée des sites anioniques entre les couches Ln. La migration de certains anions, à partir des sites de coordination tétraédrique des couches  $\text{Nd}_2(\text{O},\text{F})_2$  vers les blocs octaédriques, permet la formation des sommets apicaux des octaèdres  $\text{Cu}(\text{O},\text{F})_6$ . La présence d'anions supplémentaires dans les blocs  $\text{Nd}_2(\text{O},\text{F})_2$  provoque le tilt des octaèdres  $\text{Cu}(\text{O},\text{F})_6$ , afin de réduire les répulsions anion-anion.



**Figure I.3** – Structure de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$  (a) et  $\text{La}_2\text{CuO}_{3.6}\text{F}_{0.8}$  (b).

Le terme  $n=2$  de la phase Ruddlesden-Popper  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  avec le manganèse, (figure I.4 (a)) est connu pour sa magnétorésistance colossale (CMR) [Moritomo 1996]. Cette phase a été fluorée de manière oxydative avec  $\text{CuF}_2$ , conduisant à l'oxyfluorure  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$  (figure I.4 (b)) où le fluor est inséré dans les sites interstitiels entre les

couches rocksalt. La fluoration induit une expansion significative du réseau, traduite par une augmentation du paramètre  $c$  et l'augmentation de la distance de séparation des blocs pérovskite. La structure globale des blocs pérovskite est conservée, mais elle est notablement déformée avec des distances apicales Mn-O dirigées vers les couches rocksalt significativement plus courtes que celles du centre du bloc [Greaves 1999].

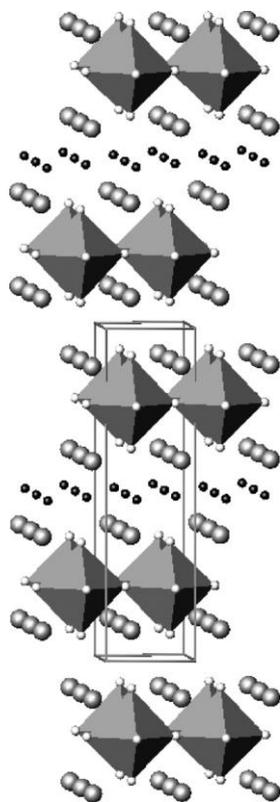


**Figure 1.4** – Structure de l'oxyde  $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$  (a) et de l'oxyfluorure correspondant  $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7F_2$  (b)

Des travaux complémentaires sur les phases Ruddlesden-Popper fluorées au manganèse, ont révélé une structure inhabituelle avec les anions  $F^-$  dans les sites interstitiels des couches rocksalt, conduisant à une structure similaire à celle déjà observée pour  $Sr_2TiO_3F_2$  [Slater 2002]. Cette structure a été mise en évidence pour la première fois pour la phase Ruddlesden-Popper fluorée  $n=1$   $LaSrMnO_4F$  [Aikens 2000].

Pour la synthèse de cette dernière, le précurseur oxyde  $LaSrMnO_4$  est mis sous un flux 10%  $F_2(g)/90%$   $N_2(g)$  pour former une phase à haute teneur en fluor,  $LaSrMnO_4F_{1.7}$ , dans laquelle les sites interstitiels sont presque entièrement occupés par les anions  $F^-$ . Cette dernière réagit à nouveau avec le précurseur oxyde  $LaSrMnO_4$  à  $300^\circ C$  pour conduire à  $LaSrMnO_4F$ .

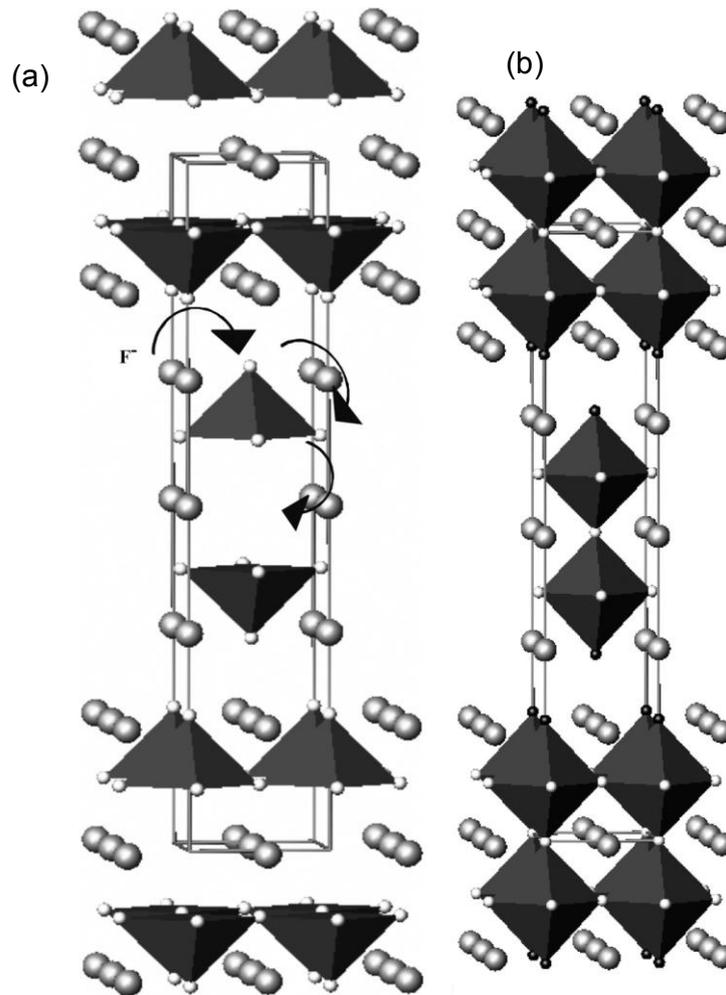
Dans ce matériau, les sites anioniques des couches pérovskite sont occupés par des anions  $O^{2-}$ , tandis que les anions  $F^-$  occupent des sites interstitiels dans les couches rocksalt intermédiaires, comme illustré sur la figure I.5 [Aikens 2000].



**Figure I.5** – Structure de  $LaSrMnO_4F$ : les polyèdres  $MnO_6$  sont en gris foncé, les cations  $La/Sr$  sont représentés par les grosses sphères grises, les petites sphères blanches correspondent aux atomes d'oxygène et les sphères noires aux atomes de fluor.

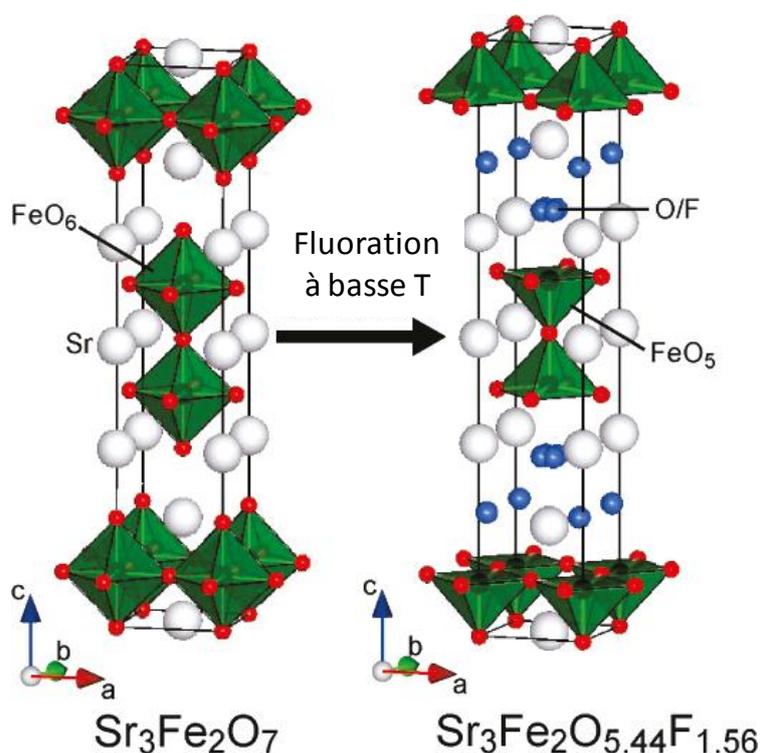
La phase de type Ruddlesden-Popper  $T'$  déficiente en oxygène  $Sr_3Fe_2O_6$  (figure I.6 (a)) a été également fluorée à  $120^\circ C$  par réaction avec  $F_2$  gaz [Case 1999]. Cette fluoration conduit à l'oxyfluorure  $Sr_3Fe_2O_6F_{0.87}$  (figure I.6 (b)) où le fer se trouve dans un état plus oxydé,  $Fe^{+3,44}$ .

La fluoration s'accompagne d'un réarrangement structural où les anions  $F^-$  se trouvent dans les sites apicaux, comme illustré la figure I.6 (a), qui complètent les octaèdres avec une distance longue  $M \rightarrow (O,F)$ . Ce composé présente un ordre magnétique bidimensionnel où les atomes de fer sont alignés antiferromagnétiquement dans les deux couches pérovskite.



**Figure I.6** – Structures de l'oxyde  $Sr_3Fe_2O_6$  (a) et de l'oxyfluorure correspondant  $Sr_3Fe_2O_6F_{0.87}$  (b). Les polyèdres  $Fe(O,F)_5$  et  $Fe(O,F)_6$  sont marquées en noir, les sphères blanches correspondent aux atomes d'oxygène, les sphères noires aux atomes de fluor et les grosses sphères grises aux atomes de strontium.

Une étude récente fait par Tsujimoto et collaborateurs [Tsujimoto 2011] présente la réaction topotactique de fluoration par PTFE d'une phase oxyde Ruddlesden-Popper  $n=2$   $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$  ( $\delta \approx 0,18$ ). Ils obtiennent une phase plus fortement fluorée  $Sr_3Fe_2O_{5+x}F_{2-x}$  ( $x \approx 0,44$ ) que la phase  $Sr_3Fe_2O_6F_{0.87}$  obtenue précédemment. Les ions  $F^-$  occupent préférentiellement et de manière désordonnée, les sites anioniques apicaux terminaux partagés avec des anions d'oxygène. Il en résulte une coordination pyramidale à base carré autour de fer (cf. figure I.7). Ce composé montre également un ordre antiferromagnétique avec une température de Néel de 390K, bien supérieure à la  $T_N$  de  $Sr_3Fe_2O_6F_{0.87}$  qui est inférieure à la température ambiante.



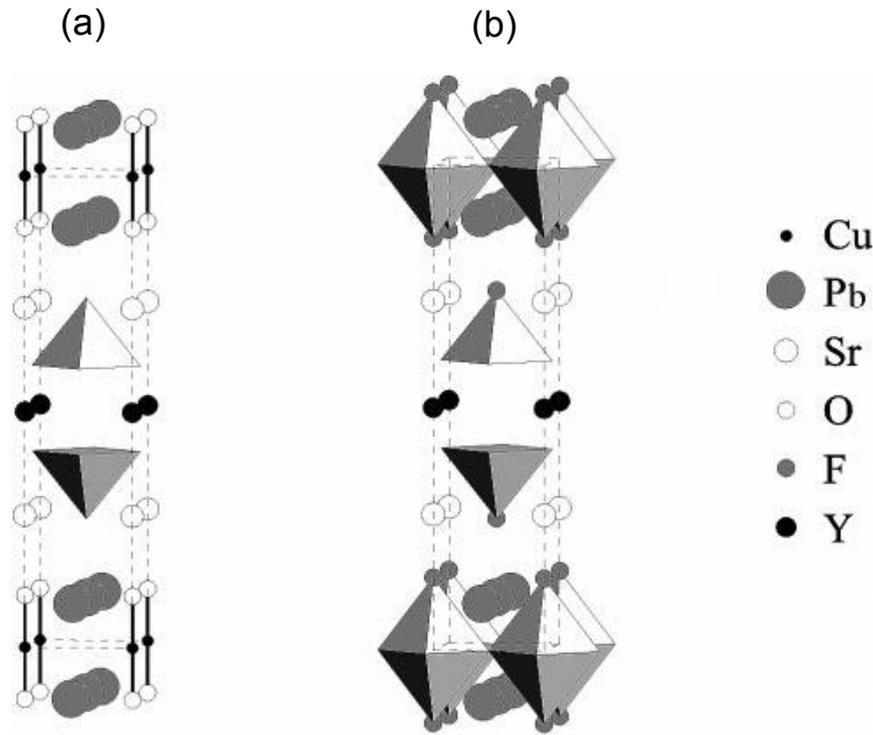
**Figure I.7** – Fluorination topotactique à basse température de  $Sr_3Fe_2O_{7-\delta} \rightarrow Sr_3Fe_2O_5F_{1.56}$

### I.1.3 L'insertion du fluor dans les oxydes de cuivre

La force motrice du renouveau de la recherche sur les réactions d'insertion du fluor dans les oxydes, a été le développement de nouveaux cuprates supraconducteurs. Ceci implique l'exploitation des modifications structurales et électroniques associées à la fluoration. Parmi les exemples récents liés à la supraconductivité, nous pouvons citer la fluoration de  $Pb_2Sr_2YCu_3O_8$  [Greaves 1999]. La structure de l'oxyde initial est illustrée sur la figure I.8 (a). La fluoration à basse température ( $\sim 350^\circ C$ ) avec  $NH_4F$  entraîne la formation de  $PbF_2$  et de  $PbSr_2YCu_3O_6F_4$  présenté sur la figure I.8 (b). La fluoration de l'oxyde crée dans la structure, deux motifs dont l'association rend possible l'apparition de la supraconductivité: une seule couche d'octaèdres  $CuO_4F_2$  joints par des sommets et une double couche de pyramides à base carrée  $CuO_4F$ .

La substitution dans l'oxyde parent au baryum  $PbYBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ , des cations trivalents  $Y^{3+}$  par des cations divalents  $Ca^{2+}$  conduit à la phase  $PbY_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ , supraconductrice. Dans ce cas, l'apparition de la supraconductivité ( $T_c \sim 80K$ ) est due au transfert des charges positives supplémentaires vers les couches pyramidales conductrices au cuivre [Marezio 1991, Kirbyshire 2002].

La fluoration du même oxyde conduit au composé  $\text{PbYBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{F}_2$  lui aussi supraconducteur ( $T_c \sim 30$  K). Pour ce dernier, le dopage des sites Y par Ca entraîne une augmentation de  $T_c$  à 50 K cependant avec une meilleure fraction volumique de supraconducteur observée par rapport à celle de l'oxyde correspondant  $\text{PbY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  [Kirbyshire 2004].



**Figure 1.8** – Structure du composé oxyde  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$  (a) et de l'oxyfluorure supraconducteur correspondant  $\text{PbSr}_2\text{YCu}_3\text{O}_6\text{F}_4$  (b).

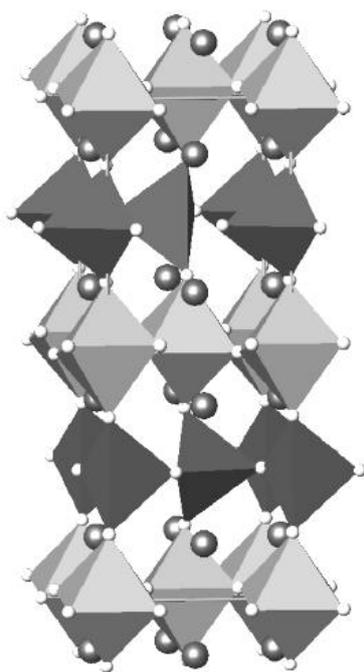
Les recherches sur l'insertion du fluor dans les oxydes de cuivre contenant du bismuth et du mercure ont clairement démontré l'effet électronique de la fluoration sur la supraconductivité du fait de la modification du nombre de porteurs de charges. Le supraconducteur  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Hg-1201) fluoré, forme deux phases de teneurs différentes en fluor avec pour la phase avec à plus forte teneur un  $T_c=96\text{K}$  et pour l'autre un  $T_c=97$  K alors que l'oxyde initial présente un  $T_c$  de 61K [Antipov 2000, Putilin 2000].

Étonnamment, la fluoration de la phase Bi-2201 ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6.33-x}\text{F}_{2+x}$ ) se produit par échange d'anion, malgré la faible température de réaction (150-300°C) alors qu'usuellement le mécanisme observé à ces températures est plutôt un mécanisme d'insertion. Les anions  $\text{F}^-$  sont situés entre les couches [BiO] dans les positions interstitielles de la structure type fluorine. Cela provoque une expansion de ce bloc dans le plan ab, qui permet de

réduire la discordance de taille entre les couches BiO et les blocs pérovskite  $\text{CuO}_2$  et supprime de ce fait les modulations de la structure [Hadermann 2001(a)].

#### *1.1.4 L'insertion du fluor dans les oxydes type brownmillerite*

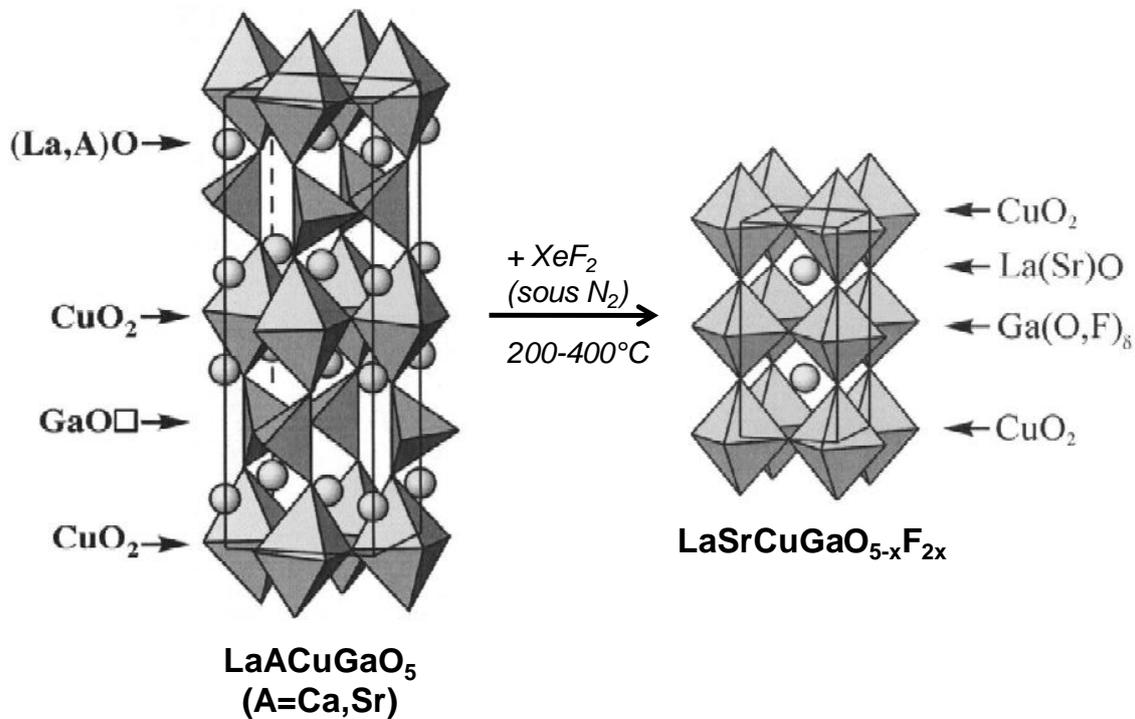
La structure type brownmillerite, de formule générale  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , peut être décrite comme une structure en couches liée à la structure de pérovskite. Elle est composée de couches alternées d'octaèdres  $\text{BO}_6$  et tétraèdres  $\text{BO}_4$ , avec un gros cation en coordination 10 dans les sites A [Bertaut 1959], comme est illustré sur la figure I.9.



**Figure I.9** – Structure type brownmillerite  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , avec les octaèdres  $\text{BO}_6$  en gris clair et les tétraèdres  $\text{BO}_4$  en gris foncé. Les cations A sont en gris et  $\text{O}^{2-}$  en blanc.

La première phase brownmillerite qui a été fluorée est  $\text{LaACuGaO}_5$  (A=Sr, Ca). La fluoration a lieu par l'échange d'anions dans les tétraèdres  $\text{GaO}_4$ . (cf. figure I.10). L'oxygène équatorial est substitué par deux anions  $\text{F}^-$  qui occupent ce site équatorial ainsi que des sites vacants de la couche  $[\text{GaO}\square]$  [Hadermann 2000]. Pour  $\text{LaSrCuGaO}_5$ , la fluoration induit une transformation structurale orthorhombique  $\rightarrow$  quadratique qui n'a pas été observée pour  $\text{LaCaCuGaO}_5$  après les différentes conditions de fluoration utilisées. Les différences de comportement de ces deux phases sont probablement liées aux propriétés cristallographiques différentes des cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ .

En effet, la formation d'une structure pérovskite tétragonale nécessite l'augmentation du nombre de coordination des cations A, de CN=10 dans les composés initiaux au CN=12 dans la structure tétragonale fluorés. Une coordination aussi élevée est plus adaptée aux gros cations comme  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r_{\text{Sr}^{2+}}=1,44\text{\AA}$ ) plutôt que pour les petits comme  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{Ca}^{2+}}=1,35\text{\AA}$ ).



**Figure I.10** – Fluorination à basse température de  $\text{LaACuGaO}_5$  (A=Ca, Sr) avec  $\text{XeF}_2$ , conduisant à l'oxyfluorure  $\text{LaSrCuGaO}_{5-x}\text{F}_{2x}$

Les structures brownmillerite peuvent contenir des métaux de transition autres que le cuivre, comme le manganèse, le fer ou le cobalt qui s'adaptent bien à la coordination octaédrique et tétraédrique du site B et possèdent des propriétés magnétiques intéressantes. La fluorination de quelques phases au manganèse a été étudiée :

- La fluorination de  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  conduit à la formation de la phase quadratique  $\text{SrMn}(\text{O},\text{F})_3$  où le fluor remplit les lacunes anioniques donnant une coordination octaédrique pour les deux cations manganèse. Les mesures des propriétés magnétiques pour ce matériau ont révélé un ordre ferromagnétique à 55K [Lobanov 2002].
- La fluorination de plusieurs phases de formule générale  $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$  avec une teneur variable en oxygène a été également étudiée. La phase  $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$  réduite après l'insertion du fluor donne une forme avec un contenu faible en fluor et une maille similaire à celle de l'oxyde de départ.

Cependant, la forme  $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$  légèrement oxydée, peut être fluorée par insertion et échange réducteur d'anions pour former la phase quadratique  $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{4.78}\text{F}_{1.22}$ . Les anions F sont situés dans le site équatorial de couche [GaO], en formant des octaèdres allongées  $\text{Ga}(\text{O},\text{F})_6$  [Alekseeva 2004]. Pour ce dernier, le manganèse réduit par la fluoration présente une distorsion électronique de Jahn–Teller inverse à celle observée dans l'oxyde. Elle implique une contraction axiale et l'expansion de l'octaèdre  $\text{MnO}_6$  dans le plan ab qui est électrostatiquement favorisée pour stabiliser les liaisons autour des cations  $\text{Sr}^{2+}$  [Antipov 2004].

- Enfin, la fluoration de la phase brownmillerite  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  à 200°C pendant 2 jours sous une pression de 2 atm  $\text{F}_2$  (g) conduit à la formation de deux phases pérovskite cubique [Case 1999].

La fluoration de ces oxydes brownmillerite constitue l'un des rares exemples où les anions F occupent les sites équatoriaux. La phase quadratique  $\text{SrMn}(\text{O},\text{F})_3$  est un exemple qui montre comment l'insertion oxydative du fluor peut être utilisée pour réguler les propriétés magnétiques d'un matériau. Dans cette optique, la fluoration a aussi été appliquées à un certain nombre de systèmes oxydes structurellement semblables avec d'autres métaux de transitions.

### *1.1.5 L'insertion du fluor dans les pérovskites hexagonales*

Des travaux récents dans le groupe Chimie du solide de l'UCCS ont montré la possibilité de modifier la structure de pérovskites hexagonales, via l'incorporation d'anions halogénés X dans le réseau, conduisant à la formation de couches hexagonales  $[\text{BaOX}_{1-y}]$  [Ehora 2007, Kauffmann 2006], figure I.11. Ces oxyhalogénures sont particulièrement stables aux traitements thermiques, le contenu en X étant défini et bloqué par les conditions initiales de synthèse.

Dans ce cadre, la famille des pérovskites hexagonales du système Ba-Co/Fe/Mn-O a été étudiée en lui apportant des modifications structurales susceptibles de créer des lacunes anioniques pour mener potentiellement à la mobilité ionique. Pour cette approche, l'insertion d'un halogène et plus particulièrement de fluor a été réalisée (voir figure I.12). Ceci a permis la formation de couches BaOF hexagonales, créant une modification de la valence de l'atome métallique et des lacunes anioniques dans ces couches. Ainsi une couche hexagonale  $[\text{BaO}_3]$  donnant deux octaèdres joints par une face est remplacée par une couche [BaOF] qui va conduire à la formation de dimères de tétraèdres avec création de lacunes oxygénées. Ceci a

conduit à deux nouveaux composés oxyfluorures à base de cobalt,  $Ba_5Co_5FO_{13}$  et  $Ba_6Co_6FO_{16}$  [Ehora 2007] (cf. figure I.13).

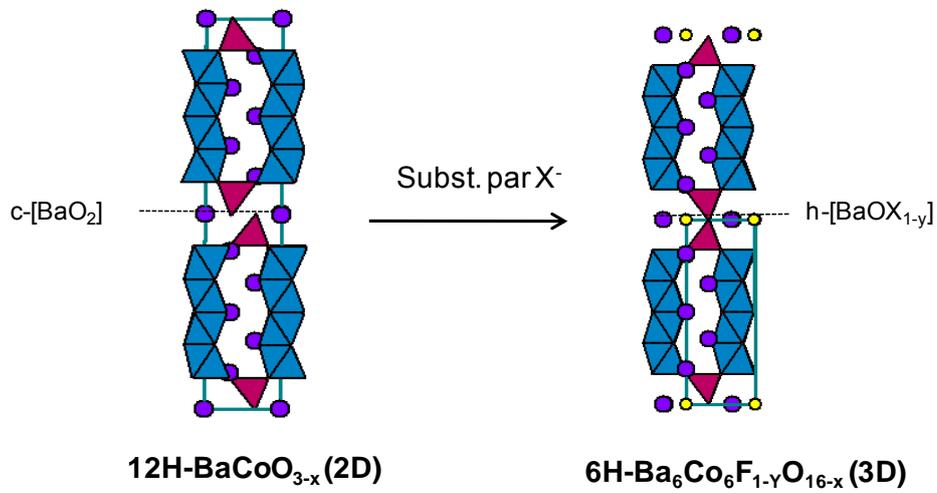


Figure I.11 – De  $BaCO_{3-\delta}$  à  $Ba_6Co_6F_{1-y}O_{16-\delta}$  par substitution de couches  $[BaO_2]$  par  $[BaOX]$

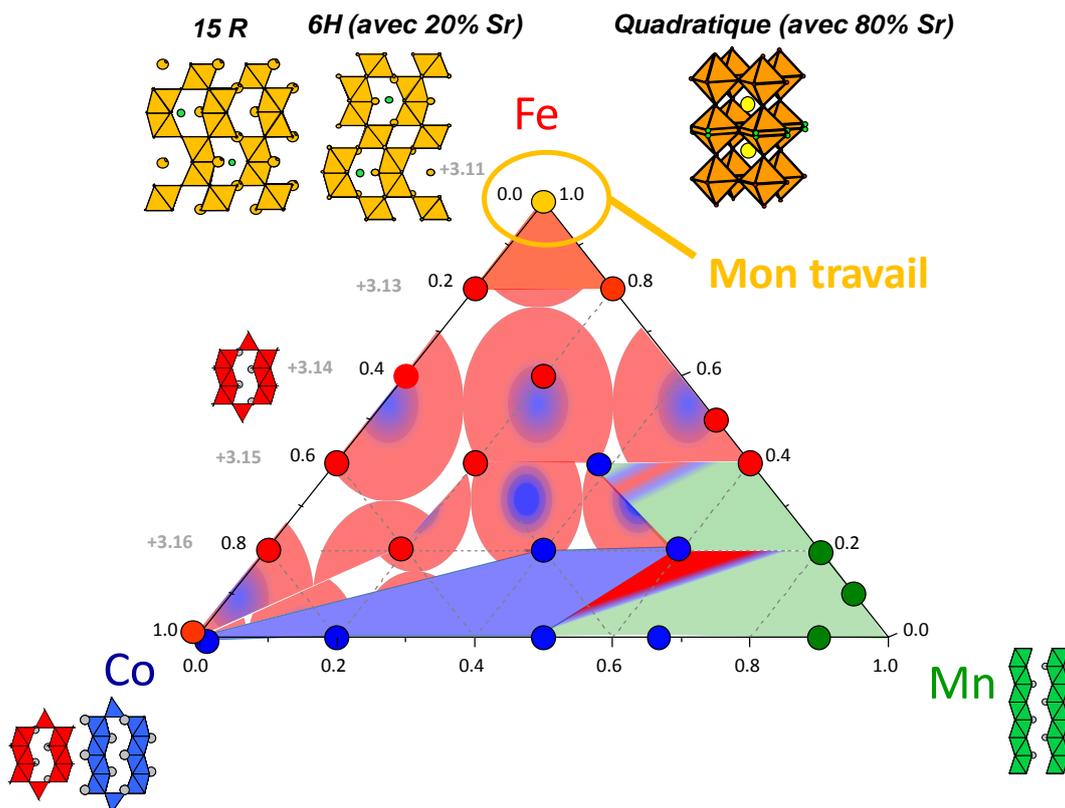
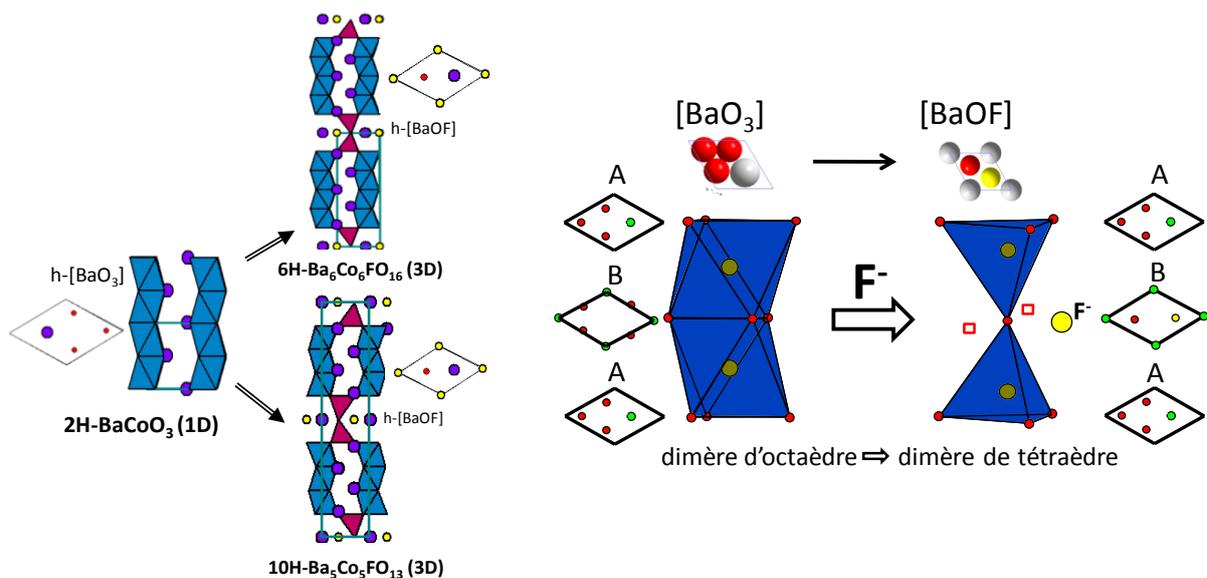


Figure I.12 – Diagramme des phases de oxyfluorures de type  $Ba_1M_1F_{\sim 0.2}O_{3-x}$

Les composés oxyfluorures  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$  et  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$  ont été synthétisés en envisageant une modification structurale par rapport aux phases réduites  $12\text{H-BaCoO}_{2.6}$  [Jacobson 1980, Hector 2001] et  $5\text{H-BaCoO}_{2.8}$  [Parras 1995, Boulahya 2005].

Les phases oxydes  $5\text{H}$  et  $12\text{H}$   $\text{BaCoO}_{3-\delta}$  peuvent se déduire de la structure de la phase monodimensionnelle  $2\text{H-BaCoO}_3$ . Dans ces composés, des trimères ou des tétramères d'octaèdres reliés par leurs faces sont séparés par des tétraèdres déconnectés, formant des blocs élémentaires  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  pseudo-monodimensionnels. Les phases oxydes et oxyfluorures sont constituées des mêmes blocs élémentaires, seule leur connectivité est modifiée. Pour les oxydes des blocs sont déconnectés ce qui conduit à une structure 2D, alors que pour les oxyfluorures des blocs sont connectés conduisant à une structure 3D. Les structures magnétiques des deux oxyfluorures montrent un caractère commun (ordre antiferromagnétique entre des blocs unitaires ferromagnétiques), mais se distinguent par une orientation différente des moments magnétiques qui a pu être corrélée aux nuances structurales entre ces deux composés.



**Figure 1.13** – Famille de pérovskites hexagonales → création des lacunes anionique par fluoration de couches  $[\text{BaO}_3]$

Dans ces phases, il a été montré des modifications de red-ox aux hautes températures (perte et gain d'oxygène), qui leur confèrent probablement des propriétés de conduction mixte ionique/électronique. L'introduction du fluor dans ces structures a conduit à des modifications drastiques des propriétés physico-chimiques par comparaison aux phases oxydes  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$  et aux chlorures analogues. En continuité de ce travail, une grande partie de ce manuscrit sera

consacré à l'étude de nouveaux oxyfluorures, en abordant le système Ba-Fe-O. Les phases obtenues dans ce système ont des liens de parentés étroits avec les oxydes décrits dans le prochain sous-chapitre.

## I.2 L'état d'art dans le système $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ( $0 < \delta \leq 0.50$ )

La première phase de type pérovskite cubique déficitaire en oxygène mise en évidence dans le système Ba-Fe-O,  $\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{21}$ , soit  $\text{BaFeO}_{2.62}$  avec  $a=8.05\text{\AA}$  a été signalée par M. Erchak et al. en 1946 [Erchak 1946]. Depuis lors, les phases formulées  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  ( $0 < \delta \leq 0.50$ ) ont fait l'objet de nombreux travaux, en particulier en raison de l'existence, lorsque  $\delta$  varie, de diverses structures de symétrie hexagonale et de la présence de valences mixtes du fer ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{4+}$ ).

Ainsi en 1954 Malinofsky et Kedesdy [Malinofsky 1954] en étudiant ce système, ont isolé deux phases différentes de composition non déterminée: une phase isotype de  $\text{BaTiO}_3$  hexagonale obtenue par recuit sous oxygène à  $900^\circ\text{C}$  et une autre de type  $\text{BaTiO}_3$  quadratique obtenue par recuit sous oxygène à  $1275^\circ\text{C}$  suivi d'un refroidissement lent.

Par la suite les recherches successives de Mac Chesney et al. [Mac Chesney 1965], Mori [Mori 1965, Mori 1966], Gleitzer et Zanne [Gleitzer 1968, Zanne 1971] eurent essentiellement comme objet de préciser les domaines d'existence de différentes phases  $\text{BaFe}^{3+}_{1-t}\text{Fe}^{4+}_t\text{O}_{3-\delta}$  en fonction du taux de non-stœchiométrie en oxygène ( $\delta$ ), lui-même directement lié au taux de  $\text{Fe}^{4+}$  ( $t=1-2\delta$ ). Il apparaît difficile de comparer leurs résultats car les méthodes de synthèses varient d'un auteur à l'autre. Cependant dans tous les cas, il a été observé un large domaine d'existence ( $0 \leq \delta \leq 0.40$ ) d'une phase hexagonale de type 6H- $\text{BaTiO}_3$  et d'une phase de composition quasi ponctuelle  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  ( $\delta=0.50$ ) dans laquelle le fer est exclusivement trivalent.

Dans des conditions particulières de préparation, d'autres phases ont été mises en évidence: ainsi Mori, à partir d'un mélange ( $2\text{BaCO}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en fonction de la température de recuit et de la pression d'oxygène, a obtenu six nouvelles phases [Mori 1966]. Par ailleurs en décomposant thermiquement  $\text{BaFeO}_4$  Ichida met en évidence une phase de symétrie quadratique à basse température ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) et une phase non identifiée à plus haute température. [Ichida 1973] Enfin, Zanne et Gleitzer [Zanne 1971] et puis ultérieurement Takeda et al. [Takeda 1974] observent à  $600^\circ\text{C}$  sous haute pression d'oxygène la formation du polytype 12H de composition proche de  $\text{BaFeO}_3$ .

Jusqu'ici les études avaient été essentiellement menées par diffraction de rayons X et un seul travail avec de la microscopie électronique à haute résolution avait été mené pour la composition  $\text{BaFeO}_{2.79}$  par Hutchison et Jacobson [**Hutchison 1977**].

De plus, aucun modèle structural relatif à l'ordre des lacunes lorsque  $\delta$  augmente, comparable à ceux existant déjà pour les phases de type  $(\text{Ca}, \text{La})\text{FeO}_{3-\delta}$  [**Vallet 1984**] ou  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  [**Reller 1984**] n'avait été proposé.

Mais en 1989 un travail de J. C. Grenier et al. [**Grenier 1989**] présente les conditions thermodynamiques permettant de reproduire le taux de non-stœchiométrie en oxygène ( $\delta$ ). Celui-ci détermine le taux de non-stœchiométrie à partir de l'analyse chimique de  $\text{Fe}^{4+}$ , avec pour but de préciser le domaine d'existence des phases  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  pour  $0 < \delta \leq 0.50$ . Ce travail est complété par d'autres études par microscopie électronique (HRTEM) et par spectroscopie Mössbauer rapportées ailleurs [**Parras 1987, Parras 1993, Parras 1990, Grenier 1990**].

D'après ces études du système  $\text{BaFe}^{4+}\text{O}_3\text{-BaFe}^{3+}\text{O}_{2.50}$ , la structure et l'ordre des lacunes des phases  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  dépendent du taux de lacunes ( $\delta$ ) et corrélativement du rapport  $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+} = t/(1-t)$  directement lié aux conditions de synthèse ( $p\text{O}_2$ ,  $T$ ). Pour  $\delta < 0.35$ , l'empilement est un mélange des types "hexagonal compact" et "cubique compact" conduisant à des structures de type pérovskite hexagonale 6H ou 12H lacunaires en oxygène, alors que pour des valeurs de  $\delta$  plus élevées ( $\delta > 0.35$ ) l'empilement est "cubique compact". Dans ce domaine de composition, la non-stœchiométrie est accommodée grâce à la formation de structures en micro-domaines soit d'une phase monoclinique ( $\text{BaFeO}_{2.50}$ ), soit d'une phase orthorhombique de composition voisine de  $\text{BaFeO}_{2.55}$ . En revanche pour  $0.25 < \delta < 0.37$ , on observe des phénomènes d'intercroissances entre une phase de type 6H et une phase dérivée de la pérovskite cubique. Pour  $\delta \leq 0.25$ , aucun ordre des lacunes à longue distance n'apparaît [**Grenier 1989**].

D'autres oxydes de fer comme les phases pérovskites déficitaires en oxygène  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  et  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  ont été fluorés à basse température avec du PVDF. Le mécanisme de cette fluoration est l'échange réducteur d'anions, où les anions  $\text{O}^{2-}$  sont partiellement remplacés par les anions  $\text{F}^-$ . Ceci induit la réduction des cations de fer et une augmentation du volume de la maille [**Berry 2005, Berry 2011, Heap 2007, Clemens 2010, Berry 2008**].

Dans ce travail de thèse nous sommes intéressés aux phases hexagonales de ce système Ba-Fe-O. Les études précédentes ont montré que les lacunes d'oxygène se placent en grand nombre dans les couches  $h$  mais il n'a pas été mis en évidence de chemins clairs de conduction ni d'amélioration de la conductivité ionique dans ces phases.

Dans le cadre de ce travail et au vu des résultats apportés par la fluoration de divers oxydes, nous nous sommes demandé s'il était possible de modifier ces blocs  $h$  en vue d'augmenter leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène gazeux et éventuellement induire une conduction ionique intrinsèque dans ces phases modifiées. Pour répondre à cette question nous avons utilisé une stratégie assez originale de modification du réseau anionique par la substitution  $O^{2-} \rightarrow F^-$ . L'intérêt est d'adapter par la suite ce concept à une large famille des polytypes structuraux.



Chapitre II

Exploration et nouvelles  
phases dans le système  
 $(\text{Ba/Sr})\text{FeF}_x\text{O}_{3-\delta}$



## Chapitre II. Exploration et nouvelles phases dans le système (Ba/Sr)FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>

Comme nous l'avons précisé précédemment, le système sur lequel mon travail de thèse a été focalisé concerne les phases de stœchiométrie pérovskite (AB(O,F,□)<sub>3</sub>) du système parent (Ba/Sr)-Fe-O. Ces phases sont particulièrement intéressantes en raison du grand nombre de polytypes différents répertoriés, suivant le niveau de mise en ordre entre les lacunes anioniques et les anions O<sup>2-</sup> qui seront détaillées dans ce manuscrit. Cet intérêt a été récemment renouvelé par les récents travaux mettant en évidence une mobilité des ions O<sup>2-</sup> dès 600 K par intercalation topotactique réversible de l'oxygène dans les phases lacunaires: SrFeO<sub>2.5</sub> ↔ SrFeO<sub>3</sub> [Paulus 2008]. Leur réduction topotactique extrême conduit à des phases bidimensionnelles déficitaires en anions type SrFeO<sub>2</sub>. Cette dernière présente une structure en couche très originale, dans laquelle Fe<sup>2+</sup> est en environnement plan carré [Tsujimoto 2007]. De plus, les phases cubiques lacunaires stabilisées BaFeO<sub>3-δ</sub> montrent également une mobilité ionique intéressante lors de tests de perméation de l'oxygène à travers des membranes denses [Kida 2009]. Enfin, le système BaFeO<sub>3-δ</sub> affiche un nombre impressionnant des polytypes qui sont stabilisés en fonction de la non-stœchiométrie en oxygène [Grenier 1989, Parras 1993].

Concernant l'effet de la fluoration dans ce système chimique, des études récentes montrent que la fluoration topotactique à température modérée (400°C) des pérovskites cubiques (Ba/Sr)-Fe-O donne des composés cubiques métastables de type (Ba,Sr)FeO<sub>2</sub>F avec des sites mixtes O,F [Berry 2005, Heap 2007, Clemens 2010, Berry 2011]. Au niveau du laboratoire, notre travail se place dans la continuité des études précédentes ou en cours menées dans notre équipe sur l'halogénéation des oxydes de métaux de transition [Thèse Ehora 2007, Thèse Kauffman 2007 et Thèse Iorgulescu 2011]. Dans ce système, nous avons préparé des phases inédites Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeF<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> de symétrie cristalline variable suivant le rapport Ba/Sr et le traitement thermique subi (trempe ou refroidissement contrôlé). Le taux de fluor inséré est estimé entre 5 et 10% des sites anioniques disponibles, mais conduit déjà à des évolutions notables des paramètres de maille. En outre, le taux de lacunes anioniques et les mises en ordre éventuelles sont la clé de la compréhension des phénomènes électrochimiques mentionnés plus haut, la migration aisée des espèces O<sup>2-</sup> dans certains oxydes-parents étant expliqué par l'ouverture de canaux vides, assistés par la dynamique du réseau cristallin [Paulus 2008].

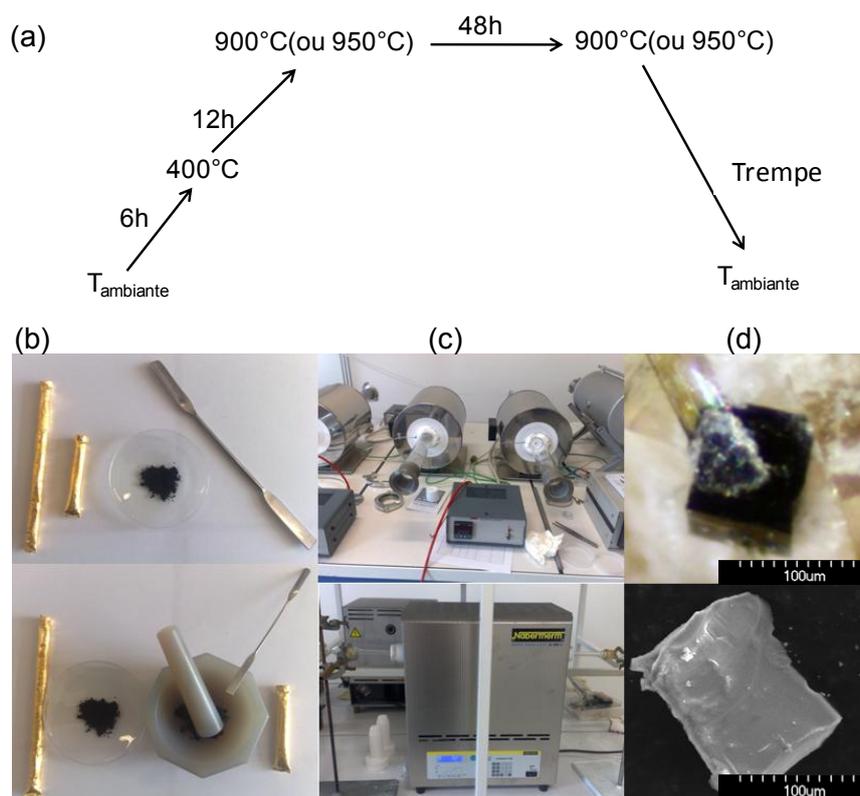
Le développement et l'utilisation d'oxydes de métaux de transition à propriétés remarquables passe par le contrôle rigoureux des états de valence du métal et du taux de lacunes cationiques et anioniques. Dans la plupart des cas, ceci est accompli par un dopage aliovalent sur les sites cationique (type Sr<sup>2+</sup> → La<sup>3+</sup>). Notre stratégie de fluoration implique également une modification du sous réseau anionique via la substitution des ions oxydes O<sup>2-</sup> par des fluorures F<sup>-</sup> de rayon ionique comparable. Cette dernière option ouvre de riches perspectives car la cristalochimie de ces deux espèces est différente. Elle conduit à des modifications structurales importantes qui s'accompagnent notamment d'une réduction possible du métal en regard du fluor [Heap 2007]. Nous avons déjà mentionné dans la partie I.1.5 l'obtention de polytypes inédits BaCo(O,F)<sub>3-δ</sub> [Ehora 2007].

## II.1 Synthèse des matériaux

Nous avons vu dans le chapitre I les différentes méthodes utilisées pour la fluoration (souvent topotactique) d'oxydes dans une étape postérieure. Dans notre travail nous avons choisi une voie de synthèse directe avec des précurseurs fluorés via une réaction haute température à l'état solide, une technique conventionnelle en chimie du solide. Les réactions à l'état solide étant basées sur la diffusion des ions à travers les interfaces solide-solide, il est souvent nécessaire d'utiliser des températures élevées ( $\geq 800^\circ\text{C}$ ) et des broyages intermédiaires pour augmenter la réactivité. Les réactifs, des oxydes et/ou des peroxydes et des fluorures commerciaux (pureté  $\geq 99\%$ ) sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier en agate. L'obtention d'un mélange homogène, composé des particules de faible taille, facilitera ensuite la cinétique de la réaction. Le mélange des précurseurs finement broyés est introduit dans un tube d'or pincé soumis à un traitement thermique à  $900^\circ\text{C} - 950^\circ\text{C}$  pendant 48 heures sous air puis trempé à l'ambiante, cf. les conditions de chauffage présentées figure II.1 (a). Précisons que nous tacherons de comparer les résultats obtenus après cette trempe, souvent nécessaire pour l'obtention de phases pures et les composés obtenus après refroidissement lent. Les produits obtenus se présentent sous forme de poudres cristallisées. Ce sont des phases légèrement réduites car préparées sous une atmosphère appauvrie en oxygène, du fait du faible échange entre l'atmosphère du tube et l'extérieur. Les détails caractéristiques de la synthèse de chacun des matériaux seront précisés dans les chapitres correspondants.

Pour la synthèse des monocristaux du polytype 15R-fluoré, nous avons utilisé la méthode du flux. Un mélange de poudres du composé pur, initialement synthétisés par voie solide classique et de flux de  $\text{BaF}_2$  dans les proportions massique 1:10 est placé dans un creuset en alumine, chauffé à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 48h et refroidit lentement à une vitesse  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le produit est ensuite, lavé à l'eau chaude pour éliminer le flux et séché. Des monocristaux noirs du produit final sont alors isolés.

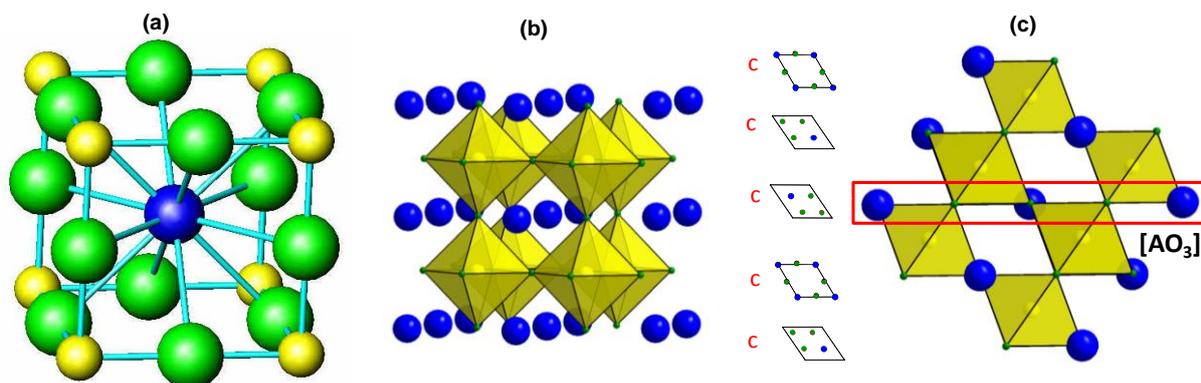
Selon les températures de travail deux fours différents ont été utilisés : un four tubulaire ( $T \leq 1200^\circ\text{C}$ ) et un four à moufle ( $T \leq 1500^\circ\text{C}$ ). Il faut noter que la température n'a pas une distribution uniforme dans toute l'enceinte du four. Par exemple, dans le cas d'un four tubulaire, la zone de température maximale se trouve au milieu du tube. Afin d'augmenter le plus possible le degré de reproductibilité d'une synthèse à l'autre, nous utilisons toujours les mêmes fours, avec le même nombre de traitements dans chacun, la nacelle avec les tubes d'or contenant les poudres étant placée toujours au même endroit.



**Figure II.1** – Présentation des conditions générales de chauffage(a); des synthèses solide-solide en tube d'or (b); des différents types de fours utilisés pour les synthèses (c) et exemples de cristaux obtenus après synthèse en flux (d).

## II.2 Généralités sur le facteur de tolérance $t$

La structure de la pérovskite cubique idéale de formule générale ABO<sub>3</sub> peut se décrire de deux manières différentes. De façon classique, elle peut être décrite à partir de la structure type CaTiO<sub>3</sub> où les ions Ti<sup>4+</sup> occupent les sites octaédriques et les ions Ca<sup>2+</sup>, en coordination 12, occupent le centre de la maille comme sur la figure II.2 (a). Les octaèdres TiO<sub>6</sub> joints par leurs sommets forment un réseau régulier dans les trois directions de l'espace (figure II.2 (b)).



**Figure II.2** – (a) Maille élémentaire de la structure pérovskite CaTiO<sub>3</sub> (Ti<sup>4+</sup> : aux sommets de la maille cubique; O<sup>2-</sup> : au milieu des arêtes, Ca<sup>2+</sup> : au centre). (b) Réseau tridimensionnel d'octaèdres [TiO<sub>6</sub>] dans la pérovskite cubique et (c) empilement 3C de couches [AO<sub>3</sub>].

La deuxième façon d'aborder la structure est de la considérer comme un empilement compact cubique face centré de couches AO<sub>3</sub> entre lesquelles viennent s'insérer les atomes B (figure II.2 (c)). La maille, correspondant à une séquence d'empilement de trois couches notée 3C, est de symétrie cubique ( $Pm\bar{3}m$ ). Tous les atomes occupent des positions particulières dans le groupe d'espace: A est en position 1b (1/2, 1/2, 1/2), B en 1a (0, 0, 0) et O en 3c (1/2, 0, 0), de ce fait les longueurs de liaison sont directement liées au paramètres  $a_c$  de la maille cubique par les relations suivantes:

$$d_{A-O} = \frac{a_c \sqrt{2}}{2} \text{ et } d_{B-O} = \frac{a_c}{2}$$

Dans les pérovskites idéales ces relations sont toujours vraies. Cependant dans certains cas, selon la taille des cations A ou B il arrive que ces relations ne soient pas respectées, ce qui entraîne des déformations structurales et une baisse de la symétrie. Il est communément établi que le facteur de tolérance de Goldschmidt  $t$ , déterminé à partir des rayons ioniques des éléments ( $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$ ) issus des tables de Shannon et Prewitt [Shannon 1976] ou des distances cation-oxygène ( $d_{A-O}$  et  $d_{B-O}$ ), quantifie les contraintes présentes dans la structure et rend compte de la structure adoptée [Goldschmidt 1927, Geller 1957].

Il est défini par les relations suivantes:

$$t = \frac{r_{A+} + r_O}{\sqrt{2}(r_{B+} + r_O)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} d_{B-O}}$$

Suivant les valeurs de  $t$ , on observe des structures cubiques plus ou moins distordues :

*a) Cas idéal,  $t = 1$  :* Lorsque  $t$  est très proche de 1, ( $1 < t < 0,95$ ), la structure pérovskite est cubique régulière comme par exemple pour LaMnO<sub>3</sub> [Naray-Szabo 1943], SrTiO<sub>3</sub> [Brous 1953, Abramov 1995], SrZrO<sub>3</sub> [Hoffmann 1933], SrSnO<sub>3</sub> [Widera 1981] ou BaZrO<sub>3</sub> [Megaw 1946].

*b) Lorsque  $t$  diffère légèrement de 1 plusieurs déformations peuvent être observées :*

- **Pour  $t > 1$** , le cation B a son rayon inférieur à celui du site 1a, il est alors déplacé par rapport au centre de l'octaèdre. C'est le cas de BaCrO<sub>3</sub> [Chamberland 1983], qui adopte une structure hexagonale. Les nombreux polytypes hexagonaux répertoriés se déduisent de l'empilement de couches cubiques (c) et hexagonales (h) suivant des séquences diverses [Darriet 1995] qui seront détaillées ultérieurement au cas par cas selon les phases concernées.

- **Lorsque  $t$  est inférieur à 1**, l'élément A est plus petit que le site cuboctaédrique (site de coordination 12), le réseau BO<sub>3</sub> se déforme alors pour minimiser les distances A-O, grâce à une rotation coopérative des octaèdres BO<sub>6</sub>. Ces rotations d'octaèdres sont à l'origine de l'abaissement de symétrie du réseau [Glazer 1972, O'Keefe 1977] comme par exemple, dans les cas suivant:

→  $0,95 > t > 0,9$  distorsion quadratique (KNbO<sub>3</sub> [Hewat 1973], NaNbO<sub>3</sub> [Glazer 1972a], BaTiO<sub>3</sub> [Harada 1970]).

→  $0,9 > t > 0,8$  distorsion orthorhombique (GdFeO<sub>3</sub> [Marezio 1970], RbTaO<sub>3</sub> [Serafin 1978]), CaRuO<sub>3</sub> [Cuffini 1996], SrRuO<sub>3</sub> et LaRuO<sub>3</sub> [Bouchard 1972], CaMnO<sub>3</sub> [Taguchi 1996].

### II.3 Aperçu des nouvelles phases "pérovskite" isolées dans le système (Ba/Sr)FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>

Dans le cadre de ce travail nous avons pu isoler différents polytypes fluorés monophasiques via l'ajout d'une faible quantité de BaF<sub>2</sub> aux précurseurs oxydes. Les synthèses, d'une grande simplicité, se déroulent sans contrôle particulier de la pression partielle d'oxygène, contrairement aux synthèses des oxydes correspondants reportés dans la littérature, qui nécessitent un contrôle rigoureux de l'atmosphère de travail. Les phases obtenues sont présentées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** – Bilan des différentes phases synthétisées dans le système Ba/Sr–Fe –O<sub>3-δ</sub>/F<sub>x</sub> ;  
 Légende: MC-monoclinique, 3C-cubique; BR-brownmillerite; SBF-SrBaFe<sub>4</sub>O<sub>8</sub>;  
 T1-quadratique, [1]- Clemens 2010. Les polytypes marqués en rouge sont la base de ce travail.

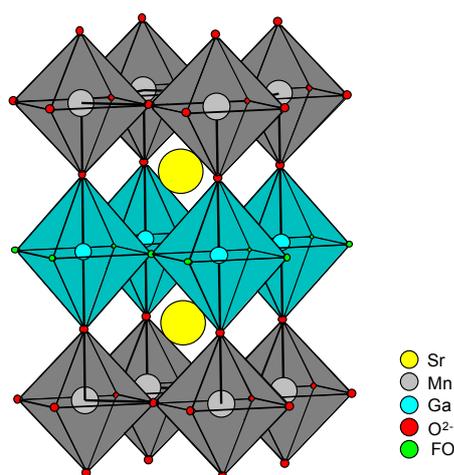
Composé	Méthode de synthèse	Polytype	x	Paramètres de maille (Å)	Titrage redox	
<b>BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	tube d'or	<b>FHP-6H</b>	0.05	a~ 5.70 ; c~ 14.16	δ = 0.635; (Fe <sup>+2.78</sup> )	
		<b>FHP-6H</b>	0.1	a~ 5.72 ; c~ 14.31	δ = 0.65; (Fe <sup>+2.8</sup> )	
		<b>FHP-15R</b>	0.15	a~ 5.74 ; c~36.16	δ = 0.595; (Fe <sup>+3.01</sup> )	
		<b>FHP-15R</b>	0.2	a~ 5.75 ; c~36.20	δ = 0.575; (Fe <sup>+3.10</sup> )	
		<b>FHP-15R</b>	0.25	a~ 5.75 ; c~36.22		
		<b>FHP-15R</b>	0.3	a~ 5.75 ; c~36.26	δ = 0.64; (Fe <sup>+3.02</sup> )	
			FHP-15R +BaF <sub>2</sub> +BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.4	a~ 5.76 ; c~36.29	
	air		FHP-15R + FHP-6H	0.2	a~ 5.72 ; c~35.82 a~ 5.69 ; c~14.16	
			FHP-15R + FHP-6H+BaF <sub>2</sub>	0.25	a~ 5.72 ; c~35.90 a~ 5.70 ; c~14.20	
			FHP-15R + FHP- 6H+BaF <sub>2</sub>	0.4	a~ 5.74 ; c~ 36.03 a~ 5.70 ; c~14.20	
<b>BaFeO<sub>3-δ</sub></b>	air	3C+ MC+6H				
	sous O <sub>2</sub>	6H		a~5.67 ; c~13.90	δ = 0.1555; (Fe <sup>+3.7</sup> )	
	sous N <sub>2</sub> [1]	MC		a = 6.919 ; b = 11.726 c = 23.623; β = 98.89°		
<b>Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	tube d'or	FHP-6H+3C	0.1	a~ 5.70 ; c~ 14.26 ; a~ 8.06 ;	δ = 0.545; (Fe <sup>+3.11</sup> )	
		<b>FHP-6H</b>	0.15	a~ 5.70 ; c~ 14.27		
		<b>FHP-6H</b>	0.2	a~ 5.70 ; c~ 14.28		
		<b>FHP-6H</b>	0.25	a~ 5.70 ; c~ 14.34		
		FHP-15R + FHP-6H	0.3	a~ 5.70 ; c~ 14.31 a~ 5.70 ; c~ 36.33		
		FHP-15R + FHP-6H + Ba <sub>10</sub> Fe <sub>10</sub> O <sub>28</sub>	0.4	a~ 5.70 ; c~ 14.33 a~ 5.73 ; c~ 36.12 a~ 5.77 ; c~ 24.31		
<b>Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>	tube d'or	6H + 3C				
	air [1]	3C		a=3.998		
	sous O <sub>2</sub> [1]	3C		a=3.970		
	sous N <sub>2</sub> [1]	MC		a = 6.988 ; b = 11.628 c = 23.471; β = 99.10°		
<b>Ba<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	tube d'or (trempé)	<b>T1</b>	0.10	a~3.92; c~7.96	δ = 0.53; (Fe <sup>+3.04</sup> )	
		T1+SrF <sub>2</sub> +SBF	0.15	a~3.92; c~7.97		
		T1+SrF <sub>2</sub> +SBF	0.20	a~3.91; c~7.97		
		T1+SrF <sub>2</sub> +SBF	0.30	a~3.91; c~7.96		
<b>Ba<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>	tube d'or	<b>3C</b>		a~3.88	δ = 0.315; (Fe <sup>+3.37</sup> )	
	air	<b>3C</b>		a~3.87	δ = 0.02; (Fe <sup>+3.96</sup> )	
	sous O <sub>2</sub> [1]	3C		a~3.88		
	sous N <sub>2</sub> [1]	BR		a = 15.776 ; b = 5.676 c = 5.569;		

Dans ce tableau nous répertorions également des composés de compositions diverses issus de la littérature [Clemens 2010], qui mettent en évidence le rôle drastique de la procédure de synthèse dans ce système chimique polyvalent. L'étude des polytypes inscrits en rouge dans le tableau sont à la base de ce travail de thèse.

La pureté des phases pour les différents polytypes présentés dans le Tableau II.1 sont vérifiées par diffraction de rayons X et leur paramètres de maille présentés sont affinés à l'aide du logiciel FullProf, avec l'option "Profile Matching" [Carvajal 1990].

### II.3.1 Phases fluorées dérivant d'une structure type 3C

Pour la composition Ba<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,8</sub>FeO<sub>3-δ</sub> nous avons synthétisé la phase cubique 3C, déjà répertoriée par Clemens [Clemens 2010] et par Hodges [Hodges 2000]. En effet, pour cette stœchiométrie le calcul de  $t$  (sans tenir compte des lacunes oxygénées) conduit à une valeur de 0.999. Par contre, l'introduction d'une petite quantité de fluor dans le domaine riche en strontium (voir tableau II.1) des phases du système Ba/Sr-Fe-O/F, nous a permis de stabiliser une nouvelle phase quadratique inédite Sr<sub>0,8</sub>Ba<sub>0,2</sub>FeF<sub>0,1</sub>O<sub>3-δ</sub> déficitaire en oxygène notée T1 dans le tableau II.1. L'apparition de cette distorsion en regard du facteur de tolérance sera discuté en détail en chapitre III.5. En outre cette phase distordue n'est obtenue que pour un taux de fluor  $x = 0.1$ . Cette phase pseudo-cubique Sr<sub>0,8</sub>Ba<sub>0,2</sub>FeF<sub>0,1</sub>O<sub>2,9-δ</sub> montre des similitudes avec les phases quadratiques fluorées Sr<sub>2</sub>MnGaO<sub>4,78</sub>F<sub>1,22</sub> [Alekseeva 2004] (figure II.3) et La(Sr,Ca)CuGaO<sub>5-x</sub>F<sub>2x</sub> [Hadermann 2000] qui sont obtenues par la fluoration avec XeF<sub>2</sub> des phases brownmillerites Sr<sub>2</sub>MnGaO<sub>5,5</sub> et La(Sr,Ca)CuGaO<sub>5</sub>.

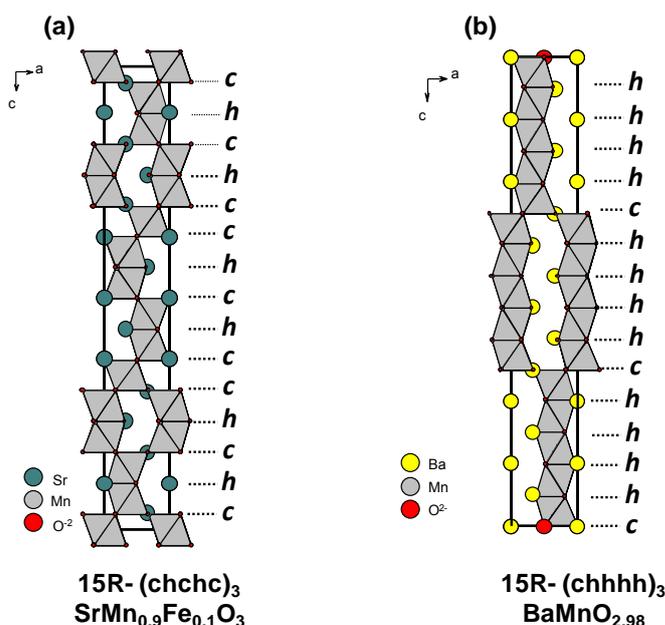


**Figure II.3** – Structure de la phase Sr<sub>2</sub>MnGaO<sub>4,78</sub>F<sub>1,22</sub> ( $a = 3.855(4)$  Å,  $c = 7.782(8)$  Å, groupe d'espace.  $P4/mmm$ ).

**Aspect développé en chapitre III:** *Un taux élevé de lacunes anioniques est incompatible avec la conservation d'une structure pérovskite stable et conduit généralement à une organisation de ces lacunes vers une structure de type brownmillerite. Dans notre cas, nous mettrons en évidence, l'accès facile à un taux élevé de lacunes ( $\delta \sim 0,5$ ,  $Fe^{3+}$ ) dans une phase pseudo-cubique, sans avoir recours à des contrôles stricts des pressions partielles d'oxygène. L'incorporation d'une petite quantité de fluor conduit à la création de contraintes locales associées à la répartition des sites anioniques O/F/□ et de façon inédite, permet de déplacer le facteur de tolérance de Goldschmidt dans la gamme pseudo-cubique, pour des composés qui présentent un fort taux de lacunes.*

### II.3.2 Phases fluorée de structure type 15R

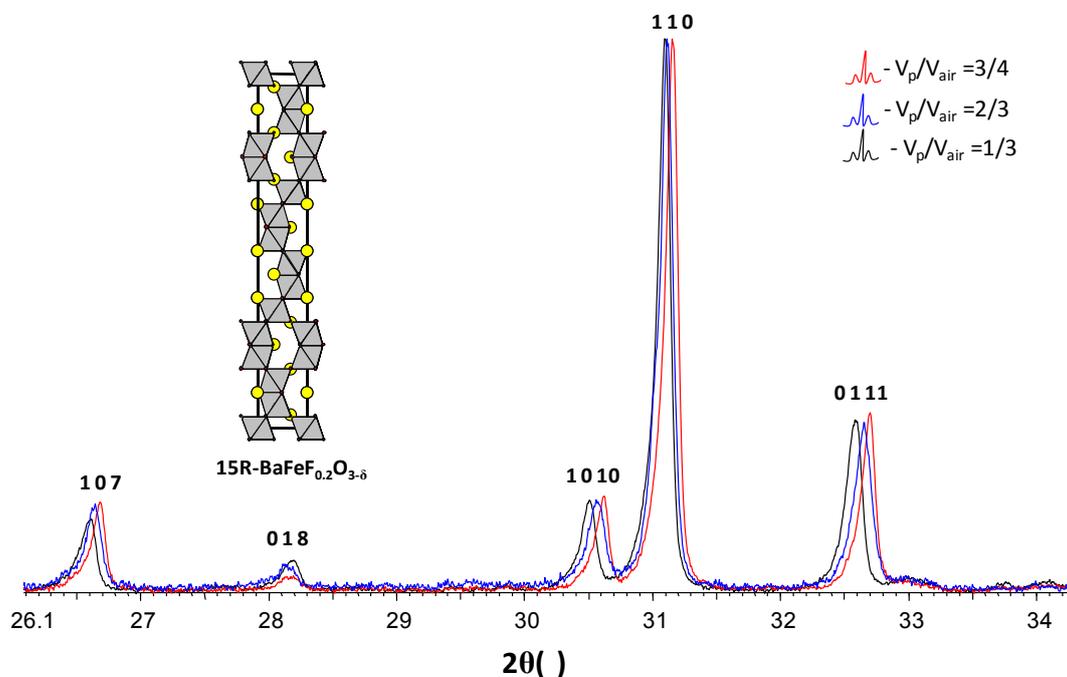
L'utilisation du baryum comme cation ( $r_{Ba^{2+}} = 1.42 \text{ \AA}$  (coordination VIII)) déplace le facteur de tolérance  $t$  vers les pérovskites hexagonales. Dans la littérature, seules deux séquences d'empilement qui aboutissent à un polytype 15R ont été rapportées. Elles peuvent être décrites en séquences d'empilement des couches hexagonales ( $h$ ) et cubiques ( $c$ ) selon la séquence  $(hhh)c_3$ , rapportée pour  $BaMnO_{3-\delta}$  (figure II.4(b)) ou la séquence  $(cchc)_3$  adoptée par  $SrMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$  [Cussen 1998] et  $BaIr_{0.3}Fe_{0.7}O_3$  [Jordan 2003] (figure II.4(a)). Dans cette dernière structure qui concerne notre étude, les sites interstitiels sont occupés par un atome métallique Mn, Ir ou Fe, conduisant à la formation de dimères d'octaèdres  $M_2O_9$  qui sont liés les uns aux autres soit directement par un sommet soit indirectement via un octaèdre  $MnO_6$  (cf. figure II.4 (a))



**Figure II.4** – Différents polytypes nommés 15R de la pérovskite: (a) 15R-(cchch)<sub>3</sub> et (b) 15R-(chhhh)<sub>3</sub>.

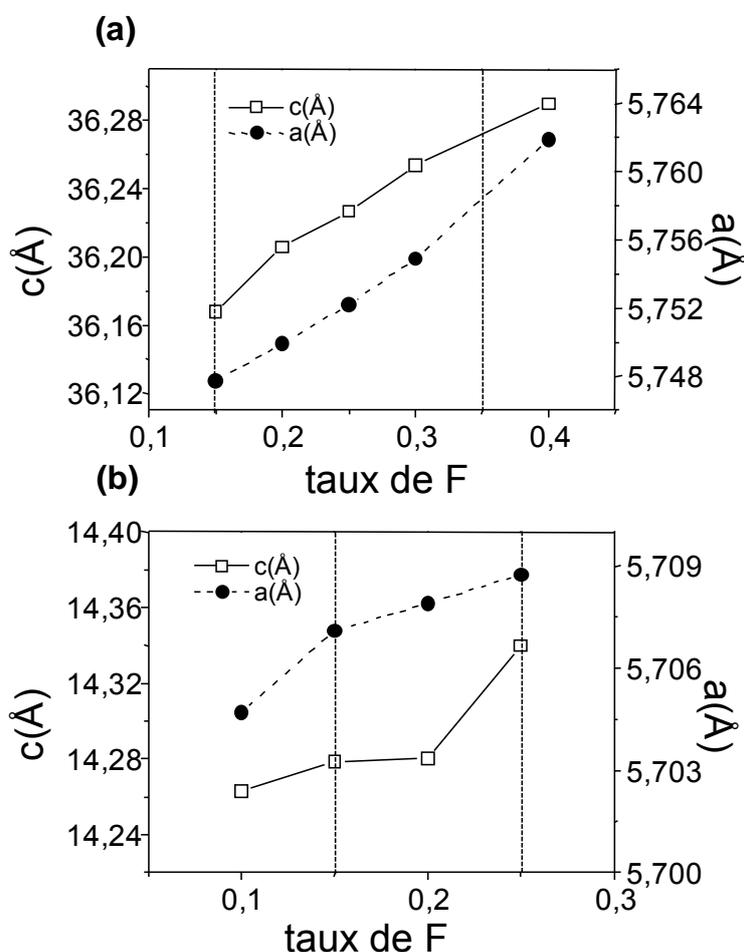
Par notre méthode de synthèse, nous avons pu préparer une phase 15R inédite dans le système Ba-Fe-O/F, présentée dans le tableau II.1. La phase 15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> est obtenue pure pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0.15 et 0.35. Les composés directement issus de la synthèse sans traitement postérieurs sont appelés "as prep." (pour "as-prepared") dans la suite de mon manuscrit. D'après les titrages redox, la valence moyenne du fer dans ces composés est d'environ +3 (cf. tableau II.1).

**Versatilité du réseau cristallin:** au niveau de l'influence des conditions de synthèse, plusieurs échantillons du composé 15R "as prep." ont été préparés en faisant varier le "taux" de remplissage du tube d'or avec une modification du volume d'air résiduel restant dans le tube ( $V_{\text{poudre}}/V_{\text{air}}$ ) avant le chauffage, pour un même taux de fluor, fixé à  $x=0,2$ . Comme résultat général on observe que les paramètres de maille dépendent des conditions de synthèse. Les affinements des paramètres de maille montrent que l'augmentation du ratio  $V_{\text{poudre}}/V_{\text{air}}$ , avec un volume d'air plus restreint en faveur de la réduction du fer, entraîne une expansion notable du réseau avec une nette augmentation de paramètre  $c$ , sans variation de structure. La figure II.5 présente l'évolution des diagrammes de DRX de 15R BaFeF<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> en fonction du remplissage du tube d'or. On peut observer la différence de paramètre de maille  $c$  pour le composé préparé en tube d'or rempli au 3/4 ( $c \sim 36.23 \text{ \AA}$ ) et celui préparé dans un tube d'or rempli 1/4 ( $c \sim 35.89 \text{ \AA}$ ).



**Figure II.5** – Evolution des diagrammes de DRX de 15R-BaFeF<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> en fonction du ratio  $V_{\text{poudre}}/V_{\text{air}}$ .

Si l'on suit l'évolution des paramètres de maille du 15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (15R-FHP) en fonction du taux de fluor, on peut observer qu'un enrichissement en fluor conduit à une augmentation des paramètres. Comme nous le verrons par la suite, en plus de l'effet de réduction de Fe<sup>4+</sup> en Fe<sup>3+</sup> liée à la substitution de l'oxygène par le fluor, l'insertion du fluor modifie la coordination du fer. Elle induit une multiplication des paires de tétraèdres Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de plus grande taille que les dimères d'octaèdres classiques Fe<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, ce qui conduit à l'augmentation observée. Les paramètres de maille pour les phases 15R avec différents taux du fluor sont présentés dans le tableau II.1 et représentés graphiquement en figure II.6 (a).



**Figure II.6** – Evolution des paramètres de maille hexagonale en fonction du taux de fluor: (a) 15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (la phase pure 15R-(cchch)<sub>3</sub> est obtenue pour 0.15 ≤ x ≤ 0.35) et (b) 6H Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (la phase pure 6H-(chc)<sub>2</sub> est obtenue pour 0.15 ≤ x ≤ 0.25). L'augmentation des paramètres de maille est associée à l'augmentation des sites de fer en coordination tétraédrique.

Nous avons essayé de synthétiser les phases 15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (15R-FHP) sous air à 900°C en creuset d'alumine, mais nous obtenons systématiquement un mélange des phases 15R et 6H-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> dont les paramètres de maille sont modifiés en fonction du taux du fluor (cf. tableau II.1). En accord avec l'évolution observée précédemment en fonction du ratio  $V_{\text{poudre}}/V_{\text{air}}$ , nous pouvons noter pour les composés synthétisés sous air, que les paramètres  $c$  sont inférieurs à ceux des phases de même composition obtenues en tubes pincés, sous atmosphère plus réduite. L'aspect structural et le désordre induit par l'introduction du fluor sera donc particulièrement étudié pour ce polytype, en fonction de la composition précise du sous-réseau anionique.

### II.3.2.1 Substitutions du site A de la phase 15R fluorée

Dans la phase 15R fluorée BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, nous avons tenté la substitution du baryum par du lanthane et du calcium. Nous avons testés différents taux de substitutions mais systématiquement nous obtenons des mélanges de phases et les résultats après l'étude DRX sont présentés dans le tableau II.2. Les conditions de synthèse sont les même que celle des phases 15R-FHP pures mais à plus hautes températures : à 900°C pour les substitutions au calcium et à 980°C pour celles au lanthane. Les tubes sont maintenus à ces températures pendant 48 heures puis trempés à température ambiante.

**Tableau II.2** – Différentes phases synthétisées lors de la substitution par Ca et La dans le site A de la phase 15R-fluorée BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>.

Formulation	Résultats XRD
Ba <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-BaFeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-x</sub> + Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (brownmillerite, a=5.594(6)Å, b=14.8273(4)Å, c=5.4307(2)Å);
Ba <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R -BaFeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-x</sub> majoritaire + 3 petites pics Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (brownmillerite-a=5.594(6)Å, b=14.8273(6) Å, c=5.4306(4) Å);
Ba <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-BaFeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-x</sub> minoritaire + Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (brownmillerite-; a=5.594(6)Å, b=14.827(3)Å, c=5.430(7)Å);-majoritaire +3 pics BaCaFe <sub>4</sub> O <sub>8</sub> (a=5.404(4)Å,c=7.703(3)Å);
Ba <sub>0.4</sub> Ca <sub>0.6</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-BaFeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-x</sub> + Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (brownmillerite; a=5.594(6)Å, b=14.827(3)Å, c=5.430(7)Å)+BaCaFe <sub>4</sub> O <sub>8</sub> (a=5.407(7)Å, c=7.703(5)Å)+ BaF <sub>2</sub> ;
Ba <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.8</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-BaFeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-x</sub> + Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (brownmillerite a=5.594(6)Å, b=14.827(3)Å, c=5.430(7)Å) ;
Ba <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-BaFeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-x</sub> + (LaBa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>8.49</sub> ) <sub>0.33</sub> ( a=3.98(6)Å) ;
Ba <sub>0.6</sub> La <sub>0.4</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	(LaBa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>8.49</sub> ) <sub>0.33</sub> (a=3.964(4)Å) + BaF <sub>2</sub> +BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Ba <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	(LaBa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>8.49</sub> ) <sub>0.33</sub> (a=3.949(5) Å) + BaF <sub>2</sub> + BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Ba <sub>0.4</sub> La <sub>0.6</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	(LaBa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>8.49</sub> ) <sub>0.33</sub> (a=3.9380(2) Å) + BaF <sub>2</sub> + BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Ba <sub>0.2</sub> La <sub>0.8</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	(LaBa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>8.49</sub> ) <sub>0.33</sub> (a=3.9298(4) Å) + BaF <sub>2</sub> ;

Sans doute ces synthèses demanderaient des températures de réactions plus élevées pour permettre l'insertion du substituant, mais nous sommes actuellement limités par la température de fusion de l'or des tubes dans lesquels nous réalisons les synthèses ainsi que par la volatilité du fluor.

### II.3.2.2 Substitution du site B de la phase 15R fluorée

Nous avons effectué la substitution du fer dans la phase 15R fluorée par différents métaux de transitions tels que le manganèse, l'indium, le nickel, le cobalt, le gallium et le titane. Seules de faibles substitutions par du manganèse BaMn<sub>0.06</sub>Fe<sub>0.94</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, du nickel BaNi<sub>0.04</sub>Fe<sub>0.96</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, du cobalt BaCo<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> et du gallium BaFe<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> ont permis de conserver la phase 15R, alors que la substitution par le titane conduit à la phase 6H-FHP. Ceci montre une structure-type après fluoration particulièrement bien adapté au fer. Les résultats après l'étude par diffraction X des différentes phases substitués sont présentés dans les tableaux suivants:

**Tableau II.3** – Phases obtenues après la substitution du fer par du manganèse, du nickel, de l'indium, du cobalt et du gallium dans la phase 15R-fluorée. Les phases obtenues pures sont notées en rouge.

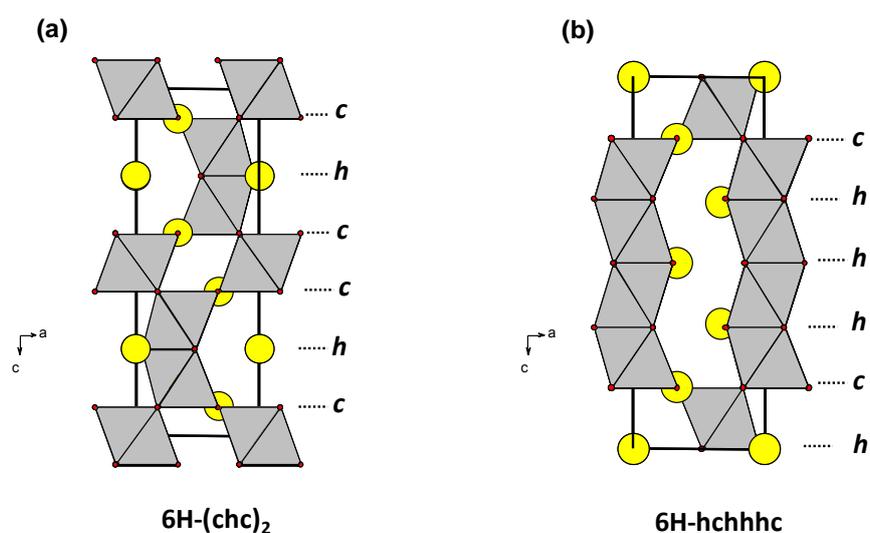
Formulation	Résultats DRX
BaMnF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	2H-BaMnO <sub>3</sub> + BaF <sub>2</sub>
BaMnF <sub>0.15</sub> O <sub>3-δ</sub>	2H-BaMnO <sub>3</sub> + BaF <sub>2</sub>
BaMn <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-FHP → (a=5.746(5) Å; c= 36.133(6) Å) + Ba <sub>10</sub> Fe <sub>10</sub> O <sub>28</sub> (a=5.7914 Å; c=24.322(4) Å)
BaMn <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.8</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-FHP → (a=5.7465 Å; c= 36.133(1) Å) + Ba <sub>10</sub> Fe <sub>10</sub> O <sub>28</sub> (a=5.791(4) Å; c=24.322(4) Å)
BaMn <sub>0.06</sub> Fe <sub>0.94</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-FHP → (a=5.746(5) Å; c= 36.133(9) Å)
BaNi <sub>0.04</sub> Fe <sub>0.96</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-FHP → (a=5.731(2) Å; c= 35.9628 Å)
BaNi <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.9</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-FHP → (a=5.731(2) Å; c= 35.962(8) Å) + Ba <sub>10</sub> Fe <sub>10</sub> O <sub>28</sub> (a=5.767(4) Å; c=24.240(9) Å)
BaIn <sub>0.04</sub> Fe <sub>0.96</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	6H-BaFeO <sub>3-x</sub> (a=5.758(5) Å; c=14.411(2) Å) + petites impuretés In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +InF <sub>3</sub>
BaIn <sub>0.05</sub> Fe <sub>0.95</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	6H-BaFeO <sub>3-x</sub> (a=5.765(7) Å; c=14.435(2) Å) + petites impuretés In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +InF <sub>3</sub> moins intenses
BaCo <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.9</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-FHP → (a=5.744(7) Å; c= 36.091(3) Å)
BaCo <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-FHP → (a=5.7447; c= 36.091(3)) + 10H-BaCo <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-x</sub>
BaFe <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-FHP → (a=5.747(9) Å, c=36.142(6) Å)
BaFe <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> F <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-FHP → (a=5.742(6) Å, c=36.128(3) Å)
BaFe <sub>0.6</sub> Ga <sub>0.4</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15R-FHP → (a=5.749(1) Å, c=36.135(2) Å) + Ba <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (a=16.70(4) Å)
BaFe <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> F <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ba <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (a=16.68(7) Å) + Ba <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> +FeGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

**Tableau II.4** – Phases 6H-FHP obtenues après la substitution du fer par titane dans la phase 15R-fluorée. Les phases obtenues pures sont notées en rouge.

Formulation	Résultats DRX
BaFe <sub>0,9</sub> Ti <sub>0,1</sub> F <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	6H-FHP → (a=5.728(2)Å, c=14.327(8)Å) + BaF <sub>2</sub> + FeTiO <sub>3</sub>
BaFe <sub>0,95</sub> Ti <sub>0,15</sub> F <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	6H-FHP → (a=5.7339(5), c=14.330(9)) + BaF <sub>2</sub> + FeTiO <sub>3</sub>
BaFe <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> F <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	6H-FHP → (a=5.731(5)Å ; c=14.322(1)Å)
BaFe <sub>0,9</sub> Ti <sub>0,1</sub> F <sub>0,15</sub> O <sub>3-δ</sub>	6H-FHP → (a=5.724(8)Å, c=14.319(6)Å)
BaFe <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> F <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaFe <sub>0,67</sub> Ti <sub>0,33</sub> O <sub>2,67</sub> (a=5.729(4) Å, c=14.2203(9) Å) + BaTiO <sub>3</sub> hexagonale
BaFe <sub>0,7</sub> Ti <sub>0,3</sub> F <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaFe <sub>0,67</sub> Ti <sub>0,33</sub> O <sub>2,67</sub> (a=5.731(8) Å, c=14.291(4) Å) + BaTiO <sub>2,83</sub> hexagonale (a=5.733(5)Å, c=13.984(2) Å)
BaFe <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> F <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaFe <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> O <sub>2,67</sub> (a=5.736(5) Å, c=14.178(3) Å) + BaTiO <sub>3</sub> cubique (a=4.0099(3) Å)
BaFe <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,6</sub> F <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaFe <sub>0,364</sub> Ti <sub>0,646</sub> O <sub>2,67</sub> (a=5.736(5) Å, c=14.142(8)Å) + BaTiO <sub>3</sub> cubique (a=4.0099(3) Å)
BaFe <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> F <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaTiO <sub>3</sub> cubique (a=4.006(6) Å) + BaFe <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>2,25</sub> (a=5.734(5) Å, c=14.043(9) Å)
BaTiF <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaTiO <sub>3</sub> quadratique (a=4.0028(1) Å, c=4.036(8)Å) + petites impuretés BaF <sub>2</sub>

### II.3.3 Phases de structure type 6H

Parmi les nouvelles phases fluorées que nous avons préparées (voir tableau II.1), sont présentes des pérovskites de type 6H au fer (séquence (chc)<sub>2</sub>). Les composés adoptant cette structure (voir figure II.7 (a)) sont très nombreux dans la littérature, avec des paramètres de maille qui suivent la relation  $a_c\sqrt{2} \times a_c\sqrt{2} \times 2\sqrt{3}a_c$ . Cette famille dérive de la pérovskite cubique ABO<sub>3</sub> simple en intercalant une couche *h*, toute les deux couches *c* ce qui conduit à la formation de dimère B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Ces dimères sont connectés entre eux par la mise en commun de sommets via l'intermédiaire d'un octaèdre BO<sub>6</sub>. Une liste des composés qui adoptent la structure type 6H est présenté dans le tableau II.5

**Figure II.7** – Pérovskites hexagonales 6H: (a) séquence (chc)<sub>2</sub> et (b) séquence (hchhhc).

**Tableau II.5** – Exemples de pérovskite de type 6H de séquence (chc)<sub>2</sub>

Composés	Paramètres de maille a, c (Å)	Groupe d'espace	Références
BaCrO <sub>3</sub>	a=5.629(2) ; c= 13.698(6)	P6 <sub>3</sub> /mmc	[Chamberland 1983]
Ba <sub>3</sub> TiRu <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	a=5.715(4) ; c= 14.030(2)	P6 <sub>3</sub> /mmc	[Verdoes 1985]
Ba <sub>2</sub> CoRuO <sub>6</sub>	a=5.726(3) ; c= 14.059(7)	P6 <sub>3</sub> /mmc	[Kim 1995]
Ba <sub>3</sub> Ir <sub>2</sub> NiO <sub>9</sub>	a=5.762(5) ; c= 14.295(7)	P6 <sub>3</sub> /mmc	[Treiber 1982]
Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> WO <sub>9</sub>	a=5.770(2) ; c= 14.140(8)	P6 <sub>3</sub> /mmc	[Seveque 1969]
Ba <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> WO <sub>9</sub>	a=5.728(3) ; c= 14.05(4)	P6 <sub>3</sub> /mmc	[Harari 1974]

### II.3.4 Phases de structure 6H non stœchiométriques

Au niveau des composés à base de baryum, il existe une vaste littérature sur la cristallographie de pérovskites 6H avec le baryum en site A, dans des systèmes stœchiométriques ou déficitaires en oxygène. Ce dernier, contrairement au strontium, adopte préférentiellement l'empilement hexagonal du fait de sa taille. Il est combiné avec divers métaux de transition en site B comme par exemple le chrome, le manganèse, le fer ou le cobalt [Patterson 1963, Blasse 1965, Donohue 1966, Negas 1971]. Une série de composés existe dans le système à base de titane [Verdoes 1985, Grey 1998] et Grey et al. ont rapporté une série de matériaux Ba(Ti, Fe)O<sub>3-δ</sub> où Ti(IV) est progressivement remplacé par Fe(III) et/ou Fe(IV) avec la présence de lacunes d'oxygène exclusivement au sein des couches hexagonales *h*-BaO<sub>3</sub>.

Le composé stœchiométrique 6H-BaTiO<sub>3</sub> (groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc) présente des transitions structurales à 220 et 78 K [Akishigue 1989] et Zandbergen et Ijdo ont montré que le tilt octaédrique autour des trois axes dans la structure conduit à une structure 6H-BaTiO<sub>3</sub> désordonnée de symétrie inférieure (groupe d'espace P6<sub>3</sub>/m) [Zandbergen 1984].

Au niveau des composés à base de fer, BaFeO<sub>2.79</sub>, cristallise également dans la structure 6H avec une séquence d'empilement des couches (chc)<sub>2</sub>. Les paramètres de maille sont a=5.677Å, c=13.976Å et le groupe d'espace est P6<sub>3</sub>/mmc [Jacobson 1976].

Des substitutions du fer par du manganèse ont été réalisées comme pour BaMn<sub>0.767</sub>Fe<sub>0.233</sub>O<sub>2.87</sub> et BaMnO<sub>2.87</sub> qui adoptent une structure type 6H également déficiente en oxygène mais avec une séquence d'empilement différente (hhhchc) [Caignaert 1988] et [Negas 1970] (cf. figure II.7 (b)). Les paramètres de maille respectifs sont a=5.687Å, c=14.167Å et a=5.683Å, c=14.096Å. Les affinements structuraux ont été effectués dans le groupe d'espace P $\bar{6}m2$ . Ici aussi les lacunes en oxygène sont localisées au niveau de la couche *h* séparant les deux couches *c*.

De façon générale, il est à noter que dans les phases lacunaires en oxygène qui adoptent la structure 6H, il a été montré que ces lacunes sont désordonnées et localisées préférentiellement au niveau des couches [AO<sub>3</sub>] de type hexagonal.

En ce qui concerne notre travail, nous avons obtenu des polytypes 6H-(chc)<sub>2</sub> dans le système Ba-Fe-O/F par nos méthodes des synthèses (950°C en tube d'or) en mettant une petite quantité du fluor dans le composé BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> 0.05 ≤ x ≤ 0.1 ou en substituant jusqu'à 20% du Ba par Sr dans le site A conduisant à la formule 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, 0.15 ≤ x ≤ 0.25 . (cf. tableau II.1). Pour rappel, selon la méthode décrite dans la littérature [**Mori 2003**] la phase non-fluorée 6H-BaFeO<sub>-2.85</sub> (a~5.67Å; c~13.90Å) est préparée à 900°C sous atmosphère d'oxygène.

Comme déjà observé pour la phase 15-R FHP, les paramètres de maille de 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> augmentent aussi avec le taux d'incorporation du fluor (cf. figure II.6 (b)). Cependant il est clair que l'évolution des paramètres de réseau en fonction du taux du fluor est plus forte dans le cas du composé 15R-FHP que pour le 6H-FHP. Ce résultat sera relié à la proportion plus grande de couches hexagonales (= 2/5 sur le nombre total des couches) pour 15R-FHP (*cchch*)<sub>3</sub> par rapport une proportion plus faible (= 2/6 sur le nombre total des couches) pour 6H-FHP (*chcchc*). Comme dans le cas des phases 15R fluorées, l'étude structurale et en particuliers du sous-réseau anionique sera réalisée en parallèle des caractérisations physico-chimiques de ces phases.

#### II.4 Bilan des synthèses

La fluoration dans le système pérovskite hexagonal Ba/SrFeO<sub>3-δ</sub> a conduit aux polytypes 15R de formule BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 < x < 0.35) (structure présentée figure II.4 (a)) et 6H de formule Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 < x < 0.25) et BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.05 < x < 0.1) (structure présentée figure II.7 (a)) [**Sturza 2010**]. Pour le composé plus riche en strontium, Ba<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>FeF<sub>0.1</sub>O<sub>-2.5</sub> nous avons mis en évidence une phase de symétrie pseudo-cubique présentant une grande quantité de lacunes d'oxygène [**Sturza 2011-b**]. Il est à noter que dans le système Ba/SrFeO<sub>3-δ</sub> les seuls polytypes hexagonaux connus étaient les phases 6H et 12H, synthétisées dans des conditions strictes de contrôle de pression partielle d'oxygène, du fait de la présence d'un taux élevé de Fe<sup>4+</sup> (>30%). Lorsque le taux de Fe<sup>4+</sup> devient inférieur à 30%, ce sont alors préférentiellement les pérovskites cubiques qui sont stabilisées [**Grenier 1989**].

En ce qui concerne les polytypes 15R répertoriés dans la littérature, il s'agit de phases où le fer est substitué partiellement par un métal tétravalent: Ba(Fe<sup>3+</sup><sub>0.7</sub>Ir<sup>4+</sup><sub>0.3</sub>)O<sub>3-δ</sub> [Jordan 2003], Sr(Mn<sup>4+</sup><sub>0.9</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.1</sub>)O<sub>3-δ</sub> [Cussen 1998] qui conduit à une valence mixte +3/+4 sans intervention de Fe<sup>4+</sup>. Dans notre cas, la substitution partielle de l'oxygène par le fluor dans les couches BaO<sub>3</sub>, conduit à la formation des couches [BaO<sub>3-δ</sub>F<sub>1-x</sub>] tout en réduisant le degré d'oxydation moyen du fer dans ces composés (dosage  $\simeq +3$ ). Ceci permet de conserver la phase hexagonale et ce, dans des conditions de synthèse beaucoup moins strictes que celles des oxydes correspondants. Après ce survol des tenants et aboutissants de ce travail, nous allons exposer dans les chapitres suivant les spécificités de chacune des phases présentées. Comme nous allons le voir les propriétés aussi bien magnétiques qu'électriques sont largement modifiées par l'incorporation du fluor.

Chapitre III

Taux élevé de lacunes  
anioniques dans la  
phase pseudo-cubique  
 $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}(\text{O},\text{F})_{2.5}$



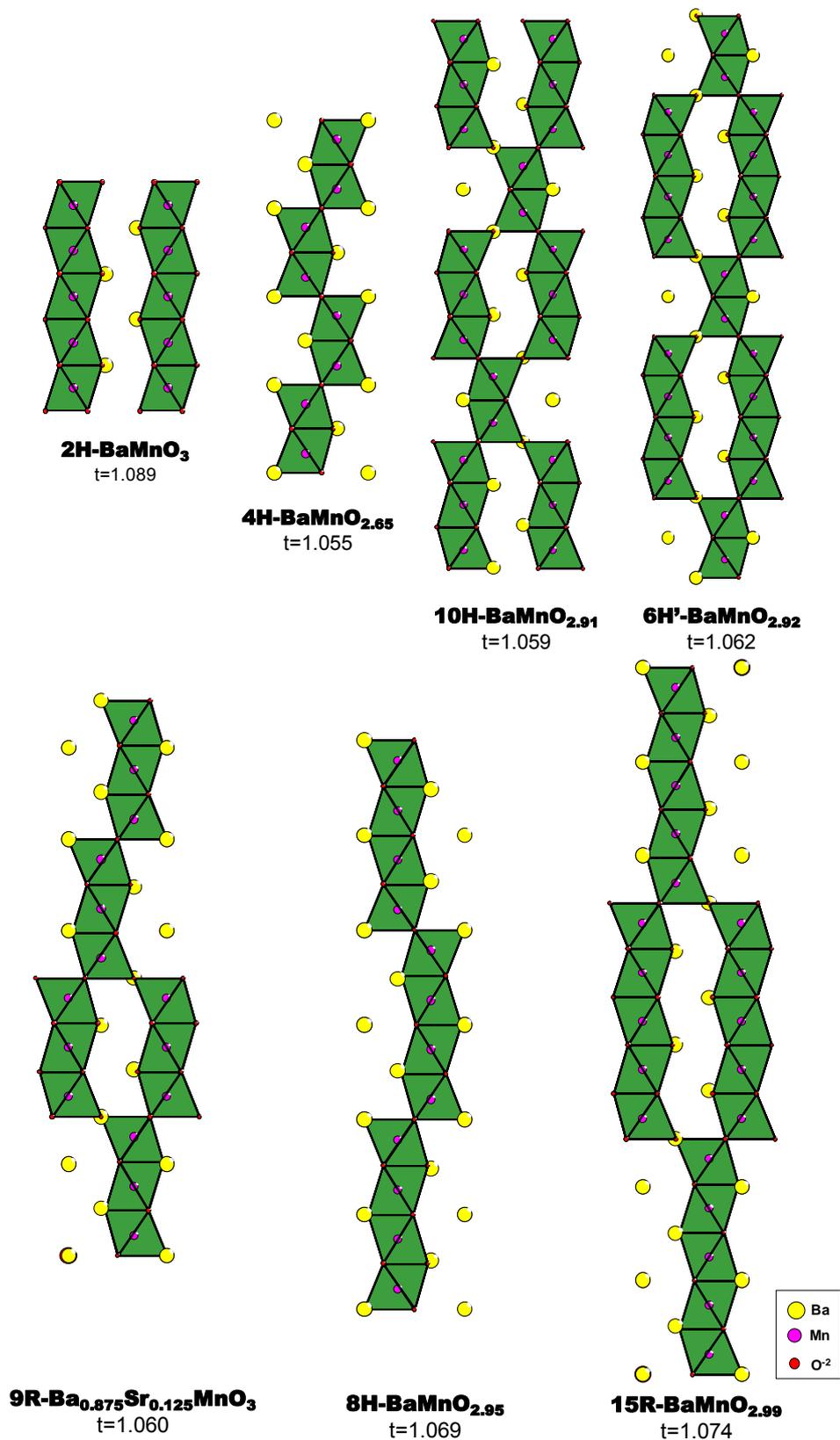
## Chapitre III. Taux élevé de lacunes anioniques dans la phase pseudo-cubique $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}(\text{O},\text{F})_{2.5}$

### III.1 Pérovskites et lacunes oxygénées

#### III.1.1 Généralités dans les systèmes $\text{Ba}-(\text{Mn}/\text{Co})-(\text{O},\text{F})$

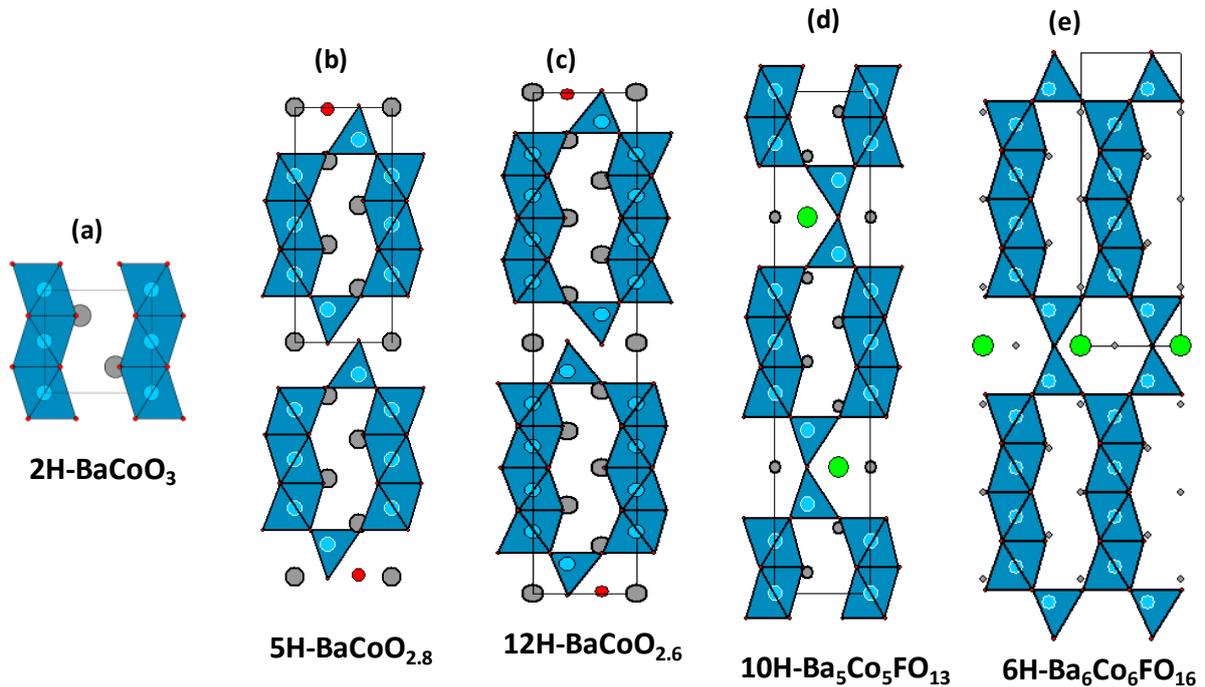
Les propriétés magnétiques et de transport dans les oxydes solides, sont très majoritairement liées à la concentration en lacunes d'oxygène dans ces composés. L'étude des diagrammes de phases associés à la variabilité des taux de lacunes et les structures qui en découlent, sont à la base de la plupart des études récentes dans l'état solide. Dans la grande série des composés de type pérovskite, les termes  $\text{BaMO}_{3-\delta}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) présentent les plus grandes diversités de structures par rapport à la non-stœchiométrie en l'oxygène. Les lacunes anioniques sont susceptibles de provoquer un ordre éventuel dans les couches déficitaires [ $\text{BaO}_{3-x}$ ] et de modifier les empilements entre les couches de type hexagonal ( $h$ ) et cubique ( $c$ ). En conséquence, un grand nombre de polytypes différents peuvent être stabilisés par la modification des conditions redox de synthèse de ces matériaux.

Par exemple, dans le cas du manganèse, à partir de la forme monodimensionnelle 2H, au moins sept formes  $\text{BaMnO}_{3-\delta}$  peuvent être stabilisées avec différents ratios  $h/c$  et différentes séquences d'empilement: 15R, 8H, 9R, 6H', 10H, 4H [Cussen 2000]. Ces sept polytypes sont représentés sur la figure III.1. La présence préférentielle des lacunes dans les couches  $h$  (face  $\text{O}_3$  commune à 2 octaèdres) a été clairement établie dans cette série de manganites, ce qui conduit à la présence de différentes entités  $\text{Mn}_2\text{O}_{9-x}$  [Adkin 2007] et [Adkin 2006]. Les calculs du facteur de tolérance de Goldschmidt  $t$ , révèlent que la fraction de couches cubiques dans les empilements augmente quand  $t$  diminue. (cf. figure III.1). L'augmentation de la quantité de lacunes par réduction topotactique du composé 4H qui conduit à une stœchiométrie  $\text{BaMnO}_{2+x}$ , induit un ordre des lacunes dans les couches  $h$ . Après réduction, la structure finale présente un réseau tridimensionnel de dimères de tétraèdres joints par un sommet ou par une arête [Hadermann 2009].



*Figure III.1. – Différentes séquences d'empilements et facteurs de tolérance correspondants dans le système  $\text{BaMnO}_{3-\delta}$ . Résultats de l'étude de diffraction de neutrons sur poudres [Adkin 2007].*

Dans le cas du cobalt, à partir de la forme  $2\text{H-BaCoO}_3$  (figure III.2 (a)) non-déficitaire en oxygène, les nouveaux polytypes de type 5H ou 12H découlent de l'introduction de lacunes oxygénées. Ici l'empilement compact implique des couches  $c$  et  $h$  [ $\text{BaO}_3$ ], les lacunes se concentrant dans des couches déficitaires cubiques notées  $c'$ - $[\text{BaO}_2]$  suivant des séquences  $(chhcc')$  (5H) et  $(chhhcc')$  (12 H). Les structures des deux polytypes,  $5\text{H-BaCoO}_{3.8}$  [Parras 1995, Boulahya 2005] et  $12\text{H BaCoO}_{3.8}$  [Jacobson 1980, Hector 2001] sont représentées sur la Figure III.2 (b) et (c). Lorsque dans ces couches  $c'$ - $[\text{BaO}_2]$ , un atome d'oxygène est remplacé par un anion monovalent, ( $X=\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ), on forme des couches  $h'$  [ $\text{BaOX}$ ] (couche hexagonale entourée de 2 couches  $\text{BaO}_3$  identiques). Ceci conduit alors à la formation de dimères de tétraèdres  $\text{Co}_2\text{O}_7$  liés par leurs sommets de part et d'autre de la couche  $h'$ . Par exemple, quand  $X=\text{F}$ ,  $\text{Cl}^-$  des oxyhalogénures  $10\text{H-Ba}_5\text{Co}_5\text{XO}_{13}$  et  $6\text{H-Ba}_6\text{Co}_6\text{XO}_{16}$  [Kauffmann 2006, Ehora 2007] sont formés (cf. figure III.2 (c) et (d)). Les séquences d'empilement sont respectivement:  $(chhhch')$  et  $(chhch')$  avec  $c/h$  et  $h'$  correspondant aux couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaOX}]$ .



**Figure III.2.** – Structures de  $2\text{H-BaCoO}_3$  (a),  $5\text{H-BaCoO}_{2.8}$  (b),  $12\text{H-BaCoO}_{2.6}$  (c),  $10\text{H-Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$  (d) et  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ .

L'augmentation du nombre de lacunes  $\delta$  jusqu'à environ 0,8 (près de 1/3 de lacunes sur les sites oxygénés) conduit à  $\text{BaCoO}_{\sim 2,3}$ , une pérovskite cubique (3C) désordonnée [Strauss 1951], ce qui conforte le schéma général de l'augmentation de couches cubiques avec l'augmentation de la non stœchiométrie. Une grande concentration en lacunes d'oxygène ( $\delta=0,7$ ) est trouvée dans la phase  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) par Itoh et al. [Itoh 2009] lors de leur étude Rietveld et l'analyse par la méthode de l'entropie maximale (MEM) sur des données de neutrons sur poudre. Cette forte déficience en oxygène explique les meilleures propriétés électrochimiques de BSCF par rapport à d'autres pérovskites utilisées comme matériaux de cathode en SOFC [Shao 2004], [McIntosh 2006].

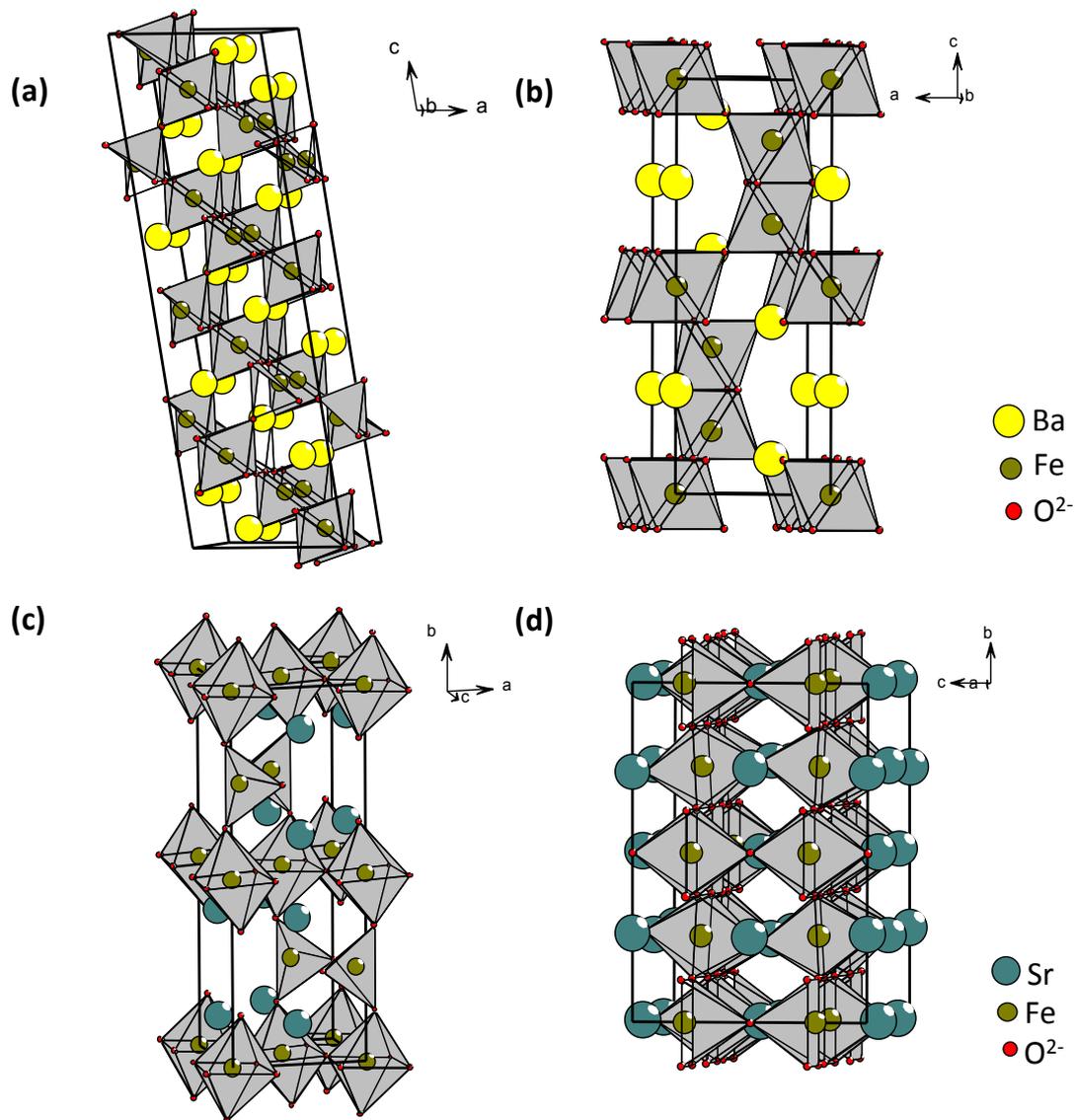
### III.1.2 Cas particulier du fer

Dans le cas de fer qui nous concerne, considérant le passage progressif de la pérovskite hexagonale 6H- $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  [Grenier 1989] au composé ordonné  $\text{BaFeO}_{2,5}$  [Parras 1990, Parras 1993], les lacunes d'oxygène montrent une grande tendance à s'ordonner. La structure pérovskite de type 6H illustrée en figure III.3 (b) n'existe que pour de faibles valeurs de  $\delta$ . Elle est construite sur une séquence d'empilement  $(chc)_2$  de couches compactes  $[\text{BaO}_3]$  cubiques  $c$  et hexagonales  $h$  où les ions  $\text{Fe}^{4+}$  sont situés dans les paires d'octaèdres partageant une face. Le composé réduit  $\text{BaFeO}_{2,5}$  présente une structure monoclinique dérivée de la structure cubique par mise en ordre des lacunes. Cet ordre provoque une multiplication par 28 de la maille de base (cf. figure III.3 (a)), cependant cette dernière structure n'est pas encore complètement élucidée.

Des phases cubiques déficitaires ont été signalées pour  $0,44 < \delta < 0,5$  mais leur stabilisation implique des synthèses méticuleuses, en utilisant des précurseurs très "réactifs", un contrôle sévère du système de chauffage/refroidissement et des cycles de synthèse sous différentes atmosphères [Gonzalez-Calbet 1990].

Dans le système  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , pour de faibles valeurs de  $\delta$ , on trouve la structure pérovskite cubique idéale qui présente une conductivité métallique [Gallagher 1964, Mizusaki 1992]. En fait, au cours de la réduction, les lacunes s'ordonnent formant une série formulée  $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ , avec  $n$  prenant des valeurs discrètes ( $n = 2, 4, 8$  et  $\infty$ ) qui conduisent à des structures dérivées de la brownmillerite. Les cas  $n=2$  (brownmillerite) et  $n= 8$  (distorsion tétragonale) sont présentés dans la Figure III.3 (c) et (d). Dans le cas de la brownmillerite, il est bien connu que la mise en ordre anionique conduit à une alternance de blocs d'octaèdres et

de tétraèdres et l'ensemble du fer y est présent au degré III [Hodges 2000]. Les phases intermédiaires sont stables dans une gamme de composition limitée, influencée par l'ordre des lacunes [Takeda 1986, Hodges 2000, Deganello 2006]. Par rapport à la possibilité de combiner la structure cubique et une forte concentration en lacunes, seul l'équilibre à haute température sous air conduit à des phases pseudo-cubiques  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , très déficitaires en oxygène, ( $\delta = 0,44$  à 1273 K) [Schmidt 2001] non-stabilisées à température ambiante.



**Figure III.3** – Structures de  $\text{BaFeO}_{2,5}$  (SG  $P2_1/c$ ) selon [Parras 1990] avec les ions situés sur des sites issus de symétrie cubique (a);  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  (SG  $P6_3/mmc$ ) avec des octaèdres  $\text{FeO}_6$  partagés par des faces (b);  $\text{SrFeO}_{2,5}$  (SG  $Ibm2$ ) avec une alternance de couches où le fer est en coordination tétraédrique et octaédrique le long d'axe b (c);  $\text{SrFeO}_{2,875}$  (SG  $I4/mmm$ ) [Deganello 2006], où le fer est en coordination octaédrique, pyramidale et quadratique (d).

Le système mixte  $Ba_{1-y}Sr_yFeO_{3-\delta}$  a été étudié par Zanne et Gleitzer [Zanne 1973], qui ont montré que la valeur de  $y$  est responsable de la structure adoptée et joue également un rôle important sur les propriétés électriques et magnétiques des composés [Hombo 1990, Zhou 2005, Iga 1992]. Des études plus récentes montrent que la substitution du baryum par le strontium de rayon plus faible (à partir de  $y=0.4$ ), mène à une structure cubique après traitement thermique sous air ou sous atmosphère d'oxygène. Des échantillons de même composition, traités sous  $N_2$ , adoptent soit une structure monoclinique, soit une structure type brownmillerite avec Fe (III) présent uniquement dans des couches ordonnées [Clemens 2010]. La fluoration de ces échantillons par un recuit à basse température ( $400^\circ C$ ) en utilisant le fluorure de polyvinylidène PVDF ( $(-CH_2-CF_2-)_n$ ) conduit à la formation de la phase cubique  $AFeO_2F$  ( $A = Sr/Ba$ ) avec uniquement du fer III et une très faible quantité de lacunes [Heap 2007, Berry 2011].

En conclusion, dans le système complexe  $Ba/SrFeO_{3-\delta}$ , la combinaison d'une symétrie cubique (ou pseudo-cubique) avec une grande quantité de lacunes ( $\delta=0,5$ ), réparties de façon homogène dans la structure, est difficilement accessible et n'a pas été caractérisée à ce jour. Cette solubilité des lacunes dans des phases de haute symétrie (isotropie du transport ionique) est actuellement très recherchée pour la compréhension et l'amélioration des propriétés électrochimiques des matériaux, et notamment au niveau de la conduction ionique par ions  $O^{2-}$ . Dans ce chapitre, nous allons montrer que l'introduction d'une petite quantité de fluor dans ces oxydes, par synthèse solide-solide simple, permet d'accéder à de tels composés au sein desquels la coordination moyenne des atomes de fer est octaédrique. Cependant, localement, cette coordination n'est pas conservée en raison de la valeur élevée de  $\delta$ .

### III.2 Rappel du diagramme de phases dans le système $Ba_{1-y}/Sr_y - Fe - O_{3-\delta} / F_x$

Nous avons déjà précisé dans le chapitre II.1 les conditions expérimentales qui conduisent aux phases répertoriées dans le Tableau III.1. Ce chapitre est particulièrement dédié à l'étude des phases tétragonale et cubique repérées en rouge dans ce tableau. L'ensemble des procédures expérimentales spécifiquement propres à l'étude de ces phases sont présentées en fin de chapitre dans la fiche-expérimentale correspondante.

Les compositions des phases dans le système de  $Ba_{1-y}Sr_yFe_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) sont répertoriées par rapport à leurs structures cristallines observées dans le tableau III.1. Ces résultats concernent principalement les échantillons préparés en tubes pincés à  $950^\circ C$  après

trempe à température ambiante (notés "as-prep."), alors que certains échantillons non fluorés correspondent aux résultats de la référence [Clemens 2010] obtenus par préparation à l'air.

**Tableau III.1:** Phases identifiées dans l'étude du système  $Ba_{1-y}Sr_y-Fe-O_{3-\delta}/F_x$  synthétisées en tube d'or pincé à 950 °C. Les composés qui correspondent à  $x=0$ ,  $y=0.4-0.7$ , 1 sont préparés sous air, référence [Clemens 2010] pour les phases en bleu.

**Légende:** MC = monoclinique, C = cubique, T1 = quadratique ( $P4/mmm$ ,  $a=3.926(4)$  Å,  $c=7.964(3)$  Å), T2 = quadratique ( $I4/mmm$ ,  $a=10.934(6)$  Å,  $c=7.702(5)$  Å), BR = brownmillerite, BF =  $BaFe_2O_4$ , SBF =  $SrBaFe_4O_8$ .

y x							0.8				1
	0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	Tub d'or pincé		Sous air		
							Trempe	Refroid. lent	Trempe	Refroid. lent	
0	MC + C	6H + C + BF	C	C	C	C	BR + BF + SBF	C	BR + SBF	C	T2
0.05	6H	6H + C									
0.1	6H	6H + C					T1	C + SrF <sub>2</sub>	C + SrF <sub>2</sub>	C + SrF <sub>2</sub>	
0.15	15R	6H					T1 + SrF <sub>2</sub> + SBF				
0.2	15R	6H	6H + T1	6H + T1 + SBF	6H + T1	T1 + SBF	T1 + SrF <sub>2</sub> + SBF	C + SrF <sub>2</sub> + SBF			BR + SrF <sub>2</sub>
0.25	15R	6H									
0.3	15R	6H + 15R					T1 + SrF <sub>2</sub> + SBF	C + SrF <sub>2</sub> + SBF			
0.35	15R	6H + 15R									
0.4	15R + BaF <sub>2</sub> + BF	6H + 15R + BF						C + SrF <sub>2</sub> + SBF			

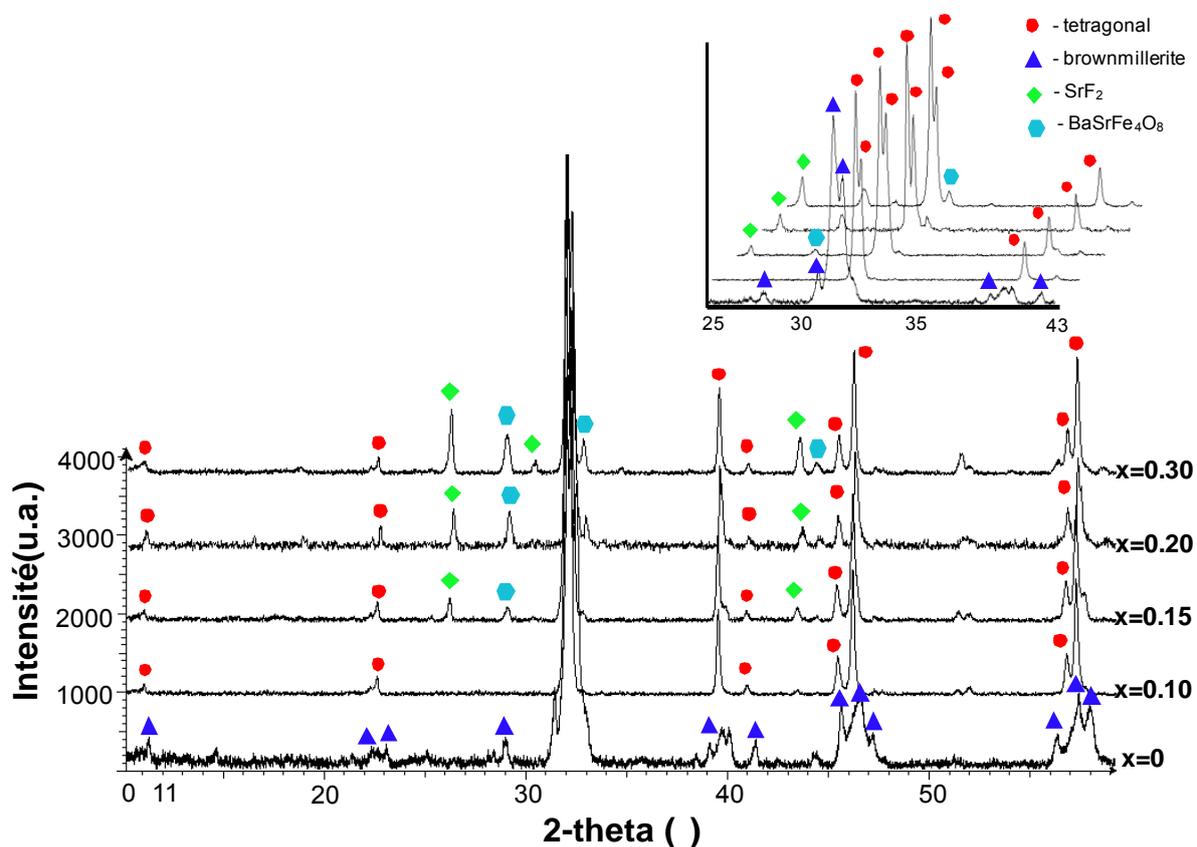
Dans la zone du diagramme riche en baryum ( $0 \leq y \leq 0,2$ ), les pérovskites hexagonales fluorés (FHP) obtenues adoptent soit la structure type 15R (séquence d'empilement [cchch]<sub>3</sub>) soit la structure 6H (séquence d'empilement [chc]<sub>2</sub>) [Sturza 2010, Sturza 2011-a]. Le ratio  $x$  de fluor incorporé délimite des domaines de solution solide avec  $0,15 < x < 0,35$  pour les composés 15R et  $0,15 < x < 0,25$  pour les composés 6H. Ces phases seront développées dans les chapitres IV et V. Il est clair que ces structures hexagonales sont associées aux contraintes liées à la présence du baryum et à la grosse taille. Ce qui se traduit par des valeurs élevées du facteur de tolérance  $t$  ( $= (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$ ), proche de 1,05 (calculé pour  $A = Ba^{2+}$  et  $B = Fe^{3+}$ ).

En fait, seule la composition  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,1}O_{3-\delta}$  a révélé l'existence d'une phase pure quadratique (pseudo-cubique) en utilisant notre protocole de synthèse à haute température. Des variations fines de  $x$  et  $y$  dans  $Ba_{1-y}Sr_yFeF_xO_{3-\delta}$ , donnent systématiquement un mélange

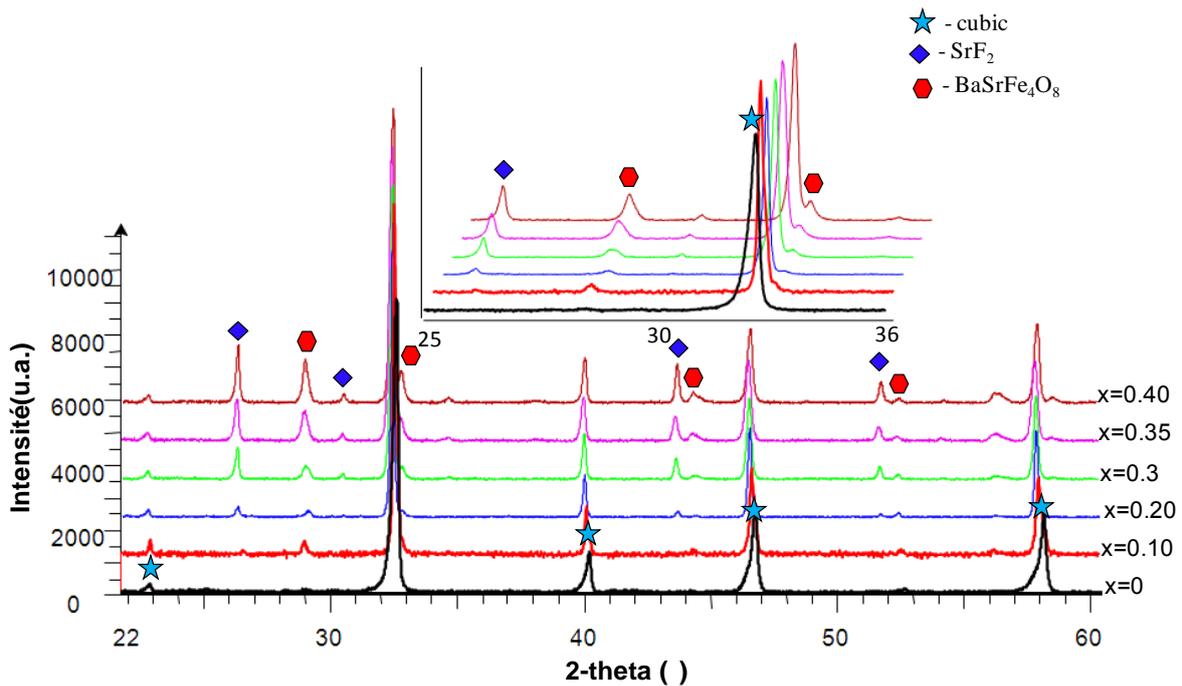
de phases, incluant parfois  $SrF_2$ . Ceci montre clairement les limites de la dilution du fluor dans cette phase pseudo-cubique. L'identification par DRX de la phase pure pour  $x=0,1$  est présentée sur la figure III.4. Le diffractogramme de RX de la phase cubique pure correspondant à  $x=0$  est présenté figure III.5. On remarque que la quantité d'impuretés augmente avec le taux du fluor.

A partir du tableau III.1 nous pouvons établir clairement que ce composé inédit  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe(O,F)_{2,5}$  est stabilisé par l'incorporation de  $F^-$  via une trempe, étant donné que:

- les échantillons non fluorés conduisent aussi bien à un mélange de phases  $BaFe_2O_4$ /brownmillerite/ $SrBaFe_4O_8$ , ou à la forme cubique  $SrFeO_{3-\delta}$  selon la méthode de synthèse.
- seuls les échantillons fluorés trempés mettent en évidence la phase quadratique.



**Figure III.4** – Diagrammes RX des composés  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_xO_{3-\delta}$  avec  $0 \leq x \leq 0.3$  synthétisés en tube d'or à  $950^\circ C$  et trempés à température ambiante.



**Figure III.5** – Diagrammes RX des composés  $Ba_{0.2}Sr_{0.8}FeF_xO_{3-\delta}$  avec  $0 \leq x \leq 0.4$  synthétisés en tube d'or à  $950^\circ\text{C}$  et refroidis lentement à température ambiante.

### III.3 Analyses structurales

#### III.3.1 Phase cubique non fluorée $Ba_{0.2}Sr_{0.8}FeO_{\sim 2.7}$

Le titrage redox de la phase cubique, indique une valence du fer de +3,37 liée à une déficience en oxygène  $\delta=0.32$ . Le diffractogramme RX et le cliché de diffraction électronique (cf. figure III.6 (a)) montre une maille primitive cubique (groupe d'espace Pm-3m) avec le paramètre de maille  $a=3,8862(1)$  Å. Après l'affinement Rietveld, les polyèdres oxygénés autour du fer ont une longueur de liaison Fe-O =  $1,9432(5)$  Å. La somme des liaisons de valence (BVS) calculée à partir des données de Brese et O'Keeffe [Brese 1991] correspond à 3,36 pour l'octaèdre  $Fe^{3+}O_6$ . On peut suggérer une répartition en charge de l'ordre de 66% d'octaèdres  $Fe^{3+}O_6$  et 33%  $Fe^{4+}O_5$ .

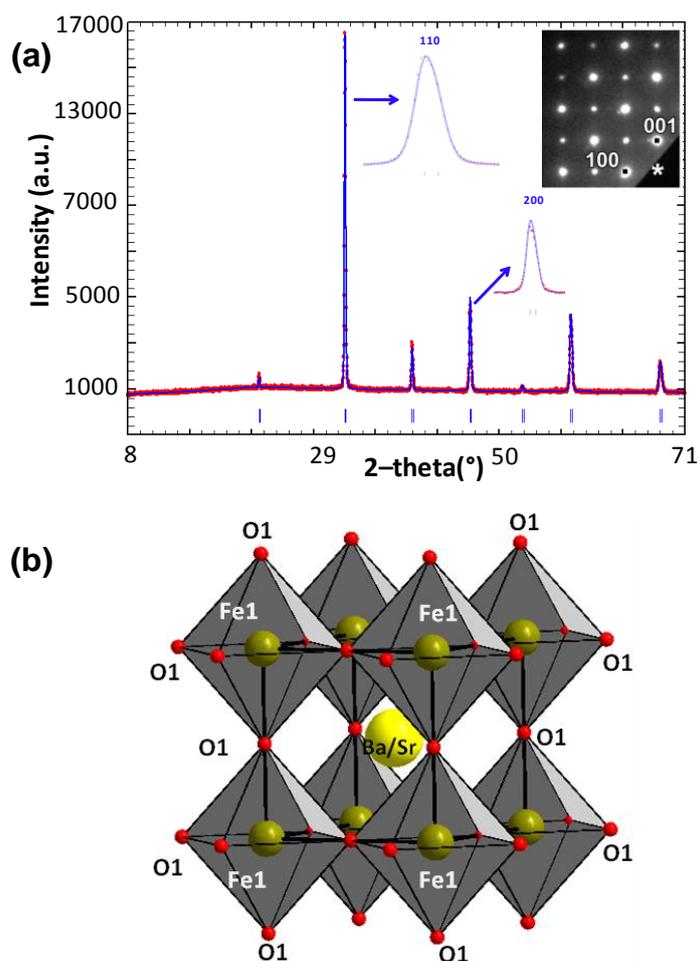
La structure de la phase cubique est présentée en figure III.6 (b). Les paramètres structuraux et les distances sont présentés respectivement dans les tableaux III.2 (a), (b). Les paramètres de maille de la phase cubique correspondent à l'échantillon  $y=0.8$ , préparé sous air d'après le protocole établi par Clemens [Clemens 2010], ce qui indique que nous avons un fort échange d'oxygène entre l'extérieur et l'intérieur du tube pincé au cours de l'étape de refroidissement lent.

**Tableau III.2:** (a) Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope pour  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,36}O_{\sim 2,7}$  ( $a=3,8862(1)$  Å, groupe d'espace Pm-3m) issus de l'affinement des données de diffraction de rayons X sur poudre. (Bragg R-factor= 4.29%; Rf-factor= 4.10%,  $R_p=3.08\%$ ,  $R_{wp}=3.96\%$ ,  $R_{exp}=3.23\%$ ,  $\chi^2=1.51$ )

Atome	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso. (Å <sup>2</sup> )
Sr1	1b/0.8	1/2	1/2	1/2	0.0251(5)
Ba1	1b/0.2	1/2	1/2	1/2	0.0251(5)
Fe1	1a/1	0	0	0	0.0284(8)
O3	3d/0.893(2)	0	0	1/2	0.045(3)

(b) Distances interatomiques (Å) de  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,36}O_{\sim 2,7}$  issues des données DRX.

Atomes	d(Å)
Fe1 – O1 ( x 5-6)	1.9432(5)

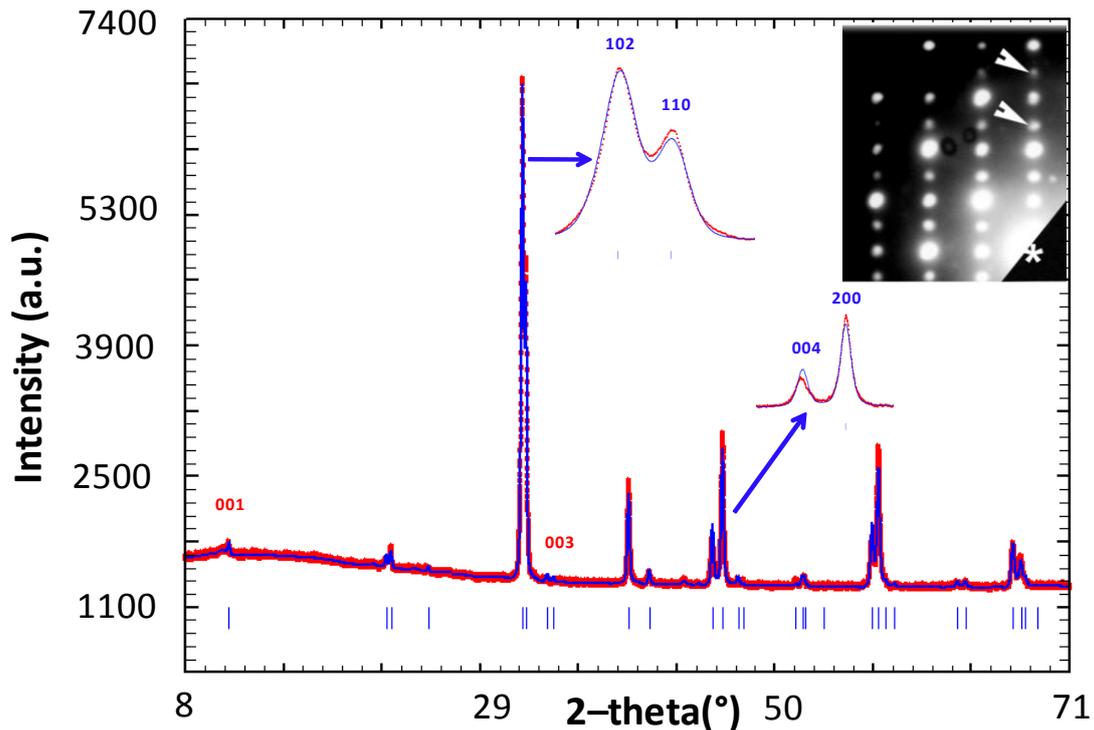


**Figure III.6** – (a) Diagrammes RX et images de diffraction électronique de la phase cubique  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3-\delta}$  avec une maille  $3,8x3,8x3,8$  Å ; (b) Structure de  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3-\delta}$ .

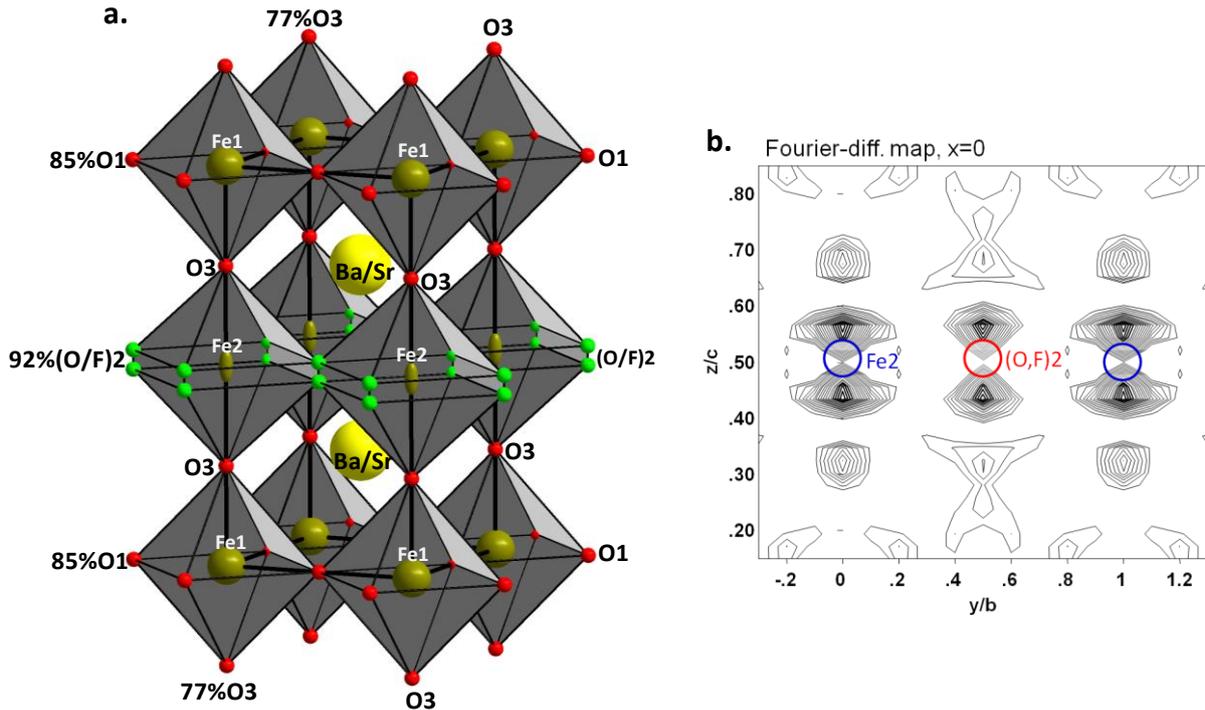
### III.3.2 Phase quadratique fluorée $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,06}O_{\sim 2,5}$

La figure III.7 montre le diagramme de DRX et le cliché de diffraction électronique de l'oxyfluorure  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,06}O_{\sim 2,5}$ . Les raies s'indexent dans une maille pseudo-cubique quadratique (groupe d'espace P4/mmm) avec les paramètres de maille  $a=3,9268(4)$  Å et  $c=7,9648(3)$  Å. Les réflexions faibles  $00l$  ( $l$  impair) qui apparaissent montrent le doublement du paramètre  $c$ , alors que le dédoublement de certaines raies témoigne de la distorsion tétragonale ( $c > 2xa$ ). Ce doublement du paramètre  $c$  peut être observé sur le cliché de diffraction électronique.

L'étude de diffraction de neutrons sur poudre à température ambiante a été réalisée pour une caractérisation plus précise du réseau anionique, même si les longueurs de Fermi comparables de l'oxygène du fluor ne permettent pas de différencier ces deux éléments. Les données de neutrons montrent également une forte contribution magnétique qui correspond à un ordre antiferromagnétique présent à température ambiante.



**Figure III.7** – Diagrammes RX et images de diffraction électronique de la phase quadratique  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,1}O_{3-\delta}$  avec une maille  $3,8 \times 3,8 \times 7,9$  Å ;



**Figure III.8** – Structure de  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,02}F_{0,06}O_{\sim 2,5}$  (a) et carte de Fourier-différence de la couche  $(0,y,z)$  montrant l'éclatement des positions Fe2 et (O,F)2 dans  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe(O,F)_{\sim 2,5}$  (b).

La structure cristalline a été affinée dans le groupe d'espace  $P4/mmm$ . Les positions atomiques et les distances interatomiques sélectionnées sont répertoriées respectivement dans les tableaux III.3 (a), (b). Comme observé sur la carte de Fourier-différence présentée sur la figure III.8 (b), les atomes (O,F)2 et Fe2 de la couche centrale montrent un "split" selon  $c$  et sont donc relâchés dans des positions périphériques (4i). Cet éclatement conduit à une amélioration sensible de la convergence de l'affinement et aux facteurs de confiance finaux Bragg  $R$ -factor=3.41%;  $R_f$ -factor= 3.62%;  $R$ -mag=3.92% (cf. figure III.9).

Les taux d'occupation pour les trois sites anioniques indépendants, O1 (site 2f), (O,F)2 (site 4i) et O3 (site 2g) ont été affinés pour obtenir au final  $Occ(O1) = 85\%$ ;  $Occ(O2) = 46\%$  (92% par rapport à la position idéale) et  $Occ(O3) = 77\%$ .

Nous suggérons la ségrégation du fluor dans le plan équatorial ( $FeO_{1,72}F_{0,12}$ ), par analogie avec les résultats de Alekseeva *et al.* [Alekseeva 2004] qui justifie la distorsion tétragonale dans la structure de l'oxyfluorure  $Sr_2MnGa(O,F)_6$ , par le fluor qui occupe le plan central ( $GaO_{1,5}F_{0,5}$ ) cf. la figure II.3.

**Tableau III.3:** (a) Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope pour  $Ba_{0.2}Sr_{0.8}Fe^{+3.02}F_{0.06}O_{2.5}$  "as-prep." ( $a=3,9268(4)$  Å et  $c=7,9648(3)$  Å, groupe d'espace P4/mmm) issus de l'affinement des données de diffraction neutronique (Bragg  $R$ -factor=3.41%,  $R_f$ -factor= 3.62%;  $R$ -mag=3.92%,  $R_p=2.76%$ ,  $R_{wp}=3.71%$ ,  $R_{exp}=1.22%$ ,  $\chi^2=9.19$ ).

$Sr_{0.8}Ba_{0.2}Fe^{+3.02}F_{0.06}O_{2.48}$					
Atome	Wyck. /Occ.	x	y	z	U iso./eq. (Å <sup>2</sup> )
Sr1	2h/0.8	1/2	1/2	0.2680(3)	0.0153(3)
Ba1	2h/0.2	1/2	1/2	0.2680(3)	0.0153(3)
Fe1	1a/1	0	0	0	0.0348(6)
Fe2	2g/0.5	0	0	0.4776(4)	0.0080(5)
O1	2f/0.85(5)	1/2	0	0	0.0602(1)
(O,F)2*	4i/0.46(3)	1/2	0	0.4755(4)	0.0097(7)
O3	2g/0.77(2)	0	0	0.2498(7)	0.0299(1)

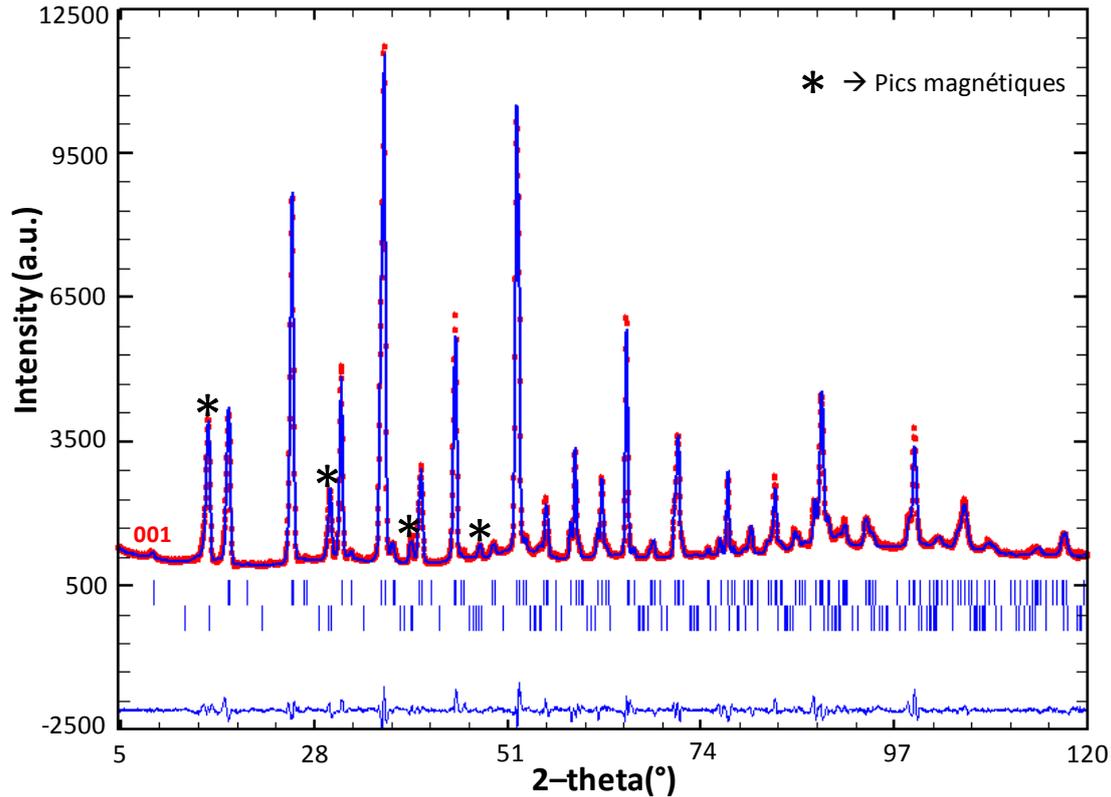
\* positions mixtes oxygène / fluor: 0.03F + 0.43O

b) Distances interatomiques (Å) de  $Ba_{0.2}Sr_{0.8}Fe^{+3.02}F_{0.06}O_{2.5}$  déterminées à partir des données de neutrons sur poudre.

Atomes	d(Å)
Fe1 – O3(x2)	1.982(3)
Fe1 – O1(x4)	1.9634(5)
Fe2 – O3(x2)	1.808(3) – 2.164(4)
Fe2 – (O,F)2(x4)	1.963(5) – 1.998(3)

Dans notre composé, la présence des anions F<sup>-</sup> et des lacunes conduit à la distorsion structurale et à la création de défauts locaux, responsables de l'éclatement des position Fe2 et (O,F)2, associés à une distorsion du polyèdre. Les distances Fe2-(O, F)2 = 1.96 – 1.99 Å et Fe2-O3=1.80 – 2.16 Å) sont à comparer à Fe1-O1 = 1,94 Å et Fe1-O3 = 1.98 Å. Les distances axiales plus longues jouent en faveur de la présence de F<sup>-</sup> dans cette couche, puisque le fluor aux sommets Fe2-F devrait créer un effet d'élongation. Ces contraintes peuvent être à l'origine de la distorsion des angles Fe-O-Fe dans la couche centrale.

En effet, la somme de valence de liaison (BVS) étant définie par  $S_{ij}=\sum_j \exp[(R_{ij}-d_{ij})/0.37]$  [Brese 1991], la substitution de l'oxygène O<sup>2-</sup> (S=-2, R<sub>O-FeIII</sub>=1,759) par du fluor F<sup>-</sup> (S=-1, R<sub>F-FeIII</sub>=1,67) crée une augmentation des distances moyennes Fe-F. En tenant compte de la grande quantité de lacunes anioniques, les valeurs moyennes de coordination du fer sont Fe1O<sup>ax</sup><sub>1.54</sub>O<sup>eq</sup><sub>3.4</sub> et Fe2O<sup>ax</sup><sub>1.54</sub>(O,F)<sup>eq</sup><sub>3.68</sub>, ce qui mène à une BVS moyenne de +2.83 et +3.04 respectivement sans distinction entre l'oxygène et le fluor autour de Fe2.



**Figure III.9** – Diagrammes observé, calculé et différence, à l'issue des affinements de données de diffraction neutronique pour le composé  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,02}F_{0,06}O_{-2,5}$ , (Bragg  $R$ -factor: 3,19%,  $R_f$ -factor= 3,13%,  $R$ -mag=3,78%). La deuxième phase correspond à la structure magnétique antiferromagnétique présente à température ambiante.

L'étude structurale combinée aux analyses élémentaires (F/Ba/Sr/Fe) et au dosage redox, mènent à la formule  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,04}F_{0,06}O_{2,49}$ . Un excellent accord est observé entre cette formule et celle déduite par la diffraction de neutrons sur poudre  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,02}(O,F)_{2,54}$  avec  $x_F = 0.06$ . Cependant nous notons une incorporation importante mais pas totale du fluor ( $x_{exp} = 0.1$ ), contrairement à ce que nous avons constaté pour les phases hexagonale fluorées que nous présenterons dans le prochain chapitre. Les résultats des analyses élémentaires, les dosages redox du fer et les résultats des analyses de diffraction de neutrons sur poudre sont rassemblés dans le tableau III.4 pour différents échantillons dont la phase "as-prep." concernée à ce stade de notre étude.

**Tableau III.4:** Résultats des analyses chimiques élémentaires, dosage redox et diffraction de neutrons sur les échantillons  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,1}O_{3-\delta}$  et  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3-\delta}$ 

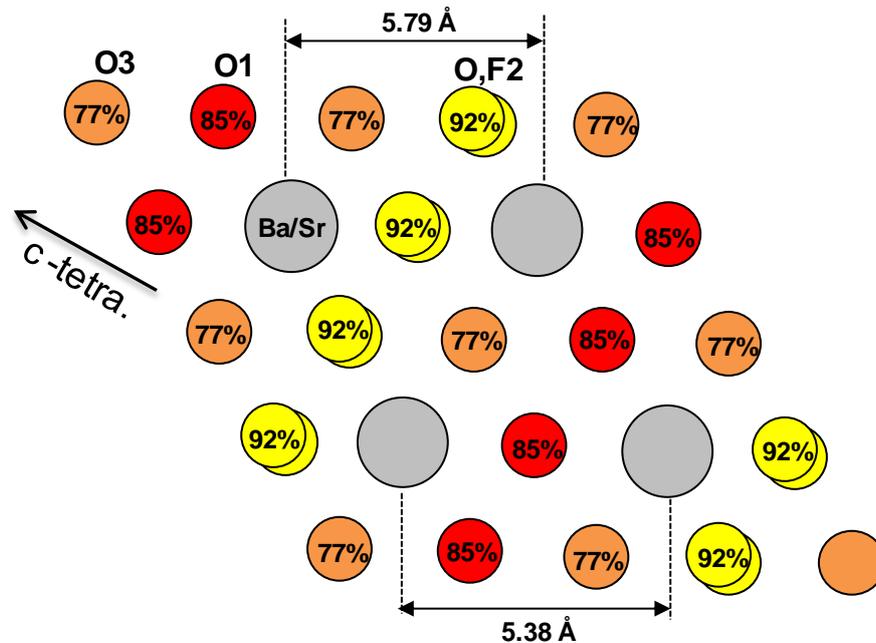
Formule	Paramètres de maille	Élément par U.F. (analyse élémentaire)				Valence du Fe (dosage redox)	Valence du Fe (DN)
		Ba	Sr	Fe	F		
$Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,1}O_{3-\delta}$ (as- prep.)	a = 3,9268(9) Å c = 7,964(2) Å	0,2	0,8	1	0,06	+3,04	+3,02
$Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,1}O_{3-\delta}$ (oxydé)	a = 3,8881(8) Å	0,19	0,77	1	0,03	+3,29	-
$Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3-\delta}$ (sous air)	a = 3,8779(4) Å	-	-	-	-	+3,98	-
$Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3-\delta}$ (tube d'or)	a = 3,8882(1) Å	-	-	-	-	+3,37	-

### III.4 Pseudo ordre des lacunes anioniques

Le ratio  $y = 0,8$  dans le système  $Ba_{1-y}Sr_yFeF_xO_{3-\delta}$  est parfaitement adapté à la stabilisation de la structure cubique au vu du facteur de tolérance  $t$  de 0,999 calculé pour le composé idéal  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{3+}O_{2,5}$  sans tenir compte de l'importante quantité de lacunes oxygénées associée ( $\delta = 0,5$ ). Dans la réalité, la forme cubique non-fluorée  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,36}O_{2,68}$  est stabilisée par compensation de l'effet du taux de lacunes  $\delta$  ( $\delta$  voisin de 0,3) et la diminution de  $r_B$  ( $rFe^{3+} > rFe^{4+}$ ). L'augmentation du nombre de lacunes dans notre composé fluoré s'accompagne d'une distorsion tétragonale ce qui implique une diminution de  $t$ . Ceci est en bon accord avec la réduction importante du fer dans l'oxyfluorure ( $r_B \nearrow t \searrow$ ). Rappelons que dans les pérovskites où le fer est au degré III, un ordre anionique est observé, comme par exemple dans les brownmillerites ou d'autres composés dérivés de  $Sr_nFe_nO_{3n-1}$  [Hodges 2000]. En fait, une forte concentration de lacunes désordonnées existe dans la phase cubique mais seulement à haute température [Schmidt 2001]. Selon nos résultats, il est frappant que l'introduction d'une faible quantité de  $F^-$  dans la structure permette la stabilisation d'une forte concentration de lacunes de manière plus ou moins désordonnée dans  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,02}F_{0,06}O_{\sim 2,5}$  ( $\sim 1/6$  des sites disponibles).

La Figure III.10 montre la couche  $[Ba(O,F)_{3-\delta}]$  parallèle à (112). Les plans formés par O1, (O,F)2 et (Sr/Ba/O3) mènent à deux types de distance Ba/Sr–Ba/Sr en fonction de la concentration de l'anion central. En fait, suivant cet empilement de couches cubiques la répartition 3D anion/lacunes est assez homogène.

L'effet de la présence du fluor n'est pas encore entièrement compris, mais implique une large distribution des contraintes locales en fonction de la répartition des lacunes et des sites F. Il n'en demeure pas moins que  $Sr_{0.8}Ba_{0.2}Fe^{+3,04}F_{0.06}O_{\sim 2.5}$  est un rare exemple de la présence d'une forte concentration de lacunes désordonnées dans une pérovskite pseudo-cubique à base de fer.



**Figure III.10** – Couche anionique  $[Ba(O,F)_{3-\delta}]$  parallèle à (112) dans  $Ba_{0.2}Sr_{0.8}Fe(O,F)_{2.5}$

### III.5 Stabilité thermique

Intéressons-nous à la stabilité thermique de cette phase et en particulier à la tenue en température du sous-réseau anionique (couches-cubiques  $[Ba(O,F,\square)_3]$ ) lacunaire et partiellement fluoré. La grande stabilité des ions  $F^-$  incorporés dans les couches hexagonales des pérovskites à base de fer sera discutée en détail dans le chapitre IV. En résumé, la pérovskite hexagonale fluorée 15R (15R-FHP) montre une stabilité thermique supérieure à  $1000^\circ\text{C}$ , sans perte significative de fluor [Sturza 2010]. Par contre, au niveau des phases pseudo-cubiques, d'autres études récentes montrent que la fluoration topotactique à basse température ( $400^\circ\text{C}$ ) conduit à des phases cubiques  $(Ba,Sr)FeF_1O_2$  métastables qui se décomposent autour de  $750^\circ\text{C}$  produisant des sels  $(Ba/Sr)F_2$  [Heap 2007, Clemens 2010]. Cette différence de comportement est probablement liée aux contraintes locales importantes dans le sous-réseau anionique non-déficitaire attribuable à la substitution de  $O^{2-}$  par  $F^-$ .

Clairement, même si la concentration en lacunes anioniques est forte pour la phase pseudo-cubique  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}^{+3,02}\text{F}_{0,06}\text{O}_{2,48}$ , son comportement thermique devrait être similaire. La comparaison avec le comportement thermique de la phase cubique non-fluorée  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}^{+3,36}\text{O}_{2,68}$  sera considérée.

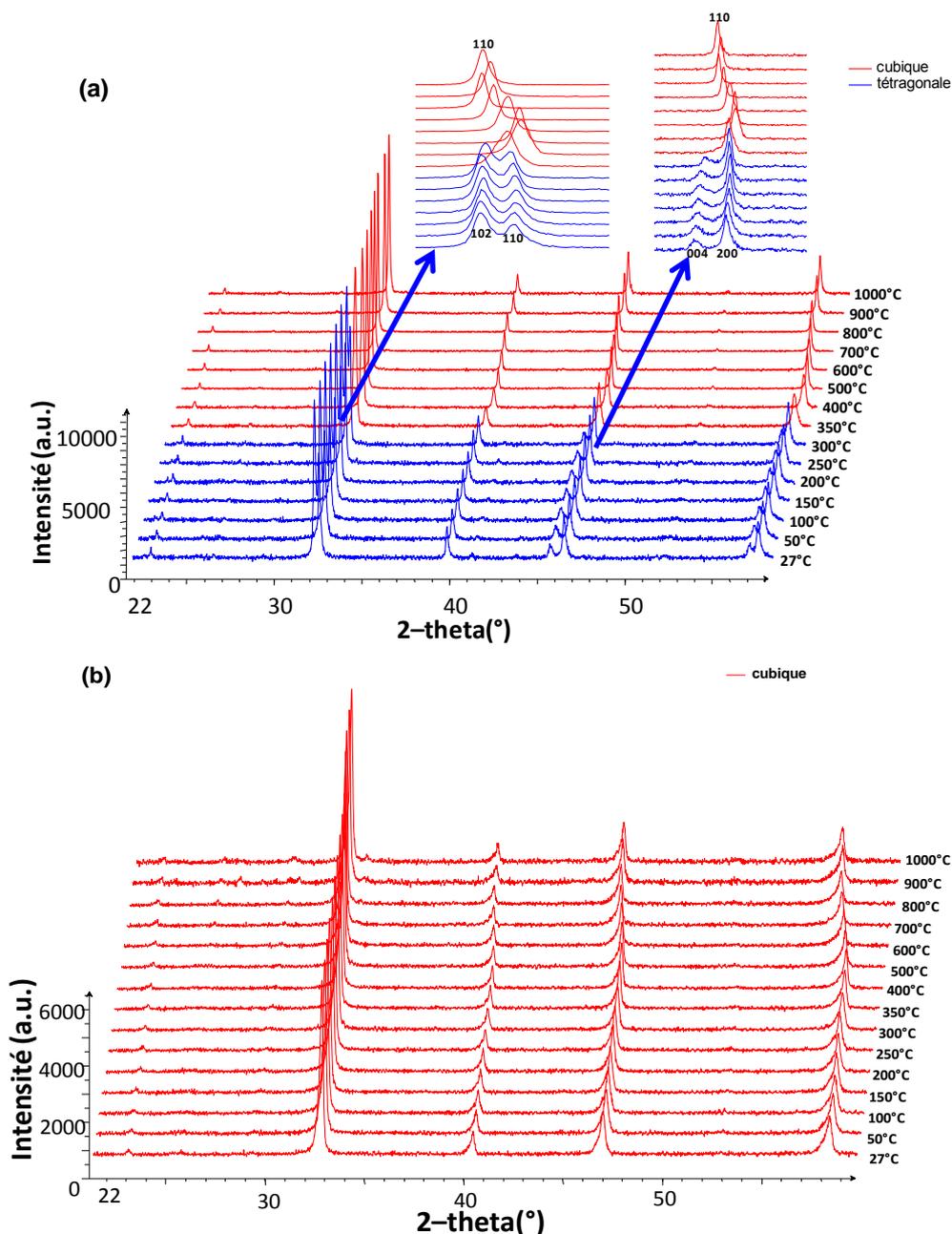
La stabilité thermique sous air des deux phases, quadratique fluorée et cubique non fluorée, a été évaluée par des mesures ATD couplées ATG et par DRX in-situ en température. Les ATD/ATG sous air ont été réalisées dans le domaine de température allant de l'ambiante à 1000°C. Les thermodiffractogrammes de RX en montée et descente en température nous permettent de caractériser les changements susceptibles de se produire. Ils ont été enregistrés sous air de la température ambiante jusqu'à 1000°C suivi d'un retour à température ambiante.

### III.5.1 Phase-Fluorée

Les thermodiffractogrammes du composé fluoré  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}(\text{O},\text{F})_{-2,5}$  (phase pseudo-cubique) sont présentés sur la figure III.11.(a). Ils révèlent une transition irréversible quadratique  $\rightarrow$  cubique au voisinage de 400°C. Après le premier cycle de chauffage/refroidissement, les paramètres de maille coïncident avec ceux de l'oxyde cubique  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{\sim 2,7}$ , ce qui suggère une perte importante du fluor. Ceci est confirmé par le dosage du fluor de la phase quadratique "as-prep.", après un traitement thermique de deux jours à 900 °C sous air. Il montre une évolution du fluor dosé, passant de  $x=0,06$  pour la phase "as-prep." à 0,03 pour la phase oxydée après traitement thermique (cf. tableau III.4).

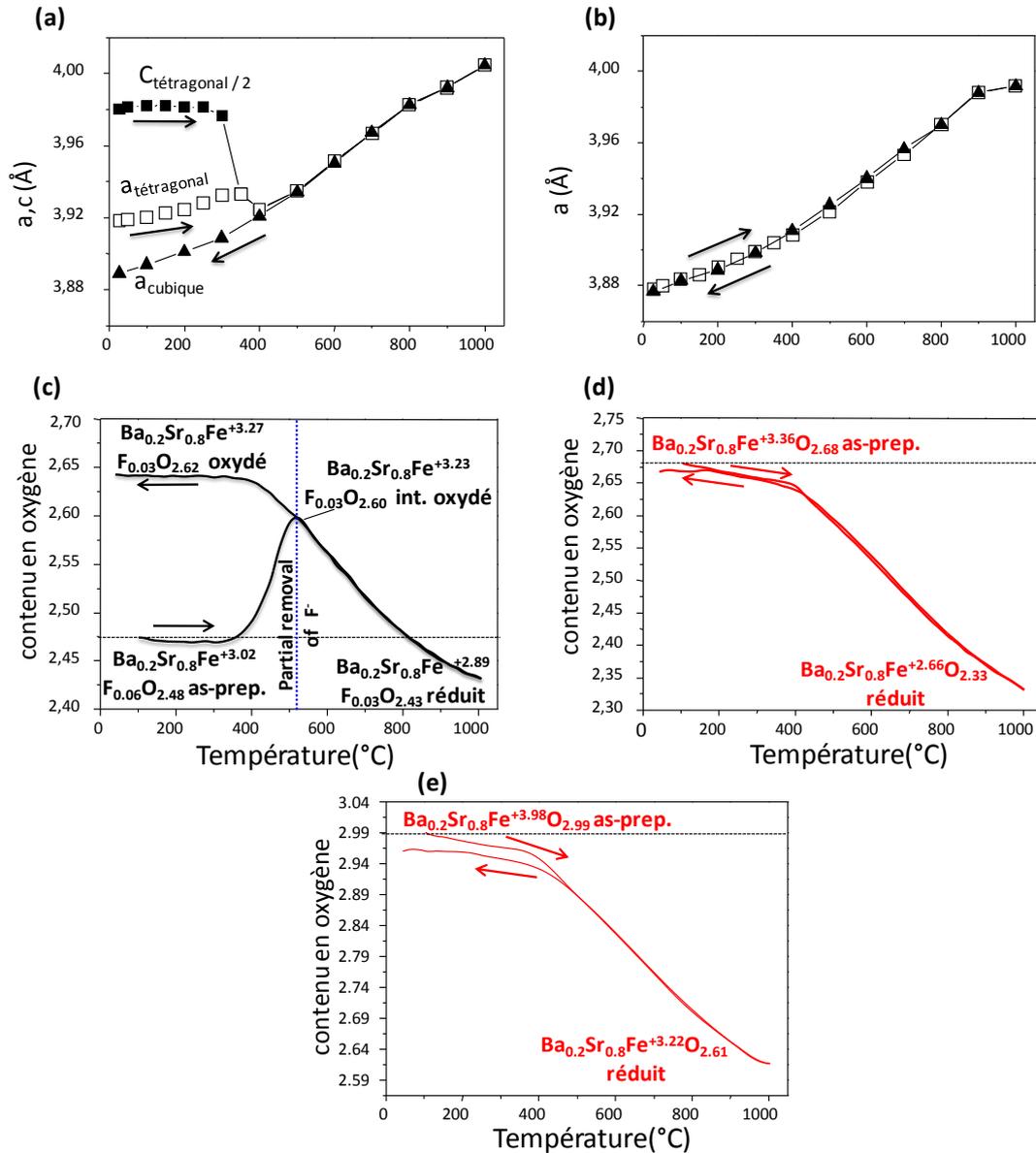
La courbe ATG sous air de la phase quadratique présentée sur la figure III.12 (c) montre un large pic d'oxydation de 350 à 500°C (transition de "as-prep." vers l'état intermédiaire oxydé). Ceci s'accompagne d'une contraction drastique de la maille jusqu'à la transformation cubique (cf. figure III.12(a)). Cette transformation coïncide probablement avec la principale perte de fluor. Cette oxydation est suivie immédiatement par une réduction constante et importante entre 500 et 1000°C (transition de l'état intermédiaire oxydé vers l'état réduit) puis par une réoxydation pendant l'étape de refroidissement. En combinant les données ATG et les analyses chimiques élémentaires, nous pouvons déterminer la formule de la phase pseudo-cubique ainsi que la valence du fer. Cela nous donne le schéma:

"as-prep."  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}^{+3,02}\text{F}_{0,06}\text{O}_{2,48}$  ( $T_{\text{amb.}}$ )  $\rightarrow$  oxydée intermédiaire  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}^{+3,23}\text{F}_{0,03}\text{O}_{2,60}$  (500°C)  $\rightarrow$  réduite  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}^{+2,89}\text{F}_{0,03}\text{O}_{2,43}$  (1000°C)  $\leftrightarrow$  oxydée  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}^{+3,27}\text{F}_{0,03}\text{O}_{2,62}$  (retour à l'ambiante).



**Figure III.11** – Thermodiffractogrammes enregistrés sous air en montée en température de  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,02}F_{0,06}O_{2,48}$  (a) et  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,36}O_{2,68}$  (b) .

La valence du fer dosé après ATG par dosage redox conduit à  $Fe^{+3,29}$ , valeur en bon accord avec la valeur  $Fe^{+3,27}$  calculée à partir des données ATG. Ce comportement thermique complexe souligne le rôle considérable de l'insertion d'une petite quantité de F<sup>-</sup> dans le composé qui permet dans nos conditions de synthèse de stabiliser une phase très lacunaire, mais métastable.

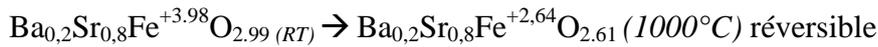


**Figure III.12** – Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,02}F_{0,06}O_{2,48}$  (a) et  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,36}O_{2,68}$  (b). Courbes ATG du cycle chauffage/refroidissement sous air de  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,02}F_{0,06}O_{2,48}$  (c)  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,36}O_{2,68}$  (d) et  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,98}O_{2,99}$  (e).

### III.5.2 Phase-oxyde

Deux types de synthèse ont été utilisées pour l'oxyde correspondant : dans les mêmes conditions de synthèse que le fluorure (950°C, tube pincé, refroidissement lent  $\rightarrow Fe^{+3,36}$ ) ou à l'air (950°C, refroidissement lent  $\rightarrow Fe^{+3,98}$ ). Comme référencé dans tableau III.4 la teneur en oxygène n'est pas la même selon les conditions, la phase synthétisée en tube étant plus réduite que celle à l'air.

Le thermodiffractogramme de  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}^{+3,36}\text{O}_{2,68}$  est présenté sur la figure III.11.(b). Il montre la conservation de la phase cubique originale pendant le cycle complet de chauffage/refroidissement. La même constatation peut être faite sur le comportement de l'oxyde synthétisé à l'air. On observe uniquement des modifications des paramètres de maille découlant de l'évolution de la stœchiométrie en oxygène et de la dilatation thermique. Les courbes ATG figure III.12 (d) et (e) des deux oxydes de valence différente montre une forte réduction réversible, à partir de l'état "as-prep" vers un état réduit suivant les stœchiométries:



Le comportement thermique de ces deux oxydes n'est pas encore bien compris, en effet on pourrait s'attendre à ce que l'oxyde réduit "as-prep" préparé en tube, soit moins réductible en température et qu'à haute température les deux phases se "rejoignent". On peut invoquer la vitesse des ATG (5°C/min) qui ne permet pas forcément une mise à l'équilibre complète des systèmes. Mais plus probablement, les cinétiques de réduction/réoxydation des deux phases sont différentes, suivant que l'on approche ou pas d'état intermédiaire ( $\text{Fe}^{+3}$ ). En effet, dans ce dernier cas les lacunes peuvent présenter des pseudo-mises en ordre comme déjà observé pour les composés dérivés de  $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$  [Hodges 2000]. Au niveau de la nuance fluoré/non fluoré, encore une fois, le comportement thermique des oxydes sans étape d'oxydation intermédiaire valide l'effet drastique de l'incorporation du fluor.

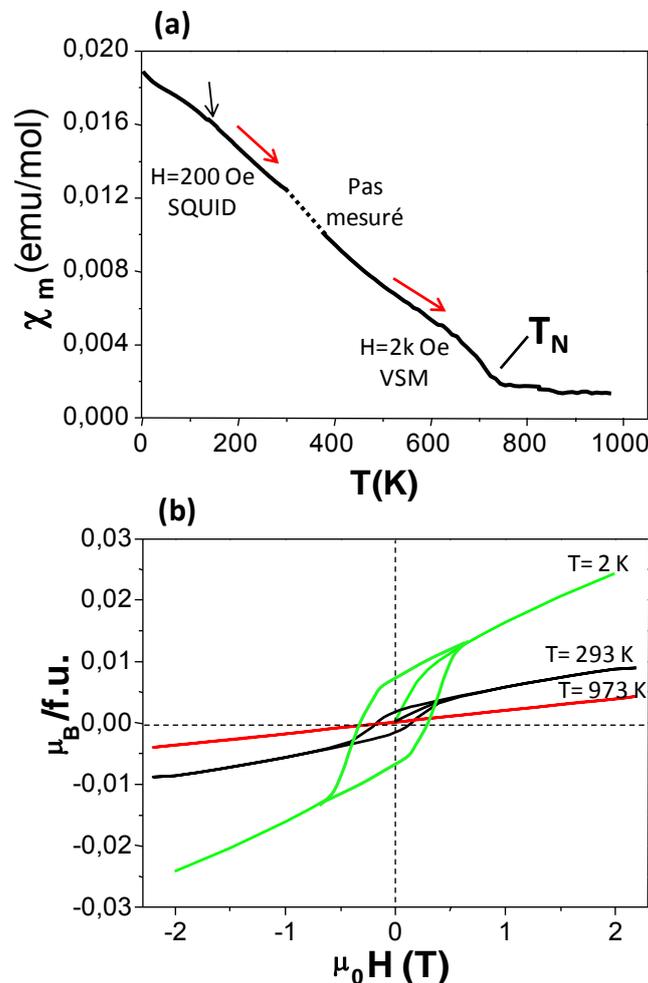
### III.6 Propriétés physiques

#### III.6.1 Propriétés et structure magnétiques

##### III.6.1.1 Susceptibilité et aimantation

Les particularités structurales de la phase fluorée implique des comportements électronique et magnétique complexes qu'il nous a semblé important de caractériser et de comprendre. La courbe de la figure III.13 (a) représente l'évolution de la susceptibilité magnétique  $\chi$  en fonction de la température. On peut constater un bon accord entre nos mesures hautes températures (HT) et basses températures (BT) effectuées différemment: BT en utilisant un SQUID sous atmosphère d'hélium et HT à l'aide d'un magnétomètre VSM sous air. Les mesures de  $\chi(T)$  sous air pour la phase quadratique montrent des anomalies magnétiques autour de 650 K, température à partir de laquelle se produit la transformation quadratique  $\rightarrow$  cubique.

Au dessus de cette température de transition, la courbe  $\chi^{-1}(T)$  suit une loi de Curie-Weiss  $\chi(T) = C/(T-\theta_{\text{CW}})$  avec  $C = 3,4 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  (moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C} = \sqrt{8/p}$  où  $p$  est la pente de la droite  $\chi^{-1}(T)$ ) et la température de Curie-Weiss vaut  $\theta_{\text{CW}} = -996 \text{ K}$ . Le régime paramagnétique est établi à partir de 710–730K. Cela conduit à la valeur le moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 5,25 \mu\text{B}/\text{Fe}$ . La valence du fer est dominée par les espèces  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'ensemble du domaine de température ( $S=5/2$  en configuration haut spin) d'où un bon accord avec  $\mu_{\text{eff}}$  théorique ( $= 2\sqrt{S(S+1)} = 5,39\mu\text{B}/\text{Fe}^{3+}$ ). Malgré la relative imprécision sur la régression linéaire dans le domaine haute température, la valeur négative élevée de la température de Curie-Weiss indique, comme prévu, des couplages antiferromagnétiques prédominants étant donné que le super-échange à  $180^\circ \text{ Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$  est prédit fortement antiferromagnétique par Goodenough et Kanamori [Goodenough 1955, Kanamori 1959].



**Figure III.13** – (a) Evolution de la susceptibilité  $\chi$  de  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeF}_{0,06}\text{O}_{2,48}$  en fonction de la température sous un champ magnétique de 200 Oe à basse température (SQUID) et 2K Oe à haute température (VSM). La flèche indique une faible anomalie observée à 130 K (b). Evolution de l'aimantation en fonction du champ à 2K, 293K et 973K.

Les courbes d'aimantation présentées sur la figure III.13(b) montrent qu'en-dessous de  $T_N$ , l'ordre antiferromagnétique (AFM) est accompagné d'un faible moment rémanent  $7 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{B}/\text{f.u.}$  à 2 et 300 K. Il s'agit, probablement, du résultat de l'interaction entre les divers types de polyèdres  $\text{Fe}(\text{O},\text{F})_{6-\delta}$  associés au fort taux de lacunes, mais également de la présence en faible quantité mais sensible de  $\text{Fe}^{4+}$ , qui pourrait initier des échanges ferromagnétiques. La vraie valeur pour la température de Néel  $T_N$  est difficile à estimer en raison de la transformation vers la phase cubique. Cependant par extrapolation,  $T_N$  peut être estimée à environ 680-720 K, valeur qui est comparable à d'autres  $T_N$  d'oxyfluorures de fer III, moins déficients en oxygène comme:  $\text{BaFeO}_2\text{F}$  ( $T_N=645\text{K}$ ) [Berry 2011],  $\text{SrFeO}_2\text{F}$  ( $T_N=685\text{K}$ ) [Berry 2008],  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_2\text{F}$  ( $T_N=670\text{K}$ ) [Helgason 2008],  $\text{PbFeO}_2\text{F}$  ( $T_N>500\text{K}$ ) [Inaguma 2005] et 15R/6H (Ba,Sr) $\text{FeO}_{3-x}\text{F}_y$  ( $T_N \sim 700\text{K}$ ) [Sturza 2011-a].

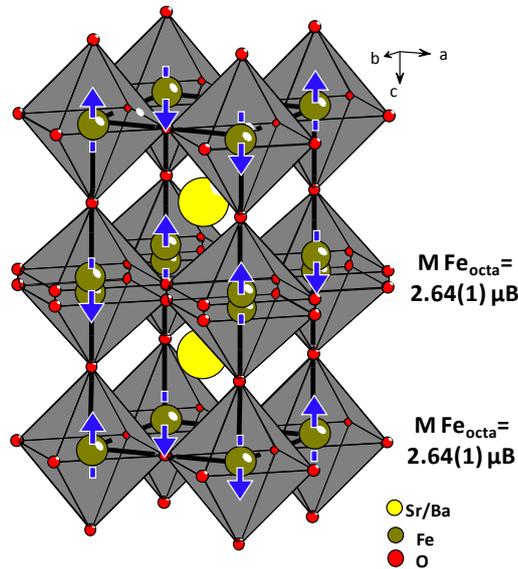
Finalement, une légère anomalie est détectée à 130 K sur la courbe  $\chi(T)$ . Son existence sera confirmée par les mesures électriques.

### III.6.1.2 Structure magnétique

Sur les diagrammes de diffraction des neutrons, les contributions magnétiques (figure III.9) peuvent être indexées en utilisant le vecteur de propagation  $\mathbf{k}=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$  ce qui implique une multiplication par 2 de la périodicité magnétique selon a et b. De manière générale, deux phases sont affinées, l'une correspondant à la phase/structure nucléaire et autre à la phase/structure magnétique. La structure magnétique est affinée dans le groupe d'espace P1, ce qui permet de considérer chaque atome de la maille élémentaire comme indépendant. Le vecteur de propagation  $\mathbf{k} (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$  implique des inversions de spin selon les translations  $(1,0,0)$  et  $(0,1,0)$ . En fait un seul modèle converge, il correspond à un composé antiferromagnétique (AFM) de type G, ce qui signifie que chaque atome de fer est couplé antiferromagnétiquement à ses six voisins les plus proches, via les atomes d'oxygène ou de fluor. Les spins magnétiques sont alignés le long de l'axe  $c$  tétragonal. Les normes des moments sont fixées identiques (mais inversées) dans les deux positions cristallographiques Fe1 et Fe2, conduisant à une valeur de  $2,64(1) \mu\text{B}$  par atome de fer comme indiqué sur la figure III.14.

En fait, par analogie avec d'autres travaux sur des phases au fer avec  $T_N$  du même ordre de grandeur, l'amplitude des moments ordonnés à température ambiante ( $M = 2.6 \mu\text{B}$ ), est beaucoup plus faible que prévu à partir de la courbe de Brillouin pour des spins  $S=5/2$  ( $M\text{Fe}^{3+} \sim 3.5 \mu\text{B}$  à température ambiante pour  $T_N \sim 700\text{K}$ ,  $T/T_N \sim 0.4$ ). Ceci a déjà été observé

dans les oxydes tels que  $Sr_2Fe_2O_5$  [Schmidt 2001],  $Ca_2Fe_2O_5$  [Berastegui 1999],  $LaCa_2Fe_3O_8$  et  $Ba_{1,6}Ca_{2,3}Y_{1,1}Fe_5O_{13}$  [Demont 2010] qui montrent aussi un fort super-échange  $\sim 180^\circ$   $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$  et des températures de Néel élevées, voisines de 700 K.



**Figure III.14** – Structure magnétique de  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,06}O_{2,48}$  déduite de l’affinement des données de diffraction des neutrons sur poudre à température ambiante.

Etant donné que la diffraction de neutrons sur poudre permet de mesurer la composante magnétique ordonnée à longue distance, les faibles moments observés pour  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Fe^{+3,02}F_{0,06}O_{2,48}$  peuvent être attribués à la présence d’une composante magnétique locale désordonnée (due au désordre  $O^{2-}/F^-$ , lacunes et déplacement cationique) qui pourrait se traduire par l’alignement imparfait des spins. De ce fait, différentes composantes incohérentes sont attendues dans le plan (a,b). Finalement, nous pouvons considérer que l’anisotropie magnétique (orientation des moments) suivant  $c$  traduit la distorsion cristallographique de la maille tétragonale. Cependant, cette dernière est difficilement prévisible dans ce type de phase très déficitaire en oxygène. Par exemple dans une étude récente, notre équipe a démontré l’effet drastique de modifications mineures du ratio de lacunes anioniques, sur l’orientation des moments dans la pérovskite hexagonale  $BaCoF_xO_{3-\delta}$  [Mentré 2010].

### III.6.2 Propriétés électriques à basse température

En vue des mesures de résistivité électrique 4 pointes, des barreaux constitués de différents mélanges de précurseurs ont été chauffés en tube d’or à la température de synthèse  $950^\circ C$ , afin d’obtenir des barreaux de l’oxyde  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3-\delta}$  et de l’oxyfluorure

$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeF}_{0,06}\text{O}_{3-\delta}$ , avec une compacité proche de 80%. Une contribution des joints de grain aux mesures est attendue, mais pourra être négligée d'un point de vue qualitatif lors de la comparaison des deux composés, considérant que cet effet est identique dans les deux cas.

Des études ont été déjà menées sur des phases apparentées aux nôtres:

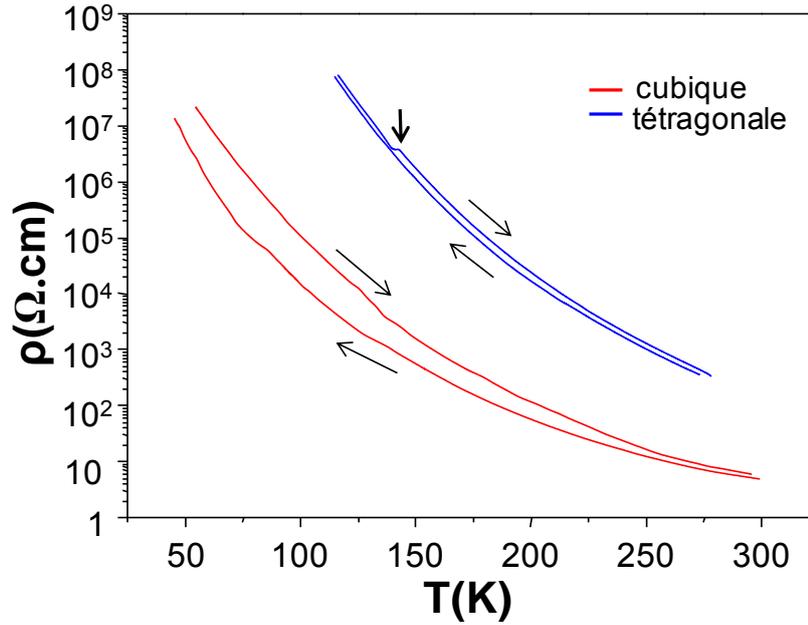
- $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  est connu pour son caractère métallique pour  $0 < \delta < \sim 0,15$  alors que c'est un isolant à des concentrations en lacunes plus élevées ( $\delta \geq \sim 0,15$ ) d'après Lebon et al. [Lebon 2004].

- Un ordre entre les charges  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  a été détecté dans le même système  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  pour  $0,17 \leq \delta < 0,2$ . La valence variable du fer joue un rôle important dans la détermination des propriétés électriques et magnétiques dans ces systèmes [Srinath 2005].

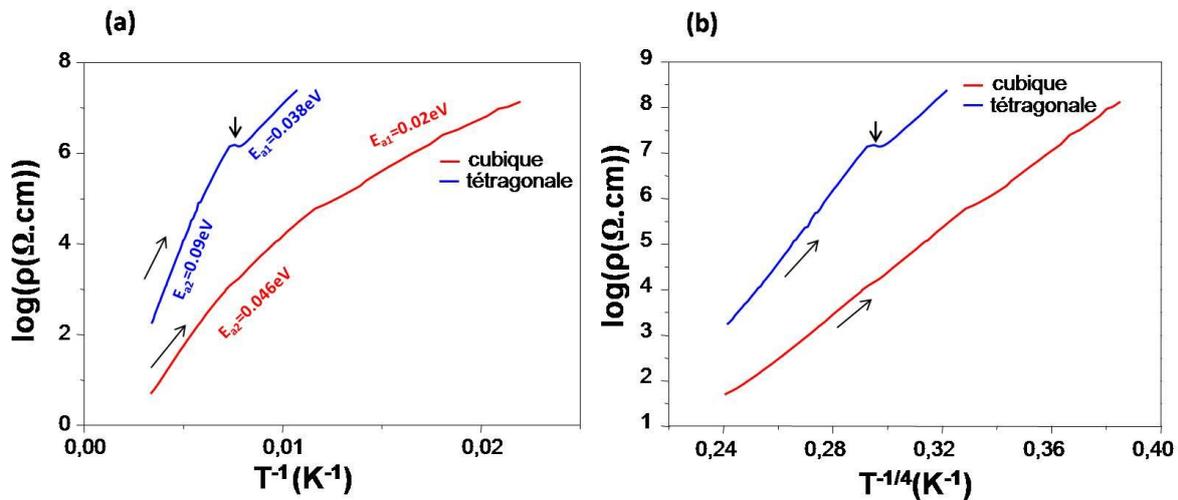
L'augmentation de  $\delta$  jusqu'à 0,32 dans l'oxyde cubique  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{2,68}$ , doit renforcer le comportement isolant, ce qui est clairement observé avec les valeurs de résistivité mesurées de  $\rho=40 \Omega.\text{cm}$  à la température ambiante.

Pour l'oxyfluorure quadratique  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeF}_{0,06}\text{O}_{3-\delta}$  on remarque une résistivité supérieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle de l'oxyde (cf. figure III.15). Cela peut s'expliquer par la valence unique du fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) dans l'oxyfluorure avec des distances interatomiques plus longues en comparaison avec la valence mixte ( $\text{Fe}^{3+/4+}$ ) dans le cas de l'oxyde.

Clairement une loi d'Arrhenius ( $\rho = A.\exp\left(\frac{-Ea}{k.T}\right)$ ) ne semble pas respectée en regard de la figure III.16 (a). Nous avons donc sondé plusieurs mécanismes de transport de type "Variable Range Hopping" de Mott (noté VRH). Dans ce dernier cas, la dimensionnalité D du transport peut être mise en évidence par la linéarité de la relation  $\log(\rho) \propto T^{-1/(D+1)}$  [Hill 1976, Mansfield 1991]. La bonne linéarité de  $\log(\rho) = f(T^{-1/4})$  implique un phénomène pouvant être associé à une conductivité tridimensionnelle (figure III.16 (b)). Des résultats similaires pour  $\text{SrFeO}_{2,8}$  ont été expliqués sur la base d'une variation de la largeur de la bande de conduction [Srinath 2005]. Bien entendu, les résultats obtenus sont à relativiser par le caractère pulvérulent de l'échantillon et par la compacité du barreau. Nous pouvons suggérer une conduction tridimensionnelle entre des états localisés de type Anderson induits par le désordre local [Anderson 1958].



**Figure III.15** – Evolution de la résistivité de la phase oxyde cubique  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{2,68}$  et de la phase fluorée tétragonale  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,06}O_{2,48}$  dans le domaine 50-300K pour un cycle refroidissement/chauffage.



**Figure III.16** – Evolution de la résistivité de phase cubique  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{2,68}$  et phase tétragonale  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,06}O_{2,48}$  en fonction de (a)  $T^{-1}$  et (b)  $T^{1/4}$ .

Au refroidissement, l'oxyfluorure montre une anomalie à 130 K, déjà observée sur son comportement magnétique (cf. figure III.13 (a)), mais qui n'apparaît plus au chauffage. Le modèle de conduction VRH tridimensionnel, semble respecté de part et d'autre de la transition. La nature de la transition pourrait être associée à un ordre de la charge de faible amplitude lié à la présence d'une faible quantité de  $Fe^{4+}$  dilués dans la maille cationique. Ici

une mise en ordre entre  $\text{F}^-$  et  $\text{O}^{2-}$  pourrait initier ce phénomène. Cet aspect reste à être exploré.

### III.7 Conclusion

Cette étude de la phase  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}(\text{O},\text{F})_{2,5}$  nous a permis de mettre en évidence la capacité de stabiliser une grande quantité de lacunes d'oxygène dans la symétrie pseudo-cubique via une fluoration partielle de la structure. Les lacunes anioniques ne sont pas entièrement désordonnées puisque la répartition entre les trois sites anioniques disponibles est différente. Toutefois, elle semble relativement homogène, si l'on considère le réseau tridimensionnel global (cf. figure III.9). Les deux effets les plus importants qui permettent de stabiliser la phase quadratique fortement déficitaire en oxygène, seraient la ségrégation du fluor dans les sites présentant le plus faible taux de lacunes et la quantité élevée de lacunes qui créent des contraintes locales dans la structure.

Cet effet de "désordre" est aussi observé au niveau de la structure magnétique, pour laquelle la valeur faible des moments magnétiques associés à chaque site de fer, est expliquée par l'inhomogénéité magnétique locale et des composantes magnétiques incohérentes qui perturbent l'ordre idéal AFM G – type.

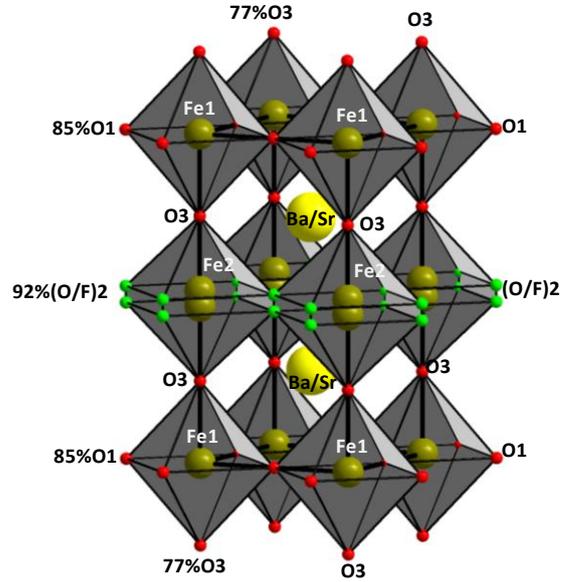
Des propriétés de transport intéressantes (conductivité mixte ionique/électronique) ont été démontrées pour des pérovskites à base de fer, comme par exemple dans le cas des phases cubiques  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  dopées sur le site A, qui montrent une perméation significative de l'oxygène sur des pastilles denses, avec une bonne stabilité et un coût réduit [Kida 2009]. Ceci nous amène à considérer une possible amélioration des performances électrochimiques à basse température dans nos matériaux par rapport à ces composés, grâce à la modification de la stœchiométrie anionique. Des tests de perméation sur pastilles denses obtenues par frittage flash sont envisagés.

En plus, il a été montré pour  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , que la mobilité de l'oxygène à basse température (à partir de 600 K) est assistée par une dynamique de réseau [Paulus 2008] et sa réduction topotactique par  $\text{CaH}_2$  conduit au terme final  $\text{SrFeO}_2$  [Tsujiimoto 2007]. Nous pouvons en déduire que l'incorporation du fluor devrait favoriser la diffusion de l'oxygène du fait de la diminution de la coordination moyenne, tandis que des chemins de diffusion originaux sont attendus via la modification du sous-réseau anionique. En perspective, la désintercalation de l'oxygène dans nos composés, par réduction topotactique ou par

électrochimie est aussi envisagée. L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre sont l'objet de la publication [Sturza 2011-b].

### III.8 Fiche résumé

Dans les phases pérovskites, le système  $(Ba,Sr)FeO_{3-\delta}$  est connu, pour sa tendance à présenter des taux très variables de lacunes oxygénées, pouvant aller de  $\delta=0$  à 0.5 suivant les conditions de synthèse (en général sous  $pO_2$  contrôlée), ainsi que pour leur possibilité de mise en ordre. Un ordre complet conduira, par exemple, aux composés pseudo-brownmillerite  $(Ba,Sr)FeO_{2.5}$ , dans lesquels l'ordre des lacunes forme des couches alternées où les atomes de fer sont, soit en environnement octaédrique, soit tétraédrique. Dans les pérovskites hexagonales, une ségrégation des lacunes s'effectuera en particulier dans les couches anioniques hexagonales [Adkin 2007] et [Adkin 2006].



De façon générale, pour les composés (pseudo-) cubiques issus des pérovskites cubiques, une faible déficience en lacunes est observée, associée à un degré mixte du fer (généralement  $\delta < 0,27$  avec  $Fe^{3/4+}$ )

La simple insertion du fluor dans ces composés conduit à la phase quadratique (pseudo-cubique)  $Ba_{0.2}Sr_{0.8}FeF_{\sim 0.1}(O,F)_{\sim 2.5}$  stable à température ambiante, sans formation de la phase pseudo-brownmillerite ordonnée. Pour la première fois, nous mettons évidence, l'accès facile à un taux élevé de lacunes ( $\delta \sim 0,5$ ,  $Fe^{3+}$ ) dans une phase pseudo-cubique, sans avoir recours à des contrôles stricts des pressions partielles d'oxygène. L'incorporation d'une petite quantité de fluor conduit à la création de contraintes locales associées à la répartition des sites anioniques  $O/F/\square$  et permet de déplacer le facteur de tolérance de Goldschmidt dans la gamme pseudo-cubique, pour des composés qui présentent un fort taux de lacunes. La nouvelle phase quadratique est stable jusqu'à 400°C, température au voisinage de laquelle s'amorce un processus de réoxydation irréversible, qui conduit à la forme cubique. L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre sont l'objet de la publication [Sturza 2011-b].

### III.9 Fiche expérimentale

#### a). Synthèses

Les poudres de  $Ba_{1-y}Sr_yFeF_{0,2}O_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) et  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sont synthétisées par voie solide à partir de mélanges stœchiométriques de  $BaO_2$  (Aldrich 95%),  $SrO_2$  (Aldrich 95%),  $Fe_2O_3$  (Aldrich 99%),  $BaF_2$  (Aldrich 99%) and  $SrF_2$  (Aldrich 99%) utilisés comme précurseurs. Les mélanges de précurseurs sont finement broyés puis introduits dans des tubes d'or pincés (non scellés). Les échantillons sont chauffés à  $950^\circ C$  pendant 48 heures pour  $Ba_{1-y}Sr_yFeF_{0,2}O_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) puis trempés à température ambiante. Pour les différents termes correspondants à  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), certains échantillons sont préparés en utilisant la même méthode de synthèse alors que d'autres ne sont pas trempés mais refroidis lentement dans leur tube.

#### b). Etude structurale par DRX, diffraction des neutrons et diffraction électronique

➤ La diffraction des RX sur poudre à température ambiante est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8, (radiation  $CuK\alpha$ ). En ce qui concerne les poudres de  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,1}O_{3-\delta}$  et  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3-\delta}$ , les diffractogrammes sont enregistrés de la température ambiante jusque  $1000^\circ C$  sous flux d'air à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK 1200N.

➤ La diffraction des neutrons sur poudre à température ambiante a été réalisée pour  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,1}O_{3-\delta}$  au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) de Saclay, en utilisant le diffractomètre 3T2 ( $\lambda = 1.2254 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes RX et neutrons sur poudre ont été analysés avec la méthode Rietveld [Rietveld 1969] à l'aide du programme Fullprof 2000 [Carjaval 1993].

➤ Les clichés de diffraction électronique ont été obtenus sur un microscope électronique à transmission FEI Technai G220 équipé d'un système de précession. L'échantillon a été broyé et dispersé sur un film de carbone troué déposé sur une grille de cuivre.

#### c). Analyses thermique

Les analyses thermogravimétrique (ATG) et les analyses thermique différentielle (ATD) ont été réalisées à l'aide d'un analyseur combiné TG-DTA 92-1600 SETARAM. Les échantillons ont été soumis à des cycles successifs de montée et descente en température à une vitesse de  $5^\circ C/min$ .

#### d). Analyses chimique

Le dosage du fluor a été effectué après dissolution des composés, à l'aide d'électrode spécifique au fluor au Service Central d'Analyse du CNRS (69360 Solaize, France). Les deux

échantillons sélectionnés sont l'oxyfluorure  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}FeF_{0,1}O_{3-\delta}$  "as prep." et le même composé après recuit à 900°C pendant 48h, suivit d'un refroidissement lent à température ambiante.

L'état d'oxydation du fer a été déterminé par titrage redox en solution. Les échantillons ont été dissous dans un milieu acide  $H_3PO_4/H_2SO_4$  avec un excès de sel de Mohr (Sulfate d'ammonium et de fer II hexahydraté). Les ions  $Fe^{4+}$  réagissent avec les ions  $Fe^{2+}$  conduisant à la formation d'ions  $Fe^{3+}$ . La quantité restante des ions  $Fe^{2+}$  est déterminée par titrage en retour avec une solution de  $KMnO_4$  0,1M.

#### e). Propriétés physiques, mesures magnétiques et électriques

➤ Des cycles d'aimantation et l'évolution de l'aimantation en fonction de la température, ont été mesurés à l'aide d'un magnétomètre ADE EV9 (VSM) avec échantillon vibrant, mesures qui ont été faites à l'IEMN Lille.

➤ . Les échantillons sont chauffés pendant les mesures sous un flux d'air sec dans un tube thermiquement isolé. L'air sec est utilisé pour prévenir une réduction non désirée des échantillons à des températures élevées. La susceptibilité magnétique à basse température a été mesurée par extraction DC à l'aide d'un magnétomètre SQUID dans l'intervalle de 2 à 300 K sous un champ magnétique de 200 Oe. La dépendance du champ magnétique en fonction de l'aimantation à 2 K a été mesurée dans la plage 0-50 kOe.

➤ L'évolution de la résistivité en fonction de la température obtenue après un cycle chauffage/refroidissement entre 10 et 300 K a été mesurée par la méthode des quatre pointes (technique standard), sous vide ( $10^{-4} - 10^{-5}$  mbar). Le montage expérimental utilisé est un montage conçu dans notre laboratoire. Les mélanges de précurseurs sont pressés sous la forme de barreaux de dimensions  $10 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$  environ, densifiés à l'aide d'une presse isostatique et chauffés à la température de synthèse pour atteindre des valeurs de compacité supérieures à 80%. Les synthèses sont réalisées dans des tubes d'or pincés pour l'oxyde  $Sr_{0,8}Ba_{0,2}FeO_{3-\delta}$  (refroidissement lent) et l'oxyfluorure  $Ba_{0,2}Sr_{0,8}F_{0,1}FeO_{3-\delta}$  (trempe à l'ambiante).



Chapitre IV  
Désordre et  
réarrangement de  
réseaux anioniques dans  
des pérovskites  
hexagonales fluorées



## Chapitre IV. Désordre et réarrangement des réseaux anioniques dans les pérovskites hexagonales fluorées

### IV.1 Pérovskite hexagonales: contexte du travail

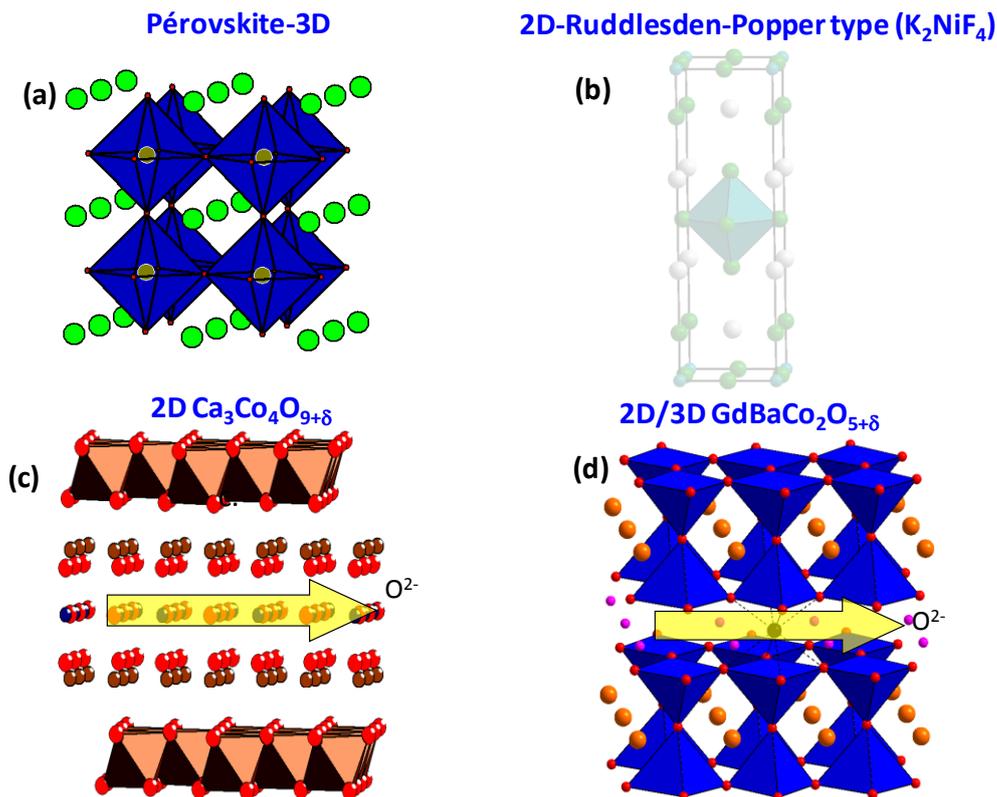
Dans le chapitre précédent nous nous sommes intéressés à la zone du diagramme de phases explorée riche en Sr qui conduit à des phases dérivées d'un empilement cubique de phases. Ici nous nous intéresserons à la zone riche en baryum, qui de par la valeur de son rayon ionique conduit à des polytypes hexagonaux (après incorporation du fluor) comme décrit en chapitre II. Dans ce chapitre, nous focaliserons sur le réseau anionique et la mobilité relative des ions  $O^{2-}$  et  $F^-$ . En effet, la pénurie d'énergie fossile attendue dans les décennies à venir, mais aussi l'impact environnemental lié à leur utilisation impose le développement de sources d'énergie alternatives dans un futur proche. La technologie pile à combustible de type SOFC représente un enjeu majeur, mais actuellement limité par des performances intéressantes uniquement à haute température, ce qui compromet la durabilité et la rentabilité de ces systèmes. Un électrolyte efficace à température intermédiaire doit présenter une conductivité de l'ordre de  $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$  dès  $500^\circ C$  [Steele 2001]. Une alternative prometteuse passe par le développement de matériaux fonctionnels travaillant à plus basse température. Plus précisément, la capacité à absorber et dissocier de l'oxygène gazeux en ions  $O^{2-}$  et la mobilité de ces derniers dans un matériau sont autant d'étapes qu'il faut améliorer de manière urgente pour des applications à des températures modérées. Pour permettre une mobilité ionique importante, deux mécanismes sont, en général, proposés:

a) la plupart des matériaux utilisés jusqu'à aujourd'hui présentent de la conduction ionique intensifiée par un réseau lacunaire en oxygène, comme par exemple dans la zircone dopée (YSZ), la cérine dopée (CGO), les phases dérivées de  $\delta-Bi_2O_3$  (fluorine lacunaire), les BIMEVOX (blocs pérovskites déficitaires)... etc [Boivin 1998], [Orera 2010].

b) plus récemment, l'intérêt pour les conducteurs par ions  $O^{2-}$  interstitiels s'est accru, notamment dans les composés type pérovskite lamellaire ( $La_2NiO_{4+\delta}$ ) [Boehm 2003], scheelite ( $CeNbO_{4+\delta}$ ) [Packer 2006], apatite ( $La_xSi_6O_{1.5\delta+12}$ ) [Nakayama 2000], meilite ( $(La,Sr)_2Ga_3O_{7+\delta}$ ) [Kuang 2008], ( $La_{1-x}Ba_{1+x}GaO_{4-\delta/2}$ ) [Kendrick2007] ...etc. Notons également la série des phases de type LAMOX (dérivées de  $La_2Mo_2O_9$ ) dans lesquels des anions interstitiels substituent l'espace occupé par le doublet non-liant dans la phase parente  $SnWO_4$  [Lacorre 2000].

Les mécanismes identifiés montrent que la mobilité implique des changements de coordination (de tétraèdres d'anions à des pyramides d'anions) rendus possibles par la présence d'oxygènes interstitiels, mais aussi par une certaine flexibilité structurale basée sur des cations aptes à supporter ces différentes coordinations. On doit bien sûr distinguer les composés présentant une conductivité ionique pure (électrolyte SOFC, membrane séparatrice), des composés à valence multiple conducteurs mixte (catalyse, électrode SOFC). Cependant, dans tous les cas, les limitations subsistent de telle manière qu'il est nécessaire de proposer des matériaux nouveaux, présentant des structures inédites et/ou des mécanismes d'absorption/conduction de l'oxygène plus efficaces.

Nous avons choisi de modifier le sous réseau anionique via la substitution des ions oxydes  $O^{2-}$  par des fluorures  $F^-$  de rayons ioniques comparables. La cristallographie différente de ces deux espèces conduit à des modifications structurales locales comme observé dans le chapitre précédent, voire à l'obtention de polytypes inédits [Ehora 2007].



**Figure IV.1** – Matériaux des cathodes pour SOFC  $\rightarrow$  conducteurs électronique et ionique: perovskite 3D-conductivité mixte isotrope (a) matériaux 2D (b) et (c) et structures intermédiaires 2D-3D (d).

Comme largement illustré dans l'introduction de ce manuscrit, il est à noter que l'incorporation du fluor dans les oxydes de métaux de transition a été largement utilisée dans le but de modifier leurs structures électroniques (transport électronique et le magnétisme) [Cabe 2007], [Lobanov 2002], [Mamouri 1994] tandis que l'aspect conduction ionique dans l'état solide reste encore inexploré.

La dimensionnalité des chemins de diffusion anioniques est essentielle. Elle est à la base de la prédominance de matériaux pérovskites dans le développement de cathodes pour les SOFC. En effet, la conduction mixte, ionique et électronique est favorisée par leurs structures tridimensionnelles (3D), (Figure IV.1 (a)). La conduction aussi bien électronique, que ionique est isotrope dans les trois directions de l'espace. Par conséquent, l'attention s'est concentrée sur les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [Kuo 1989], [Singhal 2000] pour sa bonne conductivité électronique,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [TeraoKa 2000] avec l'activité catalytique et ionique élevée et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  [Waller 1995] avec une bonne stabilité en température. Récemment, un certain nombre des archétypes structurels plus "exotiques" avec une dimensionnalité abaissée sont apparues, telles que la 2D- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [Nagasawa 2009] (Figure IV.1 (c)) ou  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  (R = terre rare) [Kadota 2008], phases 2D-Ruddlesden Popper [Boehm 2003], [Skinner 2000], (Figure IV.1 (b)), ou des structures 2D/3D-intermédiaires  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [Tarancon 2007]. Pour de tels matériaux, l'idée est d'ajouter des chemins de conduction ionique bidimensionnels (Figure IV.1 (d)).

Le but de notre travail est de démontrer, en fournissant un concept chimique cohérent, que les pérovskites hexagonales partiellement fluorés (FHP) ouvrent des chemins de conduction 2D efficace et présentent une plus grande réactivité avec l'oxygène gazeux.

## **IV.2 Polytypes hexagonaux préparés**

Le tableau IV.1 précise (en rouge) les phases concernées dans le cadre de ce chapitre. Le détail précis des synthèses et conditions expérimentales liées à ce chapitre est donné en fin de chapitre (paragraphe IV.8). Rappelons que les poudres sorties des tubes sont des phases légèrement réduites car préparées sous une atmosphère pauvre en oxygène. Nous les appellerons "as prep." dans la suite de ce manuscrit, en contraste des phases "oxydées" qui subissent un traitement à l'air ultérieur, voir les exemples dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.1** – Exploration du système  $Ba_{1-y}/Sr_y - Fe - O_{3-\delta}/F_x$ : tableau récapitulatif des phases synthétisées en tube d'or pincé (<sup>1</sup> – [Clemens 2010]).

$y$ $x$	0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1
0	monoclinic + cubique	6H+cubic + BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cubique <sup>1</sup>	Cubique <sup>1</sup>	Cubique <sup>1</sup>	Cubique <sup>1</sup>	Brownmillerite + BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + SrBaFe <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	tétraгонаle <sup>1</sup>
0.05	6H-FHP	6H-FHP+ cubique	-	-	-	-	-	-
0.1	6H-FHP	6H-FHP + cubique	-	-	-	-	tétraгонаle	-
0.15	<b>15R-FHP</b>	<b>6H-FHP</b>	-	-	-	-	tétraгонаle + SrF <sub>2</sub> + SrBaFe <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	-
0.2	<b>15R-FHP</b>	<b>6H-FHP</b>	6H-FHP+ tétraгонаle	6H-FHP + tétraгонаle+ SrBaFe <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	6H-FHP + tétraгонаle	tétraгонаle + SrBaFe <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	tétraгонаle + SrF <sub>2</sub> + SrBaFe <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Brownmillerite + SrF <sub>2</sub>
0.25	<b>15R-FHP</b>	<b>6H-FHP</b>	-	-	-	-	-	-
0.3	<b>15R-FHP</b>	<b>6H-FHP + 15R-FHP</b>	-	-	-	-	tétraгонаle + SrF <sub>2</sub> + SrBaFe <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	-
0.35	<b>15R-FHP</b>	<b>6H-FHP + 15R-FHP</b>	-	-	-	-	-	-
0.4	15R-FHP + BaF <sub>2</sub> + BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6H-FHP + 15R-FHP+ BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-

**Tableau IV.2** – Bilan des synthèses avec différents traitements thermiques de 15R-FHP et 6H-FHP

Nom échantillon	Taux de fluor (x)	Traitement thermique
15R-FHP → BaFeF <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub> "as-prep."	0.15 0.2	À la sortie du tube d'or après synthèse
6H-FHP → Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeF <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub> "as-prep."	0.2	
15R → FHP-BaFeF <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub> "oxydé"	0.2	Recuit à 900°C pdt. 48h puis refroidis lentement
6H-FHP → Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeF <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub> "oxydé"	0.2	

### IV.3 Structure et désordre dans les pérovskites hexagonales fluorées

#### IV.3.1 Modèles d'incorporation du fluor dans les pérovskites hexagonales

Jusqu'à présent la vaste famille des pérovskites hexagonale de type ABO<sub>3</sub> (où, A = (Ba, Sr) et B = Fe) a été ignorée dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux prometteurs pour la conduction par ions oxyde. Pour rappel, d'un point de vue structural, les pérovskites hexagonales sont formées de différents empilements compacts de couches de type [AO<sub>3</sub>] selon différentes séquences. Ces séquences sont basées sur des couches d'empilement hexagonales compactes (**h**), qui conduisent à la formation d'octaèdres partageant une face

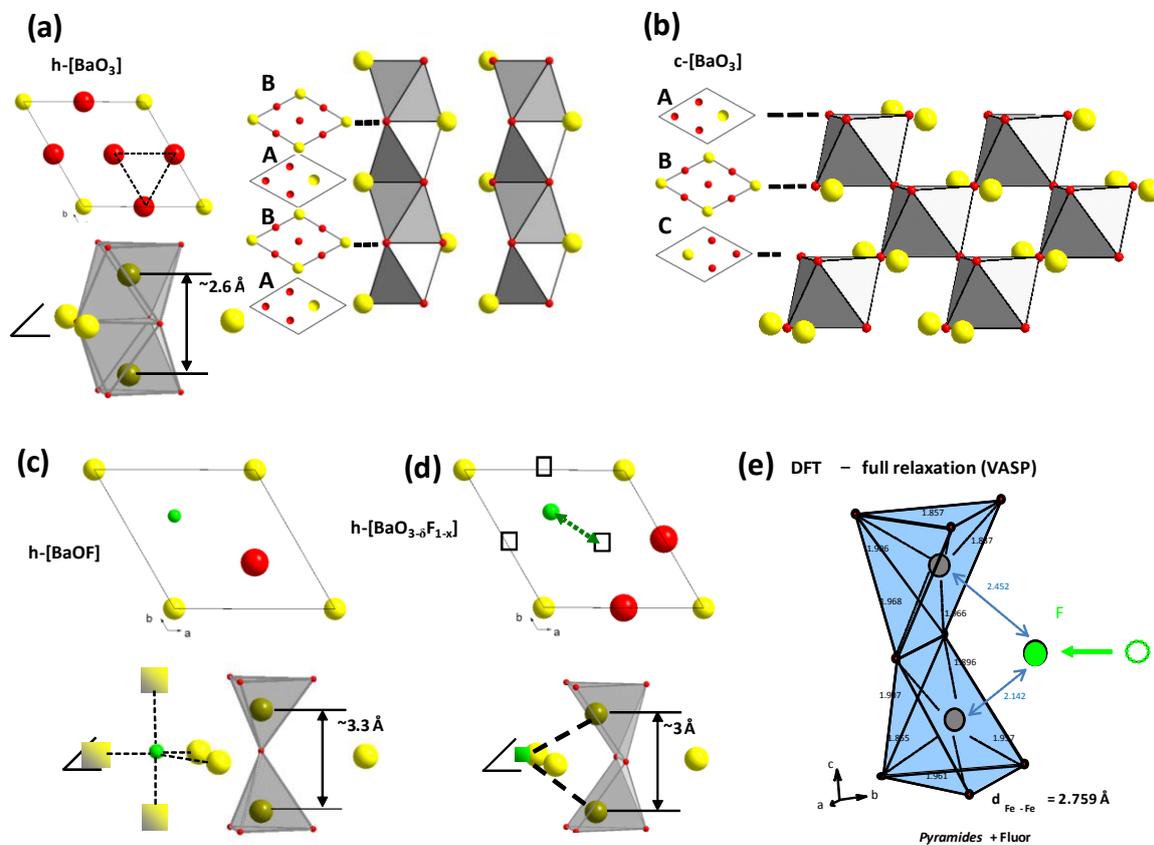
pour la coordination des cations B et des empilements compacts de couches cubique (*c*), qui conduisent à des octaèdres joints par un sommet.

Pour exemple, un empilement formé seulement par des couches *h* conduit à un réseau monodimensionnel (1D) infini formé de colonnes d'octaèdres liés par des faces comme représenté sur le schéma (a) de la figure IV.2. (archétype BaMnO<sub>3</sub>). Un empilement formé seulement de couches *c* conduit à un réseau tridimensionnel (3D) avec des octaèdres liés par des sommets, correspondant aux pérovskites cubiques, schéma (b) de la figure IV.2. (archétype LaMnO<sub>3</sub>). La famille des pérovskites hexagonales concerne toutes les combinaisons de couches *h* et *c* possibles entre ces deux structures extrêmes. Dans de tels composés mixtes (*h*) et (*c*) il a été montré que l'incorporation d'halogène X<sup>-</sup> (X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) se fait préférentiellement dans les couches hexagonales, conduisant à une couche hexagonale *h'*-[BaOX<sub>1-δ</sub>] avec une mise en ordre O/X [Darriet 1995]. De part et d'autre de la couche *h'* se situent des paires de tétraèdres B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> joints par un sommet. L'halogène X<sup>-</sup> est idéalement localisé au centre d'une bipyramide à base triangulaire XBa<sub>5</sub> comme indiqué sur le schéma (c) de la figure IV.2. Il a été montré dans deux récents composés BaCoF<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> que la coordination Ba<sub>5</sub> permet une compensation correcte de la valence -1 pour l'halogène avec une liaison partiellement covalente F---Ba [Ehora 2007], [Mentré 2010] tandis qu'une pyramide OBa<sub>5</sub> similaire semble assez peu probable.

**Réduction attendue:** Sur la base de ces considérations structurales, la comparaison entre les blocs idéaux de pérovskites hexagonales dans les oxydes et dans les oxyfluorures met en évidence des différences importantes. Par exemple, dans le cas des polytypes 15R et 6H que nous allons étudier dans ce chapitre, l'oxyde correspond à la formule BaFe<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>. Après fluoration totale des couches *h*, l'oxyfluorure correspondait à la formule BaFe<sup>+2.8</sup>F<sub>0.4</sub>O<sub>2.2</sub>.

**Dilatation du réseau attendue:** En plus, une interaction Fe---Fe différente (interaction à travers la face de l'octaèdre dans l'oxyde ou via un atome d'oxygène dans l'oxyfluorure) provoque une dilatation drastique des distances entre les couches hexagonales. En général, des distances de 2,5-2,7Å contre 3,3-3,5Å caractérisent respectivement la distance intermétallique dans ces deux formes [Gomez 2001], [Delattre 2004]. Pour un degré intermédiaire de fluoration, ceci conduirait à des composés réduits avec des couches désordonnées *h*-[BaO<sub>3-δ</sub>F<sub>1-x</sub>]. Ici, les lacunes en oxygène favoriseraient le déplacement de certains anions F<sup>-</sup> dans des positions intermédiaires depuis le centre de la pyramide FBa<sub>5</sub> vers la sphère de coordination des deux métaux en position apicale. Les différentes positions possibles pour F<sup>-</sup> sont représentées par une ligne en pointillé sur la figure IV.2 (d). Selon les

calculs de valence des liaisons (BVS) pour  $F^-$  par rapport à un anion  $O^{2-}$  et d'après les calculs DFT développés dans la partie suivante, un déplacement apical des centres métalliques connectés est attendu lorsque l'atome de fluor participe à la coordination du métal comme le montre la figure IV.2 (e). L'incorporation partielle du fluor dans les couches  $h$  devrait donc créer dans une même couche différents types des dimères  $Fe_2(O,F)_{9-\delta}$ . La taille des dimères augmente avec la distance métal – métal, impliquant une distorsion locale du réseau cristallin qui s'accompagne d'un effet de réduction du métal. Les propriétés physiques des composés intermédiaires devraient être fortement influencées par la forte concentration de ces défauts structuraux locaux.



**Figure IV.2** – Caractérisation structurale des pérovskites:  
 (a) couche hexagonale  $[BaO_3]$  conduisant à des paires d'octaèdres  $M_2O_9$  liés par les faces  
 (b) couche cubique  $[BaO_3]$  conduisant à des octaèdres  $MO_6$  joints par les sommets  
 (c) couche hexagonale idéale  $[BaOF]$  conduisant à des paires de tétraèdres  $M_2O_7$  joints par un sommet et à une bipyramide à base triangulaire  $FBa_5$   
 (d) – (e) couche intermédiaire  $h-[BaO_{3-\delta}F_{1-x}]$  après fluoration partielle conduisant à la formation des dimères  $M_2O_8$ . Les flèches en pointillés montrent les positions des relaxations calculées par DFT pour le fluor, capable de se déplacer hors de sa bipyramide  $FBa_5$  pour entrer dans la coordination du fer.

IV.3.2 Validation du désordre par calculs *ab initio* (DFT)

Ces prédictions structurales ont été confirmées par des calculs de relaxation structurale via des calculs DFT. Nous avons relaxé la structure de modèles de pérovskites hexagonales 6H partiellement fluorées (6H-FHP) constituées de couches *h* et *c* selon la séquence d'empilement (chc)<sub>2</sub> (cf. Figure IV.3.).

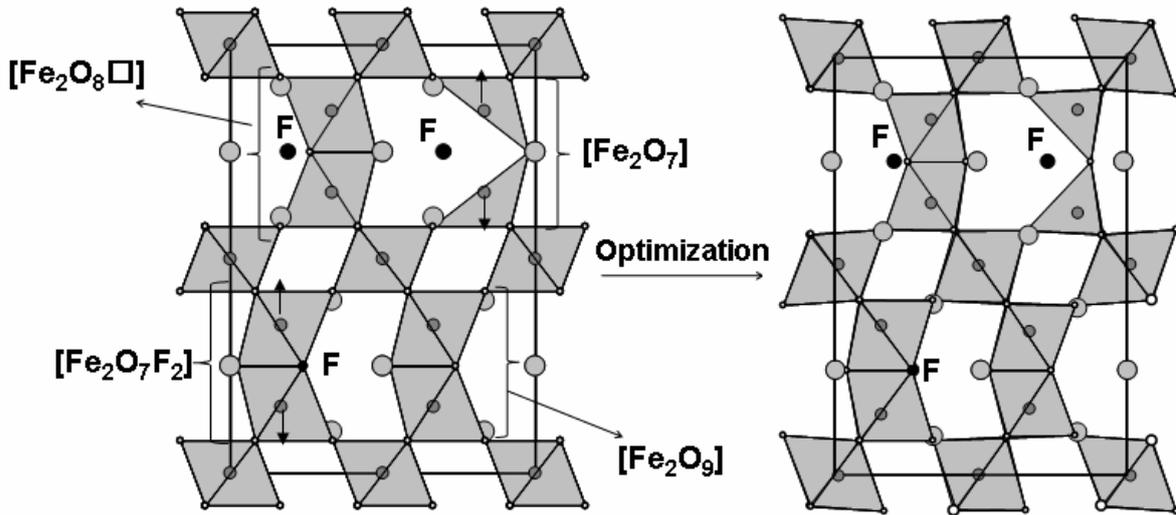
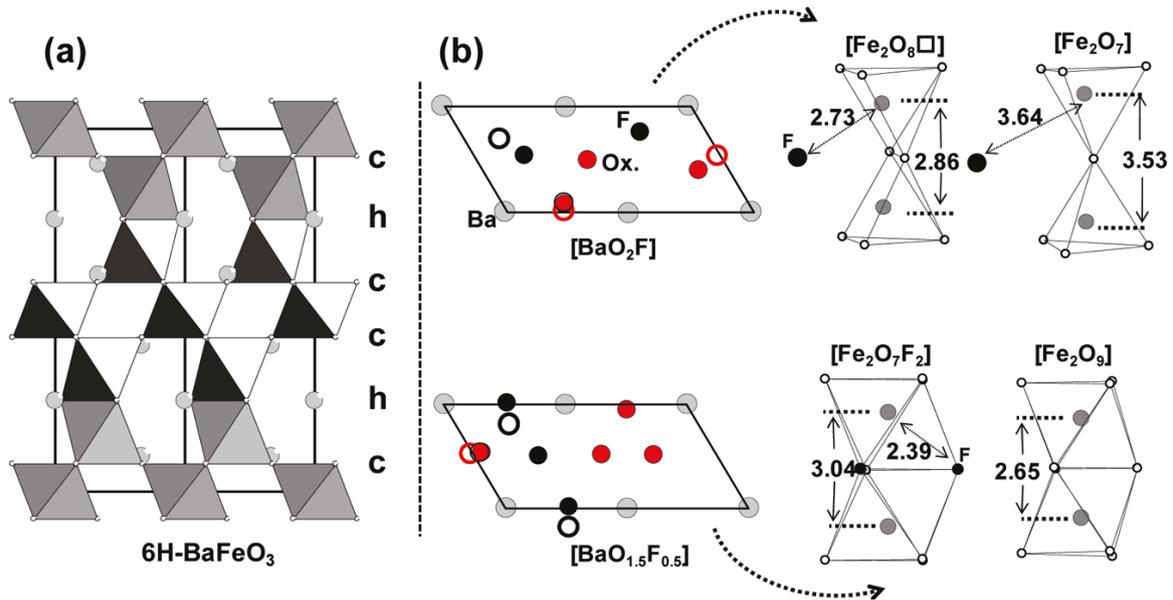


Figure IV.3 – Modèle structural utilisé pour les calculs DFT (à gauche) et la structure déduite des calculs DFT fondée sur l'optimisation de la géométrie (à droite).

Notre modèle initial correspond à un polytype 6H-FHP de formule BaFeF<sub>1/3</sub>O<sub>2.583</sub> dans une supermaille (2xa, b, c) partiellement fluorée et déficiente en oxygène. Deux couches *h* différentes [BaO<sub>2</sub>F] et [BaO<sub>1.5</sub>F<sub>0.5</sub>] sont introduites, dans lesquelles les atomes de fluor sont initialement situés au centre des bipyramides FBa<sub>5</sub> et/ou remplacent des atomes d'oxygène de la structure de l'oxyde idéal. La figure IV.4 montre les géométries locales obtenues après la relaxation. La structure se stabilise bien avec les différents dimères Fe-Fe qui la constitue. On observe des déplacements importants des anions F<sup>-</sup> par rapport à leur position idéale. Dans le même bloc déficient en anions et incluant des couches [BaO<sub>2</sub>F], cohabitent des dimères de tétraèdres Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> joints par les sommets avec une distance Fe-Fe = 3,53 Å et des dimères de pyramides Fe<sub>2</sub>□<sub>1</sub>O<sub>8</sub> jointes par les arêtes avec une distance Fe-Fe = 2,86 Å. En outre, un déplacement significatif des anions F<sup>-</sup> vers les lacunes d'oxygène s'opère, ce qui permet de stabiliser autour de la couche [BaO<sub>1.5</sub>F<sub>0.5</sub>] des paires d'octaèdres Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub> avec une distance Fe-Fe = 3,04 Å ainsi que des paires d'octaèdres Fe<sub>2</sub>O<sub>9</sub> avec une distance Fe-Fe = 2,65 Å.

Cette réorganisation importante dans les couches *h* est accompagnée par un déplacement léger mais non négligeable des atomes de baryum et d'oxygène dans les couches

$c$  voisines, en lien avec les contraintes et relaxations locales. La possible cohabitation au sein des mêmes feuilletts d'entité de taille variable est donc confirmée.



**Figure IV.4** – Relaxation structurale: (a) structure idéale du polytype 6H-BaFeO<sub>3</sub>. (b) géométrie d'une couche [BaO<sub>2</sub>F] (haut) et [BaO<sub>1.5</sub>F<sub>0.5</sub>] (bas) visualisé sur le plan (ab) après la relaxation totale (paramètres de maille et positions atomiques), avec les dimères correspondants. Les distances sont données en (Å). Les cercles vides représentent la position idéale définie avant optimisation des atomes correspondants (rouge pour l'oxygène et noir pour le fluor).

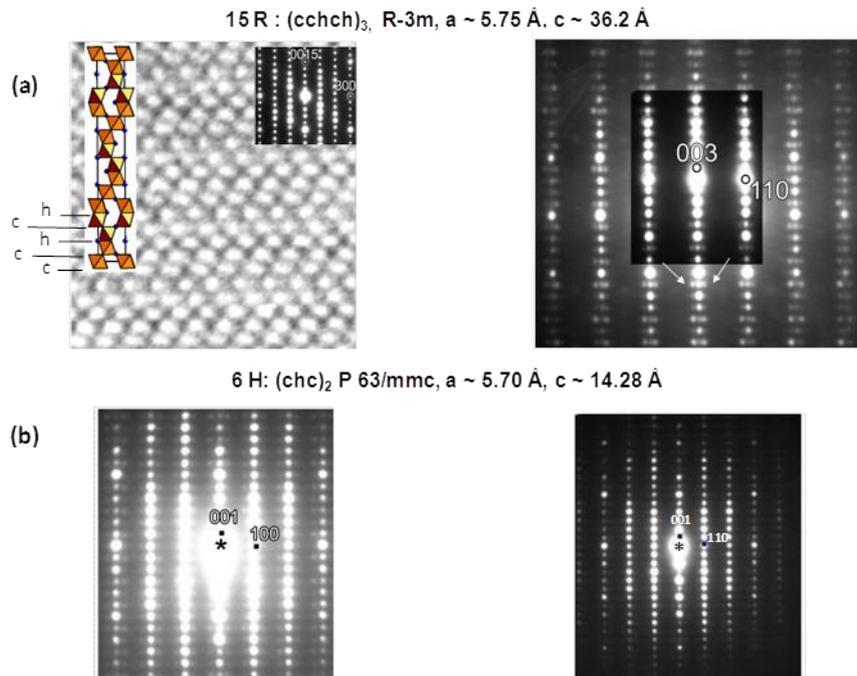
### IV.3.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

Nous venons de montrer que la création de couches lacunaires et l'insertion partielle du fluor peut créer différents environnements locaux pour de mêmes sites du fer. La structure est donc partiellement désorganisée, avec des contraintes structurales locales autour des couches [BaO<sub>3-δ</sub>F<sub>1-x</sub>]. Cette désorganisation a pu être mise en évidence par microscopie en transmission, où des spots de modulation sont observables sur les clichés de diffraction électronique (figure IV.5).

En ce qui concerne le composé 15R-FHP, le groupe d'espace R-3m est validé car aucune extinction autre que celles engendrées par les translations de réseau (1/3, 2/3, 2/3 et 2/3, 1/3, 1/3) n'est mise en évidence (en (a) sur la figure IV.5.). En transmission l'image correspond à celle d'un polytype 15R idéal avec la séquence (cchc)<sub>3</sub>, mais en diffraction on observe des spots de modulation, souvent accompagnés de trainées diffuses qui sont observables sur les clichés. Le vecteur de modulation correspondrait à un vecteur  $\alpha a^* + \beta b^*$  de faible amplitude. En outre on observe uniquement des satellites de 1<sup>er</sup> ordre ce qui

indiqueraient plutôt l'établissement d'un ordre partiel à moyenne distance. Ceci confirme la structure partiellement désorganisée des composés 15R-FHP.

Dans le cas de 6H-FHP, de très faibles spots supplémentaires, d'intensités variables d'un cristal à l'autre, apparaissent. Deux axes de zone sont présentés sur la figure IV.5 (b). L'indexation est donnée dans la maille hexagonale. Quelques très faibles spots supplémentaires apparaissent lorsque qu'on augmente fortement le contraste.



**Figure IV.5** – Images MET de 15R-FHP (a) et 6H-FHP(b), montrant par la présence de spots modulés l'existence de défauts structuraux.

#### IV.3.4 Taux de fluor incorporé et valence du fer.

Des analyses chimiques élémentaires ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS pour vérifier la composition exacte des composés synthétisés. Trois échantillons sont sélectionnés parmi les composés 15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.35). Deux, de teneur différente en fluor (x=0.15 et 0.2) et le troisième avec x=0.2, est chauffé à 900°C pendant 48h avant analyse. Deux échantillons sont analysés parmi les composés 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.25). Ils contiennent la même quantité de fluor (x=0.2) mais l'un des deux a été chauffé à 900°C pendant 48h à l'air. Les analyses après recuit des deux polytypes, nous permettent de vérifier la stabilité de la stœchiométrie en fluor. Pour le composé 15R-FHP, aucune perte de fluor n'est observée. Par contre, elle atteint 65% par rapport au taux initial

$x=0,2$  pour le 6H-FHP. Il apparaît donc, au moins dans l'état "as-prep." que l'écart entre la quantité du fluor incorporé et titré est suffisamment faible pour considérer une incorporation stœchiométrique dans les produits finaux. La stœchiométrie des autres éléments (Ba, Sr, Fe) ne varie pas après recuit (voir tableau IV.3).

**Tableau IV.3** – Résultats de l'analyse chimique élémentaire sur les échantillons 15R-FHP et 6H – FHP.

Formule	% massique après analyses					Elément par U.F.				
	Ba	Sr	Fe	F	O	Ba	Sr	Fe	F	O
15R-BaFeF <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (as prep.)	56.3	-	24.9	1,49	-	0.92	-	1	0.18	-
15R-BaFeF <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (oxydée)	56.1	-	23.7	1.42	-	0.96	-	1	0.17	-
15R-BaFeF <sub>0,15</sub> O <sub>3-δ</sub> (as prep.)	55.3	-	23.8	1,09	-	0.94	-	1	0.13	-
6H-Ba <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> FeF <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (as. prep)	48.43	8.16	24.98	1.72	13.34	0.79	0.2	1	0.2	1.86
6H-Ba <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> FeF <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (oxydée)	49.00	8.10	25.41	0.54	12.70	0.78	0.2	1	0.06	1.75

La valence du fer a été déterminée par titrage redox avec le sel de Mohr. Pour les phases 15R-FHP "as-prep." avec  $x=0.15$  et  $0.2$  les formules déterminées après titrage sont respectivement BaFe<sup>+3.01</sup>F<sub>0,14</sub>O<sub>2,49</sub> et BaFe<sup>+3.02</sup>F<sub>0,18</sub>O<sub>2,42</sub>. Concernant la phase 6H-FHP avec  $x=0,2$  le titrage redox nous donne comme formule Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Fe<sup>+3.12</sup>F<sub>0,2</sub>O<sub>2,46</sub>. Le fer est donc très majoritairement trivalent.

#### IV.3.5 Diffraction des RX sur monocristaux de la forme 15R

Des monocristaux de la forme 15R fluorée ont pu être préparés comme décrit dans le paragraphe IV.8. La diffraction des rayons X sur monocristal nous a permis une caractérisation précise des défauts structuraux locaux. Des cristaux noirs de BaFeF<sub>0,2</sub>O<sub>3-x</sub> sont isolés du mélange réactionnel contenant également des cristaux transparents de BaF<sub>2</sub>. Un monocristal noir a été caractérisé et les 10152 réflexions collectées s'indexent dans une maille trigonale ayant pour paramètres:  $a = 5,7196(2)$  Å et  $c = 35,805(1)$  Å. Après correction de l'absorption, les 10152 réflexions sont regroupées en 668 réflexions indépendantes dans la classe cristalline  $-3m$ , ce qui conduit à un facteur  $R_{int}$  de 2,57%. Les conditions de l'enregistrement et les données cristallographiques sont regroupées dans la fiche suppléments IV.9 (tableau IV.B).

L'affinement réalisé dans le groupe d'espace R-3m nous donne une composition finale  $\text{BaFeF}_{0,174}(\text{O},\text{F})_{2,65}$  pour le cristal "as-prep.". Les facteurs d'accord sont  $R_{\text{F(all)}} = 2,87\%$  et  $wR_{\text{F(all)}} = 2,73\%$ .

Dans la formule ci-dessus, au niveau des couches hexagonales préférentiellement fluorés, F<sup>-</sup> représente les anions dans leurs sites idéaux (= au centre des bi-pyramides Ba<sub>5</sub>). Les sites nommés (O,F) correspondent aux sommets anioniques tétraédriques et octaédriques susceptibles d'inclure une partie du fluor incorporé dans le polyèdre de coordination du fer. Les positions atomiques, les distances interatomiques et les paramètres affinés pour l'anisotropie thermique sont regroupés dans les tableaux IV.7 (a), IV.8 (a) et dans la fiche suppléments IV.9 (tableau IV.E (a)).

Tous les cations impliqués dans la couche hexagonale **h** sont, soit accompagnés d'une anisotropie importante suivant l'axe **c**, soit délocalisés sur deux positions. La figure IV.6 (a) montre le modèle désordonné affiné, qui correspond idéalement à la superposition des différentes configurations locales qui apparaissent sur la figure IV.6 (b).

La présence de deux sites "éclatés" pour le fer dans les blocs **h** mène à une distribution des distances Fe - Fe entre la distance courte 2,817(4) Å et longue 3,422(8) Å. Dans une première approximation, ces distances correspondraient aux paires de tétraèdres et d'octaèdres. Pour la configuration intermédiaire (paires de pyramides) la distance se situerait dans la fourchette intermédiaire. Nous avons mentionné dans le chapitre II (figure II.6), la dilatation de la maille avec le taux **y** de fluor incorporé. Ce phénomène apparaît pour les deux phases 6H et 15R. On peut dès lors considérer que la concentration de paires de tétraèdres Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> augmente avec **y**, par analogie avec les structures extrêmes où les couches **h** seraient totalement fluorés [BaOF] en ne créant de part et d'autres que des dimères Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> plus grands, selon **c**, que les dimères octaédriques Fe<sub>2</sub>(O,F)<sub>9-x</sub>.

Du point de vue de la synthèse, les mélanges correspondants à ces phases extrêmes:

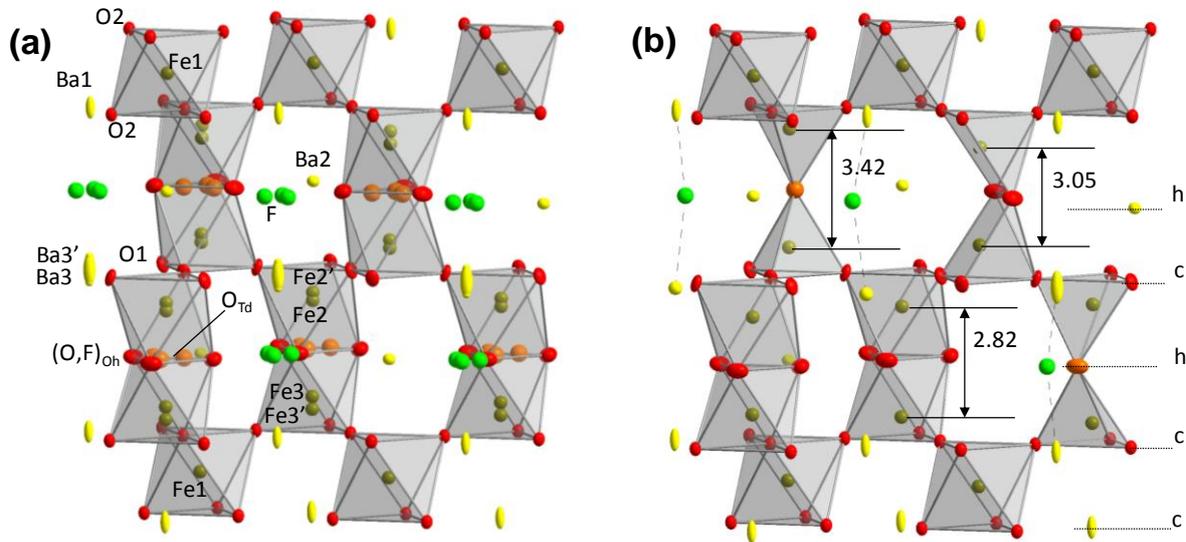
- 15R (ch'ch'c)<sub>3</sub> → Ba<sub>15</sub>Fe<sub>15</sub>O<sub>33</sub>F<sub>6</sub> = BaFe<sup>+2.8</sup>F<sub>0,4</sub>O<sub>2,2</sub> et
- 6H (ch'c)<sub>2</sub> → Ba<sub>6</sub>Fe<sub>6</sub>F<sub>2</sub>O<sub>14</sub> = BaFe<sup>+3</sup>F<sub>0,33</sub>O<sub>2,33</sub> avec c= [BaO<sub>3</sub>] et h'=[BaOF]

n'ont pas conduit à des systèmes monophasiques (cf. tableau II.1).

La forte anisotropie thermique et/ou l'éclatement de la plupart des positions des atomes de baryum témoignent également du désordre local qui dépend par exemple, de la présence ou non de fluor dans leur sphère de coordination.

La présence simultanée dans une même couche des différentes unités qui n'ont pas la même taille, crée donc une structure désordonnée avec un grand taux de défauts.

La fluctuation structurale résultante pourrait ouvrir des canaux susceptibles d'aider à la diffusion de l'oxygène, comme nous le verrons dans la suite dans ce chapitre.



**Figure IV.6** – Désordre cationique par DRX sur monocristal du 15R-FHP  
 (a) modèle structural désordonné affiné montrant tous les atomes situés dans les couches hexagonales avec leur délocalisation; (b) structure localement, déduite du modèle affiné présentant les différents environnements possibles.

La formule établie après l'affinement pour le monocristal sélectionné est  $\text{BaFeF}_{0,174}\text{O}_{1,8}[\text{O}_{\text{Td } 0,1}(\text{O},\text{F})_{0,75}]_{\text{h-layer}}$ . Le fluor et l'oxygène n'étant pas distinguable par diffraction des rayons X, l'incorporation totale de fluor ne peut être entièrement déterminée et la formule moyenne est donnée à partir des occupations affinées. Par conséquent, dans les couches *h*, le fluor occupe le centre de la bipyramide  $\text{Ba}_5(\text{F}_{0,174})$ , tandis que le sommet partagé entre deux tétraèdres est exclusivement occupé par l'oxygène ( $\text{O}_{\text{Td } 0,1}$ ). Les positions octaédriques correspondent à un mélange O/F ( $(\text{O},\text{F})_{0,75}$ ). Ce désordre important est confirmé par la diffraction des neutrons sur poudre présenté ci-dessous.

### IV.3.6 Sous réseau anionique par diffraction des neutrons à température ambiante

#### IV.3.6.1 Cas de la phase 15R fluorée

Etant donnée la présence avérée des défauts dans la structure, la diffraction neutronique s'impose pour valider le modèle désordonné établi par diffraction sur monocristal. Comme rapidement décrit en chapitre II (paragraphe II.3.2), pour un même taux de fluor, fixé à  $x=0,2$ , plusieurs échantillons du composé 15R "as prep." ont été préparés en faisant varier le "taux" de remplissage du tube d'or (modification de  $V_{\text{poudre}}/V_{\text{air}}$ ) avant le

chauffage. Comme résultat général, on observe que les paramètres de maille dépendent des conditions de synthèse: l'augmentation du ratio  $V_{\text{poudre}}/V_{\text{air}}$  (en faveur de la réduction du fer) entraîne une expansion notable du paramètre  $c$ .

Par exemple on obtient:

-  $\text{BaFe}^{+3.04}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.42}$  composé préparé en tube d'or rempli au 3/4 ( $a = 5.74912(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 36.1902(7) \text{ \AA}$ ) contre,

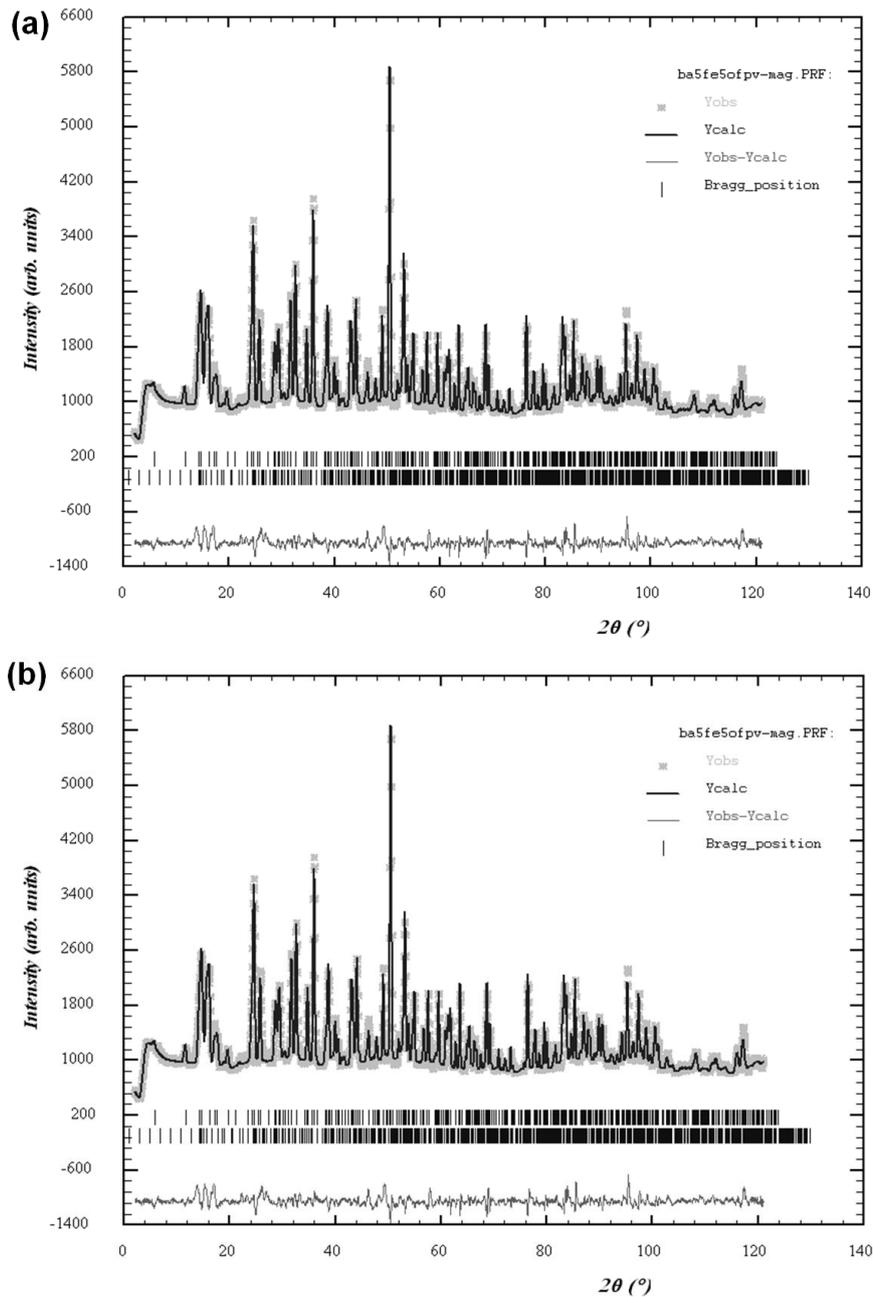
-  $\text{BaFe}^{+3.08}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.44}$  préparé dans un tube d'or rempli au 2/3 ( $a = 5.74324(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 36.093(1) \text{ \AA}$ ).

Les diffractogrammes expérimentaux ainsi que les diffractogrammes calculés et différence issus des affinements par la méthode Rietveld sont présentés en figure IV.7.

Les différences entre les deux jeux de données de diffraction neutronique affinés sont très faibles, ce qui révèle une quasi-identité des deux composés d'un point de vue structural. Cependant on remarque une augmentation du paramètre  $c$  avec la réduction du fer qui, encore une fois, implique une plus forte intervention des paires tétraédriques  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  plus longues.

Pour alléger ce manuscrit, nous allons nous focaliser plus particulièrement sur la structure du composé 15R- $\text{BaFe}^{+3.08}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.44}$  ( $a = 5.7432(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 36.093(1) \text{ \AA}$ , de groupe d'espace R-3m,  $R_{\text{Bragg}} = 8.27\%$ ). L'une des difficultés majeures rencontrée dans l'affinement, découle du caractère désordonné de la structure, ainsi que de la présence de la structure magnétique issue de l'ordre antiferromagnétique entre les atomes de fer, présent dès la température ambiante. Cette dernière sera discutée en détail dans le prochain chapitre. Dans l'édifice tridimensionnel de la 15R-FHP (cf. Figure IV.8), la coordination du fer situé entre deux couches cubique  $c$  est octaédrique avec six distances Fe1-O2 à  $\sim 2.045 \text{ \AA}$ , compatibles avec les liaisons  $\text{Fe}^{3+} \text{---} \text{O}$  ( $\text{BVS} = 2,77$ ).

Contrairement à ce qui est observé dans les composés cubiques fluorés  $\text{BaFeO}_2\text{F}$  [Heap 2007], ou dans le composé tétragonale décrit dans le chapitre précédent, l'absence de paramètres thermiques élevés ou de split local pour les anions des couches  $c$  concernées, n'implique aucune incorporation significative du fluor dans ces couches et valide leur incorporation préférentielle dans les couches  $h$ , suivant les modèles structuraux décrits en figure IV.2.

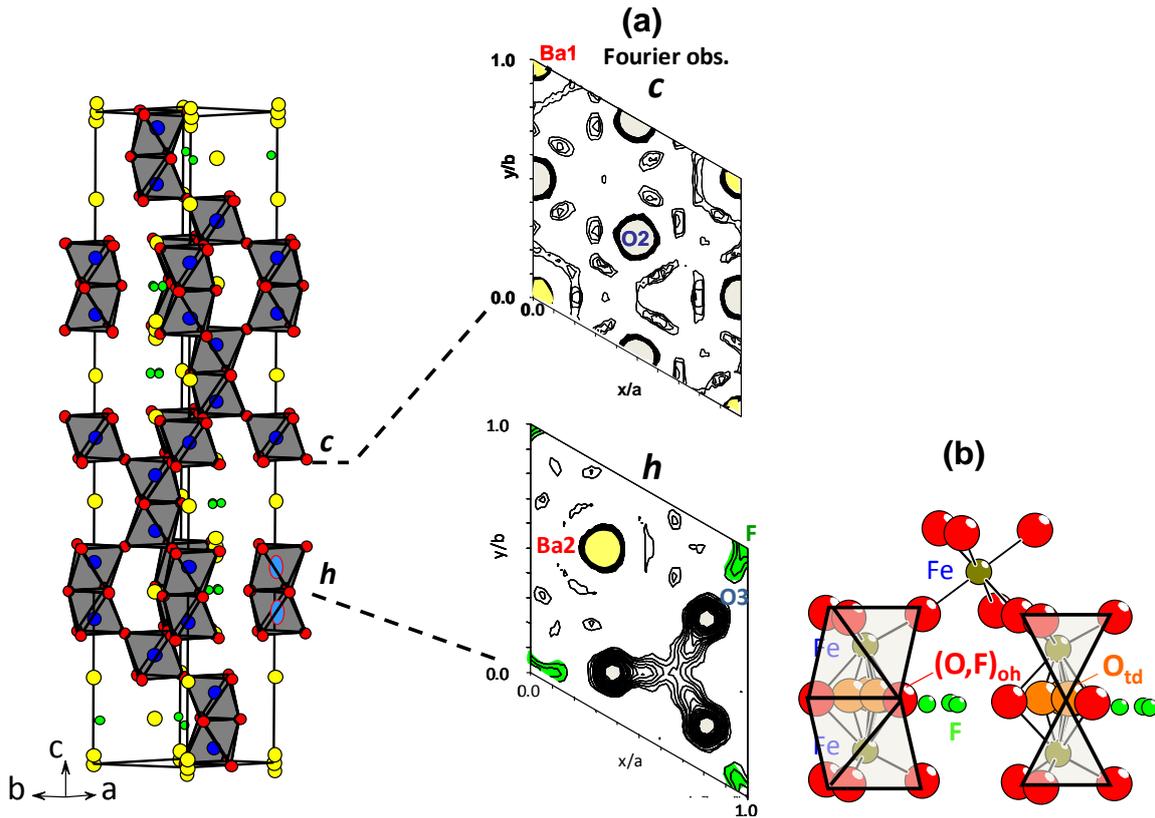


**Figure IV.7** – Diagrammes observés, calculés et différences, issus des affinements de données de diffraction des neutrons des composés: (a)  $BaFe^{+3.04}F_{0.2}O_{2.42}$  (Bragg  $R$ -factor=8.28% ;  $R_f$ -factor= 7.33%) et (b)  $BaFe^{+3.08}F_{0.2}O_{2.44}$  (Bragg  $R$ -factor=8.27% ;  $R_f$ -factor= 7.78%). La deuxième phase correspond à la structure magnétique antiferromagnétique toujours présente à température ambiante et qui sera présentée chapitre V.

Comme prévu par les calculs DFT et observé au niveau cationique sur monocristal, un désordre anionique important à l'intérieur des couches  $h$  est constaté, (cf. carte de Fourier-différence correspondante, figure IV.8 (a)), avec une densité de nucléons large autour des positions anioniques idéales) contrairement aux couches  $c$  qui semblent plus ordonnées.

Deux jeux de positions cristallographiques anioniques peuvent rendre compte de l'allure de la densité résiduelle sur les couches  $h$ , statiquement désordonnées:

- un premier site correspondant à l'oxygène qui crée des tétraèdres ( $O_{td}$ ) et les dimères  $Fe_2O_7$  partageant un sommet (figure IV.2 (c) et IV.8 (b))
- un second site qui est attribué au mélange O,F octaédrique plus ou moins lacunaire des paires  $Fe_2O_6(O,F)_{3-\delta}$  partageant une face ou une arête (figure IV.2 (a), (d) et IV.8 (b)).



**Figure IV.8** – Structure du composé 15R-FHP issue des affinements des données de diffraction neutronique et densité électronique des couches cubique  $c$  et hexagonale  $h$  (a), avec les deux jeux de données correspondants aux anions (b).

L'analyse fine des distributions intersites affinées pour  $BaFe^{+3.08}F_{0.2}O_{2.44}$  indique une répartition statistique dans les couches  $h$  des différents environnements du fer correspondant à 7%  $Fe_2(O,F)_9$  en paires d'octaèdres, à 52%  $Fe_2(O,F)_8$  en pyramides jointes par une arête et à 21%  $Fe_2O_7$  en paires de tétraèdres.

Les positions atomique, les paramètres affinés pour l'anisotropie thermique et les distances interatomique sont regroupés dans le tableau IV.4 (a), (b) et (c).

Pour l'autre composé 15R étudié,  $BaFe^{+3,04}F_{0,2}O_{2,42}$ , toutes les données structurales affinées par diffraction des neutrons sont présentées dans la fiche suppléments IV.9, tableau IV.A et montrent une distribution des polyèdres assez comparable.

Une présence significative du fluor est détectée au centre des bipyramides triangulaires  $Ba_5$ . Comme déjà argumenté dans le paragraphe précédent, l'existence de ces sites est corrélée avec la présence des dimères de tétraèdres  $Fe_2O_7$ , observé autour de couches idéales [BaOF] (figure IV.2 (c)).

Dans ces blocs hexagonaux désordonnés, l'agitation thermique de tous les cations est importante le long de l'axe  $c$ , certains d'entre eux étant éclatés en deux positions suivant  $c$  pour simuler la densité de nucléons. Nous validons donc encore une fois l'importante diversité de configurations locales et la grande flexibilité du réseau hexagonal après fluoration.

**Tableau IV.4 (a)** – Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope pour  $BaFe^{+3,08}F_{0,2}O_{2,44}$  "as-prep." ( $a = 5,7432(1)$  Å,  $c = 36,093(1)$  Å, groupe d'espace  $R-3m$ ) issus de l'étude par diffraction des neutrons (Bragg  $R$ -factor=8,27% ;  $R_f$ -factor= 7,78%).

Atome	Wyck, /Occ,	x	y	z	U eq./iso* (Å <sup>2</sup> )
Ba1	6c/1	0	0	0,1318(3)	0,036(4)
Ba2	6c/1	1/3	2/3	0,0703(2)	0,016(1)
Ba3	3a/0,354(4)	0	0	0	0,006(3)
Ba3'	6c/0,322(8)	0	0	0,0151(5)	0,006(3)
Fe1	3b/1	1/3	2/3	1/6	0,0115(9)
Fe2	6c/1	2/3	1/3	0,0245(8)	0,013(2)
Fe3	6c/1	2/3	1/3	0,1090(1)	0,022(1)
O1	9e/1	0	1/2	0	0,0174(8)
O2	18h/1	0,1677(4)	-0,1677(4)	0,2003(1)	0,0172(6)
<i>Couche hexagonale : les anions</i>					
(O,F) <sub>oh</sub>	18h/(0,44,0,07)	-0,1912(8)	0,1912(8)	0,0665(2)	0,037(3)
O <sub>Td</sub>	18h/0,090(7)	-0,291(4)	0,291(4)	0,069(1)	0,037(3)
F <sub>Ba5</sub>	18h/0,097(6)	0,036(4)	-0,036(4)	0,065(1)	0,037(3)

**Tableau IV.4 (b)** – Facteurs d'agitation thermique anisotrope affinés (Å<sup>2</sup>) pour  $BaFe^{+3,08}F_{0,2}O_{2,44}$  "as-prep." ( $a = 5,74324(1)$  Å,  $c = 36,093(1)$  Å, Bragg  $R$ -factor=8.27% ;  $R_f$ -factor= 7.78%) à température ambiante.

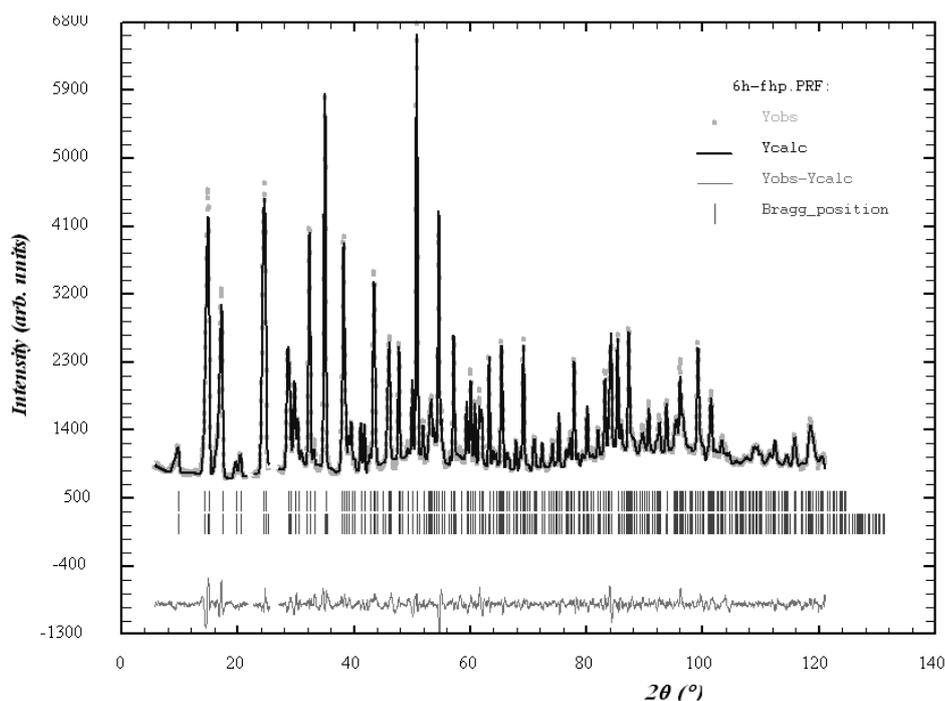
Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ba1	0,004(1)	0,004(1)	0,101(1)	-0,0020(1)	0,00000	0,00000
Fe2	0,006(1)	0,006(1)	0,029(2)	-0,004(1)	0,00000	0,00000
Fe3	0,0046(2)	0,0046(2)	0,058(3)	-0,0023(2)	0,00000	0,00000

**Tableau IV.4 (c)** – Distances interatomiques dans  $BaFe^{+3,08}F_{0.2}O_{2.44}$  "as-prep.". Les distances indiquées \* sont trop courtes en raison de la mauvaise localisation Fe2 et Fe3 dans leur coordination tétraédrique, masquée par leur vibration thermique le long d'axe *c*.

Atomes	d(Å)
Fe1 – O2(x6)	2,047(3)
Fe2 <sub>Oh</sub> – O1(x3)	1,880(4)
Fe2 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x2 or x3)	2,071(6)
Fe2 <sub>Td</sub> – O1(x3)	1,880(4)
Fe2 <sub>Td</sub> – O <sub>Td</sub> (x1)	>1,65(5)*
Fe3 <sub>Oh</sub> – O2 (x3)	1,879(3)
Fe3 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x3)	2,086(7)
Fe3 <sub>Td</sub> – O2 (x3)	1,879(3)
Fe3 <sub>Td</sub> – O <sub>Td</sub>	>1,51(5)*
Fe2 – Fe3	3,047(4)
F <sub>Ba5</sub> – Ba2(x3)	2,96(2) - 3,53 (1)
F <sub>Ba5</sub> – Ba1	2,42(4)
F <sub>Ba5</sub> – Ba3'	2,93(4)

#### IV.3.6.2 Cas de la phase 6H-fluorée

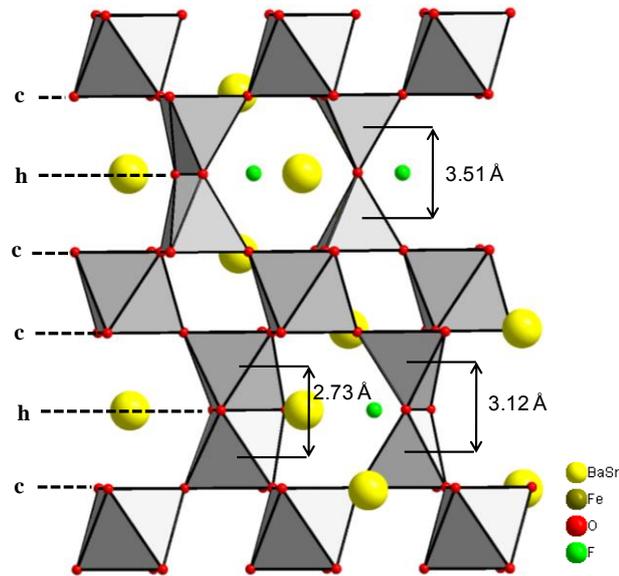
L'affinement du profil de raie laisse apparaître la présence de deux pics d'impureté de faible intensité, non détectés par DRX aux  $d_{hkl}$  correspondants. Pour l'affinement, les domaines angulaires correspondants seront exclus du diagramme. (cf. figure IV.9). Comme précédemment, l'affinement de la structure issue de la diffraction de neutrons du composé 6H-FHP est rendu difficile par son caractère désordonné. En effet, les atomes de fer et de baryum présentent une forte variation de position autour de leur position moyenne. Ceci est confirmé par une forte anisotropie thermique le long de l'axe *c* pour le baryum ou par le split nécessaire de certains atomes de fer de part et d'autre de la position idéale. De plus, des pics magnétiques se superposent au diagramme. La présence de ces derniers est associée à l'ordre antiferromagnétique qui existe entre les atomes de fer à température ambiante. Les paramètres structuraux et les distances sont présentés respectivement dans les tableaux IV.5 (a) et IV.5 (b). La structure magnétique du 6H-FHP sera discutée plus en détail dans le prochain chapitre.



**Figure IV.9** – Diagrammes observé, calculé et différence, issus des affinements de données de diffraction des neutrons pour le composé  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Fe^{+3,16}F_{0,2}O_{2,48}$  (Bragg  $R$ -factor=5,86%;  $R_f$ -factor= 5,88%;  $R$ -mag=5,67%). La deuxième phase correspond à la structure antiferromagnétique présente à température ambiante.

Au niveau anionique, la diffraction neutronique révèle que la structure à température ambiante du composé 6H-FHP  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}FeF_{0,2}O_{3-\delta}$  "as-prep." est également désordonnée selon un modèle similaire à celui de la phase 15R-FHP (figure IV.10). L'affinement a été réalisé à partir du modèle structural déterminé antérieurement par Jacobson pour  $BaFeO_{3-\delta}$  [Jacobson 1976]. Comme précédemment, dans les couches hexagonales, on distingue la présence simultanée des différentes entités : dimères de tétraèdres (distance Fe-Fe de 3,514(5) Å), dimères de pyramides (distance Fe-Fe= 2.7-3.5 Å) et des dimères d'octaèdres (distance Fe-Fe de 2,737(4) Å) autour des couches  $[BaO_{3-\delta}F_{1-x}]$ .

Le degré d'oxydation moyen du fer de +3,16, calculé à partir du taux d'oxygène moyen présent dans la structure, est confirmé par analyse chimique (+3,12). Après affinement on trouve au niveau des inter-feuillets hexagonaux 65% des atomes de fer total en dimères de pyramides  $Fe_2O_6(O,F)_2$ , 33% en dimères de tétraèdres  $Fe_2O_7$  et les pourcentages restants (3%) en dimères d'octaèdres joints par leur face  $Fe_2O_6(O,F)_3$ .



**Figure IV.10** – Modèle structural du composé 6H-FHP-''as-prep.'' issu des affinements des données de diffraction de neutrons.

**Tableau IV.5 (a)** – Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope pour  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Fe^{+3,16}F_{0,2}O_{2,48}$  ''as-prep.'' ( $a = 5,7049(5)$  Å,  $c = 14,273(2)$  Å, groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) issu de l'affinement des données de diffraction des neutrons (Bragg  $R$ -factor= 5,86%;  $R_f$ -factor= 5,88%).

Atomes	Wyck. /Occ.	x	y	z	$U_{eq./iso^*}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba1	2b/0,7	0	0	1/4	0,0166(4)
Sr1	2b/0,3	0	0	1/4	0,0166(4)
Ba2	4f/0,85	1/3	2/3	0,0804(3)	0,0166(4)
Sr2	4f/0,15	1/3	2/3	0,0804(3)	0,0166(4)
Fe1	2a/1	0	0	0	0,0091(3)
Fe2	4f/0,5	1/3	2/3	0,8731(7)	0,0091(3)
Fe2'	4f/0,5	2/3	1/3	0,1541(7)	0,0091(3)
O1	12k/1	0,8355(5)	0,6711(5)	0,0854(1)	0,0258(3)
<i>Couches hexagonales : anions</i>					
(O,F) <sub>Oh</sub>	6h/0,39	0,5296(1)	0,059(1)	1/4	0,0258(3)
O <sub>Td</sub>	6h/0,09	0,615(4)	0,229(4)	1/4	0,0258(3)
F <sub>Ba5</sub>	6h/0,2	0,381(3)	0,762(3)	1/4	0,0258(3)

**Tableau IV.5 (b)** – Distances interatomiques pour  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Fe^{+3,16}F_{0,2}O_{2,48}$  "as prep.". Les distances indiquées \* sont trop courtes en raison de la délocalisation des atomes de fer en coordination tétraédrique, entre les positions Fe2 et Fe2', associée à leur mouvement le long d'axe c.

atomes	d(Å)
Fe1 – O1(x6)	2,031(2)
Fe2' <sub>Oh</sub> – O1(x3)	1,936(6)
Fe2' <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x2 or x3)	1,926(8)
Fe2' <sub>Td</sub> – O1(x3)	1,936(6)
Fe2' <sub>Td</sub> – O <sub>Td</sub> (x1)	> 1,463(2)*
Fe2 <sub>Oh</sub> – O1 (x3)	1,771(4)
Fe2 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x2 or x3)	2,219(9)
Fe2 <sub>Td</sub> – O1 (x3)	1,771(4)
Fe2 <sub>Td</sub> – O <sub>Td</sub>	>1,831(1)*
Fe2' – Fe2'	2,737(4)
Fe2 – Fe2	3,514(5)
Fe2' – Fe2	3,126(2)
F <sub>Ba5</sub> – Ba1(x3)	3,085(2)- 3,765(1)
F <sub>Ba5</sub> – Ba2	2,466(5)

### IV.3.7 Analyse du désordre par spectroscopie Mössbauer à température ambiante

Les résultats structuraux obtenus par diffraction X sur monocristal et par diffraction de neutron sur poudre sont combinés avec les résultats de spectroscopie Mössbauer afin de déterminer plus précisément les proportions des différents types de dimères présents dans la structure des deux phases 15R et 6H. Le principe est détaillé en annexe I (paragraphe I.3). Les spectres Mössbauer des états "as-prep." et leur suivi en température nous donne des renseignements sur la distribution des polyèdres oxygénés du fer, leurs évolution en fonction de la température, mais surtout sur les températures d'ordre magnétique. Pour éviter une redondance dans le texte, nous avons choisi de les présenter dans le chapitre V (paragraphe V.1.3.4) qui s'intéresse plus particulièrement à ce dernier aspect. A ce stade, nous pouvons dire que notre étude confirme bien un désordre important des polyèdres oxygénés et corrobore la distribution du fer entre les différents dimères au niveau des inter-feuillets hexagonaux, calculée à partir des résultats de diffraction neutronique.

#### IV.4 Comportement en température des pérovskites hexagonales fluorées

Dans ce sous chapitre, nous nous intéressons au comportement thermique des nouvelles pérovskites hexagonales fluorées 6H et 15R et en particulier à l'évolution structurale du sous-réseau anionique.

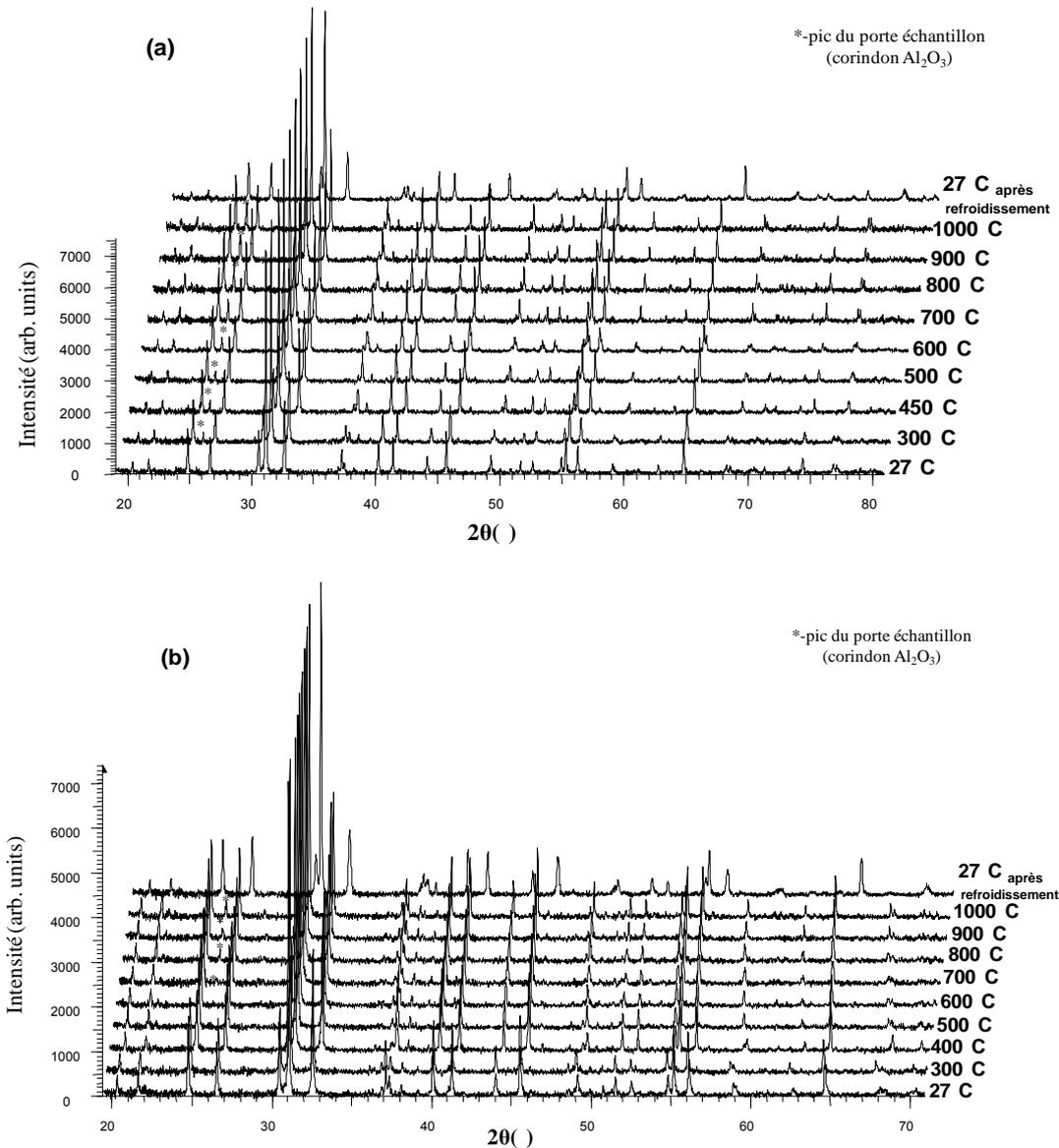
##### IV.4.1 Stabilité thermique des phases 15R-FHP et 6H-FHP

Contrairement à un grand nombre d'oxyfluorures qui ont tendance à perdre leur fluor à hautes températures, les composés 15R-FHP montrent une stabilité thermique remarquable. En effet, nous observons :

➤ l'absence de perte de fluor révélée par l'ATG couplée à la spectrométrie de masse jusqu'à 1000°C, confirmée par les analyses chimiques élémentaires. Dans ce dernier cas, l'analyse avant et après traitement thermique de deux jours à 900°C sous air, ne montre aucune perte significative de fluor. Par exemple, pour le composé avec  $x=0,2$  dans l'état "as prep." nous obtenons la formule  $\text{BaFe}^{+3,02}\text{F}_{0,18}\text{O}_{2,42}$ . Après traitement thermique, le composé a pour formule  $\text{BaFe}^{+3,11}\text{F}_{0,17}\text{O}_{2,47}$ . Les taux de fluor ont été déterminés par analyses chimiques élémentaires au Service Central d'Analyse du CNRS en utilisant une électrode spécifique pour le fluor et les taux d'oxygène ils sont déduits par dosages redox.

➤ Les phases initiales sont conservées après DRX in-situ à haute température (cf. figure IV.11 et la fiche suppléments IV.9 figure IV.A pour les composés 15R-FHP  $\text{BaFeF}_x\text{O}_{3-\delta}$  avec  $x=0,2, 0,25, 0,3, 0,4$ ).

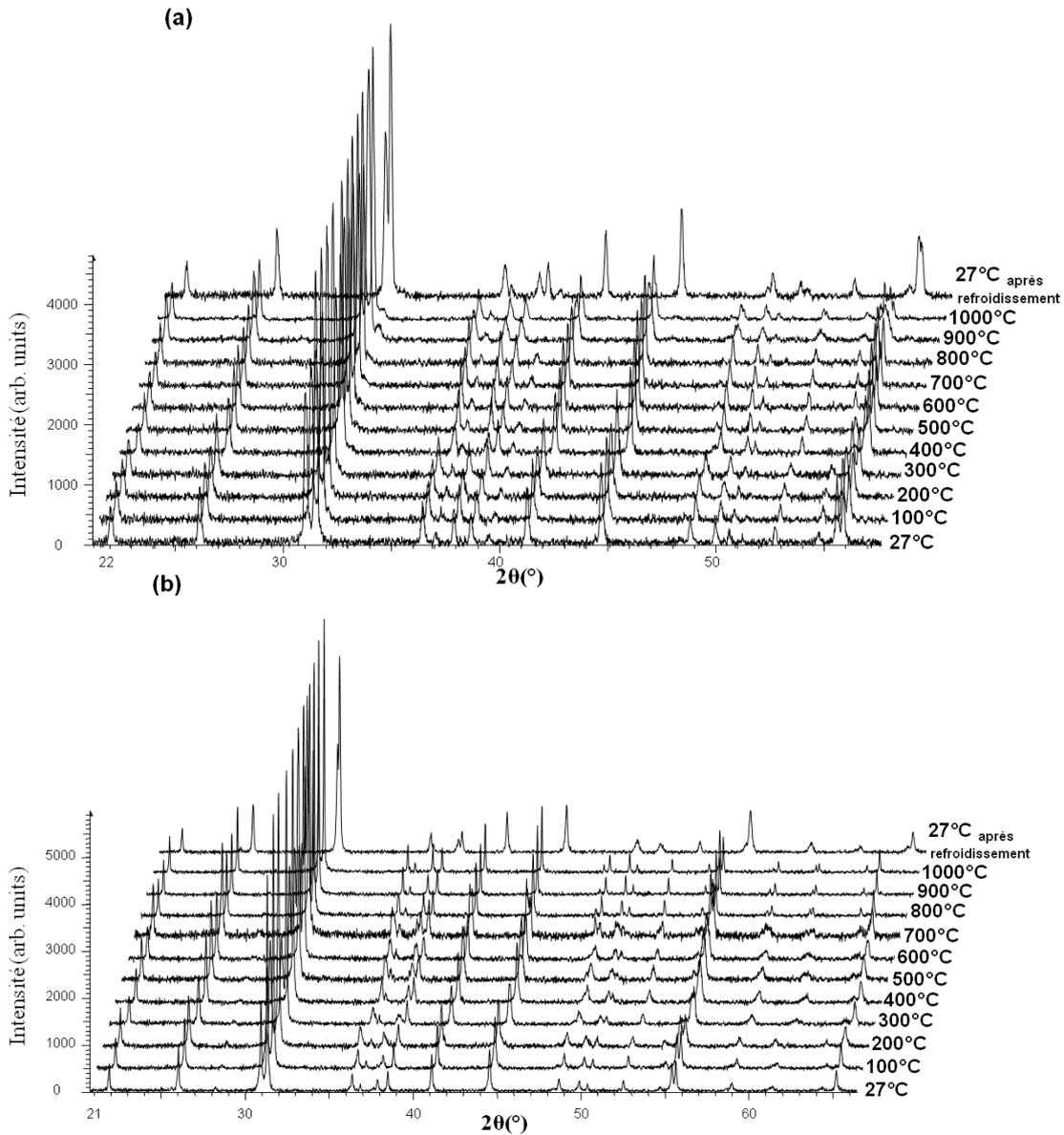
Cette forte stabilité thermique du 15R-FHP rappelle celle observée pour les polytypes hexagonaux, oxychlorurés et oxyfluorurés du cobalt, observée jusqu'à des températures supérieures à 1000°C [Mentré 2010], [Kauffmann 2008], [Mentré 2008]. Nous allons tenter de montrer que cette stabilité à haute température est rendue possible par la réorganisation réversible, lors du cycle chauffage/refroidissement, du réseau anionique ( $\text{O}^{2-}/\text{F}/\square$ ) dans les couches  $h$  désordonnées. Au contraire, les composés  $\text{AFeO}_2\text{F}$  dérivés des pérovskites cubiques obtenus après fluoration topotactique des oxydes  $\text{AFeO}_{3-\delta}$  présentent un caractère métastable. Nous avons déjà mentionné dans le chapitre III, que ces phases fluorées  $\text{AFeO}_2\text{F}$ ,  $\text{A} = \text{Ba/Sr}$ , se décomposent au voisinage de 750°C produisant des sels  $(\text{Ba/Sr})\text{F}_2$  [Clemens 2010] et étudié la transformation de  $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}(\text{O},\text{F})_{\sim 2,5}$  tétragonale à haute température dans une phase cubique en perdant le fluor initial.



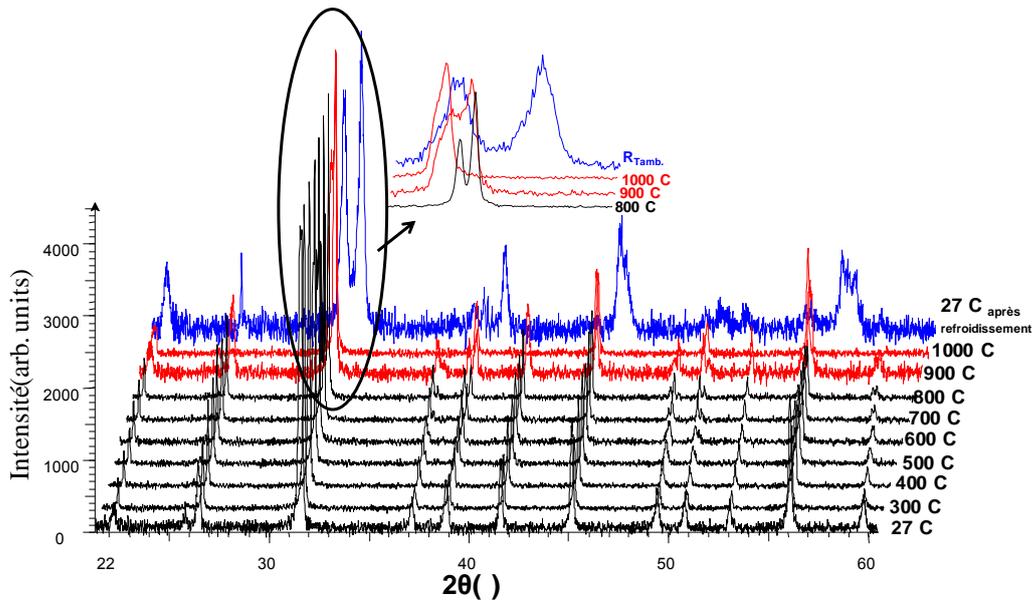
**Figure IV.11** – Thermodiffractogrammes enregistés au chauffage et après refroidissement de  $15R\text{-BaFeF}_x\text{O}_{3-\delta}$  avec  $x=0,2$  (a) et  $0,25$  (b).

Dans le cas des composés hexagonaux (15R et 6H-FHP), la position du fluor dans les couches *h* (avec essentiellement des interactions F-Ba) préférentiellement aux couches *c* (avec interactions Fe-F-Fe fortes et contraintes locales importantes) est probablement un gage de stabilité. Nous avons déjà argumenté en chapitre III (paragraphe III.3.2), qu'en termes de somme des valences de liaison (BVS), le remplacement de  $\text{O}^{2-}$  ( $S=-2$ ,  $R_{\text{O-FeIII}}=1.759$ ) par  $\text{F}^-$  ( $S=-1$ ,  $R_{\text{F-FeIII}}=1.67$ ) conduit à une augmentation moyenne des distances Fe-F, qui induit des contraintes locales importantes dans un réseau tridimensionnel cubique, alors qu'en contrepartie, les couches hexagonales désordonnées *h*- $[\text{BaOF}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}]$  offrent une possibilité de relaxation dans "le plan" grâce au déplacement de  $\text{F}^-$  (voir figure IV.2 (d) et (e)).

Les composés  $6H\text{-Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeF}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  montrent une perte plus importante de fluor par rapport à leur teneur initiale après chauffage à  $900^\circ\text{C}$  ( $x=0,2$  (as-prep)  $\rightarrow$   $x=0,06$  (oxydé)), cependant la structure initiale reste conservée jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , comme le montre la DRX in-situ haute température ( figure IV.12 et dans la fiche suppléments IV.9 sur la figure IV.B). Ce même comportement est observé pour tous les composés 6H fluorés, qu'ils soient ou non substitués au strontium. Pour comparaison, nous avons préparé la phase non-fluorée  $6H\text{-BaFeO}_{2,85}$  à  $900^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'oxygène selon la méthode décrite dans la littérature [Mori 2003]. Les analyses DRX in-situ en température montrent sa transformation irréversible en polytype cubique  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  autour de  $900^\circ\text{C}$  (cf. figure IV.13).



**Figure IV.12** – Thermodiffractogrammes enregistrés au cours du chauffage et après refroidissement des composés fluorés 6H, substitué au strontium  $6H\text{-Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeF}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (a) et non substitué  $6H\text{-BaFeF}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (b): les phases sont stables jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$



**Figure IV.13** – Thermodiffractogrammes enregistrés au cours du chauffage et après refroidissement de l'oxyde  $6H\text{-BaFeO}_{2.85}$ : début de transformation de la forme hexagonale en forme cubique, visible à  $900^{\circ}\text{C}$

La différence de stabilité du fluor dans la structure des deux polytypes hexagonaux fluorés  $15R\text{-FHP}$  ( $cch'ch'$ )<sub>3</sub> et  $6H\text{-FHP}$  ( $ch'cch'c$ ) est probablement liée à la proportion différentes en couches *h* présentent dans leurs séquences d'empilement respectives. Plus la proportion *h/c* est importante, plus la stabilité du fluor semble importante.

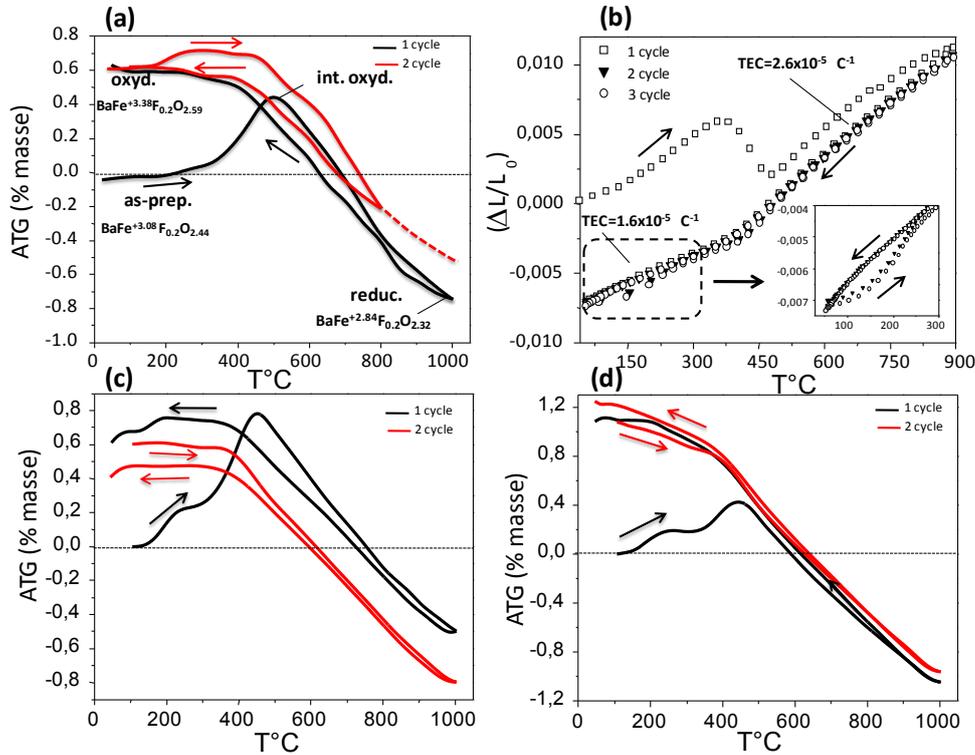
#### IV.4.2 Réactivité avec l'oxygène gazeux à basse température: transfert de l'oxygène gaz ↔ matériaux

Différents échantillons "as prep."  $15R\text{-FHP}$ ,  $6H\text{-FHP}$  ainsi que  $6H\text{-oxyde}$  ont été analysés par ATD couplée ATG, DRX in-situ en température, dilatométrie et TPO (Temperature Programmed Oxidation sous atmosphère 5%  $\text{O}_2$ -95% He) pour observer l'échange d'oxygène entre la phase gaz et le matériau, de l'ambiante à  $800^{\circ}\text{C}$ , avec une attention plus particulière portée au domaine des moyennes températures ( $100\text{-}500^{\circ}\text{C}$ ).

##### IV.4.2.1 Analyses thermogravimétriques

Nous avons réalisé des ATG dans le domaine de température allant de l'ambiante à  $1000^{\circ}\text{C}$  ou  $800^{\circ}\text{C}$  sous flux d'air, pour observer d'éventuels gains ou pertes d'oxygène. Chaque échantillon est soumis à deux cycles chauffage/refroidissement pour vérifier la réversibilité des phénomènes observés (cf. figure IV.14 et IV.15 et dans la fiche suppléments IV.9, figure IV.C).

Pour les deux polytypes étudiés 15R-FHP et 6H-FHP, on observe pendant la première étape de chauffage, un gain d'oxygène entre 200 et 500°C (dans les limites de la sensibilité expérimentale et de la stabilité thermique). Il s'agit d'une transition d'un état "as-prep." vers un état intermédiaire oxydé. Au-delà de 500°C, une perte régulière d'oxygène est observée, conduisant cet état oxydé intermédiaire vers un état réduit.



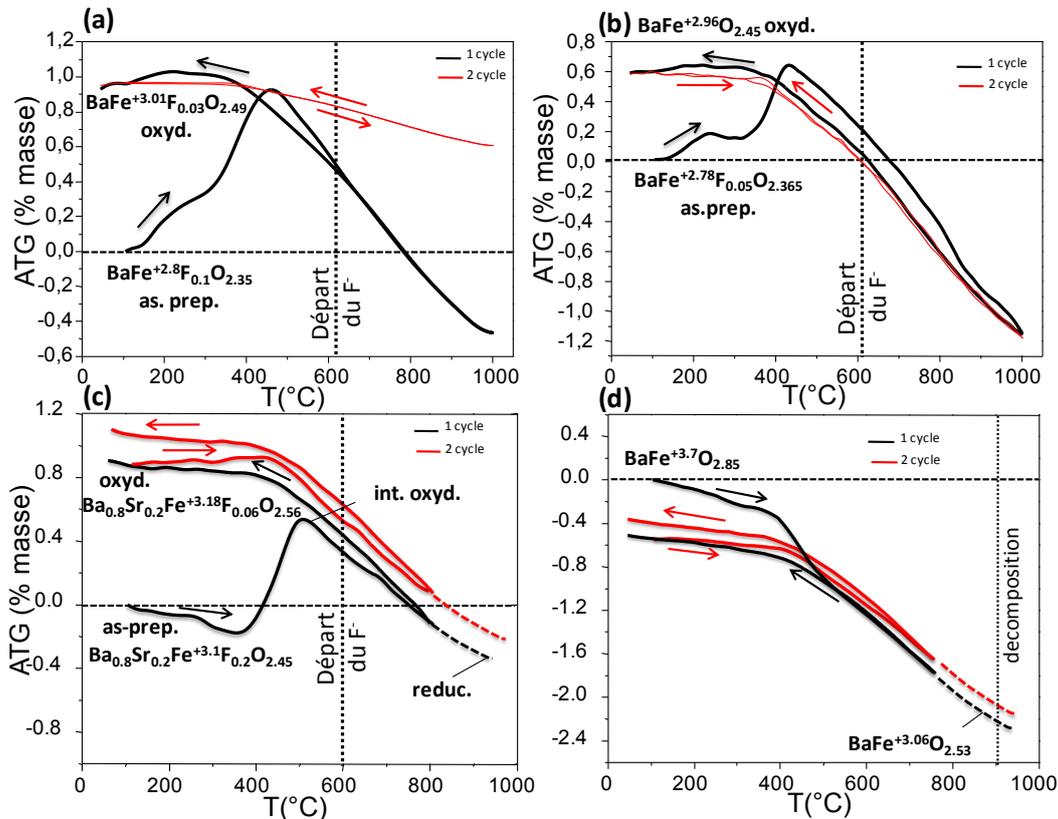
**Figure IV.14** – Courbes ATG de deux cycles successifs de chauffage/refroidissement pour 15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>2.44</sub>, avec x=0,2(a), 0,15 (c) et 0,25(d) et suivi de la dilatation thermique du composé x=0,2 (b). Nous pouvons noter pour le composé x=0,2(a) le début d'oxydation dès 200°C, présent sur les deux cycles, mais plus faible dans le deuxième cas. Pour les deux autres phases, cette oxydation est visible sur le premier cycle, mais est inexistante pour les cycles suivants.

Les formules des composés dans l'état "as-prep." sont déduites des dosages redox du fer. Les formules des composés dans l'état oxydé intermédiaire et réduit sont déterminées par calcul en fonction de la quantité d'oxygène libéré ou absorbé déterminé à partir des ATG. Pour comparaison, certains composés 15R-FHP et 6H-FHP dans leur état réduit, puis oxydé ont été dosés par analyse chimique. Pour les phases 6H-FHP, la perte du fluor d'environ 65% observée après chauffage, est prise en compte dans nos calculs. Par exemple, pour le 15R-FHP/x=0.2, on a: *as-prepared* BaFe<sup>+3.08</sup>F<sub>0.2</sub>O<sub>2.44</sub> (30°C-500°C) → *intermédiaire-oxydé* BaFe<sup>+3.3</sup>F<sub>0.2</sub>O<sub>2.55</sub>, de 500 à 1000°C → *réduit* BaFe<sup>+2.84</sup>F<sub>0.2</sub>O<sub>2.32</sub>.

Pour les différents composés étudiés, nous pouvons noter un bon accord entre les valeurs de valence du fer déterminées par ATG et par titrage iodométrique (cf. tableau IV.6). Le deuxième cycle de chauffage/refroidissement se superpose au refroidissement du 1<sup>er</sup> cycle à part pour le composé 15R/x=0.2 qui montre un second pic d'oxydation plus faible aux basses températures (gain de masse d'environ 0.15% sur l'ATG).

**Tableau IV.6** – Comparaison pour différents états des polytypes 15R-FHP et 6H-FHP, entre les formules obtenues par dosage redox et calcul, en fonction des pertes et gains d'oxygène déterminés par ATG.

Composé	dosage redox du Fe			d'après ATG	
	"As-prep."	Oxydé	Réduit	Oxydé	Réduit
15R-BaFeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaFe <sup>+3.08</sup> F <sub>0.2</sub> O <sub>2.44</sub>	BaFe <sup>+3.11</sup> F <sub>0.2</sub> O <sub>2.455</sub>	BaFe <sup>+2.78</sup> F <sub>0.2</sub> O <sub>2.29</sub>	BaFe <sup>+3.38</sup> F <sub>0.2</sub> O <sub>2.59</sub>	BaFe <sup>+2.84</sup> F <sub>0.2</sub> O <sub>2.32</sub>
6H- BaFeF <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaFe <sup>+2.78</sup> F <sub>0.05</sub> O <sub>2.365</sub>	BaFe <sup>+3.08</sup> O <sub>2.54</sub>	-	BaFe <sup>+2.9</sup> O <sub>2.43</sub>	-
6H- BaFeF <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	BaFe <sup>+2.8</sup> F <sub>0.1</sub> O <sub>2.35</sub>	BaFe <sup>+3.06</sup> F <sub>0.03</sub> O <sub>2.51</sub>	-	BaFe <sup>+3.01</sup> F <sub>0.03</sub> O <sub>2.49</sub>	-
6H- Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeF <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Fe <sup>+3.1</sup> F <sub>0.2</sub> O <sub>2.45</sub>	Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Fe <sup>+3.23</sup> F <sub>0.06</sub> O <sub>2.585</sub>	-	Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Fe <sup>+3.18</sup> F <sub>0.06</sub> O <sub>2.56</sub>	-

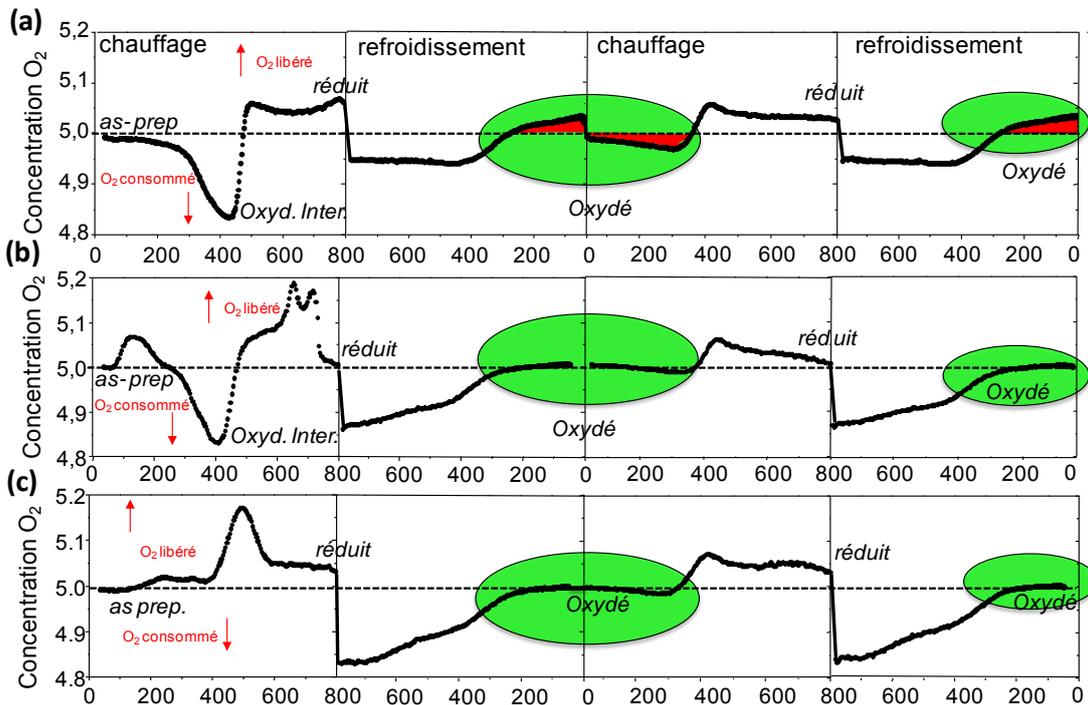


**Figure IV.15** – Courbes ATG de deux cycles successifs de chauffage/refroidissement pour 6H-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>~2.35</sub>, avec x=0,1(a), 0,05 (b), substitué au strontium 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>0.2</sub>O<sub>~2.45</sub> (c) et oxyde 6H- BaFeO<sub>~2.85</sub> (d).

Pour comparaison nous avons réalisé les mêmes études en température sur l'oxyde 6H-BaFeO<sub>3-δ</sub> préparé sous atmosphère d'oxygéné. La différence de comportement entre les composés fluorés et le 6H-oxyde permet de distinguer le rôle particulier de la fluoration (figure IV.15 (d)) en effet l'ATG conduit à une réduction/réoxydation réversible sans phénomènes intermédiaires entre les états 6H-BaFe<sup>+3.87</sup>O<sub>-2,85</sub> à température ambiante et 6H-BaFe<sup>+3.06</sup>O<sub>-2,53</sub> à 800°C.

#### IV.4.2.2 Analyse TPO

Pour montrer l'interaction du matériau avec l'oxygène (oxydation/reduction) à relativement basse température, nous avons fait des mesures de TPO (Temperature Programmed Oxidation) (gaz à 5% O<sub>2</sub>-95He) pour des échantillons de polytype 15R et 6H avec différents taux du fluor. Les profils obtenus sont présentés sur la figure IV.16 et dans la fiche suppléments IV.9, figure IV.E. Dans cette méthode d'analyse, le signal correspond à la concentration en oxygène mesurée au niveau du détecteur, dans le gaz qui a traversé l'échantillon à flux constant. Un plateau implique une variation constante de la quantité d'oxygène absorbé ou relâché par le matériau.



**Figure IV.16** – Profils TPO sous un courant de 5% O<sub>2</sub>-95% He, après normalisation par un nombre identique de cations de fer de: (a) 15R-BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, (b) 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> et (c) 6H-BaFeO<sub>3-δ</sub> pour deux cycles de chauffage/refroidissement successifs.

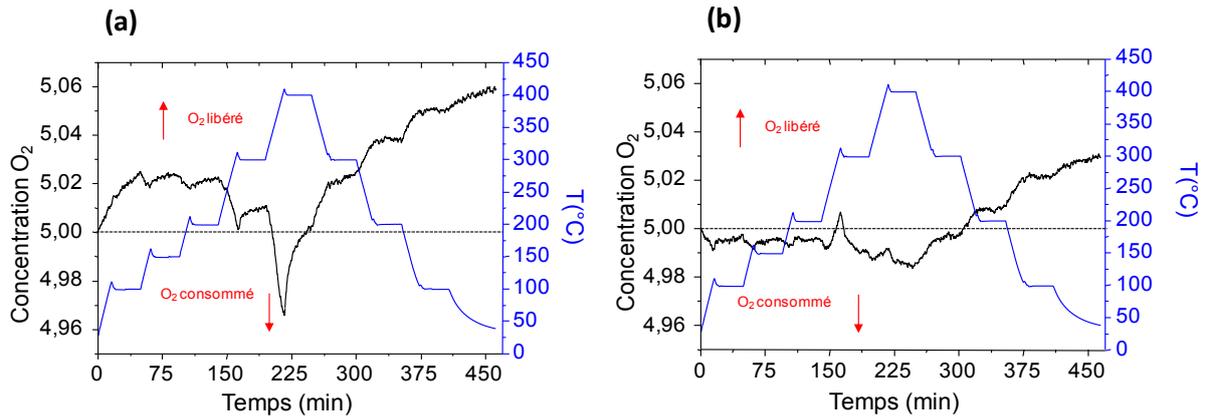
Les phénomènes déduits de l'ATG sont confirmés par ces analyses. Par exemple, le profil de la TPO pour le composé 15R-FHP/x=0.2 (figure IV.16 (a)) montre un pic large de consommation d'oxygène O<sub>2</sub> et un plateau pour l'oxygène O<sub>2</sub> libéré correspondant aux deux phénomènes (oxydation et réduction) observés par ATG dans les mêmes plages de température. Le premier phénomène d'oxydation observé dès 200°C, montre la possibilité d'échange d'oxygène gaz/matériau dès ces basses températures. Ce phénomène correspond au domaine de température de l'anomalie observée dans l'encart de la figure IV.14 (b), sur l'expansion thermique mesurée par dilatométrie.

Au refroidissement, le processus de réoxydation est observé jusqu'à 200°C par ATG, tandis que les matériaux reviennent à leur état oxydé. Il est à noter que pour le composé 15R-FHP/x =0,2, le profil TPO montre une consommation d'oxygène correspondant à cette réoxydation, suivie par une émission (200°C → 50°C)/absorption (50°C → 200°C) (zones colorées en rouge sur la figure IV.16 (a)). Sur l'ATG rien de particulier n'est observé dans ce domaine de températures, et donc ces phénomènes basse-température pourraient provenir de la dynamique des expériences.

Dans le cas des 6H-FHP/x=0.15, 0,2, 0.25, les profils TPO n'ont pas montré d'échanges significatifs d'oxygène gaz/matériau en dessous de 200°C dans le deuxième cycle de chauffage (voir la figure IV.16 (b) et dans la fiche suppléments IV, figure IV.E (c) et (d)). Ce phénomène est à relier avec la proportion plus faible en couches hexagonales (= 6/2 sur le nombre total des couches) et à la plus faible stabilité du fluor dans cette structure où 65% du fluor est perdu après le premier cycle de chauffage.

#### *IV.4.2.3 Analyse TPO en condition statiques*

Pour examiner plus précisément ces phénomènes de faible amplitude observés sur la phase 15R-fluorée, nous avons effectué des analyses TPO en condition statique. La mesure est réalisée en restant sur un palier d'une heure à chaque température. Deux échantillons ont été analysés dans ces conditions: 15R/x=0.2 "as-prep" et 15R/x=0.2 "oxydé" (obtenu après chauffage à 900°C pendant 48h). Les mesures ont été conduites de la température ambiante jusqu'à 400°C (montée et descente), par pas de 50°C et palier de 60 minutes. Les profils TPO pour ces deux composés sont présentés figure IV.17.



**Figure IV.17** – Profils TPO en condition statique de  $15R\text{-BaFeF}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  "as-prep." (a) et  $15R\text{-BaFeF}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  "oxydé" (b) sur un cycle chauffage/refroidissement jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ .

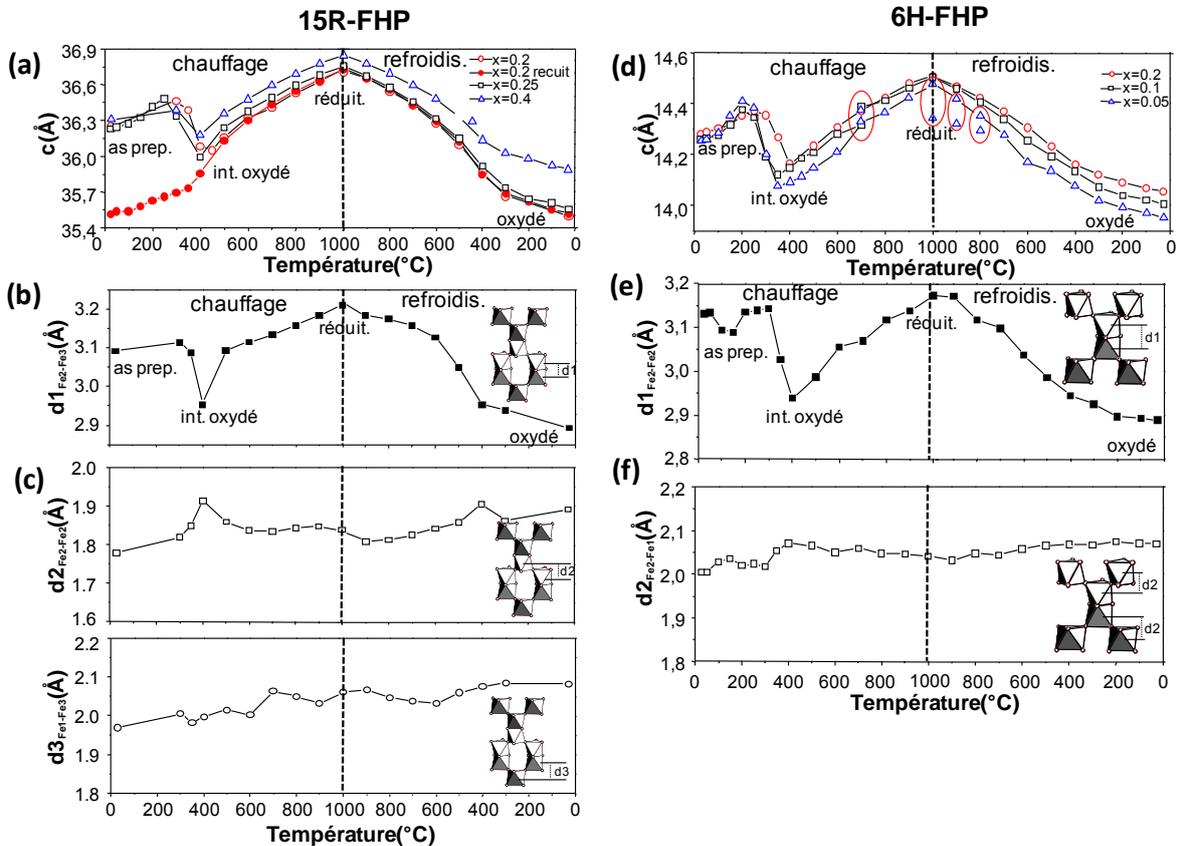
On remarque pour le composé "as-prep.", des échanges qui varient avec la température mais qui apparaissent stables sur les paliers isothermes et surtout nous pouvons noter que la libération d'oxygène en fin d'expérience (de  $300^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$ ) apparaît réelle. Par comparaison la phase oxydée montre des échanges bien plus limités même si des phénomènes basse température (BT) semblent également exister pour cette phase initialement réoxydée. Cela semble confirmer la reproductibilité sur plusieurs cycles de chauffage des phénomènes BT (en rouge sur figure IV.16) pour le prototype 15R partiellement fluoré.

#### IV.4.3 Bilan des analyses thermiques

La possibilité de transfert de l'oxygène entre nos matériaux et la phase gaz dès  $200^\circ\text{C}$ , montrée par ATG/ TPO, est un résultat remarquable qui peut être comparé avec le mécanisme de mobilité de l'oxygène à basse température observé dans le composé  $\text{SrFeO}_\delta$  ( $2.5 \leq \delta \leq 3$ ) [Paulus 2008]. Pour ce dernier, le mécanisme proposé pour l'intercalation et la désintercalation réversible de l'oxygène est basé sur la dynamique du réseau et plus spécifiquement sur les modes de phonons-mous, qui jouent un rôle décisif pour réduire les énergies d'activation pendant le processus de saut des ions  $\text{O}^{2-}$ . Cette dynamique de réseau permet de déclencher et d'amplifier la mobilité de l'oxygène à basses températures. Dans notre cas nous voulons montrer que le mécanisme réversible qui se produit dans les pérovskites hexagonales fluorées (FHP) est associé à la présence des couches hexagonales fluorées désordonnées  $[\text{BaO}_{3-\delta}\text{F}_{1-x}]$  d'où l'étude structurale qui suit.

#### IV.4.4 Evolution structurale en fonction de la température des phases 15R-FHP et 6H-FHP

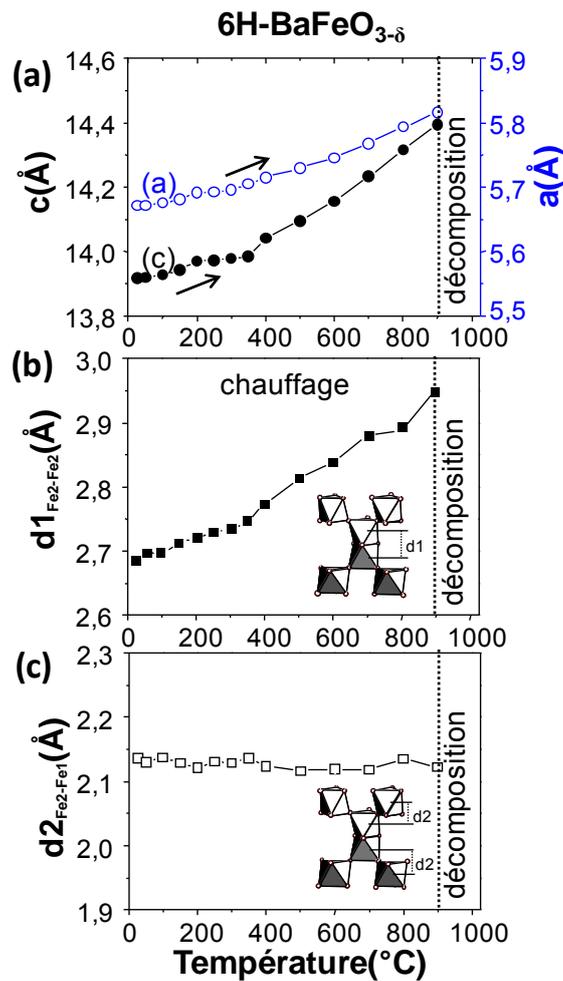
Les phénomènes (oxydation et réduction) observés sur les analyses ATG des composés 15R et 6H étudiés, sont accompagnés d'une forte contraction du réseau suivie d'une expansion, visible dans l'évolution du paramètre  $c$  en fonction de la température, présentées dans les figures IV.18 (a), (d) et dans la fiche suppléments IV.9, figure IV.D. Au refroidissement, les paramètres de maille reprennent progressivement des valeurs correspondant à un état fortement oxydé. La figure IV.14 (b) montre une bonne corrélation entre l'ATG et la courbe de dilatation thermique mesurée, même lors du second cycle. Clairement les phénomènes d'oxydation et de réduction se traduisent par des contractions et dilatations de la maille élémentaire.



**Figure IV.18** – Phénomène de "respiration" de la maille de 15R-BaFeF $_x$ O $_{3-\delta}$  : (a) évolution du paramètre  $c$  en fonction de la température lors du cycle chauffage/refroidissement. Evolution thermique des distances fer-fer le long de l'axe  $c$  de part et d'autre des couches:  $h$  Fe2-Fe3 (b),  $c$  Fe2-Fe2 (c) et  $c$  Fe1-Fe3(d) et de 6H-BaFeF $_x$ O $_{3-\delta}$  ( $x=0.1$  et  $0.05$ ) Pour 6H-Ba $_{0.8}$ Sr $_{0.2}$ FeF $_{0.2}$ O $_{-2.45}$ : (d) évolution du paramètre  $c$  en fonction de la température lors du cycle chauffage/refroidissement. Pour le composé 6H-FHP  $x=0.05$  une ségrégation en 2 phases, l'une réduite et l'autre oxydée, est observée. Evolution thermique des distances fer-fer le long de l'axe  $c$  de part et d'autre des couches:  $h$ -Fe2-Fe2 (e) et  $c$ -Fe2-Fe1 (f)

Nous avons réalisé des affinements de type Rietveld à partir des DRX en température in-situ de différents composés en état "as-prep.": 15R-FHP/x=0.2, 6H-FHP/x=0.2 et l'oxyde 6H-BaFeO<sub>3-δ</sub>. Les études réalisées de l'ambiante jusqu'à 1000°C, avec un cycle chauffage/refroidissement nous permettent de suivre la fluctuation structurale entre les différents états "as-prep.", "oxydé" et "réduit" mis en évidence lors des analyses thermiques.

Une attention particulière a été accordée au suivi des modifications du réseau cationique, constitué des atomes lourds, pour lesquels les informations obtenues à partir des données de rayons X sont les plus précises.



**Figure IV.19** –(a) Evolution du paramètre  $c$  en fonction de la température pour 6H-BaFeO<sub>3-δ</sub> lors du chauffage avec une transformation hexagonale  $\rightarrow$  cubique après 900°C. Evolution thermique des distances intermétalliques dans les couches projetée sur l'axe  $c$  : de part et d'autre des couches  $h$  ( $d1$ ) Fe2-Fe2 (b) et des couches  $c$  ( $d2$ ) Fe2-Fe2(c).

Nous avons suivi l'évolution de la projection de la distance moyenne Fe -Fe le long de l'axe  $c$  en fonction de la température, figure IV.18 (b), (c), (e) et (f) pour les composés 15R-FHP et 6H-FHP.

Comme nous pouvons le voir, les distances Fe2---Fe3 dans les composés 15R-FHP et Fe2—Fe2 pour les 6H-FHP, correspondant aux distances entre les atomes de fer présents de part et d'autre des couches *h* désordonnées, sont majoritairement responsables des évolutions thermiques du réseau. En effet, ces distances sont très fortement corrélées à la variation du paramètre de maille *c*, présentant la même évolution au chauffage et au refroidissement, alors que les distances inter-atomes de fer présents de part et d'autre des couches cubiques *c*, subissent très peu de variation.

Pour comparaison, nous avons aussi suivi l'évolution en température de l'oxyde 6H-BaFeO<sub>3.5</sub> par analyse Rietveld. Les évolutions sont présentées figure IV.19. Nous pouvons observer que les distances d1 Fe-Fe de part et d'autre des couches hexagonales mais aussi que les distances d2 de part et d'autre des couches cubiques, présentent une évolution quasi linéaire. Comme pour les FHP la distance d1 suit rigoureusement l'évolution du paramètre *c* alors que la distance d2 est très peu affectée. Aucun accident dans l'expansion de la maille en fonction de la température (cf figure IV.19 (a)) n'est observé. La transformation de la phase hexagonale en phase cubique à 900°C ne nous a pas permis de tracer l'évolution sur le retour à l'ambiante.

#### ***IV.4.5 Respiration des blocs-h fluorés***

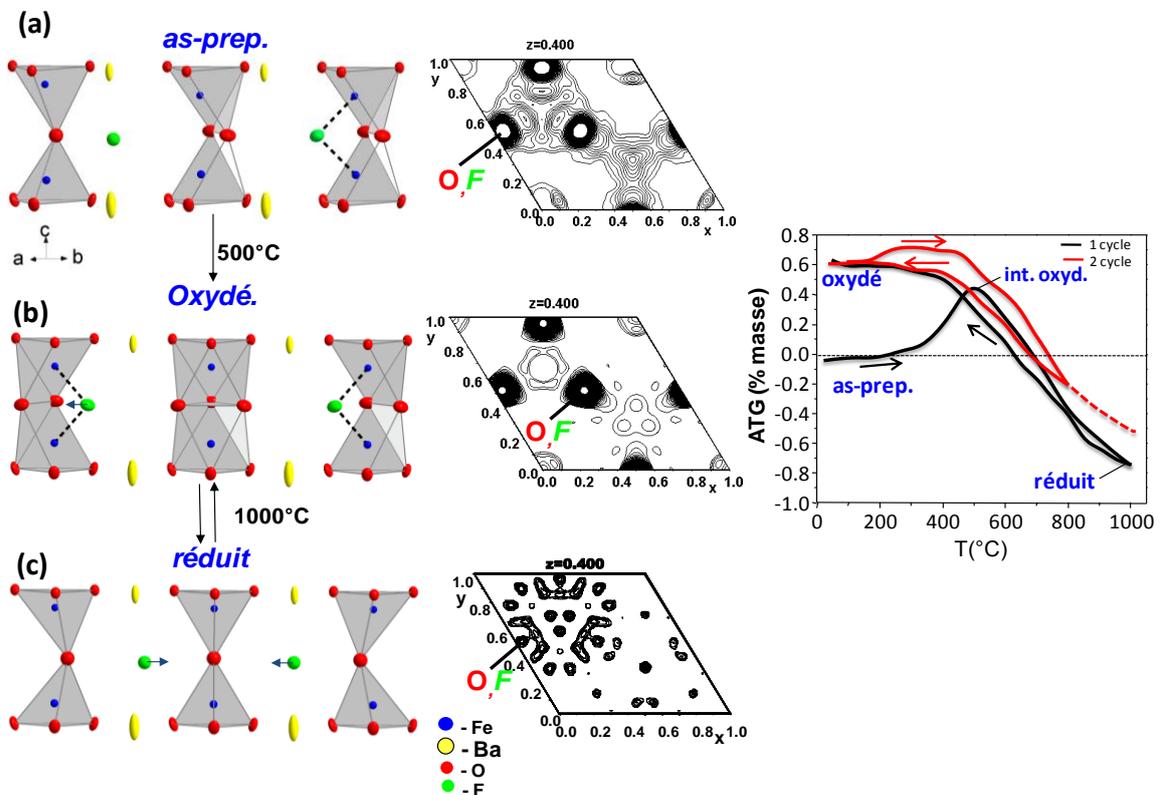
Dans le cas du composé 15R-FHP/x=0.2, lors du passage de l'état oxydé à l'ambiante à l'état réduit à 1000°C (deuxième cycle), la distance (d1) Fe2-Fe3 passe de 2.88Å (ambiante) à 3.21Å (1000°C). Ceci correspond à un coefficient de dilatation de Fe --- Fe géant de  $\Delta d/(d_0 \cdot \Delta T) = 118 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  à comparer avec l'expansion thermique du matériau brut de  $15 \cdot 10^{-6}$  en dessous de 400°C et  $26 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  au-delà, déterminé par dilatométrie (figure IV.14 (b)).

Les autres distances (d2, d3) montrent une faible évolution quasi-linéaire. Cette contraction/expansion des distances d1 Fe - Fe dans les dimères d'octaèdres, en fonction du taux d'oxygène qui augmente ou diminue, conduit à parler d'unités structurales qui "respirent". Ce phénomène de "respiration" provient de la capacité du système à adapter de manière réversible, des environnements locaux variables autour des cations de fer, associés au mouvement des atomes d'oxygène et de fluor dans les couches hexagonales en fonction de la température et du taux d'oxygène. Dans ces mouvements, les anions F<sup>-</sup> se déplacent réversiblement depuis la bipyramide F<sub>Ba5</sub> vers la sphère de coordination du fer au fur et à mesure de l'incorporation ou du dégagement de l'oxygène.

IV.4.6 Suivi du redox par DRX du 15R-fluoré sur monocristal (*ex-situ*)

## IV.4.6.1 Etat "As-prepared"

Pour l'état "as-prep." la configuration est déduite des analyses structurales DRX monocristal (Formule:  $\text{BaFeF}_{0.17}(\text{O},\text{F})_{2.64}$ ,  $a=5.7196(2)\text{\AA}$ ,  $c=35.805(1)\text{\AA}$ ,  $R1_{(\text{all})}=2.87\%$ ,  $wR2_{(\text{all})}=2.73\%$ ) et diffraction de neutrons. Comme présenté sur la figure IV.20 (a), la structure a une configuration désordonnée, avec la présence simultanée dans une même couche de paires de tétraèdres, de bipyramides et d'octaèdres. Ce désordre est aussi visible sur la carte de fourrier-différence des couches hexagonales, issue de la diffraction sur monocristal, avec l'étalement des densités de présence des anions F<sup>-</sup> entre la position centrale dans la bipyramide  $\text{Ba}_5\text{F}$  et la position mixte (O,F) de l'environnement du fer.



**Figure IV.20** – Réarrangement structural des couches hexagonales fluorées, en fonction du changement de redox dans le composé 15R-FHP/ $x=0.2$ . Distribution des différentes entités de type  $\text{Fe}_2(\text{O},\text{F})_{9-x}$  dans l'état "as-prep." mises en évidence lors d'étude structurale par diffractons des neutrons sur poudre et DRX sur monocristal (a). L'état oxydé correspond au même monocristal réchauffé(b). Configurations tétraédriques déformées dans l'état réduit (c), mises en évidence par DRX sur poudre *in situ* à hautes températures et par DRX sur monocristal réchauffé sous vide dynamique.

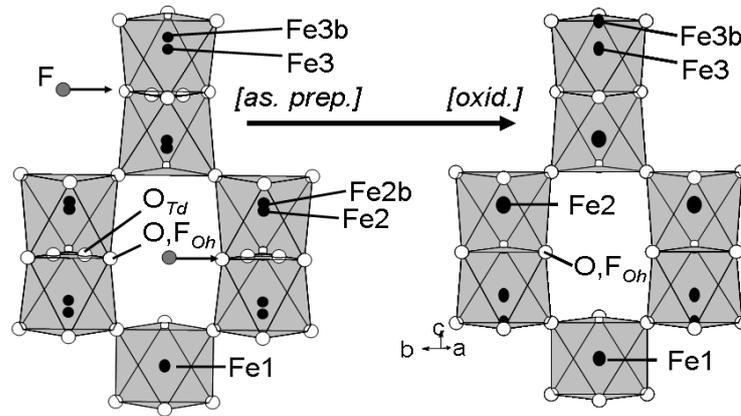
IV.4.6.2 *Etat oxydé*

Pour le polytype 15R-FHP, nous avons sondé l'état oxydé par une étude sur le même monocristal "as-prep." décrit ci-dessus, que nous avons chauffé à 900°C pendant 48 heures sous air et trempé à température ambiante. Il est tout à fait remarquable qu'après ce traitement thermique, la cristallinité du cristal soit totalement conservée, tandis que la structure a évolué vers un état oxydé (Formule:  $\text{BaFe}(\text{O},\text{F})_{2.88}$ ,  $a=5.7011(5)\text{\AA}$ ,  $c=35.422(1)\text{\AA}$ ,  $R1(\text{all})=3.03\%$ ,  $wR2(\text{all})=3.26\%$ ). Ceci confirme la grande adaptabilité de la structure ainsi que la cinétique rapide de l'insertion et la désinsertion des atomes d'oxygène dans le réseau. Les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques sont regroupées en fiche suppléments IV.9 (tableau IV.C).

Même en tenant compte de la précision plus faible sur les positions anioniques affinées à partir des données DRX, notre affinement confirme le gain d'oxygène et la contraction du réseau après le chauffage sous air. Les positions atomiques, les distances interatomiques et les paramètres affinés pour l'anisotropie thermique de la phase 15R-FHP oxydé sont regroupés dans les tableaux IV.7 (b), IV.8 (b) et dans la fiche suppléments IV.9 (tableau IV.E (b)). Pour comparaison, le niveau de densité électronique sélectionnés pour tracer les cartes de Fourier différence est le même que pour celui utilisé pour la carte de la forme "as-prep.". Il apparaît sur les cartes de Fourier différence de la forme oxydée, qu'une migration totale des anions  $\text{O}^{2-}/\text{F}^-$  a lieu dans les couches hexagonales  $\text{BaFeO}_{1.8}[(\text{O},\text{F})_{0.86}]_{\text{hex}}$ , pour occuper les sites correspondants aux sommets communs des dimères d'octaèdre et libérer ainsi de la place pour intégrer les anions  $\text{O}^{2-}$  supplémentaires. Nous pouvons aussi noter que la position correspondant à l'oxygène, sommet commun de deux tétraèdres dans la phase "as-prep.", coordonnées  $(1/3, 2/3, \sim 0.4)$ , n'existe plus dans la forme oxydé. De même la densité correspondant à la présence des anions  $\text{F}^-$  au centre des bipyramides  $\text{Ba5}$  est très faible. En conclusion la quasi-totalité des anions  $(\text{O},\text{F})$  des couches  $h$  occupent les sommets octaédriques .

Cependant, il nous faut mentionner la présence d'un pic résiduel ( $\sim \pm 10 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) sur la carte Fourier différence finale au centre de la face apicale  $\text{O3}$  des dimères d'octaèdre (coordonnées :  $1/3, 2/3, \sim 0.13$ ). Si l'on considère les polyèdres  $\text{MO}_3$  qui en résulteraient, avec trois distances de M-O de  $\sim 1,65 \text{ \AA}$ , ils semblent incompatible avec le fer ou le baryum. Toutefois, nous l'avons attribué comme position partiellement remplie d'atomes de fer ( $\text{Fe3b}$ , d'occupation = 11%). Ceci montre une tendance pour un déplacement apical de quelques cations  $\text{Fe}^{3+}$  dans leur octaèdres (position idéale  $(1/3, 2/3, \sim 0.10)$ ), découlant du réarrangement

des anions (O, F) dans les couches *h* ( figure IV.21). Plusieurs cristaux de la préparation initiale ont été réchauffés à l'air et re-collectés. Ils montrent systématiquement cette forte densité résiduelle. La structure locale impliquée par ce pic important n'est pas encore bien comprise à ce jour.



**Figure IV.21** – Comparaison entre les structures en l'état "as-prep" et "oxydé" du 15R-FHP d'après les données DRX sur monocristal. Pour ce dernier, tous les anions des couches hexagonales se placent dans les positions mixtes (O,F) et repoussent les atomes de fer en Fe3b, proche de la face apicale du dimère, du fait d'une participation importante des anions F dans leur sphère de coordination.

#### IV.4.6.3 Etat Réduit

Enfin, l'étude structurale de la forme réduite a été menée par analyse Rietveld des DRX sur poudre in situ à 1000°C, ainsi que sur monocristal chauffé sous vide primaire dynamique et refroidi. Pour l'étude sur poudre, les positions atomiques et les distances interatomiques sont regroupés en fiche suppléments IV.9 (tableau IV.G (a) et (b)) (Bragg  $R_f = 9.00\%$ ,  $R_f = 12.1\%$ ,  $\chi^2 = 1.30$ ). Au niveau de l'affinement l'occupation du fluor central ( $=F_{Ba5}$ ) a été tout d'abord affiné puis fixé, alors que l'occupation de site mixte (O,F) a été fixé par rapport à la formule déduite des résultats d'analyse ATG. L'oxygène correspondant au sommet commun de la coordination tétraédrique est déplacé de sa position idéale ce qui implique la formation de tétraèdres fortement distordus. Le tableau présentant l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température et les facteurs de confiance correspondant, ainsi que la figure présentant l'allure d'affinement Rietveld pour  $BaFe^{+3.08}F_{0.2}O_{2.44}$  à 1000°C sont donnés dans la fiche suppléments IV.9, tableau IV.F et figure IV.F.

Au niveau de l'étude sur monocristal (Formule:  $\text{BaFeF}_{0,18}(\text{O},\text{F})_{2,55}$ ,  $a=5.7704(2)$  Å,  $c=36.212(1)$  Å,  $R1_{(\text{all})}=2.25\%$ ,  $wR2_{(\text{all})}=2.96\%$ ), le taux d'occupation de l'oxygène en site tétraédrique  $\text{O}_{\text{Td}}$  (18%) est plus élevé par rapport au taux  $\text{O}_{\text{Td}}$  (~9%) de la phase de départ, ce qui confirme un nombre de tétraèdres présents plus élevé dans la phase réduite par rapport à la phase "as-prep.". Les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques sont regroupées en fiche suppléments IV.9 (tableau IV.D). Les positions atomiques, les distances interatomiques et les paramètres affinés pour l'isotropie thermique sont regroupés dans les tableaux IV.7 (c), IV.8 (c) et en fiche suppléments IV.9 (tableau IV.E (c)).

Dans l'état "réduit" (figure IV.20 (c)), les atomes d'oxygène de la couche ***h***, quittent majoritairement leur position octaédrique pour venir occuper une position intermédiaire, plus proche de la position idéale correspondant au sommet commun des tétraèdres en dimères. Parallèlement, une partie du fluor retourne à sa position centrale dans l'environnement du baryum afin de recréer des couches [BaOF]. Notons à la vue de la section de Fourier-différence correspondante (cf. figure IV.20 (c)), que le site octaédrique (O,F) reste occupé.

**Tableau IV.7 (a)** – Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope pour  $BaFeF_{0,17}(O, F)_{2,64}$  "as prep." ( $a=5.7196(2)$  Å,  $c= 35.805(1)$  Å,  $R-3m$ ).

Atome	Wyck, /Occ,	x	y	z	U eq./iso* (Å <sup>2</sup> )
Ba1	6c/1	0	0	0,13263(2)	0,0207(1)
Ba2	6c/1	1/3	2/3	0,06978(1)	0,0141(1)
Ba3	3a/0,356(2)	0	0	0	0,042(3)
Ba3'	6c/0,322(8)	0	0	-0,0105(1)	0,0059(7)
Fe1	3b/1	1/3	2/3	1/6	0,0089(3)
Fe2	6c/0,668(6)	2/3	-2/3	0,02770(8)	0,0087(3)
Fe2'	6c/0,332(6)	2/3	-2/3	0,0212(2)	0,0087(3)
Fe3	6c/0,747(2)	-1/3	1/3	0,10639(6)	0,0072(2)
Fe3	6c/0,253(2)	-1/3	1/3	0,1168(1)	0,0072(2)
O1	9e/1	1/2	-1,00000	0	0,0186(1)
O2	18h/1	-0,5003(3)	-0,0005(7)	0,13342(9)	0,0144(9)
<i>hexagonal layer : anions</i>					
(O,F) <sub>Oh</sub>	18h/0,63(2)	-0,1925(9)	0,1925(9)	0,0681(1)	0,032(3)
O <sub>Td</sub>	18h/0,09(2)	-0,279(6)	0,279(6)	0,066(1)	0,028(1)
F <sub>Ba5</sub>	18h/0,15(2)	0,041(6)	-0,041(6)	0,064(1)	0,08(2)

**Tableau IV.7 (b)** – Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de  $BaFeO_{1,8}(O,F)_{0,86}$  "oxydé" ( $a=5.7011(5)$  Å,  $c=35.422(1)$  Å,  $R-3m$ ).

Atome	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* (Å <sup>2</sup> )
Ba1	6c/1	0	0	0.13225(2)	0.0162(3)
Ba2	6c/1	1/3	-1/3	0.06893(2)	0.0157(2)
Ba3	6a/0.5	0	0	0.00746(4)	0.0182(6)
Fe1	3b/1	1/3	2/3	1/6	0.0127(6)
Fe2	6c/1	2/3	1/3	0.02733(5)	0.0175(5)
Fe3	6c/0.90(4)	2/3	1/3	0.10706(5)	0.0110(5)
Fe3b	6c/0.10(6)	2/3	1/3	0.1311(4)	0.0110(5)
O1	9e/1	0	-1/2	0	0.022(2)
O2	18h/1	0.1660(5)	-0.1660(5)	0.20003(13)	0.018(1)
<i>Couche hexagonale : les anions</i>					
(O,F) <sub>Oh</sub>	18h/0.90(8)	-0.1866(9)	0.1866(9)	0.06752(18)	0.038(3)

**Tableau IV.7 (c)** – Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de 15R-  $BaFeF_{0,18}(O, F)_{2,55}$  "réduit" ( $a=5.7704(2)$  Å,  $c=36.212(1)$  Å,  $R-3m$ ).

Atome	Wyck, /Occ,	x	y	z	U eq./iso* (Å <sup>2</sup> )
Ba1	6c/0.12(8)	0	0	0.0937(6)	0.003(5)
Ba1'	18h/0.29(3)	0.017(7)	0.034(2)	0.0965(1)	0.0207(8)
Ba2	6c/0.6	1/3	-1/3	0.0375(3)	0.0174(7)
Ba2'	6c/0.4	1/3	-1/3	0.0286(1)	0.0124(3)
Ba3	3b/0.388(3)	1/3	-1/3	1/6	0.032(3)
Ba3'	6c/0.296(1)	1/3	-1/3	0.1565(2)	0.0125(5)
Fe1	3a/1	0	0	0	0.0132(2)
Fe2	6c/1	-1/3	1/3	0.14300(3)	0.0205(2)
Fe3	6c/1	-1/3	1/3	0.05580(4)	0.0248(3)
O1	9d/1	-1/6	2/3	1/6	0.0367(1)
O2	18h/1	-0.1637(1)	0.6727(4)	0.03329(8)	0.0235(8)
<i>Couches hexagonales: anions</i>					
(O,F) <sub>Oh</sub>	18h/0.36(1)	-0.487(2)	0.027(2)	0.1007(1)	0.026(3)
O <sub>Td</sub>	18h/0.19 (2)	-0.398(3)	0.204(6)	0.0997(4)	0.057(1)
F <sub>Ba5</sub>	18h/0.18(7)	0.373(4)	0.746(2)	0.1012(3)	0.039(5)

**Tableau IV.8 (a)** – Distances interatomiques pour  $BaFeF_{0.17}(O, F)_{2.64}$  "as prep.". Les distances indiquées \* sont trop courtes en raison de la mauvaise localisation Fe2 et Fe3 dans leur coordination tétraédrique, masquée par leur vibration thermique le long d'axe c.

	d(Å)
Fe1 – O2(x6)	2.033(3)
Fe2 <sub>Oh</sub> – O1(x3)	1.926(1)
Fe2 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x2 or x3)	2.008(8)
Fe2 <sub>Td</sub> – O1(x3)	1.926(1)
Fe2 <sub>Td</sub> – O <sub>Td</sub> (x1)	>1.481(9)*
Fe3 <sub>Oh</sub> – O2 (x3)	1.916(10)
Fe3 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x3)	1.958(7)
Fe3 <sub>Td</sub> – O2 (x3)	1.879(3)
Fe3 <sub>Td</sub> – O <sub>Td</sub>	>1.531(5)*
Fe2 – Fe3	2.817(9)
F <sub>Ba5</sub> – Ba2(x3)	2.902(2) - 3.528(3)
F <sub>Ba5</sub> – Ba1	2.466(5)
F <sub>Ba5</sub> – Ba3'	2.722(4)

**Tableau IV.8 (b)** – Distances interatomiques dans  $BaFeO_{1.8}(O,F)_{0.86}$  "oxydé" Fe3b (avec une occupation de 11%) a été exclu de la liste. (Fe3b---O = 1.65Å).

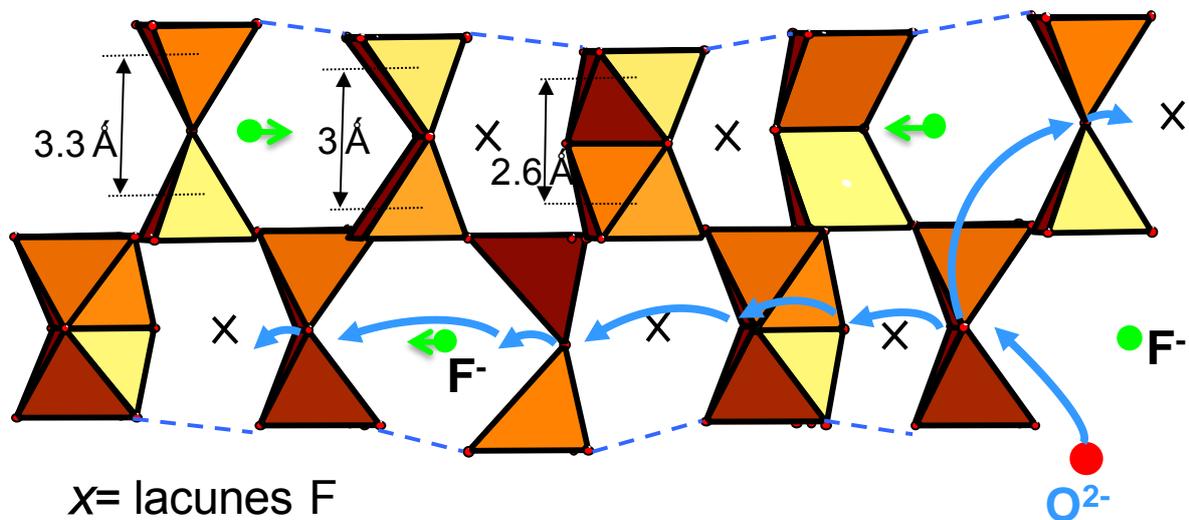
atomes	d(Å)
Fe1 – O2(x6)	2.031(4)
Fe2 <sub>Oh</sub> – O1(x3)	1.908(1)
Fe2 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x2 or x3)	2.034(7)
Fe3 <sub>Oh</sub> – O2 (x3)	2.014(7)
Fe3 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x3)	1.885(4)
Fe2 – Fe3	2.826(3)

**Tableau IV.8 (c)** – Distances interatomiques dans  $BaFeF_{0.18}(O, F)_{2.55}$  "réduit".

	d(Å)
Fe1 – O2(x6)	2.027(3)
Fe2 <sub>Oh</sub> – O1(x3)	1.876(1)
Fe2 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x2 or x3)	2.176(8)
Fe2 <sub>Td</sub> – O1(x3)	1.876(1)
Fe2 <sub>Td</sub> – O <sub>Td</sub> (x1)	>1.713(9)*
Fe3 <sub>Oh</sub> – O2 (x3)	1.887(10)
Fe3 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x3)	2.207(7)
Fe3 <sub>Td</sub> – O2 (x3)	1.887(3)
Fe3 <sub>Td</sub> – O <sub>Td</sub>	>1.693(5)*
Fe2 – Fe3	3.157(9)
F <sub>Ba5</sub> – Ba2(x3)	3.013(2) - 3.663(3)
F <sub>Ba5</sub> – Ba1	2.379(5)
F <sub>Ba5</sub> – Ba3'	2.747(4)

#### IV.4.7 Un modèle de mobilité anionique assistée par le désordre

L'ensemble de l'étude structurale de 15R-FHP en fonction de la température, menée sur poudre et sur monocristaux, nous a permis de mettre en évidence une mobilité du fluor qui reste localisé entre la sphère de coordination des atomes de baryum et celle des atomes de fer des dimères voisins (figure IV.20). Ce mouvement est assisté par les changements de redox du feuillet désordonné que nous avons considéré comme une entité "respirante". Comme nous avons pu le voir, un même monocristal résiste à plusieurs cycles de température à l'air ou sous vide dynamique, sans se détériorer. Ceci confirme que le phénomène correspondant à l'insertion/départ de l'oxygène dans la structure est réversible, rapide et non destructif. La distorsion locale du réseau associée aux couches *h* désordonnées est sans doute à l'origine de la mobilité de l'oxygène dans les phases FHP. Cependant, la stabilité de ces dernières et la réversibilité des phénomènes observés sur les cycles de température, peuvent être aussi associées à la capacité du fer à présenter différents environnements pour le même type de cations.



**Figure IV.22** – Mécanisme de migration des ions oxyde  $O^{2-}$  et déplacements du  $F^-$  activée par les fluctuations structurales.

Un mécanisme de mobilité de l'oxygène peut alors être envisagé dans la structure désordonnée 15R-FHP, favorisé par les fluctuations locales du réseau. Le chemin de conduction éventuel est présenté sur la figure IV.22. Nous pouvons imaginer que l'oxygène rentre dans la structure, s'y déplace et en ressort via un jeu de pousse-pousse des atomes de fluor dans les couches *h*, aidé par l'élasticité du réseau et les contraintes locales associées

aux transformations successives et cycliques des dimères, en dimères d'octaèdres, de pyramides à base carrée et de tétraèdres. La mobilité de l'oxygène dans la structure, ayant été mise en évidence dès 200°C, dans ces phases pérovskites hexagonales fluorées, nous devons maintenant envisager leurs caractérisations électrochimiques et une bonne réactivité vis-à-vis de l'oxygène est attendue. Cette caractérisation sera présentée dans le chapitre suivant.

#### IV.5 Effet du dopage cationique dans les phases 15R-FHP et 6H-FHP dopées

Nous avons effectué la substitution du fer dans la phase 15R fluorée, par du galium et du titane. Seule la substitution par le galium a permis de conserver la phase 15R, alors que la substitution par le titane conduit à la phase 6H-FHP. Dans les deux cas nous avons étudié la stabilité des phases obtenues de formule respective: 15R-BaFe<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> et 6H- BaFe<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>. Des mesures ATG couplée ATD sous air ont été réalisées dans le domaine de température allant de l'ambiante à 1000°C (Figure IV.23), avec des vitesses de chauffe et de refroidissement de 5°C/min. Pour vérifier la réversibilité des variations observées au cours de l'étude thermique, nous avons effectué, pour chaque échantillon deux cycles de chauffage/refroidissement. En complément de cette étude, la DRX en montée et descente en température, sous air de la température ambiante jusqu'à 1000°C, ont été réalisés pour caractériser d'éventuels changements structuraux (figure IV.24). L'affinement des diffractogrammes enregistrés lors de l'étude en température nous a permis de tracer les courbes de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température (Figure IV.25).

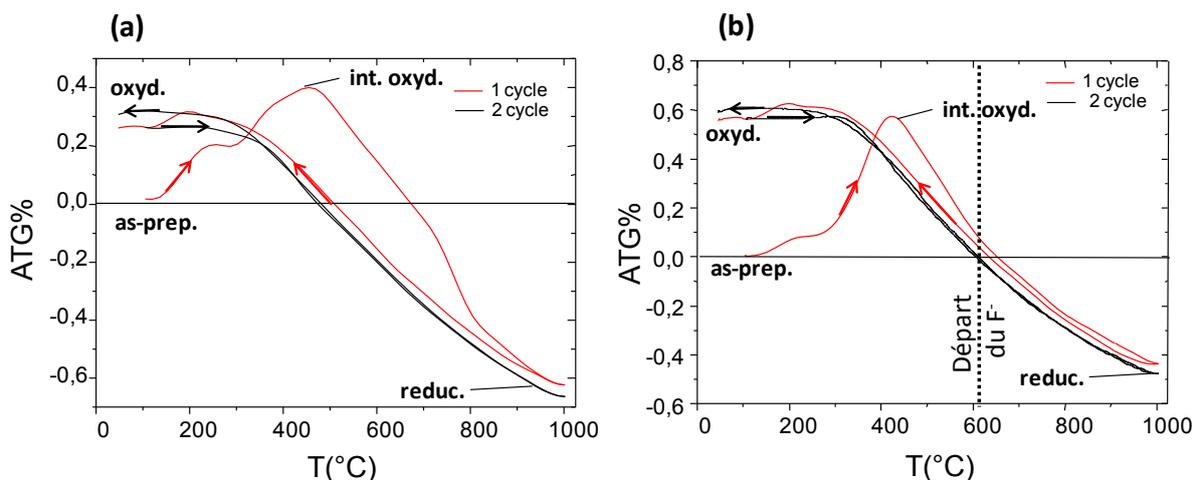
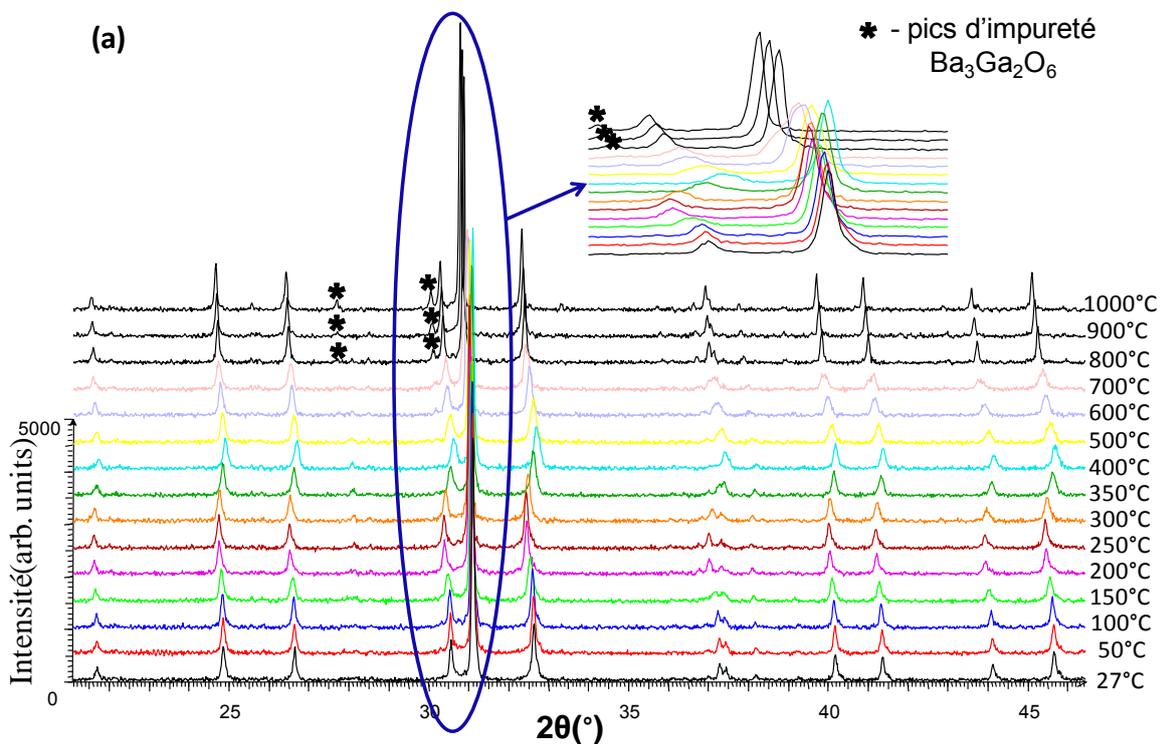


Figure IV.23 – Courbes ATG de (a) 15R-BaFe<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> et (b) 6H-BaFe<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>.

Sur les courbes ATG, on observe la même évolution que pour les composés 15R-FHP et 6H-FHP non substitués. Dès 200°C jusqu'à 400-450°C on observe un gain de masse (oxydation) immédiatement suivi par une forte perte de masse jusqu'à 1000°C (réduction). Ces transitions ne conduisent à aucune modification des diagrammes de RX pour le composé 6H-  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (figure IV.24 (b)). Le titane étant préférentiellement octaédrique, on peut supposer son incorporation préférentielle entre 2 couches *c* et l'effet de la température et du redox est peu modifié par le dopage.

Par contre pour le composé 15R- $\text{BaFe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , deux pics d'impureté correspondants à  $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$  apparaissent autour de 800°C (figure IV.24 (a)). En fait la coordination préférentielle du galium implique son incorporation privilégiée dans les espaces hexagonaux. Ce cation étant difficilement réductible et moins adaptable que le fer, il est probablement à l'origine de cette moindre stabilité de cette phase 15R-fluorée au cours du chauffage. Dans le domaine "stable", sur la figure IV.25 (a) et (b) nous observons une évolution de la maille caractéristique de nos phases fluorées, en bon accord avec l'analyse thermogravimétrique.



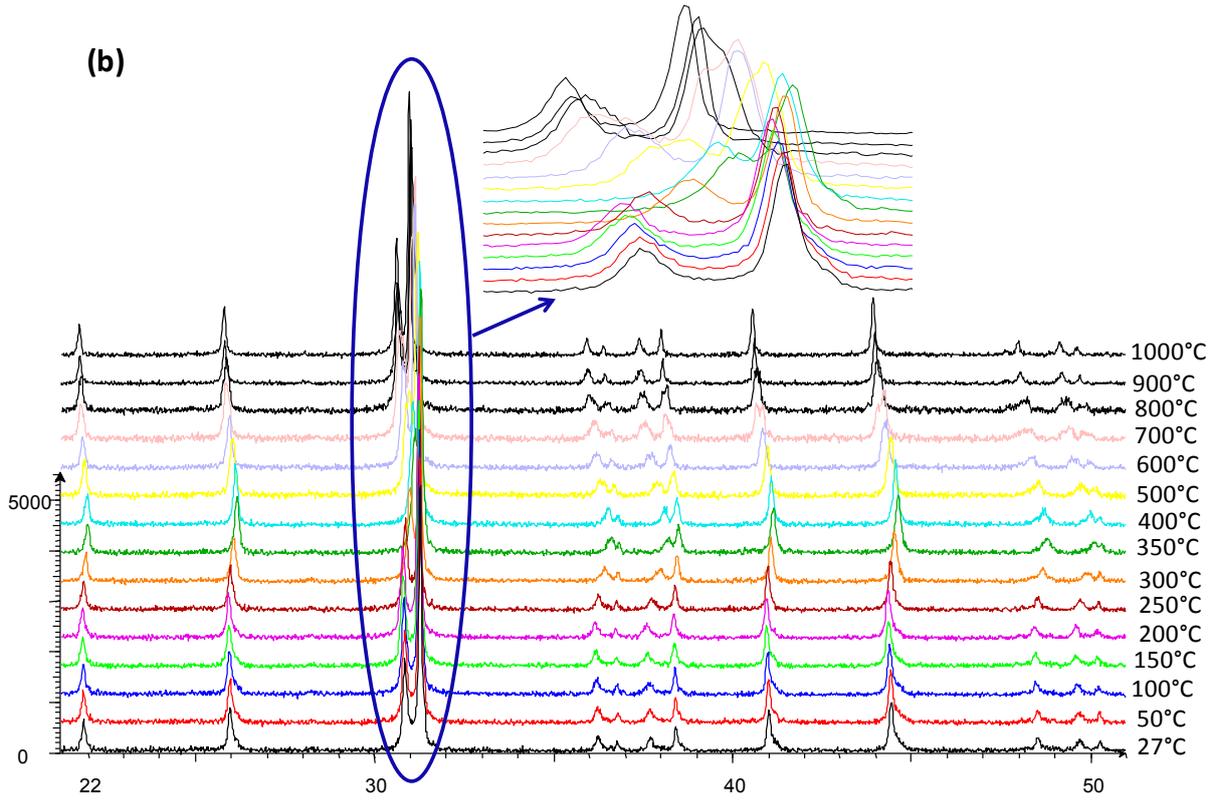


Figure IV.24 – Diffractogrammes de la montée en température de 15R- $BaFe_{0.8}Ga_{0.2}F_{0.2}O_{3-\delta}$  (a) et 6H- $BaFe_{0.8}Ti_{0.2}F_{0.2}O_{3-\delta}$  (b).

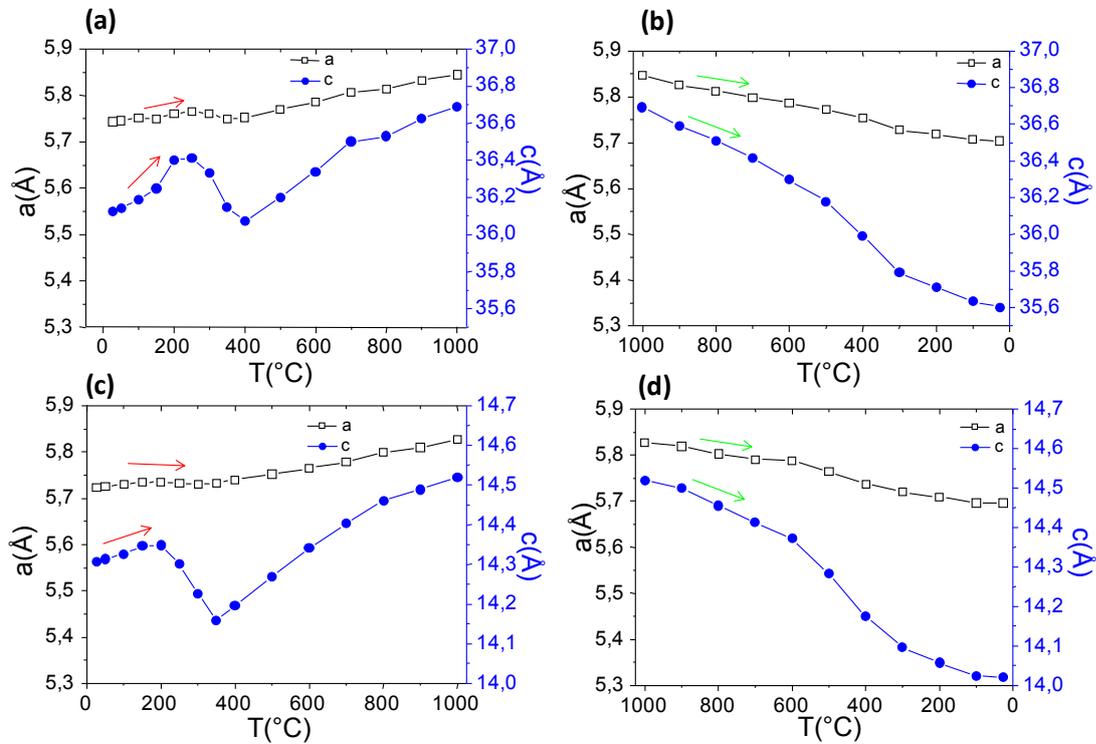


Figure IV.25 – Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour 15R- $BaFe_{0.8}Ga_{0.2}F_{0.2}O_{3-\delta}$  au chauffage (a) et au refroidissement (b) ainsi que pour 6H- $BaFe_{0.8}Ti_{0.2}F_{0.2}O_{3-\delta}$  au chauffage (c) et au refroidissement (d).

## IV.6 Conclusion

Nous avons mis en évidence que l'incorporation partielle de fluor dans les perovskite hexagonales de type 15R et 6H dans le système  $Ba_{1-y}/Sr_y - Fe - O_{3-\delta}/F_x$  conduit à des structures désordonnées qui montrent une libération/incorporation réversible d'oxygène et une possible mobilité ionique même à basse température ( $T \approx 200^\circ\text{C}$ ).

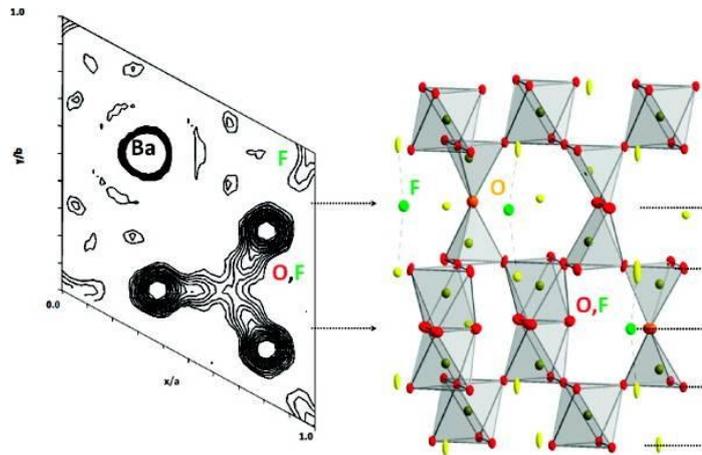
D'après notre étude structurale menée sur ces phases, ce phénomène serait associé à un phénomène de "respiration" (dilatation/contraction de la maille) qui accompagne la réorganisation du sous-réseau anionique ( $O^{2-} / F^- / \square$ ), conjointe à la réorganisation de la coordination de fer en fonction de la température.

Ce processus original et remarquable se déroule dans les couches hexagonales  $h$ , qui peuvent être considérées comme des sous-unités bidimensionnelles de la structure. Il est aidé par une dynamique du réseau, associée aux distorsions locales liées au désordre dans ces couches  $h$ . Il ouvre de larges perspectives pour la recherche de nouveaux oxydes conducteurs ioniques fonctionnels dès les températures modérées. Dans ce but, la modification ciblée du sous-réseau anionique pour créer des distorsions locales apparaît comme une stratégie très efficace à basse température.

Même si les archétypes 3D continuent à dominer la littérature dans la quête des conducteurs ioniques, nous montrons sur les matériaux choisis ici, les nouvelles potentialités de la vaste famille des pérovskites hexagonales, délaissée jusqu'à présent. Une grande diversité structurale reste possible par modification chimique de la formulation de  $ABX_3$  idéale, laissant encore de grande potentialités dans l'étude du système  $(Ba,Sr)/Fe/(O,F)$ . Si l'on considère une description des structures par blocs, les couches hexagonales fluorées pourraient être considérées comme des blocs 2D conducteurs ioniques efficaces qui peuvent être situés entre des modules interchangeables, pouvant être des blocs pérovskites cubiques ou dérivés, apportant leurs propres spécificités et propriétés intrinsèques. Il devient alors possible d'envisager des structures modulaires pouvant combiner les propriétés physiques des différents blocs assemblés.

### IV.7 Fiche résumé

Ce chapitre est consacré à l'étude des pérovskites hexagonales fluorées 6H-FHP et 15R FHP présentées dans le tableau IV.1. Les résultats que nous avons vous présenté dans ce chapitre ont été abordés dans la publication [Sturza 2010]. Dans le système Ba/Sr-Fe-O, des lacunes d'oxygène dues à l'introduction partielle des anions F sont préférentiellement localisées sur les couches hexagonales  $[BaO_{3-\delta}F_x]$ . Ceci conduit à des couches hexagonales particulièrement désordonnées, déficientes en oxygène et en fluor et donc de composition et de structure intermédiaires entre les couches  $[BaO_3]$  et  $[BaOF]$ .



Contrairement à la pérovskite métastable cubique fluorée, présentée dans le précédent chapitre, les FHP montrent une stabilité thermique au-dessus de 1000°C sans une perte significative de fluor. Cette stabilité remarquable est rendue possible par la réorganisation réversible du réseau anionique ( $O^{2-}$ , F,  $\square$ ) et mène à un original "effet de respiration" des couches hexagonales qui améliore les propriétés d'oxydoréduction de FHP et suggère une incorporation réversible de l'oxygène. Ce phénomène est réversible, rapide et non destructif puisque nous avons pu le voir sur le monocristal.

En particulier, les polytypes fluorés à base de fer que nous avons préparé montrent des fluctuations locales importantes du réseau cristallin qui peuvent induire une mobilité anionique par  $O^{2-}$  à relativement basse température (dès  $T \sim 200-300^\circ\text{C}$ ). Cette mobilité peut être promue par un mécanisme de relaxation structurale original. Nos résultats sont issus d'une nouvelle approche du développement de la mobilité ionique.

Classiquement, une modification chimique du réseau cationique d'oxydes permet d'optimiser la concentration des lacunes anioniques. Dans notre étude, nous montrerons que l'incorporation partielle d'anions F dans les FHP entraîne une augmentation efficace de la mobilité des  $O^{2-}$  à basse température.

## IV.8 Fiche expérimentale

Les poudres de 15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.35) et 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.25) sont synthétisées par voie solide à partir d'un mélange stœchiométrique de BaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et BaF<sub>2</sub>. Les mélanges de précurseurs sont finement broyés puis introduits dans des tubes d'or pincés et soumis à un traitement thermique à l'air respectivement à 900 °C et 950°C pour 15R-FHP et 6H-FHP. Ils sont maintenus à ces températures pendant 48 heures puis trempés à température ambiante. Les poudres sorties des tubes sont des phases légèrement réduites car préparées sous une atmosphère pauvre en oxygène. Nous les appellerons "as prep." dans la suite de ce manuscrit.

### a). étude structurale par DRX, diffraction de neutrons, MET:

➤ Des monocristaux de 15R-BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> ont été obtenus par la méthode des flux en utilisant BaF<sub>2</sub> comme agent de flux. Un mélange de 90% en moles de BaF<sub>2</sub> et 10% mol de poudres BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> a été placé dans un creuset en alumine et chauffé jusqu'à 1150 °C, puis refroidi lentement à température ambiante (5°C/h). Le produit est ensuite lavé à l'eau chaude pour éliminer le flux, et finalement séché. Des cristaux noirs dans le produit final peuvent alors être isolés. Pour les analyses structurales par diffraction des RX, le même cristal a été enregistré deux fois : dans l'état initial "as prep." et après chauffage à 800°C pendant 48 heures puis trempé à température ambiante, sous sa forme oxydée. Pour étudier la forme réduite du composé 15R-FHP, un autre monocristal "as prep." a été chauffé à 800°C sous vide dynamique.

➤ Les données de diffraction des RX sur monocristal ont été enregistrées sur un diffractomètre Bruker X8 Apex2 CCD4K à température ambiante (radiation MoKα). Les intensités sont collectées avec φ et ω scans et sont ensuite extraites et corrigées du facteur de Lorentz-Polarisation en utilisant le programme SAINT [Saint 1995]. Les corrections d'absorption "empiriques" sont ensuite réalisées à l'aide du programme SADABS [Sadabs 1996]. Les structures sur monocristal ont été affinées en utilisant le logiciel JANA2000 [Petricek 2000].

➤ La diffraction des RX sur poudre est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8, (radiation CuKα) pour les mesures à température ambiante. En ce qui concerne les poudres de 15R-FHP et 6H-FHP, des mesures ont été réalisées de la température ambiante jusque 1000°C, sous flux d'air, à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK 1200N.

➤ Nous avons également bénéficié de plusieurs jeux de données de diffraction de neutrons. Les diffractogrammes à haute résolution ont été enregistrés au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay sur un diffractomètre 3T2 ( $\lambda = 1.2254 \text{ \AA}$ ). Les analyses en diffraction neutronique nécessitent l'utilisation d'environ 5-8g de poudre. Malgré la répétition des étapes intermédiaires de broyage et de chauffage, les diffractogrammes des composés 15R-FHP et 6H-FHP préparés dans ces quantités font apparaître des raies d'impuretés de faible intensité. Les domaines angulaires correspondant aux raies d'impuretés ont été exclus lors du traitement des données. Les diffractogrammes RX et neutrons sur poudre ont été analysés à l'aide du programme Fullprof 2000 [Carvajal 1993].

➤ Les optimisations de géométrie totales (relaxation des positions atomiques et de la maille) ont été réalisées par des calculs DFT à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [Kresse 2004]. Les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Wang [Perdew 1992]. Les interactions entre ions et électrons sont décrites par le biais de potentiels du type PAW (Projector Augmented Wave) [Kresse 1999]. Une énergie de coupure des ondes planes de 550 eV et 14 points k dans la zone irréductible de Brillouin ont été utilisés. Les optimisations convergent avec des forces résiduelles de Hellman-Feynman sur les atomes inférieures à 0,03 eV Å. Les calculs ont été effectués en utilisant une configuration de spin antiferromagnétique (AFM) pour les atomes de fer tel qu'établi expérimentalement (voir chapitre V traitant du magnétisme de ces phases).

➤ Les analyses MET sont menées à l'aide d'un microscope JEM-3010 JEOL opérant à 300KV ( $C_s = 0.6 \text{ mm}$ , résolution 1.7 Å). Au préalable, les poudres sont broyées pendant trente minutes dans un mortier en agate pour éviter les effets d'une orientation préférentielle due à la possible morphologie particulière des cristallites (maille hexagonale). Les poudres sont ensuite mélangées à de l'éthanol et dispersées grâce à un appareil à ultrasons et finalement déposées sur un film de carbone troué et posé sur grille de cuivre.

#### **b). Analyses thermiques**

Les analyses thermogravimétrique (ATG) et les analyses thermique différentielle (ATD) ont été réalisées à l'aide d'un analyseur combiné TG-DTA 92-1600 SETARAM. Les échantillons ont été soumis à des cycles successifs de montée et descente en température à une vitesse de 5°C/min.

Les analyses par oxydation à température programmée (TPO) ont été réalisées à l'aide d'un Autochem II 2920 Micromeritics équipé d'un détecteur de conductivité thermique

(TCD). Le mélange gazeux oxydant est un mélange  $O_2/He$  5/95 (%vol). Simultanément, le mélange des gaz à la sortie a été analysé par un spectromètre de masse GEV 010 Omnistar. Les échantillons ont été soumis à des cycles successifs de montée et descente en température entre l'ambiante et  $800^\circ C$  à une vitesse de  $10^\circ C/min$ .

Les mesures de dilatation thermique ont été réalisées sur des pastilles de diamètre 5 mm et d'épaisseur  $\sim 10$  mm. Les échantillons ont été préparés par compression uniaxiale des poudres à 10MPa. Le coefficient de dilatation thermique (TEC) a été mesuré à l'aide d'un dilatomètre L75 Linseis. Les échantillons ont été soumis à trois cycles successifs de montée et descente en température entre  $50^\circ C$  et  $900^\circ C$ .

### **c). Analyses chimiques**

L'état d'oxydation du fer a été déterminé par une méthode de titrage redox en solution. Les échantillons ont été dissous dans un milieu acide  $H_3PO_4/H_2SO_4$  avec un excès de sel de Mohr (Sulfate d'ammonium et de fer II hexahydraté). Les ions  $Fe^{4+}$  réagissent avec les ions  $Fe^{2+}$  conduisant à la formation d'ions  $Fe^{3+}$ . La quantité restante des ions  $Fe^{2+}$  est déterminée par titrage en retour avec une solution de  $KMnO_4$  0,1M.

Le dosage du fluor a été effectué après dissolution des composés à l'aide d'électrode spécifique au fluor au Service Central d'Analyse du CNRS (69360 Solaize, France). Les différents échantillons sélectionnés sont : "as prep." 15R/x=0.15, 15R/x=0.2, 6H/x=0.2 ainsi que des échantillons recuits à  $900^\circ C$  pendant 48h puis refroidis lentement à température ambiante que nous appellerons "oxydés" ou "ox." 15R/x=0.2 et 6H/x=0.2.

IV.9 Fiche suppléments

**Tableau IV.A (a)** – Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope pour  $BaFe^{+3.04}F_{0.2}O_{2.42}$  as prep. ( $a = 5.7491(9)$  Å,  $c = 36.1902(7)$  Å, groupe d'espace  $R-3m$ ) lors d'étude par diffraction des neutrons (Bragg R-factor: 8.28% ; Rf-factor= 7.33%).

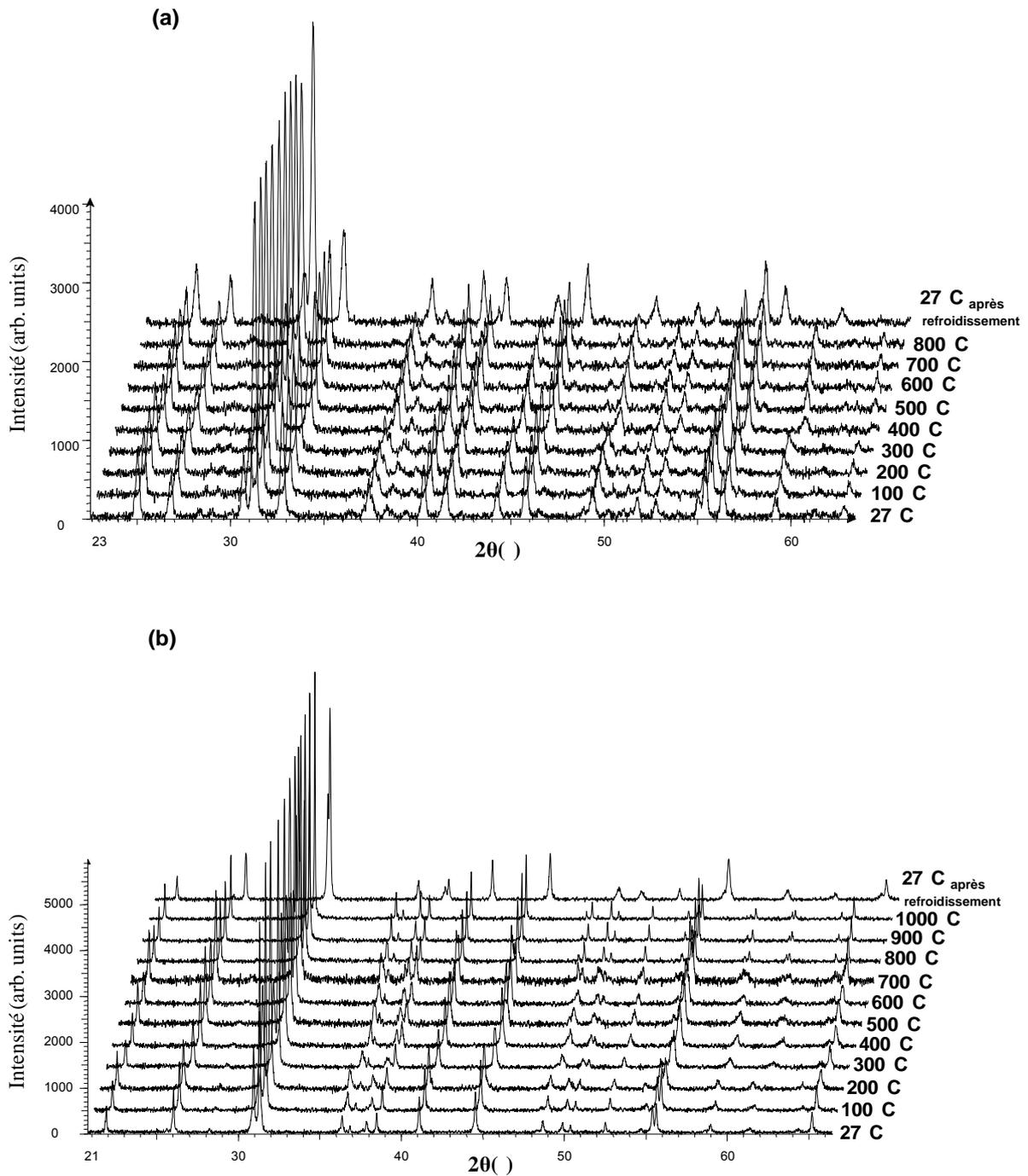
Atome	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso. (Å <sup>2</sup> )
Ba1	6c/1	0	0	0.1324(2)	0.022(3)
Ba2	6c/1	1/3	2/3	0.0704(2)	0.015(1)
Ba3	3a/0.35(4)	0	0	0	0.005(2)
Ba3'	6c/0.32(8)	0	0	0.0138(5)	0.005(2)
Fe1	3b/1	1/3	2/3	1/6	0.0112(9)
Fe2	6c/1	2/3	1/3	0.02458	0.011(1)
Fe3	6c/1	2/3	1/3	0.10901	0.021(1)
O1	9e/1	0	1/2	0	0.0213(8)
O2	18h/1	0.1682(4)	-0.1682(4)	0.20028(9)	0.0167(6)
<i>Couche hexagonale : les anions</i>					
(O,F) <sub>Oh</sub>	18h/(0.39,0.07)	-0.1932(9)	0.1932(9)	0.0677(2)	0.043(3)
O <sub>Td</sub>	18h/0.13(8)	-0.281(3)	0.281(3)	0.0688(9)	0.043(3)
F <sub>Ba5</sub>	18h/0.09(5)	0.030(4)	-0.030(4)	0.0668(9)	0.043(3)

**Tableau IV.A (b)** – Facteurs d'agitation thermique anisotrope affinés (Å<sup>2</sup>) pour  $BaFe^{+3.04}F_{0.2}O_{2.42}$  as prep. ( $a = 5.7491(9)$  Å,  $c = 36.1902(7)$  Å, Bragg R-factor: 8.28% ; Rf-factor= 7.33%) à température ambiante.

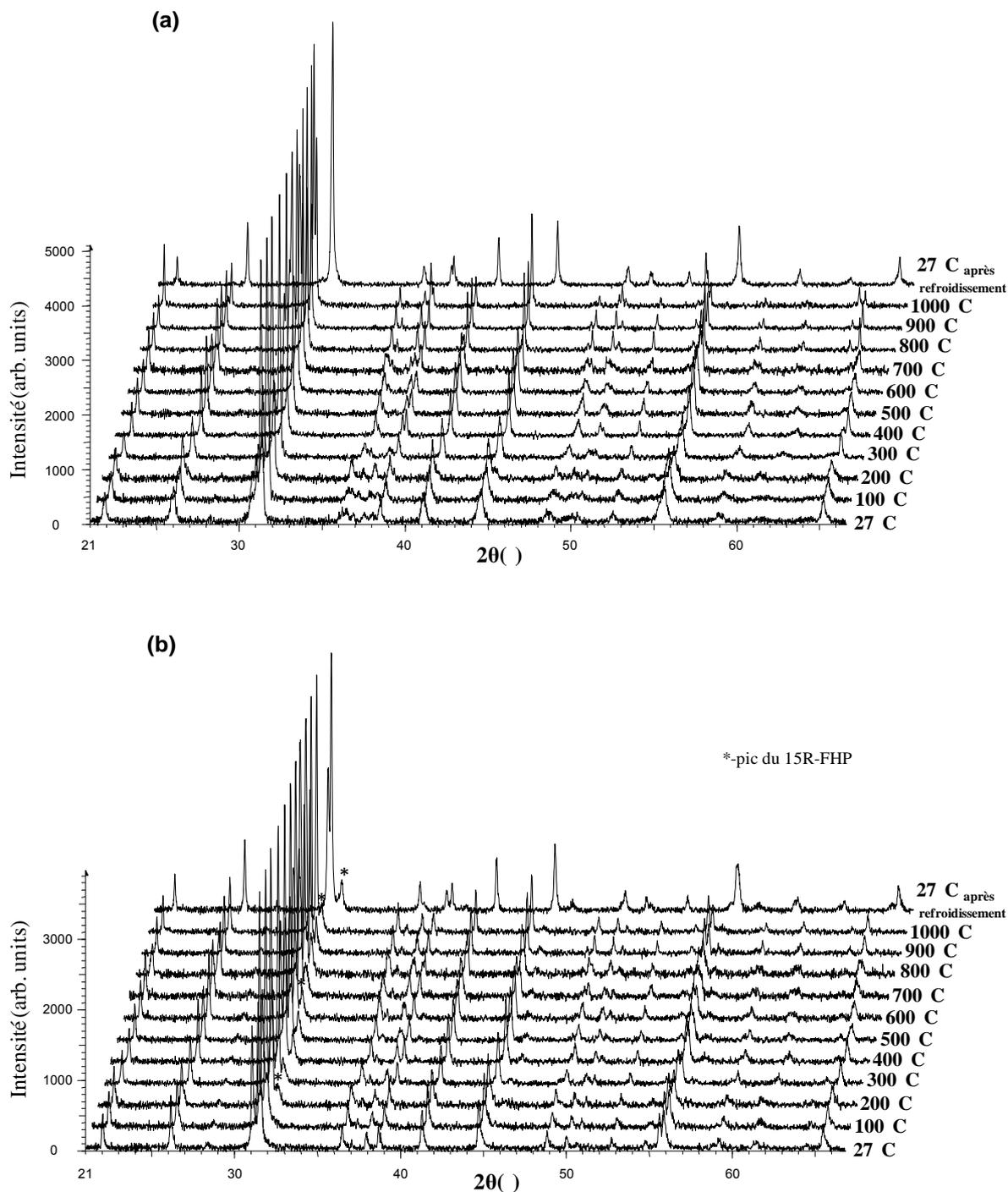
Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ba1	0.0042(8)	0.0042(8)	0.057(6)	-0.0021(8)	0.00000	0.00000
Fe2	0.004(1)	0.004(1)	0.0226(1)	-0.007(1)	0.00000	0.00000
Fe3	0.0044(1)	0.0044 (1)	0.055(3)	-0.0022(1)	0.00000	0.00000

**Tableau IV.A (c)** – Distances interatomique pour  $BaFe^{+3.04}F_{0.2}O_{2.42}$  as prep. Les distances indiquées \* sont trop courtes en raison de la mauvaise localisation Fe2 et Fe3 dans leur coordination tétraédrique, masquée par leur vibration thermique le long d'axe c.

atomes	d(Å)
Fe1 – O2(x6)	2.045(3)
Fe2 <sub>Oh</sub> – O1(x3)	1.882(9)
Fe2 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x2 or x3)	2.093(6)
Fe2 <sub>Td</sub> – O1(x3)	1.882(9)
Fe2 <sub>Td</sub> – O <sub>Td</sub> (x1)	>1.68(3)*
Fe3 <sub>Oh</sub> – O2 (x3)	1.887(2)
Fe3 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x2 or x3)	2.045(6)
Fe3 <sub>Td</sub> – O2 (x3)	1.887(2)
Fe3 <sub>Td</sub> – O <sub>Td</sub> (x1)	>1.55(3)*
Fe2 – Fe3	3.055(5)
F <sub>Td</sub> – Ba2(x3)	3.020(3)-3.483(1)
F <sub>Td</sub> – Ba1	2.39(3)
F <sub>Td</sub> – Ba3'	2.93(4)



**Figure IV.A** – Thermodiffractogrammes enregistrés au cours du chauffage et après refroidissement de (a)  $15R\text{-BaFeF}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  et (b)  $15R\text{-BaFeF}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ . Nous pouvons observer pour la phase  $x=0.3$ , une stabilité à haute température, la conservation de la phase après chauffage à  $1000^\circ\text{C}$  et le retour à l'ambiante. Un pic du porte échantillon apparaît au chauffage à partir de  $500^\circ\text{C}$  chauffage et disparaît lors du refroidissement. Pour la phase  $x=0.4$ , des pics d'impuretés sont visibles dès la température ambiante



**Figure IV.B** – Thermodiffractogrammes enregistrés au cours du chauffage et après refroidissement de (a)  $6H\text{-BaFeF}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  et (b)  $6H\text{-Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeF}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ . On observe la conservation de la phase à haute température après chauffage à  $1000^\circ\text{C}$  et retour à l'ambiante. Pour  $6H\text{-FHP}$  après chauffage, la phase  $6H$  est conservée mais le taux du fluor diminue dans les composés. Pour  $x=0.15$  quelques pics d'impuretés sont visibles correspondant à la phase  $15R\text{-FHP}$ .

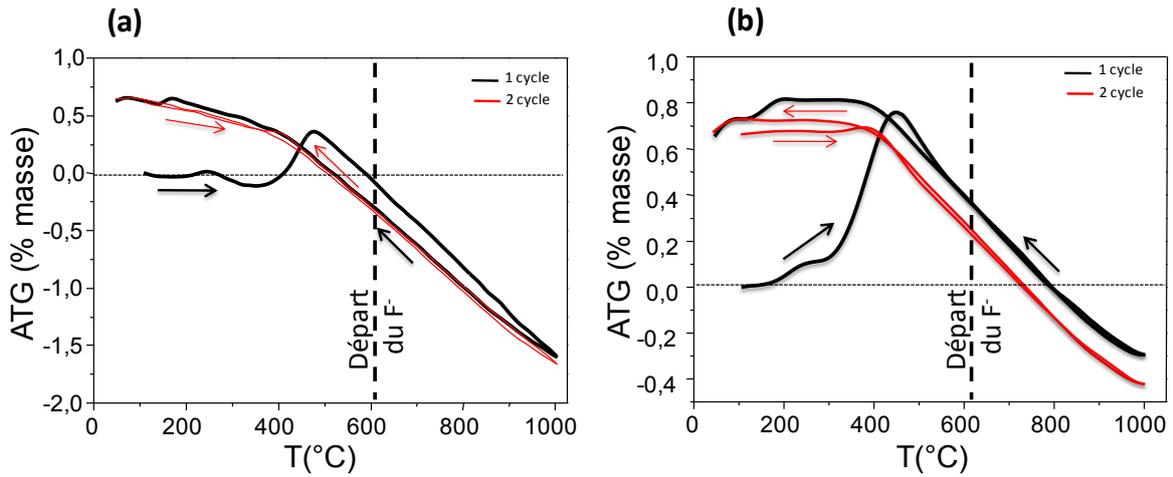


Figure IV.C – Courbes ATG au cours de deux cycles de chauffage/refroidissement de (a)  $6H\text{-Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeF}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  et (b)  $6H\text{-Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeF}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ .

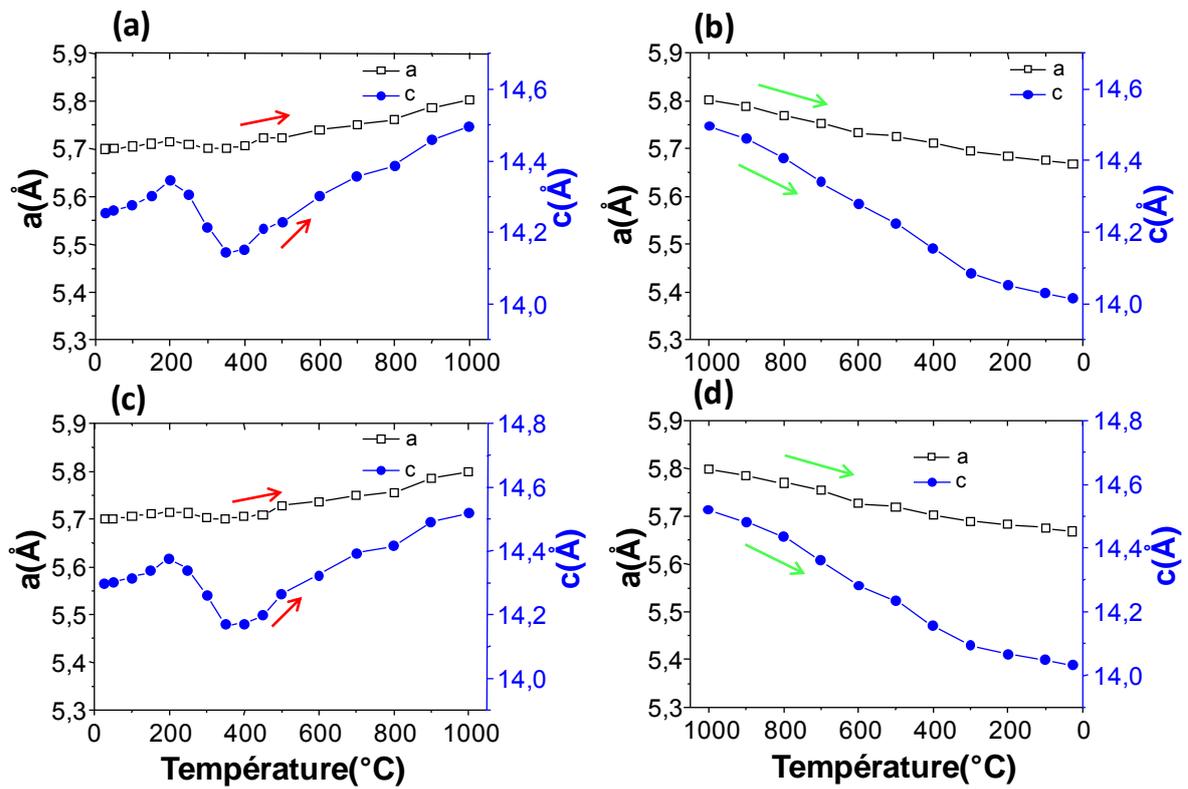
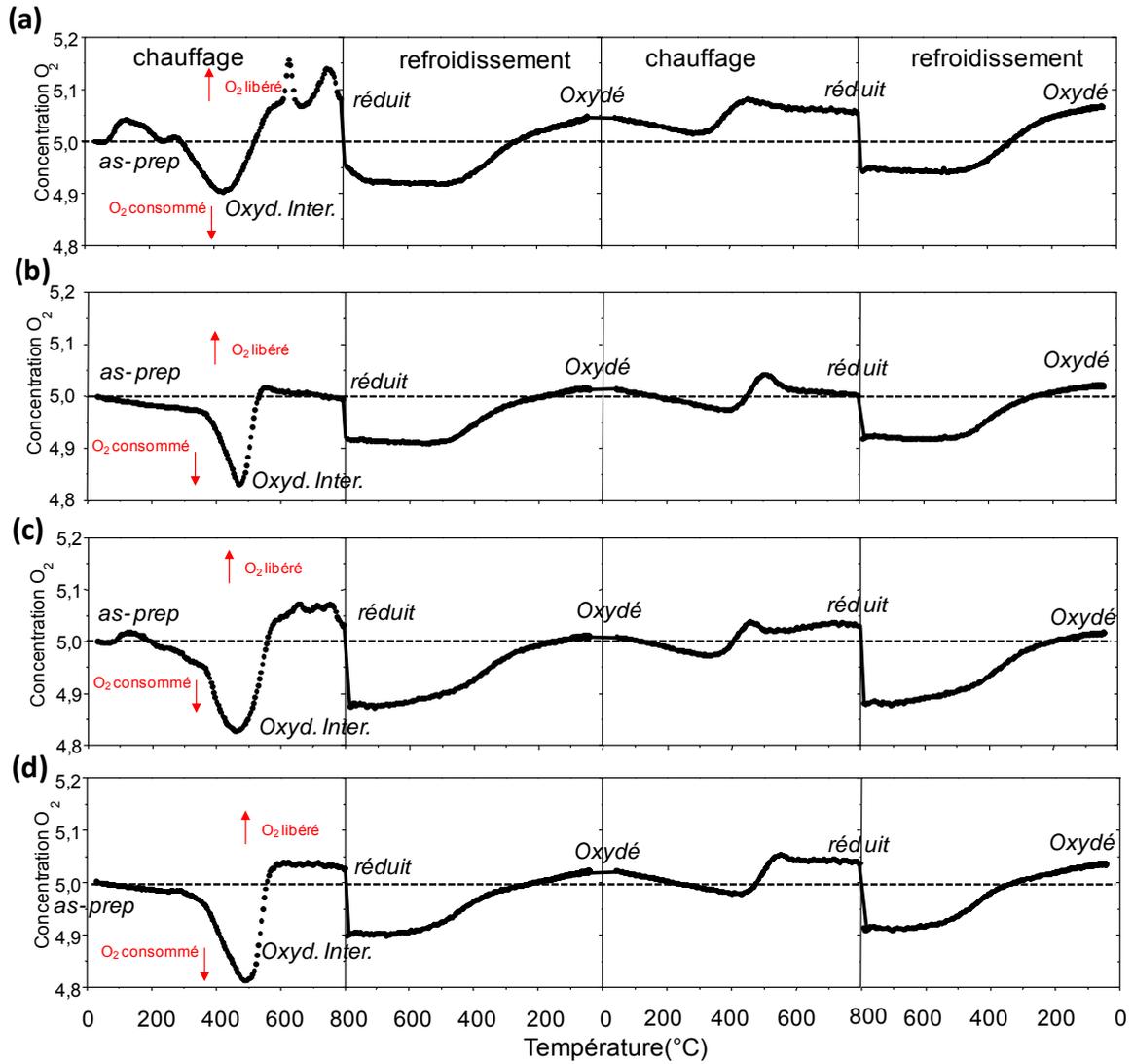


Figure IV.D – Evolution des paramètres de maille en fonction de la température (cycle chauffage/refroidissement) de (a)  $6H\text{-Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeF}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  et (b)  $6H\text{-Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeF}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ .



**Figure IV.E** – Oxydation à température programmée (TPO): les profils en fonction de la température, après deux cycles successifs chauffage/refroidissement, sous un courant de 5% O<sub>2</sub>-95% He, après normalisation par un nombre identique de cations de fer : (a) 15R-BaFeF<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>, (b) 15R-BaFeF<sub>0.25</sub>O<sub>3-δ</sub>, (c) 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> et (d) 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>0.25</sub>O<sub>3-δ</sub>

**Tableau IV.B** – Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats des affinements de  $BaFeF_{0.174}(O,F)_{2.65}$  "as prep." à température ambiante.

<i>Donnée cristallographique</i>	
Symétrie	trigonal
Groupe d'espace	R-3m
Paramètre de maille (Å and °)	$a = 5.7196(2)$ $c = 35.805(1)$
Volume (Å <sup>3</sup> )	1014.39(6)
Z	15
Mw, Densité calculé (g/cm <sup>3</sup> )	238.86, 5.86
F(000)	1570
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker Smart -1K
$\lambda$ (MoK $\alpha$ (monochromateur au graphite)(Å)	0.71073
Mode de balayage	$\omega/\phi$ - scan
$\Theta$ min-max (°)	1.72-37.89
Espace réciproque exploré	$-8 \leq h \leq 9$ $-8 \leq k \leq 9$ $-60 \leq l \leq 60$
Nombre de réflexions mesurées	10152
Nombre de réflexions mesurées indépendantes	732
Nombre de réflexions mesurées indépendantes [ $I > 3\sigma(I)$ ]	668
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> ) ( $\lambda = \text{MoK}\alpha$ )	201.03
Correction d'absorption	Multiscan (Sadabs)
Transmission T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub>	0.744
R (int) factor (%)	2.57
<i>Affinement</i>	
Programme de l'affinement	Jana 2000, L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	48
$R_1$ (F) all, [ $I > 3\sigma(I)$ ] = $\sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $ (%)	2.87, 2.46
$wR_2$ (F <sup>2</sup> ) all, [ $I > 3\sigma(I)$ ] = $\left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)} \right]^{1/2}$ (%)	2.73, 2.34
Qualité du fit	1.25
Masse	unit
Extinction secondaire isotrope	Gaussian, 0.0099(9)
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å <sup>3</sup>	2.19 / -5.62

**Tableau IV.C** – Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats des affinements de  $BaFeO_{1.8}[(O,F)_{0.86}]_{hex}$  "oxydé" à température ambiante.

<i>Donnée cristallographique</i>	
Symétrie	trigonal
Groupe d'espace	R-3m
Paramètre de maille (Å and °)	$a = 5.7011(5)$ $c = 35.422(1)$
Volume (Å <sup>3</sup> )	997.05(6)
Z	15
Mw, Densité calculé (g/cm <sup>3</sup> )	235.71 , 5.89
F(000)	1533
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker X8
$\lambda$ (MoK $\alpha$ (monochromateur au graphite)(Å)	0.71073
Mode de balayage	$\omega/\phi$ - scan
$\Theta$ min-max (°)	4.17 -30.58
Espace réciproque exploré	$-8 \leq h \leq 8$ $-7 \leq k \leq 8$ $-50 \leq l \leq 50$
Nombre de réflexions mesurées	6598
Nombre de réflexions mesurées indépendantes	400
Nombre de réflexions mesurées indépendantes [ $I > 3\sigma(I)$ ]	331
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> ) ( $\lambda = MoK\alpha$ )	204.38
Correction d'absorption	Multiscan (Sadabs)
Transmission Tmin/Tmax	0.723
R (int) factor (%)	3.34
<i>Affinement</i>	
Programme de l'affinement	Jana 2000, L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	38
$R_1$ (F) all, [ $I > 3\sigma(I)$ ] = $\sum   F_O  -  F_C   / \sum  F_O $ (%)	3.03, 2.33
$wR_2$ (F <sup>2</sup> ) all, [ $I > 3\sigma(I)$ ] = $\left[ \frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)} \right]^{1/2}$ (%)	3.26, 3.09
Qualité du fit	1.96
Masse	unit
Extinction secondaire isotrope	Gaussian, 0.010(5)
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å <sup>3</sup>	1.75 / -1.61

**Tableau IV.D** – Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats des affinements de  $BaFeF_{0,184}(O, F)_{2,545}$  "réduit" à température ambiante.

<i>Donnée cristallographique</i>	
Symétrie	trigonal
Groupe d'espace	R-3m
Paramètre de maille (Å and °)	$a = 5.7704(2)$ $c = 36.212(1)$
Volume (Å <sup>3</sup> )	1044.21(6)
Z	15
Mw, Densité calculé (g/cm <sup>3</sup> )	234.7, 5.59
F(000)	1545
<i>Collecte des intensités</i>	
Diffractomètre	Bruker Smart -1K
$\lambda$ (MoK $\alpha$ (monochromateur au graphite)(Å)	0.71073
Mode de balayage	$\omega/\phi$ - scan
$\Theta$ min-max (°)	4.12 - 36.9
Espace réciproque exploré	$-9 \leq h \leq 9$ $-8 \leq k \leq 9$ $-59 \leq l \leq 60$
Nombre de réflexions mesurées	9299
Nombre de réflexions mesurées indépendantes	728
Nombre de réflexions mesurées indépendantes [ $I > 3\sigma(I)$ ]	598
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> ) ( $\lambda = \text{MoK}\alpha$ )	202.05
Correction d'absorption	Multiscan (Sadabs)
Transmission Tmin/Tmax	0.734
R (int) factor (%)	3.14
<i>Affinement</i>	
Programme de l'affinement	Jana 2000, L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	56
$R_1$ (F) all, [ $I > 3\sigma(I)$ ] = $\sum   F_O  -  F_C   / \sum  F_O $ (%)	2.90, 2.25
$wR_2$ (F <sup>2</sup> ) all, [ $I > 3\sigma(I)$ ] = $\left[ \frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)} \right]^{1/2}$ (%)	3.03, 2.96
Qualité du fit	1.66
Masse	sigma
Extinction secondaire isotrope	Gaussian, 0.0099(9)
Max / Min $\Delta\rho$ e/Å <sup>3</sup>	2.24 / -5.73

**Tableau IV.E (a)** – Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné ( $\text{\AA}^2$ ) pour  $\text{BaFeF}_{0.174}(\text{O}, \text{F})_{2.64}$  "as prep."

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ba1	0,0078(1)	0,0078(1)	0,0466(3)	0,00388(6)	0,00000	0,00000
Ba2	0,0148(1)	0,0148(1)	0,0125(1)	0,00742(7)	0,00000	0,00000
Ba3	0,014(1)	0,014(1)	0,098(9)	0,0069(5)	0,00000	0,00000
Fe1	0,0073(3)	0,0073(3)	0,0121(5)	0,0037(1)	0,00000	0,00000
O1	0,016(1)	0,011(1)	0,027(2)	0,005(1)	-0,0034(9)	-0,007(1)
O2	0,0128(9)	0,012(1)	0,018(1)	0,0059(7)	0,0002(5)	0,0004(1)
(O,F) <sub>oh</sub>	0,041(4)	0,028(4)	0,022(3)	0,014(2)	-0,002(1)	-0,004(3)

**Tableau IV.E (b)** – Paramètres de déplacement thermique anisotrope affinés ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{BaFeO}_{1.8}(\text{O}, \text{F})_{0.86}$  "oxydé".

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ba1	0.0101(3)	0.0101(3)	0.0284(5)	0.0051(1)	0.00000	0.00000
Ba2	0.0161(3)	0.0161(3)	0.0148(4)	0.0081(1)	0.00000	0.00000
Ba3	0.0134(4)	0.0134(4)	0.028(1)	0.0067(2)	0.00000	0.00000
Fe1	0.0102(7)	0.0102(7)	0.0176(10)	0.0051(3)	0.00000	0.00000
Fe2	0.0148(5)	0.0148(5)	0.0233(8)	0.0074(3)	0.00000	0.00000
Fe3	0.0064(5)	0.0064(5)	0.0155(8)	0.0032(3)	0.00000	0.00000
Fe3b	0.0064(5)	0.0064(5)	0.0155(8)	0.0032(3)	0.00000	0.00000
O1	0.007(3)	0.021(3)	0.033(3)	0.004(1)	0.001(3)	0.001(1)
O2	0.016(1)	0.016(1)	0.018(2)	0.008(2)	0.0004(8)	-0.0004(8)
(O,F) <sub>oh</sub>	0.026(3)	0.026(3)	0.024(3)	0.014(3)	-0.002(1)	0.002(1)

**Tableau IV.E (c)** – Paramètres de déplacement thermique anisotrope affiné ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{BaFeF}_{0.184}(\text{O}, \text{F})_{2.545}$  "réduit".

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ba1	0.004(8)	0.004(8)	0.000(7)	0.002(4)	0.00000	0.00000
Ba2	0.0135(2)	0.0135(2)	0.025(2)	0.0067(1)	0.00000	0.00000
Ba3	0.0138(7)	0.0138(7)	0.069(9)	0.069(9)	0.00000	0.00000
Fe1	0.0114(3)	0.0114(3)	0.0169(5)	0.0057(1)	0.00000	0.00000
Fe2	0.0126(2)	0.0126(2)	0.0364(5)	0.0063(1)	0.00000	0.00000
Fe3	0.0126(2)	0.0126(2)	0.0492(6)	0.0063(1)	0.00000	0.00000
O1	0.0240(12)	0.017(1)	0.067(3)	0.0084(8)	-0.0080(9)	-0.016(1)
O2	0.0197(8)	0.014(1)	0.035(1)	0.0068(5)	0.0025(5)	0.005(1)
(O,F) <sub>oh</sub>	0.037(4)	0.035(6)	0.006(3)	0.018(3)	-0.001(1)	-0.001(3)
O <sub>Td</sub>	0.096(1)	0.052(1)	0.008(6)	0.026(8)	0.010(3)	0.019(7)

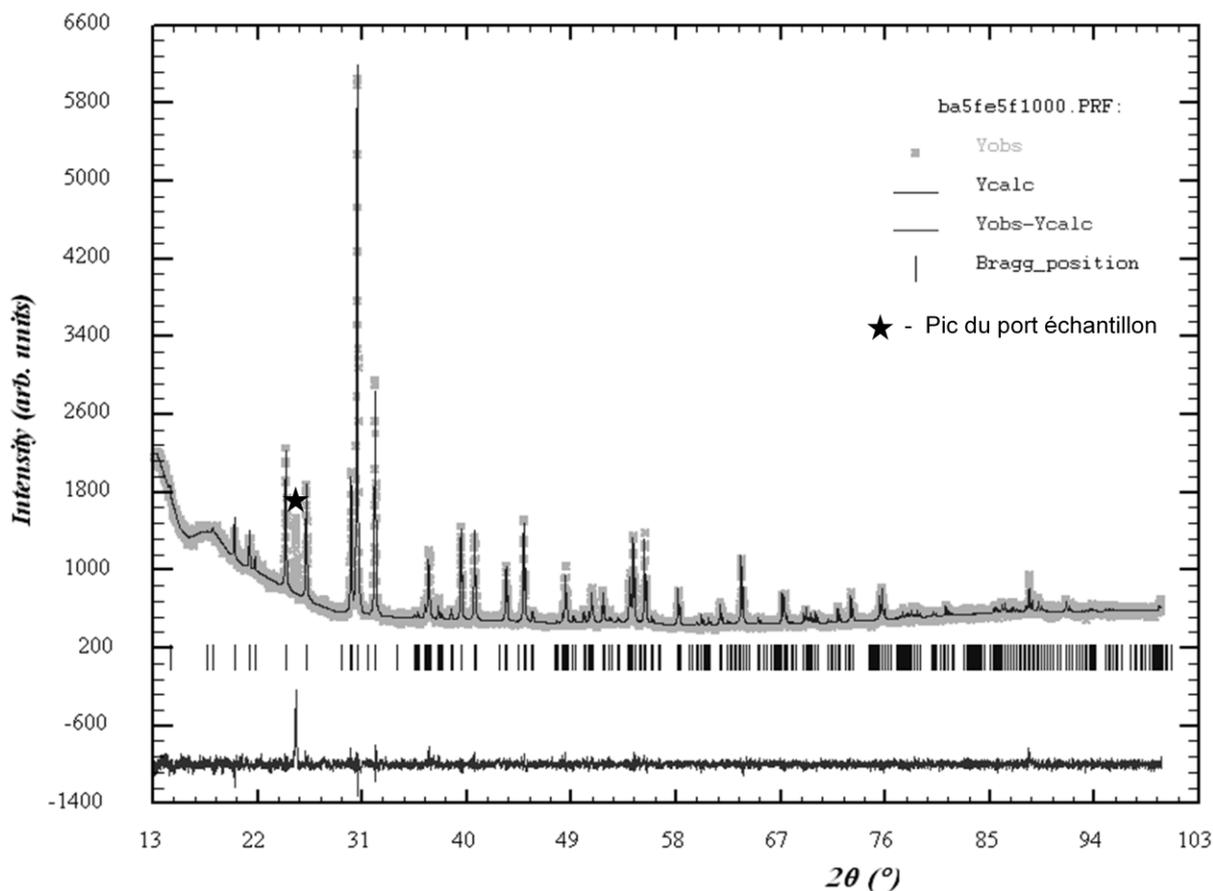
**Tableau IV.F** – Evolution des paramètres de maille et facteurs de confiance lors de l'affinement Rietveld DRX en température de 15R-FHP/x=0.2 : (a) chauffage et (b) refroidissement.

**a) chauffage 27°C → 1000°C**

Température (°C)	a (Å)	c (Å)	R <sub>p</sub> %	R <sub>w</sub> %	R <sub>f</sub> %	Bragg R <sub>f</sub> %	χ <sup>2</sup>
27	5.757(5)	36.248(1)	3.63	4.73	12.1	9.48	1.55
300	5.7778(3)	36.464(2)	3.26	4.29	10.7	9.37	1.44
350	5.7759(3)	36.403(2)	3.86	5.00	10.2	8.13	1.69
400	5.7553(4)	36.085(3)	3.55	4.81	11.8	8.36	2.27
500	5.776(1)	36.163(1)	3.15	4.14	10.7	8.32	1.31
600	5.792(1)	36.329(1)	3.24	4.30	10.5	8.45	1.40
700	5.805(1)	36.418(1)	3.49	4.50	8.92	7.86	1.30
800	5.776(1)	36.177(1)	3.09	4.07	9.63	8.11	1.24
900	5.834(1)	36.629(1)	3.17	4.16	11.5	8.10	1.28
1000	5.850(1)	36.725(9)	3.19	4.19	12.1	9.00	1.30

**b) refroidissement 1000°C → 27°C**

Température (°C)	a (Å)	c (Å)	R <sub>p</sub> %	R <sub>w</sub> %	R <sub>f</sub> %	Bragg R <sub>f</sub> %	χ <sup>2</sup>
27	5.716(2)	35.505(1)	3.69	4.87	8.99	8.20	1.60
300	5.742(1)	35.682(1)	3.28	4.37	9.29	7.18	1.48
400	5.759(1)	35.867(1)	3.72	4.88	8.37	6.89	1.59
500	5.775(1)	36.096(1)	3.14	4.16	9.23	7.46	1.31
600	5.7906(9)	36.282(1)	3.48	4.47	10.4	7.20	1.29
700	5.806(1)	36.422(1)	3.10	4.05	12.2	8.13	1.23
800	5.821(1)	36.542(1)	3.50	4.45	11.5	8.30	1.25
900	5.836(2)	36.645(1)	3.56	4.53	12.9	8.79	1.31
1000	5.847(1)	36.725(9)	3.19	4.19	12.1	9.00	1.30



**Figure IV.F** – Diagrammes observés calculés et différence, issus des affinements de données de diffraction des rayons X de  $\text{BaFe}^{+3.08}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.44}$  à  $1000^\circ\text{C}$  (phase réduite). Le pic du porte échantillon apparaît au chauffage autour de  $500^\circ\text{C}$  et disparaît après refroidissement à l'ambiante.

**Tableau IV.G (a)** – Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope de  $15\text{R-BaFeF}_{0.2}\text{O}_{2.44}$  (poudre) à  $1000^\circ\text{C}$

Atom	Wyck. /Occ.	x	y	z	U eq./iso* ( $\text{\AA}^2$ )
Ba1	6c/1	0	0	0.1319(1)	0.043(1)
Ba2	6c/1	1/3	-1/3	0.0702(1)	0.040(1)
Ba3	3a/0.5	2/3	1/3	0.3396(4)	0.051(3)
Fe1	3b/1	1/3	2/3	1/6	0.010(4)
Fe2	6c/1	2/3	-2/3	0.0245(3)	0.047(4)
Fe3	6c/1	2/3	1/3	0.1102(3)	0.066(4)
O1	9e/1	0	-1/2	0	0.036(4)
O2	18h/1	0.167(2)	-0.167(2)	0.1998(5)	0.036(4)
<i>Couche hexagonal : les anions</i>					
(O,F) <sub>oh</sub>	18h/0.433	-0.200(4)	0.200(4)	0.064(1)	0.036(4)
F <sub>Ba5</sub>	18h/0.16	0.116(7)	-0.116(7)	0.067(3)	0.036(4)

*Tableau IV.G (b) – Distances interatomiques de 15R-BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>2.44</sub> (poudre) à 1000°C.*

atomes	d(Å)
Fe1 – O2(x6)	2.0808(2)
Fe2 <sub>Oh</sub> – O1(x3)	1.9128(2)
Fe2 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x2 or x3)	1.9640(2)
Fe3 <sub>Oh</sub> – O2 (x3)	1.8936(3)
Fe3 <sub>Oh</sub> – (O,F) <sub>Oh</sub> (x3)	2.1900(1)
Fe2 – Fe3	3.1477(1)



Chapitre V

Propriétés physiques et  
comportement en  
température des  
pérovskites hexagonales  
fluorées



## Chapitre V. Propriétés physiques et comportement en température des pérovskites hexagonales fluorées

Dans ce chapitre, les propriétés physiques des composés hexagonaux étudiés au préalable, 15R-FHP et 6H-FHP, sont analysées et corrélées aux résultats structuraux. Nous avons pu voir dans le chapitre précédent que ces matériaux présentent un ordre antiferromagnétique à température ambiante or, la recherche et le développement de nouveaux oxydes antiferromagnétiques à haute température de Néel se développe actuellement. En effet, il y a un besoin croissant de nouveaux composés possédant un AFM "robuste", tant du point de vue fondamental que du point de vue technologique, pour le développement de nouveaux systèmes dans la "spintronique" par exemple.

Dans une première partie, nous approfondirons l'étude du comportement magnétique de ces matériaux, ainsi que le suivi de leur évolution en fonction de la température à l'aide de différentes techniques: diffraction des neutrons, mesures d'aimantation et spectroscopie Mössbauer.

Nous avons aussi montré pour ces composés, que la réduction du réseau cationique induite par l'introduction partielle du fluor, favorise une mobilité de l'oxygène via l'obtention de motifs (*blocs-h*) lacunaires et désordonnés. Nous avons donc exploré la mobilité ionique dans la pérovskite hexagonale fluorée 15R par une étude électrochimique, qui est présentée dans la deuxième partie de ce chapitre.

### V.1 Antiferromagnétisme "Robuste" dans les pérovskites hexagonales fluorées

#### V.1.1 Généralités sur les matériaux AFM

Même si l'ordre antiferromagnétique (AFM) est le cas plus fréquent dans la nature, jusqu'à maintenant les matériaux AFM ont peu d'applications technologiques. La situation a changé depuis la découverte de matériaux possédant une magnéto-résistance géante et leurs applications dans le domaine de la microélectronique et de la spin-tronique notamment. [Wolf 2001, Xiu 2010, Parkin 2004]

Au cours des dernières années, de nombreuses avancées technologiques dans le domaine des dispositifs magnétiques et magnéto-électroniques reposent sur le phénomène de couplages et d'échanges magnétique entre des différentes phases magnétiques, comme par exemple dans les capteurs magnéto-résistifs, les têtes de lecture de disques durs, les mémoires MRAM (magnetic random access memory), les transistors magnétiques à effet tunnel... Dans

ce domaine le couplage d'échanges ou "exchange bias" joue un rôle prépondérant (vannes de spin).

Il s'agit de l'ancrage de l'aimantation d'une couche ferromagnétique (F) sur une couche antiferromagnétique (AF) [Nogués 1999, Nowak 2002]. Le couplage de la couche F avec la couche AF, agit comme un champ effectif appliqué sur la couche F, ayant pour effet de consolider l'anisotropie magnétique (cf Figure V.1). On ancre donc l'anisotropie magnétique du ferromagnétisme sur la couche AF Cet effet peut être décrit par le modèle simple suivant:

Si l'on suppose que tous les spins de la couche AF, à l'interface avec la couche F sont alignés dans le même sens, ils interagissent par couplage d'échange direct similaire à celui existant entre spins voisins dans un ferromagnétique. Ainsi, tous ses spins s'alignent à l'interface avec les spins de la couche AF. Si le champ coercitif de la couche est suffisamment faible (peu d'anisotropie), il n'y aura qu'un seul état stable en champ nul, comme le montre la Figure V.1. L'intérêt est que la couche AF étant très peu sensible au champ extérieur, l'orientation de la couche F est mieux ancrée. Au dessus de température de Néel,  $T_N$ , le matériau est paramagnétique et le couplage d'échange F/AF disparaît totalement.

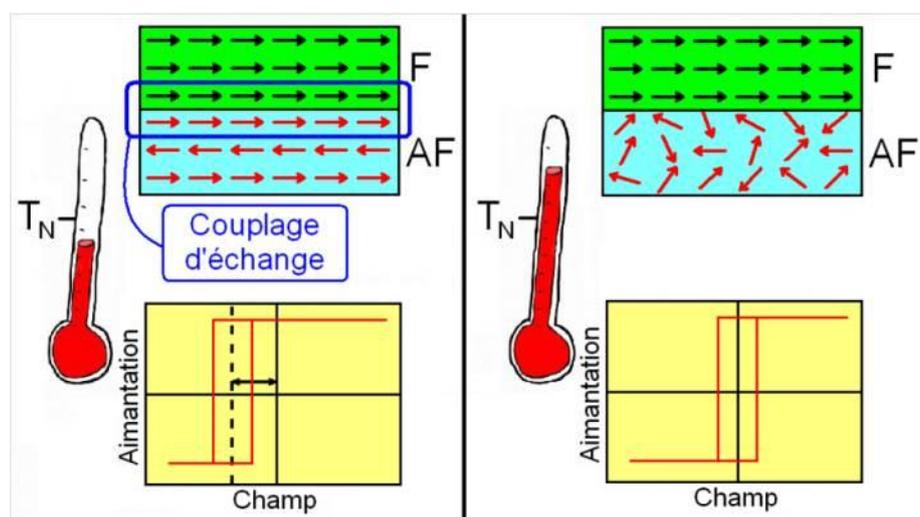


Figure V.1 – Description du couplage d'échange F/AF

La quête de dispositifs plus performants a déclenché une recherche intense de nouveaux matériaux antiferromagnétiques (AFM) et plus particulièrement, des AFM "robustes", conservant l'ordre AFM à des températures très élevés [Chen 2009]. A l'heure actuelle, les oxydes antiferromagnétiques présentant un couplage d'échange

technologiquement intéressant sont les oxydes possédant une structure "rocksalt" comme NiO ( $T_N = 523$  K) ou CoO ( $T_N = 293$  K) et leurs dérivés [Sievers 1963, Nagamiya 1965]. Cependant, pour la diversification des systèmes, il est nécessaire de rechercher des propriétés similaires dans de nouveaux types d'interfaces atomiques associés à de nouveaux systèmes multicouches. Dans la prospection des oxydes possédant un ordre magnétique à haute température, le fer apparaît comme le métal de transition privilégié car il possède la plus forte valeur de spin dans sa configuration haut spin  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ). Récemment, les composés antiferromagnétiques à base de fer avec une haute  $T_N$ , ont suscité un regain d'intérêt avec le développement de composés multiferroïques dont la pérovskite  $BiFeO_3$  ( $T_N = 643$  K,  $T_C = 1103$  K) en est l'exemple le plus représentatif [Lebeugle 2008]. Un autre exemple concerne le composé bidimensionnel  $SrFeO_2$  qui résulte de la réduction topotactique extrême de  $SrFeO_{3-\delta}$  [Tsujiimoto 2007]. Dans ce composé, l'origine de la  $T_N$  élevé ( $T_N = 473$  K) est toujours en cours de débat [Pruneda 2008, Xiang 2008].

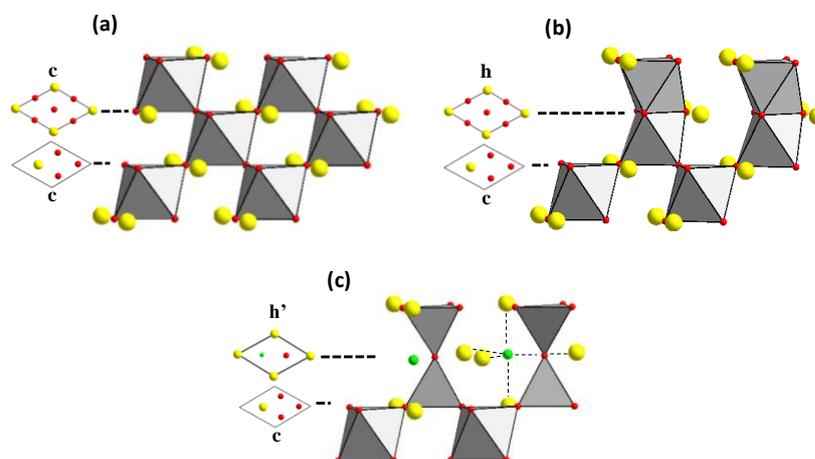
Dans notre étude, nous nous sommes concentrés sur la série de polymorphes fluorés hexagonaux présentés dans les chapitres II et IV. De façon générale, dans les pérovskites hexagonales (HP), l'existence des blocs d'octaèdres partageant une face diminue considérablement la force des échanges magnétiques par rapport aux pérovskites cubiques où les octaèdres sont joints par des sommets. Dans notre cas, nous allons montrer que l'introduction partielle de fluor dans les pérovskites hexagonales à base de fer pour les deux polytypes (15R et 6H) mène à une augmentation drastique de la température l'ordre antiferromagnétique, avec des valeurs de température de Néel jamais égalées dans des phases hexagonales ( $T_N > 700$  K), qui tend vers les valeurs les plus élevées rencontrées pour les oxydes de fer [Sturza 2011-a].

## V.1.2 Rappel des principaux résultats structuraux et des stabilités thermiques des FHP

### V.1.2.1 Rappel sur les structures désordonnées des FHP

La famille des pérovskites hexagonales  $ABO_3$  inclue différents empilements compacts de couches de type  $[AO_3]$  qui sont basés sur l'empilement hexagonal compact (couches  $h$  – archétype  $BaMnO_3$  [Adkin 2007]) avec des octaèdres joints par des faces (figure V.2 (a)) et l'empilement cubique compact (couches  $c$  – archétype  $LaMnO_3$  [Kuo 1989]) avec des octaèdres joints par un sommet (figure V.2 (b)).

Dans les FHP, en configuration idéale, le fluor est incorporé dans des couches anioniques déficientes  $h$ -[BaOF], où le fluor et l'oxygène occupent des positions cristallographiques distinctes, produisant des paires de tétraèdres  $B_2O_7$  joints par un sommet et une bipyramide à base triangulaire  $FBa_5$  (figure V.2 (c)).



**Figure V.2** – Caractérisations structurales des pérovskites:  
 (a) couche cubique [BaO<sub>3</sub>]; (b) hexagonale [BaO<sub>3</sub>] (c) couche hexagonale idéale [BaOF]

Dans notre cas, les FHP préparées correspondent à des taux de fluoration intermédiaires des couches hexagonales, menant à une couche désordonnée  $h$ -[BaOF<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>] qui est à la base de nos structures désordonnées. Nous avons montré (cf chapitre IV) que les lacunes en oxygène favorisent le déplacement d'une partie des F<sup>-</sup> hors de leurs positions idéales, vers la sphère de coordination du fer. De ce fait, des dimères de tailles différentes (paires de tétraèdres Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, paires de pyramides/octaèdres Fe<sub>2</sub>(O,F)<sub>9-δ</sub>) cohabitent dans les mêmes couches. Les preuves expérimentales de la présence simultanée de plusieurs coordinations du fer dans une même couche ont été apportées par les données de diffraction de neutrons sur poudre et des analyses Mössbauer sur les composés 15R-FHP et 6H-FHP étudiés. En général, dans nos états "as-prep." nous avons affiné approximativement 30-35% de paires des tétraèdres [Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] pour 70-65% de paires de pyramides/octaèdres [Fe<sub>2</sub>(O,F)<sub>9-δ</sub>]. Ceci conduit à une valence proche de +3 pour le fer qui est en bon accord avec nos titrages redox.

En dehors de cette modification structurale, le fluor a aussi un effet réducteur lorsqu'il est introduit dans le réseau anionique. Par exemple le polytype idéal 6H-[hcchc] BaFe<sup>4+</sup>O<sub>3</sub> après la fluoration complète des couches  $h$ -[BaO<sub>3</sub>], se transforme en

6 H'-[ch'cch'c] BaFe<sup>2.8+</sup>F<sub>0.4</sub>O<sub>2.2</sub> avec des couches h'- [BaOF]. Il est clair que l'augmentation de la concentration en cations Fe<sup>3+</sup> doit renforcer les interactions magnétiques, et même si la concentration en défauts est faible, elle va induire des changements notables sur les propriétés magnétiques.

Par comparaison avec les composés oxyhalogénés à base de cobalt comme les polytypes 5H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>XO<sub>13-δ</sub> et 12H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>XO<sub>16-δ</sub> (X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>), le rôle particulier du fer dans les oxyfluorures est mis en évidence. En fait les oxyhalogénures au cobalt présentent également des couches hexagonales halogénées, mais de façon stœchiométrique. Ceci conduit à des couches quasi-stœchiométriques [BaOX<sub>1-δ</sub>] formant seulement des paires de tétraèdres Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub> très stables. [Yamaura 2001, Ehora 2007, Tancret 2005, Mentré 2008] [Kauffmann 2008, Kauffmann 2006, Mentré 2010].

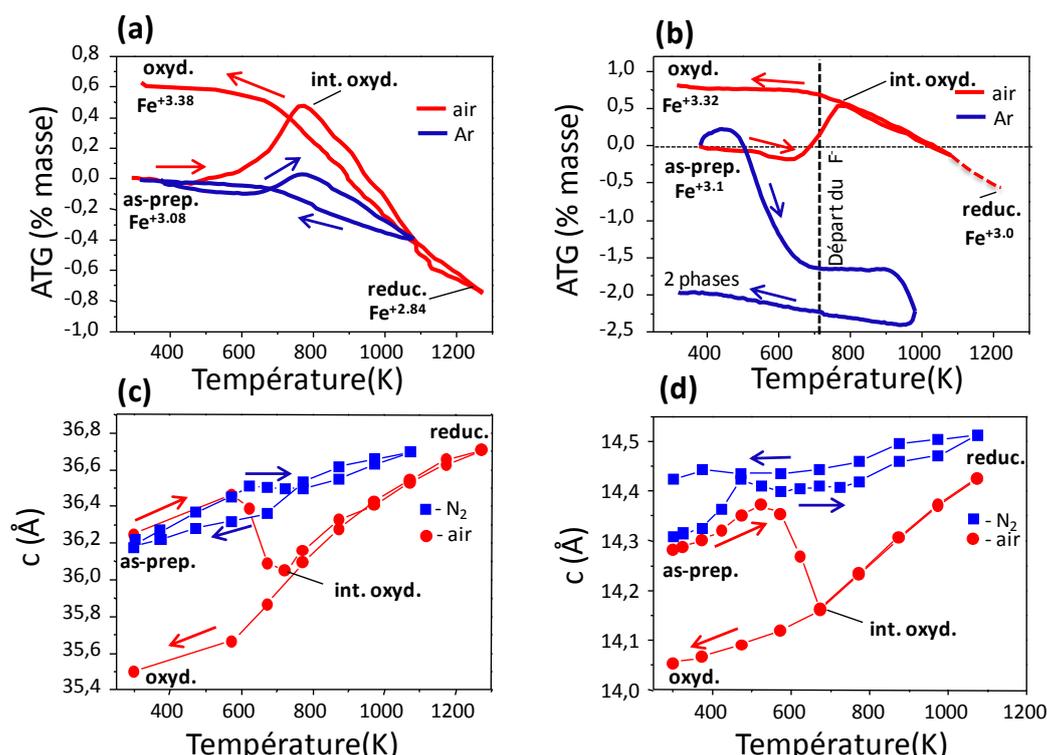
#### V.1.2.2 *Rappel sur la stabilité thermique des FHP*

Avant d'étudier le magnétisme à haute température à la base de ce chapitre, il est nécessaire de rappeler le comportement thermique particulier des composés "as-prep" FHP. Contrairement à la métastabilité de pérovskites cubiques fluorés [Clemens 2010], les FHP à base de fer montrent une bonne stabilité structurale jusqu'au-delà de 1000°C. Le diagramme DRX de la phase reste inchangé après plusieurs cycles de chauffage/refroidissement et ne présente aucune décomposition. De plus, les analyses élémentaires réalisées après les traitements thermiques à 900°C, ne montrent pas de perte de fluor importante pour le composé 15R-BaFeF<sub>y</sub>O<sub>3-x</sub> par rapport au composé 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>y</sub>O<sub>3-x</sub> pour lequel une perte de ~60-70% du fluor introduit a été quantifiée.

Cette stabilité remarquable peut être expliquée par la réorganisation réversible du réseau anionique (O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, lacunes) dans les couches *h*-désordonnées pendant les cycles de chauffage/refroidissements.

Lors de l'étude thermiques sous air, nous avons montré que les composés "as-prep" 6H et 15R-FHP subissent une oxydation partielle réversible entre 600 et 800K, mais ils restent monophasés. Sur la figure V.3 (a)-(d) nous présentons les ATG sous air et sous argon, ainsi que l'évolution en fonction de la température des paramètres *c* sous air et sous azote. Les évolutions observées dans ce domaine de température sont accompagnées par une augmentation significative de la concentration en dimères d'octaèdres au détriment des tétraèdres. Pour le polytype 15R, cet effet est limité sous atmosphère inerte (sous Ar ou N<sub>2</sub>) comme le montre la figure V.3 (a) et (c). Le composé 6H-FHP est plus sensible aux variations

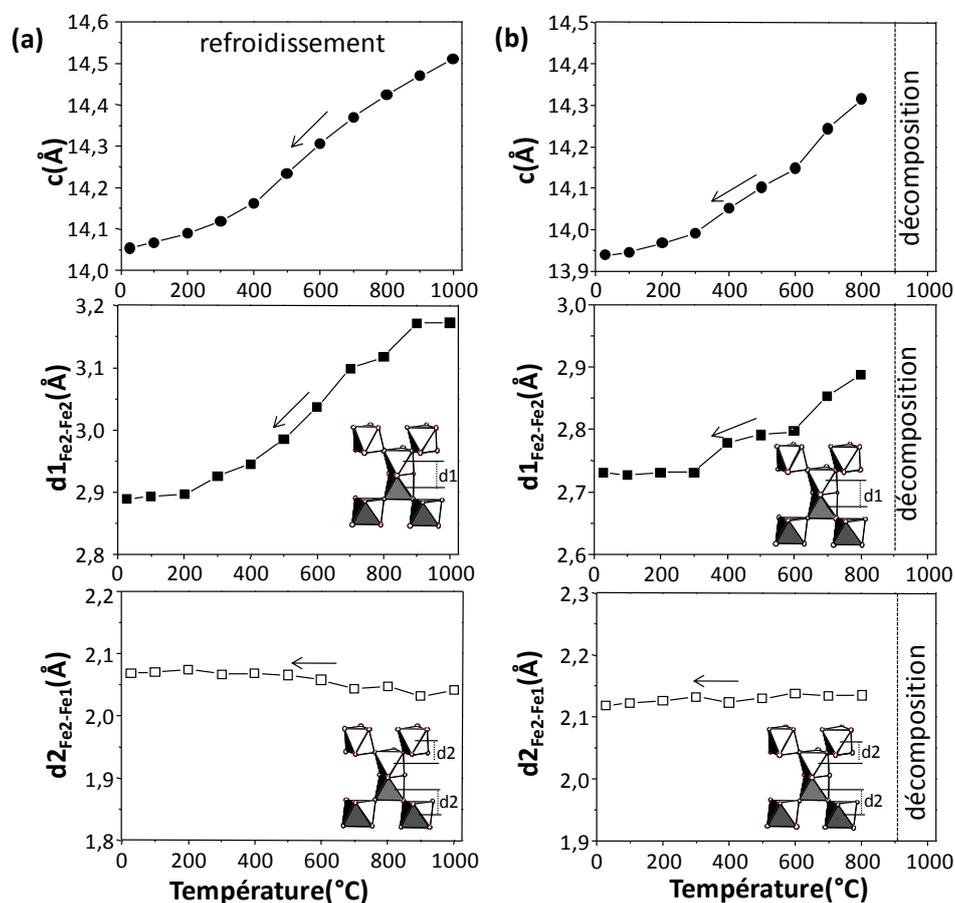
redox et l'ATG sous Ar (figure V.3 (b)) montre une réduction partielle irréversible qui, finalement, conduit à un mélange de deux phases 6 H. La valence moyenne du fer a été déterminée par titrage redox et diffraction de neutrons sur poudre à température ambiante. Pour les températures plus élevées, les degrés d'oxydation ont été calculés à partir des courbes ATG. Cependant, nous observerons par spectroscopie Mössbauer que cette dégradation n'a pas lieu sous atmosphère d'argon statique, ceci nous a permis de réaliser un sondage de l'état "as-prep." 6H-FHP à haute température.



**Figure V.3** – Courbes ATG sous air et sous argon et évolution du paramètre de maille  $c$  en fonction de la température pour: 15R-FHP ( $BaFeF_{0.2}O_{3-\delta}$ ) (a), (c) et 6H-FHP ( $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeF_{0.2}O_{3-\delta}$ ) (b), (d).

La relation particulière entre la présence du fluor et la création des tétraèdres dans les couches hexagonales a été discutée en chapitre IV, pour rappel il est représenté figure V.4. Nous montrons l'évolution du paramètre de maille  $c$  ainsi que des différentes distances Fe-Fe projetées le long d'axe  $c$ ,  $d_1$  (entre les blocs hexagonaux) et  $d_2$  (entre une couche cubique et une couche hexagonale) pour le composé 6H- $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeF_{0.2}O_{3-\delta}$  ( $\delta=0.6_{1000^\circ C} \rightarrow 0.44_{T_{amb}}$ ) en comparaison avec l'oxyde correspondant 6H- $BaFeO_{3-\delta}$  ( $\delta=0.47_{900^\circ C} \rightarrow 0.3_{T_{amb}}$ ). Clairement, dans le cas du composé fluoré, une plus grande expansion des paramètres de maille et des distance  $d_1$  ( $\Delta d=0.28\text{Å}$ ) est mis en évidence avec la réduction du matériau (départ d'oxygène)

que l'on peut associer à un phénomène de "respiration" de la structure. Cet effet est lié à la transformation des paires d'octaèdres en paires de tétraèdres dans les couches hexagonales au chauffage.



**Figure V.4** – Evolution des paramètres de maille  $c$  et des distances intermétalliques dans les couches projetées sur l'axe  $c$  ( $d1$ -distance  $Fe2-Fe2$  entre les couches hexagonales,  $d2$  distance  $Fe1-Fe2$  entre une couche cubique et une hexagonale) après refroidissement de  $6H-Ba_{0.8}Sr_{0.2}Fe^{+3.16}F_{0.2}O_{2.48}$  (a) et  $6H-BaFe^{+3.7}O_{2.85}$  (b).

Pour l'oxyde correspondant l'amplitude d'expansion des distances  $d1$  est beaucoup plus faible ( $\Delta d = 0.16\text{Å}$ ), en tenant compte, notamment, du fait que la distance  $d1$  de l'oxyde à haute température coïncide avec celle à température ambiante pour l'oxyfluorure. Cette caractéristique joue en faveur de la conservation des paires d'octaèdres dans l'oxyde, même sous sa forme haute température partiellement réduite. L'importance fondamentale des paires de tétraèdres sur les propriétés magnétiques des composés fluorés sera discutée dans la suite de ce chapitre.

### V.1.3 Propriétés magnétiques de FHP

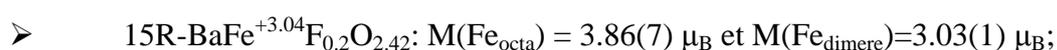
#### V.1.3.1 Affinement des structures magnétiques

Comme nous l'avons montré lors des affinements de la structure nucléaire à partir des données de neutrons sur poudre, nous observons une forte contribution magnétique à température ambiante, qui correspond à un ordre antiferromagnétique 3D (AFM).

De manière générale deux phases sont affinées, l'une correspondant à la phase/structure nucléaire comportant les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes de la maille et l'autre à la phase/structure magnétique. Les structures magnétiques des 15R-FHP et 6H-FHP sont affinées dans le groupe d'espace triclinique P1 qui nous permet de considérer chaque atome indépendamment. L'affinement des deux structures magnétiques donne des topologies similaires pour les sites antiparallèles, en respectant un vecteur de propagation  $k=(0,0,0)$  pour la forme 6H (la maille magnétique et structurale sont identiques) et  $k=(0,0,1/2)$  pour la phase 15R. Ce vecteur de propagation  $(0,0,1/2)$  implique un dédoublement de la périodicité magnétique par rapport à la maille structurale, lié à un retournement des moments suivant la translation associée.

Pour déterminer la structure magnétique de 15R-BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, nous avons utilisé deux jeux de données de neutrons au refroidissement, qui ont été enregistrées sur le diffractomètre G41 ( $\lambda=2.4226 \text{ \AA}$ ) et 3T2 ( $\lambda=1.2254 \text{ \AA}$ ) au LLB.

Pour les deux phases un retournement du moment magnétique d'un site aux sites voisins est observé. Au niveau des données récoltées sur 3T2 à température ambiante, les valeurs des moments magnétiques déterminés lors de notre affinement sont les suivantes:



Bragg R-factor = 5.86%; Rf-factor= 5.88%; R-mag=5.67%;

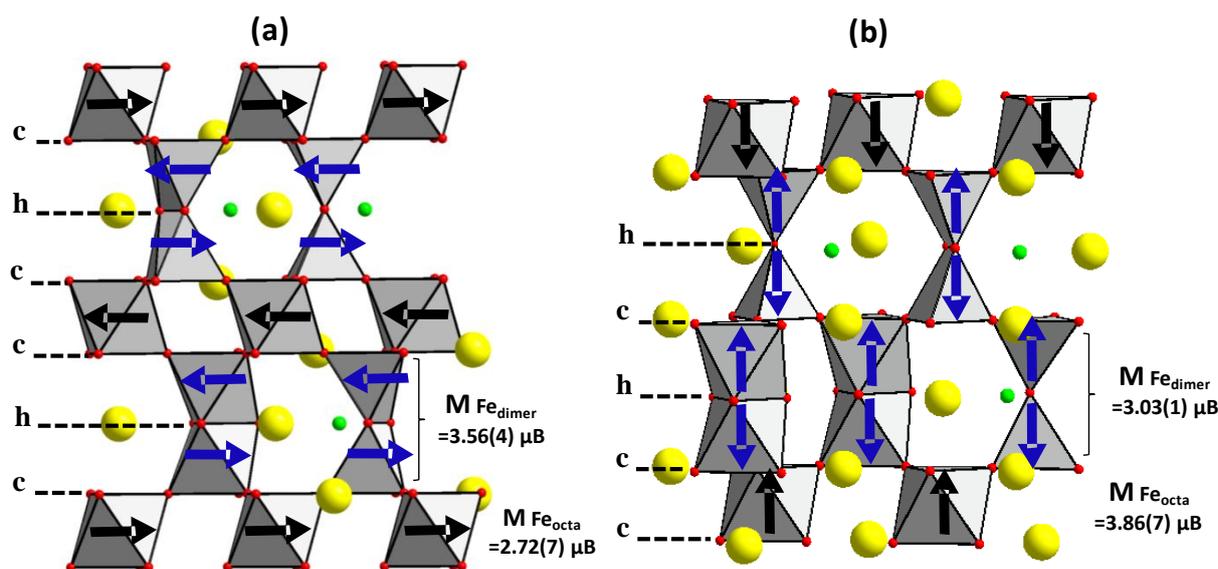


Bragg R-factor: 8.28% ; Rf-factor= 7.33%; R-mag=13.8%;

L'anisotropie magnéto-cristalline est différente pour les deux composés puisque les moments se situent dans le plan (a,b) pour la forme 6H et sont alignés le long de l'axe c pour le polytype 15R (cf. figure V.5 (a) et (b)).

Pour l'affinement de la structure magnétique de 15R-FHP, les deux sites cristallographiques où sont situés les atomes de fer Fe2 et Fe3 qui forment des dimères sont contraints égaux.

Le même type d'ordre AFM entre sites, avec une anisotropie magnéto-cristalline variable, a déjà été rapporté dans la littérature pour des composés proches. Par exemple, des moments AFM dans le plan (a, b) sont présents dans les composés 15R-SrMn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (T<sub>N</sub>=220K) [Cussen 1998], 15R-BaIr<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>2.95</sub> (T<sub>N</sub>=200K) et 6H-BaIr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>2.93</sub> (T<sub>N</sub>=220K) [Jordan 2003], alors que des moments parallèles à l'axe c sont observés dans le composé 6H-BaFe<sub>0.66</sub>W<sub>0.33</sub>O<sub>3</sub> (200K<T<sub>N</sub><300K) [Ivanova 2004]. Ces différents ordres AFM sont difficilement prédictibles. En effet, des travaux récents réalisés dans notre groupe ont montré l'effet drastique de faibles variations de la concentration en lacunes anioniques sur l'orientation des moments magnétiques dans le cas des oxyfluorures à base de cobalt 5H et 12H BaCoF<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> [Mentré 2010]. Il faut rappeler que, dans ces oxyfluorures, l'ordre AFM est différent de celui observé pour les Fe-FHP, cependant, il implique aussi de forts échanges antiferromagnétiques entre les atomes de cobalt impliqués dans les paires de tétraèdres Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

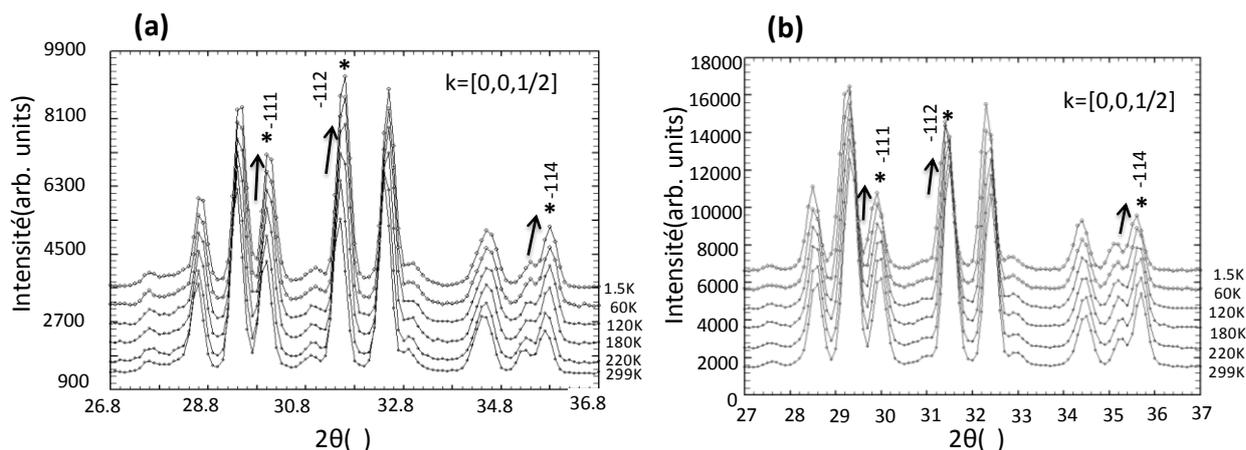


**Figure V.5** – Structure magnétique issue de l'affinement DN 3T2 à température ambiante de 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sup>+3.16</sup>F<sub>0.2</sub>O<sub>2.48</sub> (a) et 15R-BaFe<sup>+3.04</sup>F<sub>0.2</sub>O<sub>2.42</sub> (b).

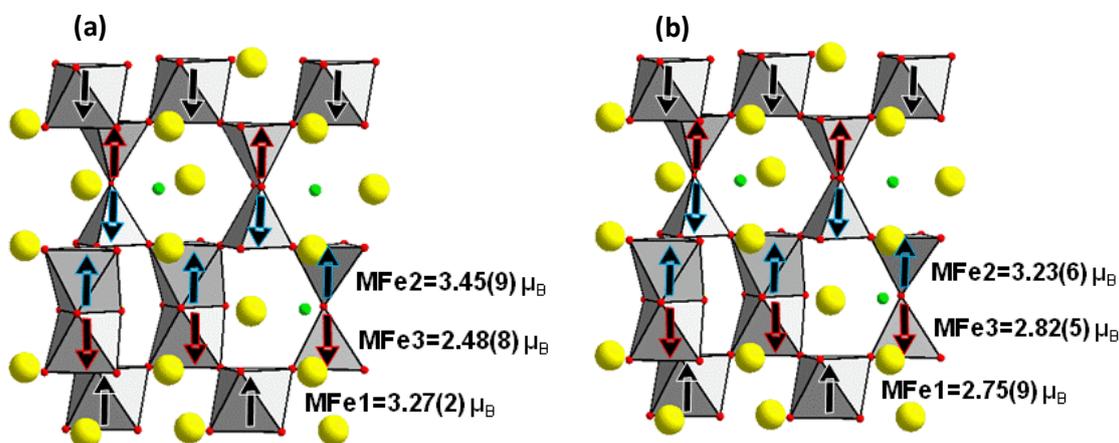
Les structures magnétiques affinées à partir des données G41 enregistrées sur les 15R-FHP en fonction de la température ont été déterminées à l'aide de Fullprof en gardant en mémoire l'affinement précédent sur les données 3T2. Toutes les raies magnétiques ont été indexées dans une maille qui double le paramètre *c*, le vecteur de propagation est donc

(0,0,½). Après l'affinement du profil, nous avons introduit la même phase nucléaire que celle utilisée pour l'affinement 3T2. Les positions atomiques sont affinées dans la limite du raisonnable, en considérant la faible fenêtre angulaire disponible. La seconde partie de l'affinement consiste à introduire la phase magnétique précédente. La figure V.6 (a) et (b) représente les diffractogrammes enregistrés à différentes températures lors du refroidissement de 15R-FHP BaFe<sup>+3.08</sup>F<sub>0.2</sub>O<sub>2.44</sub> et 15R-FHP BaFe<sup>+3.04</sup>F<sub>0.2</sub>O<sub>2.42</sub>. L'évolution des intensités des pics magnétiques au refroidissement confirme une mise en ordre plus "efficace".

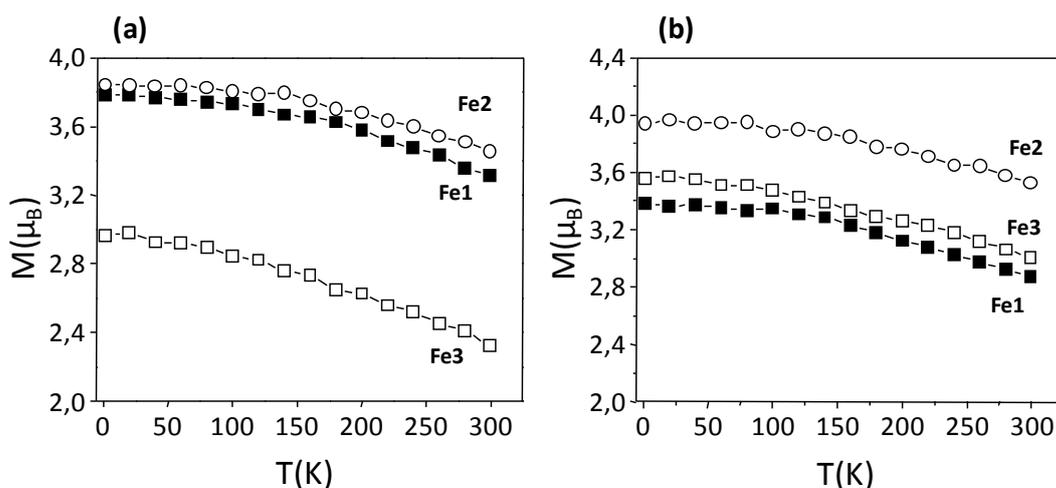
Les données collectées sur G41 ont une meilleure résolution que celles de 3T2 et nous avons pu affiner des valeurs distinctes des moments magnétiques pour Fe2 et Fe3, qui forment les dimères d'octaèdres. Les structures magnétiques déduites de l'affinement DN-G41 à température ambiante de 15R-FHP BaFe<sup>+3.08</sup>F<sub>0.2</sub>O<sub>2.44</sub> (Bragg R-factor = 3,14 %, Rf-factor = 1.92 %, R-mag = 6.49 %) et 15R-FHP BaFe<sup>+3.04</sup>F<sub>0.2</sub>O<sub>2.42</sub> (Bragg R-factor = 4.80 %, Rf-factor = 2.49 %, R-mag = 6.49 %) sont représentées sur les figures V.6 (a) et (b) respectivement. On observe une variation sensible des moments locaux affinés d'un échantillon à l'autre. Ce phénomène n'a pas pu être rationalisé, mais le désordre important laisse suggérer des effets de moyennes sur chaque site qui peuvent justifier une telle disparité entre les différents états "redox". Les figures V.8 (a) et (b) représentent la variation des moments magnétiques des atomes de fer en fonction de la température.



**Figure V.6** – Thermodiffractogrammes de 15R-FHP  $\text{BaFe}^{+3.08}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.42}$  (a) et 15R-FHP  $\text{BaFe}^{+3.04}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.42}$  (b), l'évolution des pics magnétiques est notée d'une flèche. Les données sont collectées sur le diffractomètre G41 ( $\lambda=2.4226 \text{ \AA}$ ).

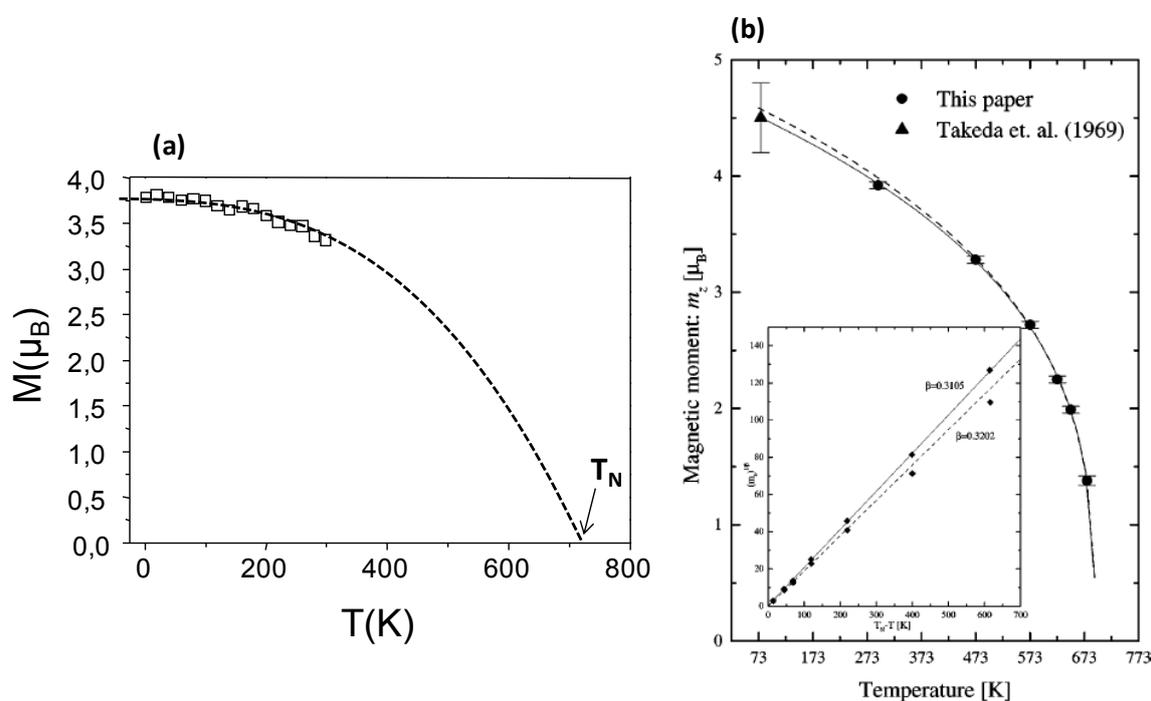


**Figure V.7** – Structures magnétiques à 298K de 15R-  $\text{BaFe}^{+3.08}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.44}$  (a) et 15R- $\text{BaFe}^{+3.04}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.42}$ . (b) obtenues à partir des affinements des DN-G41



**Figure V.8** – Evolution des moments magnétiques en fonction de la température pour 15R- $\text{BaFe}^{+3.08}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.44}$  (a) et 15R- $\text{BaFe}^{+3.04}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.42}$  (b).

La caractéristique magnétique la plus marquante des FHP, est leur température de Néel excessivement élevée. Nous pouvons l'estimer par notre analyse empirique à environ 700K à partir de l'amplitude des moments ordonnés à température ambiante (figure V.9 (a)). Cette estimation est en accord avec la réduction du moment attendue pour la courbe Brillouin  $S = 5/2$  quand  $T/T_N \sim 0.4$  (cf. figure V.9 (b)). La même extrapolation a pu être effectuée sur plusieurs oxydes de fer à hautes  $T_N$  tels que  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [Schmidt 2001],  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [Berastegui 1999],  $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  et  $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{2.3}\text{Y}_{1.1}\text{Fe}_5\text{O}_{13}$  [Demont 2010] qui montrent également un moment magnétique  $M_{\text{Fe}^{3+}} \sim 3.5\mu_B$  à température ambiante et  $T_N > 700$  K. Dans ces oxydes, la haute valeur de  $T_N$  peut être expliquée par de fortes interactions de type super-échange le long des liaisons  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$  à  $\sim 180^\circ$ .



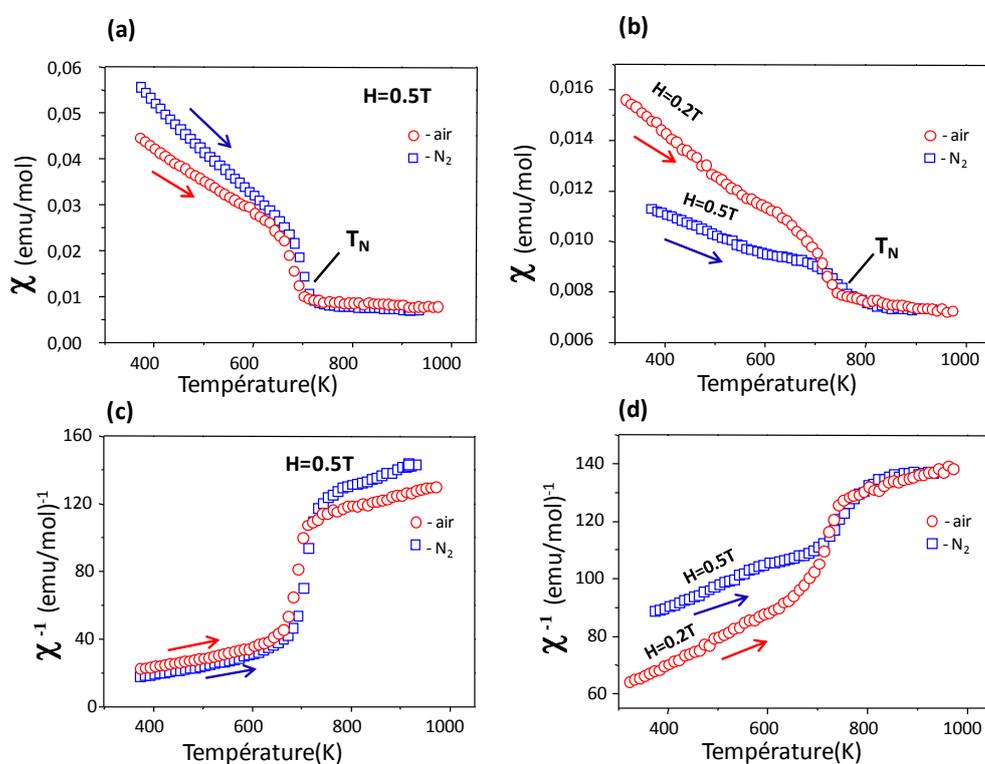
**Figure V.9** – Extrapolation empirique des moments magnétiques en fonction de la température pour 15R- FHP (a) et évolution théorique calculée à partir de l'équation  $m_z^{1/2} = B(T_N - T)$  où  $B = \text{constante}$ ,  $\beta = 0.3202$ ,  $T_N = 692.8$  K pour  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (b) [Schmidt 2001].

La température de Néel ( $T_N > 700$  K) pour les deux FHP correspond au plus robuste antiferromagnétisme jamais observé dans la grande famille des pérovskites hexagonales. Pour comparaison, il est utile de rappeler que dans le composé non-fluoré 6H-BaFeO<sub>3- $\delta$</sub> ,  $T_N$  est inférieure à 130K [Mori 2007]. Dans le cas de 15R-FHP, la comparaison avec l'oxyde est moins évidente puisque les seuls oxydes 15R existants ont été préparés avec une quantité importante d' $\text{Ir}^{4+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$  en site B ( $M = \text{Ir}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ). Pour les 15R-SrMn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  et de 15R-BaIr<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>2.95</sub>, leur  $T_N$  est inférieure à 220K mais les interactions magnétiques sont

mixtes Fe-Ir ou Fe-Mn alors que dans 15R-FHP seules des interactions Fe-Fe existent. Dans notre cas, la persistance de l'ordre magnétique jusqu'à une température élevée a été sondée sur 15R-FHP et 6H-FHP, par des mesures d'aimantation et spectroscopie Mössbauer à haute température.

### V.1.3.2 Mesures magnétiques en température

Des cycles d'aimantation et la variation de l'aimantation en fonction de la température, ont été mesurés à l'aide d'un magnétomètre ADE EV9 (VSM) avec échantillon vibrant. Nous avons examiné attentivement ces données, en tenant compte de la chimie redox complexe des FHP qui a été déjà développé dans le chapitre IV. Nous avons montré leur capacité à incorporer ou libérer de l'oxygène au cours du cycle de chauffage/refroidissement à l'aide du réarrangement anionique correspondant à une oxydation réversible des paires de tétraèdres  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  en paires d'octaèdres  $\text{Fe}_2\text{O}_{9-x}$ , pendant que l'oxygène, le fluor et les lacunes se réorganisent à l'intérieur des couches  $h$ . Ces changements redox sont validés par le comportement divergent, sous air et sous  $\text{N}_2$ , de la courbe de variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, mesurée sous température de Néel. (cf. figure V.10).



**Figure V.10** – Evolution de la susceptibilité  $\chi$  et de l'inverse de la susceptibilité  $\chi^{-1}$  en fonction de la température (en montée) de  $15\text{R-BaFe}^{+3.04}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.42}$  (a), (c) et  $6\text{H-Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}^{+3.16}\text{F}_{0.2}\text{O}_{2.48}$ . (b), (d).

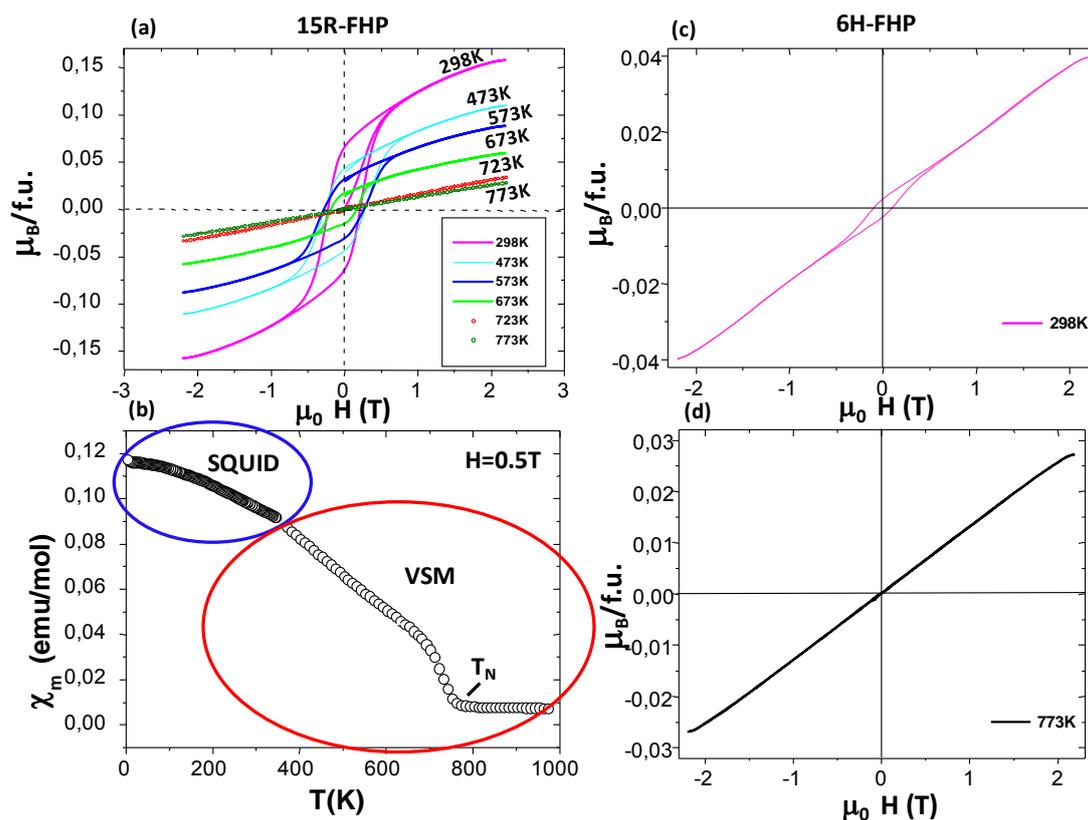
Les valeurs de  $T_N$ , de température de Curie-Weiss et les moments magnétiques effectifs pour les deux Fe-FHP calculés en fonction de l'évolution en température (lors du chauffage) de la susceptibilité  $\chi$  et de l'inverse de la susceptibilité  $\chi^{-1}$  sous différentes atmosphères (air et  $N_2$ ), sont représentées dans le tableau V.1. La valeur négative élevée de  $\theta_{Cw}$  pour les deux FHP indique des couplages antiferromagnétiques dominants et forts. Les moments effectifs calculés à partir de la pente dans le domaine paramagnétique de la courbe, sont en bon accord avec la présence majoritaire de  $Fe^{3+}$  déterminée lors de titrage redox et DN ( $\mu_{eff} = 5.91 \mu_B / Fe$  dans l'approximation de spin-seul pour  $Fe^{3+}$  ( $S=5/2$ )).

**Tableau V.1** – Valeurs de  $T_N$ , température de Curie-Weiss et moment magnétique effectif pour 15R-FHP et 6H-FHP sous différentes atmosphères.

Composé	Atmosphère	$T_N$ (K)	$\theta_{Cw}$ (K)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B / Fe$ )
15R-FHP $BaFeF_{0.2}O_{3-\delta}$	air	700	-639	4.70
	azote	680	-470	4.42
6H-FHP $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeF_{0.2}O_{3-\delta}$	air	730	-1711	5.65
	azote	710	-1357	5.25

Sur la figure V.11 (a), sont présentées les courbes d'aimantation en fonction du champ à différentes températures pour la 15R-FHP. Comme nous pouvons le voir sur la figure V.11 (b), on observe pour la 15R-FHP, un bon accord entre les mesures d'aimantation effectuées à basse température avec un SQUID et les mesures à haute température sur VSM sous un champ de 0.5T. Alors qu'à 723K et 773K, les courbes ne montrent pas d'effet d'hystérésis (état paramagnétique), à 298K, en-dessous de  $T_N$ , l'ordre antiferromagnétique est accompagné par un faible moment rémanent de 0.03 et  $0.01 \mu_B / f.u.$  respectivement pour 15R-FHP et 6H-FHP (cf. figure V.11 (a) et (c)).

Ce faible moment magnétique rémanent est probablement une conséquence du désordre dans les couches hexagonales, issu de la présence simultanée de coordinations et d'états de valence variables du fer. Malgré une prédominance de  $Fe^{3+}$ , une faible quantité de  $Fe^{4+}$  reste présente. Ceci peut générer une compétition entre des échanges antagonistes, tels que les super-échanges AFM  $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$  ou FM  $Fe^{4+}-O-Fe^{4+}$ , ces derniers étant beaucoup moins nombreux.



**Figure V.11** – 15R-FHP: Evolution de l'aimantation en fonction du champ à différentes températures entre 298K et 773K (a). Dépendance de la susceptibilité molaire mesurée avec un champ de 5000 Oe en fonction de la température (b) et 6H-FHP évolution de l'aimantation en fonction du champ à 298K (c) et 773K (d).

Ce désordre pourrait entraîner localement dans le composé, l'alignement non compensé entre des agrégats AFM ou FM. Ce comportement qui combine AFM et un faible FM a été observé dans l'oxyde 6H-BaFeO<sub>3-δ</sub> où des domaines magnétiques existent en-dessous de 170 K et cohabitent avec un ordre à longue distance AFM en-dessous de  $T_N = 130K$  [Mori 2007]. Les frustrations magnétiques distribuées aléatoirement dans le réseau ont été attribuées à la compétition entre des différentes interactions magnétiques existant entre les spins des atomes de fer avec différentes valeurs de S. Toutefois, cette analogie avec notre 6H-FHP est assez limitée en raison de la persistance de l'ordre AFM jusqu'à 730 K.

### V.1.3.3 Spectroscopie Mössbauer

Pour mieux comprendre l'évolution magnétique de nos composés FHP "as-prep.", des mesures de spectroscopie Mössbauer haute température ont été réalisées sous différentes atmosphères, air et argon. L'ensemble des résultats sont présentés ici, même si, dans le cas des mesures sous argon, la réduction partielle des échantillons sous cette atmosphère statique peut

être possible, comme l'a montré l'ATG dans des conditions plus réductrices (sous un flux d'Ar) pour le composé 6H-FHP.

Les spectres Mössbauer à température ambiante pour les composés 15R-FHP et 6H-FHP sont représentées sur la figure V.12. Les spectres des deux composés présentent des éclatements liés aux interactions magnétiques. Chacun est principalement constitué de larges sextuplés de Zeeman qui se recouvrent (voir tableau V.2). Les déplacements isomériques (IS) des composantes majoritaires ont des valeurs comprises entre 0,19 et 0,38 mm/s, qui correspondent à  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin. De plus, pour:

a) 15R-FHP

Les sextuplés présentant les valeurs les plus élevées du déplacement isomérique (IS) et du champ magnétique hyperfin ( $H_{\text{hf}}$ ), c'est-à-dire A1 et A2 sont attribués aux sites octaédriques de part et d'autre des couches cubiques.

Les sextuplés A3, A4 et A5 peuvent être attribués aux cations  $\text{Fe}^{3+}$  dans les dimères  $\text{Fe}_2(\text{O},\text{F})_{9-x}$  de part et d'autre de couches hexagonales (**h**); plus précisément A3, A4 à des paires de pyramides  $\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{O},\text{F})_2$  et A5 à des paires de tétraèdres  $\text{Fe}_2\text{O}_7$ .

b) 6H-FHP

De la même façon que pour la composé 15R-FHP, le sextuplé C1 avec les valeurs les plus élevées de IS et de  $H_{\text{hf}}$  est attribué aux sites octaédriques de part et d'autre des couches cubiques. Les sextuplés C2, C3 et C4 sont quant à eux attribués aux cations  $\text{Fe}^{3+}$  dans les dimères  $\text{Fe}_2(\text{O},\text{F})_{9-x}$  de part et d'autre de couches hexagonales (**h**); plus précisément C2, C3 à des paires de pyramides  $\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{O},\text{F})_2$  et C4 à des paires de tétraèdres  $\text{Fe}_2\text{O}_7$ . Deux larges composantes  $\text{Fe}^{3+}$  supplémentaires sont observées (le sextuplé C5 et la composante C6 paramagnétique). Elles résultent probablement d'une relaxation de spin pour  $\text{Fe}^{3+}$  due à la combinaison de plusieurs facteurs: une distribution de la taille des particules, la valence mixte  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  et la présence de défauts structuraux.

Les valeurs de IS observées pour ces sextuplés sont typiques des cations  $\text{Fe}^{3+}$  dans les oxydes et légèrement inférieures à celles rapportées pour les oxyfluorures avec un degré de fluoration élevé, comme par exemple pour  $\text{BaFeO}_2\text{F}$  [Heap 2007, Menil 1985]. Ceci laisse suggérer que, contrairement à ce dernier, dans notre cas les anions de fluor ne participent pas directement à la coordination du fer, ce qui est en accord avec les modèles structuraux que nous avons déjà présenté. La corrélation entre les contributions relatives aux sextuplés et les résultats de diffraction des neutrons est plutôt difficile si l'on tient compte de la présence probable de cations  $\text{Fe}^{4+}$  distribués sur plusieurs sites cristallographiques, cf. tableau V.2.

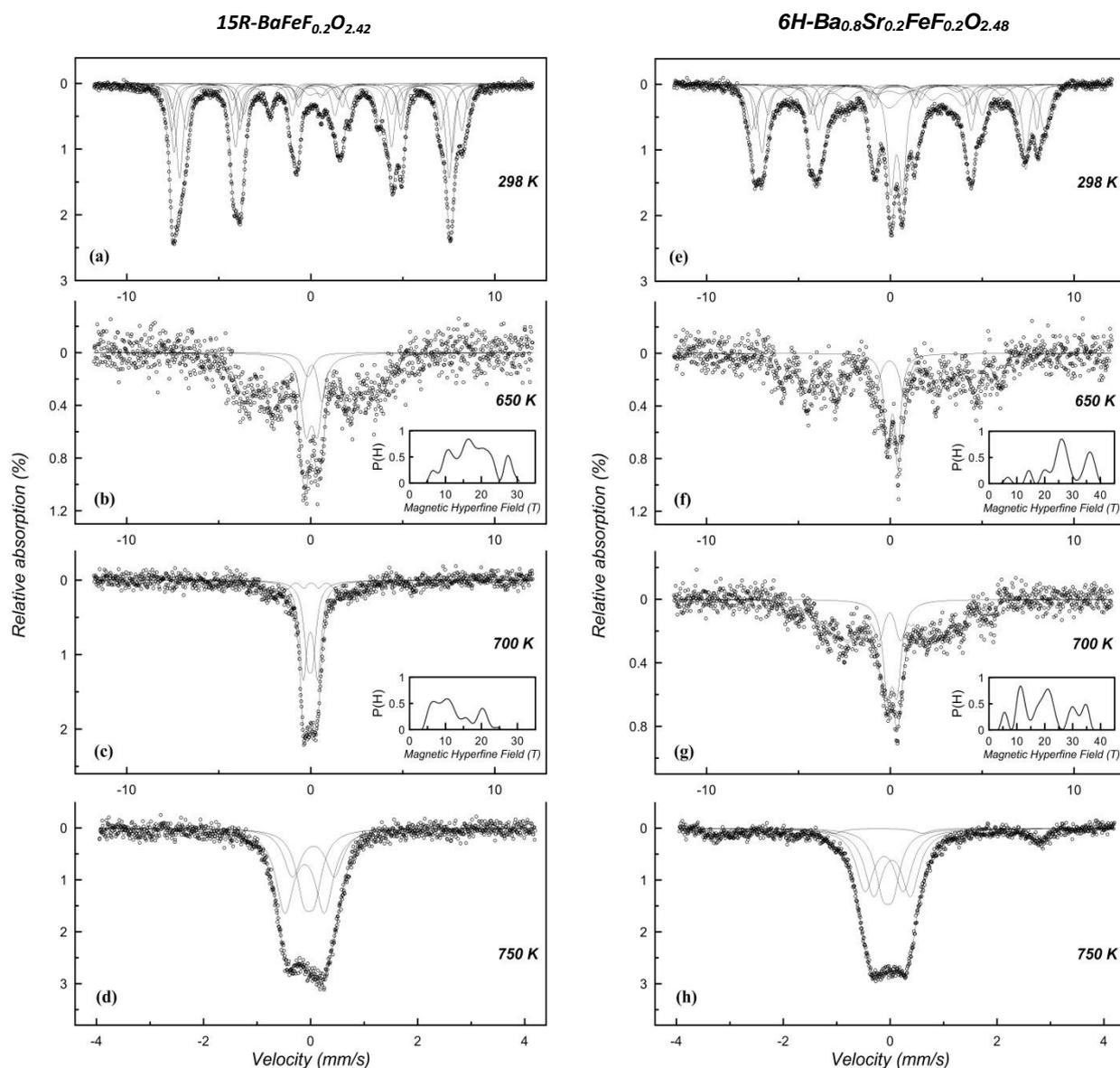
**Tableau V.2** – Liste des paramètres Mössbauer hyperfins  $Fe^{57}$  de 15R-FHP et 6H-FHP ( $IS$  – déplacement isomérique,  $\Delta$  – éclatement quadripolaire,  $2\varepsilon$  – déplacement quadripolaire apparent,  $H_{hf}$  – champ magnétique hyperfin,  $\Gamma$  – largeur de la ligne,  $I$  – surface relative) avec la répartition en % des atomes de fer entre les différents sites et comparaison avec les répartitions obtenues par diffraction des neutrons.

Composé	T, K	Comp osante	IS, mm/s $\pm 0.03$	$\Delta$ , mm/s $\pm 0.03$	$2\varepsilon$ , mm/s $\pm 0.05$	$H_{hf}$ , T $\pm 0.5$	$\Gamma$ , mm/s $\pm 0.05$	I, (%) $\pm 2$	Accord	DN (%)
15R-BaFeF <sub>0.2</sub> O <sub>~2.42</sub>	298	A1	0.37		0.1	50.2	0.3	6	} Fe <sup>3+</sup> <sub>Oh</sub>	20 Fe <sup>3+</sup> <sub>Oh</sub>
		A2	0.37		0	49	0.4	10		
		A3	0.25		-0.5	47	0.34	18	} Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (V,VI)</sub>	56 Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (V,VI)</sub>
		A4	0.19		0.1	46	0.5	40		
		A5	0.21		-0.2	43	0.4	13	} Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (IV)</sub>	23 Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (IV)</sub>
		A6	-0.09		0	23.5	0.45	12	} Fe <sup>4+</sup> <sub>Oh</sub>	
		A7	-0.11	1.33			0.75	3		
								Fe <sup>+3.15</sup>	Fe <sup>+3.04</sup>	
15R-BaFeF <sub>0.2</sub> O <sub>~2.42</sub>	750	B1	0.04	0.79			0.39	26	Fe <sup>3+</sup> <sub>Oh</sub>	-
		B2	-0.12	0.74			0.4	46	Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (V)</sub>	
		B3	-0.03	0.2			0.35	28	Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (IV)</sub>	
6H-Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>~2.48</sub>	298	C1	0.38		0	49.5	0.6	18	} Fe <sup>3+</sup> <sub>Oh</sub>	33 Fe <sup>3+</sup> <sub>Oh</sub>
		C2	0.17		0.25	48	0.35	11		
		C3	0.2		-0.06	45	0.51	23	} Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (V,VI)</sub>	43 Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (V,VI)</sub>
		C4	0.19		-0.13	42	0.45	9		
		C5	0.24		0	36	0.8	6	} Fe <sup>3+</sup>	22 Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (IV)</sub>
		C6	0.32	0.63			0.47	15		
		C7	-0.08		0	25	1	13	} Fe <sup>4+</sup> <sub>Oh</sub>	
		C8	-0.08	0			1.5	6		
								Fe <sup>+3.19</sup>	Fe <sup>+3.16</sup>	
6H-Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>~2.48</sub>	750	D1	0.03	0.7			0.4	33	Fe <sup>3+</sup> <sub>Oh</sub>	-
		D2	-0.12	0.71			0.4	31	Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (V)</sub>	
		D3	-0.05	0.2			0.34	22	Fe <sup>3+</sup> <sub>dim (IV)</sub>	
		D4	-0.05		0.25	32	0.37	13	impureté	

En effet, les faibles composantes IS pour Fe<sup>4+</sup> sont majoritairement dédoublées magnétiquement (A6, A7 et C7, C8 dans le tableau V.2) et fortement élargies dans le cas des 6H-FHP. La valence moyenne du fer (Fe<sup>+3.15</sup> et Fe<sup>+3.19</sup> pour 15R et 6H-FHP respectivement) déduite d'après les contributions de Fe<sup>4+</sup> au spectre Mössbauer, est en bon accord avec les valences obtenues par titrage redox, ou calculées à partir des résultats de diffraction de neutrons.

Deux larges composantes Fe<sup>3+</sup> supplémentaires sont observées dans le spectre de 6H-FHP (le sextuplé C5 et la composante C6 paramagnétique). Elles résultent probablement d'une relaxation de spin pour Fe<sup>3+</sup> due à la combinaison de plusieurs facteurs: une distribution de la taille des particules, la valence mixte Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>4+</sup> et la présence de défauts structuraux.

Les spectres Mössbauer à haute température, enregistrés sous atmosphère statique d'argon, confirment pour les deux FHP la transition antiferromagnétique-paramagnétique à température élevée. Il est à noter que cette transition s'étend sur une large plage de température d'environ 150 K, où les composantes spectrales magnétiques et paramagnétiques coexistent. Ceci est à associer à des défauts dans la structure magnétique. A des températures proches de 750 K les composantes magnétiques disparaissent totalement, ce qui est à corrélérer avec les valeurs de  $T_N$  d'environ 700-730 K déterminées par des mesures de susceptibilité magnétique pour les deux composés (cf. figure V.10). Les spectres à 750 K peuvent être décrits par une superposition de plusieurs doublets paramagnétiques non résolus.



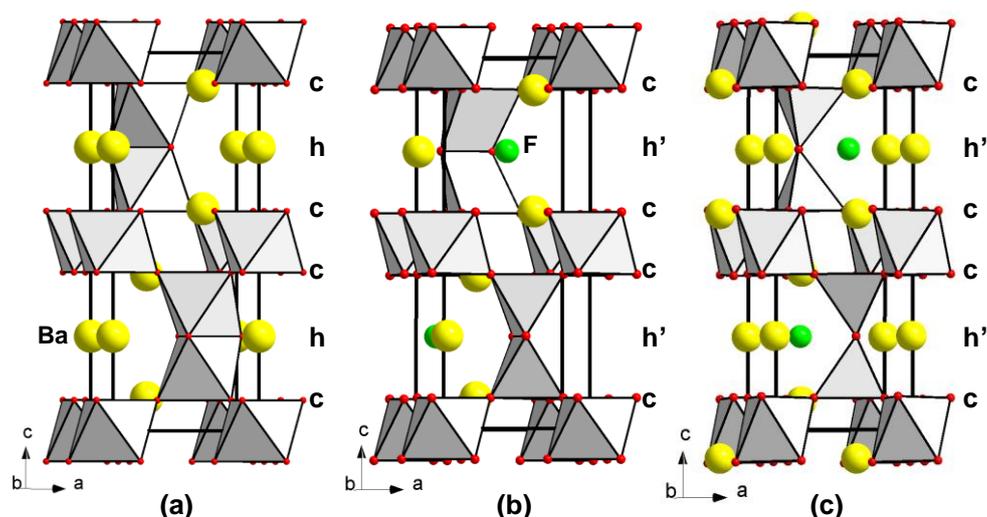
**Figure V.12** – Spectres Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  des phases 6H-FHP  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeF}_{0.2}\text{O}_{2.48}$  et 15R-FHP  $\text{BaFeF}_{0.2}\text{O}_{2.44}$  enregistrés à différentes températures.

Dans le spectre de 6H-FHP, la composante magnétique mineure D4 correspond probablement à une impureté possédant une  $T_N$  plus élevée et dont la formation résulte sans doute d'une réduction partielle du composé sous argon. Malgré un fort recouvrement des doublets, un fit stable des spectres 15R et 6H a été réalisé avec trois doublets, illustré sur la figure V.12 (d), (h), avec des paramètres proches des valeurs obtenues à température ambiante. En fonction des valeurs des paramètres hyperfins, les doublets B1 et D1 sont attribués à la coordination octaédrique au voisinage des couches cubiques, tandis que B2/D2 et B3/D3 sont attribués respectivement aux coordinations cinq (pyramides) et tétraédriques des dimères au voisinage des couches hexagonales. Il faut mentionner que pour tous les doublets, la valeur d'IS correspond à  $Fe^{3+}$ , en accord avec le décalage de second ordre de température de Doppler [Menil 1985]. Il n'y a plus de composantes relatives à  $Fe^{4+}$ , ce qui confirme la réduction partielle de ces composés dans ces conditions de mesures et l'absence de dimères d'octaèdres autour des couches *h*.

#### V.1.3.4 *Calculs théoriques*

Afin de comprendre l'origine des propriétés (antiferromagnétisme robuste) observé dans les composés Fe-FHP, nous avons examiné les propriétés magnétiques de l'oxyde 6H-BaFeO<sub>3</sub> et de ses dérivés fluorés en considérant deux chemins de super échange,  $J_1$  et  $J_2$  (voir tableau V.3), à l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour ce faire, nous avons considéré différents modèles structuraux par introduction de F<sup>-</sup> dans l'oxyde idéal 6H-BaFeO<sub>3</sub>. Les couches h'-[BaOF] conduisent à la formation de tétraèdres joints par un sommet (6H-BaFeO<sub>2.33</sub>F<sub>0.33</sub>), alors que les couches h'- [BaO<sub>2</sub>F] forment des paires de pyramides (6H-BaFeO<sub>2.66</sub>F<sub>0.33</sub>). Les structures des différents modèles ainsi construits ont été optimisées (relaxation totale, de la maille et des positions atomiques) à l'aide du code VASP (cf. la figure V.13).

Afin d'accéder aux valeurs de  $J_1$  et  $J_2$ , les énergies totales pour les trois états de spin ordonnés FM, AF1 et AF2 (figure V.14) ont été calculées en prenant en compte la forte corrélation des électrons *d* des atomes de fer, à l'aide de calculs en GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 5$  eV. Cette dernière valeur a été choisie dans la littérature relative à BaFeO<sub>3</sub> [Hong-Jian 2008]. De plus, des valeurs de  $U_{\text{eff}}$ , choisies entre 4 et 6 eV donnent qualitativement les mêmes résultats. Les énergies relatives des trois modèles sont résumées dans le tableau V.4. L'état le plus stable correspond à l'ordre ferromagnétique dans le cas du composé 6H-BaFeO<sub>3</sub>, et à l'ordre antiferromagnétique AF1 pour les composés 6H-BaFeO<sub>2.66</sub>F<sub>0.33</sub> et 6H-BaFeO<sub>2.33</sub>F<sub>0.33</sub>.



**Figure V.13** – Modèles structuraux après optimisation de (a)  $6H\text{-BaFeO}_3$ , (b)  $6H\text{-BaFeO}_{2.66}\text{F}_{0.33}$  et (c)  $6H\text{-BaFeO}_{2.33}\text{F}_{0.33}$

**Tableau V.3** – Environnements locaux dans la structure optimisée des modèles  $6H\text{-BaFeO}_3$ ,  $6H\text{-BaFeO}_{2.66}\text{F}_{0.33}$  et  $6H\text{-BaFeO}_{2.33}\text{F}_{0.33}$ , avec les valeurs correspondantes de  $J$  ( $J_1$  et  $J_2$ ) et moments magnétiques calculés provenant de la configuration magnétique AF1.

	Composé	$6H\text{-BaFeO}_3$ ( $\text{Fe}^{4+}$ )	$6H\text{-BaFeO}_{2.66}\text{F}_{0.33}$ ( $\text{Fe}^{3.66+}$ )	$6H\text{-BaFeO}_{2.33}\text{F}_{0.33}$ ( $\text{Fe}^{3+}$ )
	<b>Environnement Local</b>			
J1	$d_{(\text{Fe-Fe})}$ (Å)	3.873	3.82-3.92	3.822/3.792
	$\langle\text{Fe-O-Fe}\rangle$	$177.21^\circ$	$170.1^\circ\text{-}175.7^\circ$	$165.2^\circ/164.3^\circ$
	J1 (K)	123.21	-5.90	-115.04
J2	$d_{(\text{Fe-Fe})}$ (Å)	2.572	2.758	3.476
	$\langle\text{Fe-O-Fe}\rangle$	$85.62^\circ$	$94.9^\circ\text{-}95.0^\circ$	$171.07^\circ$
	J2 (K)	-41.17	-79.54	-247.26
<i>Moments magnétiques des atomes de Fe calculés par DFT</i>				
	$M(\text{Fe}_{\text{Oh}})$ ( $\mu\text{B}$ )	3.48	4.19	4.04
	$M(\text{Fe}_{\text{dim.}})$ ( $\mu\text{B}$ )	4.19	3.59	4.18

Le composé  $6\text{H-BaFeO}_3$  a été peu étudié d'un point de vue théorique [Hong-Jian 2008]. Cependant, de nombreuses études expérimentales ont été effectuées pour les composés  $6\text{H-BaFeO}_{3-\delta}$  présentant une légère déficience en oxygène. Un ordre AFM et un comportement semi-conducteur ont été rapportés dans la plupart des cas. Des phénomènes de disproportionation ont été discutés dans plusieurs travaux, notamment via des études par spectroscopie Mössbauer. Ce phénomène est accompagné d'une transition magnétique sans modification structurale majeure [Mori 2003 – a, Morimoto 2004, Mori 2003 – b, Gil de Muro 2005]. Dans le cas de notre modèle  $6\text{H-BaFeO}_3$ , une structure idéale est prise en compte dans laquelle l'état d'oxydation moyen attendu pour le fer est  $\text{Fe}^{4+}$ . Les propriétés complexes reportées dans la littérature pour les  $6\text{H-BaFeO}_{3-\delta}$  indiquent que la structure électronique de notre modèle oxyde ainsi que des dérivés fluorés sont complexes à modéliser. Bien que des difficultés aient été rencontrées notamment pour certaines des configurations, des énergies totales précises ont été obtenues pour extraire les valeurs de  $J$ . Pour ce faire, les énergies des états de spin ordonnés sont exprimées à l'aide du Hamiltonien de spin :

$$\hat{H} = - \sum_{i<j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

où  $J_{ij} = (J_1, J_2)$  correspondent aux paramètres de super échange (SE) pour les sites de spin  $i$  et  $j$ . Les énergies totales SE sont écrites ainsi :

$$E_{\text{FM}} = (-12J_1 - 2J_2)N^2/4$$

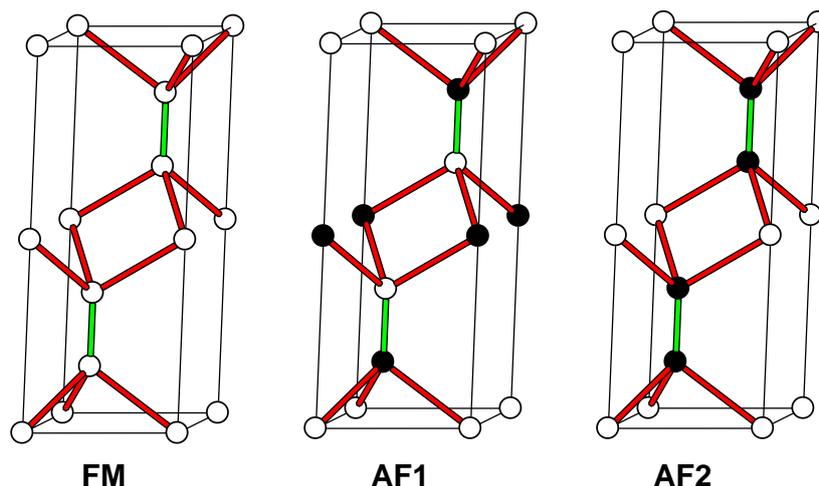
$$E_{\text{AF1}} = (12J_1 + 2J_2)N^2/4 \text{ (config. expérimentale)}$$

$$E_{\text{AF2}} = (12J_1 - 2J_2)N^2/4$$

Les paramètres d'échange magnétique  $J_1$  et  $J_2$  sont ensuite extraits en égalisant les énergies relatives des différentes configurations magnétiques obtenues par DFT avec les différences d'énergie correspondantes des énergies SE totales. Les valeurs de  $J_1$  et  $J_2$  sont présentées dans le tableau V.3 pour chacun des modèles structuraux étudiés.

**Tableau V.4** – Energies relatives des différentes configurations magnétiques considérées pour calculer les paramètres d'échange magnétique des trois modèles structuraux avec  $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$ . Les configurations les plus stables sont définies à 0.

		$6\text{H-BaFeO}_3$	$6\text{H-BaFeO}_{2.66}\text{F}_{0.33}$	$6\text{H-BaFeO}_{2.33}\text{F}_{0.33}$
Les énergies relatives (eV/maille)	FM	0	0.18601	2.01973
	AF1	0.96249	0	0
	AF2	1.01926	0.12871	0.53268



**Figure V.14** – Représentation des trois configurations magnétiques utilisées dans nos calculs: FM, AF1 et AF2. Pour la clarté de la figure, seuls les atomes de Fe sont représentés. Les Fe spin up ( $\uparrow$ ) sont représentés par des cercles vides et spin down ( $\downarrow$ ) par des cercles noirs.  $J_1$  et  $J_2$  sont indiqués respectivement par des liaisons rouges et vertes entre les atomes de Fe.

Pour le composé  $6H\text{-BaFeO}_3$ , nos calculs mènent à  $|J_{1(\text{FM})}| > |J_{2(\text{AFM})}|$ , ce qui est en accord avec des interactions du type super échange  $\text{Fe}^{4+}\text{-O-Fe}^{4+}$  avec des angles proches de  $180^\circ$  et  $90^\circ$  d'après les règles de Kanamori-Goodenough (dans notre modèle,  $\text{Fe-O-Fe} = 177.2^\circ$  et  $85.6^\circ$  pour  $J_1$  et  $J_2$ , respectivement) [Goodenough 1963].

Le passage d'une structure dans laquelle les dimères sont formés d'octaèdres à une structure dans laquelle les dimères sont formés de tétraèdres (en passant par une structure intermédiaire contenant des dimères de pyramides) s'accompagne d'un changement de signe de  $J_1$  qui passe de FM à AFM tandis que  $J_2$  (AFM) devient largement prédominant. Pour le modèle  $6H\text{-BaFeO}_{2.33}\text{F}_{0.33}$ , les interactions AFM calculées sont en accord avec les échanges prédits pour des géométries du type  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  proche de  $180^\circ$  ( $\text{Fe}_{\text{dim}}\text{-O-Fe}_{\text{dim}} = 171.07^\circ$  et  $\text{Fe}_{\text{dim}}\text{-O-Fe}_{\text{Oh}} = 165.16^\circ$  cf. tableau V.3).

Par conséquent, les changements de connectivité Fe-O-Fe entre deux polyèdres d'un même dimère après insertion de fluor dans les couches  $h$  conduisent à une augmentation drastique des couplages d'échange magnétique  $J_2$ , tandis que la géométrie de ces derniers tend vers un super échange à  $180^\circ$ . Cependant, il est difficile de séparer l'effet structural de l'effet électronique puisque les modifications géométriques s'accompagnent d'une réduction de  $\text{Fe}^{4+}$  ( $S = 2$ ) vers  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ). L'effet géométrique pourrait être impliqué principalement dans l'évolution de  $J_2$ , qui est clairement à l'origine de l'ordre AFM robuste.

Les effets géométriques sont plus faibles dans le cas de  $\text{Fe}_{\text{dim}}\text{-O-Fe}_{\text{Oh}}$  avec un angle qui varie aisément de  $177^\circ$  à  $165^\circ$ , alors que l'on a une évolution des couplages notable

FM → ~0 → AFM. On peut donc attribuer cette évolution principalement à un effet de valence lors du passage de Fe<sup>4+</sup> à Fe<sup>3+</sup>.

Les moments magnétiques calculés sont indiqués dans le tableau V.3. Ils sont compatibles avec des états haut spin pour les deux types de sites Fe dans les trois modèles structuraux étudiés, et ce en accord avec les moments observés expérimentalement dans les structures désordonnées 6H et 15R. Cependant, il faut noter que les valeurs des moments obtenus par DFT sont affectées par la méthode de calcul et les effets de covalence.

Les études par diffraction des neutrons et par spectroscopie Mössbauer sur les archétypes 6H et 15R-FHP, permettent de déduire la composition en types de dimères. Ainsi, on trouve que les couches hexagonales forment principalement des dimères de pyramides à base carrée tandis que les dimères de tétraèdres constituent 30% des géométries locales. Ainsi, une concentration mineure en dimères de tétraèdres dans les FHP a un fort impact sur l'ordre magnétique collectif en menant à une température de Néel particulièrement élevée (T<sub>N</sub> ~ 700 K) jamais observée pour cette classe de matériaux.

En effet, les températures de Néel dans les FHP sont bien supérieures à celles observées dans les pérovskites hexagonales à base de fer (T<sub>N</sub> = 172K dans 12H-BaFeO<sub>3-δ</sub> [Takeda 1974], T<sub>N</sub>=130K dans 6H-BaFeO<sub>3-δ</sub> [Mori 2007], T<sub>N</sub><220K dans Ba(Fe,M)O<sub>3-δ</sub> [Jordan 2003, Cussen 1998] ), et atteignent des valeurs semblables aux oxydes de fer dérivés de la pérovskite cubique (T<sub>N</sub> = 740 K dans LaFeO<sub>3</sub> [Seo 2008]) et aux hexa-ferrites (T<sub>C</sub> pour BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> = 726 K [Wang 2004]). Le tableau V.5 rassemble les températures d'ordre magnétique reportées dans la littérature pour divers composés à base de fer.

Tableau V.5 – Différentes températures d'ordre magnétique pour des composés à base de fer

	Composé	Température de Néel/ Curie-Weiss $\theta$ (K)	Références
Composés élémentaires	<b>Fe</b>	T <sub>C</sub> =1043	"Encyclopedia of Physics", vol.XVIII/2, Ferromagnetism, Springer-Verlag, Berlin, <b>1966</b> , 4.
	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	T <sub>N</sub> =950	J.E Greedon "Magnetic oxides in Encyclopedia of Inorganic chemistry", Ed. R. Bruce King, John Wiley & Sons, <b>1994</b> .
	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	T <sub>C</sub> =858	"Encyclopedia of Physics", vol.XVIII/2, Ferromagnetism, Springer-Verlag, Berlin <b>1966</b> , 97
	<b>FeO</b>	T <sub>C</sub> =570 T <sub>N</sub> = 298	"Encyclopedia of Physics", vol.XVIII/2, Ferromagnetism, Springer-Verlag, Berlin <b>1966</b> , 100.
Pérovskites hexagonales	<b>15R-SrMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	T <sub>N</sub> =220	Cussen, E. J.; Sloan, J.; Vente, Battle, P. D.; Gibb, T. C. <i>Inorg. Chem.</i> <b>1998</b> , <i>37</i> , 6071–6077.
	<b>15R-BaIr<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,7</sub>O<sub>2,949(7)</sub></b>	T <sub>N</sub> =200	Jordan, N. A.; Battle, P. D.; Sloan, J.; Manuel, P.;

	<b>6H-BaIr<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>2.932(5)</sub></b>	T <sub>N</sub> =220	Kilcoyne, S. <i>J. Mater. Chem.</i> <b>2003</b> , <i>13</i> , 2617.
	<b>6H-BaFeO<sub>3-δ</sub></b>	T <sub>N</sub> =130	Mori, K.; Kamiyama, T.; Kobayashi, H.; Otomo, T.; Nishiyama, K.; Sugiyama, M.; Itoh, K.; Fukunaga, T.; Ikeda, S. <i>J. Appl. Cryst.</i> <b>2007</b> , <i>40</i> , 505.
	<b>12H-BaFeO<sub>3-δ</sub></b>	T <sub>N</sub> =172	Takeda, Y.; Shimada, M.; Kanamaru, F.; Koizumi, M.; Yamamoto, N. <i>Mater. Res. Bull.</i> <b>1974</b> , <i>4</i> , 537 – 543.
	<b>BaFeO<sub>2.95</sub></b>	T <sub>N</sub> =178	Gil de Muro, I.; Insausti, M.; Lezama, L.; Rojo, T. <i>J. Solid State Chem.</i> , <b>2005</b> , <i>178</i> , 1712.
Dérivés de pérovskites 3C	<b>LaFeO<sub>3</sub></b>	T <sub>N</sub> =740	Seo, J. W.; Fullerton, E. E.; Nolting, F.; Scholl, A.; Fompeyrine, J.; Locquet, J.-P. <i>J. Phys. Condens. Matter.</i> <b>2008</b> , <i>20</i> , 264014.
	<b>SrFeO<sub>2</sub></b>	T <sub>N</sub> =473	Tsujimoto, Y.; Tassel, C.; Hayashi, N.; Watanabe, T.; Kageyama, H.; Yoshimura, K.; Takano, M.; Ceretti, M.; Ritter, C.; Paulus, W. <i>Nature</i> <b>2007</b> , <i>450</i> , 1062–1065.
	<b>SmFeO<sub>3</sub></b>	T <sub>N</sub> =623	Iglesias, M.; Rodriguez, A.; Blaha, P.; Pardo, V.; Baldomir, D.; Pereiro, M.; Botana, J.; Arias, J.E.; Schwarz, K. <i>J. Magn. Mang. Mater.</i> <b>2005</b> , <i>290</i> , 399.
	<b>YbFeO<sub>3</sub></b>	T <sub>N</sub> =630	Pinto, H.; Shachar, G.; Shaked, H. <i>Solid State Communications</i> <b>1970</b> , <i>8</i> , 597 – 599.
	<b>YFeO<sub>3</sub></b>	T <sub>N</sub> =645	
	<b>PbFeFO<sub>2</sub></b>	T <sub>N</sub> >500	Inaguma, Y.; Greneche, J.-M.; Crosnier-Lopez, M.-P.; Katsumata, T.; Calage, Y.; Fourquet, J.-L. <i>Chem. Mater.</i> <b>2005</b> , <i>17</i> , 1386
	<b>BaFeFO<sub>2</sub></b>	T <sub>N</sub> =645	Heap, R.; Slater, P. R.; Berry, F. J.; Helgason, O.; Wright, A. J. <i>Solid State Commun.</i> <b>2007</b> , <i>141</i> , 467–470.
	<b>SrFeO<sub>2</sub>F</b>	T <sub>N</sub> =685	Berry, F. J.; Heap, R.; Helgason, Ö.; Moore, E. A.; Shim, S.; Slater P. R.; Thomas, M. F. <i>J. Phys. Condens. Matter</i> <b>2008</b> , <i>20</i> , 215207
	<b>Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	T <sub>N</sub> =692	Schmidt, M.; Campbell, S. J. <i>J. Solid State Chem.</i> <b>2001</b> , <i>156</i> , 292 – 304.
	<b>Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	T <sub>N</sub> =720	Berastegui, P.; Eriksson, S.-G.; Hull, S. <i>Mater. Res. Bull.</i> <b>1999</b> , <i>34</i> , 303–314.
Structures liées à la structure pérovskite	<b>Pb<sub>1.08</sub>Ba<sub>0.92</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	T <sub>N</sub> = 625	Nikolaev, I. V.; D'Hondt, H.; Abakumov, A. M.; Hadermann, J.; Balagurov, A. M.; Bobrikov, I. A.; Sheptyakov, D. V.; Pomjakushin, V. Yu.; Pokholok, K. V.; Filimonov, D. S. Tendeloo, G. V.; Antipov, E. V. <i>Physical Review B</i> <b>2008</b> , <i>78</i> , 24426
	<b>YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8</sub></b>	T <sub>N</sub> =660	Karen, P.; Suard, E.; Fauth, F. <i>Inorg. Chem.</i> <b>2005</b> , <i>44</i> , 8170–8172.
	<b>LaCa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8</sub></b>	T <sub>N</sub> =735	Hudspeth, J. M.; Goossens, D. J.; Studer, A. J.; Withers, R. L.; Noren, L. <i>J. Phys. Condens. Matter</i> <b>21</b> , 124206 (2009).
	<b>Ba<sub>1,6</sub>Ca<sub>2,3</sub>Y<sub>1,1</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>13</sub></b>	T <sub>N</sub> =750	Demont, A.; Dyer, M. S.; Sayers, R.; Thomas, M. F.; Tsiamtsouri, M.; Niu, H. N.; Darling, G. R.; Daoud-Aladine, A.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J. <i>Chem. Mater.</i> <b>2010</b> , <i>22</i> , 6598–6615.
Autres structures	<b>BaSrFe<sub>4</sub>O<sub>8</sub></b>	T <sub>N</sub> =690	Abbas, Y.; Mostafa, F.; Fayek, M. <i>Acta Cryst. B</i> <b>1983</b> , <i>39</i> , 1-4.
	<b>BaCaFe<sub>4</sub>O<sub>8</sub></b>	T <sub>N</sub> =685	Abbas, Y.; Mostafa, F.; Fayek, M. <i>J. Phys. Chem. Solids</i> <b>1982</b> , <i>43</i> , 973-975.
	<b>Ba<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub></b>	T <sub>N</sub> =488	Asti, G.; Carbuicchio, M.; Deriu, A.; Lucchini, E.; Slocari, G. <i>Mater. Res. Bull.</i> <b>1978</b> , <i>13</i> , 153 – 158.
	<b>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></b>	T <sub>C</sub> =726	Wang, J.; Chen, Q.; Chea, S. <i>J. Magn. Magn. Mater.</i> <b>2004</b> , <i>280</i> , 281–286.

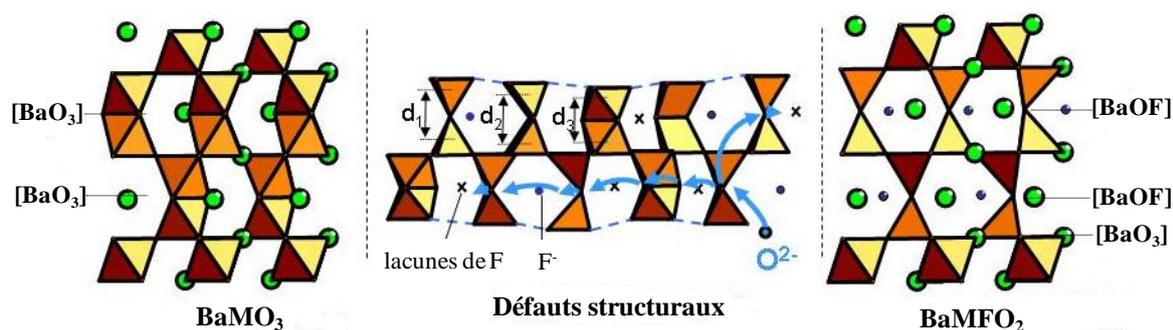
### V.1.3.5 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la modification du sous-réseau anionique par insertion de fluor dans des structures de type pérovskite hexagonale à base de fer, permet d'en moduler les propriétés magnétiques et électriques. De la même façon, d'autres composés oxydes ont été fluoré. Le fluor se positionne soit dans les mêmes sites que l'oxygène formant des sites mixtes  $O^{2-} / F^{-}$ , soit dans des sites interstitiels. Son incorporation et le changement redox du métal qui l'accompagne ont induit dans ces composés des modifications spectaculaires de leurs propriétés, citons pour exemple le composé ferromagnétique  $Sr_2Mn_2(O,F)_6$  [Lobanov 2002], le supraconducteur  $Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$  [Al-Mamouri 1994] ou encore les composés antiferromagnétiques  $BaCoF_xO_{3-\delta}$  [Ehora 2007, Mentré 2008, Mentré 2010] dérivés de polytypes ferromagnétiques  $BaCoO_{3-\delta}$  [Pardo 2004, Yamaura 2000]. Nous avons montré dans le cas des composés Fe-FHP, que les modifications structurales, notamment au niveau de la connectivité Fe-O-Fe au sein d'un dimère, accompagnées d'une réduction du  $Fe^{4+}$  en  $Fe^{3+}$ , influencent l'ordre magnétique en augmentant de manière drastique les températures de Néel ( $T_N \sim 700K$ ). Ces températures de Néel élevées sont observées pour la première fois dans la grande famille des pérovskites hexagonales. L'incorporation de fluor dans les couches hexagonales est accompagnée par la formation de dimères de tétraèdres partageant un sommet ou de pyramides à base carrée partageant une arête au détriment de dimères d'octaèdres partageant des faces. Dans la réalité, il s'agit de structures désordonnées qui combinent toutes les topologies. Nos calculs DFT montrent que le couplage magnétique Fe-Fe impliquant les couches hexagonales (intra dimères) augmente le long de la transformation  $Fe_2O_9 \rightarrow Fe_2O_8 \rightarrow Fe_2O_7$  et est responsable de la robustesse sans précédent de l'antiferromagnétisme au sein de ces composés.

## V.2 Conductivités électroniques/ioniques des phases hexagonales fluorées

De manière inédite et sur la base de travaux récents de notre équipe, nous avons développé des oxyhalogénures de métaux de transition (notamment de cobalt) s'apparentant à des phases de type pérovskites hexagonales [Thèse Ehora 2007, Thèse Kauffmann 2007]. Dans le cadre de ces recherches, nous avons observé que ce sont les couches hexagonales  $[BaO_3]$  qui sont préférentiellement halogénées pour conduire à des couches  $[BaOX]$  fortement déficitaires en anions  $O^{2-}$ . L'objectif de l'halogénéation est d'améliorer la mobilité de l'oxygène dans ces phases, via la création de lacunes oxygénées.

C'est ce qui nous a guidé dans ce travail de recherche sur les Fe-FHP. Pour ces dernières, nous avons montré dans les chapitres précédents, que leur interaction avec l'oxygène de l'air (gain et perte d'oxygène) est aisée et ce à relativement basse température, puisque des évolutions sont observées dès 200°C. Nous avons aussi montré que la fluoration partielle des couches hexagonales conduit à la formation de couches intermédiaires  $[\text{BaO}_{3-\delta}\text{F}_x]$ , qui localement conduisent à une distribution coplanaire de dimères d'octaèdres  $\text{M}_2\text{O}_9$ , de pyramides  $\text{M}_2\text{O}_8$  et de tétraèdres  $\text{M}_2\text{O}_7$  possédant des spécificités de géométrie et de taille très différentes (figure V.15).



**Figure V. 15** –Structure désordonnée issue de l'insertion partielle du fluor dans les couches hexagonales (au centre), intermédiaire entre la pérovskite hexagonale idéale  $\text{BaMO}_3$  (à gauche) et le composé avec couches hexagonales entièrement fluorées  $[\text{BaOF}]$  (à droite).

La présence simultanée de ces espèces dans une même couche, ainsi que leur répartition aléatoire, induit des défauts structuraux et des contraintes locales sur le réseau cristallin. L'ensemble de ces facteurs peut être particulièrement favorable à la mobilité ionique de l'oxygène dans la structure et nous devons maintenant envisager les caractérisations électrochimiques de ces phases. En effet, la conductivité électrique est une propriété extrêmement sensible aux transformations qui se réalisent au sein du matériau (transition de phase, oxydation/réduction...). Sa mesure et le suivi de son évolution en fonction de la température, permet donc de caractériser la plupart de ces transformations.

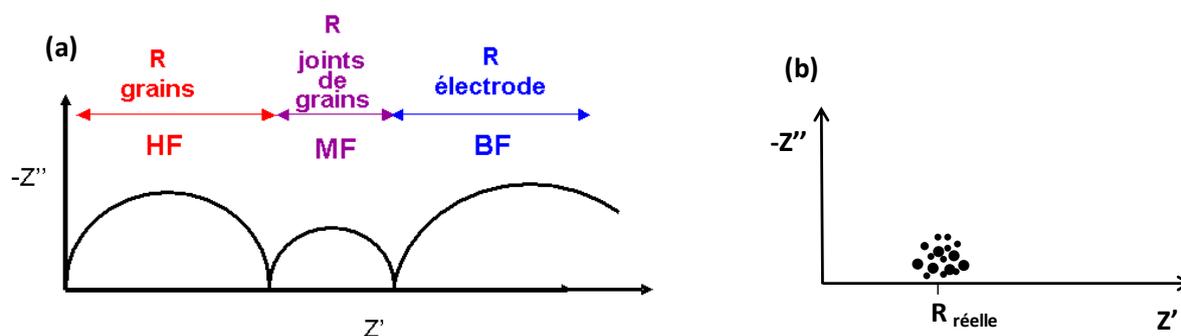
### V.2.1 Mesures de résistivité totale

Les mesures de résistivité électrique ont été effectuées sur des barreaux des différents mélanges de précurseurs chauffés en tube d'or à la température de synthèse 900°C. Après ce traitement thermique nous avons synthétisé des barreaux de l'oxyfluorure 15R- $\text{BaFeF}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  avec une compacité proche de 80%. Comme nous l'avons vu précédemment, le matériau est très sensible au traitement thermique, et seule la synthèse directe en barreau ou en pastille, nous permet d'avoir un échantillon du matériau "as-prep" sur lequel nous pouvons mesurer les

propriétés physiques. Tout traitement ultérieur à haute température conduira inévitablement au matériau "oxydé".

Une tension alternative est appliquée à l'échantillon entre deux électrodes et son impédance est évaluée à différentes fréquences. Il peut être démontré, en représentation complexe (diagramme de Cole-Cole), dans les cas des conduction de types ionique et semi-conducteur, que les contributions du matériau, des joints de grain et de l'ensemble "cellule de mesure – électrodes " se traduisent chacune par un arc de cercle. Dans la pratique, un demi-cercle correspondant au matériau est souvent obtenu vers les hautes fréquences suivi vers les fréquences décroissantes par des arcs de cercle caractérisant la contribution des joints de grain puis celle des électrodes. Typiquement plusieurs cycles de mesures au chauffage et au refroidissement sont effectués. L'expérience nous donne accès à la conductivité totale ( $\sigma_{\text{électronique}} + \sigma_{\text{ionique}}$ ) via des diagrammes d'impédance. Il est clair que dans le cas des FHP-Fe, nous nous attendons à une contribution électronique importante qui devrait largement prédominer sur la conductivité ionique. L'observation ou non d'un cercle sur le diagramme de Nyquist traduit l'ordre de grandeur de la résistivité totale et de la capacité attachée, et ne permet pas de distinguer les porteurs de charge  $e^-$  ou  $O^{2-}$ .

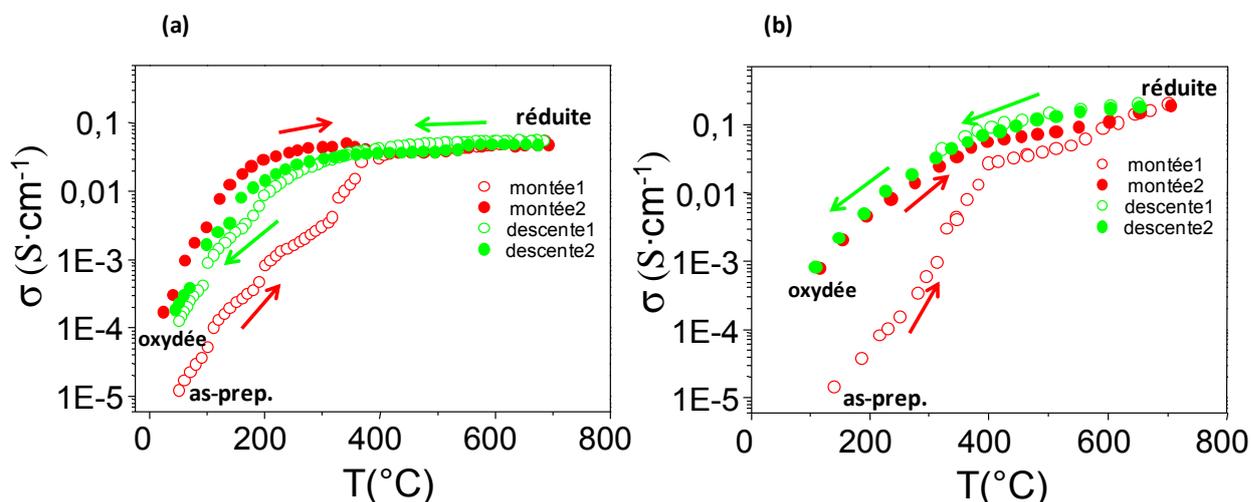
Dans notre cas, une évolution en fréquence ( $\rightarrow$  cercles d'impédance) est observée à basse température au 1<sup>er</sup> cycle (cf. figure V.16 (a)), alors que pour les résistances plus faibles les mesures montrent un nuage des points centrés autour de la résistance réelle (figure V.16 (b)).



**Figure V. 16** – Diagramme d'impédance dans le cas d'un échantillon polycristallin (a) et le nuage des points centrés autour de la résistance réelle (b).

Les différents comportements du composé 15R-FHP en fonction du cycle de chauffage sous air peuvent être observés sur la figure V.17.

Le comportement thermique particulier du matériau "as-prep", toujours observé lors du premier cycle de chauffage/refroidissement et associé aux phénomènes d'oxydation/réduction montrés dans le chapitre IV, se traduit ici par une évolution de la conductivité en fonction de la température pendant la première montée qui est différente des autres cycles (descente 1 et montée/descente 2).



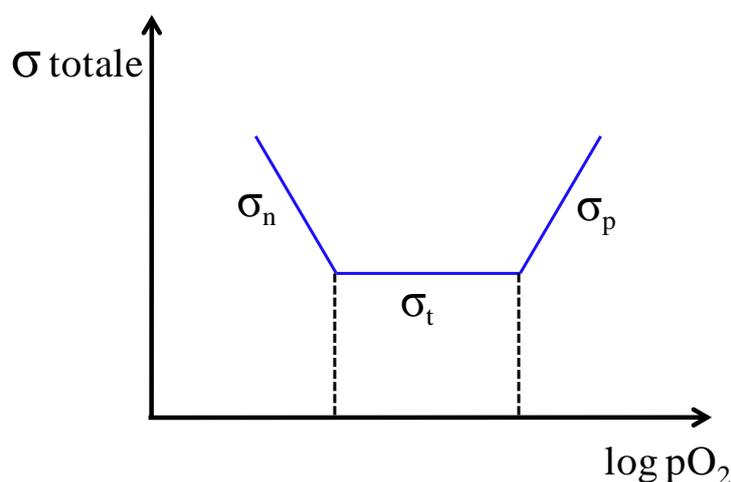
**Figure V. 17** – Différents cycles d'évolution de la conductivité en fonction de la température de 15R sous air : (a) mesures impédance complexe (2 points) et (b) 4-pointes.

Pour ces derniers, nous pouvons observer une stabilité du comportement, les courbes à la montée et à la descente étant superposables. Des mesures similaires en conductivité 4-pointes dans les mêmes conditions sont présentées en figure V.17 (b). Les allures similaires témoignent du caractère essentiellement électronique observé puisque par principe la mesure 4-pointe ne sonde que la résistivité électronique.

### V.2.2 Mesures de conductivité 4 pointes sous pressions partielles d'oxygène

Pour les composés présentant une mobilité des ions oxydes, une variation de la conductivité électrique totale est observée lorsque l'on fait varier la pression d'oxygène de l'atmosphère environnante [Fouletier 1996]. Ce phénomène détermine un domaine d'ionicté de l'électrolyte en fonction de  $pO_2$ , domaine en dehors duquel la part de conduction électronique devient trop importante pour être négligée [Desportes 1994]. Les conductivités ionique et électronique varient de façon différente avec la température et la composition du gaz à l'équilibre avec le matériau. Pour une température donnée, la conductivité ionique reste constante en fonction de  $pO_2$ , par contre la conductivité électronique varie avec  $pO_2$  selon les porteurs de charges impliqués.

La variation de la conductivité en fonction de  $pO_2$  à une température donnée, peut être représentée de façon schématique sur la figure V.18. La conductivité électronique est de type  $n$  ( $\sigma_n$  : conduction par les électrons), lorsque la conductivité diminue quand  $pO_2$  augmente. Elle est de type  $p$  ( $\sigma_p$  : conduction par les trous), si la conductivité augmente quand  $pO_2$  augmente.

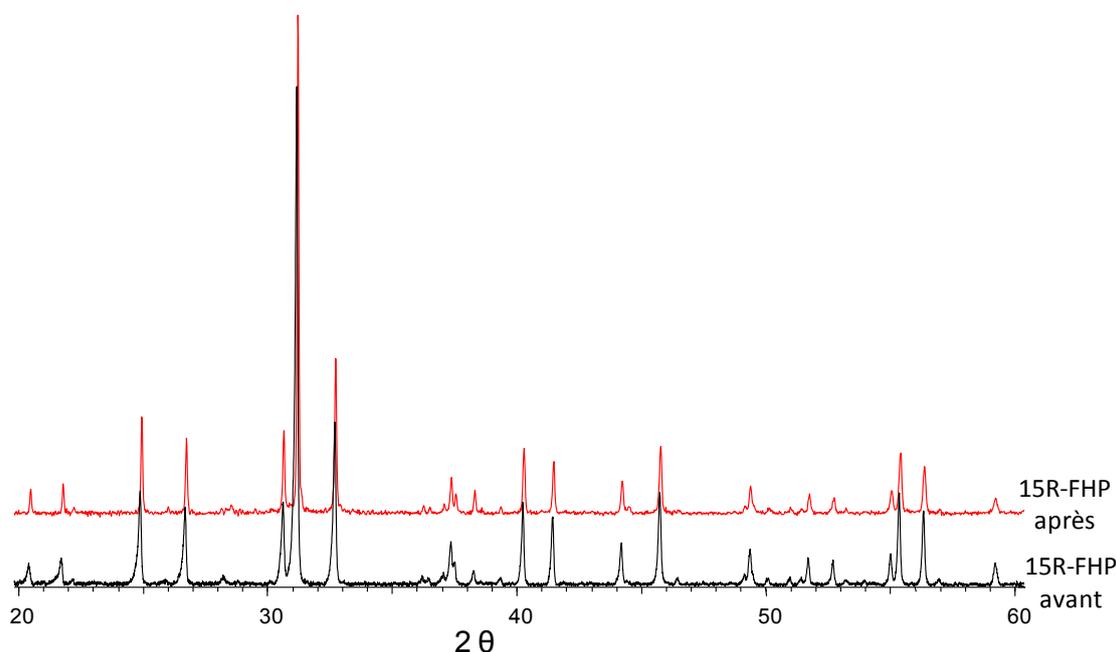


**Figure V. 18** – Evolution schématique de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène.

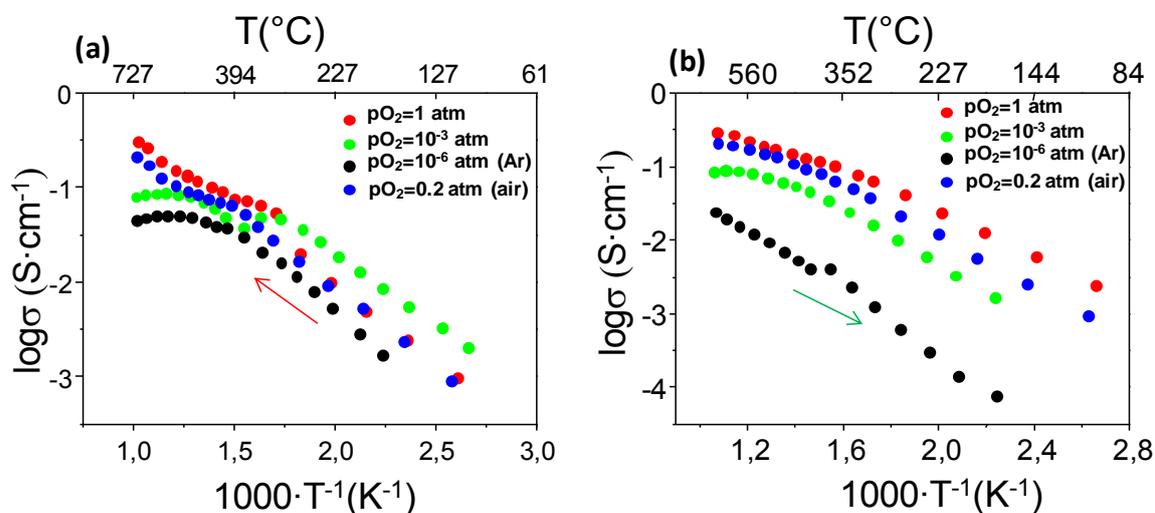
Le domaine d'ionicté du matériau correspond à la zone où la conductivité reste constante quand  $pO_2$  varie. Le comportement du matériau est essentiel pour d'éventuelles applications ultérieures et l'étude de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène permet d'identifier le mécanisme de conduction mis en jeu, soit purement ionique, soit mixte ionique/électronique.

Les mesures de conductivité ont été réalisées sous différentes pressions partielles d'oxygène et à différentes températures. Les mesures sont effectuées sur le même barreau de  $15R-BaFeF_{0.2}O_{3.8}$  mesuré précédemment sous air à haute température, elles concernent donc le comportement de la phase "oxydée". La pression partielle a été modifiée par l'introduction d'un flux d'argon dans la cellule et mesuré à l'aide d'une jauge électrochimique. Nous avons utilisé quatre atmosphères différentes : air ( $pO_2 = 0.2\text{atm}$ ), argon ( $pO_2 = 6 \cdot 10^{-6}\text{atm}$ ), oxygène ( $pO_2 = 1\text{atm}$ ) et une pression partielle d'oxygène de  $1.2 \cdot 10^{-3}\text{atm}$ . Pour s'assurer que le chauffage sous les différentes atmosphères n'entraîne pas une décomposition de l'échantillon, un contrôle par DRX de la composition du barreau de 15R-FHP a été effectué après les mesures de conductivité. Aucune modification des diffractogrammes avant et après mesures, n'a été observée (cf. figure V.19).

Ces mesures ont été réalisées en vu de montrer une éventuelle intervention des ions oxydes dans le mécanisme de conductivité globale de ces matériaux.



**Figure V. 19** – Diagrammes de RX de 15R-FHP (barreau) avant (noir) et après (rouge) les mesures de conductivités sous différentes pressions partielles d'oxygène.



**Figure V. 20** – Evolution de la conductivité électrique de 15R-FHP sous différentes pressions partielles d'oxygène: au chauffage (a) et au refroidissement (b).

L'évolution de la conductivité en fonction de la température de 200°C à 700°C (cycle chauffage-refroidissement) et en fonction de l'atmosphère utilisée pour 15R-FHP est représentée sur la figure V.20 (a) et (b). Au cours du chauffage et jusqu'à 500°C, le comportement en fonction des pressions partielles n'est pas simple. Comme nous l'avons mis

en évidence précédemment, ce domaine de température correspond au domaine où le matériau gagne de l'oxygène au cours du chauffage. Cependant aux faibles pressions partielles d'oxygène ce gain est difficile, le milieu étant plutôt réducteur et les comportements observés à  $p_{O_2}=6 \cdot 10^{-6}$  atm et  $1.2 \cdot 10^{-3}$  atm sont de ce fait, difficilement comparables avec ce qui se passe sous air et à  $p_{O_2}=1$  atm. Ils sont plutôt à rapprocher des comportements en température observés sous atmosphère d'azote ou d'argon (cf figure V.3) pour lesquels nous avons mis en évidence une forme plus réduite qu'à l'air mais qui reste stable structurellement grâce à l'adaptabilité du réseau anionique.

Au dessus de  $500^\circ\text{C}$ , ainsi que sur les courbes au refroidissement, où le comportement du matériau est reproductible, nous pouvons observer que la conductivité globale augmente avec la pression partielle d'oxygène. 15R-FHP présente donc une conductivité électronique de type  $p$ . Sur la figure V-20 sont présentées les évolutions de  $\log(\sigma)$  en fonction de  $\log(p_{O_2})$  à hautes et basses températures issues des courbes au refroidissement. A  $700^\circ\text{C}$ , dans le domaine de température où le comportement du matériau est superposable au chauffage et au refroidissement, la pente calculée est de 0.17 soit environ 1/6 et la conductivité évolue donc en fonction de la pression partielle d'oxygène selon  $\sigma = \alpha p_{O_2}^{1/6}$ , valeur classiquement rencontrée dans le cas de matériaux oxydes sur-stœchiométriques en oxygène [Kharton 2001, Kanai 1997].

**Interaction évolution structurale / comportement électronique:** Comme nous l'avons montré précédemment, à  $700^\circ\text{C}$  le matériau est sous sa forme réduite, il possède donc un fort taux de lacunes d'oxygène et le degré d'oxydation moyen du fer est très proche de +3 ( $\text{Fe}^{+3.02}$ , valeur calculée à partir de l'ATG.). Au niveau des couches hexagonales fluorées, des atomes de fer forment des dimères de tétraèdres majoritaires. Cependant, au vu des stabilités des composés sous atmosphère réductrice, nous pouvons aussi raisonner en considérant que la couche hexagonale fluorée élémentaire n'est pas une couche  $\text{BaO}_{3-\delta}\text{F}_{1-x}$  lacunaire en oxygène, mais plutôt une couche plus réduite  $\text{BaO}_{1+\delta}\text{F}_{1-x}$  sur-stœchiométrique en oxygène et susceptible d'intégrer des oxygènes supplémentaires en sites interstitiels.

De ce point de vue la réaction de création de défauts associés à l'insertion de l'oxygène dans le réseau peut s'exprimer en notation de Kröger-Vink selon l'équation :

$\frac{1}{2}\text{O}(\text{g}) + v_i^x \rightleftharpoons \text{O}''_i + 2 \text{h}^\bullet$  où  $v_i^x$  correspond à une lacune en interstitiel qui va être occupée par un ion  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{O}''_i$ ) conduisant à la formation de deux trous d'électrons  $\text{h}^\bullet$  que l'on peut considérer délocalisés dans la bande de valence. A partir de cette équation, il est aisé de constater que, selon la loi de Le Chatelier une augmentation de la pression partielle d'oxygène

conduit à une augmentation de la sur-stœchiométrie en oxygène, avec la création d'un nombre plus important de porteurs de charges positifs, justifiant un comportement conducteur de type *p*. En assimilant les activités aux concentrations et aux pressions partielles, la constante relative à cet équilibre peut s'exprimer selon:

$$K = [O''_i] \cdot [h^\bullet] / [v_i^x] \cdot PO_2^{1/2}$$

En considérant donc que les défauts prédominants sont l'insertion de l'oxygène et la création de trous correspondants, l'électroneutralité implique alors que  $2[O''_i] = [h^\bullet]$  et donc :

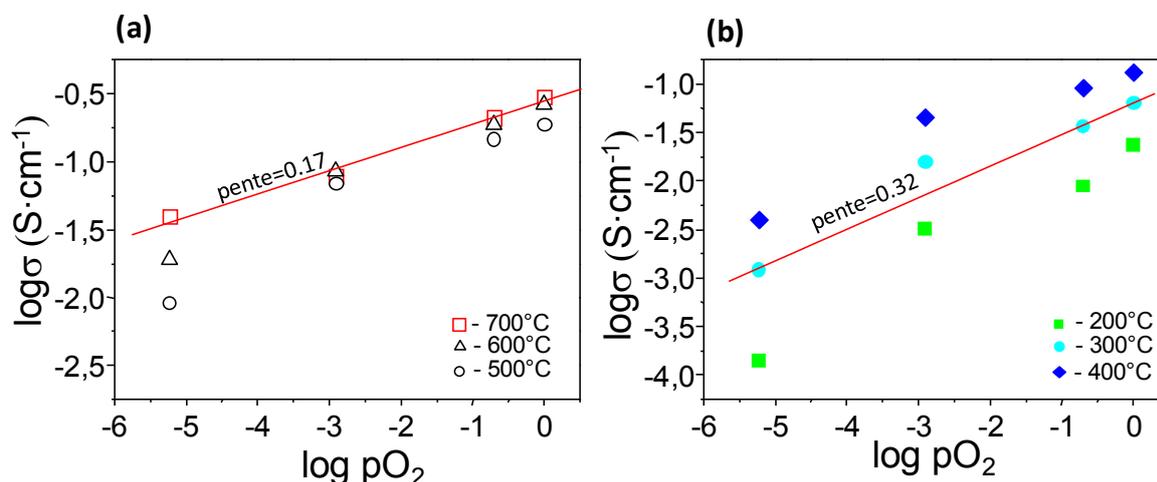
$$K = [h^\bullet]^3 / 2 [v_i^x] \cdot PO_2^{1/2} .$$

Pour un taux d'oxygène inséré faible (à 700°C la phase est réduite), nous pouvons considérer  $[v_i^x] \approx \text{cst}$  et alors constater que l'évolution du nombre de porteur de charge est directement proportionnel à  $PO_2^{1/6}$  ( $[h^\bullet] = \alpha PO_2^{1/6}$ ).

En assimilant la contribution électronique comme négligeable, nous pouvons considérer que  $\sigma$  est donc proportionnelle à la concentration en porteurs de charges  $[h^\bullet]$ .

Entre 500°C et 700°C la conductivité mesurée est proportionnelle à  $PO_2^{1/6}$  ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux et valide le modèle de création de défauts retenu impliquant une sur-stœchiométrie dans des couches  $BaO_{1+\delta}F_{1-x}$ .

A plus basse température (cf. figure V.21 (b)), les pentes sont de l'ordre d'1/3 d'où une plus forte influence de l'atmosphère de travail sur la mobilité électronique, mais dans ce domaine nous ne tombons pas sur une valeur "rationnalisée" dans la littérature.

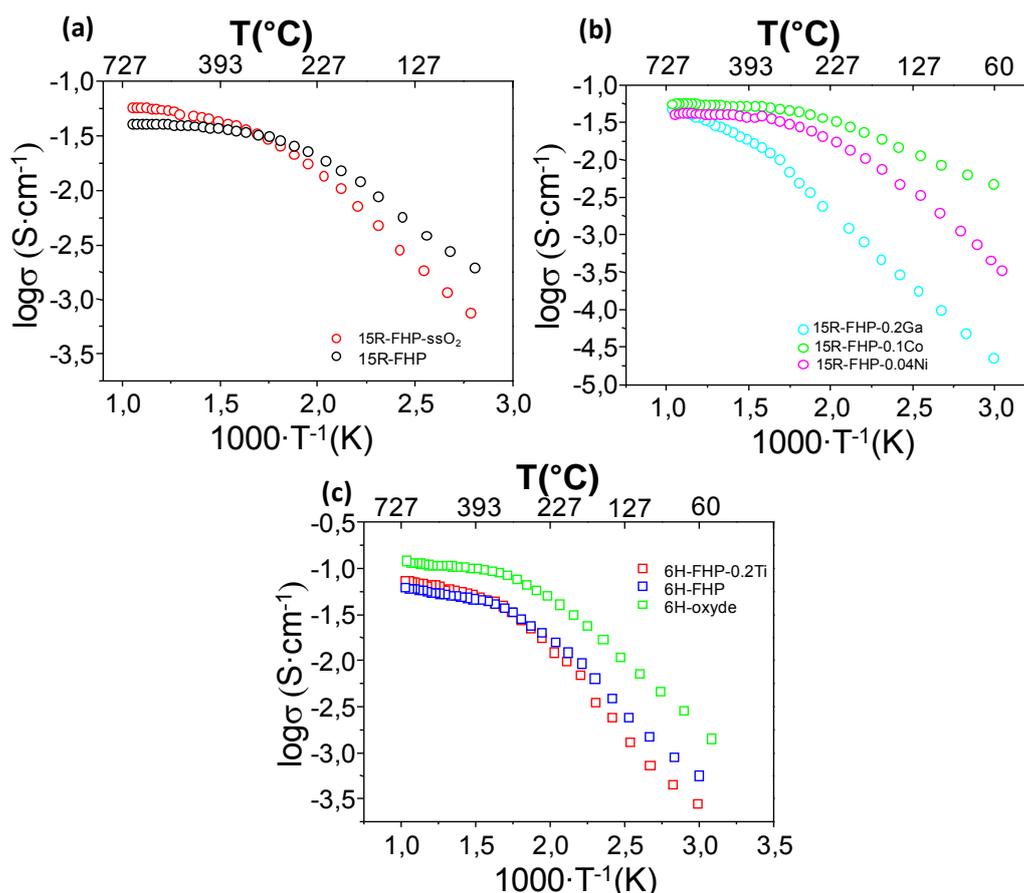


**Figure V. 21** – Variation de conductivité électrique de 15R-FHP au refroidissement en fonction de la pression partielle de l'oxygène à (a) haute température et (b) basse température.

### V.2.3 Etude des phases substituées par mesures électriques en impédance complexe

La conductivité globale de différents échantillons dopés a été mesurée par la méthode des impédances complexes (compacité >85%). L'impédance est mesurée à l'aide d'un analyseur de fréquence automatisé Solartron 1255 sous une tension comprise entre 10 et 50 mV et pour des fréquences variant de 1 à  $10^7$  Hz. Dans notre cas, ces mesures sont réalisées, à l'air à pression atmosphérique, sur deux cycles de chauffage-refroidissement entre l'ambiante et 700°C. Des pas de 20°C déterminent la succession des mesures réalisées après maintien de la température pendant une heure. En général, le premier cycle de chauffage sert au recuit de la pastille et à la stabilisation de l'interface matériau-couche d'or. Les mesures correspondant à cette étape ne sont généralement pas exploitées. Cependant, dans notre cas, ce premier cycle de chauffage correspond au passage du matériau "as-prep" vers la forme réduite à haute température et vers la forme "oxydée" lors du retour à l'ambiante. Ce premier cycle de chauffage présente donc un intérêt et a donc été suivi avec attention puisqu'il correspond à la transformation irréversible du matériau "as-prep". Comme pour le cas non-dopé, nous observons au cours de ce premier chauffage (Figure V. 17) une conductivité qui augmente avec la température avec deux domaines: à basse température les conductivités sont très faibles ( $\approx 1\text{E-}5 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  à 200°C), une transition nette est observée autour de 400°C (fin de l'oxydation – début de la réduction) vers un régime semi-conducteur et des valeurs de conductivités plus élevées ( $\approx 0,1 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  à 700°C).

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur des pastilles céramiques de compositions 15R-BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> , 15R-FHP dopée (BaFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> , BaFe<sub>0.96</sub>Ni<sub>0.04</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> , BaFe<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> ), 15R-BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  préalablement recuite à 800°C sous O<sub>2</sub>, 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> , 6H-oxyde BaFeO<sub>3- $\delta$</sub>  et 6H-FHP dopée Ti, BaFe<sub>4.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>F<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> . Les courbes de premier refroidissement (700°C à 50°C) et de 2<sup>ème</sup> chauffage (50°C à 700°C) se chevauchent (cf. figure V.A dans la fiche suppléments V.5), confirmant la réversibilité du mécanisme au cours des différents cycles, après la première transformation irréversible du matériau "as-prep". Pour une question de clarté, seules celles du 2<sup>ème</sup> chauffage sont représentées figure V.22 pour les différentes phases étudiées.



**Figure V. 22** – Evolution de la conductivité électrique des séries 15R-FHP (a), (b) et 6H-FHP (c) en fonction de la température.

Sur toutes les courbes présentées figure V.22, pour les différents composés 6H et 15R-FHP, nous pouvons observer que la résistance diminue lorsque la température augmente, ce qui est caractéristique d'un comportement semi-conducteur. Les courbes d'Arrhenius montrent très clairement l'existence de deux domaines linéaires séparés par une zone de transition entre 250°-350°C. Pour le composé 6H-FHP, l'énergie d'activation calculée entre 700°C à 400°C est de 0.03 eV. Dans la partie basse température (250°C – 50°C), la deuxième énergie d'activation est de 0.13 eV. Dans le cas de 15R-FHP, les énergies d'activation sont de 0.08 eV et de 0.11 eV dans les domaines haute et basse température respectivement. Pour les composés dopés de ce dernier, nous pouvons noter une faible augmentation des valeurs de la conductivité à 700°C, avec  $0.04 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $0.06 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour le composé 15R-FHP non dopé et celui dopé au cobalt respectivement. La même remarque peut être faite pour le composé traité sous P<sub>O2</sub>. De même pour le composé 6H dopé au titane, une légère augmentation de la conductivité est observée à haute température. Quand à l'oxyde 6H correspondant, sa conductivité est plus élevée sur la totalité du domaine de température. Il faut cependant

rappeler que pour ce dernier, la stabilité thermique est plus faible, avec une transformation en phase cubique au-delà de 900°C, non visible ici car de ce fait, l'étude a volontairement été limitée à 700°C.

#### **V.2.4 Etude électrochimique de 15R-FHP**

Malgré leur mauvaise conduction électronique, défavorable pour une application comme matériau de cathode pour SOFC ou cellule d'électrolyse haute température, nous avons testé des phases 15R-FHP déposées sous forme de film en cellule électrochimique afin d'étudier leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène de l'air et plus particulièrement leurs propriétés de catalyse de sa réaction de dissociation.

Dans cette optique nous avons envisagé des cellules symétriques 15R-FHP/électrolyte/15R-FHP et dans un premier temps nous avons testé la stabilité chimique du composé vis-à-vis des électrolytes classiques que sont la zircone (YSZ) et la cérine dopée au gadolinium (CGO):

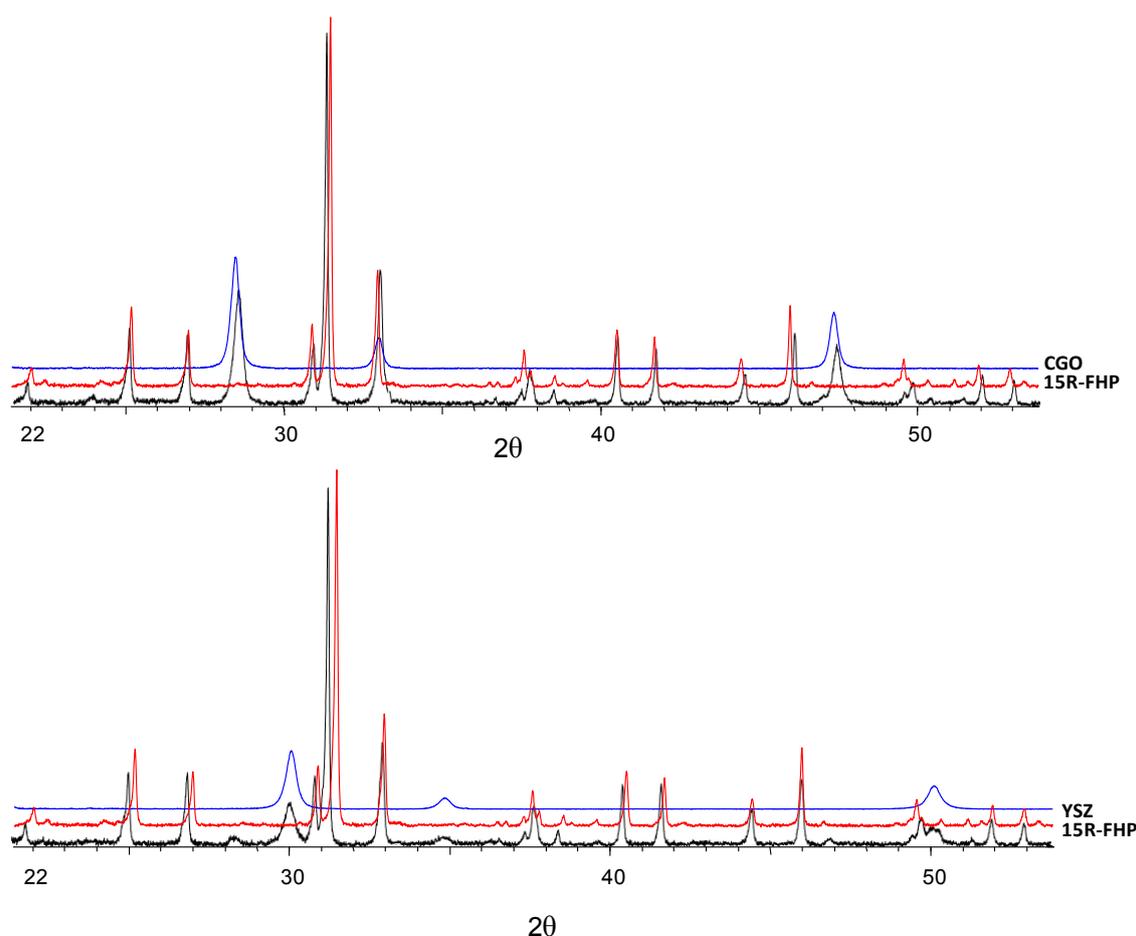
##### **a) Etude de la stabilité chimique: 15R-FHP / électrolyte: YSZ-CGO**

Pour tester la stabilité de 15R-FHP vis-à-vis de la zircone (YSZ) et de la cérine dopée au gadolinium (CGO), nous avons utilisé le protocole déjà établi au laboratoire lors d'études ultérieures sur d'autres composés, dont notamment les phases pérovskite hexagonales fluorées au cobalt, testées comme matériau de cathode par Ghislaine Ehora [**Thèse Ehora 2007**].

Les électrolytes sélectionnés sont : 8YSZ Tosoh et CGO 90/10 SY HSA Rhodia. Les tests de stabilité chimique sont effectués en suivant le même protocole pour les deux électrolytes.

➤ Un mélange molaire (1 :1) : composés 15R-FHP/YSZ ou CGO est broyé dans un mortier en agate et introduit dans un creuset en alumine.

➤ Les mélanges sont chauffés à 700°C pendant 15 jours. Après chauffage, les mélanges sont analysés par DRX sur poudre. Les diffractogrammes obtenus ne mettent en évidence aucune phase parasite pouvant être issue d'une réaction chimique entre la phase 15R et les deux électrolytes à 700°C. Les figures V.23 représentent les diagrammes enregistrés pour 15R-FHP/CGO-YSZ après le test de stabilité.



**Figure V. 23** – Diagrammes DRX des mélanges 15R-BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>/ CGO – YSZ

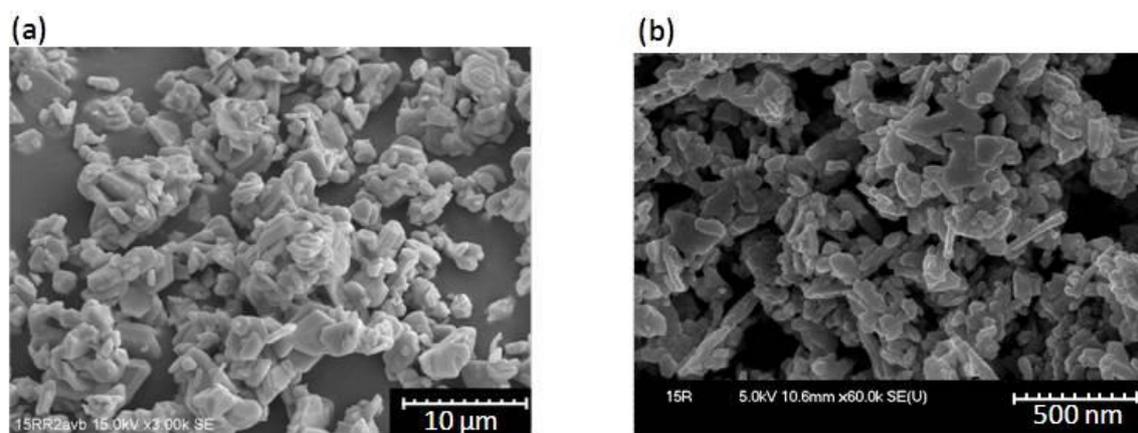
**b)** Etudes préliminaires à la fabrication des cellules électrochimiques, préparation et optimisation des encres.

La fabrication des cellules matériau/électrolyte/matériau sur lesquelles nous allons réaliser nos mesures, nécessite au préalable une série d'études pour la mise en forme de la couche d'électrode.

Le protocole de cette étude est basé sur celui mis en place par Ghislaine Ehora. Pour obtenir des couches minces de matériau de cathode avec une accroche de bonne qualité sur l'électrolyte, il est nécessaire dans un premier temps d'optimiser l'encre qui sera à la base du dépôt du film de cathode sur l'électrolyte.

Tout d'abord la poudre de matériau formant la base de l'encre doit être constituée de grains homogènes. Les poudres sont donc broyées à l'aide d'un broyeur planétaire ("ball milling") (planetary micro mill Pulverisette 7 Fritsch). Les poudres sont introduites dans des bols en zircone dans lesquels sont placés des billes également en zircone. De l'acétone est ensuite introduit dans les bols et le broyage est effectué à une vitesse constante d'environ 700 tours/minutes pendant 4 heures. Il est important de contrôler la pureté des poudres après

broyage car l'énergie du broyage et l'échauffement qu'il provoque peut entraîner une décomposition des produits. Des échantillons de poudre sont donc prélevés après chaque étape, mis à sécher à l'air et passés en DRX sur poudre pour s'assurer de leur pureté. Le broyage planétaire a pour but de casser au maximum les agrégats pour obtenir des particules de taille la plus fine et la plus homogène possible. La détermination de l'aspect des poudres et de la taille des particules, avant et après broyage est effectuée par observation au microscope électronique à balayage Hitachi 54500 FEG (Field Emission Gun), (voir figure V. 24).



**Figure V. 24** – Photos MEB des poudres de 15R-FHP avant (a) et après (b) broyages.

Après le broyage et séchage à l'air, les poudres sont conditionnées sous forme d'encres qui seront déposées sur les pastilles d'électrolyte. Pour une bonne tenue mécanique de la couche sur l'électrolyte, il faut que les coefficients de dilatation thermique soient compatibles. Dans notre cas, les valeurs très différentes des coefficients d'expansion thermique (CET) de 15R-FHP ( $2.6 \cdot 10^{-5} \text{°C}^{-1}$ ) et des électrolytes (YSZ  $\rightarrow 10\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ , CGO  $\rightarrow 12\text{-}13 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ) empêchent l'adhésion du matériau sur les électrolytes. Nous avons donc envisagé le dépôt de cathodes composites constituées d'un mélange 15R-FHP/électrolyte, dans un rapport massique de 70% 15R-FHP et 30% électrolyte.

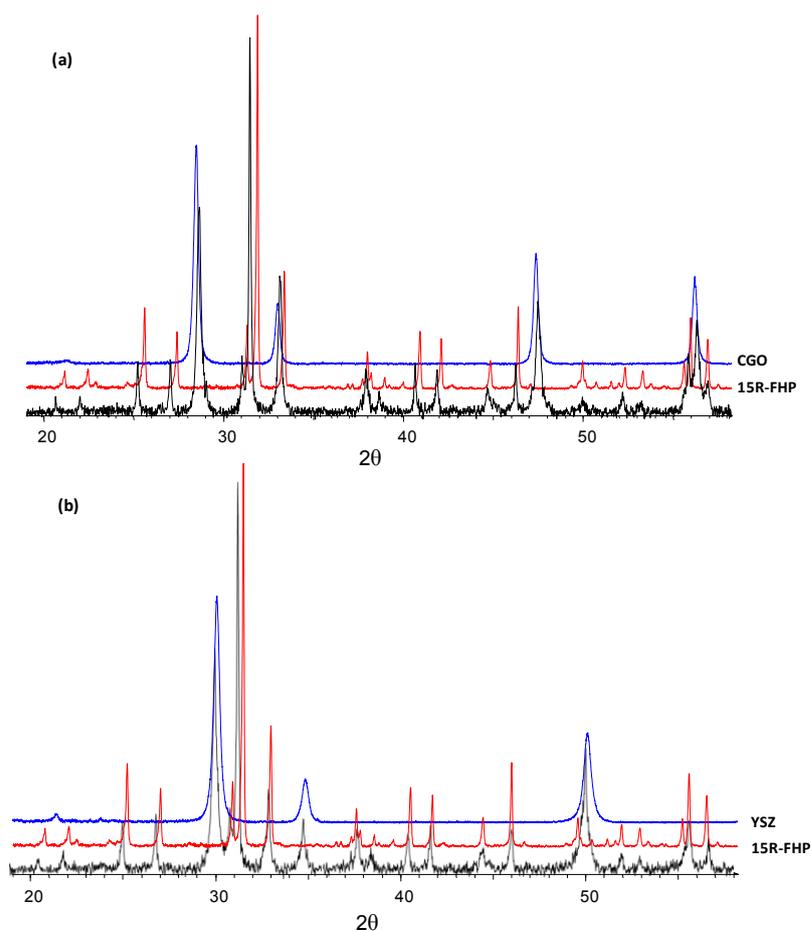
Pour la fabrication de l'encre, un mélange de masse totale  $m$  connue constitué de 70 % composé 15R-FHP préalablement broyé au broyeur planétaire selon le protocole établi précédemment, de 30 % YSZ ou CGO, de 2% de dispersant et d'acétone sont introduits dans les jarres en zircone et placés au broyeur planétaire pendant une heure. Après broyage, le mélange solvant – poudre est versé dans un bécher, dans lequel sont introduits un barreau aimanté, l'acétone utilisée pour récupérer la poudre restant dans les bols et sur les billes et 65% massique de liant terpénoïde. Le bécher est recouvert d'un film plastique transparent percé de petits trous et placé sous une hotte avec une agitation magnétique très lente. Le

système permet une évaporation très lente de l'acétone, entre 24h et 48h en fonction de la quantité d'acétone, jusqu'à atteindre une viscosité de l'encre satisfaisante et surtout une bonne homogénéité.

Plusieurs températures de calcination ont été testées avec le programme de chauffage suivant: de la température ambiante à 500°C,  $\Delta t = 12h$ , de 500°C à la température d'encrage  $\Delta t = 2h$ , refroidissement de la température d'encrage à température ambiante,  $\Delta t = 6h$ . Les températures d'encrage retenues pour les différentes compositions sont :

- 70%  $BaFeF_{0.2}O_{3-\delta}$  – 30% YSZ : 800°C / 2h
- 70%  $BaFeF_{0.2}O_{3-\delta}$  – 30% CGO : 800°C / 2h.

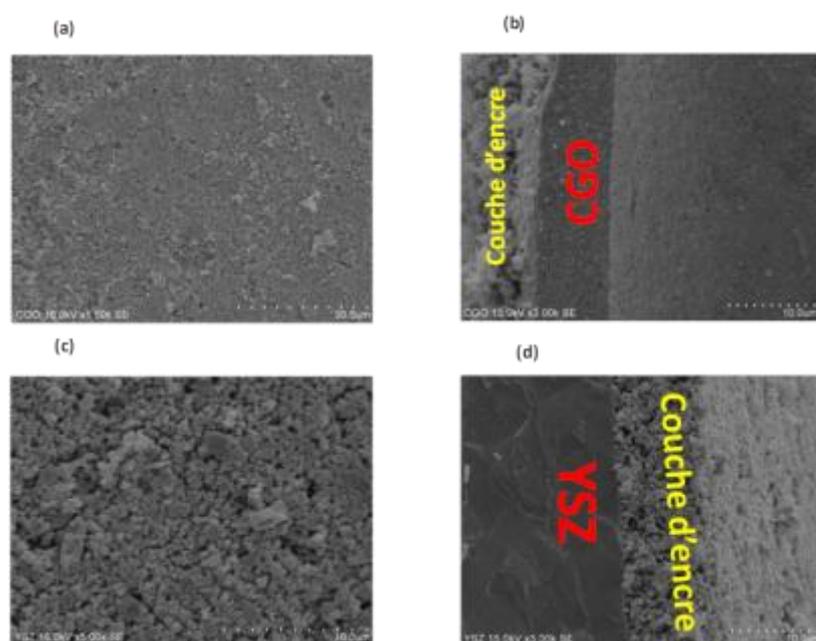
Après calcination des encres, les cellules composite/YSZ et CGO sont analysées par DRX. Les diagrammes ne montrent aucune phase nouvelle pouvant être issue de réaction parasite au cours du dépôt des encres (figure V.25). Après traitement thermique, les pics du mélange sont plus fins ce qui peut être attribué au frittage évident qui se produit au cours du chauffage, avec une augmentation de la taille des grains.



**Figure V. 25** – Diagrammes DRX des composites (a) 70% 15R-FHP – 30% CGO et 70% 15R-FHP – 30% YSZ avant mesures d'impédance.

L'observation au MEB des dépôts 15R-FHP – CGO et YSZ (cf. figure V.26) montre une surface homogène sans craquelures en surface. Les photos de la coupe montrent une excellente adhésion des composites sur les pastilles d'électrolytes. Les couches de matériau obtenues sont poreuses, avec une épaisseur d'environ 10-15 $\mu$ m.

L'élaboration de composites nous a donc permis d'obtenir une excellente adhésion des films **15R-FHP – YSZ/CGO** sur les pastilles de YSZ et CGO et leur caractérisation électrochimique sera effectuée à l'aide de la spectrométrie d'impédance complexe.



**Figure V. 26** – Photos MEB de la surface et de la tranche des dépôts de composites 70% 15R-FHP – 30% CGO (a) et (b), 70% 15R-FHP – 30% YSZ (c) et (d) respectivement, après calcination à 800°C.

### c) Analyse des diagrammes d'impédance mesurés à l'air

La cellule utilisée pour les mesures d'impédance est une cellule fabriquée dans notre laboratoire. Les échantillons sont montés en cellules symétriques en utilisant comme collecteurs de courant, une grille et des électrodes d'or. L'appareillage de mesure utilisé est un Solartron 1260 (gamme de fréquence  $10^{-5}$ - $3.2 \cdot 10^7$ Hz), le signal imposé est de l'ordre de 30-50mV après vérification que les mesures sont réalisées dans des conditions proches de courant nul.

Dans notre cas, le matériau de cathode est déposé par pinceau, les cellules montées sont constituées de deux couches symétriques de matériau déposé sur les deux surfaces de la pastille d'électrolyte (CGO ou YSZ). Sur ce type de montage, l'électrode de travail et la contre-électrode sont constituée du même matériau (figure V.27).

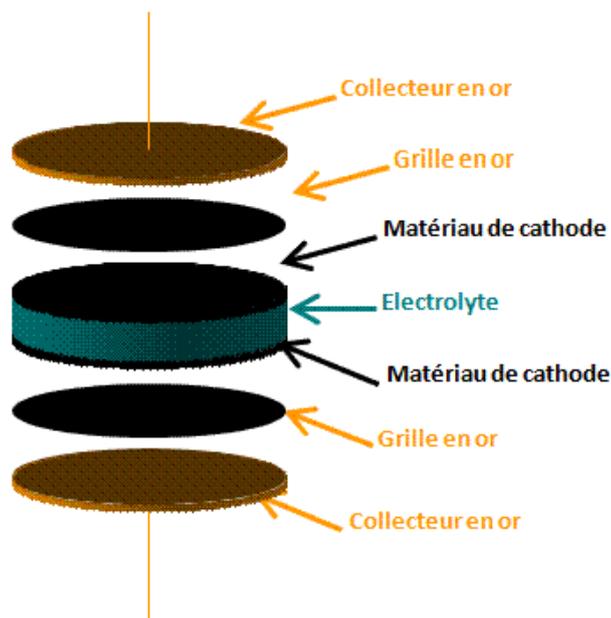


Figure V. 27 – Cellules symétriques 15R-FHP/électrolyte/15R-FHP

Les cellules 15R-FHP / CGO ou YSZ/ 15R-FHP sont disposées dans une cellule de mesure élaborée au laboratoire. Les tubes porteurs sont en alumine. Les collecteurs, les divers contacts et les électrodes sont en platine. La cellule de mesure est étanche pour permettre de travailler sous atmosphère contrôlée, elle est conçue pour travailler à une température maximale de 1100°C (figure V.28).

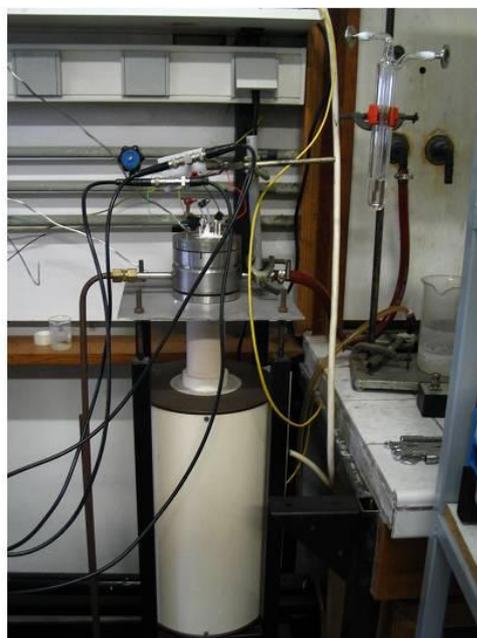
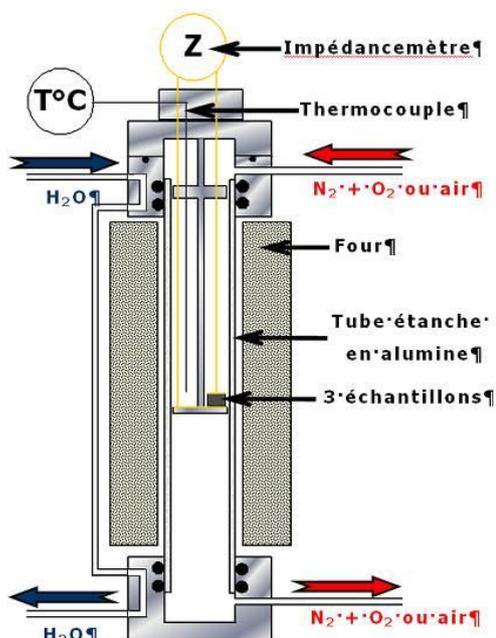


Figure V. 28 – Schéma de la cellule de mesure électrochimique à gauche et la photo à droite

Les mesures sont effectuées dans un domaine de température compris entre 815°C et 350°C. Sur la figure V.29 sont présentées les évolutions des diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le composé 15R déposé sur CGO et sur YSZ. Nous pouvons noter qu'à haute température (>700°C) dans le domaine de la phase réduite où le matériau présente les meilleures conduction électronique, les valeurs de résistance de polarisation sont relativement faibles pour CGO, voisines de 2  $\Omega\cdot\text{cm}$  à 800°C.

Cependant, elles sont plus élevées avec YSZ ( $\approx 12 \Omega\cdot\text{cm}$ ) aux même températures. Dans les deux cas nous pouvons noter une réactivité du composé vis-à-vis de la réaction de dissociation de l'oxygène de l'air. Cette réactivité persiste à basse température, en dessous de 600°C, domaine de très faible conductivité électronique, même si les valeurs des résistances de polarisation sont très élevées. Le matériau ne se comporte pas comme une électrode bloquante à la diffusion de l'oxygène. Il faut noter qu'à ces températures nous sommes en limite de conduction ionique des électrolytes utilisés ce qui augmente la résistance de leur contribution dans le composite.

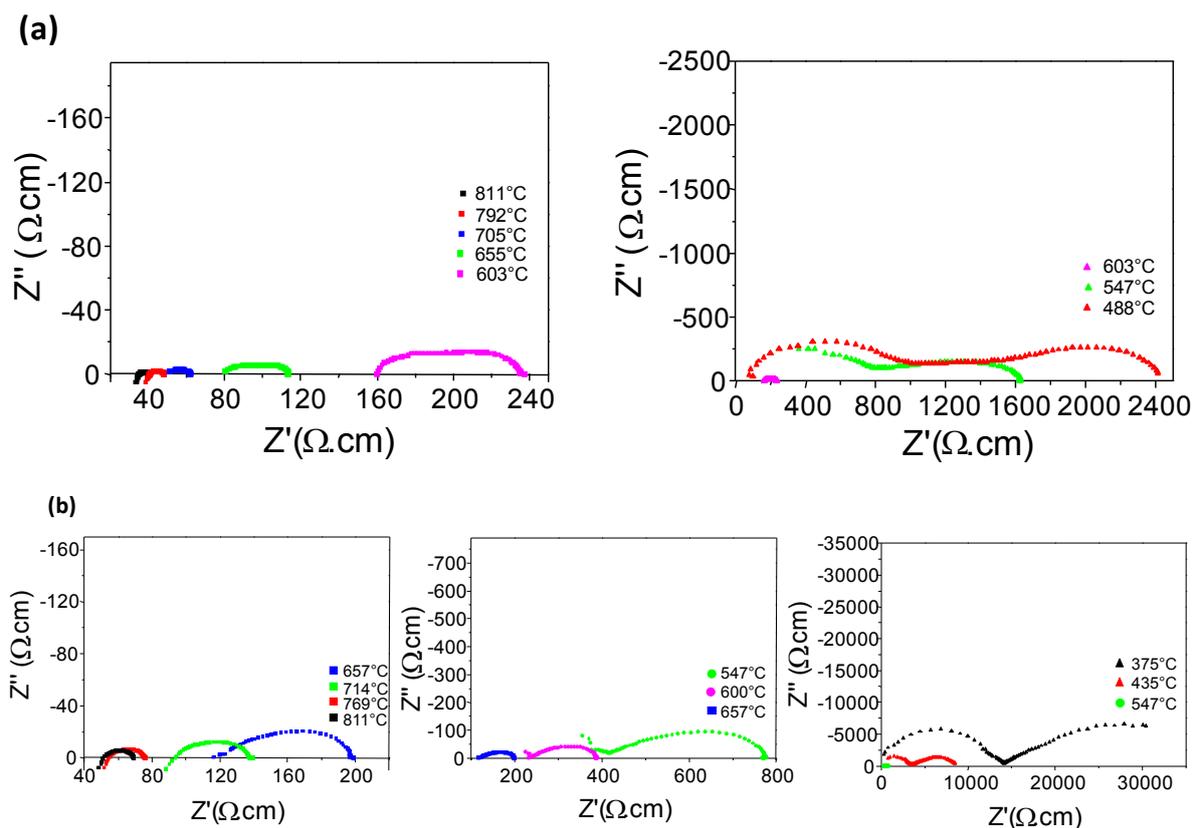
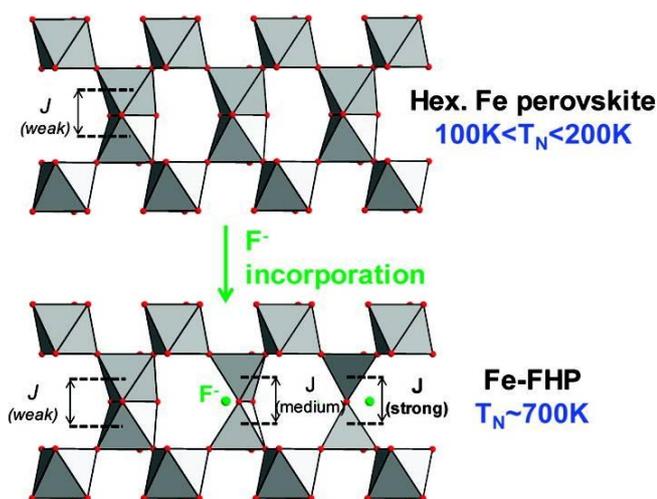


Figure V. 29 – Evolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température pour les cellules 15R-CGO (a) et 15R-YSZ (b).

En conclusion, ce matériau ne présente pas de bonnes caractéristiques comme matériau de cathode mais présente une activité notable vis-à-vis de la réaction de dissociation de l'oxygène gazeux. Pour caractériser une éventuelle diffusion ionique de l'oxygène dans ces matériaux, nous envisageons des mesures de perméation sur des pastilles de très haute densité, pouvant être obtenues par frittage flash.

### V.3 Fiche résumé

La diversité des oxydés antiferromagnétique (AFM) avec une haute température de Néel a un grand intérêt technique, si on tient compte de la nécessité de l'AFM robuste dans le domaine de spin-tronique (échange biais, multiferroïques, etc.). Dans la vaste série de pérovskites hexagonale (HP), l'existence de dimères des octaèdres joints par des faces réduit



considérablement la force des échanges magnétiques par rapport aux dimères des octaèdres joints par un sommet. L'augmentation de  $T_N$  est associée à deux effets concomitants découlant de la substitution de l'oxygène par le fluor, mis en évidence dans le chapitre précédent, à savoir:

- l'effet structural, les anions de fluor sont préférentiellement incorporés dans les couches-hexagonales de la structure. Ceci produit des variations locales de la connectivité Fe-O-Fe qui sont susceptibles de renforcer les interactions magnétiques.

- la réduction chimique de  $Fe^{4+}$  en  $Fe^{3+}$  du fait de la présence du fluor. Du fait des interactions  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ , des échanges magnétiques plus forts sont favorisés,  $Fe^{3+}$  possédant un spin plus élevé que  $Fe^{4+}$ .

Ces deux effets sont responsables des changements magnétiques drastiques observés entre les oxydes et les oxyfluorures de la même famille. Cet aspect a été étudié à l'aide de la diffraction de neutrons sur poudre, de mesures magnétiques et de transport, de la spectroscopie Mössbauer en température et confirmés par des calculs *ab-initio*.

En ce qui concerne l'étude électrochimique, les phases hexagonales fluorées (15R-FHP) ne présente pas de bonnes caractéristiques comme matériau de cathode mais présente une activité notable vis-à-vis de la réaction de dissociation de l'oxygène gazeux.

#### V.4 Fiche expérimentale

##### *a) Synthèse de 15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.35) et 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.25)*

*La synthèse des poudres de 15R-FHP et 6H-FHP a déjà été présentée dans le chapitre IV.8. Comme nous avons déjà pu le voir dans les chapitres précédents, les poudres "as prep." sont des phases légèrement réduites car préparées sous une atmosphère pauvre en oxygène. Mais seules les réactions en tube d'or permettent une incorporation stœchiométrique du fluor dans les pérovskites hexagonales (HP) pour conduire aux oxyfluorures correspondants (→FHP). Les échantillons hors de la gamme x concernée sont polyphasés.*

##### *b) Diffraction de rayons X et de neutrons*

*Les résultats des diffractions des RX et de neutrons sur poudres pour 15R-FHP et 6H-FHP ont déjà été discutés dans le chapitre précédent (le lecteur se reportera au chapitre IV.8 (a)). En complément, pour le composé 15R-FHP, de la diffraction de neutrons à froid a été effectuée au LLB, sur le diffractomètre G41 ( $\lambda=2.4226 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes sont enregistrés entre 1.5 K et 298 K pour permettre l'étude de la structure magnétique. Les diffractogrammes de RX et de neutrons sur poudre ont été analysés à l'aide du programme Fullprof 2000.*

##### *c) Analyses thermiques et mesures magnétiques*

*Pour les conditions de mesures ATG, on se reportera au chapitre IV.8 b. Les mesures magnétiques pour le 15R-FHP et 6H-FHP ont été menés dans les mêmes conditions que celles de la phase quadratique Sr<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Fe(O,F)<sub>-2.5</sub> (le lecteur se reportera au chapitre III.9).*

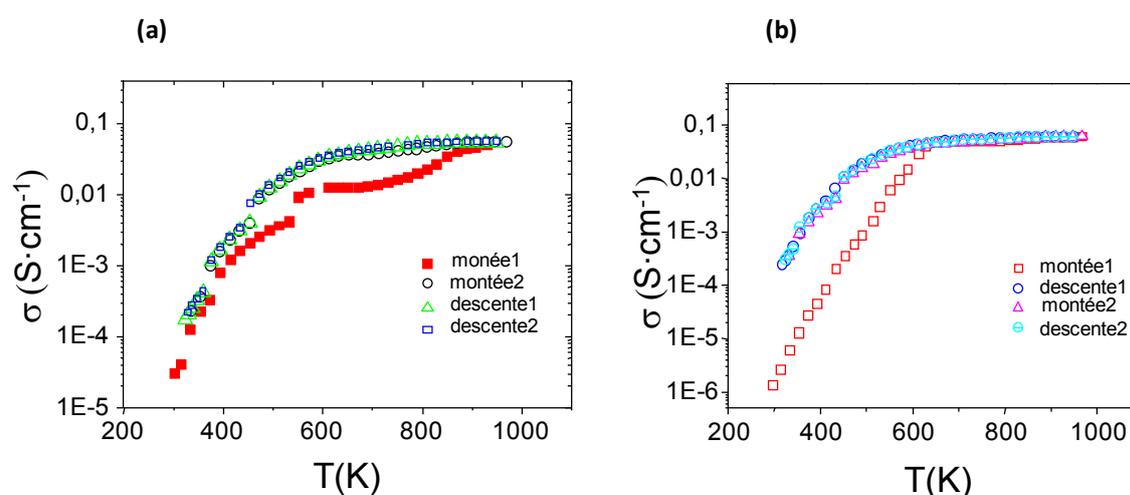
##### *d) Spectroscopie Mössbauer*

*L'analyse par spectroscopie Mössbauer <sup>57</sup>Fe a été effectuée en transmission à l'aide d'un spectromètre Mössbauer avec une accélération constante (MS1104, Rostov-na-Donu, Russie) et des sources de rayons  $\gamma$  <sup>57</sup>Co/Rh équipé avec une installation haute température. Les vitesses ont été étalonnées avec Fe- $\alpha$  standard ou le nitroprussiate de sodium comme absorbeurs, le déplacement isomérique a été déterminé par comparaison à Fe- $\alpha$ . Les traitements des spectres ont été effectués par le Dr Dmitry Filimonov, à l'Université de Moscou, Russie, à l'aide de logiciels personnalisés.*

e) *Calculs ab-initio*

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) constitue, aujourd'hui, l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique en physique de la matière condensée et en chimie quantique. Nous nous sommes appuyés sur le formalisme DFT (calculs effectués par le Dr. Houria Kabbour) implémenté dans le code VASP [Kresse 2004] pour améliorer la compréhension des relations structures-propriétés dans nos systèmes. La méthode dite GGA (generalized gradient approximation) a été utilisée pour modéliser les énergies d'échange et de corrélation [Perdew 1992]. Les interactions entre ions et électrons sont décrites par le biais de potentiels de type PAW (plane-augmented wave) [Kresse 1999]. Le maillage de la zone de Brillouin est concentré sur 42 ou 50 k points (en fonction du modèle structural) avec une énergie de coupure de 550eV. Toutes les optimisations structurales ont convergé avec des forces résiduelles de Hellman-Feynman sur les atomes, inférieures à 0,03 eV/Å. Les optimisations de géométrie ont été effectuées sans tenir compte de la polarisation de spin, ainsi aucune configuration magnétique n'est favorisée. Les modèles structuraux de 6H-BaFeO<sub>3</sub>, 6H-BaFeO<sub>2.66</sub>F<sub>0.33</sub>- et 6H-BaFeO<sub>2.33</sub>F<sub>0.33</sub> ont été construits à partir de la structure initiale de 6H-BaFeO<sub>3</sub> et ensuite totalement relaxés comme décrit ci-dessus. Pour le calcul des énergies totales, la méthode GGA+U [Dudarev 1998] a été employée afin de tenir compte de la forte corrélation électronique associée aux électrons d des atomes de fer. Une énergie de coupure des ondes planes de 400 eV a été utilisée, ainsi qu'un critère de convergence de l'énergie à 10<sup>-6</sup> et 91 ou 98 points k (selon le modèle structural) dans la zone irréductible de Brillouin.

## V.5 Fiche Suppléments



**Figure V.A:** Evolution de la conductivité électrique de 15R-BaFeF<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> préalablement recuite à 800°C sous O<sub>2</sub> (a) et 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (b) en fonction de la température.

# Conclusion générale



## *Conclusion générale*

L'objectif de ce travail de thèse était de synthétiser de nouveaux matériaux en induisant des modifications structurales dans des pérovskites hexagonales ou cubiques du système Ba/Sr-Fe-O, par insertion de fluor. Nous avons mis en évidence que cette fluoration provoque des lacunes pouvant favoriser la mobilité de l'oxygène dans ces phases oxyfluorures Ba/Sr-Fe-F/O<sub>3-δ</sub> dont les oxydes d'origine correspondants ne présentent pas ou très peu ce type de conduction. De plus, dans ce système, les modifications structurales apportées par la fluoration imposent une modification de la connectique des blocs structuraux, impliquant de ce fait, des modifications des propriétés magnétiques et électroniques, par rapport aux composés parents.

L'exploration menée au cours du travail de thèse, nous a permis de mettre en évidence trois nouvelles phases : une phase quadratique Ba<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,8</sub>Fe(O,F)<sub>-2,5</sub> et deux phases hexagonales fluorées, BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.35), (15R-FHP) et Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.25), (6H-FHP), pour lesquelles nous avons réalisé une caractérisation qui s'est voulue la plus complète possible au niveau de la chimie du solide "conventionnelle". Outre l'aspect caractérisation structurale par diffraction de RX sur monocristal et poudre, et par diffraction des neutrons sur poudre, qui nous a permis de déterminer les structures nucléaires et magnétiques de ces phases, nous avons aussi réalisé l'étude de leurs propriétés physiques: magnétiques, électriques et thermiques.

L'étude de la phase quadratique Ba<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,8</sub>Fe(O,F)<sub>-2,5</sub> nous a permis de mettre en évidence de façon inédite la capacité de stabiliser une grande quantité de lacunes d'oxygène dans la symétrie pseudo-cubique (δ ~ 0,5, Fe<sup>3+</sup>) via la fluoration partielle de la structure. L'incorporation d'une petite quantité de fluor conduit à la création de contraintes locales associées à la répartition des sites anioniques O/F/□ et permet de déplacer le facteur de tolérance de Goldschmidt dans la gamme pseudo-cubique, alors que les composés qui présentent un fort taux de lacunes sont d'ordinaire instable et nécessitent pour leur synthèse des contrôles stricts des pressions partielles d'oxygène. La nouvelle phase quadratique est stable jusqu'à 400°C, température au voisinage de laquelle commence un processus de réoxydation irréversible, qui conduit à la forme cubique. Les deux effets les plus importants qui permettent de stabiliser cette phase quadratique fortement déficitaire en oxygène, seraient la ségrégation du fluor dans les sites présentant le plus faible taux de lacunes et la quantité élevée de lacunes qui créent des contraintes locales dans la structure.

Cet effet de "désordre" est aussi observé au niveau de la structure magnétique, pour laquelle la valeur faible des moments magnétiques associés à chaque site de fer, est expliquée par l'inhomogénéité magnétique locale et des composantes magnétiques incohérentes qui perturbent l'ordre idéal antiferromagnétique de type G.

Pour les oxyfluorures hexagonaux 6H-FHP et 15R FHP, nous avons pu montrer que l'insertion partielle des anions  $F^-$  se fait préférentiellement dans les couches hexagonales. Ceci conduit à la formation de couches hexagonales particulièrement désordonnées  $[BaO_{3-\delta}F_x]$ , déficientes en oxygène et en fluor, dont la composition et la structure sont intermédiaires entre les couches soit totalement oxydées  $[BaO_3]$  soit totalement fluorées  $[BaOF]$ .

Classiquement, une modification chimique du réseau cationique oxyde permet d'optimiser la concentration des lacunes anioniques. Dans notre étude, nous montrerons que l'incorporation partielle d'anions  $F^-$  dans les FHP entraîne une augmentation efficace de la mobilité des  $O^{2-}$  à basse température et ce dès  $T \sim 200-300^\circ C$ .

Contrairement à la pérovskite métastable pseudo-cubique fluorée, les 15R-FHP montrent une bonne stabilité thermique jusqu'au-dessus de  $1000^\circ C$  sans perte significative de fluor ni dégradation structurale. Cette stabilité remarquable est rendue possible par la réorganisation réversible du réseau anionique ( $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $\square$ ) dans les couches hexagonales et mène à un "effet de respiration" original du réseau au voisinage de ces couches qui améliore les propriétés d'échange réversible de l'oxygène entre les FHP et l'atmosphère environnante. Ce phénomène est réversible, rapide et non destructif.

Cette modification du sous-réseau anionique par insertion de fluor dans des structures de type pérovskite hexagonale, permet de moduler les propriétés magnétiques et électriques. Les modifications structurales, notamment au niveau de la connectivité Fe-O-Fe au sein du réseau, accompagnées d'une réduction du  $Fe^{4+}$  en  $Fe^{3+}$ , influencent l'ordre magnétique en augmentant de manière drastique les températures de Néel ( $T_N \sim 700K$ ). C'est la première fois que des températures de Néel aussi élevées sont observées dans la famille des pérovskites hexagonales.

L'incorporation de fluor dans les couches hexagonales s'accompagne de la formation de dimères de tétraèdres partageant un sommet ou de pyramides à base carrée partageant une arête au détriment de dimères d'octaèdres partageant des faces. En réalité, il s'agit de structures désordonnées qui combinent dans une même couche toutes les topologies.

Nos calculs DFT montrent que le couplage magnétique Fe-Fe impliquant les couches hexagonales (intra-dimères) devient de plus en plus fort au cours de la transformation:



Il est responsable de la robustesse sans précédent de l'antiferromagnétisme au sein de ces composés.

Nous avons pu mettre en évidence au cours de ce travail sur les oxyfluorures de type perovskite hexagonale (FHP), non seulement des composés aux propriétés physiques originales, mais aussi des matériaux dont la température de réactivité vis-à-vis de l'oxygène est significativement améliorée. L'essentiel de la recherche actuelle menée sur l'optimisation des performances des matériaux de cathode pour SOFC porte sur l'amélioration des propriétés des phases déjà existantes en jouant sur leurs modes de synthèse, leur mise en forme ou leur composition...

Nous venons de montrer qu'explorer de nouvelles familles de composés en apportant des modifications structurales créant des désordres locaux dans des systèmes ciblés, s'avère aussi être une piste à ne pas négliger. Nous prétendons pouvoir valider ce concept de "défauts structuraux adaptables" dans une large gamme de matériaux cibles et espérer par ce biais, induire ou exacerber dans les phases transformées de la conductivité ionique et/ou mixte iono-électrique, ou des interactions magnétiques.



# Bibliographie



## *Bibliographie*

### **A**

- [**Abakumov 1999**] – A. M. Abakumov, J. Hadermann, G. Van Tendeloo, E.V. Antipov, *J. Solid State Chem.* **142**, 440 (1999).
- [**Abramov 1995**] – Yu. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, I. D. Brown, , *Acta Crystallographica B* **51**, 942 (1995).
- [**Adkin 2006**] – J. J. Adkin, M. A. Hayward, *J. Solid State Chem.* **179**, 70 (2006).
- [**Adkin 2007**] – J. J. Adkin, M. A. Hayward, *Chem. Mater.* **19**, 755 (2007).
- [**Aikens 2000**] – L. D. Aikens, R. K. Li, C. Greaves, *Chem. Commun.* **21**, 2129. (2000).
- [**Akishigue 1989**] – Y. Akishigue, G. Oomi, T. Yamamoto, E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 930 (1989).
- [**Al-Mamouri 1994**] – M. Al-Mamouri, P.P. Edwards, C. Greaves, M. Slaski, *Nature* **369**, 382 (1994).
- [**Al-Mamouri 1995**] – M. Al-Mamouri, P. P. Edwards, C. Greaves, P.R. Slater, M. Slaski, *J. Mater. Chem.* **5**, 913 (1995).
- [**Alekseeva 2004**] – A. M. Alekseeva; A. M. Abakumov, M. G. Rozova; E. V. Antipov; J. Hadermann, *J. Solid State Chemistry* **170**, 731 (2004).
- [**Antipov 1997**] – E. V. Antipov, S. N. Putilin, R. V. Shpanchenko, G. Van Tendeloo, *Physica C* **282**, 61 (1997).
- [**Antipov 2000**] – E.V. Antipov, A.M. Abakumov, K.A. Lokshin, D.A. Pavlov, M.G. Rozova, S.N. Putilin, A.M. Balagurov, D.V. Sheptyakov, *Physica. C* **341**, 579 (2000).
- [**Antipov 2004**] – E.V. Antipov, A. M. Abakumov, A. M. Alekseeva, M. G. Rozova, J. Hadermann, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, *Phys. Stat. Sol.* **201**, 1403 (2004).
- [**Ardashnikova 1995**] – E. I. Ardashnikova, S. V. Lubarsy, D. I. Denisenko, E.V. Antipov, G. Van Tendeloo, *Physica C* **253**, 26 (1995).

### **B**

- [**Baikie 2003**] – T. Baikie, E. L. Dixon, J. F. Rooms, N. A. Young, M. G. Francesconi, *Chem. Commun.* 1580 (2003).
- [**Baikie 2005**] – T. Baikie, M. S. Islam, M. G. Francesconi, *J. Mater. Chem.* **15**, 119 (2005).
- [**Berastegui 1999**] – P. Berastegui, S. G. Eriksson, S. Hull, *Mater. Res. Bull.* **34**, 303 (1999).

- [**Berry 2005**] – F. J. Berry, X. Ren, R. Heap, P. Slater, M. F. Thomas, *Solid State Commun.* **134**, 621 (2005).
- [**Berry 2008**] – F. J. Berry, X. Ren, R. Heap, P. Slater, M. F. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2032 (2008).
- [**Berry 2011**] – F. J. Berry, F. C. Coomer, C. Hancock, O. Helgason, E. A. Moore, P. R. Slater, A. J. Wright, M. F. Thomas, *J. Solid State Chemistry* **184**, 1361 (2011).
- [**Bertaut 1959**] – E. Bertaut, P. Blum, A. Sagnieres, *Acta Cryst.* **12**,149 (1959).
- [**Blasse 1965**] – G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 993 (1965).
- [**Boehm 2003**] – E. Boehm, J.-M. Bassat, M. C.Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C.Grenier, *Solid State Sciences* **5**, 973 (2003).
- [**Boivin 1998**] – J. C. Boivin, G. Mairesse, *Chem. Mater.***10**, 2870 (1998).
- [**Bouchard 1972**] – R. J. Bouchard, J. F. Weiher, *J. Solid State Chem.* **4**, 80 (1972).
- [**Boulahya 2005**] – K. Boulahya, M. Parras, J. M. Gonzalez-Calbet, U. Amador, J. L. Martinez, V. Tissen, M. T. Fernandez-Diaz, *Phys. Rev. B* **71**, 144402 (2005).
- [**Brese 1991**] – N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst. B* **47**, 192 (1991).
- [**Brous 1953**] – J. Brous, I. Fankuchen, E. Banks, *Acta Crystallographica* **6**, 67 (1953).
- [**Bruker-2001**] – Bruker Analytical X-ray system, SAINT+, version 6.22, Madison, USA, (2001).
- [**Bruker-2004**] – Bruker Analytical X-ray system, SAINT+, version 7.12, Madison, USA, (2004).

## C

- [**Cabe 2007**] – E. E. Mc Cabe, C. J. Greaves, *Fluorine Chem.* **128**, 448 (2007).
- [**Caglioti-1958**] – G. Caglioti, A. Paoletti, F.P., Ricci, *Nucl. Instrum. Methods*, **35**, 223, (1958).
- [**Caignaert 1988**] – I. Caigarnet, M. Hervieu, B. Domengés, N. Nguyen, J. Pannetier, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **73**, 107 (1988).
- [**Carvajal 1990**] – J. Rodriguez-Carvajal, *Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting*, Ed. J. Galy, Toulouse, France, **127** (1990).
- [**Carvajal 1993**] – R. J. Carvajal, *Physica B* **55**, 192 (1993), (program Fullprof available from <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>).
- [**Case 1999**] – G. S. Case, A. L. Hector, W. Levason, R. L. Needs, M. F. Thomas, M. T. Weller, *J. Mater. Chem.* **9**, 2821 (1999).

- [**Chamberland 1983**] – B. L. Chamberland, *J. Solid State Chem.* **48**, 318 (1983).
- [**Chen 2009**] – W. Chen, A. J. Williams, L. O. San-Martin, M. Li, D. C. Sinclair, W. Zhou, J. P. Attfield, *Chem. Mater.* **21**, 2085 (2009).
- [**Chevalier 1990**] – B. Chevalier, A. Tressaud, B. Lepine, K. Amine, J.M. Dance, L. Lozano, E. Hickey, J. Etourneau, *Phys. C* **167**, 97 (1990).
- [**Clemens 2010**] – O. Clemens, R. Haberkorn, P. R. Slater, H. P. Beck, *J. Solid State Sci.* **12**, 1455 (2010).
- [**Cosmo-1999**] – COSMO Bruker program V1.56 copyright 1999-2006, Bruker AXS inc.
- [**Cuffini 1996**] – S. L. Cuffini, J. A. Guevara, Y. P. Mascarenhas, *Materials Sci. Forum* **228**, 789 (1996).
- [**Cussen 1998**] – E. J. Cussen, J. Sloan, J. F. Vente, P. D Battle, T. C. Gibb, *Inorg. Chem.* **37**, 6071 (1998).
- [**Cussen 2000**] – E. J. Cussen, P. D. Battle, *Chem. Mater.* **12**, 831 (2000).

## D

- [**Darriet 1995**] – J. Darriet, M. A. Subramanian, *J. Mater. Chem.* **5**, 543 (1995).
- [**Deganello 2006**] – F. Deganello, L. F. Liotta, A. Longo, M. P. Casaletto, M. Scopelliti, *J. Solid State Chem.* **179**, 3406 (2006).
- [**Delattre 2004**] – J. L. Delattre, A. M. Stacy, T. Siegrist, *J. Solid State Chem.* **177**, 928 (2004).
- [**Demont 2010**] – A. Demont, M. S. Dyer, R. Sayers, M. F Thomas, M. Tsiamtsouri, H. N. Niu, G. R. Darling, A. Daoud-Aladine, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **22**, 6598 (2010).
- [**Demourgues 1993**] – A. Demourgues, A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Pouchard, J. L. Soubeyroux, J. M. Dance, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **105**, 458 (1993).
- [**Desportes 1994**] – C. Desportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J. L Souquet., *Electrochimie des solides, Chap. I, PUG* (1994).
- [**Donohue 1966**] – P. C. Donohue, L. Katz, R. Ward, *Inorg. Chem.* **5**, 335 (1966).
- [**Dudarev 1998**] – S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).

## E

[Eberhart 1991] - J. P. Eberhart, "Structural and chemical analysis of materials", John Wiley & Sons (1991).

[Ehora 2007] – G. Ehora, C. Renard, S. Daviero-Minaud, O. Mentré, *Chem. Mater.* **19**, 2924 (2007).

[Erchak 1946] – M. Erchak, J. I. Fankuchen, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2085 (1946).

## F

[Foner 1996] - S. Foner. "The Vibrating Sample Magnetometer: Experiences of a Volunteer." *J. Appl. Phys.*, **79**,4740–4745, (1996).

[Fouletier 1996] – J. Fouletier, C. Muller, E. Pernot, *Electroceramics V édité par J-L Baptista, J-A Labrincha et Vilarinho eds, Univ. D'Aveiro*, p37 (1996).

[Francesconi 1998] – M. G. Francesconi, P. R. Slater, J. P. Hodges, C. Greaves, P. P. Edwards, M. Al-Mamouri and M. Slaski, *J. Solid State Chem.* **135**, 17 (1998).

[Fisher 1996] – R. A. Fisher, J. E. Gordon, N. E. Phillips, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47**, 283 (1996).

## G

[Gallagher 1964] – P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.* **41**, 2429 (1964).

[Geller 1957] – S. Geller, *Acta Crystallographica* **10**, 248 (1957).

[Gil de Muro 2005] – I. Gil de Muro, M. Insausti, L. Lezama, T. Rojo, *J. Solid State Chem.* **178**, 1712 (2005).

[Girgsdies 1994] – F. Girgsdies, *Solid State Commun.*, **91**, 111 (1994).

[Glazer 1972] – A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972).

[Glazer 1972a] – A. M. Glazer, H. D. Megaw, *Philosophical Magazine* **25**, 1119 (1972).

[Gleitzer 1968] – C. Gleitzer, M. Zanne, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **267**, 1601 (1968).

[Goldschmidt 1927] – V.M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII* (1927).

[Gomez 2001] – M. I. Gomez, G. Lucotti, J. A. Moràn, P. J. Aymonino, S. Pagola, P. Stephens, R. E. Carbonio, *J. Solid State Chem.* **160**, 17 (2001).

[Goodenough 1955] – J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).

- [**Goodenough 1963**] – J. B. Goodenough, *Wiley-Intersciences*: New York (1963).
- [**Gonzalez-Calbet 1990**] – J. M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, M. Vallet-Regi, J. C. Grenier, *J. Solid State Chem.* **86**, 149 (1990).
- [**Greaves 1998**] – C. Greaves, M.G. Francesconi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **3** 132 (1998).
- [**Greaves 1999**] – C. Greaves, J. L. Kissick, M.G Francesconi, L. D. Aiken, L. J. Gillie *J. Mater. Chem.* **9**, 111 (1999).
- [**Grenier 1989**] – J. C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Parras, M. Vallet, J. Calbet, M. A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.* **80**, 6 (1989).
- [**Grenier 1990**] – J. C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Parras, M. Vallet, J. M. Gonzalez- Calbet, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 576 (1990).
- [**Grenier 1992**] – J. Grenier, A. Wattiaux, J. Doumerc, P. Dordor, L. Fournes, J. Chaminade, M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* **96**, 20 (1992).
- [**Grenier 1994**] – J. C. Grenier, A. Wattiaux, C. Monroux, M. Pouchard, J. P. Locquet, *Physica C: Superconductivity* **235-240**, 79 (1994).
- [**Grey 1998**] – I. E Grey, C. Li, L. M. D. Cranswick, R. S. Roth, T. A. Vanderah, *J. Solid State Chem.* **135**, 312 (1998).

## H

- [**Hadermann 1999**] – J. Hadermann, A. M. Abakumov, O. I. Lebedev, G. Van Tenderloo, M. G. Rozova, R. V. Shpanchenko, B. P. Pavljuk, E. M. Kopnin, E. V. Antipov, *J.Solid State Chem.* **147**, 647 (1999).
- [**Hadermann 2000**] – J. Hadermann, G. Van Tendeloo, A.M. Abakumov, B.P. Pavlyuk, M. Rozova, E.V. Antipov, *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 493 (2000).
- [**Hadermann 2001**] – J. Hadermann, N. R. Khasanova, G. Van Tenderloo, A. M. Abakumov, M. G. Rozova, A. M. Alekseeva, E. V. Antipov, *J. Solid State Chem.* **156**, 445 (2001).
- [**Hadermann 2009**] – J. Hadermann, A. M. Abakumov, J. J. Adkin, M. A. Hayward, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10598 (2009).
- [**Harada 1970**] – J. Harada, T. Pedersen, Z. Barnea, *Acta Crystallographica A* **26**, 336 (1970).
- [**Harari 1974**] – D. Harari, P. Poix, J. C. Bernier, *J. Solid State Chem.* **34**, 59 (1980)
- [**Hayashi 1993**] – A. Hayashi, H. Tamura, Y. Ueda, *Physica C: Superconductivity* **216**, 77 (1993).

- [**Heap 2007**] – R. Heap, P. R. Slater, F. J. Berry, O. Helgason, A. Wright, J. *Solid State Communications* **141**, 467 (2007).
- [**Hector 2001**] – A. L. Hector, J. A. Hutchings, R. L. Needs, M. F. Thomas, T. Weller *J. Mater. Chem.* **11**, 527 (2001).
- [**Helgason 2008**] – Ö. Helgason, *Hyperfine interactions* **184**, 143 (2008).
- [**Hewat 1973**] – A. W. Hewat, *Journal of Physics C* **6**, 2559 (1973).
- [**Hill 1976**] – R.M. Hill, *Phys. Stat. Sol.* **34**, 601 (1976).
- [**Hodges 2000**] – J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, C.W. Kimball, *J. Solid State Chem.* **151**, 190 (2000).
- [**Hoffmann 1933**] – A. Hoffmann, *Naturwissenschaften* **21**, 676 (1933).
- [**Hombo 1990**] – J. Hombo, Y. Matsumoto, T. Kawano, *J. Solid State Chem.* **84** 138 (1990).
- [**Hong-Jian 2008**] – F. Hong-Jian, L. Fa-Min, *Chinese Physics B* **17**, 1874 (2008).
- [**Hutchison 1977**] – J. L. Hutchison, J. Jacobson, *J. Solid State Chem.* **20**, 417 (1977).

## I

- [**Iga 1992**] – F. Iga, Y. Nishihara, G. Kido, Y. Takeda, *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107**, 1969 (1992).
- [**Inaguma 2005**] – Y. Inaguma, J. M. Greneche, M. P. Crosnier-Lopez, T. Katsumata, Y. Calage, J. L. Fourquet, *Chem. Mater.* **17**, 1386 (2005).
- [**Itoh 2009**] – T. Itoh, Y. Nishida, A. Tomita, Y. Fujie, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Osaka, I. Hirosawa, N. Igawa, *Solid State Communications* **149**, 41 (2009).
- [**Ivanova 2004**] – S. A. Ivanova, S.-G. Erikssonb, J. Erikssenc, R. Tellgrend, H. Rundlofd, *Mater. Res. Bull.* **39**, 615 (2004).

## J

- [**Jacobson 1976**] – A. J. Jacobson, *Acta Cryst. B* **32**, 1087 (1976).
- [**Jacobson 1980**] – A. J. Jacobson, J. L. Hutchison, *J. Solid State Chem.* **35**, 334 (1980).
- [**Jordan 2003**] – N. A. Jordan, P. D. Battle, J. Sloan, P. Manuel, S. J. Kilcoyne, *Mater. Chem.* **13**, 2617 (2003).

## K

- [Kadota 2008] – S. Kadota, M. Karppinen, T. Motohashi, H. Yamauchi, *Chem. Mater.* **20**, 6378 (2008).
- [Kanai 1997] – H. Kanai, J. Mizusaki, H. Tagawa, S. Hoshiyama, K. Hirano, K. Fujita, M. Tezuka, T. Hashimoto, *Journal of Solid State Chem.* **131**, 150 (1997).
- [Kanamori 1959] – J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [Kauffmann 2006] – M. Kauffmann, O. Mentré, A. Legris, N. Tancret, F. Abraham, P. Roussel, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 88 (2006).
- [Kauffmann 2008] – M. Kauffmann, O. Mentré, A. Legris, S. Hébert, A. Pautrat, P. Roussel, *Chem. Mater.* **20**, 1741 (2008).
- [Kendrick 2007] – E. Kendrick, J. Kendrick, K. S. Knight, M. S. Islam, P. R. Slater, *Nat. Mater.* **6**, 871 (2007).
- [Kharton 2001] – V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. V. Kovalevsky, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, *Solid State Ionics* **143**, 337 (2001).
- [Kida 2009] – T. Kida, D. Takauchi, K. Watanabe, M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.* **156**, 187 (2009).
- [Kim 1995] – S. H. Kim, P. D. Battle, *J. Solid State Chem.* **114**, 174 (1995).
- [Kirbyshire 2002] – A. L Kirbyshire, C. Greaves, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 1048 (2002).
- [Kirbyshire 2004] – A. L Kirbyshire, C. Greaves, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 963 (2004).
- [Kobayashi 2009] – Y. Kobayashi, M. Tian, M. Eguchi, T. E Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9840 (2009).
- [Komornicki 1981] – S. Komornicki, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 967-973, (1981).
- [Kresse 1999] – G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [Kresse 2004] – G. Kresse, J. Furthmüller, *Ab-initio Simulation Package (VASP) Institut für Materialphysik: Vienna*, (2004), <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>.
- [Kuang 2008] – X. Kuang, M. A. Green, H. Niu, P. Zajdel, C. Dickinson, J. B. Claridge, L. Jantsky, M. J. Rosseinsky, *Nat. Mater.* **7**, 498 (2008).
- [Kuo 1989] – J. H. Kuo, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.* **83**, 52 (1989).
- [Kündig 1966] – W. Kunding, H. Bommel, G. Constabaris, *Physical review* **142**, 2 (1966).

## L

[Lacorre 2000] – P. Lacorre, *Nature* **404**, 856 (2000).

[Le Chatelier 1888] – H. Le Chatelier, *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, Paris, Dunod, 1888, 125 p.

[Le Toquin 2004] – R. Le Toquin, W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, *Physica B:Condensed Matter*. **350**, E269 (2004).

[Le Toquin 2006] – R. Le Toquin, W. Paulus, A. Cousson, C. Prestipino, C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13161 (2006).

[Lebeugle 2008] – D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille, A. Gukasov, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 227602 (2008).

[Lebon 2004] – A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A. V. Boris, A. V. Pimenov, A. Maljuk, C. T. Lin, C. Ulrich, B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 037202 (2004).

[Lightfoot 1990] – P. Lightfoot, S. Pei, J.D. Jorgensen, X. Tang, A. Manthiram, J. B. Goodenough, *Physica C* **169**, 15 (1990).

[Lobanov 2002] – M.V. Lobanov, A. M. Abakumov, A. V. Sidorova, M. G. Rozova, O.G. D'yachenko, E. V. Antipov, J. Hadermann, G. Van Tenderloo, *Solid State Sci.* **4**, 19 (2002).

## M

[Mac Chesney 1965] – J. B. Mac Chesney, J. F. Potter, R. C. Sherwood, H. J. Williams, *J. Chem. Phys.* **43**, 3317 (1965).

[Malinofsky 1954] – W. W. Malinofsky, H. Kedesdy, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3090 (1954).

[Mamouri 1994] – M. Al-Mamouri, P. P Edwards, C. Greaves, M. Slaski, *Nature (London)* **369**, 382 (1994).

[Mansfield 1991] – R. Mansfield, M. Pollak, B. I. Shklovskii, *Amsterdam* (1991).

[Marezio 1970] – M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, *Acta Cryst. B* **26**, 2008 (1970).

[Marezio 1991] – M. Marezio, *Acta Cryst. A* **47**, 640 (1991).

[McCabe 2007] – E. E. McCabe, C. Greaves, *Journal of Fluorine Chemistry* **128**, 448 (2007).

[McIntosh 2006] – S. McIntosh, J. F Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester, *Solid State Ion.* **177**, 1737 (2006).

[Megaw 1946] – H. D. Megaw, *Proceedings of the Physical Society, London* **58** 133 (1946).

[Menil 1985] – F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 763 (1985).

- [**Mentré 2008**] – O. Mentré, M. Kauffmann, G. Ehora, S. Daviero-Minaud, F. Abraham, P. Roussel, *Solid State Science* **10**, 471 (2008).
- [**Mentré 2010**] – O. Mentré, H. Kabbour, G. Ehora, G. Tricot, S. Daviero-Minaud, M. H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4865 (2010).
- [**Mizusaki 1992**] – J. Mizusaki, M. Okayasu, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Solid State Chem.* **99**, 166 (1992).
- [**Mori 1965**] – S. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 165 (1965).
- [**Mori 1966**] – S. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 600 (1966)
- [**Mori 2003**] – K. Mori, T. Kamiyama, H. Kobayashi, K. Oikawa, T. Otomo, S. Ikeda, *Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2024 (2003).
- [**Mori 2003 a**] – K. Mori, T. Kamiyama, H. Kobayashi, K. Itoh, T. Otomo, S. Ikeda, *Physica B* **329-333**, 807 (2003).
- [**Mori 2007**] – K. Mori, T. Kamiyama, H. Kobayashi, T. Otomo, K. Nishiyama, M. Sugiyama, K. Itoh, T. Fukunaga, S. Ikeda, *J. Appl. Cryst.* **40**, 501 (2007).
- [**Moritomo 1996**] – Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature* **380**, 141 (1996).
- [**Morimoto 2004**] – S. Morimoto, K. Kuzushita, S. Nasu, *J. Magn. Magn. Mater.* **127**, 272 (2004).

## N

- [**Nagasawa 2009**] – K. Nagasawa, S. Daviero-Minaud, N. Preux, A. Rolle, P. Roussel, H. Nakatsugawa, O. Mentré, *Chem. Mater.* **21**, 4738 (2009).
- [**Nagamiya 1965**] – T. Nagamiya, S. Saito, Y. Shimomura, E. Uchida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 1281 (1965).
- [**Nakayama 2000**] – S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Highichi, K. J. Kodaira, *Mater. Sci. Lett.* **19**, 91 (2000).
- [**Naray-Szabo 1943**] – S. Naray-Szabo, *Naturwissenschaften* **31**, 466 (1943).
- [**Negas 1970**] – T. Negas, R. S. Roth, *J. Solid State Chem.* **1**, 409 (1970).
- [**Negas 1971**] – T. Negas, R. S. Roth, *J. Solid State Chem.* **3**, 323 (1971).
- [**Nogués 1999**] – J. Nogués, I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- [**Nowak 2002**] – U. Nowak, K. D. Usadel, J. Keller, P. Miltényi, B. Beschoten, G. Guntherodt, *Phys. Rev. B* **66**, 14430 (2002).

## O

[O’Keefe 1977] – M. O’Keefe, B. G. Hyde, *Acta Cryst. B* **33**, 3802 (1977).

[Orera 2010] – A. Orera, P. R. Slater, *Chem. Mater.* **22**, 675 (2010).

## P

[Packer 2006] – R. J Packer, S. J Skinner, A. A.Yaremchenko, E. V Tsipis, V. V. Kharton, M. V. Patrakeev, Yu. A. Bakhteeva, *J. Mater. Chem.* **16**, 3503 (2006).

[Pardo 2004] – V. Pardo, P. Blaha, M. Iglesias, K. Schwarz, D. Baldomir, J. E. Arias, *Phys. Rev. B* **70**, 144422 (2004).

[Parkin 2004] – S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, S. H. Yang, *Nature Mater.* **3**, 862 (2004).

[Parras 1987] – M. Parras, M. Vallet, J. M. Gonzalez, M. A. Alario-Franco, J. C. Grenier, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* **22**, 1413 (1987).

[Parras 1990] – M. Parras, L. Fournes, J. C. Grenier, M. Pouchard, M. Vallet, J. M. Calbet, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **88**, 261 (1990).

[Parras 1993] – M. Parras, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, J. C. Grenier, *Solid State Ionics*, **63–65**, 714 (1993).

[Parras 1995] – M. Parras, A. Varela, H. Seehofer, J. M Gonzalez-Calbet. *J. Solid State Chem.* **120**, 327 (1995).

[Patterson 1963] – F. K. Patterson, C. W. Moeller, R. Ward, *Inorg. Chem.* **2**, 196 (1963).

[Paulus 2008] – W. Paulus, H. Schober, S. Eibl, M. Johnson, T. Berthier, O. Hernandez, M. Ceretti, M. Plazanet, K. Conder, C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16080 (2008).

[Perdew 1992] – J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).

[PetriceK 2000] – V. PetriceK, M. Dusek, L. Palatinus, JANA2000, *The Crystallographic Computing System; Institute of Physics: Prague, Czech Republic*, (2000).

[Petricek-2005] - V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, JANA2000, Institute of Physics, Praha Czech Republic, (2005).

[Piovano 2011] – A. Piovano, G. Agostini, A. I. Frenkel, T. Bertier, C. Prestipino, M. Ceretti, W. Paulus, C. Lamberti *J. Phys. Chem. C* **115**, 1311 (2011).

[Pruneda 2008] – J. M. Pruneda, J. Íñiguez, E. Canadell, H. Kageyama, M. Takano, *Phys. Rev. B* **78**, 115101 (2008).

[**Putilin 2000**] – S. N. Putilin, E. V. Antipov, A. M. Abakumov, M. G. Rozova, K. A. Lokshin, D. A. Pavlov, A. M. Balagurov, D. V. Sheptyakov, M. Marezio, *Phys. C* **338**, 52 (2000).

## R

[**Ram 1988**] – R. Ram, P. Ganguly, C. Rao, J. Honig, *Materials Research Bulletin* **23**, 501 (1988).

[**Reller 1984**] – A. Reller, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, M. K. Uppal, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **394**, 223 (1984).

[**Rietveld 1967**] - H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967).

[**Rietveld 1969**] - H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).

[**Ruddlesden 1957**] – S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **10**, 538 (1957).

## S

[**Sadabs 1996**] – Area-Detector Absorption Correction; Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, (1996).

[**Saint 1995**] – Area-Detector Integration Software; Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, (1995).

[**Schmidt 2001**] – M. Schmidt, S. J. Campbell, *J. Solid State Chem.* **156** 292 (2001).

[**Seo 2008**] – J. W. Seo, E. E. Fullerton, F. Nolting, A. Scholl, J. Fompeyrine, J.-P. Locquet, *J. Phys. Condens. Matter.* **20**, 264014 (2008).

[**Serafin 1978**] – M. Serafin, R. Hoppe, *Angewandte Chemie* **90** (1978).

[**Seveque 1969**] – F. Seveche, P. Delamoye, P. Poix, A. Michel, *Seances Acad. Sci. Ser. C* **269**, 1536 (1969)

[**Shanon 1976**] – R. D. Shanon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).

[**Shao 2004**] – Z. Shao, S. M. Haile, *Nature* **431**, 170 (2004).

[**Sheldrick-1998**] - G.M. Sheldrick, “SHELXTL NT, Program suite for solution and refinement of crystal structure”, version 5.1, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, (1998).

[**Sheldrick-2001**] - G.M. Sheldrick, « SADABS, Bruker-Siemens area detector absorption and other correction, Version 2.03 », Goetingen, Germany,( 2001).

[**Sievers 1963**] – A. J. Sievers, M. Tinkham, *Phys. Rev.* **129**, 1566 (1963).

- [**Sinclair 1999**] – D. C. Sinclair, J. M. S. Skakle, F. D. Morrison, R. I. Smith, T. P. Beales, *J. Mater. Chem.* **9**, 1327 (1999).
- [**Singhal 2000**] – S. C. Singhal, *Solid State Ionics*. **135**, 305 (2000).
- [**Skinner 2000**] – S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **135**, 709 (2000).
- [**Slater 1995**] – P. R. Slater, P.P. Edwards, C. Greaves, I. Gameson, M. G. Francesconi, J.P. Hodges., M. Al-Mamouri, M. Slaski, *Physica C* **241**, 51 (1995).
- [**Slater 1995(a)**] – P. R.Slater, J.P. Hodges, M. G. Francesconi, P. P. Edwards, C. Greaves, I. Gameson, M. Slaski, *Physica C* **253**, 16 (1995).
- [**Slater 1997**] – P. R. Slater, J. P. Hodges, M. G. Francesconi, C. Greaves, M. Slaski *J. Mater. Chem.* **7**, 2077 (1997).
- [**Slater 2001**] – P. R. Slater, R. K. B. Gover, *J. Mater. Chem.* **11**, 2035 (2001).
- [**Slater 2002**] – P.R. Slater, R. K. B. Gover, *J. Mater. Chem.* **12**, 291 (2002).
- [**Slater 2002(a)**] – P.R. Slater, *Journal of Fluorine Chemistry* **117**, 45 (2002).
- [**Slater 2007**] – P. R. Slater, R. Heap, F. J. Berry, O. Helgason, A. Wright, J. *Solid State Communications* **141**, 467 (2007).
- [**Srinath 2005**] – S. Srinath, M. Mahesh Kumar, M. L. Post, H. Srikanth, *Phys. Rev. Lett. B* **72**, 054425 (2005).
- [**Steele 2001**] – B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature* **414**, 345 (2001).
- [**Strauss 1951**] – S. W. Strauss, I. Fankuchen, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5084 (1951).
- [**Sturza 2010**] – M. Sturza, S. Daviero-Minaud, H. Kabbour, O. Gardoll, O. Mentré, *Chem. Mater.* **22**, 6726 (2010).
- [**Sturza 2011-a**] – M. Sturza, H. Kabbour, S. Daviero-Minaud, D. Filimonov, K. Pokholok, N. Tiercelin, F. Porcher, L. Aldon, O. Mentre, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10901 (2011).
- [**Sturza 2011-b**] – M. Sturza, S. Daviero-Minaud, M. Huvé, N. Renaut, N. Tiercelin, O. Mentré, *submitted Inorg. Chem.* (2011).

## **T**

- [**Taguchi 1996**] – H. Taguchi, *J. Solid State Chem.* **124**, 360 (1996).
- [**Takeda 1974**] – Y. Takeda, M. Shimada, F. Kanamaru, M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.* **9**, 537 (1974).
- [**Takeda 1986**] – Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, Y. Bando, *J. Solid State Chem.* **63** 237 (1986).
- [**Tancret 2005**] – N. Tancret, P. Roussel, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* **178**, 3066 (2005).

[**Tarancon 2007**] – A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, J. A. Kilner. *J. Mater. Chem.* **17**, 3175 (2007).

[**Teraoka 2000**] – Y. Teraoka, *Solid State Ionics* **48**, 207 (2000).

[**Thèse Ehora 2007**] – **Ghislaine Ehora**, *Nouveau oxydes à valence mixte: transfert à l'électrochimie du solide*, thèse soutenu en **2007**.

[**Thèse Iorgulescu 2011**] – **Mihaela Iorgulescu**, *Effet de la substitution cationique et anionique dans les oxo – halogénures de cobalt*, thèse en cours **2011**

[**Thèse Kauffmann 2007**] – **Matthieu Kauffmann**, *Structure, dimensionnalité et magnétisme de nouvelles halogéno-cobaltites*, thèse soutenu en **2007**.

[**Tokura 1989**] – Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).

[**Treiber 1982**] – U. Treiber, S. Kemmler-Sack., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 189 (1982).

[**Troyanchuk 1995**] – I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, O.S. Mantyskaya, E.F. Shapovalova, *Mater. Res. Bull.* **30**, 421 (1995).

[**Tsujimoto 2007**] – Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus, , *Nature* **450**, 1062 (2007).

[**Tsujimoto 2011**] – Y. Tsujimoto, K. Yamaura, N. Hayashi, K. Kodama, N. I. Yoshitaka Matsushita, Y. Katsuya, Y. Shirako, M. Akaogi, E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.* (2011) in press.

## V

[**Vallet 1984**] – M. Vallet, J.M. Calbet, M.A. Alario-Franco, J.C. Grenier, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **55**, 251 (1984).

[**Verdoes 1985**] – D. Verdoes, H. W. Zandbergen and D. J. W. Ijodo, *Acta Crystallogr. C* **41**, 170 (1985).

[**Villesuzanne 2010**] – A. Villesuzanne, W. Paulus, A. Cousson, S. Hosoya, L. Dréau, O. Hernandez, C. Prestipino, M. Ikbél Houchati, J. Schefer, *J Solid State Electrochem* **15**, 357 (2010).

## W

[**Waller 1995**] – D. Waller, J. A. Lane, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, *Mater. Lett.* **27**, 225 (1995).

[**Wang 2004**] – J. Wang, Q. Chen, S. Chea, *J. Magn. Magn. Mater.* **280**, 281 (2004).

[**Wertheim-1974**] - Wertheim G. K., Butler M. A., West K.W., Buchana D. N. E., *Rev. Sci. Instrum.*, **45** (11), 1369, (1974).

[**Widera 1981**] – A. Widera, H. Schaefer, *Journal of the Less-Common Metals* **77**, 29 (1981).

[**Wolf 2001**] – S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Molnár, M. L. Roukes, A. Y Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).

## Y

[**Yamaura 2000**] – K. Yamaura, R. J. Cava, *Solid State Commun.* **115**, 301 (2000).

[**Yamaura 2001**] – K. Yamaura, D. P Young, T. Siegrist, C. Besnard, C. Svensson, Y. Liu, R. J. Cava, *J. Solid State Chem.* **158**, 175 (2001).

[**Yang 1996**] – J. L. Yang, J. K. Liang, G. H. Rao, Y. L. Qin, Y. Shi, W. H. Tang, *Physica C* **270**, 35 (1996).

[**Young-1982**] - R. A. Young, D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430, (1982).

[**Young 1996**] - R. A. Young, *The Rietveld Method*, IUCr-Oxford University Press, (1996).

## X

[**Xiang 2008**] – H. J. Xiang, S.-H. Wei, M.-H. Whangbo, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 167207 (2008).

[**Xiu 2010**] – F. Xiu, Y. Wang, J. Kim, A. Hong, J. Tang, A. P. Jacob, J. Zou, K. L Wang, *Nature Mater.* **9**, 337 (2010).

## Z

[**Zanne 1971**] – M. Zanne, C. Gleitzer, J. Aubry, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 2451 (1971)

[**Zanne 1973**] – M. Zanne, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **6**, 163 (1973).

[**Zandbergen 1984**] – H. W. Zandbergen, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr. C* **40**, 919 (1984).

[**Zhou 2005**] – H. D. Zhou, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **178**, 3679 (2005).

# Annexes



## *Annexe I*

### **Techniques expérimentales (Principes et instruments)**

#### **I Caractérisation cristallographique**

##### *I.1. Diffraction des rayons X et des neutrons*

###### *I.1.1 Diffraction des rayons X. Dispositifs utilisés*

Le principe de la diffraction est basé sur l'interaction d'un faisceau de rayons X, de longueur d'onde  $\lambda$  avec la matière cristallisée, ceci conduit à la diffusion élastique cohérente d'un rayonnement de même longueur d'onde dans des directions discrètes, parfaitement définies de l'espace qui sont caractéristiques de la structure cristallographique du composé.

Selon la méthode de dispersion angulaire utilisée fixe ou variable expérimentalement, nous avons deux techniques de diffraction qui sont :

- la diffraction sur monocristal: Elle permet une mesure très précise des intensités diffractées par contrôle de l'orientation du cristal pendant l'expérience. Les réflexions ont une excellente résolution spatiale, ce qui en fait la technique de prédilection pour la détermination structurale de nouveaux composés.

- la diffraction sur poudre: Généralement employée pour l'identification de phases cristallisées, elle peut également servir pour la résolution et l'affinement de structures en l'absence de monocristaux. Cependant elle présente un grand désavantage par rapport à la technique monocristal, c'est de ne représenter qu'une projection monodimensionnelle du réseau réciproque qui, lui, est tridimensionnel. Nous avons donc une perte d'informations par rapport à la technique précédente. Ceci se traduit dans le cas de structures de basse symétrie et avec de grandes mailles, par un fort degré de recouvrement des réflexions, rendant difficile, voire impossible, l'extraction des facteurs de structure correspondants, nécessaires au processus de résolution ou d'affinement structural.

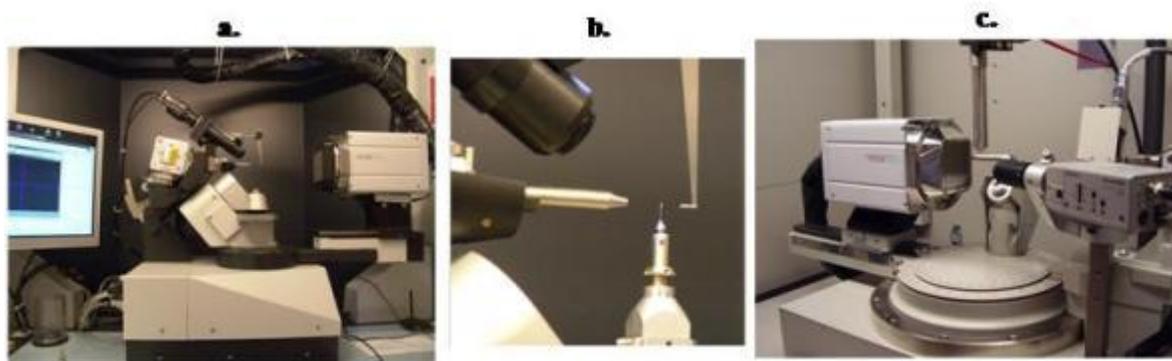
###### *I.1.2 Diffractions des rayons X sur monocristal*

Pour notre travail nous avons à disposition deux diffractomètres : un diffractomètre BRUKER SMART 3 cercles, (figure I.1 c.) équipé d'un détecteur bidimensionnel de type BRUKER SMART APEX II, donc la collecte est optimisée avec une stratégie en  $\Phi$  et  $\Omega$ -scan du programme COSMO [Cosmo-1999] et un diffractomètre BRUKER X8 4 cercles (figure I.1 a), équipé d'un détecteur APEX2. Les intensités de diffraction ont été collectées en

utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  du molybdène ( $\lambda_{K_{\alpha}}=0,71073\text{\AA}$ ) d'une puissance de fonctionnement de 1.5 kW (50KV – 30 mA) sélectionnée par un monochromateur graphite

Le cristal est collé à l'extrémité d'une fine tige de verre fixée sur une tête goniométrique (figure I.1 b) qui permet d'orienter le cristal dans toutes les directions, selon trois ou quatre axes successifs (SMART ou X8), tout en le maintenant dans le faisceau de rayons X.

Le diffractomètre SMART est équipé d'un système de refroidissement permettant de faire des collectes à basse température grâce à un jet d'azote pulsé OXFORD Cryosystems CRYOSTREAM 700. Ce dernier est utilisé principalement lorsque les cristaux sont instables à température ambiante, ou pour diminuer l'agitation thermique des atomes légers dans des composés contenant des molécules organiques. Ce dispositif permet aussi la mise en évidence de transitions structurales à basses températures.



**Figure I.1** – a. Diffractomètre X8 APEX II (Bruker AXS). b. tête goniométrique de diffractomètre sur monocristal. c. Diffractomètre SMART APEX II (Bruker AXS)

La collecte est définie après une première détermination des paramètres de maille et de la symétrie des monocristaux à partir de 30 images de diffraction avec un balayage en  $\Omega$  de  $0,3^{\circ}$  et un temps de pose de 20s. Une fois la collecte effectuée, un affinement de ces paramètres est effectué. La collecte correspond à un balayage de la sphère réciproque, pour récolter les réflexions d'intensités  $I \geq 3\sigma(I)$  nécessaires à la résolution de la structure.

La détermination structurale d'un monocristal consiste à déterminer la distribution de la densité électronique correspondant aux atomes, c'est-à-dire la position des atomes dans une maille, à partir des données de la diffraction des rayons X. L'acquisition des données est réalisée à l'aide de un des deux diffractomètres cités précédemment.

Les intensités diffractées par les plans atomiques sont mesurées pour toutes les familles (h, k, l) de la sphère d'Ewald dépendant de la symétrie du système cristallin. Pour chaque plan (hkl) en position de diffraction, la condition de Bragg est satisfaite :

$$\lambda_{Mo} = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

On procède ensuite à la détermination de la structure.

Le rayonnement diffracté est caractérisé par son amplitude qui est une grandeur vectorielle :  $\vec{F}_{hkl}$ . La relation entre le module  $F_{hkl}$  appelé facteur de structure et les positions atomiques est donnée par l'équation :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

avec:

N = nombre d'atomes dans la maille.

$f_j$  = facteur de diffusion de l'atome j.

$x_j, y_j$  et  $z_j$  = coordonnées de l'atome j.

La densité électronique au point (x, y, z) est proportionnelle à la transformée de Fourier du facteur de structure. Elle s'écrit sous la forme d'une série de Fourier :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v_0} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(xh + yk + zl)]$$

Les positions atomiques correspondent aux maximums de densité. Les mesures expérimentales donnent accès à l'intensité diffractée qui est proportionnelle au carré du facteur de structure.

$$I_{hkl} \approx k |F_{hkl}|^2$$

Dans le cas du diffractomètre SMART, les intensités sont collectées à partir d'un jeu de 3\*600 photos, alors que le X8 détermine une stratégie, à partir du paramètre de maille et du groupe de Laue déterminés lors d'un test préalable afin de compléter au mieux le jeu de données.

Dans tous les cas, les intensités sont extraites et corrigées du facteur L.P. (Lorentz-Polarisation) grâce au programme SaintPlus, version 6.22 [Bruker-2001] sur le SMART ou version 7.12 [Bruker-2004] sur le X8.

L'ensemble des programmes rassemblés dans le package SHELXTL [Sheldrick-1998] nous a permis de résoudre et d'affiner les structures. Les corrections d'absorption liées à la géométrie du cristal sont appliquées grâce au programme SADABS [Sheldrick-2001].

Le groupe d'espace est déterminé par les règles d'extinction et confirmé par la résolution de la structure. Dans un premier temps cette dernière est effectuée par méthode directe (programme SHELXS) qui permet de placer les atomes les plus lourds. La structure est ensuite affinée par "moindres carrés" en incluant les positions atomiques des atomes légers comme l'oxygène, ainsi que les paramètres d'agitation thermique anisotropiques pour les atomes les plus lourds, en se basant sur l'accord entre les facteurs de structure calculés et observés. Les affinements par méthode des « moindres carrés » ont été menés à l'aide du programme JANA2000 [Petricek-2005]. La progression de l'affinement est contrôlée par le coefficient de reliabilité, qui représente l'erreur relative moyenne des facteurs de structure.

$$R_1 = \frac{\sum |F_{calc}| - |F_{obs}|}{\sum |F_{obs}|}$$

avec:

$F_{calc}$  = facteur de structure calculé

$F_{obs}$  = facteur de structure observé

Ce coefficient permet de juger de la qualité de l'affinement, il doit être le plus bas possible.

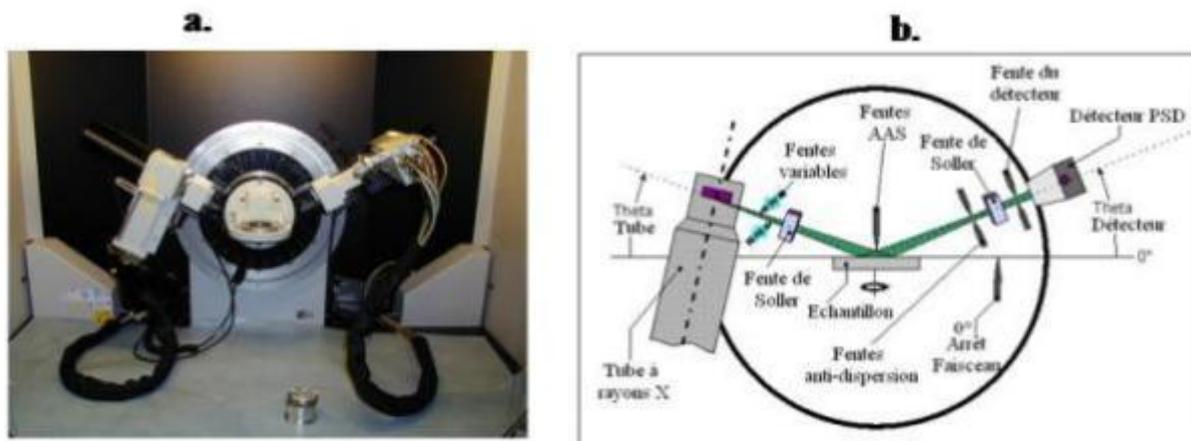
### 1.1.3 Diffractions des rayons X sur poudre

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été effectuées en utilisant deux types de diffractomètres. Dans un premier temps les phases sont identifiées à l'aide d'une chambre Guinier G670 (Huber). Cet appareil permet d'obtenir un diffractogramme par transmission très rapidement, de l'ordre d'une quinzaine de minutes. La longueur d'onde est celle du cuivre  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ . Dans un deuxième temps pour obtenir un diagramme de meilleure résolution, dans le but d'affiner les paramètres de maille et dans certains cas la structure cristalline, nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE avec un montage  $\theta/\theta$  (figure I.2 a.), muni d'un détecteur à dispersion d'énergie. Dans cette configuration le porte échantillon est fixe alors que le tube de RX et le détecteur sont mobiles, chacun se déplaçant d'un angle  $\theta$  autour de l'échantillon. L'avantage de ce montage est que le porte échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'autres dispositifs expérimentaux autour du porte échantillon, comme un four ou une chambre à atmosphère contrôlée.

Pour les études de diffraction des rayons X haute température nous avons utilisé un diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS), (figure I.2 a.) qui peut travailler avec ou sans balayage de gaz ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , He, Ar, Propène,...).

Un détecteur linéaire de type Vantec permet des temps d'acquisition très courts. Les principales caractéristiques de cet équipement sont les suivantes: goniomètre  $\theta$ - $\theta$ , optique avant fentes programmables, Chambre Anton Paar HTK1200N permettant des mesures de l'ambiante à 1200°C ou chambre Anton Paar XRK900 permettant des mesures de l'ambiante à 900°C sous différentes atmosphères pour une pression allant de 1 mbar à 10 bars.

L'identification des phases présentes dans l'échantillon est réalisée à l'aide de l'ensemble de logiciels DIFFRAC<sup>plus</sup> et plus particulièrement du programme EVA. Le diagramme enregistré du produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches d'une base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2011) est la base Powder diffraction file (PDF) de l'ICSD. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes allotropiques d'un même composé et de mettre en évidence les différentes phases présentes dans d'une préparation.



**Figure I.2** – a. Diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS) b. Schéma d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à montage  $\theta/\theta$ .

#### 1.1.4 Diffraction des neutrons. Principe et appareils utilisés.

La diffraction des neutrons est souvent employée dans la caractérisation des composés cristallins en complément de la diffraction des RX. En effet par rapport à cette dernière, l'un de ses avantages consiste dans le fait que les neutrons « voient » certains éléments légers, en particulier l'oxygène. Pour les rayons X, l'amplitude de diffusion atomique dépend du numéro atomique Z, ce qui rend les éléments légers invisibles par rapport aux éléments lourds et pose des problèmes de contraste pour les éléments qui se suivent dans le système périodique. Pour les neutrons l'amplitude de diffusion atomique ne présente pas de corrélation avec le numéro atomique. Elle varie avec l'isotope considéré et peut être très différente pour deux éléments

voisins. Des atomes légers tels que le fluor ou l'oxygène seront difficiles à localiser vis-à-vis d'éléments lourds par DRX. C'est pourquoi le rayonnement neutronique s'impose pour résoudre la structure de nombreux oxydes, notamment lorsqu'on dispose que de données sur poudre et que l'on cherche à mettre en évidence des sites lacunaires en oxygène par exemple. Lors de l'interaction des neutrons avec la matière, le pouvoir diffractant d'un atome  $n$  ne dépendra que de la longueur de diffusion cohérente (ou longueur)  $b_n$  de son noyau avec les caractéristiques suivantes:

- il n'y a pas de relation entre  $b_n$  et  $Z$  (tableau I.1);
- il existe un effet isotopique ;
- il n'y a pas de variation avec l'angle de diffusion.

Ce dernier point permet d'avoir une meilleure information aux grands angles par rapport aux rayons X. De plus, les faibles coefficients d'absorption massique de la plus part des atomes améliorent le pouvoir pénétrant de l'onde dans la matière et permettent d'adopter un montage en transmission qui atténue les problèmes d'orientation préférentielle.

**Tableau I.1** – Longueur de Fermi pour différent éléments entrant dans la composition des produits étudiés par diffraction des neutrons

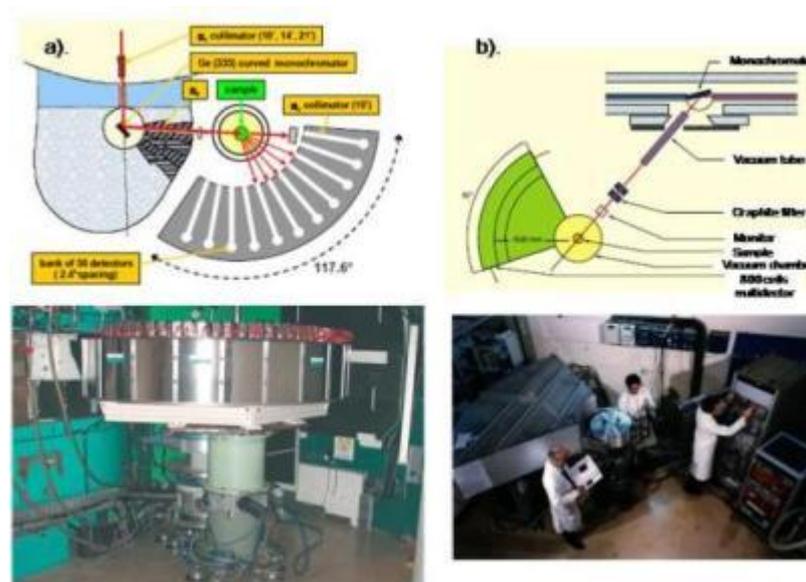
Atome	Z	$b_n$ ( $10^{-2}$ cm)
Ba	56	0.525
Sr	38	0.702
Fe	26	0.565
Ga	31	0.722
Ti	22	-0.33
O	8	0.580
F	9	0.565

De plus, les neutrons sont sensibles aux moments magnétiques des ions ce qui permet de détecter et caractériser une éventuelle mise en ordre magnétique à longue distance dans un composé. Dans le cas de composés présentant un ordre magnétique, la diffusion magnétique est cohérente et donne lieu à un phénomène de diffraction suivant des directions discrètes de l'espace, permettant ainsi de définir la maille magnétique de la phase. Ces particularités, complémentaires de celles des rayons X, font de la diffraction de neutrons une technique très puissante.

Dans le cadre de notre travail, les données de diffraction des neutrons ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble (sur le diffractomètre haute résolution à deux axes

D2B) avec l'aide Mme. Emmanuelle Suard ainsi qu'au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay avec l'aide de Mme. Florence Porcher et M. Giles André, sur le diffractomètre haute résolution 3T2 et sur le diffractomètre G4.1. Les analyses en diffraction neutronique nécessitent l'utilisation d'une quantité de poudre d'environ 5-8g.

Sur le spectromètre haute résolution D2B les mesures ont été effectués à l'ambiante ainsi qu'à haute température. Sur le diffractomètre haute résolution 3T2 les mesures ont été effectuées à température ambiante uniquement à une longueur d'onde 1.254 Å, les données obtenues étant utilisées pour une caractérisation structurale des composites. Une étude à basse température de 289K à 1.5K a été réalisée sur le diffractomètre G4.1 à une longueur d'onde 2.4226 Å (figure I.3).



**Figure I.3** – Différentes diffractomètres des neutrons utilisés : a. diffractomètre haute résolution 3T2 (LLB) et b. Diffractomètre de poudre de type 2 axes G4.1 (LLB).

#### 1.1.5 Processus d'affinement structural – la méthode Rietveld

L'analyse des données recueillies par diffraction de rayons X ou neutrons sur poudre, a été effectuée par la méthode d'affinement de profil de raies établie par Rietveld [Rietveld 1967], [Rietveld 1969]. Cette méthode permet l'exploitation très efficace des données de diffraction sur poudre (rayons X et neutrons), en donnant accès à des informations comme les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes, les taux d'occupation sur les différents sites, les facteurs thermiques, etc... Elle repose sur la comparaison entre les intensités et le profil du diffractogramme observé et ceux d'un diffractogramme calculé à partir d'une hypothèse structurale correcte. Pour effectuer des

affinements en utilisant la méthode de Rietveld nous avons utilisé le logiciel FullProf [Carvajal 1990].

En première approche on réalise l'affinement du profil avec l'option "Profile Matching" du logiciel FullProf, qui permet si l'on connaît les paramètres de maille approximatifs d'affiner les paramètres de profil sans connaître la structure cristalline: la position des raies, la largeur à mi-hauteur (FWHM), la forme des raies (gaussienne, lorentzienne, Pseudo-Voigt,...) et paramètre d'asymétrie.

L'objectif est de déterminer la meilleure fonction de profil correspondant au profil des intensités expérimentales [Young-1982] en déterminant les paramètres qui décrivent au mieux l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies. L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument, est souvent décrit par la fonction de résolution de Caglioti *et al* [Caglioti-1958]:

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}, \text{ où } H \text{ représente la largeur à mi-hauteur d'une raie située à } 2\theta.$$

On décrit le profil d'une raie par un mélange des fonctions lorentzienne et gaussienne dont les allures sont montrées sur la figure I.4. La fonction de profil la mieux adaptée dans notre cas, est la Pseudo-Voigt, elle représente la moyenne pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne [Wertheim-1974], soit :  $\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta) G(2\theta, H)$ , où  $\eta$  indique la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.

Il est aussi nécessaire de corriger les erreurs systématiques tel que le décalage d'origine, l'asymétrie, d'affiner les paramètres de maille, d'ajuster l'intensité des réflexions et enfin de vérifier la symétrie proposée.

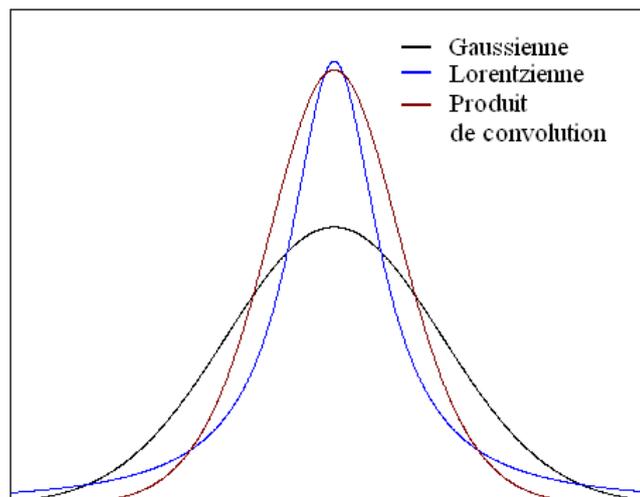


Figure I.4 – Profils des courbes gaussiennes, lorentzienne et Pseudo-Voigt.

La procédure d'affinement minimise, par la méthode des moindres carrés ou de maximum de vraisemblance, la fonction :

$$M = \sum_i w_i \{y_{obs_i} - y_{calc_i}\}^2$$

où  $w_i = 1/\sigma_i^2$  est la pondération affectée à l'observable  $y_{obs_i}$  (nombre de coups observés au pas  $i$ ) dont  $\sigma_i$  est l'écart type.

Différents facteurs d'accord permettent de juger de la qualité de l'affinement:

- le résidu de profil pondéré:

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$$

- le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}}$$

- le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$$

Pour que l'affinement soit considéré comme "bon", il faut que  $\chi^2$  tende vers 1:

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right) = \frac{M}{N - P + C}$$

où  $N-P+C$  est le nombre de degrés de liberté,  $N$ ,  $P$  et  $C$  étant respectivement le nombre d'observations indépendantes, le nombre de paramètres ajustés et le nombre de contraintes entre ces paramètres. Enfin  $M$  est la fonction à minimiser.

L'un des avantages du logiciel FullProf est la possibilité de réaliser des affinements en combinant des clichés de diffraction de rayons X avec celui de neutrons ("multi pattern raffinement"). Ceci est très utile, surtout lorsqu'il s'agit de structures complexes, car ainsi il est possible de bénéficier du contraste différent des deux techniques et d'augmenter l'apport d'informations disponibles dans l'affinement.

La diffraction des rayons X, par sa haute résolution, donne des informations plus précises sur la dimension de la maille, mais aussi sur la position des atomes lourds, tandis que la diffraction des neutrons permet la "localisation" des ions plus légers et plus particulièrement dans notre cas de l'oxygène et fluor.

Lorsque l'affinement est considéré comme satisfaisant, dans les résultats du calcul nous avons accès aux écarts type estimées des paramètres affinés. Ces valeurs sont très souvent utilisées comme indicateurs de précision de l'affinement. Il faut noter que ces écarts type ne tiennent pas compte des vraies erreurs expérimentales, ils représentent l'erreur aléatoire minimale obtenue par l'application d'un modèle théorique sur un jeu de données expérimentales [Young 1996]. Les principales sources d'erreurs expérimentales, dans le contexte d'un diffractomètre de rayons X de laboratoire, sont présentées dans le tableau I.2:

**Tableau I.2 – Quelques sources d'erreurs systématiques [Young 1996]**

---

Echantillon à gros grains
Orientation préférentielle des cristallites
Déplacement de l'échantillon
Transparence de l'échantillon
Absorption de la radiation
Erreur de zéro (en $2\theta$ )
Ligne de base du diffractogramme
Forme des raies - choix adéquat de la fonction de profile
Fluctuations du rayon incident
Instabilités électriques ou mécaniques de l'instrument utilisé

---

Du point de vue expérimental, il est possible de minimiser certaines de ces erreurs.

Pour nos mesures, les poudres sont soigneusement broyées pour éviter les gros grains et un porte-échantillon tournant est utilisé systématiquement afin de moyenniser l'intensité du signal diffracté. Grâce à un temps de comptage assez élevé, le rapport signal/bruit des diffractogrammes obtenues est très bon ce qui nous permet une extraction facile de la ligne de base lors de l'affinement. L'asymétrie des raies de diffraction est faible grâce à d'un très bon alignement optique du diffractomètre utilisé. Le déplacement vertical de l'échantillon ainsi

que l'erreur de zéro sont des quantités qui peuvent être corrigées au mieux pendant l'affinement grâce à des paramètres ajustables inclus dans le modèle.

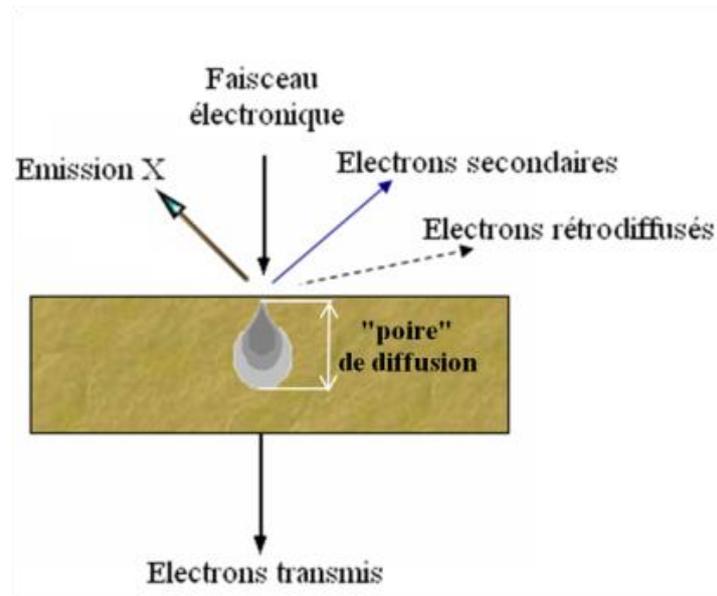
## ***1.2 Microscopie électronique***

### ***1.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)***

La microscopie électronique à balayage est une technique complémentaire d'étude et de caractérisation des échantillons en chimie du solide. Lors du balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons, plusieurs interactions se produisent : absorption et perte d'énergie des électrons, diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et de photons, etc...[Eberhart 1991]. Chacun de ces effets peut être exploité pour l'imagerie, en utilisant une technique de détection adéquate qui peut transformer en signal électrique le résultat de l'interaction électrons – matière. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires avec des relations associées. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possible à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.



***Figure I.5 – Microscope Electronique à balayage HITACHI S4700***



**Figure I.6** – Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Le microscope Hitachi S4700 (figure I.5) utilisé permet la détection des électrons secondaires et des d'électrons rétrodiffusés (figure I.6). Il est équipé d'un système de microanalyse EDS, qui utilise les rayons X émis par l'échantillon caractéristiques de chaque élément présent.

#### ***Les électrons secondaires***

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier (figure I.6). Son énergie cinétique ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leurs faibles énergies, les seuls électrons secondaires qui peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur sont ceux émis proches de la surface (< 10nm). La moindre variation topographique de cette surface va influencer sur la quantité d'électrons secondaires collectés.

#### ***Les électrons rétrodiffusés***

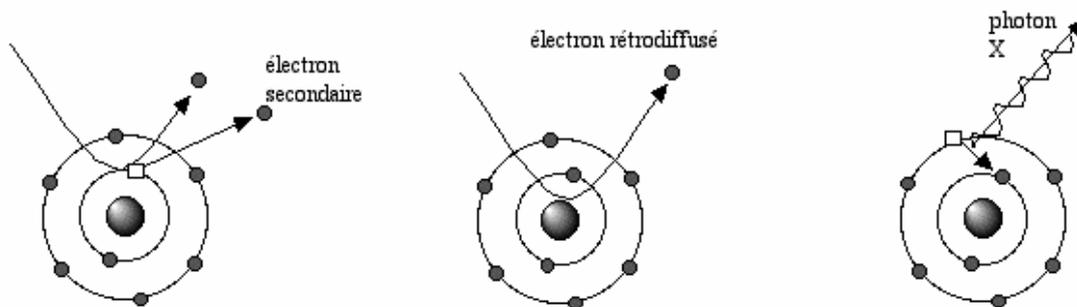
Les électrons rétrodiffusés sont créés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon (figure I.6). Ce sont des électrons primaires qui ont inter réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Leur forte énergie, permet aux électrons rétrodiffusés de provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires, avec une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

### ***Les Rayons X (ou photons X)***

L'émission d'un photon X est produit lorsque un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, revenaient à l'état fondamental (figure I.7). Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche supérieure va venir combler la lacune il y a alors émission du photon X de longueur d'onde et d' $\varepsilon$  énergie caractéristique propre à chaque élément qui l'a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise principalement l'analyse des électrons secondaires usuellement couplée à celle des électrons rétrodiffusés pour obtenir des «images» de l'échantillon. En mode électrons secondaires, les informations obtenues concernent la topographie de l'échantillon tandis qu'en mode électrons rétrodiffusés on obtient des informations sur la variation de la composition.

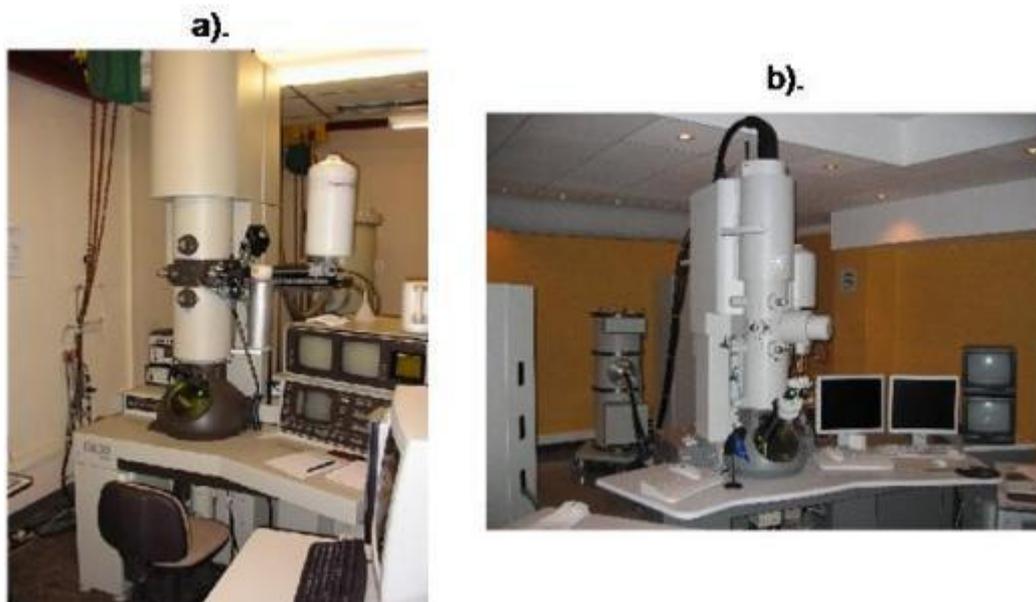


***Figure I.7 – Emissions détectées par le microscope électronique à balayage munit d'E.D.S***

### *1.2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)*

Les études ont été réalisées sur deux microscopes électroniques en transmission un microscope Philips CM30 (figure I.8 a.) et un microscop FEI Tecnai G2-20 (figure I.8 b.), avec filament LaB<sub>6</sub> fonctionnant, avec une tension d'accélération de 300 kV et 200 kV. Ces deux microscopes peuvent aussi fonctionner en mode balayage en transmission (mode STEM). Ils sont équipés d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour les analyses chimiques locales (résolution spatiale 10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>). La fenêtre ultramince installée devant la diode de silicium permet une excellente détection des éléments légers et leur quantification. Ils sont équipés d'un porte-objet support béryllium pour microanalyse, porte-objet froid (température azote liquide), porte-objets simple tilt, double tilt chauffant (1100°C), tilt rotation et une camera CCD pour acquisition numérique ou photographie sur négatifs - acquisition numérique en STEM.

La microscopie électronique en transmission est une technique que nous avons utilisée pour l'étude structurale de nos matériaux car elle apporte des informations essentielles à nos études cristallographiques. L'un de ses intérêts est qu'en mode diffraction, la théorie générale de la diffraction s'applique également aux électrons, ce qui permet une comparaison avec les résultats obtenus avec des rayons X. Cependant, l'interaction de ces rayonnements avec la matière est différente et permet donc une étude sous un angle différent des matériaux cristallisés. Dans le cas des rayons X, on fait l'hypothèse que l'intensité d'un faisceau diffracté est suffisamment faible par rapport au faisceau transmis pour ne pas diffracter de nouveau: la diffraction est unique, on est dans l'approximation cinématique. Dans le cas des électrons, l'interaction avec la matière est plus complexe, ce qui entraîne que l'intensité diffractée n'est pas forcément faible par rapport au faisceau incident, et les faisceaux transmis subissent diffractions multiple. Ceci revient à dire qu'il existe un couplage entre les faisceaux, l'approximation cinématique n'est plus valable et il faut entrer dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction. Cette technique permet d'étudier les cristallites de façon isolée et de mettre en évidence des surstructures ou des structures modulées commensurable ou incommensurable, difficilement accessible par diffraction de RX.



**Figure 1.8** – *Microscope Electronique en transmission : a. Philips CM30 et b. FEI Tecnai G2-20.*

### ***1.3 Analyses thermogravimétriques - Analyse Thermique Différentielle (ATG-ATD) – Dilatométrie***

La thermogravimétrie est utilisée pour l'étude des phénomènes chimiques et/ou physiques qui, sous l'effet de la température, se traduisent par une variation de masse de l'échantillon. Ainsi, on peut avoir accès à des informations variées comme : le comportement des composés sous diverses atmosphères (air, Ar, mélanges  $H_2$ -Ar,  $O_2$ , etc...), la caractérisation de processus de réduction (ou oxydation) totale ou partielle, l'estimation de la stœchiométrie en oxygène. Le taux d'oxygène devient accessible en réduisant totalement le produit de départ jusqu'à l'obtention de produit finaux dont la composition en oxygène est connue. La perte de masse permet de déterminer la quantité d'oxygène libéré et donc d'atteindre la stœchiométrie initiale en oxygène.

Les analyses ont été effectuées avec un dispositif d'analyse thermique différentielle (ATD) couplé à une analyse thermogravimétrique (ATG) "TG-DTA-SETARAM 92-1600", tout en analysant in-situ les composés volatiles qui se dégagent à l'aide d'un spectromètre de masse (SM) "PFEIFFER-Omnistar GSD 3010". Des échantillons de quelques dizaines de mg sont mis sous forme de poudre dans des creusets de platine. Pour ces investigations, la montée en température est fixée à  $5^\circ C/min$  de la température ambiante jusqu'à  $1000^\circ C$ .



**Figure I.9** – a. Enceinte de l'ATD-ATG contenant l'échantillon et le témoin ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et b. Deux thermo balances couplées (ATG-ATD/DSC).

L'analyse thermique différentielle (ATD) est utilisée pour déterminer les transformations du matériau en fonction de la température. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon ( $T_e$ ) et une référence ( $T_r$ ) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure I.9).

La spectrométrie de masse nous permet d'identifier et de suivre les espèces libérées durant l'analyse thermique. Le composé introduit est ionisé par un bombardement électronique, l'ion ainsi obtenu permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion, formant ainsi des ions fragments caractéristiques, cette dissociation éventuelle se déroulant selon des mécanismes bien déterminés. Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur.

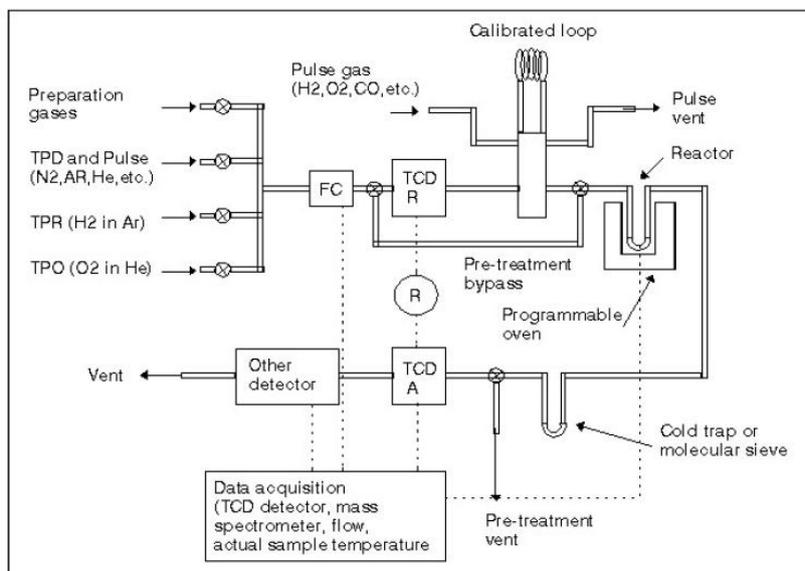
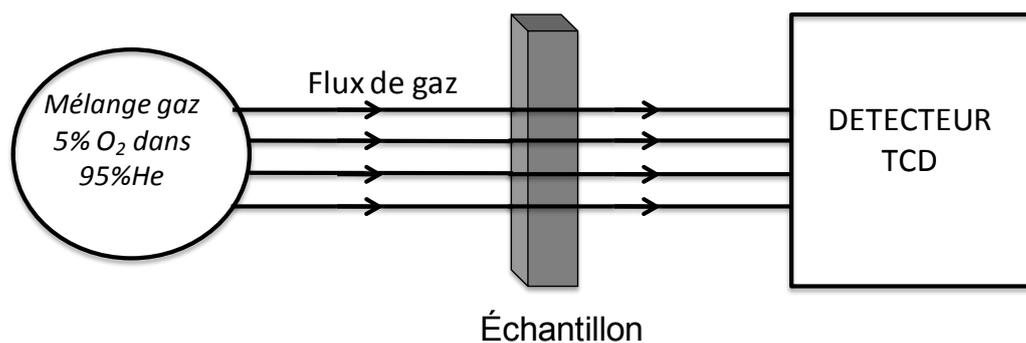
Les mesures de dilatation thermique ont été réalisées sur de pastilles 5 mm de diamètre et ~10 mm d'épaisseur. Les échantillons sont préparés à partir de poudres, sous forme de pastilles par pressage uniaxial à 10 MPa et frittage à 900°C pendant 24 h dans l'air. Le coefficient de dilatation thermique (TEC) été mesurée à l'aide d'un dilatomètre Linseis, L75 (figure I.10). Trois cycles de chauffage/refroidissement sont mesurés dans la gamme de température de 50°-900°C avec superposition des 2 derniers cycles.



**Figure I.10** – Dilatomètre Linseis, L75 standard horizontal, porte-échantillon alumine unique, 20-1600°C.

#### **I.4 Analyses par thermo-oxydation (TPO)**

Les analyses par oxydation à température programmée (TPO) ont été réalisées à l'aide d'un Autochem II 2920 Micromeritics équipé d'un détecteur de conductivité thermique (TCD). Le mélange gazeux oxydant est un mélange O<sub>2</sub>/He 5/95 (%vol). Simultanément, le mélange des gaz à la sortie a été analysé par un spectromètre de masse GEV 010 Omnistar. Les échantillons ont été soumis à des cycles successifs de montée et descente en température entre l'ambiante et 800°C à une vitesse de 10°C/min. TPO est une méthode analytique catalytique, où l'échantillon est soumis à un programme de augmentation de la température sous un mélange de gazeux, 5% O<sub>2</sub> et 95% He qui passe à travers l'échantillon. Le signal lu au niveau du détecteur montre la concentration en oxygène après avoir traversé l'échantillon et un plateau implique une constante perdre ou l'incorporation de l'oxygène. Le principe de fonctionnement de l'appareil est illustré dans la figure I.11.



**Figure I.11** – Schème de fonctionnement de *Micromeritics Autochem II 2920* équipé avec un détecteur TCD.

### I.5 Spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer peut s'appliquer à toutes sortes de matériaux solides massifs (incluant les systèmes cristallins, amorphes, quasicristallins, nanocristallins, solutions gelées, alliages métalliques, isolants, conducteurs, polymères ou encore céramiques) mais aussi à des nano composés (poudres nanostructurées, nanoparticules). Elle peut répondre à de nombreuses questions rencontrées dans de nombreux domaines de la physique, chimie et biologie, selon la nature des isotopes présents. Elle constitue une technique complémentaire à la diffraction, aux microscopies et aux mesures magnétiques.

La spectroscopie Mössbauer à température ambiante a été réalisée par Laurent Aldon de l'équipe AIME – Institut Charles Gerhardt de l'université de Montpellier II, UMR 5253 CNRS et celle à haute température par Dmitry Filimonov de l'Université de Moscow, Russie.

L'effet Mössbauer consiste en l'émission sans recul et l'absorption résonnante des rayons gamma dans les solides. La conservation de l'impulsion implique, lors de l'émission

d'un photon  $\gamma$  par un atome libre au repos, que le noyau doit reculer. L'énergie du photon émis s'avère donc inférieure à l'énergie de la transition nucléaire et ce, d'une quantité correspondant à l'énergie de recul  $E_R$ . Le photon émis n'est donc plus assez énergétique pour être réabsorbé par le noyau d'un atome identique, qui devrait lui aussi reculer avec  $E_R$ . La largeur de la transition nucléaire étant beaucoup plus petite que  $E_R$ , il ne peut y avoir d'absorption résonnante. Les photons sont absorbés par les noyaux, leurs niveaux d'énergie peuvent être sondés en changeant l'énergie du rayonnement incident et en analysant le spectre des rayons gamma après interaction avec l'échantillon. Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement, qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). Ces perturbations, appelées *interactions hyperfines*, sont de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  eV et peuvent donc être résolues par Spectrométrie Mössbauer ( $\Gamma$  de l'ordre de  $10^{-8}$  eV).

L'analyse par spectroscopie Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  a été effectuée en transmission à l'aide d'un spectromètre Mössbauer (figure I.12) avec une accélération constante (MS1104, Rostov-na-Donu, Russie) et des sources de rayons  $\gamma$   $^{57}\text{Co/Rh}$  équipé avec une installation haute température. Les vitesses ont été étalonnées avec Fe- $\alpha$  standard ou le nitroprussiate de sodium comme absorbeurs, le déplacement isomérique a été déterminé à Fe- $\alpha$ . Les traitements des spectres ont été effectués à l'aide de logiciels personnalisés.

Les différents termes affinés sont:

➤  $\text{IS} = (v_1+v_2+v_3+v_4+v_5+v_6)/6$  qui représente le barycentre du spectre. Il mesure la différence de densité électronique au niveau du noyau entre l'échantillon et la référence. Les déplacements isomériques sont exprimés par rapport au fer, notre référence étant Fe- $\alpha$ . Compte tenu de la variation négative du rayon nucléaire dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , une perte de densité électronique " $\delta$ " se traduit expérimentalement par un déplacement isomérique positif. Nous pouvons alors établir une échelle des déplacements isomériques qui va nous aider dans les différentes attributions (Fe $^{2+}$ , Fe $^{3+}$ ...). Ainsi quand on passe de l'ion Fe $^{3+}$  ( $3d^5$ ) à l'ion Fe $^{2+}$  ( $3d^6$ ) le déplacement isomérique augmente (+0.7 mm·s $^{-1}$  en moyenne). Par ailleurs, l'effet d'écran des orbitales "d" a aussi tendance à diminuer encore la densité électronique et donne ainsi des déplacements encore plus positifs, d'où la séquence Fe $^0$ , Fe $^{2+}$ , Fe $^{3+}$ .

➤  $2\varepsilon$  représente la perturbation quadrupolaire. Selon son signe positif ou négatif, elle va induire un décalage des raies (2, 3, 4 et 5) vers la gauche ou la droite par rapport aux raies 1 et 6. Cette perturbation traduit généralement une légère dissymétrie des octaèdres FeO $_6$ , ou une répartition non-sphérique des charges électriques dans le voisinage de l'atome sonde,

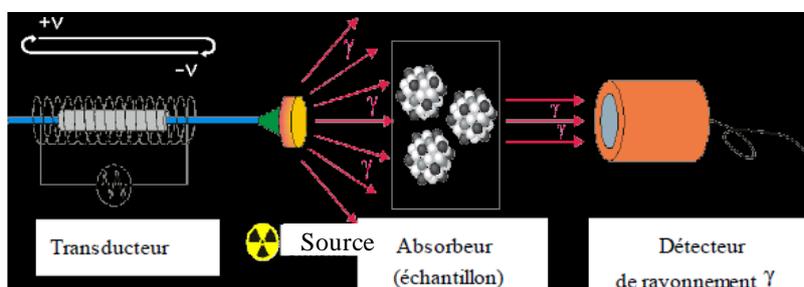
pouvant aller jusqu'au 2<sup>ème</sup> voisins. Cette perturbation mesure la composante principale du gradient de champ électrique ( $V_{zz}$ ).

➤ le champ magnétique hyperfin  $H$  en Tesla est la distance qui sépare les 2 raies les plus externes ( $v_6-v_1$ ) (voir figure I.13). Le facteur de conversion des mm/s en T est 3,1003 pour le  $^{57}\text{Fe}$ .

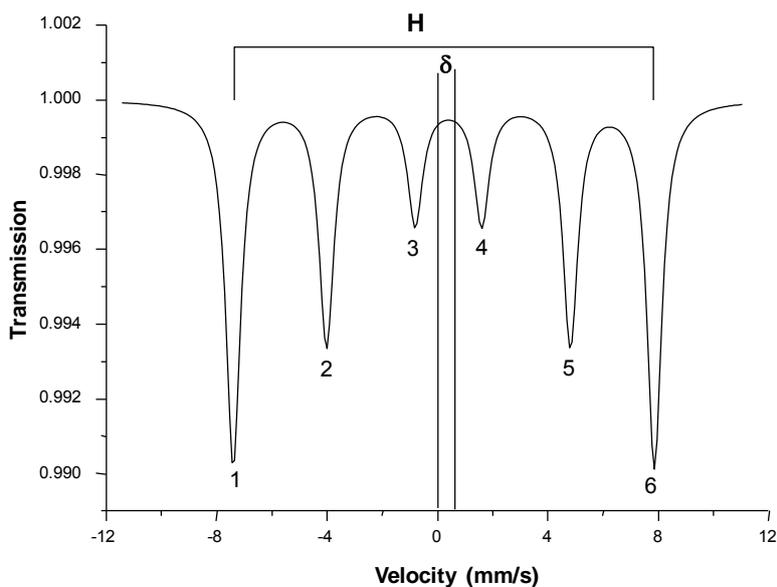
a).



b).



**Figure I.12** – (a) Spectromètre Mössbauer en transmission (b) montage pour la spectrométrie Mössbauer en géométrie de transmission



**Figure I.13** – Spectre Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  théorique présentant graphiquement les différents termes affinés: déplacement isomérique ( $\delta$ ) et champ magnétique hyperfin ( $H$ ).

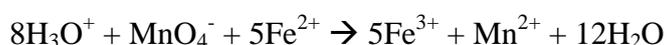
### I.6 Analyse par titrage (titrages redox)

L'analyse par titrage est une des méthodes d'analyse quantitative la plus utilisée par les chimistes, elle permet un accès rapide à des informations comme la composition d'un échantillon ou l'état d'oxydation des divers éléments présents. Dans notre cas, cette technique permet de déterminer valence moyenne du fer dans un échantillon, et donc d'estimer la teneur réelle en oxygène, en postulant que les autres espèces chimiques sont présentes avec leur degré d'oxydation usuel. La valence du fer est déterminée par titrage colorimétrique en utilisant la méthode de dosage en retour du sel de Mohr ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) par le permanganate [Komonicki 1981], [Grenier 1989].

Dans notre cas le protocole du dosage est le suivant :

- Préparation solution sel de Mohr : cette solution est préparée par dissolution d'une masse précise d'environ 4g de sel de Mohr dans une fiole de 100mL, ajustée au trait de jauge.
- Dosage de solution sel de Mohr par une solution de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  (0.01M) fraîchement préparée en milieu acide (10mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96%).

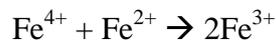
Dans un premier temps le sel du Mohr est étalonné par la solution de permanganate selon la réaction suivante :



L'équivalence (passage d'incolore à rose persistant) est obtenue lorsque la totalité des ions  $\text{Fe}^{2+}$  présents en solution ont été consommés et ne peuvent plus réduire les ions  $\text{MnO}_4^-$  en  $\text{Mn}^{2+}$ . La concentration de sel de Mohr ( $C_{\text{sel}}$ ) utilisé est :

$$C_{\text{sel}} = (C_{\text{KMnO}_4} * V) / 5 V_{\text{sel}}$$

ou  $C_{\text{KMnO}_4}$  est la concentration 0.01M pour le titrant  $\text{KMnO}_4$ ,  $V_{\text{sel}}$  est le volume (10mL) de la solution de sel du Mohr titrée et  $V$ , c'est le volume du titrant lu sur la burette. Dosage du composé analyse : une masse  $m$ (g) est dissous dans 30mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96%, 4mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  98% et 10mL sel du Mohr. En présence de  $\text{Fe(IV)}$  les ions  $\text{Fe}^{2+}$  du sel de Mohr réagissent selon la réaction :



L'excès d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  non réagis est titré avec la solution de  $\text{KMnO}_4$  (0.01M) précédente. A l'équivalence nous avons:

$$[C_{\text{KMnO}_4} * V * 10^{-3}] / 5 = n\text{Fe}^{2+}_{\text{dose}}$$

$$C_{\text{sel}} * V_{\text{sel}} * 10^{-3} = n\text{Fe}^{2+}_{\text{total}}$$

$$n\text{Fe}^{2+}_{\text{total}} - n\text{Fe}^{2+}_{\text{dose}} = n\text{Fe}^{4+}$$

$$(5 * m) / M = n\text{Fe}_{\text{total}}$$

$$n\text{Fe}_{\text{total}} - n\text{Fe}^{4+} = n\text{Fe}^{3+}$$

ou  $V$ =volume du titrant  $\text{KMnO}_4$  lu sur la burette,  $C_{\text{KMnO}_4}$ = 0.01M,  $M$ = masse molaire du composé et  $V_{\text{sel}}$ =10mL. La valence moyenne du Fer correspond donc à :

$$[(n\text{Fe}^{3+} * 3) + (n\text{Fe}^{4+} * 4)] / n\text{Fe}_{\text{total}} = \text{valence Fe}$$

4-5 dosages au minimum sont réalisés sur chaque échantillon pour améliorer la précision du dosage. En tenant compte des incertitudes de lecture et de pesées on peut annoncer une erreur absolue de  $\pm 0.05$  sur le degré d'oxydation du fer. Cependant, d'autres erreurs peuvent s'ajouter, souvent liées au type de phases présentées à la difficulté de leur dissolution ainsi qu'à la présence de phases secondaires potentielles qui sont difficilement quantifiables. Il faut aussi évoquer l'erreur humaine associée à l'expérimentateur lui même, provoquée par le choix de la couleur correspondant à l'équivalence, ou la lecture pour limites ces erreurs, les dosages seront réalisés systématiquement dans les mêmes conditions et par la même personne. Cependant, les résultats obtenus seront soumis à comparaison avec d'autres techniques d'analyse. Pour un dosage réalisé dans de bonnes conditions, l'erreur globale est en général estimée entre 5% et 10%.

## ***I.6 Calculs de valence des liaisons***

Le calcul des valences de liaisons est basé sur les travaux de Brese et O'Keeffe [Brese-1991]. Si l'on considère  $i$  un cation et  $j$  un anion, la somme des valences pour un atome

$$i \text{ est égale à : } V_i = \sum_j v_{ij}$$

Pour chaque liaison, la valence est calculée à partir de la formule suivante :

$$v_{ij} = \exp \left[ \frac{R_{ij} - d_{ij}}{b} \right]$$

ou  $d_{ij}$  correspond à la distance entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$ ,  $R_{ij}$  et  $b$  sont des constantes issues des tables. De manière générale,  $b$  vaut  $0,37\text{\AA}$ .

Cette méthode est basée sur l'approximation considérant que la longueur de la liaison est une fonction unique de sa valence. Cependant, elle nécessite d'avoir un modèle structural le plus correct possible et avec des distances interatomiques définies avec bonne précision (de l'ordre de  $0,01\text{\AA}$ ). Ce ci n'est pas toujours le cas dans des matériaux à caractère désordonné, et l'on constatera souvent une erreur significative pour beaucoup de composés non stœchiométriques.

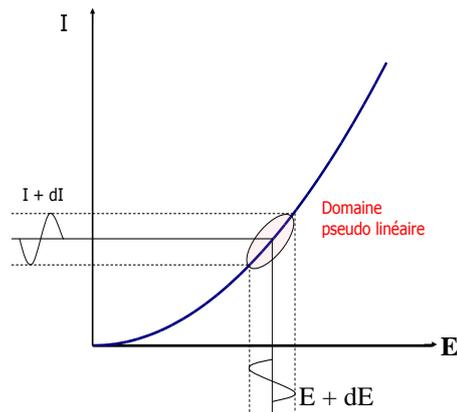
Pour notre travail, cette méthode s'est toutefois avérée intéressante, lorsque nous étions en présence de plusieurs sites du fer dans la structure. En effet, alors que les techniques d'analyse donnaient un degré d'oxydation moyen du fer dans le composé, celle-ci nous permet de déterminer la valence associée à chaque site, qui peut s'avérer différentes.

## **II Caractérisation physique**

### ***II.1 Mesures de conductivité électrique***

#### ***II.1.1 La spectroscopie d'impédance***

La conductivité électrique est une propriété sensible aux transformations qui se réalisent au sein du matériau et sa mesure permet de caractériser la plupart des transitions de phase. La conductivité globale de l'échantillon est mesurée par la méthode des impédances complexes. En mode potentiostatique, la méthode consiste à appliquer au système une tension sinusoïdale de faible amplitude  $E(\omega)$  et à mesurer le courant résultant. La tension appliquée doit être faible (typiquement entre 10 et 50 mV) afin de rester dans le domaine de linéarité du système (Figure I.14). Ainsi, la réponse à la perturbation est un courant  $I(\omega)$  sinusoïdal qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée.



**Figure I.14** – *Domaine de pseudo-linéarité*

L'impédance est représentée par le nombre complexe suivant :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z)$$

avec  $|Z|$  le module et  $\varphi$  le déphasage.

Plusieurs types de représentation peuvent être utilisés, les plus courantes étant le diagramme de Nyquist (partie imaginaire de  $Z(\omega)$  en fonction de sa partie réelle) et le diagramme de Bode ( $\log|Z|$  et  $\varphi$  en fonction de  $\omega$ ).

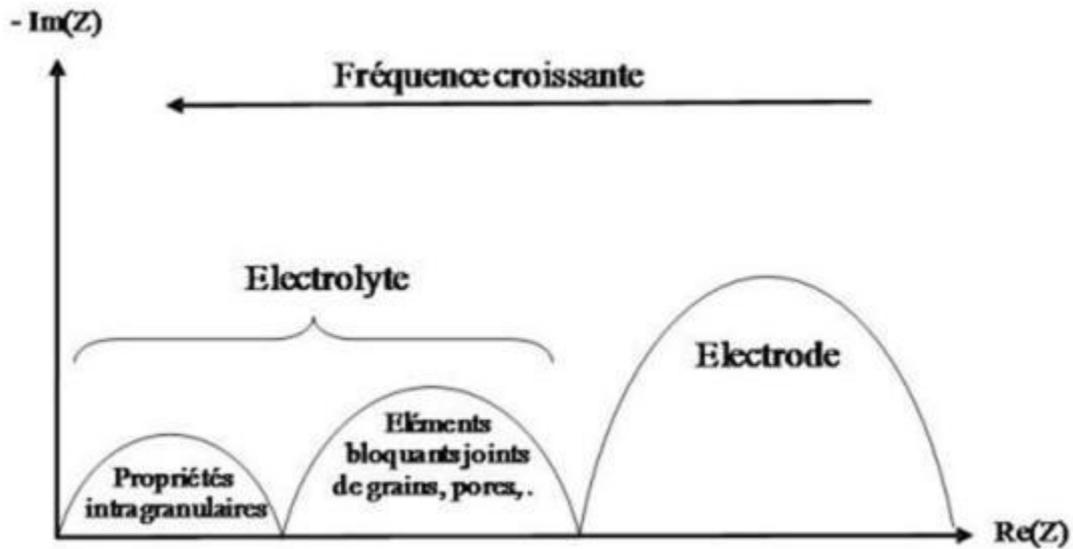
Dans le cas des électrolytes céramiques, le diagramme d'impédance peut classiquement se décomposer en deux parties selon l'intervalle de fréquence considéré (figure I.15) :

- le domaine des hautes fréquences qui correspond aux propriétés intrinsèques du matériau (grains et éléments bloquants : joints de grains, porosité, phase secondaire, ...),
- le domaine des basses fréquences qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'électrode (transfert de charge, absorption, diffusion, ...).

Une compacité de l'échantillon supérieure à 85% minimise l'influence des joints de grain et permet de réaliser un tracé fiable du cercle du matériau. L'extrapolation du cercle d'impédance du matériau vers les basses fréquences sert à obtenir la résistance du matériau, notée  $R_m$ , à partir de laquelle la conductivité  $\sigma$  est calculée à l'aide de la simple formule :

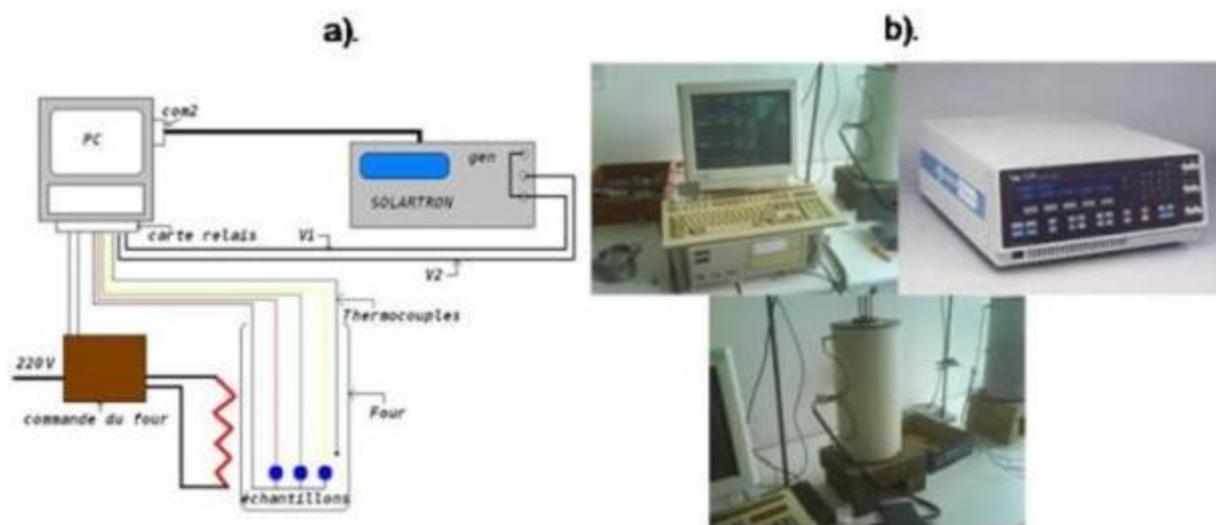
$$\sigma = \frac{1}{R_m} \times \frac{e}{S}$$

avec  $\sigma$ =conductivité ( $S.cm^{-1}$ ),  $R_m$ =résistance du matériau (W),  $e$ =épaisseur de l'échantillon (cm) et  $S$ =surface de l'échantillon ( $cm^2$ ).



*Figure I.15 – Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist*

Dans notre cas (figure I.16) les mesures sont réalisées avec un analyseur en fréquence de type SOLARTRON 1255. En règle générale, la fréquence balayée est comprise entre 1 et  $10^7$  Hz et l'amplitude comprise entre 10 et 50 mV. Pour étudier l'évolution de la conductivité d'une céramique en fonction de la température, l'échantillon est placé dans un four réglé. Lors d'une étude, on réalise plusieurs cycles de montée/descente pour vérifier la reproductibilité de mes mesures. La plage de température type est généralement  $50^{\circ}C-800^{\circ}C$  avec des paliers d'intervalles d'une dizaine de degrés Celsius. Les balayages en fréquences s'effectuent à la fin de chaque palier de température qui possède une durée moyenne d'une heure. Cette durée est nécessaire pour que l'échantillon et le four soient stables en température. De ce fait, les manipulations peuvent varier de quelques jours à plusieurs semaines pour vérifier les stabilités des échantillons. Pour optimiser les mesures, trois échantillons peuvent être étudiés simultanément dans le four.



**Figures I.16** – a. Schéma de principe du montage pour l'étude des propriétés électrochimiques par impédance complexe. b. images des composants du montage utilisé pour la mesure.

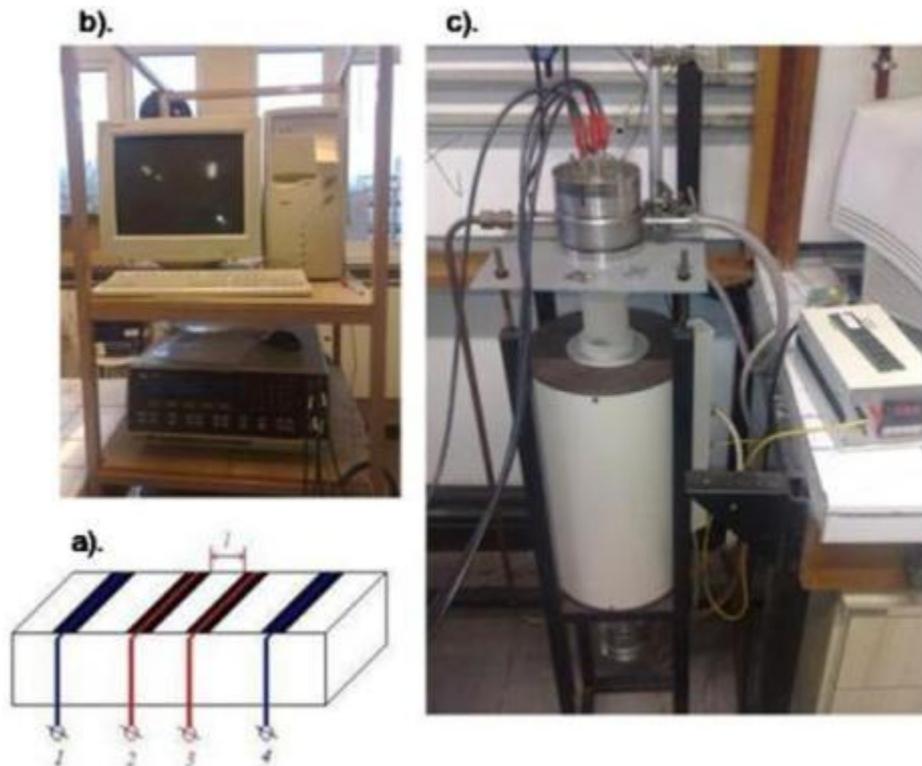
### II.1.2 Méthode à quatre points

Les propriétés de transport de nos échantillons ont été caractérisées en effectuant principalement des mesures d'évolution de la résistance avec la température ( $R = f(T)$ ). Ces mesures ont été faites en utilisant la méthode des quatre points à l'aide d'un dispositif expérimental mis au point au sein de notre laboratoire (figure I.17 b. et c.). En utilisant ce dispositif nous avons effectué des mesures de résistance des échantillons de l'ambiante jusqu'à environ  $800^{\circ}\text{C}$  sous différentes atmosphères (air, sous oxygène pur et sous différentes pressions partielle en oxygène). Les quatre points sont faits sur des barreaux de dimensions environ  $10 \times 3 \times 3 \text{mm}^3$ . Quatre contacts sont collés sur la surface supérieure du parallélépipède à l'aide d'une laque d'or et la mesure est réalisée à l'aide d'un Solartron 1280B. Un courant fixe est envoyé dans l'échantillon par les contacts extérieurs 1 et 4 (ils constituent la voie courant) et la tension est mesuré entre les deux contacts intérieurs 2 et 3 (qui constituent la voie tension), (figure I.17 a.). La résistivité  $\rho$  est ensuite calculée en utilisant la loi d'Ohm :

$$\rho = \frac{S}{l} \cdot R, \text{ avec } R = U_{2-3} / I_{1-4}$$

Une des principales sources d'incertitudes qui affectent les données obtenues est représentée par la géométrie de l'échantillon. Plus précisément il s'agit des imprécisions dans la mesure de la surface de la section de l'échantillon ( $S$ ) ainsi que de la distance entre les contacts centraux 2 et 3 ( $l$ ). Pour nos échantillons qui ont en général un comportement assez

résistifs voir très résistifs, la distance  $l$  est prise entre les bords des contacts et non pas entre les fils, comme montré dans la figure I.16 a. Pour de comparaisons les mesures sont effectuées sur des échantillons de géométrie identiques.



**Figure I.17** – a. Schéma d'un échantillon pour la mesure de la résistance avec la méthode à quatre points ; b. et c. Dispositif expérimental utilisé pour la mesure.

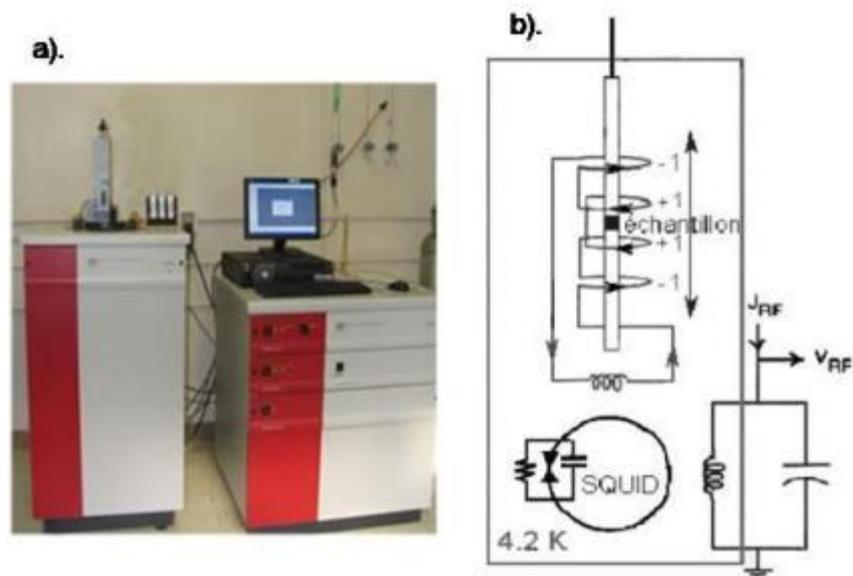
## II.2 Mesures des propriétés magnétiques

Toute substance mise en présence d'un champ magnétique ( $H$ ) présente un comportement spécifique de l'aimantation ( $M$ ). Selon sa valeur et son évolution avec le champ magnétique appliqué et la température, on peut distinguer plusieurs catégories de substance diamagnétiques, paramagnétiques, ferro, antiferro et ferrimagnétiques.

Les mesures magnétiques ont été réalisées à basse température à l'aide d'un magnétomètre à SQUID Quantum Design (figure I.18) et un VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ADE EV9 pour les mesures haute température (figure I.19). Les mesures magnétiques ont été faites à l'IEMN Lille.

Le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est un dispositif qui permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon par la détection d'une variation de flux magnétique dans une boucle de courant. Il est constitué d'un anneau supraconducteur en alliage de  $Nb_3Ge$ , fermé par une jonction Josephson et lié par des fils supraconducteurs à une

série de quatre boucles de courant qui agissent comme un gradiomètre (la bobine détectrice). Lorsqu'un échantillon porteur d'une aimantation traverse ces boucles de courant, il crée une variation du flux magnétique induisant une force électromotrice dans la bobine détectrice. Le détecteur à SQUID, qui est un convertisseur linéaire courant – tension, permet de récupérer la tension proportionnelle à cette force électromotrice et donc proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Pour assurer les conditions nécessaires au bon fonctionnement (maintenir l'état supraconducteur de l'anneau du SQUID, des boucles du gradiomètre et des fils de connexion) l'ensemble est immergé dans un cryostat contenant de l'hélium liquide.

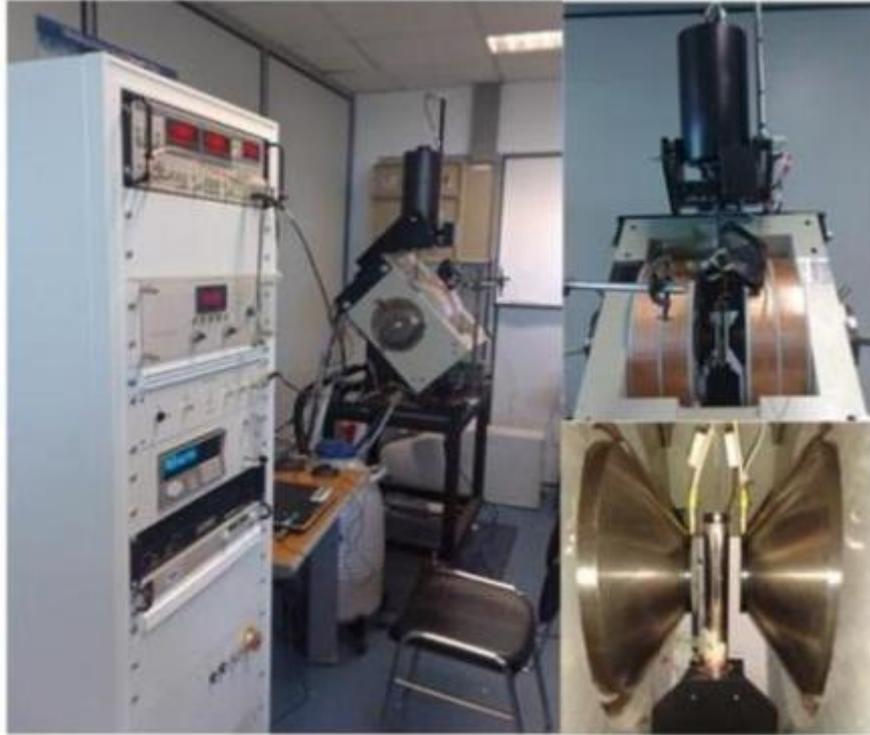


**Figure I.18** – a. Photo SQUID Quantum Design et b. Schéma du magnétomètre à SQUID.

La sensibilité et la souplesse de ce système sont exceptionnelles, car elles permettent de détecter et de mesurer des aimantations comprises entre  $10^{-8}$  et 2 emu (ElectroMagnetic Units). Cet appareil est doté d'un électroaimant (supraconducteur, immergé dans le même cryostat) capable de produire des champs magnétiques de  $-5.5\text{T}$  à  $+5.5\text{T}$ . Le système de régulation de température de la chambre de l'échantillon permet de couvrir un intervalle de température de 2 à 300 K. Pour ces mesures les échantillons sont sous forme de poudre immobilisés à l'intérieur d'une gélule. La masse des échantillons est ajustée en fonction de la valeur de l'aimantation mesurée pour ne pas saturer le détecteur (maximum 2 emu). Dans notre cas elle a été comprise entre 20 à 120 mg. La gélule contenant l'échantillon est placée dans une paille en plastique (diamagnétique) fixée au bout de la canne de mesure.

Les mesures à haut température avec VSM ont été effectuées sur des petits barreaux de composés, de dimension  $4 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ . Les échantillons ont été chauffés pendant les mesures

sous un flux de gaz dans un tube thermiquement isolé. Le fonctionnement du magnétomètre VSM repose sur la loi d'induction de Faraday. L'échantillon mis en vibration induit un signal électrique dans les bobines. [Foner 1996]



**Figure I.19** – Photo VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ADE EV9

Pour la caractérisation magnétique de nos échantillons plusieurs types de mesures ont été pratiquées. Une première série de mesures est consacrée à l'étude à champ appliqué fixe ( $M = f(T)$ ,  $H = cst.$ ) de l'évolution de l'aimantation avec la température. La plupart des mesures sont faites de 2 à 900 K, avec un champ fixé à 200 (SQUID) ou 5000 Oe (VSM).

A partir des courbes d'aimantation, nous pouvons déterminer les températures de transition entre les différents états magnétiques que peut présenter un matériau (température de Curie ( $T_C$ ), température de Néel, ( $T_N$ ) ou remonter par calcul à la susceptibilité molaire  $\chi$  à l'aide de l'expression :

$$\chi = \frac{M_{\text{exp}} \times M_{\text{mol}}}{m_{\text{ech}} \times H}$$

avec  $M_{\text{exp}}$  le moment mesuré (emu),  $M_{\text{mol}}$  la masse molaire de l'échantillon,  $m_{\text{ech}}$  la masse de l'échantillon (g) et  $H$  le champ magnétique appliqué (Oe). A partir de la courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  il est possible ensuite de déterminer la température de Curie-Weiss ( $\theta_{CW}$ ) par extrapolation vers

l'abscisse la partie linéaire du domaine paramagnétique et calculer le moment magnétique effectif ( $\mu_{eff}$ ) en magnétons de Bohr ( $\mu_B$ ) est calculé à partir de la relation suivante:

$$\mu_{eff} = \left( \frac{3kC}{N_A} \right)^{1/2} \times \frac{1}{\mu_B}$$

ou la relation simplifiée  $\mu_{eff}=2.82(C)^{1/2}$  où  $k$  est la constante de Boltzman ( $k=1.38016 \times 10^{-16}$  erg.  $K^{-1}$ ),  $C$  la constante de Curie,  $N_A$  nombre d'Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  mol $^{-1}$ ) et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr ( $9.274 \times 10^{-21}$  emu).

Une deuxième série de mesures est consacrée à l'étude de la variation de l'aimantation avec le champ appliqué. Pour cela, des mesures à température constante (ambiante et basse température) sont faites tout en variant le champ appliqué de  $-2.2T$  à  $+2.2T$  (boucles d'hystérésis,  $m = f(H)$ ,  $T = cst.$ ). A partir de ces courbes on peut obtenir l'aimantation à saturation en utilisant la relation :

$$M_s = m_{exp} \times \frac{M_{mol}}{m_{ech}} \frac{1}{N_A \mu_B}$$

ou simplifie

$$M_s = m_{exp} \times \frac{M_{mol}}{m_{ech}} \frac{1}{5585}$$

avec  $M_s$  l'aimantation en nombre de magnétons de Bohr par formule,  $m_{ech}$  la masse de l'échantillon (g), et  $M_{mol}$  la masse molaire de l'échantillon.



## Résumé

Le développement des propriétés remarquables des oxydes de métaux de transition passe généralement par un contrôle rigoureux de la valence du métal, via un jeu complexe de substitutions du sous-réseau cationique. Une alternative peut être la modification du sous-réseau anionique, via la substitution de l'oxygène par le fluor. La cristallographie différente de ces deux espèces conduit à d'importantes modifications structurales et à l'obtention de polytypes inédits. Nous avons centré notre attention sur le système Ba/Sr-Fe-O, où l'introduction du fluor conduit aux composés Ba/SrFeO<sub>3-δ</sub>F<sub>1-x</sub>, avec mise en évidence de polytypes inédits apparentés aux pérovskites 3C-, 15R- et 6H-Ba/Sr(Fe,M)O<sub>3-δ</sub>.

Dans la phase pseudo-cubique Ba<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe(O,F)<sub>-2.5</sub>, nous mettons en évidence de façon inédite l'accès à un taux élevé de lacunes d'oxygène, sans nécessiter de contrôles stricts de pressions partielles d'oxygène. L'incorporation d'une petite quantité de fluor conduit à la création de contraintes structurales locales issues de la répartition O/F/□ dans les sites anioniques.

Dans le cas des oxyfluorures 15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.35) et 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.25), dérivés des pérovskites hexagonales, la présence ou l'absence de fluor dans les couches hexagonales induit une concurrence entre des dimères d'octaèdres, de pyramides et de tétraèdres présents dans un même bloc. Il en résulte des fluctuations locales importantes du réseau cristallin pouvant induire, à relativement basse température, une mobilité des anions O<sup>2-</sup> au sein de ces blocs. Ces modifications structurales influencent l'ordre magnétique en augmentant de manière drastique les températures de Néel (T<sub>N</sub> ~ 700K).

**Mots clés:** *pérovskites, fluoration, synthèse en phase solide, oxyfluorures, oxydes des métaux de transition, sous-réseau anionique, réactions de substitution, antiferromagnétisme, mobilité ionique, cristallographie.*

## Abstract

The development of transition metal oxides with remarkable physical properties involves a strict control of the metal valency, usually resulting from complexes substitutions in the cationic subarray. An interesting alternative is the modification of the anionic subarray via F<sup>-</sup> for O<sup>2-</sup> substitution. The crystallography of these two different species induces significant structural changes and leads to new polytypes. We have focused our attention on the Ba/Sr-Fe-O system in which the partial introduction of fluorine leads to the new compounds Ba/SrFeO<sub>3-δ</sub>F<sub>1-y</sub> with evidence of polytypes related to perovskites 3C-, 15R- and 6H-Ba/Sr(Fe,M)O<sub>3-δ</sub>.

We show in an unprecedented way, the easy access to a large amount of vacancies within the pseudo-cubic phase Sr<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Fe(O,F)<sub>-2.5</sub> stable at room-temperature. The drastic effect of the incorporation of a small amount of fluorine passes through the local repartition of O/F/□, creating constraints and shifting the tolerance factor into the pseudo-cubic range, for highly deficient compounds.

In the case of Fe-based hexagonal perovskite (15R-BaFeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.35), 6H-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeF<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.15 ≤ x ≤ 0.25)) the partial incorporation of F<sup>-</sup> leads to extended disorder structures which show reversible removal/incorporation of oxygen and possible ionic conductivity, even at low temperature. From our structural characterizations, this phenomenon would be driven by a giant "breathing phenomenon" which accompanies the reorganization of the anionic (O, F) subarray versus temperature. We show that this partial introduction of fluorine leads to a drastic increase of the AFM ordering close to the highest values reported in iron oxides (T<sub>N</sub> ≈ 700 K).

**Keywords:** *perovskite, fluorination, solid-solid synthesis, oxyfluoride, transition metal oxides, anionic subarray, substitution reaction, antiferromagnetism, ionic mobility, crystallography.*