



Thèse

Présentée à

L'Université de Lille – Science et Technologies

par

Sarah NICOUD

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université Lille Science et Technologies

Filière : Molécule et Matière Condensée

Discipline : Chimie des matériaux

Composés Inorganiques innovants par manipulation et diversification du sous-réseau anionique

<i>Rapporteur</i>	M ^{me} Marie GUIGNARD	<i>Chargée de recherche CNRS</i> ICMCB • Pessac
<i>Rapporteur</i>	M ^{me} Françoise DAMAY	<i>Directrice de recherche CNRS</i> CEA-SACLAY • Gif sur Yvette
<i>Examineur</i>	M. Laurent CARIO	<i>Directeur de recherche CNRS</i> IMN • Nantes
<i>Examineur</i>	M ^{me} Marielle HUVE	<i>Professeur des Universités</i> Université de Lille • Lille
<i>Directeur de thèse</i>	M. Olivier MENTRE	<i>Directeur de recherche CNRS</i> UCCS • Lille
<i>Co-directrice de thèse</i>	M ^{me} Houria KABBOUR	<i>Chargée de recherche CNRS</i> UCCS • Lille

Soutenue publiquement le 14 Décembre 2018

Thèse réalisée au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR CNRS 8181

A mon grand-père Gilbert

A ma famille, à mes amis

Et à tous ceux qui m'ont soutenue

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse le Dr Olivier Mentré et le Dr Houria Kabbour de m'avoir donné l'opportunité de réaliser mon doctorat au sein de leur équipe. Leur aide et leurs conseils avisés ainsi que leur expertise durant ces trois années ont guidé mon travail jusqu'à son aboutissement.

Je voudrais ensuite remercier les membres de mon jury Mme Marie Guignard, Mme Françoise Damay et Mr Laurent Cario d'avoir accepté de juger mon travail et pour leurs remarques judicieuses.

Je tiens aussi à remercier les membres de l'équipe MISSP qui m'ont accueilli et ont toujours pris du temps pour me conseiller : Marie, Victor, Sylvie, Marielle, Angel, Claire, Aurélie, Rose-Noelle. Un grand merci à Marielle qui a réalisé les mesures de microscopie et qui (avec l'aide de Natacha) n'a pas hésité à remettre à niveau mes connaissances en cristallographie, à Angel qui m'a fait bénéficier de ses relations au synchrotron et m'a aidé au conditionnement (ardu) des échantillons, à Sylvie pour ses conseils en chimie et à Claire qui s'est rendue disponible pour les dernières mesures de magnétisme.

Je tiens également à remercier le personnel technique sans qui cette thèse n'aurait pas pu aboutir. Ma gratitude revient notamment à Laurence et Florent pour la DRX sur poudre, Fred et Pascal pour la diffraction sur monocristal, Nora pour l'ATG et le MEB, Maxence et Jean-Luc pour la mise à disposition du matériel et des réactifs, Jérémy, Marc, Daniel, Olivier, Romain et Edouard pour le support informatique et technique (nombre de mes phases n'auraient pas vu le jour sans la patience d'Edouard) et enfin Virginie pour sa patience sur la partie administrative.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude envers les deux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer : Katya et Pierrick. Leur professionnalisme a été d'une grande aide dans la réalisation de ce travail et je n'ai aucun doute quant à leurs réussites futures.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement les autres thésards et post-doc que j'ai eu la chance de côtoyer durant ces trois années et sans qui cette thèse ne se serait pas aussi bien passée : Raynald, Maxime, Martin, Maeva, Bastien, Florian J, Florian V, Diana, Anastasia, Margot, Marine, Phi, Artem, Clément, Nicolas, Hervé, Elodie, Tanguy, Pauline, Anne-Lise... Leur bonne humeur, leur humour, leur conseil, leur soutien et leur écoute, sont pour beaucoup dans la réussite de ce travail. Je garderai précieusement en mémoire tous les bons moments passés ensemble.

Pour terminer, je voudrais remercier ma famille : mes parents Catherine et Michel, mon frère Benjamin, mes grands-parents Simone, Christiane, Gilbert et René ainsi que mes oncles, tantes et cousins/cousines Jean-Luc, Marie-Ange, Lucie, Baptiste, Kevin, Roxane, Claudia, François, Fabiola, Luciana, Paola et Elena. Je voudrais aussi remercier mes amis Matthieu, Helline, Héloïse, Marie, Quentin, Marianne et Perrine. Vous tous avez été là pour me soutenir et me rassurer et ce même si beaucoup d'entre vous n'ont jamais bien compris la nature de mon travail.

SOMMAIRE

Introduction générale	13
Partie A : Manipulation du sous-réseau anionique et cristalochimie de composés hexagonaux AB₂O₄ et A₂B₃O₇	17
Chapitre I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe₂O₄ et R₂Fe₃O₇ (R = Yb, Lu)	19
1 Les oxydes multiferroïques de type I de la famille des RMnO ₃ et RFe ₂ O ₄ (R = terre rare).....	21
1.1 Les oxydes hexagonaux de type RMnO ₃ (R = Y, Sc, In, Ho-Lu)	22
1.1.1 Propriétés optiques des oxydes RMO ₃ (R = Y, Sc, In, Ho-Lu, M : métaux de transitions).....	22
1.1.2 La réduction topotactique des composés hexagonaux RMnO ₃ (R = Y, Sc, In, Ho-Lu).....	22
1.2 Les composés hexagonaux de type RFe ₂ O ₄	24
1.2.1 Rappel sur les composés stœchiométriques RFe ₂ O ₄	24
1.2.2 Les composés surstœchiométriques après oxydations RFe ₂ O _{4+x} et le cas spécifique de LuFe ₂ O _{4.5}	28
2 Généralité sur les oxydes multicouches de type R ₂ Fe ₃ O ₇ (R = terre rare).....	30
Chapitre II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM₂O_{4+x} (R = Yb et In ; M = métaux de transitions ; 0 ≤ x ≤ 0.5)	37
1 Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes tout fer RFe ₂ O _{4+x} (R = Yb et In ; 0 ≤ x ≤ 0.5).....	37
1.1 Synthèse des composés RFe ₂ O _{4+x} (R = Yb et In ; 0 ≤ x ≤ 0.5).....	37
1.2 Etude complète des composés RFe ₂ O _{4+x} (x = 0)	40
1.2.1 Stœchiométrie en oxygène et décentrage cationique.....	40
1.2.2 Caractéristiques structurales et modulations à l'échelle microscopique	42
1.2.2.1 Caractérisation microscopique d'YbFe ₂ O ₄	42
1.2.2.2 Caractérisation microscopique d'InFe ₂ O ₄	44
1.2.3 Distribution des charges Fe ²⁺ /Fe ³⁺ dans YbFe ₂ O _{4.0}	44
1.3 Oxydation et passage de RFe ₂ O ₄ à RFe ₂ O _{4+x} (x = 0.5).....	45
1.3.1 Etat de l'art	45
1.3.2 Faible activation thermique et réversibilité	46
1.3.2.1 Oxydation d'YbFe ₂ O ₄	46
1.3.2.2 Oxydation d'InFe ₂ O ₄	48
1.3.3 Discussion sur la capacité de stockage de l'oxygène	49

SOMMAIRE

1.4	Résolution de la structure cristalline réelle d'YbFe ₂ O _{4.5}	49
1.4.1	Structure cristalline moyenne	49
1.4.2	Identification des phénomènes de modulation par microscopie électronique	55
1.4.3	Modélisation de la structure réelle YbFe ₂ O _{4.5} / l'approche modulée	56
1.5	Résolution de la structure cristalline réelle InFe ₂ O _{4.5}	65
1.5.1	Structure cristallographique moyenne	65
1.5.2	Modélisation de la structure réelle InFe ₂ O _{4.5} par l'approche cristallographique du superespace.....	68
1.5.3	Identification des phénomènes de défauts d'empilement et de modulation	72
1.6	Discussion sur les réarrangements structuraux.....	74
1.7	Propriétés électriques et magnétiques des phases oxydées.....	75
1.7.1	Evidence d'un état magnétique gelé chez YbFe ₂ O _{4.5}	75
1.7.2	Propriétés magnétiques d'InFe ₂ O _{4.5}	78
1.7.3	Transport localisé	79
2	Le cas particulier de l'oxydation d'InGaFeO _{4+x} (0<x<0.3).....	80
2.1	Synthèse du composé InGaFeO _{4+x} (0<x<0.3)	81
2.1.1	Oxydation d'InGaFeO ₄	81
2.1.1.1	Suivi de l'oxydation par ATG	81
2.1.1.2	Synthèse de l'échantillon oxydé.....	82
2.2	Résolutions des structures InGaFeO ₄ et InGaFeO _{4+x} (0<x<0.3)	83
2.2.1	Résolution de la structure stœchiométrique InGaFeO ₄	83
2.2.2	Résolution de la structure moyenne d'InGaFeO _{4.3}	85
2.3	Propriétés Magnétiques d'InGaFeO ₄	87
3	Conclusion.....	88
Chapitre III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches R₂M₃O_{7+x} (R = In, Yb ; M : Métaux de transition ; 0<x<0.5).....		93
1	Compréhension du phénomène d'oxydation dans l'oxyde simple et double couches tout fer Yb ₂ Fe ₃ O _{7+x} (-0.5<x<0.5)	93
1.1	Synthèse du composé Yb ₂ Fe ₃ O _{7+x} (x ≤ 0.5)	94
1.1.1	Préparation du précurseur.....	94
1.1.2	Oxydation <i>in situ</i> du précurseur	95
1.2	Etude structurale du composé Yb ₂ Fe ₃ O ₇	96
1.2.1	Etude en microscopie en transmission.....	96
1.2.2	Etude de Yb ₂ Fe ₃ O ₇ par DRX.....	97

SOMMAIRE

1.2.3	Spectroscopie Mössbauer et distribution des charges	100
1.3	Oxydation et réduction d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	102
1.4	Résolution structurale des surstœchiométriques et sous-stœchiométriques $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7\pm x}$	103
1.4.1	La phase réduite $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7-d}$	103
1.4.1.1	La synthèse de la phase réduite	103
1.4.1.2	Résolution structurale de la phase réduite	105
1.4.2	La structure surstœchiométrique $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$	109
1.4.2.1	Mise en place du modèle initial	109
1.4.2.2	Affinement structural	110
1.4.2.3	Stœchiométrie de la phase « non restackée » $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+\delta}$	115
1.4.2.4	Bilan structural	115
1.5	Propriétés électroniques et magnétiques	119
1.6	Conclusion	122
2	Compréhension de la structure d' $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{3-x}\text{O}_7$ et étude de son oxydation	123
2.1	Synthèse d' $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$	124
2.2	Etude du composé stœchiométrique $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$	125
2.2.1	Quelques interrogations sur la formulation initiale	125
2.2.2	Mise en évidence de Mn^{3+} dans la phase	125
2.2.2.1	Spectroscopie EELS	125
2.2.2.2	Propriétés magnétiques	126
2.2.3	Etude en microscopie électronique à transmission	128
2.2.4	Affinement structural par diffraction des neutrons	129
2.3	Etude de l'oxydation vers les composés $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_{7+\delta}$	134
2.4	Comportement magnétique d' $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_{7+\delta}$ ($\delta \sim 0.12$)	135
2.5	Conclusion	138
Partie B : Vers de nouveaux composés (oxy)chalcogénures de basse dimension		141
Chapitre I : Une nouvelle approche pour la synthèse de nouveaux composés à anions mixtes		143
1	Les oxychalcogénures : une famille spécifique de composés à anions mixtes	144
2	Oxychalcogénures quasi 1D	145
Chapitre II : Tétraèdres à anions mixtes comme séparateur dans des structures 1D inédites d'oxychalcogénures		151

SOMMAIRE

1	Structure et liaisons chimiques de l'oxysulfure $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$: Coordination hétéroleptique et cavités remplies de soufre	151
1.1	Synthèse de la phase $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$	151
1.2	Structure cristalline de $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$	154
1.2.1	Détermination de la structure cristalline.....	154
1.2.2	Comparaison avec d'autres structures semblables	160
1.3	Liaisons chimiques et calculs théoriques.....	161
1.3.1	Modèle utilisé pour la simulation	161
1.3.2	Densité d'état et COHP	166
1.3.3	Paramètres dirigeant la structure	169
2	Un composé basse dimension aux chaînes de dimère de Fer : $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$	170
2.1	Synthèse du composé $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$	170
2.2	Description de la structure cristalline	171
2.3	Comparaison avec des chaînes de dimère d'autres composés.....	178
3	Conclusion.....	179
Chapitre 3 : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : terre rare, M : Métaux de transitions, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes).....		183
1	Les composés quasi-1D $Ba_3VCrO_3S_4$ et $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$	184
1.1	Synthèse de la phase $Ba_3VCrO_3S_4$	184
1.2	Résolution cristallographique.....	185
1.3	$Ba_3VCrO_3S_4$ versus $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$	190
1.3.1	Synthèse de la phase $Ba_3(V,Cr)S_3(VO_3S)$	190
1.3.2	Résolution cristallographique sur monocristal	191
1.3.3	Détermination du taux de vanadium et de chrome par EDS	193
1.4	Structure électronique et magnétisme.....	193
1.4.1	Transport électrique.....	193
1.4.2	Magnétisme	195
1.4.3	Bilan des propriétés	200
1.5	Conclusion.....	200
2	Tentatives de ségrégations par colonnes dans les composés $(La,A)_3(Cu,Fe)_{1-x}SiS_7$ (A = Ba, Sr).....	201
2.1	Stratégie générale	201
2.2	Synthèse de la phase.....	203
2.3	Résolution cristallographique.....	204

SOMMAIRE

2.4	Réalisation de deux nouveaux composés parents.....	208
2.5	Conclusion.....	211
Chapitre IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre		213
1	La famille des sulfures de cobalt.....	213
1.1	Les composés de la famille Co _x S _y	213
1.2	L'équivalent au fer : La pyrrhotite Fe ₇ S ₈	216
2	La synthèse de la phase Co ₇ S ₈	217
3	Résolution structurale du composé Co ₇ S ₈	218
4	Comportement en température.....	224
5	Propriétés électriques et magnétiques.....	227
5.1	Comportement électrique.....	227
5.1.1	Etat des Spins et leurs distributions dans Co ₇ S ₈	227
5.1.2	Comportement Métallique non-liquide de Fermi.....	229
5.2	Magnétisme.....	231
6	Conclusion.....	234
Conclusion générale.....		239
Annexes.....		241

Introduction générale

L'équipe MISSP au sein du laboratoire Chimie du Solide de l'UCCS a pour volonté de développer des composés inorganiques inédits pour des applications essentiellement orientées vers les problématiques énergétiques. Plus précisément, elle a pour objectif de développer de nouveaux matériaux à propriétés magnétiques, électroniques ou encore optiques pour des applications diverses, telles que la spintronique, les matériaux luminescents, la catalyse d'oxydation ou encore la photocatalyse pour la production d'hydrogène. Si, à l'origine, une grande partie de la recherche concernait l'élaboration de nouveaux composés oxydes inorganiques aux structures originales et aux propriétés ciblées, elle s'est depuis ouverte à d'autres types de matériaux, comme les oxysulfures, les oxypnictures et les composés à anions mixtes entre autres. A ce titre, mon travail de thèse se situe à l'interface entre ces deux domaines. Il traite, en effet, à la fois de composés oxydes aux structures multicouches particulières de types RMO_3 , RM_2O_4 et $\text{R}_2\text{M}_3\text{O}_7$ (R = terre rare, M = métaux de transition), mais aussi de matériaux à anions mixtes comme les chalcogénures de types structural $\text{A}_3\text{MM}'\text{Q}_7$ (A = terre rare trivalent, M et M' = métaux de transition, Q = chalcogènes). L'objectif de ce travail étant de prospecter de nouvelles structures originales afin de définir de nouvelles voies de recherches pour le futur.

Pour ce faire, l'équipe MISSP articule sa stratégie autour de la démarche : création/compréhension/optimisation de nouvelles phases. Pour cela, elle dispose de nombreux outils que ce soit en diffraction (RX, neutrons, électrons) sur poudre ou monocristaux, en analyse microscopique (MEB, MET, TITAN) ou en mesure des propriétés électriques et magnétiques.

Il existe plusieurs approches pour la recherche de nouvelles phases : les approches rationnelles, les approches par calcul ou encore les approches par synthèses exploratoires. Pour ma part, mon travail de thèse s'est principalement axé sur l'approche prédictive visant à cibler une propriété spécifique par modification de structure préexistante. Pour ce faire, je me suis par exemple inspirée des méthodes de synthèse topotactiques.

La recherche au hasard de nouvelles structures à partir des méthodes de synthèses préexistantes a statistiquement moins de chance de succès à notre époque. C'est pourquoi, afin de pallier à cette difficulté de nouvelles voies de synthèse ont été mise en place. Parmi elles, la synthèse topotactique est une approche prometteuse. En effet, elle permet de synthétiser des phases métastables à basse température là où les voies de production habituelles privilégient les phases stables.¹

Le terme topotactique a vu le jour il y a environ 100 ans auprès de V.Kohlschitter.² Il se sert alors de ce terme pour décrire des réactions donnant des produits dont la forme et la structure sont fortement similaires aux composés originaux. Depuis, la définition du terme a évolué depuis celle du Gold Book IUPAC³: « transition dans laquelle le réseau cristallin de la phase produite montre une ou plusieurs équivalences cristallographiques en relation d'épitaixie par rapport au réseau cristallin du composé précurseur », jusqu'à celle de Gunter et Oswald (1975)⁴: « une réaction chimique d'un solide est appelée topotactique si le produit est formé d'une ou plusieurs orientations cristallographiques équivalentes par

INTRODUCTION GENERALE

rapport au cristal précurseur, s'il y a eu un échange de composés entre proches voisins et si la réaction peut avoir lieu au sein du volume occupée par le cristal parent ».

En résumé, la synthèse topotactique permet de réaliser des phases métastables (aussi appelées polymorphes) dont la structure est proche de celle des composés initiaux. Couplé à une approche prédictive, l'intérêt de cette méthode devient évident car elle permet d'orienter la production de nouveaux matériaux dans des structures prédéfinies.⁵ Par conséquent, la nécessité de la compréhension des mécanismes structure-propriétés devient évidente dans l'objectif d'orienter au mieux la découverte de matériaux utiles.

Le travail de cette thèse est une continuation du travail de l'équipe MISSPS sur la synthèse de nouveaux composés topotactique. En effet, il y a quelques années, l'utilisation de composés hydrurés a permis la découverte de nombreuses phases réduites métastable. On peut notamment citer l'étude sur le composé SrFeO_3 ⁶ et ces deux phases métastables SrFeO_2 et $\text{SrFeO}_{2.5}$ obtenue par synthèse solide-solide entre le précurseur SrFeO_3 et CaH_2 . En se basant sur ces publications,^{6,7} l'équipe MISPS a mis à jour de nombreux composés en se basant notamment sur la méthode de réduction par composé hydruré^{8,9} ou la fluoration.

Au cours de cette thèse, le travail s'est plutôt porté sur la synthèse topotactique par oxydation ou par substitution de métaux de transition. Plus précisément, nous nous sommes concentrés sur deux types de synthèse : l'oxydation de composés oxydes multicouches et la substitution de cations métalliques dans des chaînes 1D d'oxychalcogénures. En raison des deux types de composés différents abordés, les résultats seront présentés en deux parties.

La **première partie** du manuscrit présentera les résultats de l'étude sur les composés oxydes multicouches de type RMO_3 , RM_2O_4 et $\text{R}_2\text{M}_3\text{O}_7$ (R = terre rare, M = métaux de transition). Plus précisément, avant de discuter des résultats de nos recherches, le **premier chapitre** commencera par passer brièvement en revue les connaissances actuelles sur ces composés. Il décrira notamment succinctement les structures des trois oxydes et leurs relations, mais aussi les découvertes sur la réduction et l'oxydation de ces phases ainsi que leurs propriétés physiques.

Le **second chapitre** se concentrera sur les résultats de l'oxydation de trois composés oxydes multicouches de type RM_2O_4 : YbFe_2O_4 , InFe_2O_4 et InGaFeO_4 . Il mettra en avant le bouleversement de l'organisation structurale après oxydation des composés à l'ytterbium et à l'indium, ainsi que les faibles changements d' InGaFeO_4 . Il apportera notamment des informations sur la localisation des oxygènes interstitiels dans ces phases. Il fera enfin le point sur les propriétés électriques et magnétiques de ces composés.

Le **troisième chapitre**, quant à lui, se concentrera sur la famille des oxydes $\text{R}_2\text{M}_3\text{O}_7$ et notamment $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$. Il mettra en avant les modifications structurales induites par l'oxydation et leur relation avec ceux des oxydes RM_2O_4 vus dans le chapitre précédent. Dans le cas d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, il mettra en lumière la présence d'un deuxième régime de réduction et la difficulté de certifier la stœchiométrie exacte de la phase non oxydée. Enfin, une nouvelle fois, il fera le point sur le comportement électrique et magnétique de ces composés.

La **deuxième partie** du manuscrit, quant à elle, sera dédiée aux découvertes sur la substitution de cations métalliques dans des chaînes 1D d'oxychalcogénures. Avant de présenter les résultats, le **premier**

INTRODUCTION GENERALE

chapitre fera le point sur les connaissances sur les composés chalcogénures avant de cibler plus précisément les composés oxysulfures et le rôle séparateur et optique des entités $V(O,S)_4$ dans les structures. Il décrira notamment succinctement le composé $Ba_3V_2O_3S_4$, composé à l'origine des nouvelles phases décrites par la suite.

Le **deuxième chapitre** commencera par présenter deux nouvelles structures très éloignées de $Ba_3V_2O_3S_4$: $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ et $Ba_{10.67}V_3O_6Fe_{8.67}S_{17.33}$. Ces deux composés disposent d'entités $V(O,S)_4$ et de baryums Ba^{2+} qui jouent le rôle de séparateur afin de leur permettre de conserver des structures de basse dimension (zéro dimension et chaîne à une dimension). De plus, ce chapitre mettra en avant la complexité de la structure $Ba_{10.67}V_3O_6Fe_{8.67}S_{17.33}$ et de la synthèse de ces deux composés. Il sera le prétexte pour faire une étude comparative avec d'autres composés présentant des entités similaires.

Le **troisième chapitre**, quant à lui, introduira trois structures $Ba_3VCrO_3S_4$, $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ et $La_3Cu_{0.5}Fe_{0.5}SiS_7$, fruits d'une substitution cationique réussie sur $Ba_3V_2O_3S_4$ et La_3CuSiS_7 . Il décrira notamment les structures de ces composés et leur similarité avec les phases d'origine. Il expliquera aussi les raisons qui nous ont amené à découvrir le composé $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ (travaux de recherches publiés par une autre équipe en cours de thèse). Il fera enfin le point sur les propriétés magnétique et électriques découvertes au sujet de ces phases.

Pour finir, le **quatrième chapitre** conclura ce manuscrit avec un composé inédit, le Co_7S_8 , découvert par hasard au cours de nos recherches. Ce chapitre décrira succinctement la famille des Co_xS_y dont Co_7S_8 fait partie, ainsi que sont isotype Fe_7S_8 . Il présentera ensuite la structure cristallographique du composé et sa relation avec CoS et Fe_7S_8 . Il exposera aussi les résultats de l'étude en température et notamment le passage de la phase $\alpha-Co_7S_8$ (basse température) à la phase $\beta-Co_7S_8$ (haute température). Il fera le bilan sur le comportement électrique et magnétique de ce composé.

L'ensemble de ces travaux a donné lieu à plusieurs publications déjà édité ou en cours de soumission :

- Nicoud, S.; Huvé, M.; Hernandez, O.; Pautrat, A. ; Duttine, M. ; Wattiaux, A. ; Colin, C. ; Kabbour, H. ; Mentré, O. « Comprehensive study of Oxygen Storage in $YbFe_2O_{4+x}$ ($x \leq 0.5$): unprecedented coexistence of FeO_n polyedra in one single phase. » *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139 (47), 17031–17043. **Publiée**
- Nicoud, S.; Mentré, O.; Kabbour, H. « The $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ Oxysulfide: 1D-Structure and Mixed Anion Chemical Bonding» *Inorg. Chem.* **Acceptée (2018)**

Références :

- (1) Hayward, M. A.; Green, M. A.; Rosseinsky, M. J.; Sloan, J. Sodium Hydride as a Powerful Reducing Agent for Topotactic Oxide Deintercalation: Synthesis and Characterization of the Nickel(I) Oxide $LaNiO_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (38), 8843–8854.
- (2) Kohlschütter, V.; Haenni, P. Zur Kenntnis Des Graphitischen Kohlenstoffs Und Der Graphitsäure. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1919**, 105 (1), 121–144.
- (3) Chemistry, I. U. of P. and A. *Compendium of Chemical Terminology-Gold Book*; 2014.
- (4) Oswald, H. R.; Günter, J. R.; Dubler, E. Topotactic Decomposition and Crystal Structure of White Molybdenum Trioxide-Monohydrate: Prediction of Structure by Topotaxy. *J. Solid State Chem.* **1975**, 13 (4), 330–338.

INTRODUCTION GENERALE

- (5) Glasser, L. S. D.; Glasser, F. P.; Taylor, H. F. Topotactic Reactions in Inorganic Oxy-Compounds. *Quarterly Rev.* **1962**, *16* (4), 343–360.
- (6) Tsujimoto, Y.; Tassel, C.; Hayashi, N.; Watanabe, T.; Kageyama, H.; Yoshimura, K.; Takano, M.; Ceretti, M.; Ritter, C.; Paulus, W. Infinite-Layer Iron Oxide with a Square-Planar Coordination. *Nature* **2007**, *450* (7172), 1062–1065.
- (7) Tassel, C.; Watanabe, T.; Tsujimoto, Y.; Hayashi, N.; Kitada, A.; Sumida, Y.; Yamamoto, T.; Kageyama, H.; Takano, M.; Yoshimura, K. Stability of the Infinite Layer Structure with Iron Square Planar Coordination. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (12), 3764–3765.
- (8) Kabbour, H.; Gauthier, G. H.; Tessier, F.; Huvé, M.; Pussacq, T.; Roussel, P.; Hayward, M. A.; Moreno B., Z. L.; Marinova, M.; Colmont, M.; et al. Topochemical Reduction of YMnO₃ into a Composite Structure. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 8547–8553.
- (9) Pussacq, T.; Kabbour, H.; Colis, S.; Vezin, H.; Saitzek, S.; Gardoll, O.; Tassel, C.; Kageyama, H.; Laberty Robert, C.; Mentré, O. Reduction of Ln₂Ti₂O₇ Layered Perovskites: A Survey of the Anionic Lattice, Electronic Features, and Potentials. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (3), 1047–1057.

Partie A :

**Manipulation du sous-réseau
anionique et cristallographie
de composés hexagonaux
 AB_2O_4 et $A_2B_3O_7$**

Chapitre I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ (R = Yb, Lu)

La recherche de nouveaux matériaux fonctionnels est plus que jamais d'actualité dans le contexte énergétique actuel. Dans ce cadre, la recherche fondamentale de composés innovants est indispensable pour permettre d'anticiper les transitions énergétiques futures. A ce titre, l'équipe MISSP du laboratoire UCCS a développé une bonne expertise dans la conception raisonnée et la cristallographie de nouvelles phases inorganiques aux propriétés remarquables. De nombreux composés inorganiques ont ainsi été synthétisés et étudiés pour des applications en tant qu'électrodes pour piles à combustible, électrolytes ou encore en catalyse hétérogène, des domaines clés liés à l'énergie renouvelable.

Pour ce faire, notre groupe tâche de développer une boîte à outils de réactions chimiques, caractérisations et outils de calculs/simulation pour la conception de tels matériaux aux propriétés ciblées. La méthodologie utilisée implique une approche modulaire des structures des composés inorganiques (oxydes ou phases proches). Plus précisément, elle consiste en une description en blocs « autonomes » des structures chacun amenant ses propres spécificités. Ceci rend possible la modification ciblée de certaines sous unités structurales ainsi que leur assemblage dans des intercroissances originales. Dans le cadre de ma thèse, nous avons envisagé des composés avec des métaux de transition, dans le but de moduler les états de valence des sous-réseaux cationiques.

Les méthodes de synthèse basées sur des réactions solide-solide sont couramment utilisées pour la synthèse de composés inorganiques (oxydes, ...). Elles reposent généralement sur l'inter-diffusion par activation thermique des ions mis en jeu. La haute température permet ainsi de stabiliser des composés dits stables et dont l'existence repose sur un équilibre thermodynamique. Son utilisation permet de franchir les fortes barrières de diffusion, condition nécessaire à la création d'édifices cristallins homogènes. Cependant, la simple analyse par DRX de composés en fonction de la température montre régulièrement la présence d'un certain nombre de transitions qui correspondent à l'existence de phases métastables. Ces dernières peuvent être stabilisées grâce à des trempes rapides et des dopages, entre autres. On parle ici d'équilibre « cinétique », à savoir, la stabilisation d'une phase au cours de sa transformation structurale. Cette dualité entre phases stables et métastables est remarquablement bien énoncée dans l'article de M. Hayward : « Topochemical reactions of layered transition metal oxide ». ¹ De nos jours, il est clair que de nombreux composés métastables restent à découvrir. Par exemple, il est fort possible que nombre d'entre eux se cachent sous des formes « basses températures » déstabilisées selon les conditions de synthèse. C'est

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

pourquoi, la recherche de nouvelles voies de synthèse est désormais un enjeu important pour la production de matériaux originaux.

Dans ce sens, les voies de synthèse dites topotactiques ont gagné en popularité ces dernières années. Elles reposent sur l'existence d'une similitude entre les structures de deux composés qui va faciliter le passage de l'une à l'autre sans bouleversement notable. En effet, le déplacement nécessaire aux atomes pour passer d'une structure à l'autre étant faible, il ne nécessite pas l'apport d'une énergie considérable et la synthèse de ces phases est possible à l'état solide dans un domaine de température modéré. On parle ainsi d'une méthode de synthèse en « conditions modérées » nécessitant moins d'énergie et permettant d'accéder aux polytypes métastables. Dans certains cas la synthèse de ces derniers serait trop complexe voire impossible par voie solide-solide haute température classique.^{2,3} L'avantage des réactions concernées vient du fait que l'utilisation de température plus faible facilite le contrôle cinétique de la réaction et améliore la sélectivité de la synthèse, simplifiant l'accès à de nouveaux composés aux propriétés ciblées.^{3,4} L'existence de relations simples entre la structure originale et la structure métastable qui en dérive justifie l'appellation de transformation topotactique.

Il existe une boîte à outil de réaction de type topotactique dont certaines sont schématisées dans la Figure A. I. 1 dans le cas de composés en couches. Elles peuvent consister en de simples insertions ou échanges ioniques, mais aussi en des réactions plus complexes comme les réactions de métathèse ou de greffage.⁵⁻⁷

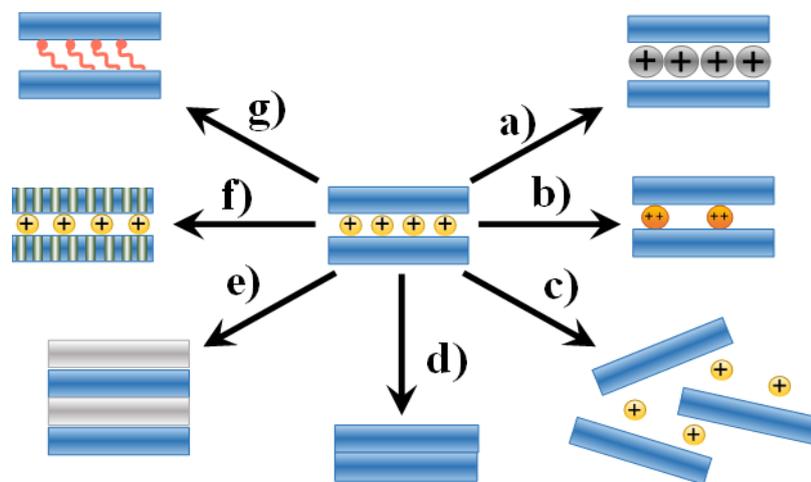


Figure A. I. 1 : Différents exemples de réactions topotactiques : a) Substitution cationique, b) substitution cationique avec création de sites lacunaires, c) exfoliation d) condensation e) réactions de métathèse, f) extrusion ionique réduction et condensation, g) greffage.

De façon générale, elles jouent sur la mobilité plus forte d'un ion particulier par rapport au reste du réseau. La substitution et l'insertion de cet ion est alors possible en raison de la différence de mobilité sans pour autant altérer le reste du réseau.

Le travail détaillé dans la première partie de ma thèse fait suite à certains travaux récents (thèse de Tanguy Pussacq⁸) dans l'équipe MISSP sur la transformation topotactique par réduction sous ammoniacque de composé hexagonaux de la famille $RMnO_3$ ($R = Y, Ho, Er, Tm$ et Yb).⁹ Dans ces travaux des composés lamellaires RMO_3 hexagonaux sont « restackés » pendant leurs réductions topotactiques. Dans notre cas, nous nous concentrerons sur la possibilité de modifier les structures

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

d'oxydes dérivées RM_2O_4 et $R_2M_3O_7$ ($R = Yb$ et In , $M =$ métaux de transition). Les structures de ces phases seront détaillées au fur et à mesure de ce manuscrit, mais la Figure A. I. 2 donne un aperçu assez clair des relations structurales inhérentes entre elles et de la manipulation de blocs impliqués.

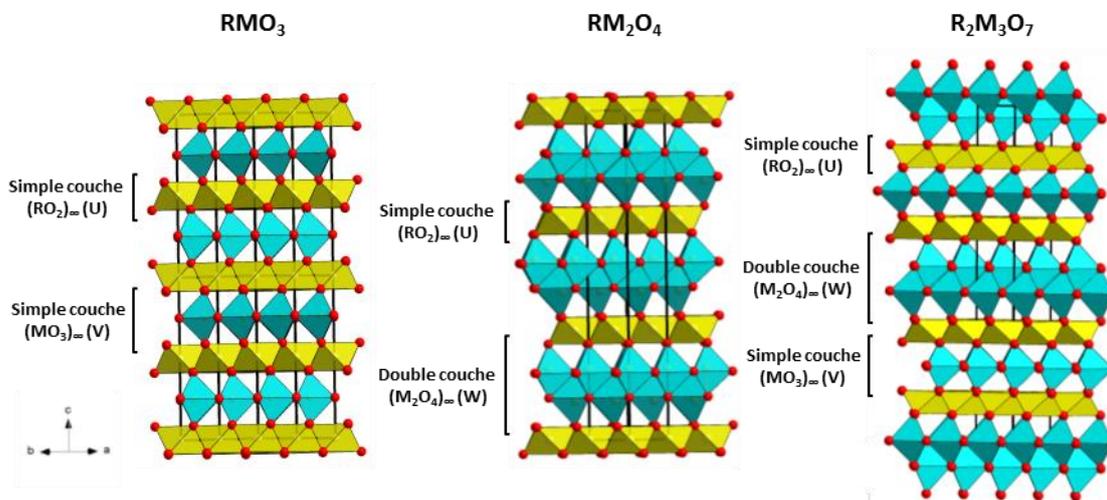


Figure A. I. 2 : Représentation de la structure cristallographique des trois types d'oxydes multicouches étudiés au cours de ces travaux de thèse : $RM^{3+}O_3$ (ex : $YMnO_3$), $RM^{2.5+}_2O_4$ (ex : $YbFe_2O_4$), $R_2M^{2.66+}_3O_7$ (ex : $Yb_2Fe_3O_7$) (R : terre rare, M : métaux de transition).

1 Les oxydes multiferroïques de type I de la famille des $RMnO_3$ et RFe_2O_4 ($R =$ terre rare)

Dans l'ombre depuis plusieurs décennies, la chimie des matériaux multiferroïques est redevenue l'une des disciplines majeures des sciences des matériaux en ce début de XXI^e siècle.^{10,11,12} Ce regain d'intérêt est fortement dû aux riches propriétés physiques de ces matériaux qui ont la particularité d'avoir deux ordres ferroïques couplés (ferromagnétisme, ferroélectricité ou ferroélasticité). Les applications potentielles de ce type des composés ne se limitent pas uniquement au stockage de données, ni à la lecture d'une information magnétique par un champ électrique, mais peut aussi servir dans des transducteurs ou des détecteurs de champs magnétiques et électriques.

Parmi les composés multiferroïques, deux séries distinctes de matériaux ont émergé en raison de leurs mécanismes originaux de couplages magnéto-électriques : les manganites de terre rare hexagonaux (en couche) $RMnO_3$ ($R = Y, Sc, In, Ho-Lu$) et les ferrites de terre rare en couches RFe_2O_4 ($R = Y, In, Ho-Lu$).¹² on rappelle la forte analogie structurale existante entre les deux structures cristallines, voir Figure A. I. 2. En effet, toutes deux présentent des couches $[RO_2]_\infty$ de type CdI_2 prise en sandwich entre de simples couches (cas $RMnO_3$) ou des doubles couches (cas RFe_2O_4) de bipyramides trigonales (voir Figure A. I. 2).¹³ Il s'agit de deux composés intéressants étant donné les larges possibilités de leur sous-réseau anionique et les possibilités de créations de nouveaux composés qui en découlent.

1.1 Les oxydes hexagonaux de type $RMnO_3$ ($R = Y, Sc, In, Ho-Lu$)

1.1.1 Propriétés optiques des oxydes RMO_3 ($R = Y, Sc, In, Ho-Lu, M$: métaux de transitions)

La famille des oxydes $RMnO_3$ fait partie d'une famille de composés inorganiques très étendue. Entre autres propriétés, ces composés, et notamment ceux contenant partiellement de l'indium sur le site métallique, montre un spectre d'absorption dans l'UV-visible très labile, balayant toutes les couleurs possibles. L'intérêt de ces phases comme pigments a conduit à de nombreuses études, notamment au niveau de l'équipe de M. Subramanian (voir Figure A. I. 3).¹⁴

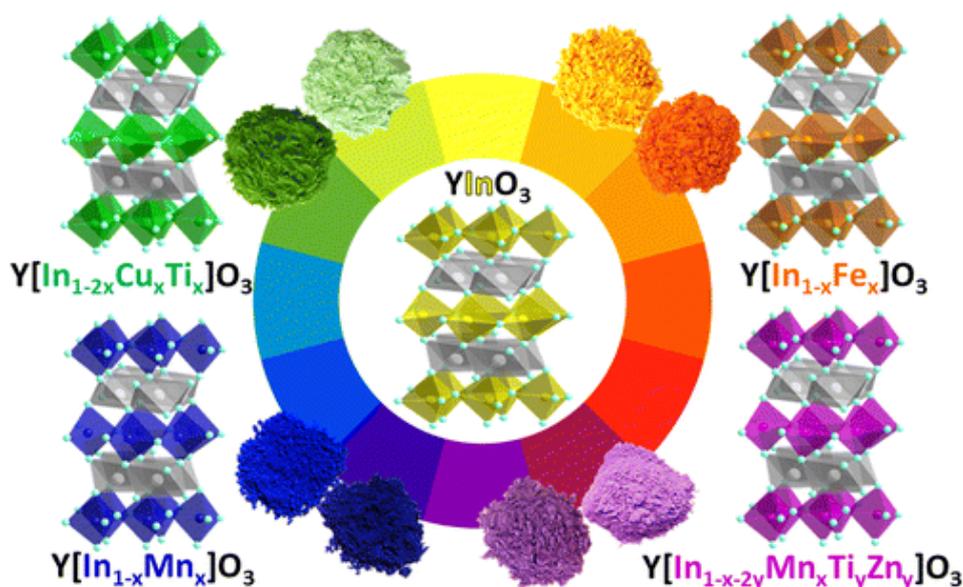


Figure A. I. 3 : Gamme de couleur mise en évidence par substitution de site dans les tétraèdres bipyramidales de $YInO_3$ hexagonal.¹⁴

Les manganites correspondant à ce type structural ont déjà fait l'objet de nombreuses études et il apparaît que dans ces composés de type I, la ferroélectricité (phase non centrosymétrique) et le magnétisme (onde de spin sinusoïdale) sont d'origine indépendantes, mais interagissent via un couplage magnéto-électrique géant.¹²

1.1.2 La réduction topotactique des composés hexagonaux $RMnO_3$ ($R = Y, Sc, In, Ho-Lu$)

La modification topotactique des composés $RMnO_3$ a été initiée par M. Hayward sans réarrangement notable de la charpente, et poussée plus loin par notre équipe avec mise en évidence d'une réorganisation structurale importante.^{9,15} La structure du composé hexagonal $YMnO_3$ est non centrosymétrique (distorsion coopérative des tétraèdres bipyramidaux MnO_5) qui, par réduction sous CaH_2 , passe progressivement à un système lacunaire $YMnO_{3-x}$ ($x=0.2$) très désordonné et dont la structure moyenne est affinée dans un groupe centrosymétrique. Pendant cette réduction progressive du sous-réseau anionique, les ions oxydes se décalent des sites anioniques conventionnels entraînant une augmentation du désordre. La réduction de la phase passe alors par des étapes intermédiaires en

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

termes de symétrie apparente sondée pour les stœchiométries $YMnO_{2.95}$ et $YMnO_{2.85}$ avec des symétries de $P6_3$ et $P6_3cm$ respectivement, cohérente avec l'augmentation du niveau de désordre.¹⁵

Mais, notre équipe est parvenue à réduire davantage le composé en passant par une réduction sous ammoniac. Le polymorphe obtenu est $YMnO_{2.5}$ et consiste, comme le montre la Figure A. I. 4, en une intercroissance entre des couches de composition nominale $[YMn^{2+}O_{2+x}]^{(1-2x)+}$ majoritaires et $[YMn^{2+}O_{3-x}]^{(1-2x)-}$, ces dernières étant des reliquats de la structure initiale.

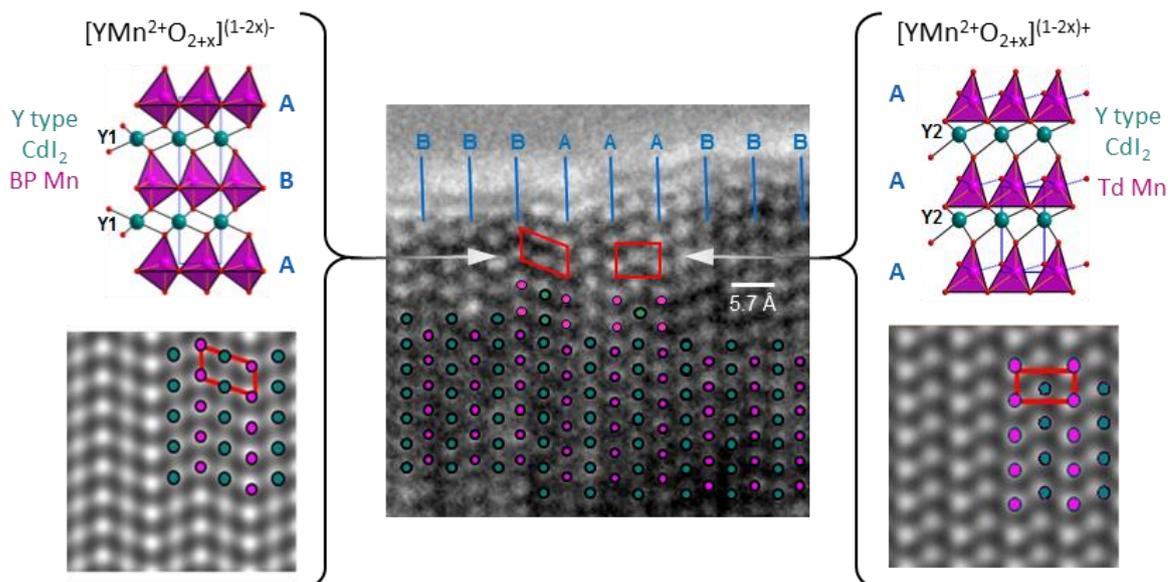


Figure A. I. 4 : Image de microscopie en transmission de l'intercroissance des deux types de blocs mis en évidence $[YMn^{2+}O_{2+x}]^{(1-2x)+}$ et $[YMn^{2+}O_{3-x}]^{(1-2x)-}$ dans la structure $YMnO_{2.5}$ (Y en vert et Mn en rose). Comparatif des images observées avec les images HRTEM simulées pour chaque bloc et représentation de la structure des blocs $[YMn^{2+}O_{2+x}]^{(1-2x)+}$ et $[YMn^{2+}O_{3-x}]^{(1-2x)-}$.

Contrairement à $YMnO_{2.8}$, dont la structure est reliée à $YMnO_3$ de par son empilement $[AB]$ des couches cationiques et dont la sous-stœchiométrie est conduite par des lacunes d'oxygènes dans le réseau des bipyramides (BP), le passage à la phase sous-stœchiométrique plus avancée $YMnO_{2.5}$ entraîne une reconstruction de la structure plus drastique. Elle se manifeste par un changement brutal de l'empilement entre les couches de manganèse $[AB]$ à l'origine, qui devient $[AA]$. Le réseau bipyramidal (MnO_{5-x}) devient tétraédrique tétraèdres (MnO_{4+x}) Td . Au-delà de la simple conversion par retrait d'anions ($YMnO_3 \rightarrow YMnO_{2.8}$), les sous-stœchiométries avancées comme $YMnO_{2.5}$ consistent donc en une transformation topotactique du réseau d'origine. Dans ce cas spécifique, comme le montre la Figure A. I. 4 ci-dessus, on voit apparaître une intercroissance entre deux blocs $[YMn^{2+}O_{2+x}]^{(1-2x)+}$ (nouvel empilement $[AA]$) et $[YMn^{2+}O_{3-x}]^{(1-2x)-}$ (empilement $[AB]$ initial) révélateurs de la coexistence de deux régimes de réduction.

Il est intéressant de noter que les blocs $Mn^{2+}O_n$ présentent une coordination variée du manganèse. Cette transformation réductive n'en demeure pas moins réversible et la structure reprend sa forme d'origine après oxydation.⁹ Ces intéressantes conclusions ne doivent pas être oubliées en ce qui

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

concerne mes travaux de thèse. Elles sont en effet à l'origine des études du « restacking » (réarrangement) similaire dans les composés de types structuraux proches.

1.2 Les composés hexagonaux de type RFe_2O_4

1.2.1 Rappel sur les composés stœchiométriques RFe_2O_4

Concernant la série des oxydes de fer RFe_2O_4 ($R = Y, In, Ho-Lu$), elle appartient à une famille de composés très riche chimiquement, tout comme $RMnO_3$, dont une liste non exhaustive tirée de la thèse de Mme Rosa Grajczyk¹⁶ est mise à disposition dans le tableau A. I.1 ci-dessous.

Tableau A. I. 1 : Liste non exhaustive des composés RM_2O_4 ($R = Y, In, Ho-Lu$; $M =$ métaux de transition) établie par Grajczyk et al^{16,17} à partir de l'étude de Kimizuka et al.¹⁸

composition	a (Å)	c (Å)	v (Å ³)	composition	a (Å)	c (Å)	v (Å ³)
$ErFe_2O_4$	3.492	24.93	263.3		3.4404	25.2531	258.9
	3.497	24.94	264.1	$LuFeCoO_4$	3.415	25.27	255.2
$ErFeMgO_4$	3.521	25.69	275.8		3.421	25.31	256.5
$ErFeMnO_4$	3.480	25.55	268.0		3.418	25.28	255.8
	3.483	25.609	269.0	$LuFeCuO_4$	3.469	23.99	250.0
$ErGaMgO_4$	3.433	25.12	256.4		3.465	24.18	251.4
$ErGaMnO_4$	3.474	25.30	264.4	$LuFeMnO_4$	3.449	25.65	264.2
$HoFe_2O_4$	3.518	24.81	265.3		3.445	25.63	263.4
	3.519	24.81	266.1	$LuFeZnO_4$	3.416	25.42	256.9
$HoGaMnO_4$	3.491	25.14	265.3		3.411	25.39	255.8
$In_{0.5}Lu_{0.5}Fe_2O_4$	3.382	25.58	253.4	$LuGaCoO_4$	3.398	25.2	252.0
$In_{0.8}Lu_{0.2}Fe_2O_4$	3.358	25.90	252.9		3.400	25.19	252.2
$In_{1.05}Ga_{0.95}MgO_4$	3.308	25.825	244.7	$LuGaCuO_4$	3.443	24.22	248.6
$In_{1.1}Ga_{0.9}MgO_4$	3.316	25.91	246.8		3.441	24.28	249.0
$In_{1.2}Ga_{0.8}MgO_4$	3.324	25.954	248.4	$LuGaFeO_4$	3.430	25.31	257.9
	3.325	25.962	248.6	$LuGaMgO_4$	3.418	24.51	248.0
$InAlCdO_4$	3.32	27.6	263.5		3.418	25.23	250.5
	3.321	27.50	262.7	$LuGaMnO_4$	3.431	25.54	260.4
$InAlCoO_4$	3.302	25.73	243.0		3.427	25.82	262.6
	3.302	25.66	242.3	$LuGaZnO_4$	3.402	25.28	253.4
	3.301	25.56	241.2		3.400	25.25	252.8

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ (R = Yb, Lu)

	3.301	25.74	242.9	ScAlCoO ₄	3.247	25.19	230.0
InAlCuO ₄	3.312	24.34	231.2	ScAlCuO ₄	3.277	24.17	224.8
	3.320	24.38	232.7	ScAlMgO ₄	3.236	25.15	228.1
	3.308	24.36	230.9		3.237	25.10	227.8
	3.315	24.36	231.8	ScAlMnO ₄	3.260	25.98	239.1
InAlMgO ₄	3.296	25.65	241.3	ScAlZnO ₄	3.242	25.54	232.5
	3.298	25.72	242.3	ScGaCuO ₄	3.313	24.65	234.3
	3.294	25.63	240.8	ScGaMgO ₄	3.272	25.62	237.5
	3.290	25.66	240.5	ScGaZnO ₄	3.259	25.91	238.3
InAlMnO ₄	3.319	26.21	250.0		3.4404	25.2531	258.9
	3.308	26.56	251.7	TmAlMnO ₄	3.459	24.91	258.1
InAlZnO ₄	3.311	26.22	248.9	TmFe ₂ O ₄	3.472	25.01	261.1
	3.309	26.33	249.7		3.473	25.01	261.2
InFe _{1.75} Si _{0.25} O ₄	3.303	26.26	248.1	TmFeCoO ₄	3.456	25.17	260.4
InFe ₂ O ₄	3.33	26.2	251.6	TmFeCuO ₄	3.497	24.08	255.0
	3.337	26.11	251.8	TmFeMgO ₄	3.503	25.55	271.5
	3.339	26.08	251.8	TmFeMnO ₄	3.469	25.56	266.4
InFeCuO ₄	3.358	24.96	243.7	TmFeZnO ₄	3.450	25.25	260.3
	3.374	28.84	277.9	TmGaCoO ₄	3.437	25.09	256.7
InFeMnO ₄	3.356	26.01	253.7	TmGaCuO ₄	3.473	24.16	252.4
	3.356	26.40	257.5	TmGaFeO ₄	3.466	25.07	260.8
InFeZnO ₄	3.326	26.1	250.0	TmGaMgO ₄	3.417	25.10	253.8
	3.321	26.09	249.2	TmGaMnO ₄	3.456	25.69	265.7
InGaCoO ₄	3.311	25.93	246.2	TmGaZnO ₄	3.430	25.07	255.4
	3.318	25.85	246.5	Y _{0.5} Dy _{0.5} Fe ₂ O ₄	3.53	24.76	267.2
	3.312	25.83	245.4	Yb _{0.5} Eu _{0.5} Fe ₂ O ₄	3.486	24.92	262.3
	3.309	25.86	245.2	YbAlMnO ₄	3.447	24.97	256.9
InGaCuO ₄	3.355	24.82	241.9	YbFe ₂ O ₄	3.452	25.11	259.1
	3.353	24.81	241.6		3.455	25.11	259.6
	3.348	24.79	240.6	YbFeCoO ₄	3.435	25.20	257.5
	3.354	24.81	241.7		3.430	25.20	256.8

CHAPITRE I: Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ (R = Yb, Lu)

	3.350	24.82	241.2	$YbFeCuO_4$	3.485	23.97	252.1
$InGaFeO_4$	3.313	26.17	248.8		3.481	24.10	252.9
$InGaMgO_4$	3.304	25.89	244.8	$YbFeMgO_4$	3.425	25.11	255.1
	3.310	25.93	246.0		3.429	25.16	256.2
	3.304	25.65	242.5	$YbFeMnO_4$	3.457	25.59	264.8
	3.304	25.81	244.0		3.457	25.62	265.2
	3.306	25.832	244.5		3.458	25.647	265.6
$InGaMnO_4$	3.338	26.52	255.9	$YbFeZnO_4$	3.430	25.30	257.8
	3.311	26.55	252.1		3.425	25.28	256.8
	3.329	26.52	254.5	$YbGaCoO_4$	3.418	25.08	253.7
$InGaZnO_4$	3.298	26.13	246.1		3.417	25.08	253.6
	3.305	26.12	247.1	$YbGaCuO_4$	3.459	24.16	250.3
	3.295	26.07	245.1		3.460	24.17	250.6
$LuAlMnO_4$	3.425	25.02	254.2	$YbGaFeO_4$	3.447	25.18	259.1
$LuFeMgO_4$	3.415	25.25	255.0	$YbGaMgO_4$	3.423	24.61	249.7
	3.428	25.31	257.6		3.399	25.13	251.4
	3.4134	25.191	254.2	$YbGaMnO_4$	3.442	25.61	262.8
$LuFe_{1.85}Mg_{0.15}O_4$	3.4394	3.4394	258.6		3.444	25.70	264.0
$LuFe_{1.95}Mg_{0.05}O_4$	3.4400	25.2455	258.7	$YbGaZnO_4$	3.414	25.15	253.9
$LuFe_{1.9}Mg_{0.1}O_4$	3.4400	25.2419	258.7		3.415	25.09	253.4
$LuFe_2O_4$	3.433	25.25	257.7	YFe_2O_4	3.518	24.81	265.9
					3.516	24.79	265.4
				$YFeMnO_4$	3.496	25.46	269.5
	3.437	25.25	258.3	$YFeZnO_4$	3.489	25.20	265.7
	3.4406	25.28	259.2	$YGaMnO_4$	3.467	25.29	263.3
	3.4404	25.2531	258.9				

Les phases à base de fer de type RFe_2O_4 sont des composés centrosymétriques cristallisant dans le groupe d'espace $R-3m$ ($a_R = 3.439 \text{ \AA}$ et $c_R = 25.25 \text{ \AA}$).¹⁹ Elles sont décrites comme une superposition selon l'axe c de doubles couches de fer $[Fe_2O_4]_\infty$ (avec deux strates $[O]_\infty$ communes) prises en sandwich par de simple couches $[RO_2]_\infty$. Les cations R (R = In, Y, Ho-Lu) situés dans les sites 3a (0, 0, 0) ont une coordination de six oxygènes (en site 6c (0, 0, ~ 0.28)). L'ensemble forme des octaèdres partageant leur cotés dans une couche de type CdI_2 . Pour les ions Fer occupant les sites

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

6c (0, 0, ~ 0.21), la coordinence est de cinq atomes d'oxygène (en sites 6c (0, 0, ~ 0.13)). L'ensemble forme cette fois une double couche de bipyramides trigonales déjà mis en évidence dans la Figure A. I. 2.¹⁹ La quantité égale de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans ce réseau triangulaire mène à une valence moyenne de $Fe^{2.5+}$. Le réseau triangulaire et les interactions coulombiennes $Fe^{2+}-Fe^{2+}$, $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ et $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ sont responsable d'une frustration du réseau qui est apaisée via un ordre de charge dans des domaines micrométriques complexes.²⁰

Cependant, une étude plus poussée de ces phases, et notamment de $LuFe_2O_4$, amène certains chercheurs à remettre en question cette description au profit d'une structure plus basse dimension $C2/m$ ($a_M = 5.956 \text{ \AA}$, $b_M = 3.437 \text{ \AA}$, $c_M = 8.643 \text{ \AA}$, $\beta = 103.24^\circ$).^{19,21,22} En effet, une distorsion monoclinique a été rapportée dès la température ambiante et serait associée à l'ordre de charge Fe^{2+}/Fe^{3+} .^{19,21,22} Les deux mailles n'en demeurent pas moins reliées par les relations : $a_M \approx a_R \sqrt{3}$, $b_M \approx b_R$ et $c_M \approx 1/3 \times c_R \times \sin^{-1}(\beta)$.^{19,21,22}

Une étude poussée de l'équipe d'Hervieu et al^{19,21-23} sur le composé $LuFe_2O_4$ a mis en évidence la présence de plusieurs vecteurs de modulation. Le premier, $\vec{q}_1 = \alpha_1 \vec{a}_M^* + \gamma_1 \vec{c}_M^*$ avec $\alpha_1 = 0.55 \pm 0.02$ et $\gamma_1 = 0.13 \pm 0.01$, est expliqué par le déplacement ondulatoire des cations lutécium autour de leur position et une légère ségrégation/surstoéchiométrie en oxygène. Ce vecteur est mis en évidence dans la Figure A. I. 5 ci-dessous d'après le travail de Bourgeois et al.¹⁹ Nous en discuterons de façon plus détaillée dans le cadre de la structure du composé isomorphe $YbFe_2O_4$. Les deux autres \vec{q}_2 et \vec{q}_3 ($\vec{q}_2 = \beta_2 \vec{b}_M^* + \gamma_2 \vec{c}_M^*$ avec $\beta_2 = 2/3$ et $\gamma_2 = 1/6$ et $\vec{q}_3 = \beta_3 \vec{b}_M^* + \gamma_3 \vec{c}_M^*$ avec $\beta_3 = 2/3$ et $\gamma_3 = 1/2$) sont des vecteurs de modulation commensurables associés à l'ordre de charge produit par la valence mixte des fers. Ces dernières modulations (\vec{q}_2 et \vec{q}_3) disparaissent avec l'oxydation de la structure (valence unique des fers en 3+) et les satellites correspondants s'évanouissent une fois la température $T_{CO} = 330 \text{ K}$ dépassée.^{19,22,24}

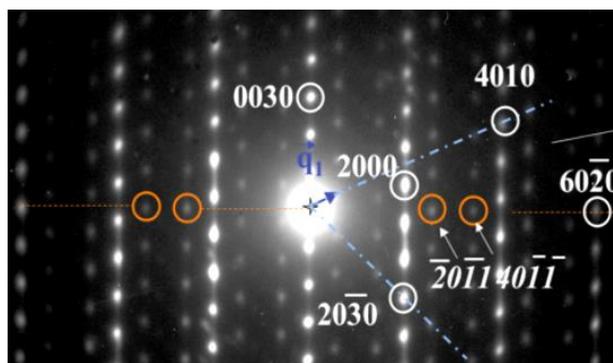


Figure A. I. 5 : Cliché de diffraction électronique de composé $LuFe_2O_4$ avec une indexation en 4D. Les cercles blancs correspondent aux réflexions fondamentales indexées dans la maille hexagonale primitive. Les cercles oranges correspondent aux réflexions satellites indexées selon le vecteur de modulation q_1 .²¹

La littérature s'accorde pour décrire les composés RFe_2O_4 comme des multiferroïques de type I dont la ferroélectricité est induite par un ordre de charge entre Fe^{2+} et Fe^{3+} selon des micro-domaines polaires.^{25,26} Ces domaines sont en interaction directe avec l'ordre ferrimagnétique qui apparait au refroidissement. La bicouche de fer caractéristique du système et l'ordre de charge frustré qu'elle induit sont donc à l'origine de la ferroélectricité du système.²⁷ Il s'agit d'un mécanisme différent de

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

l'origine usuellement reportée, à savoir, le déplacement polaire des ions observés dans de nombreux ferroélectriques oxydes à métaux de transition.²⁸

D'un point de vue magnétique, la magnétisation est attribuée à l'ordre ferrimagnétique des spins qui se développe en dessous de la température ambiante. Cet ordre magnétique est d'ailleurs le reflet de la géométrie particulière du réseau. En effet, les composés RFe_2O_4 cristallisent dans une maille hexagonale dans le groupe d'espace $R-3m$ et chaque maille contient un empilement de trois doubles couches de Fer prises en sandwich par de simples couches R-O.^{29,30} L'agencement des cations dans chacune de ces couches se fait en suivant une géométrie triangulaire responsable d'un ordre magnétique frustré.³¹ En raison des interactions entre les domaines à valence mixte frustrés magnétiquement dans la topologie triangulaire, on n'observe peu d'ordre de charge à longue distance dans ces systèmes.²⁵

Dans le cas du composé au Lutécium, son comportement est décrit comme celui d'un ferrimagnétique en dessous de $T_N = 240$ K.³² Une seconde transition magnétique est observée à $T_L = 175$ K, mais son caractère supposé comme lié à un état de verre de spin est toujours en discussion. Les réflexions magnétiques observées en dessous de ces deux transitions s'accordent cependant avec le caractère ordonné tridimensionnellement de la structure $LuFe_2O_4$.³²

Les études d'une sous stœchiométrie en oxygènes dans les composés en fer RFe_2O_4 , quant à elles, sont moins développées, (même si on peut noter le travail de *Horibe et al* sur le composé YFe_2O_{4-x} non stœchiométriques)³³ sûrement en raison de la quantité bien plus faible d'oxygène retirée de la structure en comparaison de $RMnO_3$. Le même type de comportement a d'ailleurs été observé pour les composés $RMnO_{3+x}$ ($R = Dy, Y$) où la valeur maximale de x est observée à 0.3 sous pression d'oxygène. Malheureusement dans ce dernier cas, les hypothèses structurales sont encore en discussion et la position des oxygènes interstitiels demeure indéterminée.³⁴

1.2.2 Les composés surstœchiométriques après oxydations RFe_2O_{4+x} et le cas spécifique de $LuFe_2O_{4.5}$

Après oxydation, les composés RFe_2O_4 sont connus pour admettre une quantité significative d'anions interstitiels dans leur structure (jusqu'à 0.5 oxygène par unité formulaire). L'ensemble de la littérature sur les composés RFe_2O_{4+x} semble d'accord sur un point : la difficulté à définir un modèle structural fiable. Cette complexité est fortement due aux divers phénomènes qui coexistent dans le cristal et qui dépendent de la valeur de x et de la nature chimique de R . Par exemple, l'ordre de charge des cations Fe^{2+}/Fe^{3+} qui est modulé pour des valeurs de x faibles et qui forme des domaines d'ordre de charge ferroélectriques ou antiferroélectriques à l'origine de la ferroélectricité. Un autre phénomène, indépendant du précédent est l'apparition de larges zones modulées attribuées à des ségrégations d'oxygènes O_{4+x} spécifiques et/ou à des déplacements modulés des terres rares comme c'est le cas du lutécium.¹⁰

Bien que la plupart des composés comme $YbFe_2O_{4+x}$ et $InFe_2O_{4+x}$ ont fait l'objet de peu de publications, il faut noter le travail abondant de l'équipe du professeur Hervieu et de ses

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

collaborateurs sur le composé $LuFe_2O_{4+x}$ ($0 < x < 0.5$) dont nous allons décrire les principaux résultats.^{19,21-23}

Depuis les travaux de Gerardin et al³⁵ annonçant une structure hexagonale de paramètre $a = 3.476 \text{ \AA}$ et $c = 8.426 \text{ \AA}$ en 1982 pour le composé $LuFe_2O_{4.5}$, la phase oxydée n'avait plus été étudiée jusqu'à l'arrivée de l'équipe de Caen. Cette dernière décrit la transformation vers la phase métastable $LuFe_2O_{4.5}$ (qui ne peut être obtenue directement à partir de composés précurseurs) non pas comme un changement brusque d'une structure à l'autre mais comme un changement progressif via plusieurs phases non-stoechiométriques.^{19,21-23}

Comme expliqué précédemment, l'oxydation de $LuFe_2O_4$ se fait via plusieurs phases métastables. La première baptisée R13 est une phase rhomboédrique appartenant au groupe d'espace $R-3m$ ($a_{R13} = \sqrt{13}a_R = 12.4 \text{ \AA}$ et $c_{R13} = c_R = 25.25 \text{ \AA}$). Elle se caractérise notamment par l'apparition de spots supplémentaires. La structure ne subit que très peu de changement et reste relativement proche de la phase non oxydée. Après une oxydation plus conséquente de la phase, la structure subit un réagencement important observé en microscopie et visible en Figure A. I. 6a. La maille de base de cette nouvelle structure est hexagonale ($a_H = a_R \approx 3.4 \text{ \AA}$ et $c_H = 1/3c_R \approx 8.4 \text{ \AA}$). Cependant, la présence d'une modulation de composantes $\alpha_H \approx 0.31$ (suivant a_H^*) et $\gamma_H \approx 0.66$ (suivant c_H^*) suggère plus probablement une maille monoclinique de groupe d'espace $C2/m$ ($a_{M'} = 5.95 \text{ \AA}$, $b_{M'} = 3.4 \text{ \AA}$, $c_{M'} = 10.29 \text{ \AA}$ et $\beta = 125^\circ$), associée à un vecteur de modulation $\vec{q}_{M'} = \alpha_{M'} \vec{a}_{M'}^*$ ($\alpha_{M'} \approx 0.62$) ayant pour origine l'insertion des oxygènes dans la structure. Pour finir, le composé atteint sa forme finale oxydée $LuFe_2O_{4.5}$ via une faible évolution de la modulation qui va venir se bloquer à une valeur commensurable. Cette dernière forme est décrite via une supermaille orthorhombique avec $a_O = 2a_{M'}$, $b_O = 3b_{M'}$, $c_O = 2/3c_{M'}$ comme le représente la Figure A. I. 6b ci-dessous.

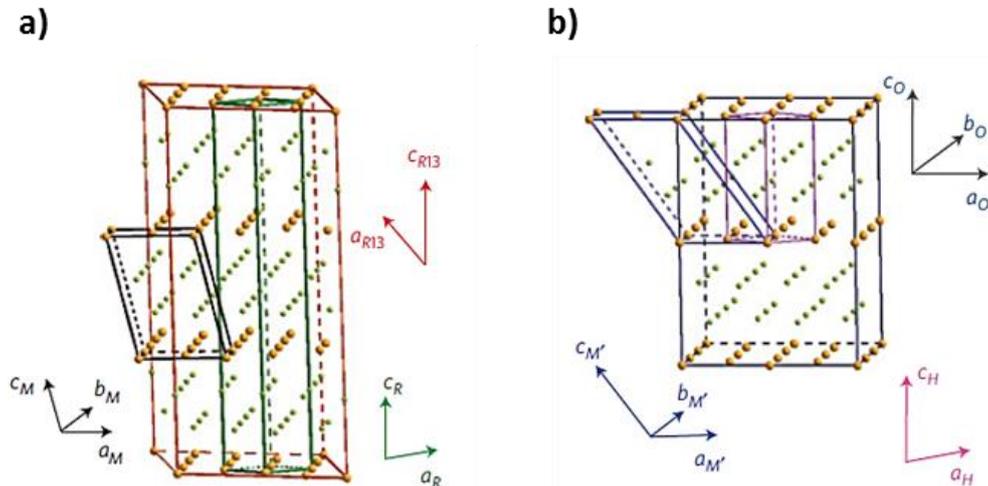


Figure A. I. 6 : a) description des mailles R, M et R13 correspondant à la première partie du processus d'oxydation. b) Représentation des mailles H, M' et O résultant du réarrangement de la structure et associées à la structure la plus oxydée.²¹

L'oxydation de $LuFe_2O_4$ en $LuFe_2O_{4.5}$ se fait donc étape par étape et sous contrôle cinétique et non thermodynamique. Le système évolue à la variation des contraintes en développant des nanostructures. C'est pourquoi, il est possible de voir plusieurs phases coexister à la même

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

température. Le processus d'oxydation est réversible et il est possible de revenir à la structure d'origine sans dommage en retirant les atomes d'oxygène sous flux d' H_2/Ar . Il est d'ailleurs intéressant de noter que l'insertion et la désinsertion d'oxygène est cyclique ce qui a conduit à la notion de matériaux pour le stockage de l'oxygène.²¹

Malheureusement, malgré ces nombreuses découvertes sur les composés oxydés RFe_2O_{4+x} , deux grandes inconnues demeurent : la définition d'un modèle structural pour la phase oxydée et la localisation des oxygènes interstitiels. Il faut savoir que les connections entre les sous-réseaux cationiques et anioniques des matériaux stœchiométriques (O_4) et hyperstœchiométriques ($O_{4.5}$) sont directement connectés aux capacités de stockage de l'oxygène. La compréhension de l'un des phénomènes est donc reliée à celle de l'autre, d'où la complexité de la résolution. Néanmoins, la résolution structurale de la phase surstœchiométrie demeure de la plus grande importance.

Un des objectifs fixés au cours de cette thèse a donc consisté, entre autres, à combler quelques-unes de ces lacunes en étudiant structurellement l'oxydation d'un composé similaire de la famille des RFe_2O_4 : l' $YbFe_2O_4$.

2 Généralité sur les oxydes multicouches de type $R_2Fe_3O_7$ ($R =$ terre rare)

Les série d'oxydes RFe_2O_4 et $RMnO_3$ ($R =$ terre rare) sont d'autant plus fascinantes que leurs structures peuvent se combiner dans une intercroissance régulière de simple et de doubles couches dans des composés de formule $R_2M_3O_7$ (voir Figure A. I. 2).

Le Tableau A.I.2 présente une liste non exhaustive des phases de ce type reportées d'après les travaux de Mme Rosa Grajczyk.^{16,17} Concernant les composés à base de fer, on trouve les oxydes multicouches $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb$ et Lu).¹⁷ Découverts par Kimizuka et al (1974)³⁶ (mais aussi indépendamment par Tannière et al³⁷ et Evrard et al³⁸), ces composés ont jusqu'alors fait l'objet d'un nombre limité d'études malgré leurs liens avec la phase RFe_2O_4 , se résumant bien souvent aux difficultés de synthèse et aux caractéristiques cristallographiques. De plus la complexité de la synthèse de cette série de composés limite ses membres aux terres rares les plus petites, à savoir Lu^{3+} et Yb^{3+} .³⁹

D'un point de vu structural, les composés $R_2Fe_3O_7$ cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec $a = 3.455 \text{ \AA}$ et $c = 28.44 \text{ \AA}$ et $a = 3.470 \text{ \AA}$ et $c = 28.45 \text{ \AA}$ pour $R = Lu$ et Yb respectivement.^{35,38} Ils sont décrits comme une construction basée sur l'empilement de blocks RFe_2O_4 et $RFeO_3$ suivant l'axe c .^{40,41} Plus précisément, ils sont constitués de trois couches différentes superposées alternativement : une simple couche $FeO_{1.5}$ (appelée couche V) et une double couche $Fe_2O_{2.5}$ (appelée couche W) séparées par une simple couche R_2O_3 (appelée couche U).^{41,42} Les ions fers sont en coordinences V avec les oxygènes pour former des plans et doubles-plans de bipyramides trigonales dans un réseau triangulaire, tandis que les terres rares sont entourées de 6 oxygènes et forment des plans d'octaèdres au sein de feuillets de type CdI_2 (voir Figure A. I. 2).³⁹

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

Tableau A. I. 2: Liste non exhaustive des composés $R_2M_3O_7$ ($R = In, Lu, Sc, Yb$; $M =$ métaux de transition) établie par Grajczyk et al.^{16,17} à partir de l'étude de Kimizuka et al.¹⁸

composition	a (Å)	c (Å)	v (Å ³)
$In_2Fe_2CuO_7$	3.352	28.87	280.92
$In_2FeGaCuO_7$	3.342	28.82	278.76
$In_2Ga_2CuO_7$	3.332	28.70	275.94
$In_2Ga_2MnO_7$	3.333	29.69	285.64
$In_2Ga_2ZnO_7$	3.308	29.48	279.38
$Lu_2Fe_2Fe_{0.95}Mg_{0.05}O_7$	3.4523	28.4311	293.45
$Lu_2Fe_2Fe_{0.9}Mg_{0.1}O_7$	3.4516	28.4397	293.45
$Lu_2Fe_3O_7$	3.4516	28.4397	293.42
$Sc_2Ga_2CuO_7$	3.303	28.12	265.68
$Yb_2Fe_3O_7$	3.470	28.45	296.67
	3.472	28.33	295.76
	3.476	28.43	297.49
	3.470	28.45	296.67
	3.4543	28.4246	293.73
	3.474	28.357	296.38

La valence du fer vaut 2.67, ce qui peut sembler plus complexe en termes de distribution. Dans les faits, des études Mössbauer suggèrent que les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} se partagent la double couche W tandis que la simple couche V ne comprend que des ions Fe^{3+} , comme attendu de la part d'une intercroissance $RFe_2^{2.5+}O_4/RFe^{3+}O_3$. Cependant, des études récentes sur $Lu_2Fe_3O_7$ viennent contredire ces informations. En effet, d'après celles-ci une dismutation des charges est aussi présente au sein de la simple couche V, entraînant deux types de modulation dans les diagrammes de diffraction électronique (axe de zone[001]).^{17,40,41}

Ces modulations sont associées à l'ordre de charge entre les ions mixtes Fe^{2+}/Fe^{3+} , tout comme pour RFe_2O_4 et indexés à l'aide de vecteurs incommensurable $q_1 = (1/3 + \delta, 1/3 + \delta, 1)$ et $q_2 = (1/3 - \delta, 1/3 - \delta, 0)$.⁴⁰ En ce qui nous concerne, pour l'étude qui va suivre, nous préférons utiliser une autre vision de ces images de microscopie avec un vecteur de modulation unique $q = (1/3 + \delta, 1/3 + \delta, 1)$ en considérant des satellites $Q_{hkl}+mk$ et $Q_{hkl}-mk$, ce qui implique un ordre unique dans les couches W. Les deux différentes visions de la modulation sont exprimées en Figure A. I. 7 ci-dessous.

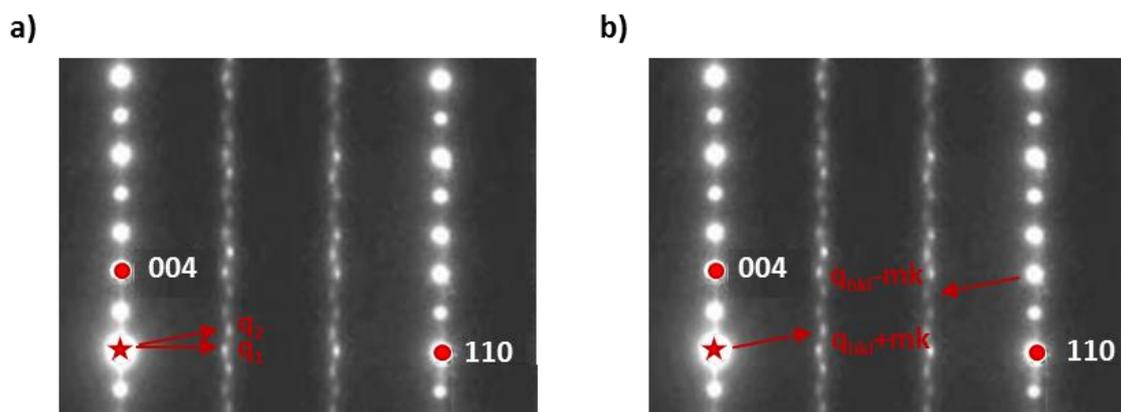


Figure A. I. 7 : Cliché de diffraction de $Lu_2Fe_3O_7$ suivant l'axe de zone $[1\bar{1}0]$ montrant les spots de surstructure.⁴⁰ Comparaison entre a) les vecteurs de modulation q_1 et q_2 déterminés par Yang et al et b) les vecteurs de modulation $q_{hkl}+mk$ et $q_{hkl}-mk$ que nous considérerons par la suite dans ce manuscrit

Les spots observés par diffraction sont différents suivant la terre rare mis en jeu. Dans le cas du lutécium, les spots sont intenses et bien définis, reflétant de grandes longueurs de cohérence et donc de larges domaines ferroélectriques. A contrario, pour l'ytterbium, les spots sont plus diffus et relient q_1 et q_2 dans les directions réciproques. Les longueurs de cohérences sont donc plus petites et, par conséquent, les domaines ferroélectriques seront plus petits, ce qui pourrait affecter les propriétés électriques.⁴¹

La compréhension du comportement magnétique de la série des $R_2Fe_3O_7$ n'est pas aisée du fait de nombreux facteurs complexes présents dans la structure : frustration triangulaire dans la simple couche V, frustration triangulaire anisotrope dans la double couche W et aussi ordre de charge des ions Fe^{2+}/Fe^{3+} dans la double couche W.¹⁷ Les études sur le magnétisme révèlent toutefois la présence de trois comportements principaux. Dans le cas de $Lu_2Fe_3O_7$, au-dessus de 230 K, le matériau est paramagnétique. Entre 230 et 60 K le composé développe un ordre ferrimagnétique probablement dû aux ions fers Fe^{2+} et Fe^{3+} de la double couche (type Ising). Enfin, en dessous de 60 K, les simples couches V interviennent dans l'ordre magnétique conduisant à un ordre antiferromagnétique.^{17,41-43} Dans le cas d' $Yb_2Fe_3O_7$, la présence de la terre rare magnétique Yb^{3+} a pour effet de diminuer la température des transitions magnétiques.^{17,41} De plus, on voit apparaître une anomalie magnétique aux alentours de 50 K, non présente chez $Lu_2Fe_3O_7$ mais visible chez $YbFe_2O_4$, qui a été interprétée comme due au couplage antiferromagnétique entre Yb et le sous réseau de Fer.⁴¹

La forme oxydée de $R_2Fe_3O_7$ existe et a été mentionnée pour $Lu_2Fe_3O_7$ et $Yb_2Fe_3O_7$.³⁵ Gerardin et al révèlent l'existence des phases surstœchiométriques $R_4Fe_6O_{15}$ qui cristallisent dans une maille hexagonale deux fois plus petite que celle de $R_2Fe_3O_7$ ($a_{R_4Fe_6O_{15}} = a_{R_2Fe_3O_7}$ et $c_{R_4Fe_6O_{15}} = c_{R_2Fe_3O_7}/2$) avec $a_{R_2Fe_3O_7} = 3.464 \text{ \AA}$ et $c_{R_2Fe_3O_7} = 14.299 \text{ \AA}$ pour le lutécium.³⁵

En dehors de cette étude unique, il reste de nombreuses zones d'ombre à éclaircir sur l'oxydation de la série des $R_2Fe_3O_7$ et c'est pour répondre à cela que nous nous sommes concentrés sur l'oxydation du composé $Yb_2Fe_3O_7$, mais aussi sur celle d'un de ces isotopes $In_2Ga_2MnO_7$ afin de comprendre l'influence de la terre rare et des métaux de transition sur le comportement du composé.

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

Références :

- (1) Hayward, M. A. Topochemical Reactions of Layered Transition-Metal Oxides. *Semicond. Sci. Technol.* **2014**, 29 (6), 064010.
- (2) Cushing, B. L.; Wiley, J. B. A Two-Step Ion Exchange Route to the New Metastable Double-Layered Perovskite, $(Rb,Na)_{1-x}Ca_x/2LaNb_2O_7$ ($x \approx 0.9$). *Mater. Res. Bull.* **1999**, 34 (2), 271–278.
- (3) McIntyre, R. A.; Falster, A. U.; Li, S.; Simmons, W. B.; O'Connor, C. J.; Wiley, J. B. Opening a Perovskite to Valence Manipulation: Two-Step Topotactic Route to a New Mixed-Valence Titanate, $Na_{1-x+y}Ca_x/2LaTiO_4$. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (1), 217–218.
- (4) Dixon, E.; Hayward, M. A. The Topotactic Reduction of $Sr_3Fe_2O_5Cl_2$ —Square Planar Fe(II) in an Extended Oxyhalide. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (20), 9649–9654.
- (5) Gönen, Z. S.; Paluchowski, D.; Zavalij, P.; Eichhorn, B. W.; Gopalakrishnan, J. Reversible Cation/Anion Extraction from $K_2La_2Ti_3O_{10}$: Formation of New Layered Titanates, $KL_2Ti_3O_{9.5}$ and $La_2Ti_3O_9$. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (21), 8736–8742.
- (6) Seddon, J.; Suard, E.; Hayward, M. A. Topotactic Reduction of $YBaCo_2O_5$ and $LaBaCo_2O_5$: Square-Planar Co(I) in an Extended Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (8), 2802–2810.
- (7) Gopalakrishnan, J.; Sivakumar, T.; Ramesha, K.; Thangadurai, V.; Subbanna, G. N. Transformations of Ruddlesden–Popper Oxides to New Layered Perovskite Oxides by Metathesis Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (26), 6237–6241.
- (8) Pussacq, T. Modifications Contrôlées de Composés Inorganiques à Structuration 2D, 2016.
- (9) Kabbour, H.; Gauthier, G. H.; Tessier, F.; Huvé, M.; Pussacq, T.; Roussel, P.; Hayward, M. A.; Moreno B., Z. L.; Marinova, M.; Colmont, M.; et al. Topochemical Reduction of $YMnO_3$ into a Composite Structure. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (14), 8547–8553.
- (10) Nicoud, S.; Huvé, M.; Hernandez, O.; Pautrat, A.; Duttine, M.; Wattiaux, A.; Colin, C.; Kabbour, H.; Mentré, O. Comprehensive Study of Oxygen Storage in $YbFe_2O_{4+x}$ ($x \leq 0.5$): Unprecedented Coexistence of FeO_n Polyhedra in One Single Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (47), 17031–17043.
- (11) Rivera, J. P. A Short Review of the Magnetoelectric Effect and Related Experimental Techniques on Single Phase (Multi-) Ferroics. *Eur. Phys. J. B* **2009**, 71 (3), 299–313.
- (12) Dong, S.; Liu, J.-M.; Cheong, S.-W. Multiferroic Materials and Magnetoelectric Physics: Symmetry, Entanglement, Excitation, and Topology. *Adv. Phys.* **2015**, 64 (5–6), 519–626.
- (13) Isobe, M.; Kimizuka, N.; Iida, J.; Takekawa, S. Structures of $LuFeCoO_4$ and $LuFe_2O_4$. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46 (10), 1917–1918.
- (14) Li, J.; Lorget, S.; Stalick, J. K.; Sleight, A. W.; Subramanian, M. A. From Serendipity to Rational Design: Tuning the Blue Trigonal Bipyramidal Mn³⁺ Chromophore to Violet and Purple through Application of Chemical Pressure. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (19), 9798–9804.
- (15) Overton, A. J.; Best, J. L.; Saratovsky, I.; Hayward, M. A. Influence of Topotactic Reduction on the Structure and Magnetism of The. *Chem. Mater.* **2009**, No. 21, 4940–4948.
- (16) Grajczyk, R. Structure–Property Relationships of $YbFe_2O_4$ –Type Layered Transition Metal Oxides, 2014.
- (17) Grajczyk, R.; Subramanian, M. A. Structure–property Relationships of $YbFe_2O_4$ – and $Yb_2Fe_3O_7$ –type Layered Oxides: A Bird’s Eye View. *Prog. Solid State Chem.* **2015**,

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

- 43 (12), 37–46.
- (18) Kimizuka, N.; Takayama-Muromachi, E. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; 1990.
- (19) Bourgeois, J.; Hervieu, M.; Poienar, M.; Abakumov, A. M.; Elkaïm, E.; Sougrati, M. T.; Porcher, F.; Damay, F.; Rouquette, J.; Van Tendeloo, G.; et al. Evidence of Oxygen-Dependent Modulation in $LuFe_2O_4$. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85* (6), 1–10.
- (20) Ikeda, N.; Ohsumi, H.; Ohwada, K.; Ishii, K.; Inami, T.; Kakurai, K.; Murakami, Y.; Yoshii, K.; Mori, S.; Horibe, Y.; et al. Ferroelectricity from Iron Valence Ordering in the Charge-Frustrated System $LuFe_2O_4$. *Nature* **2005**, *436* (7054), 1136–1138.
- (21) Hervieu, M.; Guesdon, A.; Bourgeois, J.; Elkaim, E.; Poienar, M.; Damay, F.; Rouquette, J.; Maignan, A.; Martin, C. Oxygen Storage Capacity and Structural Flexibility of $LuFe_2O_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Nat Mater* **2014**, *13* (1), 74–80.
- (22) Hervieu, M.; Damay, F.; Maignan, A.; Martin, C. Rare Earth Ferrites $LuFe_2O_{4+x}$ Polymorphism, Polytypism and Metastable Phases. *Solid State Sci.* **2015**, *48*, A1–A16.
- (23) Hervieu, M.; Damay, F.; Poienar, M.; Elkaïm, E.; Rouquette, J.; Abakumov, A. M.; Van Tendeloo, G.; Maignan, A.; Martin, C. Nanostructures in $LuFe_2O_{4+\delta}$. *Solid State Sci.* **2013**, *23* (March), 26–34.
- (24) Zhang, Y.; Yang, H. X.; Ma, C.; Tian, H. F.; Li, J. Q. Charge-Stripe Order in the Electronic Ferroelectric $LuFe_2O_4$. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (24), 247602.
- (25) Murakami, Y.; Abe, N.; Arima, T.; Shindo, D. Charge-Ordered Domain Structure in $YbFe_2O_4$ Observed by Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 024109.
- (26) Nagata, T.; Janolin, P.-E.; Fukunaga, M.; Roman, B.; Fujiwara, K. Electric Spontaneous Polarization in $YbFe_2O_4$. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (5).
- (27) van den Brink, J.; Khomskii, D. I. Multiferroicity Due to Charge Ordering. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (43), 434217.
- (28) Shirane, G.; Axe, J. D.; Harada, J.; Remeika, J. P. Soft Ferroelectric Modes in Lead Titanate. *Phys. Rev. B* **1970**, *2* (1), 155–159.
- (29) Kato, K.; Kawada, I.; Kimizuka, N.; Katsura, T. Die Kristallstruktur von $YbFe_2O_4$. **1975**, *141*, 314–320.
- (30) Ikeda, N.; Mori, R.; Mori, S.; Kohn, K. Structure Transition and Charge Competition on YFe_2O_4 . *Ferroelectrics* **2003**, *286* (1), 175–184.
- (31) Yamada, Y.; Kitsuda, K.; Nohdo, S.; Ikeda, N. Charge and Spin Ordering Process in the Mixed-Valence System $LuFe_2O_4$: Charge Ordering. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *62* (18), 12167–12174.
- (32) Christianson, A. D.; Lumsden, M. D.; Angst, M.; Yamani, Z.; Tian, W.; Jin, R.; Payzant, E. A.; Nagler, S. E.; Sales, B. C.; Mandrus, D. Three-Dimensional Magnetic Correlations in Multiferroic $LuFe_2O_4$. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (10), 107601.
- (33) Horibe, Y.; Ikeda, N.; Yoshii, K.; Mori, S. Direct Observation of Low-Temperature Superstructure in Spin- and Charge-Frustrated Ferrite $YFe_2O_{4-\delta}$. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (18), 184119.
- (34) Abughayada, C.; Dabrowski, B.; Avdeev, M.; Kolesnik, S.; Remsen, S.; Chmaissem, O.

CHAPITRE I : Généralités sur les oxydes multiferroïques multicouches de type RFe_2O_4 et $R_2Fe_3O_7$ ($R = Yb, Lu$)

- Structural, Magnetic, and Oxygen Storage Properties of Hexagonal $Dy_{1-x}Y_xMnO_{3+\delta}$. *J. Solid State Chem.* **2014**, *217*, 127–135.
- (35) R. Gérardin, I. Nodari, H. Aqachmar, O. E. Mise En Évidence de Deux Nouvelles Familles de Ferrites de Lanthanoïdes $Ln_2Fe_4O_9$ et $Ln_4Fe_6O_{15}$. *Comptes Rendus des séances l'Académie des Sci. Paris* **1982**, *295*, 863–865.
- (36) Kimizuka, N.; Mohri, T. Spinel, $YbFe_2O_4$, and $Yb_2Fe_3O_7$ Types of Structures for Compounds in the In_2O_3 and Sc_2O_3 - A_2O_3 - BO Systems [A: Fe, Ga, or Al; B: Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, or Zn] at Temperatures over $1000^\circ C$. *J. Solid State Chem.* **1985**, *60* (3), 382–384.
- (37) Tannieres, N.; Evrard, O.; Aubry, J. Existence de Deux Nouvelles Phases Oxygénées Du Fer et Du Lutétium: $LuFeO_4$ et $Lu_2Fe_3O_7$. Extension Possible a Quelques Autres Terres Rares. *Comptes Rendus l'Académie des Sci. Paris* **1974**, *278*, 241–242.
- (38) Evrard, O.; Malaman, B.; Jeannot, F.; Tannieres, N.; Aubry, J. Préparation de $(Yb,Eu)Fe_2O_4$ a l'état Monocristallin et Détermination Des Systèmes Cristallins Des Composés Des Types $LnFe_2O_4$ et $Ln_2Fe_3O_7$. *Comptes Rendus l'Académie des Sci. Paris* **1974**, *278*, 413–415.
- (39) Malaman, B.; Evrard, O.; Tannière, N.; Courtois, A.; Protas, J. Structure Cristalline de La Phase $Yb_2Fe_3O_7$. *Acta Cryst* **1976**, *B 32*, 749–752.
- (40) Qin, Y. B.; Yang, H. X.; Zhang, Y.; Tian, H. F.; Ma, C.; Zhao, Y. G.; Walton, R. I.; Li, J. Q. The Effect of Mg Doping on the Structural and Physical Properties of $LuFe_2O_4$ and $Lu_2Fe_3O_7$. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (1), 015401.
- (41) Qin, Y. B.; Yang, H. X.; Wang, L.; Tian, H. F.; Ma, C.; Li, Y.; Shi, H. L.; Li, J. Q. Structure, Charge Ordering and Physical Properties of $Yb_2Fe_3O_7$. *Eur. Phys. J. B* **2010**, *75* (2), 231–236.
- (42) Iida, J.; Tanaka, M.; Funahashi, S. Magnetic Property of Single Crystal $Lu_2Fe_3O_7$. *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104–107*, 827–828.
- (43) Yoshii, K.; Ikeda, N.; Fukuyama, R.; Nagata, T.; Kambe, T.; Yoneda, Y.; Fukuda, T.; Mori, S. Magnetic Properties of $R_2Fe_3O_7$ ($R=Yb$ and Lu). *Solid State Commun.* **2013**, *173*, 34–37.

Chapitre II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} (R = Yb et In ; M = métaux de transitions ; $0 \leq x \leq 0.5$)

1 Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes tout fer RFe_2O_{4+x} (R = Yb et In ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Comme expliqué dans le chapitre précédent (Partie A – Chapitre I), malgré une proposition du « restacking » cationique dans $LuFe_2O_{4.5}$, ainsi que de l'évolution de la symétrie et des phénomènes modulés en fonction de la surstœchiométrie,¹⁻⁴ aucun modèle détaillé de la structure cristallographique des composés RFe_2O_{4+x} ($x=0.5$) n'a jusqu'à présent été publié. Notre motivation concernant l'étude suivante sur ces composés (avec R=Yb, In déjà synthétisé dans le cas du composé à l'ytterbium) est alors évidente. L'objectif est donc multiple puisqu'il s'agit de mieux comprendre les mécanismes structuraux dirigeant les processus d'oxydation et de réduction, mais aussi de mieux comprendre la chimie modulaire impliquée. Cependant, avant d'étudier les composés RFe_2O_{4+x} ($x=0.5$), il convient tout d'abord de caractériser finement les phases « *avant modification* », facilitant ainsi la compréhension des phases oxydées. C'est pourquoi, dans un premier temps, notre étude s'est concentrée sur la phase non oxydée $YbFe_2O_4$ afin d'en déterminer les caractéristiques cristallographiques précises. Cette phase nous a ensuite servie de référence pour l'analyse des composés oxydés $RFe_2O_{4.5}$.

1.1 Synthèse des composés RFe_2O_{4+x} (R = Yb et In ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Les composés oxydés RFe_2O_{4+x} ($x \approx 0.5$) ne peuvent être synthétisés directement à partir de composés précurseurs. Il faut, dans un premier temps, produire la phase avant modification RFe_2O_{4+x} ($x \approx 0$). La production des composés RFe_2O_{4+x} ($x \approx 0.5$) est donc typiquement une modification topotactique du composé-parent.

La synthèse de RFe_2O_{4+x} ($x \approx 0$) se fait par broyage du mélange des composés précurseurs R_2O_3 , Fe_2O_3 et Fe (métal) en proportion $\frac{1}{2}$, $\frac{5}{6}$ et $\frac{1}{3}$ respectivement, afin d'obtenir un mélange homogène. Une fois broyé, le mélange est mis sous forme de pastilles de 5 mm de diamètre puis scellé dans des tubes de quartz de 8 à 9 mm de diamètre sous un vide compris entre 9×10^{-2} et 11×10^{-2} mbars. Le système, composé du tube en quartz et de la pastille, est installé dans un four tubulaire où il va subir

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

un traitement à 1000°C pendant 36 heures. Au terme des 36 heures, l'ampoule est trempée à l'air, le tube en quartz est ouvert et la pastille récupérée. L'échantillon obtenu, une fois broyé, se présente sous la forme d'une poudre noire contenant majoritairement la phase RFe_2O_4 , mais aussi des impuretés telles qu' $YbFeO_3$ et $In_{0.7}Fe_{2.3}O_4$ (voir des restes de précurseurs) comme le montre la Figure A. II. 1b pour $YbFe_2O_4$ et la Figure A. II. 2b pour $InFe_2O_4$.

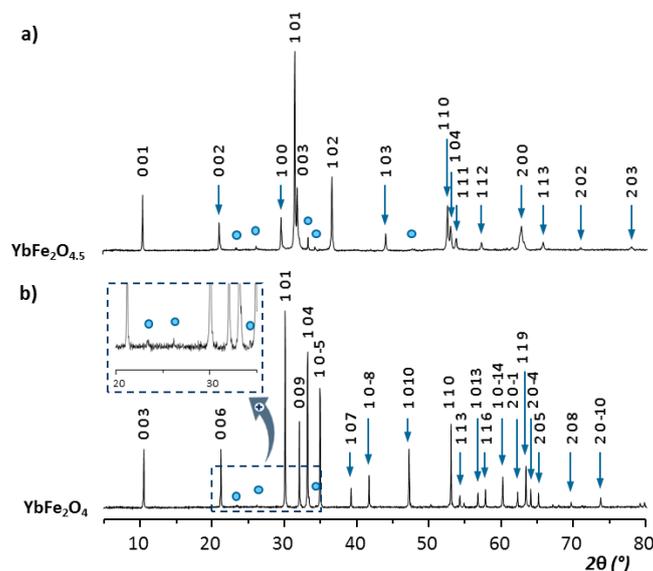


Figure A. II. 1 : Diagrammes DRX indexés des phases à l'ytterbium a) $YbFe_2O_{4.5}$ et b) $YbFe_2O_4$ d'après les résultats de l'affinement des mesures neutrons pour l'échantillon oxydé (présentés en partie « 1.4.3 Modélisation de la structure réelle »). L'impureté $YbFeO_3$ est signalée par des ronds bleus.

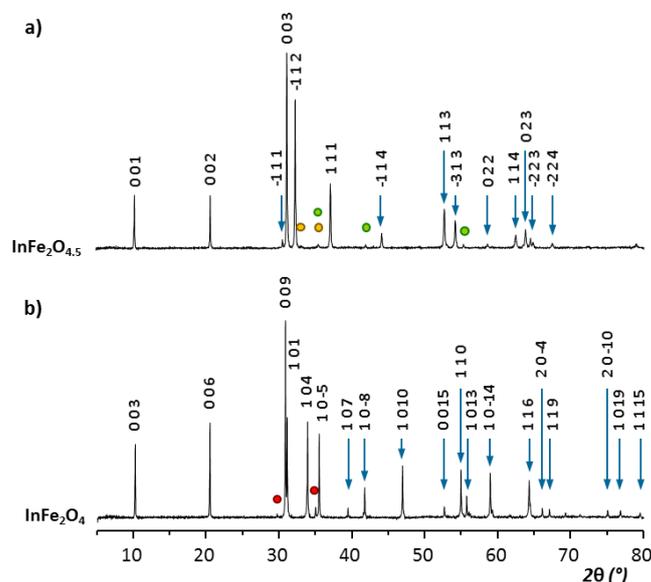


Figure A. II. 2 : Diagrammes DRX indexés des phases à l'indium a) $InFe_2O_{4.5}$ et b) $InFe_2O_4$ d'après les résultats de l'affinement des mesures neutrons pour l'échantillon oxydé (présentés en partie « 1.5.2 Modélisation de la structure réelle $InFe_2O_{4.5}$ par l'approche cristallographique du superspace »). Les impuretés $In_{0.7}Fe_{2.3}O_4$, Fe_2O_3 et In_2O_3 sont signalées respectivement par des ronds rouges, jaunes et verts.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Afin d'améliorer la qualité de la phase RFe_2O_4 et donc de diminuer la quantité d'impuretés présentes, d'autres méthodes de synthèses ont été tentées : traitement par induction, ajout de précurseurs carbonés, changement des temps et des températures de synthèse. Parmi toutes ces tentatives, une méthode a fourni de très bons résultats. Elle consiste à broyer ensemble les précurseurs R_2O_3 et Fe_2O_3 en proportion $\frac{1}{2}$ et 1 respectivement. Une fois le mélange homogène, il est compacté sous forme de pastilles de 5 mm de diamètre et placé dans un four tubulaire sous flux $H_2 : CO_2$ (1 : 2) pour un traitement de 72 heures à $1200^\circ C$. Le produit obtenu se présente sous la forme d'une poudre noire contenant uniquement la phase RFe_2O_4 pure. Cette deuxième méthode est donc bien plus efficace que la première comme l'indique la Figure A. II. 3. Malheureusement, elle n'a été découverte que sur le tard et, par conséquent, parfois les mesures ont été menées sur le mélange multiphasé.

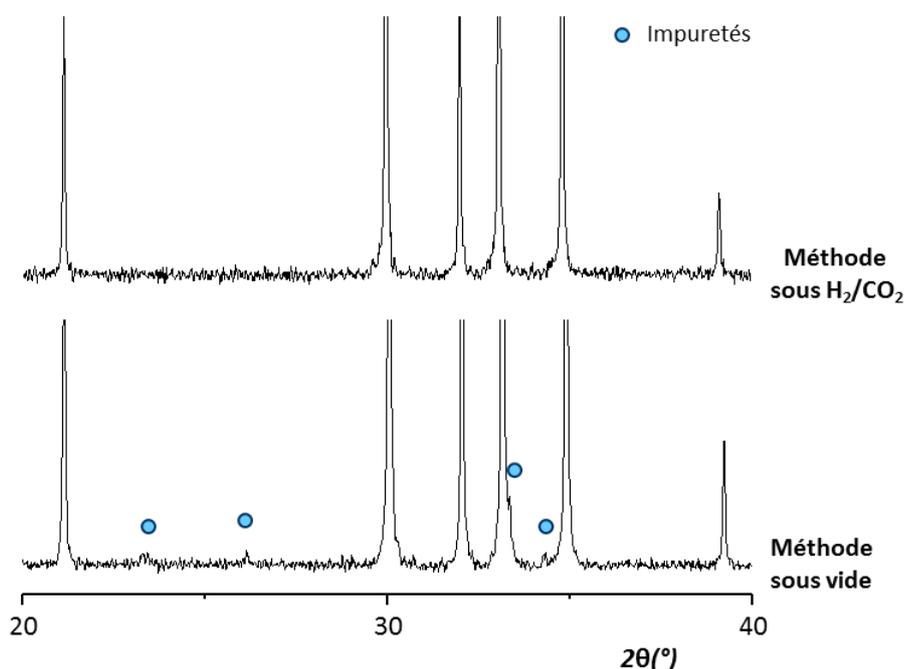


Figure A. II. 3 : Comparatif des diagrammes DRX (zoom sur une zone d'impureté $YbFeO_3$) d' $YbFe_2O_4$ synthétisés avec la méthode sous vide et la méthode sous H_2/CO_2 . Mise en évidence de la disparition des pics de l'impureté ($YbFeO_3$ signalés par des ronds bleus).

La phase oxydée RFe_2O_{4+x} ($x \approx 0.5$) est obtenue à partir de l'oxydation contrôlée de RFe_2O_4 compressée sous forme de pastilles de 5 mm de diamètre. Le traitement thermique sous air (échantillon non scellé sous vide) est de 6 heures à $600^\circ C$. Le composé ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre d'un marron très prononcé contenant majoritairement RFe_2O_{4+x} ($x \approx 0.5$), mais aussi les impuretés déjà présentes dans la phase RFe_2O_4 d'origine quand celle-ci n'était pas pure (voir diagrammes indexés d'après affinement des résultats neutrons en Figure A. II. 1a et Figure A. II. 2a).

1.2 Etude complète des composés RFe_2O_{4+x} ($x = 0$)

Nous avons tout d'abord réalisé une étude complète de la phase $YbFe_2O_4$ d'origine. Les composés RFe_2O_4 ont déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études structurales et microscopiques qui mettent en avant des résultats contrastés (parfois contradictoires) dans le cas d' $YbFe_2O_4$ ^{5,6} sur la température d'ordre de charge T_{CO} entre cations Fe^{2+} et Fe^{3+} . Ainsi, l'ordre de charge à l'échelle nanométrique a été observé en-dessous de $626^\circ C$ par microscopie électronique.⁵ Parallèlement, l'analyse d' $YbFe_2O_4$ par spectroscopie Raman à haute température a pu montrer le passage de domaines 3D à 2D à environ $573^\circ C$.⁷ Cependant, à notre connaissance, aucune analyse neutron d' $YbFe_2O_4$ n'a été reportée, étude pourtant nécessaire à une bonne compréhension du sous-réseau anionique en prévision de l'incorporation des oxygènes après oxydation. Le composé $InFe_2O_4$ étant fort semblable, nous mettrons juste en avant les quelques différences avec $YbFe_2O_4$.

1.2.1 Stœchiométrie en oxygène et décentrage cationique

La structure du composé $YbFe_2O_4$ cristallise dans le groupe d'espace $R-3m$ avec une maille de paramètres $a = 3.455 \text{ \AA}$ et $c = 25.11 \text{ \AA}$.⁸ Comme le montre la Figure A. II. 4a, Elle se caractérise par une maille hexagonale consistant en un empilement de simples couches $[YbO_2]$ de type $[CdI_2]$ à base d'octaèdres YbO_6 et de doubles couches $[FeO_2]$ à base de bipyramides FeO_5 . Dans une maille, les couches cationiques s'agencent suivant le schéma $[ABA][BCB][CAC]$ en bon accord avec les translations de réseau rhomboédriques, Figure A. II. 4b.

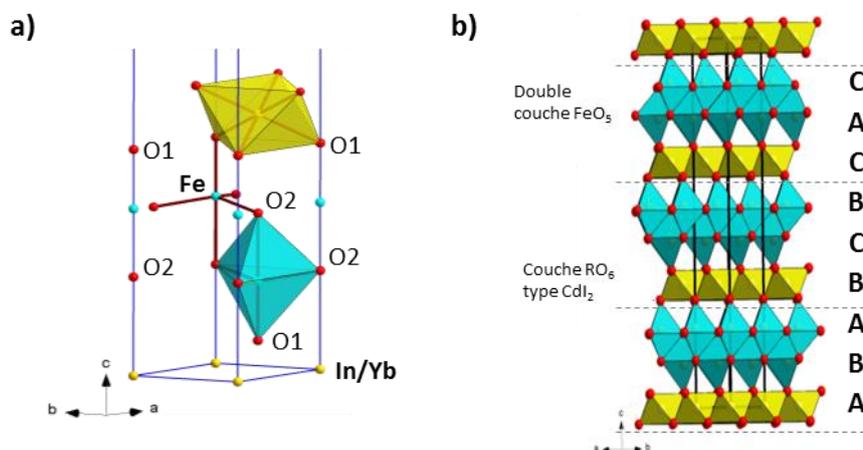


Figure A. II. 4 : a) Représentation cristallographique moyenne des structures RFe_2O_4 ($R = Yb$ et In). b) Représentation de la maille totale avec mise en évidence de l'empilement $[ABA][BCB][CAC]$ entre les couches cationiques.

Contrairement au composé $LuFe_2O_4$, annoncé avec une distorsion monoclinique en dessous de $T_{CO} = 600^\circ C$, aucun comportement similaire n'a été reporté pour $YbFe_2O_4$ et son isotype à l'indium. Nous n'avons pas observé d'élargissement caractéristique sur les diagrammes bien résolus (longueur d'onde $K\alpha_1$ pure). Par conséquent l'ensemble des données neutrons d' $YbFe_2O_4$ ont été affinées en considérant le groupe d'espace $R-3 m$. Tous les atomes ont été traités avec des paramètres d'agitation thermique anisotropes. Au final, l'ensemble de ces résultats permet de conclure avec un R_{Bragg} de 1.99%, que nous sommes face au composé $YbFe_2O_{4.0}$ avec des paramètres de maille égaux

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

à $a = 3.43522(6)$ Å et $b = 24.9751(6)$ Å. En effet, la carte des différences de Fourier ne montre aucune présence de sites interstitiels. Le résultat de l'affinement des données neutrons et la structure cristalline obtenue sont présentés en Figure A. II. 5 et les paramètres cristallographiques, ainsi que les distances interatomiques sont disponibles dans le Tableau A. II. 1 et le Tableau A. II. 2 ci-dessous.

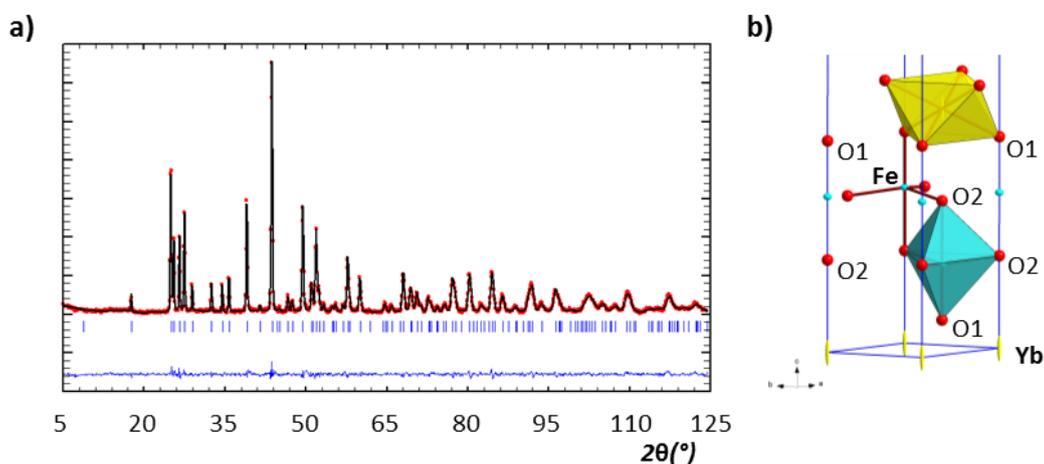


Figure A. II. 5 : a) Profil de l'affinement Rietveld des données neutrons d'YbFe₂O₄. b) Structure finale déduite de l'affinement des mesures neutrons.

Tableau A. II. 1 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement d'YbFe₂O₄ à température ambiante obtenus à partir de l'affinement Rietveld des données neutrons.

Atome, site	x	y	z	U _{eq}	U ₁₁ = U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃ = U ₂₃
Yb, 3a	0	0	0	0.0132	0.0008(8)	0.038(1)	0.0004(8)	0
Fe, 6c	0	0	0.21531(7)	0.0083	0.0095(8)	0.0060(9)	0.0047(8)	0
O1, 6c	0	0	0.2925(1)	0.0075	0.008(1)	0.008(1)	0.004(1)	0
O2, 6c	0	0	0.1278(1)	0.0222	0.020(1)	0.027(2)	0.010(1)	0

Tableau A. II. 2 : Distances interatomiques d'YbFe₂O₄ à température ambiante obtenues à partir de l'affinement Rietveld des données neutrons.

liaisons	Distances (Å)
Yb – O1 (x6)	2.231(1)
Fe – O1 (x1)	1.927(3)
Fe – O2 (x3)	1.9982(4)
Fe – O2 (x1)	2.186(3)

Comme indiqué dans le Tableau A. II. 1 ci-dessus, tous les déplacements anisotropiques disposent de valeurs raisonnables, excepté le paramètre U_{33} de l'ytterbium qui est très grand ($U_{33} = 48xU_{11}$). Cette particularité est le reflet du déplacement du site Yb, caractéristique visible sur les images de la microscopie électronique en transmission présentée en Figure A. II. 6 par la suite (voir partie

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

« 1.2.2.1 Caractérisation microscopique d' $YbFe_2O_4$ ». En effet, ces dernières montrent bien le split de l'atome d'ytterbium selon l'axe c . Ce comportement est similaire à celui observé pour les atomes de lutécium dans le composé $LuFe_2O_{4+x}$ (avec $x = 0$). Cependant, les affinements de Le Bail effectués sur la maille rhomboédrique de l'échantillon directement après synthèse et six mois plus tard (annexe 1) ne mettent pas en évidence de phénomènes de modulation propres aux atomes lourds Yb (en revanche, la figure montre la forte stabilité de l'échantillon). Il en va de même sur les données neutrons, ce qui permet de conclure que le déplacement des atomes d'ytterbium n'est pas modulé de manière cohérente, en tout cas à longue distance.

Concernant le composé $InFe_2O_4$, après une mesure de DRX sur notre diffractomètre RIGAKU (longueur d'onde $Cu K\alpha_1$), l'affinement Le Bail ($R_{bragg} = 2.53\%$) donne les paramètres de maille $a = 3.33965(5) \text{ \AA}$ et $c = 26.0694(4) \text{ \AA}$, dans le groupe d'espace $R-3m$.

Pour finir, la comparaison des diagrammes DRX des deux échantillons $YbFe_2O_4$ et $InFe_2O_4$ six mois après leur synthèse avec ceux effectués directement après synthèse fait état de la forte stabilité des échantillons dans les conditions normales de température et de pression. Pour preuves, la faible évolution des paramètres de mailles affinés par la méthode de Le Bail sur ces mêmes résultats DRX résumés dans le Tableau A. II. 3 ci-dessous.

*Tableau A. II. 3 : Tableau comparatif des valeurs des paramètres de maille affinés par la méthode de Le Bail sur les diagrammes DRX des composés au sortir de la synthèse et des mêmes composés six mois plus tard (avec un astérisque *).*

Echantillons	$a = b$ (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	R_{bragg} (%)
$YbFe_2O_4$	3.45578(4)	25.1196(3)	90	120	1.01
$YbFe_2O_4^*$	3.45603(6)	25.1156(5)	90	120	1.11
$InFe_2O_4$	3.33965(5)	26.0694(4)	90	120	1.31
$InFe_2O_4^*$	3.34039(6)	26.0752(5)	90	120	1.65

1.2.2 Caractéristiques structurales et modulations à l'échelle microscopique

1.2.2.1 Caractérisation microscopique d' $YbFe_2O_4$

La Figure A. II. 5 de la structure cristallographique obtenue après affinement du profil neutron présentée plus haut, bien que correcte, ne reflète pas les phénomènes microscopiques relatifs aux domaines d'ordre de charge Fe^{2+}/Fe^{3+} . A contrario, l'étude en microscopie électronique, disponible en Figure A. II. 6, révèle la présence de satellites de diffraction typiques des phénomènes d'ordre de charge et d'autres spécificités structurales.

Les tous premiers satellites visibles se présentent sous la forme de trainées diffuses le long de la ligne $(h/3, k/3, l)$ dans la direction de l'axe de zone $[\bar{1}10]_R$ (R étant une référence à la symétrie rhomboédrique de la phase)(Figure A. II. 6a). Il correspondent à l'effet de l'ordre de charge à courte distance et nous les désignerons sous le terme de vecteur de modulation $q_{2,YbFe_2O_4}$. Dans la littérature,⁵ cet ordre de charge a été estimé selon une longueur cohérente de l'ordre de 3 à 7 nm dans le plan (la largeur des plans suivant l'axe c étant, elle, plus petite). A titre de comparaison, dans le cas des

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches $\text{RM}_2\text{O}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}$ et In ; $\text{M} = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

composés $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$, au moins trois modulations indépendantes commensurables ou incommensurables (appelées q_2 , q_3 et q_4) ont été identifiées qui disparaissent une fois passée $T_{\text{CO}} = 330\text{K}$.^{1,3}

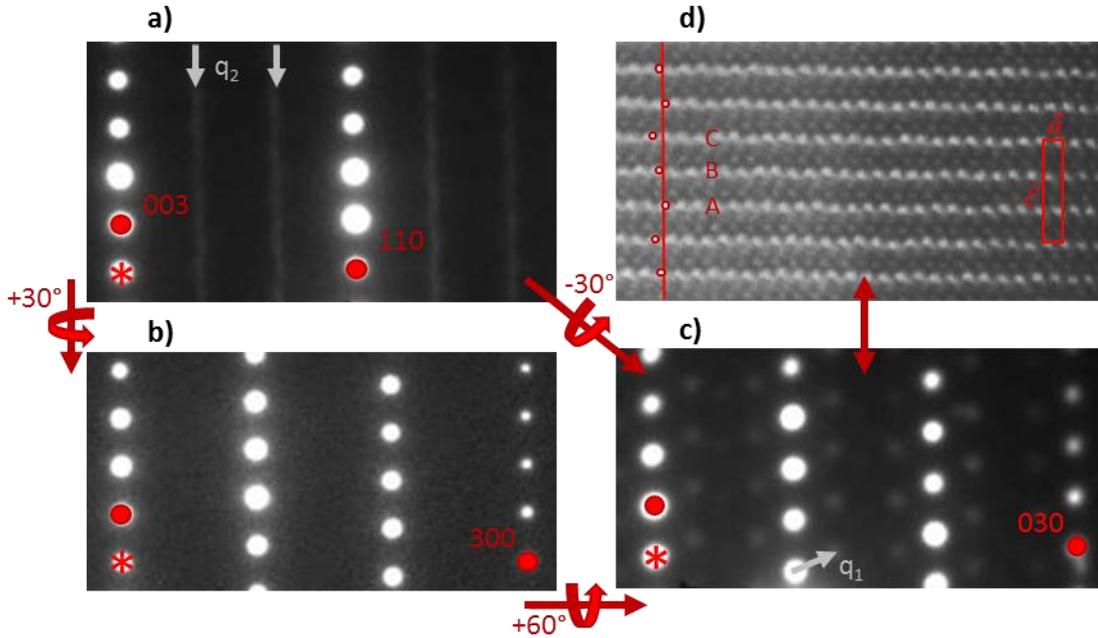


Figure A. II. 6 : Diffraction électronique des axes de zones d' YbFe_2O_4 : a) $[-110]$ avec une flèche pointant les trainées d'ordre de charge q_2 ; b) $[100]$, et c) $[010]$ avec une flèche pointant le vecteur de modulation q_1 . d) Image HAADF correspondant à l'axe de zone $[010]$ avec les rangées d'ytterbiums ondulés le long de l'axe a en accord avec les déplacements anisotropiques des Yb de l'axe de zone $[-110]$.

Les autres satellites présents, quant-à-eux, sont plus intenses que ceux décrits précédemment. En effet, ils se révèlent sous la forme de spot d'assez forte intensité parfaitement visible selon l'axe de zone $[010]_{\text{R}}$ (Figure A. II. 6 c) et ils ont été associés vecteur de modulation $q_{1,\text{YbFe}_2\text{O}_4} = 0.28 \vec{a}_{\text{R}}^* + \sim 1 \vec{c}_{\text{R}}^*$. Il est d'ailleurs intéressant d'observer que ces spots ne sont présents que sur l'axe de zone $[010]_{\text{R}}$ et disparaissent suivant les axes de zone voisins comme $[100]_{\text{R}}$ par exemple (voir Figure A. II. 6b et c). Dans le composé au lutécium, ce phénomène a été assigné à la fois à une légère sur-stœchiométrie et à une ségrégation des oxygènes, mais aussi à une ondulation des atomes de lutécium (suivant \vec{a} le long de la maille) dans de larges domaines de quelques centaines de nanomètres.^{1,3} Ici, s'agissant de la phase YbFe_2O_4 , aucune sur-stœchiométrie en oxygène n'a été observée sur nos données neutrons, mais le déplacement ondulateur selon \vec{a} des ytterbiums est bien visible sur les images HAADF (Figure A. II. 6d, ce déplacement n'est cependant pas représentatif du comportement à grande échelle, d'où la valeur U33 définie précédemment) et va avoir pour conséquence de briser la symétrie rhomboédrique de la structure.

Rappelons cependant que ce vecteur de modulation $q_{1,\text{YbFe}_2\text{O}_4}$ n'a été observé ni sur les données neutrons, ni sur celles de la diffraction des RX. Par conséquent, ce vecteur peut être considéré comme un phénomène à très courte distance, et non coopératif, à l'échelle sondée par la diffraction des neutrons ou des RX.

1.2.2.2 Caractérisation microscopique d' $InFe_2O_4$

En ce qui concerne le composé $InFe_2O_4$, il présente une structure plus « moyennée » que son isotype à l'ytterbium. Ainsi, contrairement à ce dernier, il ne montre pas d'ondulation des ions indiums le long de l'axe a . De plus, il ne manifeste pas non plus de satellites de modulation comme le montre la Figure A. II. 7.

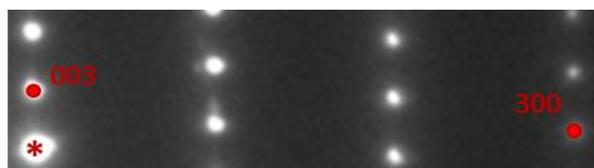


Figure A. II. 7 : cliché de diffraction électronique de l'axe de zone $[010]$ du composé $InFe_2O_4$ indexé dans la maille rhomboédrique.

1.2.3 Distribution des charges Fe^{2+}/Fe^{3+} dans $YbFe_2O_{4,0}$

Dans le cas tout particulier de la phase non oxydée $YbFe_2O_4$, une attention spéciale doit être portée aux ions fers, afin notamment de réaliser une comparaison avec le composé oxydé. En effet malgré la littérature importante sur les ordres de charges entre Fe^{2+}/Fe^{3+} et la microscopie électronique associée, nous n'avons accès à aucune information structurale à ce niveau. Dans ce cadre, l'utilisation du Mössbauer ^{57}Fe est particulièrement appropriée. Elle permettra notamment de nous donner des informations très intéressantes sur les interactions, locales et collectives, entre les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} . L'ensemble des mesures Mössbauer publiées dans ce manuscrit ont été faites à l'ICMCB par l'équipe de M. Wattiaux et M. Duttine que nous remercions.

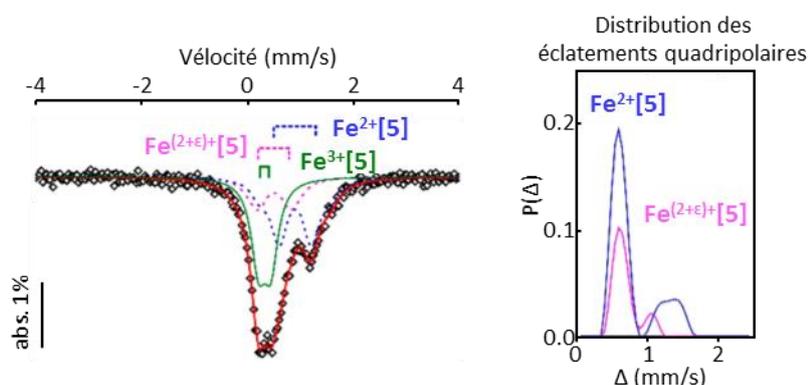


Figure A. II. 8 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe à température ambiante d' $YbFe_2O_4$. Les composantes avec des lignes en pointillées ont été calculées en considérant une distribution des paramètres d'éclatement quadripolaire.

Dans le cas de notre composé, l'impossibilité d'expliquer le spectre Mössbauer à l'aide de deux ou trois doublets quadripolaires discrets (i.e. de forme lorentzienne), nous a mené à considérer trois composantes, montrées dans la Figure A. II. 8 ci-dessus. Elles correspondent à un doublet quadripolaire et deux distributions de doublets quadripolaires. Elles reflètent l'hétérogénéité locale due, en partie, au décentrage des ions ytterbium déjà décrit ci-dessus. Les deux composantes

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

distribuées correspondent à la somme de doublets quadripolaires de forme lorentzienne, de largeur à mi-hauteur 0.30 mm/s (sur la base de la référence α -Fe), mais avec des valeurs d'éclatement quadripolaires distinctes. Il est important de noter que cet éclatement affecte essentiellement les espèces Fe^{2+} (d^6) en raison de la très forte contribution des électrons 3d sur le champ électrique total. Les paramètres obtenus via l'affinement^{9,10} de ces trois composantes sont reportés dans le Tableau A. II. 4.

Tableau A. II. 4 : Paramètres hyperfins déterminés après affinement du spectre Mössbauer ^{57}Fe d' $YbFe_2O_4$ (δ : déplacement isomérique, Δ : éclatement quadripolaire, Γ : largeur à mi-hauteur, * : valeur moyenne).

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	area (%)
Fe3+ [5]	0.31(2)	0.24(3)	0.33(3)	39(2)
Fe(2+ϵ) [5]	0.51(5)	0.59*	0.30(-)	20(2)
Fe2+ [5]	0.91(2)	0.79*	0.30(-)	41(2)

Les valeurs de déplacements isomériques et d'éclatement quadripolaires ainsi obtenues sont caractéristiques de tétraèdres bipyramidaux centrés sur un ion fer de coordinence V. Les trois composantes, quant-à-elles, correspondent au Fe^{3+} ($\delta = 0.31$ mm/s, aire relative 39%), Fe^{2+} ($\delta = 0.91$ mm/s, aire relative 41%) et à une valence intermédiaire $Fe^{2/3+}$ ($\delta = 0.51$ mm/s, aire relative 20%), cette dernière étant irrésolue du fait du transfert électronique rapide. Cependant la contribution Fe^{2+} vs Fe^{3+} a pu être déterminée en considérant une évolution linéaire des déplacements isomériques depuis 0.31 mm/s pour le Fe^{3+} jusqu'à 0.91 mm/s pour le Fe^{2+} . Ceci nous a permis d'obtenir une contribution de 7% du Fe^{2+} et de 13% du Fe^{3+} , correspondant à une moyenne relative des contributions de 48% pour le Fe^{2+} et 52% pour le Fe^{3+} , résultats en accord avec la formule $YbFe_2^{2.5+}O_4$. L'ensemble de ces résultats valide donc le ratio $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ égal à 1 : 1.

Finalement, l'utilisation du Mössbauer a permis de valider la coprésence des charges localisées Fe^{2+}/Fe^{3+} (à 80%) probablement ordonnés dans des nano-domaines avec des charges délocalisées avec un mixte de $Fe^{2/3+}$ (à 20%). Ces informations nous permettent d'anticiper sur le comportement semi-conducteur du composé observé et décrit tard (partie « 1.7.3 Transport localisé »)

1.3 Oxydation et passage de RFe_2O_4 à RFe_2O_{4+x} ($x = 0.5$)

1.3.1 Etat de l'art

L'oxydation de composés en couche a commencé à susciter l'intérêt des scientifiques à partir des années 80. A cette époque, Gerardin *et al* publient une série de composés oxydes à base de lanthanide qu'ils regroupent sous la terminologie $RFe_2O_{4.5}$ ($R = Lu, Yb, Er, Ho, Y$ et In).¹¹ Ces composés ont tous été obtenus après chauffage sous air des précurseurs RFe_2O_4 . Malheureusement, que ce soit dans la publication de Gerardin *et al*, ainsi que dans celles qui suivront, aucune donnée cristallographiques n'ont été reportées hormis la détermination de la symétrie primitive trigonale/hexagonale avec $a_{YbFe_2O_{4.5}} = a_{YbFe_2O_4}$ et $c_{YbFe_2O_{4.5}} = \frac{1}{3} c_{YbFe_2O_4}$.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches $\text{RM}_2\text{O}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}$ et In ; $\text{M} = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

En 2013, l'intérêt pour ces composés est relancé avec une étude très fournie et pertinente de Hervieu *et al* sur la transformation de LuFe_2O_4 en $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).^{1,12} Ainsi, ils ont découvert, grâce aux données ATG et DRX, que l'évolution vers la phase oxydée $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.5}$ se fait progressivement, via plusieurs états intermédiaires. De plus, le début de l'intercalation des oxygènes dans le composé commence à des températures raisonnablement basses (environ 200°C), élément significatif en vue de potentielles applications dans le stockage de l'oxygène.

Cependant, une fois encore, aucune donnée définitive concernant la cristallographie des ions oxygènes interstitiels n'est révélée, d'où notre étude sur le composé oxydé $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$.

1.3.2 Faible activation thermique et réversibilité

1.3.2.1 Oxydation d' YbFe_2O_4

L'oxydation de la phase YbFe_2O_4 a été contrôlée par ATG (sous flux d'air, rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$), et DRX haute température (sous flux d'air également, puis sous 3% H_2/N_2 , rampe de $30^\circ\text{C}/\text{min}$) et les résultats sont montrés dans les Figure A. II. 9 et Figure A. II. 10.

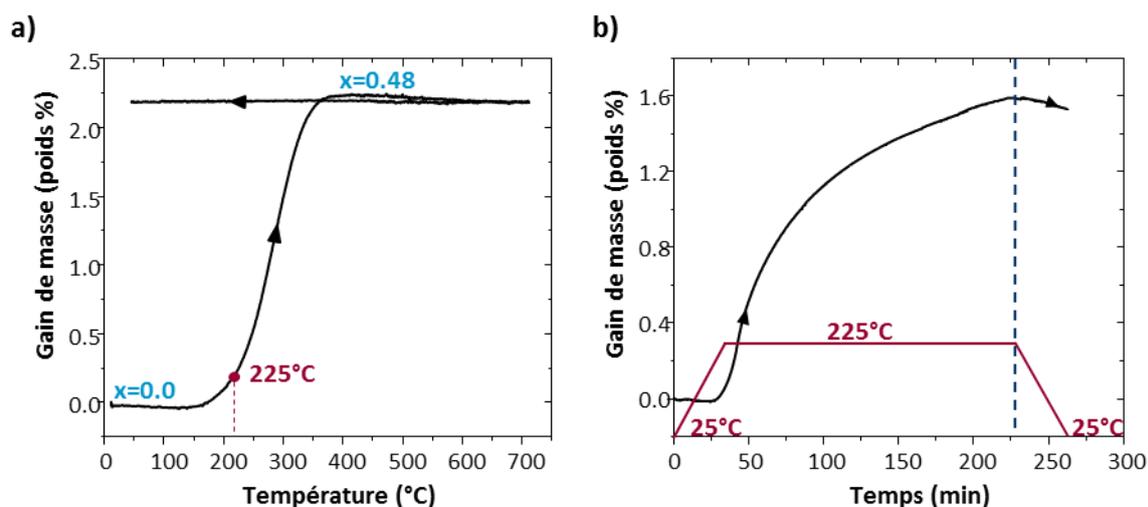


Figure A. II. 9 : a) Courbe ATG de l'oxydation d' YbFe_2O_4 sous air jusqu'à 700°C . Courbe ATG de l'oxydation d' YbFe_2O_4 sous air jusqu'à 225°C , suivi d'un isotherme à 225°C pendant 3h.

D'après la Figure A. II. 9a, la courbe montre une prise de masse continue entre 200°C et 380°C , puis un plateau après 380°C . La phase oxydée obtenue est stable et reste inchangée durant le refroidissement. La prise de masse correspond à un gain de 2.22% ce qui mène à la formule $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.48}$, en accord avec la formule idéale $\text{YbFe}^{3+}_2\text{O}_{4.5}$.

Une autre mesure ATG, réalisée elle aussi sous air, mais avec une rampe en température allant jusqu'à 225°C , suivie d'un isotherme à cette température de 180 minutes, a été effectuée (Figure A. II. 9b). Comme sur l'ATG précédente, l'oxydation s'initialise vers 200°C et la prise de masse se poursuit jusqu'à $x=0.5$ malgré l'isotherme en température. Par conséquent, il s'agit donc d'un processus d'oxydation sous contrôle cinétique et non thermodynamique. Les paramètres température et temps sont donc primordiaux. Ces données suggèrent la métastabilité de l'ensemble des états

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

intermédiaires ($0 < x < 0.5$). Il en est de même pour $LuFe_2O_{4+x}$ dont l'oxydation continue durant l'étape isotherme d'après les données reportées dans les travaux de Hervieu et al.²

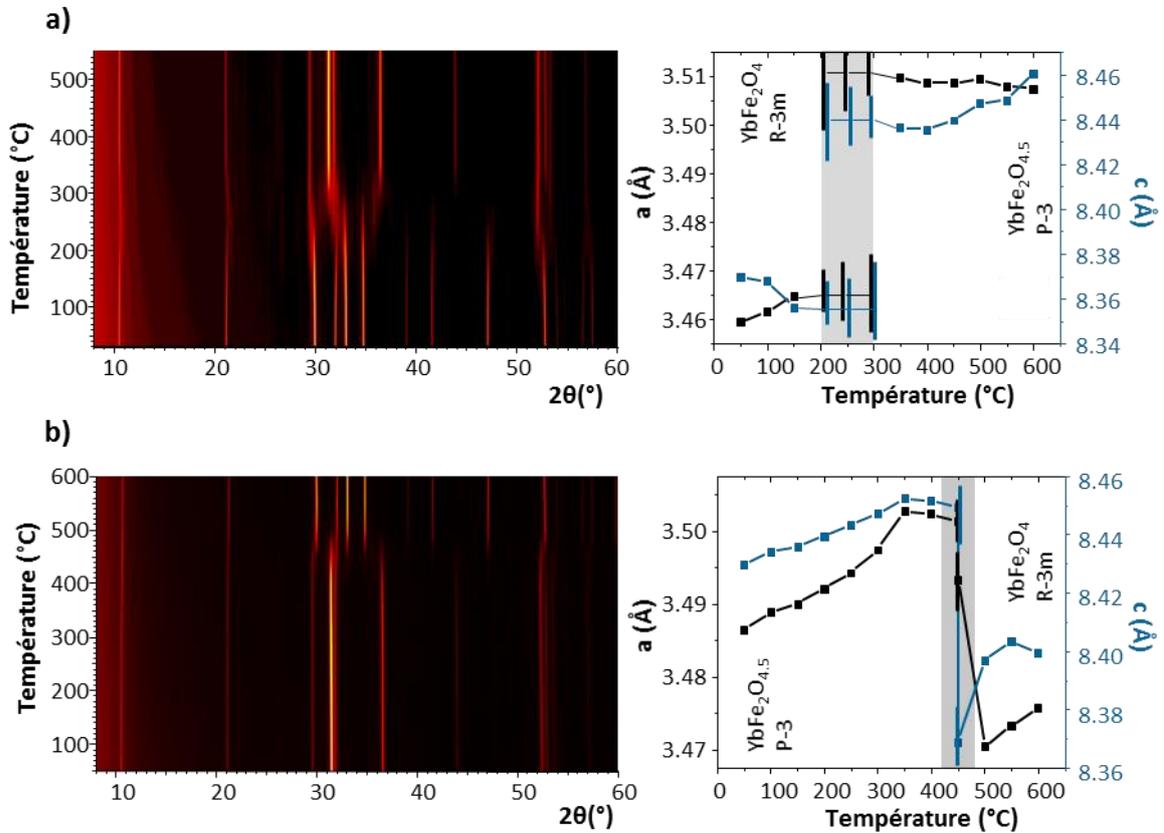


Figure A. II. 10 : a) Carte 2D de la DRX HT et évolution des paramètres de maille (a et c dans la maille P trigonale centrée ; a et $c/3$ dans la maille R centrée) durant l'oxydation d' $YbFe_2O_4$ et b) durant la réduction d' $YbFe_2O_{4.5}$. Les barres d'erreur dans la zone multiphasée grisée dénotent une forte imprécision.

Les résultats de la DRX HT présentés dans la Figure A. II. 10a indiquent, qu'au cours du chauffage, la transformation structurale apparait aux alentours de 250°C. Durant l'intervalle de 100°C qui suit, le diagramme indique la présence d'un mélange de phase. Puis, les pics se déplacent en accord avec l'évolution depuis $YbFe_2O_4$ jusqu'à $YbFe_2O_{4.5}$, continuellement, au travers des phases intermédiaires. Ces données confortent la maille trigonale reportée originellement. L'évolution des paramètres de maille réduits durant l'oxydation valide la dilatation de la maille après oxydation. Cela signifie qu'aucun résidu $YbFe_2O_4$ n'est présent et donc que l'oxydation est complète. Par conséquent, au-dessus de 700°C, le principal produit obtenu est $YbFe_2O_{4.5}$. Toutefois, parfois, des impuretés Yb_2O_3 et Fe_2O_3 sont décelées, dues à un début de décomposition.

L'analyse DRX HT a aussi été faite sous 3% H_2/N_2 afin de prouver la réversibilité du procédé et ses résultats sont présentés en Figure A. II. 10b. Le retour à la phase d'origine $YbFe_2O_4$ se fait à 450°C dans nos conditions expérimentales. Un rapide examen en diffraction électronique juste après le traitement montre la présence des trainées diffuses dues à l'ordre de charge ($\vec{q}_{2,YbFe_2O_4}$ décrit précédemment) avec des intensités fortement affaiblies. En revanche, $\vec{q}_{1,YbFe_2O_4}$ est absent ce qui révèle la présence d'un état métastable $Fe^{2.5+}$ exact avec toujours des petits domaines d'ordre de

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

charge et aucun déplacements selon \vec{a} des atomes d'ytterbium en comparaison avec la phase non oxydée tout juste synthétisée.

1.3.2.2 Oxydation d' $InFe_2O_4$

Concernant le composé $InFe_2O_4$, le suivi de l'oxydation a également été analysé à l'aide d'une ATG jusqu'à 800°C (sous flux d'air, rampe de 5°C/min) ainsi que par DRX haute température jusqu'à 550°C (sous flux d'air, rampe de 30°C/min).

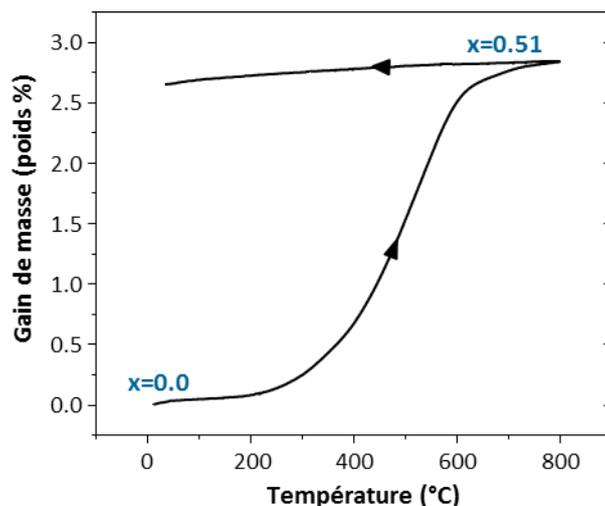


Figure A. II. 11 : Courbe ATG de l'oxydation d' $InFe_2O_4$ sous air jusqu'à 800°C.

Le tracé de l'évolution de l'ATG présenté en Figure A. II. 11 montre le début d'une prise de masse dès 200°C. A l'inverse d' $YbFe_2O_4$, cette évolution de la masse est plus longue et s'étend sur une gamme d'environ 400°C. Elle se stabilise dès 600°C et correspond à un gain de 2.6 %, correspondant à l'insertion de ~ 0.51 atomes d'oxygène en accord avec la formule $InFe^{3+}_2O_{4.5}$.

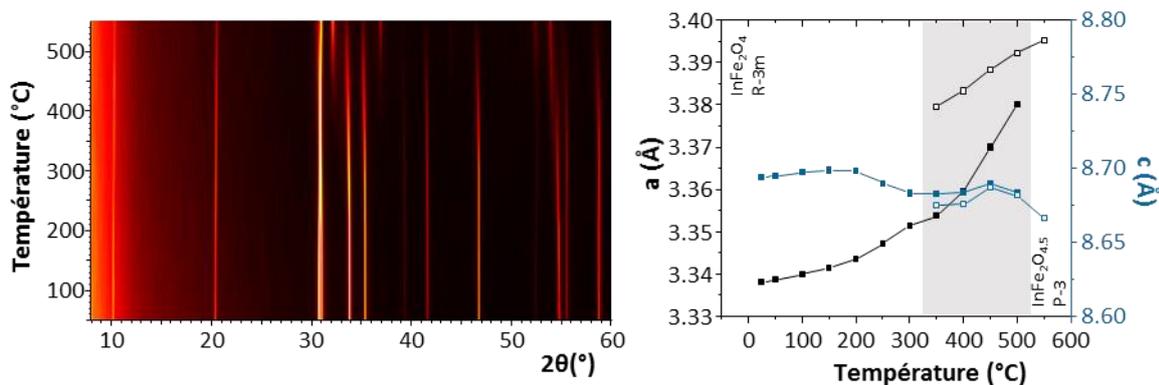


Figure A. II. 12 : Carte 2D de la DRX HT et évolution des paramètres de maille (a et c dans la maille P trigonale centrée ; a et $c/3$ dans la maille R centrée) durant l'oxydation d' $InFe_2O_4$. Présence d'une zone multiphasée (zone grisée).

Cette première analyse est confirmée par les résultats de la DRX HT. En effet, sur la carte 2D de l'évolution de la DRX HT présentée en Figure A. II. 12, les pics de la phase $InFe_2O_4$ commencent à

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

disparaître vers 450°C au profit de la phase oxydée, entraînant un très large domaine biphasé, entre 450 et 550°C. Cette zone est cependant bien plus étendue que ne le laisse présupposer cette première analyse. En effet, l'affinement des profils de chaque courbe en température de la DRX par la méthode de Le Bail, révèle l'apparition de la phase oxydée bien plus tôt, dès 350°C. Après 500°C, le composé stœchiométrique disparaît totalement au profit d' $InFe_2O_{4.5}$ qui reste la seule phase en présence.

Pour des raisons matérielles, la réduction du composé oxydé sous H_2 n'a pas pu être suivie par DRX HT comme ce fut le cas d' $YbFe_2O_{4.5}$. Effectivement, après quelques tentatives, la feuille d'or, utilisée comme support pour les mesures DRX HT, finit par réagir sous H_2 avec les ions In^{3+} via une réduction de In^{3+} en In^0 . Il y a cependant fort à parier que l'insertion d'oxygène est réversible tout comme cela était le cas pour $YbFe_2O_{4.5}$.

1.3.3 Discussion sur la capacité de stockage de l'oxygène

De manière générale, l'incorporation et le rejet d'oxygène surviennent à des températures similaires à celle du composé $LuFe_2O_4$. Ainsi, les trois composés présentent des aptitudes cycliques similaires et une capacité de stockage et relargage de l'oxygène (OSC) attractive. Il est à noter que de par sa masse molaire, l'OSC de la phase à l'indium est beaucoup plus élevée (1721 $\mu\text{mol O/g}$) que celle de l'ytterbium (1434 $\mu\text{mol O/g}$) qui, elle-même, est légèrement plus élevée que celle du lutécium (1426 $\mu\text{mol O/g}$). Cette observation est d'autant plus pertinente étant donnée le prix prohibitif du lutécium.

Cependant, l'OSC d' $YbFe_2O_4$ et d' $InFe_2O_4$ reste loin en dessous de celui d'oxydes particuliers comme la phase $114YBa(Fe, Mn)_4O_{7+\delta}$ (OSC $\approx 4000 \mu\text{mol O/g}$), ou des composés delafossites des systèmes $CuMnO_2-nCeO_2$ (OSC $\approx 3000 \mu\text{mol O/g}$), ou encore des oxysulfures de type Ln_2O_2S (OSC $\approx 8000 \mu\text{mol O/g}$), à relier aux couples respectifs $Fe^{2/3+}$, Mn^{2+}/Fe^{3+} , $Mn^{3/4+}$, Cu^+/Cu^{2+} et S^{2-}/S^{6+} .

La température de fonctionnement du cycle oxydation/réduction reste tout de même intéressante, notamment en ce qui concerne la post-réduction d' $YbFe_2O_{4.5}$, à savoir 400°C sous 3% H_2/N_2 . Elle est comprise dans la gamme de température admise pour le stockage de l'oxygène dans les catalyseurs automobiles (à savoir 400°C), dominés par les composés à base de CeO_2 (couple Ce^{3+}/Ce^{4+}).

1.4 Résolution de la structure cristalline réelle d' $YbFe_2O_{4.5}$

1.4.1 Structure cristalline moyenne

L'objectif de cette partie est de déterminer la structure cristalline du composé $YbFe_2O_{4.5}$ et, par la même occasion, de localiser et de quantifier le sous-réseau anionique. Dans ce but notre stratégie consiste à utiliser les images HREM afin de déduire une première « charpente » grossière du réseau cationique, puis d'affiner celle-ci à l'aide des données neutrons et synchrotron pour pouvoir, enfin, y placer les oxygènes. Notons que cette charpente a déjà été mentionnée dans le cas de $LuFe_2O_{4+x}$ pour $x = 0.5$.^{1,2}

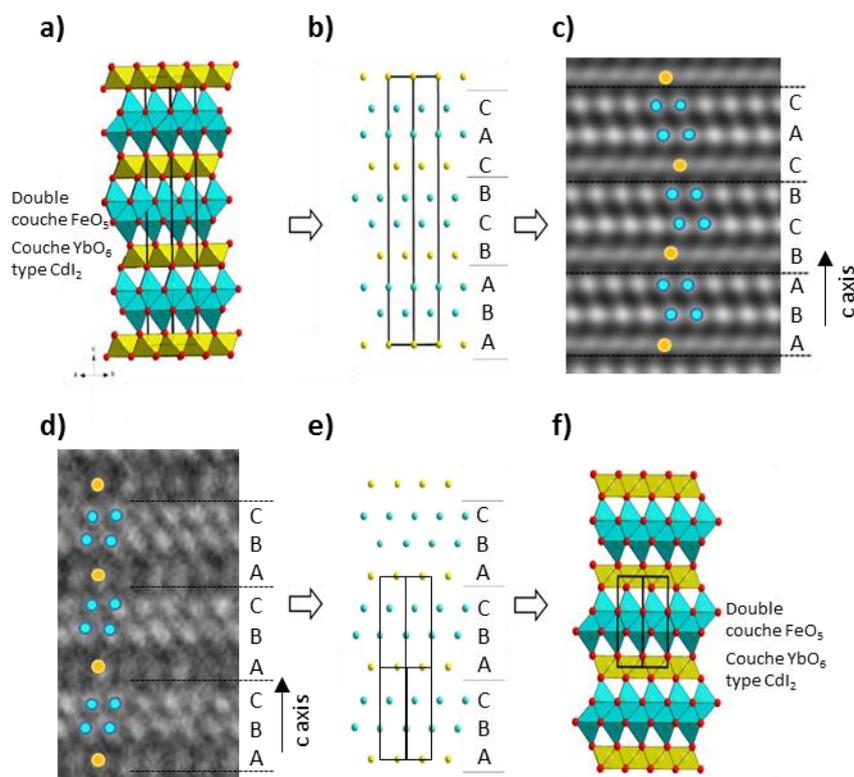


Figure A. II. 13 : Structure d' $YbFe_2O_4$ et déduction de la structure cristalline moyenne d' $YbFe_2O_{4.5}$. (a,b) Structure cristalline et agencement cationique d' $YbFe_2O_4$. c) Image HREM [010] simulée d' $YbFe_2O_4$ (défocus : $\Delta f = 0 \text{ \AA}$ et épaisseur : $\Delta t = 24.2 \text{ \AA}$). d) Image HREM [010] expérimentale d' $YbFe_2O_{4.5}$. e, f) Agencement cationique et model structural déduit d' $YbFe_2O_{4.5}$.

Le réseau cationique du composé $YbFe_2O_4$ a été décrit dans la partie « 1.2.1 Stœchiométrie en oxygène et décentrage cationique » comme formée de l'empilement de simple couche d'ytterbium et de doubles couches de fer selon la séquence [ABA][BCB][CAC] dans la maille rhomboédrique triple. La figure correspondante est montrée Figure A. II. 13a et b. L'image simulée de l'axe de zone [010] (Figure A. II. 13c) valide bien l'agencement cationique responsable du contraste observé. L'identification des contrastes aidant, il devient possible de déduire l'empilement cationique dans le composé oxydé $YbFe_2O_{4.5}$ (Figure A. II. 13 d, e et f). D'après cette première analyse, le composé $YbFe_2O_{4.5}$ montre un empilement [ABC] dans une maille primitive trigonale. Nous avons pu déduire un modèle obéissant à la symétrie P-3m1. Notons qu'à l'origine nous sommes passés à côté de cette symétrie et avons affiné la structure moyenne dans la symétrie P-3, ce qui conduira à une ambiguïté au moment de traiter la phase et sa modulation et à des résultats publiés dans une symétrie qui n'est pas la symétrie maximale possible.¹³ Cependant nous avons pu vérifier que les affinements très récents proposés dans ce travail de thèse sont très semblables en termes de résultats avec nos travaux préliminaires publiés.

Affinement de la structure moyenne :

Une fois le modèle bâti (à la main), il a été affiné via les données de diffraction des neutrons (ILL, D1B, $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$, $\theta = 0.8^\circ - 129^\circ$) et des RX (synchrotron, Argonne, 11BM, $\lambda = 0.414179 \text{ \AA}$,

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches $\text{RM}_2\text{O}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}$ et In ; $\text{M} = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

$\theta = 0.5^\circ$ - 50°). Il est à noter que l'échantillon fourni au synchrotron n'est pas le même que celui des neutrons et présente une légère impureté pérovskite YbFeO_3 (m% : 2.26(2)) qui n'était jusqu'alors pas détectable sur les diagrammes DRX conventionnels. La symétrie P-3m1 déduite plus tôt a été utilisée pour traiter les données synchrotron et a donné de bons résultats dans l'ensemble, hormis pour quelques pics où un léger élargissement asymétrique est constaté. Cet aspect est dû à un défaut d'empilement qui sera décrit plus tard. Le refroidissement de la phase, exceptée une légère contraction de la maille (à 295K : $a = 3.481064(9)$ Å et $c = 8.42915(4)$ Å, à 100K : $a = 3.476689(8)$ Å et $c = 8.42122(3)$ Å), ne met en évidence aucun éclatement de pics, ce qui tend à valider la trigonalité de la maille moyenne (voir Figure A. II. 14). Les pics satellites discutés plus tard sont évidents sur les données de DRX, où nous les avons simulés via une phase magnétique traitée en mode Lebail (Figure A. II. 15a) et en diffraction des neutrons ou ils ont été exclus pendant l'affinement de la maille moyenne (Figure A. II. 15b). L'utilisation du programme Fullprof pour l'analyse des données synchrotrons n'offre pas de procédures permettant de prendre en compte la modulation (comme c'est le cas sur le logiciel JANA 2006). Il faut donc utiliser une autre approche pour prendre en compte les satellites, à savoir l'utilisation d'une phase dite « magnétique » qui simule uniquement le comportement des vecteurs incommensurablement modulés magnétiques.

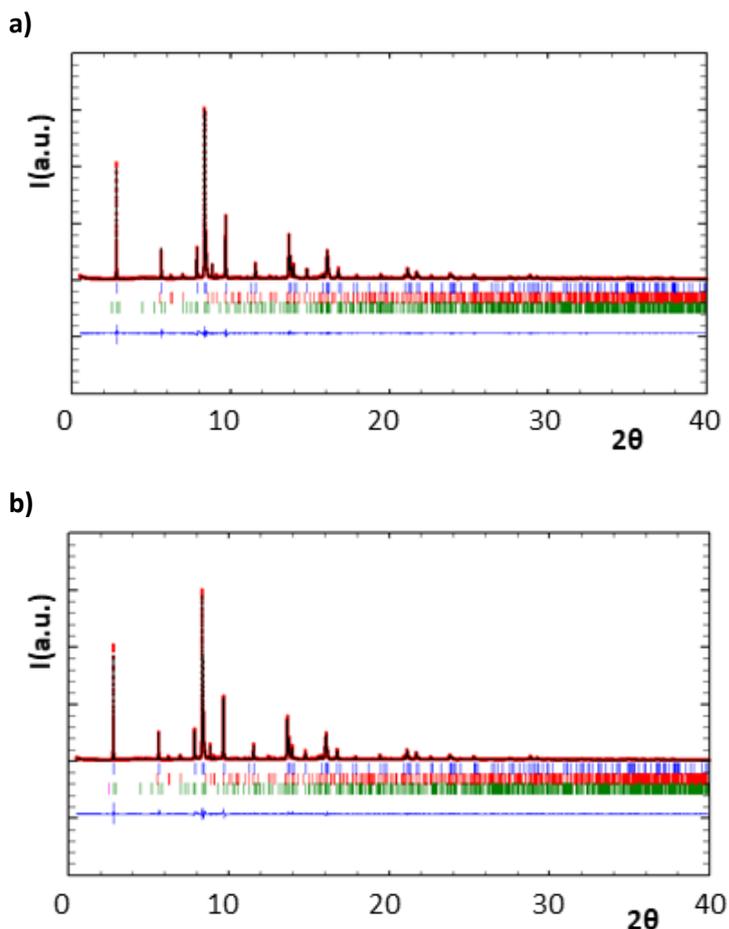


Figure A. II. 14 : Affinement Le Bail des données synchrotrons d' $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ a) à 100K ($R_p = 10.3\%$, $R_{wp} = 12.8\%$ et $R_{exp} = 8.31\%$) et b) à 295K ($R_p = 12.6\%$, $R_{wp} = 14.4\%$ et $R_{exp} = 8.70\%$) avec les phases $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ (bleu) et YbFeO_3 (rouge) ainsi qu'une phase magnétique (vert) pour les satellites.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches $\text{RM}_2\text{O}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}$ et In ; $\text{M} = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

Par la suite, afin de localiser les oxygènes interstitiels, les résultats de l'étude des cartes des différences de Fourier, des calculs MEMS et des diagrammes DRX sont venus s'ajouter à ceux des analyses neutrons et synchrotrons. Ainsi, à l'aide de toutes ces informations, nous avons déduit la position des atomes d'oxygène interstitiels dans les sites 2(c), à savoir en $x = 0$, $y = 1$ et $z = 0.341(2)_{\text{PND}}/0.3396(2)_{\text{synch}}$. L'insertion de ces oxygènes, sans prendre en compte les phénomènes de modulation, mène à l'apparition de distances moyennes $\text{O}_2\text{-O}_{\text{int}}$ très courtes ($2.06 \text{ \AA}_{\text{PND}}$), comme le montre la Figure A. II. 15c. Ceci étant, les contraintes locales dues aux interactions de type « push and pull » entre les oxygènes entraînent une occupation partielle sur les sites O_2 (site 2(d) et occupation = $0.71(2) \%$) et O_{int} (site 2(c) et occupation = $0.53(2) \%$). A ce titre, l'occupation partielle a été affinée en appliquant la contrainte $\text{O}_{\text{int}}+\text{O}_2$ de façon à ce que la stœchiométrie d' $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ soit respectée. Toutefois, il faut préciser que l'estimation du bruit de fond a une forte influence sur le ratio $\text{O}_2/\text{O}_{\text{int}}$ déduit des neutrons.

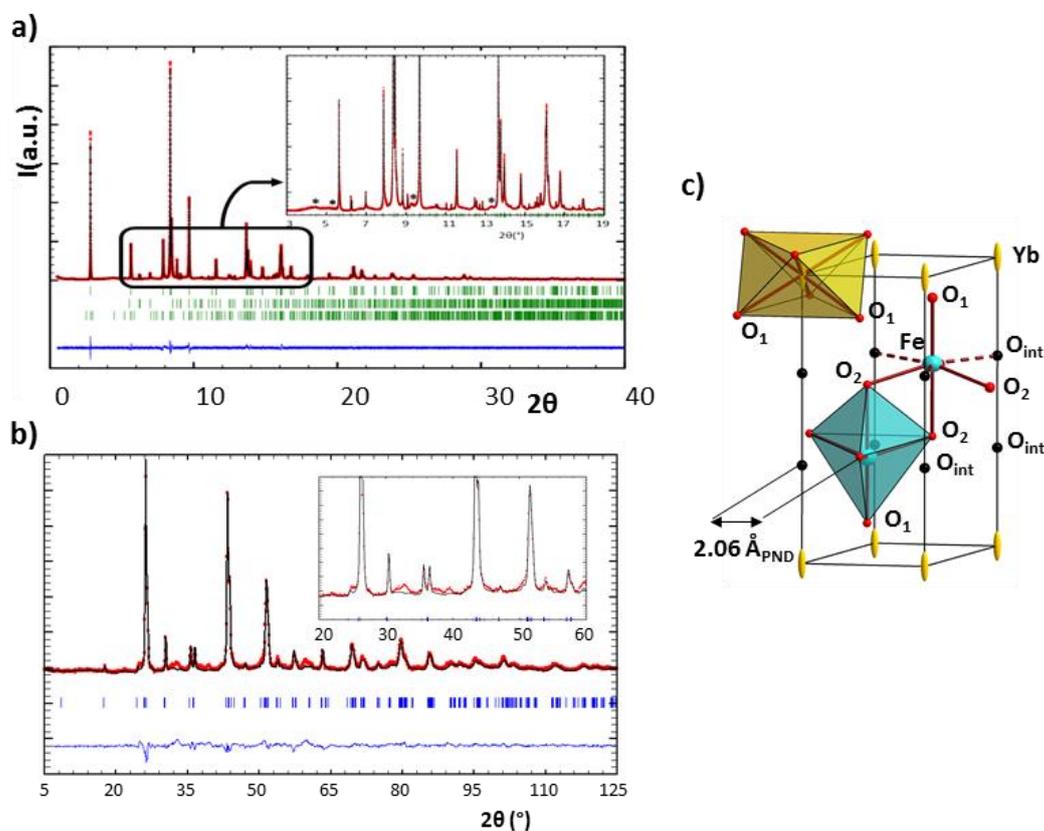


Figure A. II. 15 : a) Affinement Rietveld des données synchrotrons d' $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ avec les pics satellites simulés par une phase magnétique (signalée par des astérisques). b) Affinement Rietveld des données neutrons de la structure moyenne d' $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ où les pics satellites ont été exclus. c) Structure cristalline moyenne obtenue à partir de l'affinement des données neutrons.

Au final, la combinaison des affinements des résultats sur les deux types de sources de diffraction donnent des modèles de la structure cristalline moyenne similaires avec un $R_{\text{Bragg}} = 6.99\%$ pour les neutrons et $R_{\text{Bragg}} = 5.34\%$ pour le synchrotron. Les coordonnées atomiques du modèle moyen déduites des deux sources de diffraction sont disponibles dans le Tableau A. II. 5 et le Tableau A. II. 6.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. II. 5 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement d' $YbFe_2O_{4.5}$ à température ambiante depuis les données neutrons ($a = 3.4685(4)$ Å, $c = 8.378(1)$ Å, $R_{Bragg} = 6.99\%$).

Atome, site, occ	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	U_{12}	$U_{13} = U_{23}$
Yb, 1a	0	0	0	0.040(4)	0.0342(4)	0.057(4)	0.017(4)	0
Fe, 2d	2/3	1/3	0.3477(8)	0.023(2)	0.0262(2)	0.0180(2)	0.013(2)	0
O ₁ , 2d	2/3	1/3	0.119(1)	0.044(4)				
O ₂ , 2d, 0.71(2)	1/3	2/3	0.400(1)	0.021(3)				
O _{int} , 2c, 0.53(2)	0	0	0.341(2)	0.023(5)				

Tableau A. II. 6 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement d' $YbFe_2O_{4.5}$ à température ambiante depuis les données synchrotron ($a = 3.4810(4)$ Å, $c = 8.4295(1)$ Å, $R_{Bragg} = 5.34\%$).

Atome, site, occ	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	U_{12}	$U_{13} = U_{23}$
Yb, 1a	0	0	0	0.0489(1)	0.0120(1)	0.1326(6)	0.0060(1)	0
Fe, 2d	0	0	0.3330(6)	0.0329(6)	0.0344(5)	0.0393(8)	0.0172(5)	0
O ₁ , 2d	2/3	1/3	0.0984(4)	0.0157(6)				
O ₂ , 2d, 0.61(2)	2/3	1/3	0.4331(7)	0.0157(6)				
O _{int} , 2c, 0.64(3)	1/3	2/3	0.3396(2)	0.0157(6)				

Les principales informations déduites de l'analyse des données neutrons et synchrotron sont listées ci-dessous :

- L'occupation partielle des oxygènes O₂ évolue immédiatement avec l'insertion d'oxygène O_{int}. Par conséquent, une part significative des tétraèdres bipyramidaux perdent aussitôt au moins un de leurs oxygènes apicaux, les amenant à former des tétraèdres ou des pyramides à base carrées FeO_{4+x} en fonction de la contribution des O_{int}, malgré une intercalation d'oxygène. Ce résultat contre-intuitif est essentiel à la compréhension du modèle de l'espace réel dont nous discuterons plus tard.
- Les paramètres de déplacement anisotropiques d'Yb et Fe ont été affinés et montrent une assez large contribution dans le plan (a,b) et selon c. Il s'agit d'une réminiscence d'une caractéristique de la phase pristine YbFe₂O₄ discutée plus tôt qui correspond à l'ondulation (non cohérente ou à courte distance) des cations Yb le long de l'axe c. Ce résultat reste vrai dans YbFe₂O_{4.5} comme le montre la Figure A. II. 16. Il est cependant intéressant de noter qu'entre la phase hyperstœchiométrique YbFe₂O_{4.5} et la phase stœchiométrique YbFe₂O₄, la valeur moyenne quadratique du déplacement de l'ytterbium demeure inchangée selon c, tandis qu'elle est multipliée par un facteur 7 selon a et b. Ce comportement ne peut être relié

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

directement à l'apport d'oxygène. Par contre dans le plan, elle traduira les modulations de déplacement, moyennées localement.

- Après incorporation des 0.5 oxygènes, le site Yb conserve sa coordination octaédrique aplatie (distances Yb - O_1 ($\times 6$) : $2.24 \text{ \AA}_{\text{PND}}$), tandis que les O_{int} se tiennent à des positions apicales selon c (distance Yb - O_{int} : $2.89 \text{ \AA}_{\text{PND}}$). Cette disposition est similaire à celle des atomes d'yttriums de coordination 6+1 du composé $YMnO_3$ ^{14,15} (distances Y - O_{apical} comprises entre 2.33 et 2.43 Å). En revanche, la bipyramide d'origine est fortement distordue à cause des oxygènes interstitiels à proximité.

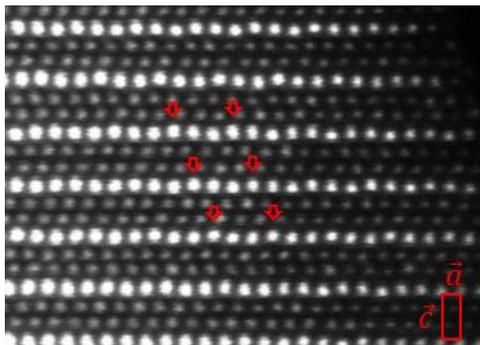


Figure A. II. 16 : Image HAADF d' $YbFe_2O_{4.5}$ correspondant à l'axe de zone $[010]$ montrant les ondulations de l'ytterbium tous les trois atomes (indiqués par des flèches rouges)

- Les cartes de calcul MEM à partir des données neutrons représentées en Figure A. II. 17 pour $YbFe_2O_4$ et $YbFe_2O_{4.5}$ montre une tendance générale. En effet, tous les atomes affichent une forte expansion de la densité nucléaire pour $YbFe_2O_{4.5}$ par rapport à la phase non oxydée. Cet effet est particulièrement prononcé sur le sous-réseau anionique. Comme expliqué plus tôt, ce comportement est à relier à la présence d'une forte modulation de la position induite par le processus d'oxydation. En somme, des déplacements modulés plutôt homogènes sont attendus pour O_1 et O_2 , O_3 et O_{int} (Figure A. II. 17c et d) et dans une moindre mesure pour Yb et Fe.

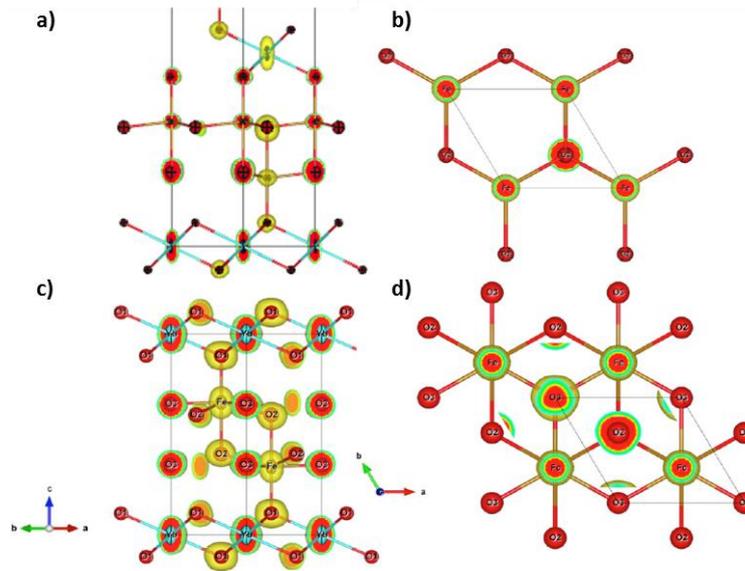


Figure A. II. 17 : Distribution et vue en coupe de la densité nucléaire obtenue à température ambiante pour a, b) $YbFe_2O_4$ et c, d) $YbFe_2O_{4.5}$ par MEM à partir des données neutrons. L'oxygène O_3 réfère au site interstitiel O_{im} . Les niveaux d'isosurface sont fixés à $0.24 \text{ fm}/\text{\AA}$. Le modèle structural obtenu par affinement Rietveld de données neutrons est aussi montré avec un déplacement atomique ellipsoïdal tracé avec un niveau de probabilité de 50%.

1.4.2 Identification des phénomènes de modulation par microscopie électronique

Une fois de plus, l'utilisation de la diffraction électronique nous a permis d'identifier les principales modulations structurales intervenant dans la phase oxydée. Les images de diffraction significatives sont présentées en Figure A. II. 18.

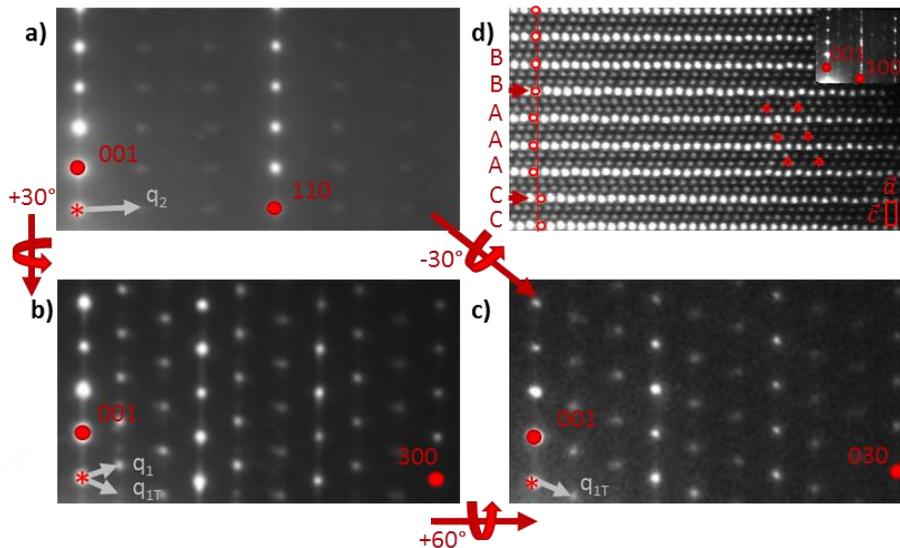


Figure A. II. 18 : Diffraction électronique d' $YbFe_2O_{4.5}$ sur les axes de zone a) $[-110]_h$ avec le vecteur de modulation q_2 (ordre de charge), b) $[010]_h$ et c) $[100]_h$ avec les vecteurs de modulation q_1 et q_{1T} (structure). Image HAADF de l'axe de zone $[010]_h$ avec des lignes diffuses le long de c^* . Les flèches vides indiquent l'ondulation des ytterbiums et les flèches pleines indiquent les défauts d'empilement occasionnel AA entre deux couches Yb voisines.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

L'étude par diffraction électronique révèle la présence de deux types de satellites avec deux origines totalement différentes. Le premier est caractérisé par des spots de très faibles intensités observés selon l'axe de zone $[-110]_h$ et correspond au vecteur de modulation $\vec{q}_{2,YbFe_2O_{4.5}} \approx 0.36 \vec{a}_h^* + 0.36 \vec{b}_h^*$ ou h se réfère à la maille hexagonale. A notre connaissance aucune modulation similaire n'a été reportée pour le composé $LuFe_2O_{4+x}$. Cependant, en raison de l'ensemble des phénomènes reportés selon l'axe de zone $[-110]_h$, nous avons assigné cette modulation aux domaines d'ordre de charge résiduels dans des micro-domaines pas complètement ordonnés de sous-stœchiométrie de type $YbFe_2^{-3+}O_{4.5-x}$. Cette modulation n'a pas, par la suite, été observée dans les résolutions des données neutrons et DRX, laissant à penser que ce phénomène n'est pas représentatif du composé à grande échelle.

Les satellites principaux, apparaissent dans l'axe de zone $[010]_h$, mais aussi après rotation autour de l'axe $[100]_h$. Ils correspondent aux vecteurs de modulation $\vec{q}_{1,YbFe_2O_{4.5}}$ et $\vec{q}_{1T} = \sim 0.27 \vec{a}_h^* + \sim 0.36 \vec{c}_h^*$. Contrairement aux satellites précédents, ceux-ci sont visibles et ont été affinés sur les données neutrons lors de la résolution de la structure réelle d' $YbFe_2O_{4.5}$. En outre, il faut noter que le composé au lutécium présente une modulation similaire $\vec{q}_{1,LuFe_2O_{5-x}} \approx 0.31 \vec{a}_h^* + \sim 0.33 \vec{c}_h^*$. Cependant, les études sur l'oxydation du $LuFe_2O_4$ en $LuFe_2O_{4.5}$ font mention d'une évolution des satellites jusqu'à une maille orthorhombique commensurable (appelée O) via une maille monoclinique intermédiaire modulée (appelée M').¹² Dans notre cas, nous n'avons pas identifié de modulation intermédiaire dans nos échantillons.

L'image HAADF, présentée sur la Figure A. II. 18 et la Figure A. II. 18d, montre une ondulation assez périodique des ytterbiums par rangées d'environ trois atomes. Ce comportement a déjà été discuté (partie « 1.4.1 Structure cristalline moyenne ») et nous avons déjà conclu que son influence sur l'intensité des satellites modulés doit être faible, car il ne concerne que les corrélations à courte distance dans le cas du composé de départ. Par ailleurs, même si l'ensemble des cristaux et des échantillons testés nous donnent généralement les mêmes résultats, il arrive que certains arborent une trainée diffuse supplémentaire sur les clichés de diffraction électronique le long de c^* dans l'axe de zone $[010]_h$. Par comparaison avec les images HAADF correspondantes, une perturbation de l'empilement AA en agencement AB entre deux couches d'ytterbium a été observée. Ce défaut d'empilement implique des défauts locaux d'intercroissance avec l'empilement type $YbFe_2O_4$. Du point de vue des données, notamment celles des mesures haute résolution au synchrotron, elle se traduit par une asymétrie des pics que nous avons simulée au mieux en utilisant un élargissement anisotrope de la taille des cristallites.

1.4.3 Modélisation de la structure réelle $YbFe_2O_{4.5}$ / l'approche modulée

Le modèle structural moyen se heurte à certaines limitations, et néglige les interactions entre les atomes O_2 et O_{int} . La présence des phénomènes de modulation $q_{1,YbFe_2O_{4.5}}$ (sans lien avec l'ordre de charge) essentiellement au niveau de nos données de diffraction des neutrons, rend possible la détermination d'un modèle structural réel.

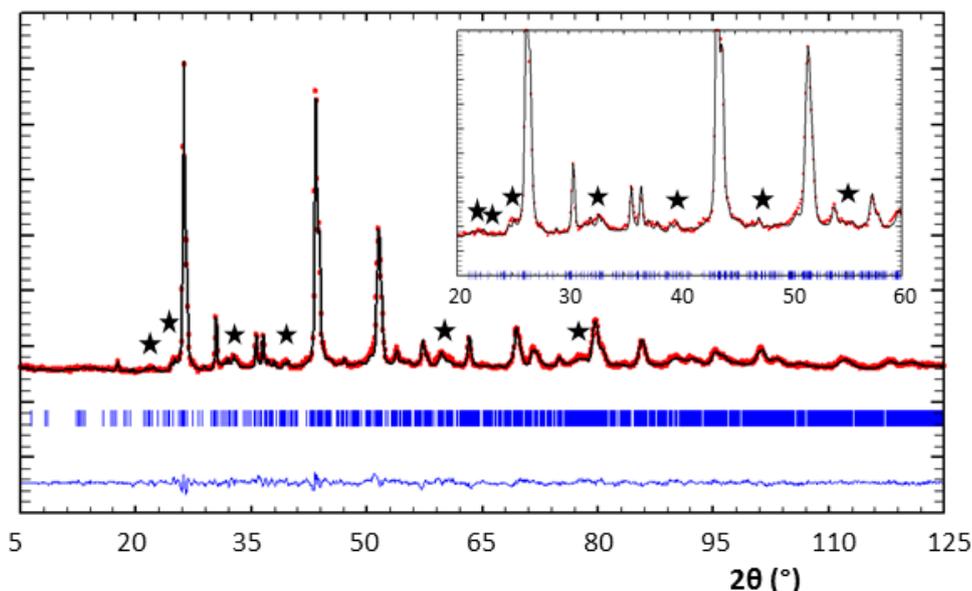


Figure A. II. 19 : Affinement Rietveld des données neutrons d' $YbFe_2O_{4.5}$ avec les principaux satellites d'ordre 1 et 2 symbolisés par une astérisque ().*

Le vecteur de modulation $q_{1,YbFe_2O_{4.5}}$ a été affiné à la fois sur le jeu de données neutrons et synchrotrons. Pour le synchrotron, Figure A. II. 15, l'affinement de q est fait à l'aide d'une seconde phase magnétique assortie d'un profil large. Concernant les données neutrons, la largeur du profil utilisé est moins importante que pour les données synchrotrons. L'augmentation de l'intensité de ces derniers dénote une importante contribution des atomes d'oxygène. Le profil, Figure A. II. 19, a été affiné en utilisant des satellites d'ordre 1 et 2. Au finale, on trouve via les deux méthodes de mesure un vecteur q_1 de composantes $0.3117(2)$, $-0.0300(2)$, $0.0351(2)_{synch}$ et de $0.278(1)$, $-0.020(1)$, $0.359(2)_{PND}$ dans la maille hexagonale. Ces résultats sont en bon accord avec les images de diffraction électronique qui donnaient $\vec{q}_{1,YbFe_2O_{4.5}} = \sim 0.27 \vec{a}_h^* + \sim 0.36 \vec{c}_h^*$.

Evidemment le caractère bidimensionnel du vecteur $q_{1,YbFe_2O_{4.5}}$ et sa composante selon c^* , implique que la corrélation entre les domaines satellites passent à travers les couches $[YbO_2]$ alors qu'on imagine une insertion au niveau des atomes de fer. Ceci est probablement à l'origine de l'augmentation de la largeur des satellites qui ne reflètent pas la même longueur de cohérence que le réseau principal.

Le vecteur de modulation $q_{1,YbFe_2O_{4.5}} (\approx \alpha, \sim 0, \gamma)$ n'est pas compatible avec une symétrie trigonale, comme on a pu le vérifier dans les tables de supergroupes d'espace (<http://wcp-ap.eng.hokudai.ac.jp/yamamoto/spgr.html>). Il devient donc nécessaire de changer de symétrie et de passer à un sous-groupe compatible avec P-3 (choix en début d'étude), à savoir P-1(α, β, γ)0. Néanmoins, la valeur de $\beta \sim 0$ nous a semblé très suspecte, même si, l'affinement a pu être mené correctement dans un premier temps dans cette symétrie. En réalité, une solution plus élégante trouvée sur le tard (même si l'affinement est quasiment le même) conduit à un modèle moyen dans la symétrie P-3m1, qui autorise les sous-groupes monocliniques (C2/m) compatibles avec un vecteur à deux composantes ($\alpha, 0, \gamma$).

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

La maille monoclinique correspond alors parfaitement à la maille M' annoncée par M. Hervieu et al¹⁶ pour les compositions oxydées. La relation entre la maille trigonale $P-3m1$ ($a = 3.468(4) \text{ \AA}$ et $c = 8.378(2) \text{ \AA}$) et la maille monoclinique $C2/m$ ($a = 6.002(7) \text{ \AA}$, $b = 3.465(7) \text{ \AA}$, $c = 10.316(1) \text{ \AA}$, $\beta = 125.765(6)^\circ$) est montrée Figure A. II. 20. La structure moyenne a pu être affinée sans ambiguïté dans cette nouvelle symétrie. Le supergroupe d'espace compatible est donc $C2/m(\alpha 0 \gamma)0$ dans lequel nous avons pu résoudre la structure modulée. Après transformation, le vecteur de modulation devient $q = 0.4923(9), 0, -0.178(1)$.

Comme cela déjà été discuté avec la Figure A. II. 19, les réflexions satellites par diffraction des neutrons (et ce même si elles sont bien identifiées) n'en demeurent pas moins assez faibles et/ou associées à des élargissements importants de profil. Cela implique de travailler très méthodiquement, en contrôlant le modèle affiné très régulièrement. Par exemple, il est clair que nous pouvons converger vers des solutions en très bon accord avec les résultats expérimentaux, mais où les couches $[YbO_2]$ sont exagérément ondulées selon la modulation.

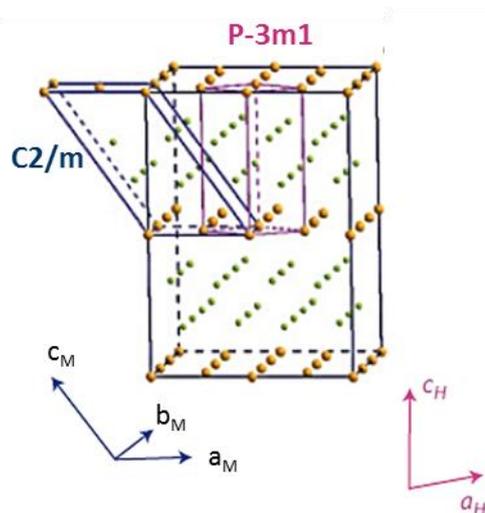


Figure A. II. 20 : Représentation des relations entre les mailles $P-3m1$ (en rose) et $C2/m$ (en bleu).

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

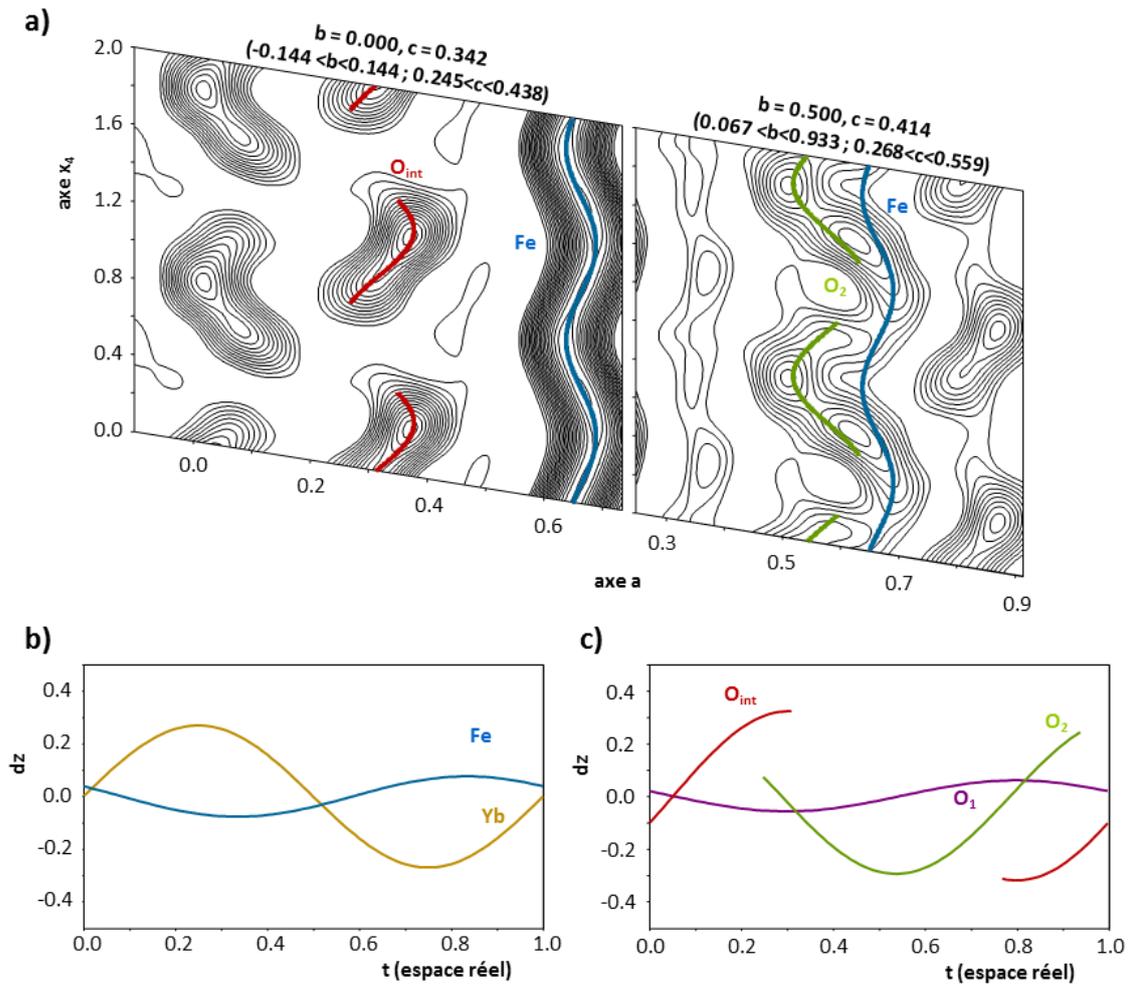


Figure A. II. 21 : a) les chemins atomiques de O_{int} , O_2 et Fe superposés sur la somme des cartes de Fourier F_{obs} dans le plan x_4 - x intégrés sur toute la densité nucléaire (O_{int} : $0.00 < b < 0.342$ et $0.245 < c < 0.438$), (O_2 : $0.067 < b < 0.933$ et $0.268 < c < 0.559$). b, c) déplacement le long de z (Å) pour tous les atomes en fonction de t (projection dans l'espace réel de l'axe x_4).

En bref, de manière générale, le jeu de données de diffraction des neutrons a été traité en utilisant les conditions suivantes :

- Pour tous les atomes, les déplacements ont été modulés suivant le premier ordre uniquement après vérification de l'amélioration de l'affinement. Il est à noter qu'un meilleur affinement est disponible en passant au second ordre certains atomes, mais ces résultats ont été écartés car bien trop compliqués pour refléter la réalité d'une mesure sur poudre.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

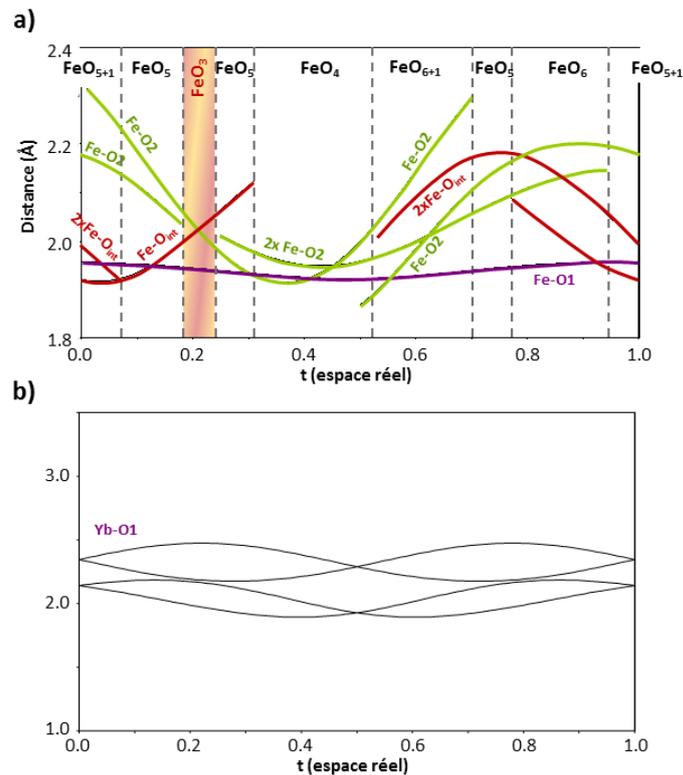


Figure A. II. 22 : Distances cations-anions a) $Fe-O$ et b) $Yb-O$ le long de t avec mise en évidence des différents types de polyèdres FeO_n . Une zone correspondant au polyèdre FeO_3 peut être exclue.

- A partir des cartes de Fourier Fobs disponible en Figure A. II. 21, on note que l'occupation des sites O_2 et O_{int} sont complémentaires le long de la quatrième dimension i . Afin de modéliser ce comportement, deux fonctions créneaux ont été utilisées. Ceci a permis d'obtenir un bon profil d'affinement (Figure A. II. 19) avec $R(all) = 5.54\%$, $R(main) = 3.77\%$, $R(sat. \text{ ordre } 1) = 7.55\%$ et $R(sat. \text{ ordre } 2) = 6.86\%$. L'ensemble des paramètres de modulation obtenus sont présentés en Tableau A. II. 7, Tableau A. II. 8 et Tableau A. II. 9.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. II. 7 : Paramètres de modulation des positions pour la structure modulée $YbFe_2O_{4.5}$ (groupe d'espace $C2/m(\alpha 0\gamma)00$, $q_1 = 0.4923(9)$, 0 , $-0.178(1)$, $a = 6.002(7)$ Å, $b = 3.465(7)$ Å, $c = 10.316(1)$ Å, $\beta = 125.765(6)^\circ$, $R_{all} = 5.54\%$).

Atomes		x	y	z
Yb	$U_{\sin}(1)$	0.025(3)	0	0.026(2)
	$U_{\cos}(1)$	0	0	0
Fe	$U_{\sin}(1)$	0.021(3)	0	0.0044(2)
	$U_{\cos}(1)$	-0.016(3)	0	0.0060(2)
O ₁	$U_{\sin}(1)$	0.018(4)	0	-0.001(2)
	$U_{\cos}(1)$	0.010(5)	0	0.006(2)
O ₂	$U_{\sin}(1)$	0.045(9)	0	0.029(5)
	$U_{\cos}(1)$	-0.043(7)	0	0.000(4)
O _{int}	$U_{\sin}(1)$	0.06(1)	0	0.019(1)
	$U_{\cos}(1)$	-0.00(1)	0	-0.025(1)

Tableau A. II. 8 : Paramètres de modulation des occupations pour la structure modulée $YbFe_2O_{4.5}$ (groupe d'espace $C2/m(\alpha 0\gamma)00$, $q_1 = 0.4923(9)$, 0 , $-0.178(1)$, $a = 6.002(7)$ Å, $b = 3.465(7)$ Å, $c = 10.316(1)$ Å, $\beta = 125.765(6)^\circ$, $R_{all} = 5.54\%$).

Atomes	delta	x40
O _{int}	0.55(2)	0.140(9)
O ₂	0.70(2)	0.188(9)

Tableau A. II. 9 : Distances interatomiques pour la structure modulée $YbFe_2O_{4.5}$ (groupe d'espace $C2/m(\alpha 0\gamma)00$, $q_1 = 0.4923(9)$, 0 , $-0.178(1)$, $a = 6.002(7)$ Å, $b = 3.465(7)$ Å, $c = 10.316(1)$ Å, $\beta = 125.765(6)^\circ$, $R_{all} = 5.54\%$).

	Yb-O			Fe-O			
	d_{moy} (Å)	d_{min} (Å)	d_{max} (Å)	d_{moy} (Å)	d_{min} (Å)	d_{max} (Å)	
Yb-O1	2.14(3)	2.12(3)	2.15(3)	Fe-O1	1.96(2)	1.95(3)	1.99(3)
Yb-O1	2.35(2)	2.33(4)	2.36(4)	Fe-O2	2.18(5)	2.16(3)	2.21(3)
Yb-O1	2.35(2)	2.32(3)	2.37(3)				
Yb-O1	2.14(3)	2.13(3)	2.16(3)				
Yb-O1	2.35(2)	2.34(4)	2.37(4)				
Yb-O1	2.35(2)	2.32(3)	2.38(3)				

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Au vu des valeurs présentées dans les trois tableaux ci-dessus, il devient nécessaire de s'arrêter sur quelques points intrigants. Tous d'abord, la modulation du déplacement des atomes de fer, d'ytterbium et d'oxygène est d'une amplitude selon dz assez significative, comme le montre plus aisément la Figure A. II. 21b et c. Ce comportement avait déjà été prédit précédemment par les calculs MEM uniquement à partir des intensités principales. Ensuite, quelques distances très courtes entre O_2 et O_{int} (inférieures à 2\AA) sont visibles dans quelques zones du superespace. Elles sont sûrement dues aux joints de domaine, à la largeur des satellites et à l'affinement imparfait. L'apparition de ces faibles distances fait suite au relâchement des contraintes (O_2+O_{int}) durant les derniers cycles d'affinement, ce qui mène à une formule finale $YbFe_2O_{4.89}$. Par conséquent, certains oxygènes responsables de ces courtes distances ne sont pas plausibles dans la structure réelle. Dans le même ordre d'idée, bien que ce modèle génère raisonnablement bien les satellites observés et bien que la structure affinée obtenue soit convenable, quelques distances courtes $O_{int}-O_2$, $Yb-O_1$ et $Fe-O$ subsistent dans des zones localisées du superespace et sont soulignées sur les Figure A. II. 22. Ces légères divergences sont le résultat d'une mésestimation de certaines intensités de pic due à l'utilisation de la même fonction d'affinement et ce même quand le premier pic est plus large que le dernier. A cela s'ajoute le lissage du déplacement ondulatoire de premier ordre qui génère des approximations, mais qui est plus raisonnable pour des résultats sur poudre. Enfin, la présence d'un désordre local mentionné précédemment mène à un excès d'anions d'oxygène dans l'affinement 3D+1.

Du point de vue de la représentation structurale, la Figure A. II. 23 montre bien la différence entre la structure $YbFe_2O_4$ (Figure A. II. 23 a et b) et la structure hyper-stœchiométrique $YbFe_2O_{4.5}$ (Figure A. II. 23 c et d) après insertion des oxygènes. L'alternance des O_2 et des O_{int} suivant la quatrième dimension dans la structure après oxydation mène à la création d'une séquence complexe constituée à la fois de zones d' O_2 ou O_{int} individuelle, mais aussi à des zones mixtes d' O_{int} et O_2 . De plus, la modulation entraîne une ondulation des couches simples YbO_2 et doubles FeO le long des couches à cause de la composante selon c^* de $q_{1,YbFe_2O_{4.5}}$, mais aussi le long de l'axe a , tandis qu'elle reste négligeable selon b . L'affinement de cette ondulation pousse les O_2 et les O_{int} sur le côté. Toutefois les distances courtes O_2-O_{int} , sont malgré, tout conservées.

Après projection de la structure $YbFe_2O_{4.5}$ affinée dans l'espace réel en utilisant une maille périodique d'approximativement $8*4*6$, la représentation en Figure A. II. 23e est obtenue.

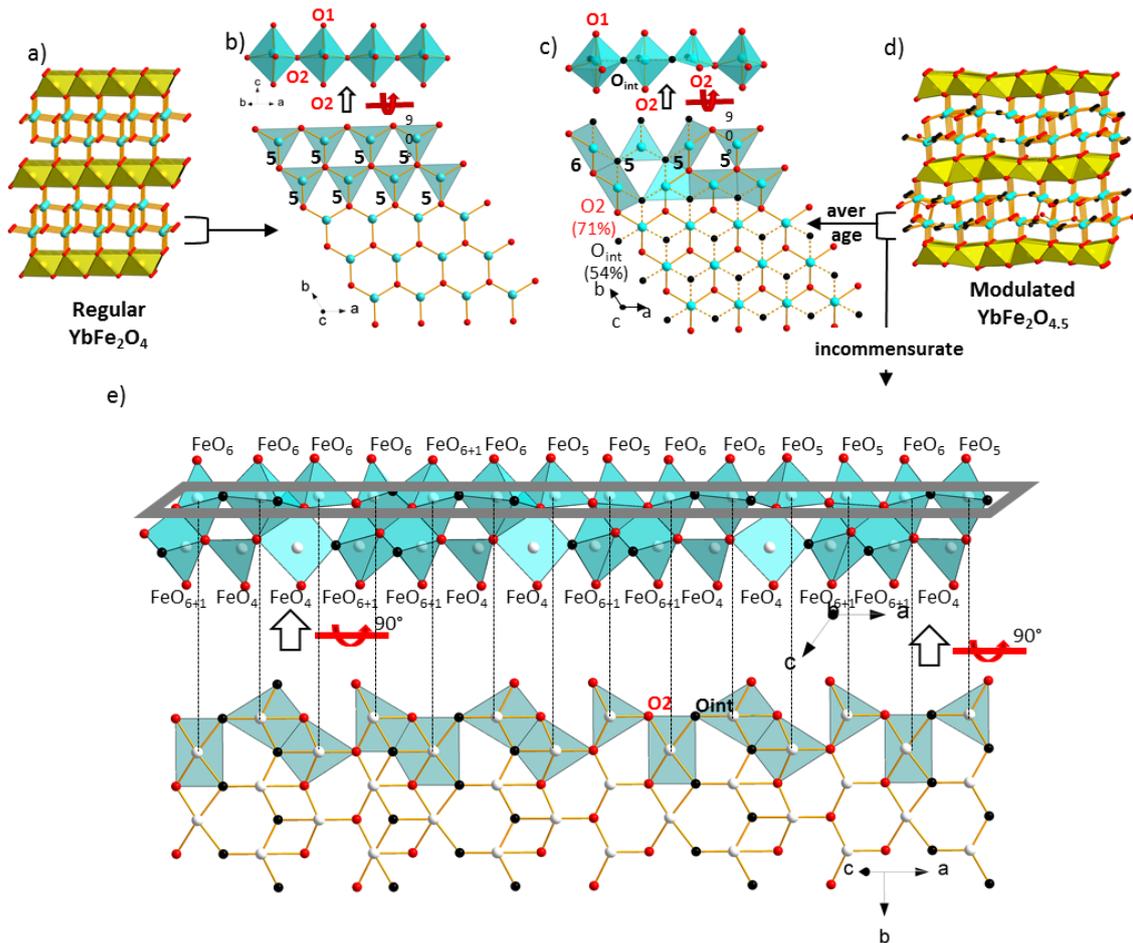


Figure A. II. 23 : a,b) structure cristalline d' YbFe_2O_4 avec le détail sur un plan équatorial de la bicouche et les rangées de tétraèdres bipyramidales correspondantes le long de l'axe a . c) plan équatorial de la structure moyenne $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ avec les interactions entre O_2 et O_{int} et la rangée plausible de polyèdres FeO_n . d) Ondulations dans la structure 3D modulée d' $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ à partir du traitement dans le superspace 3D. e) distribution incommensurable des O_2 et O_{int} menant à des rangées complexes de divers polyèdres FeO_n ($n = 4, 5, 6, 6+1$).

Cette figure conserve des distances $\text{O}_2\text{-O}_{\text{int}}$ courtes (inférieure à 2.2 Å) qui n'ont pas été filtrées. Cependant, la multitude de coordination O_{6+1} implique soit des déplacements du septième voisin, soit la représentation d'atomes d'oxygène qui sont en réalité absents. De façon générale, des octaèdres FeO_6 distordus apparaissent, combinant des O_2 et des O_{int} , tandis que l'absence de certains O_2 apicaux conduit à la création de pyramides à base carrées FeO_5 . Dans certaines parties de la maille, la configuration originale en tétraèdres bipyramidaux est conservée uniquement sous la forme de trois atomes d' O_2 ou de trois O_{int} dans le plan. De surcroît, dans certaines mailles avec un manque d' O_2 apicaux, des tétraèdres et des plans carrés FeO_4 inattendus peuvent être observés qui interagissent avec les O_{int} des tétraèdres bipyramidaux. Pour finir, la distribution des oxygènes entre deux doubles couches respecte le superspace 4D et donc permet d'obtenir, au final, une ségrégation des anions oxygènes.

La variété des polyèdres FeO_n interagissant dans la structure après oxydation est confirmée par la spectroscopie Mössbauer montrée en Figure A. II. 24. Le spectre peut être décomposé en trois composantes associées à trois ions fer trivalents de coordination IV, V et VI, résumées dans le

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches $\text{RM}_2\text{O}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}$ et In ; $\text{M} = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. II. 10. Ici encore, les signatures des $\text{Fe}^{3+}[5]$ et $\text{Fe}^{3+}[6]$ ont été calculées en utilisant une distribution des paramètres d'éclatement quadripolaire en accord avec la résolution expérimentale Γ (0.30mm/s). Il faut savoir que la distribution des paramètres d'éclatement quadripolaire est considérée comme une distribution sphériquement symétrique des hauts spins d^5 de l'ion Fe^{3+} . L'éclatement quadripolaire provient principalement de la contribution du réseau au gradient de champ électrique via le champ cristallin. La distribution de la contribution des octaèdres est, quant à elle, très prononcée.

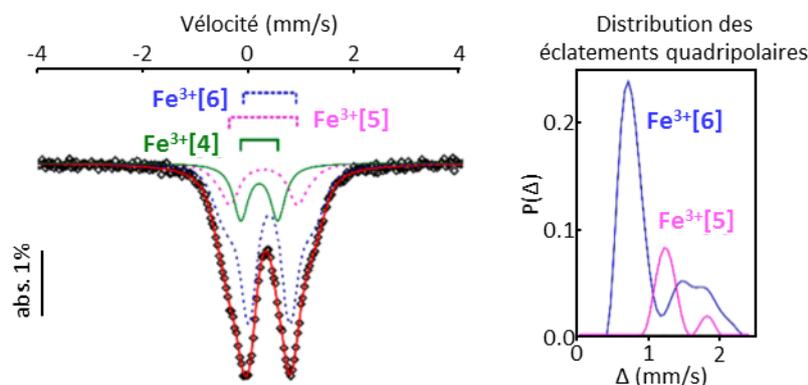


Figure A. II. 24 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe à température ambiante d' $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$. Les composantes avec des lignes en pointillées ont été calculées en considérant une distribution des paramètres d'éclatement quadripolaire.

Tableau A. II. 10 : Paramètres hyperfins du Mössbauer ^{57}Fe déterminés après affinement du spectre Mössbauer ^{57}Fe d' YbFe_2O_4 (δ : déplacement isomérique, Δ : éclatement quadripolaire, Γ : largeur à mi-hauteur, * : valeur moyenne)

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	area (%)
Fe^{3+} [4]	0.17(3)	0.70(3)	0.34(2)	16(4)
Fe^{3+} [5]	0.25(3)	1.34*	0.30(-)	18(4)
Fe^{3+} [6]	0.36(2)	1.04*	0.30(-)	66(5)

Il faut noter cependant que cet affinement a été préféré à d'autres modèles proposés, comme, par exemple, avec uniquement $\text{Fe}^{3+}[5]$ et $\text{Fe}^{3+}[6]$, mais qui n'étaient pas satisfaisant car conduisant à des sous-spectres caractérisés par des paramètres hyperfins en désaccords avec les caractéristiques structurales.

A l'intérieure de la structure 3D modulée d' $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$, la distribution apériodique des polyèdres FeO_n induit une hétérogénéité dans les distances des liaisons Fe-O pour chaque site de fer, notamment les polyèdres FeO_5 et FeO_6 . De même, elle entraîne une légère variation du gradient de champ électrique au niveau des nucléi de ^{57}Fe . Cette variabilité de distorsion des sites de fer est clairement reflétée par l'étendue et le caractère multimodal de la distribution observée pour le paramètre d'éclatement quadripolaire surtout en ce qui concerne l'ion Fe^{3+} de coordination VI. Au final, aucun signal correspondant à Fe^{2+} n'est détecté sur le spectre Mössbauer, ce qui tend à

confirmer la complète oxydation de l'échantillon et donc la disparition de la phase stœchiométrique $YbFe_2^{2.5+}O_4$.

1.5 Résolution de la structure cristalline réelle $InFe_2O_{4.5}$

1.5.1 Structure cristallographique moyenne

Le raisonnement suivi pour résoudre la structure cristalline d' $YbFe_2O_{4.5}$ va nous servir de base pour la résolution de celle de son composé isotopique $InFe_2O_{4.5}$. Bien que disposant d'un comportement différent du composé $YbFe_2O_{4.5}$, la structure oxydée à l'indium n'en est pas pour le moins abscons de phénomène de modulation. Comme en témoigne le cliché de diffraction pris selon l'axe de zone $[010]_h$ disponible en Figure A. II. 25b, des satellites de diffraction supplémentaires sont bien visibles. Ces satellites, associés au vecteur de modulation $\vec{q}_1 = \sim 0.25\vec{a}_h^* + \sim 0.41\vec{c}_h^*$, sont à mettre en parallèle avec ceux de mêmes noms présents dans les composés $YbFe_2O_{4.5}$ et $LuFe_2O_{4.5}$.

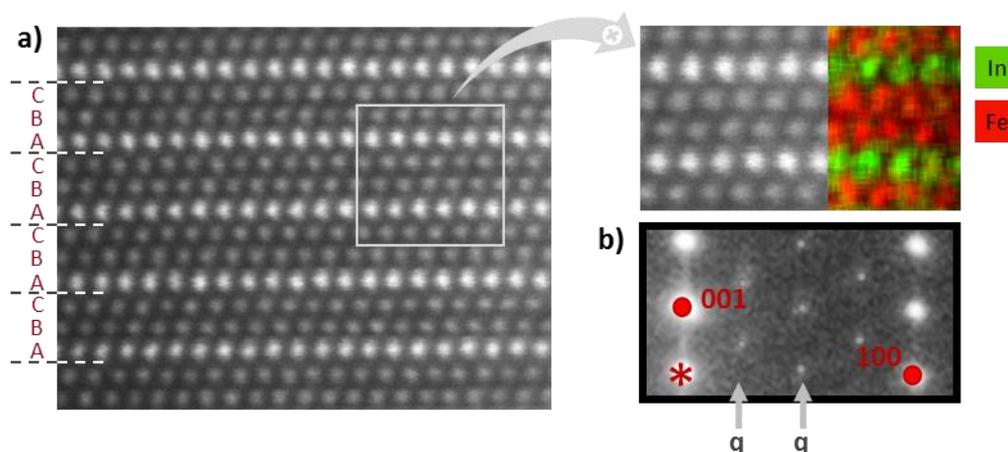


Figure A. II. 25 : a) Image HAADF d'axe de zone $[010]_h$ montrant l'agencement des couches cationiques de la structure $InFe_2O_{4.5}$. b) Cliché de diffraction de l'axe de zone $[010]_h$ avec mise en évidence des spots de modulation (points gris clairs).

Réseau et empilements :

Le réseau cationique de la phase pristine stœchiométrique $InFe_2O_4$ est semblable à celui d' $YbFe_2O_4$, c'est-à-dire qu'il consiste en un empilement de simple couche $[In]$ et de doubles couches $[FeO][FeO]$ selon le même agencement $[ABA][BCB][CAC]$. Une fois oxydé, à l'aide de l'imagerie HAADF disponible en Figure A. II. 25, il est possible d'identifier les différentes couches cationiques et d'avoir un premier aperçu du sous réseau cationique. Afin de faciliter et de confirmer l'identification des cations, l'imagerie HAADF a été couplée à une cartographie EDS qui fait ressortir plus clairement la nature des différents atomes. D'après l'imagerie HAADF et la cartographie EDS, l'agencement des couches cationique garde son arrangement simple couche d'indium et double couche de fer. En revanche, elle perd son empilement $[ABA][BCB][CAC]$ typique d'un rhomboédrique au profit d'un empilement de type trigonal primitif $[ABC]$. Le groupe d'espace le plus symétrique correspondant à une telle maille est le $C2/m$ (comme c'était déjà le cas pour $YbFe_2O_{4.5}$).

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Anions interstitiels :

Concernant la localisation de l'atome d'oxygène interstitiel, nous nous sommes largement inspirés des résultats d' $YbFe_2O_{4.5}$ en le positionnant dans la double couche de fer au même niveau suivant z que les O_2 (site 4i : $x = 0.35$, $y = 0$ et $z = 0.34$). L'affinement final moyen des données neutrons, présenté en Figure A. II. 26a ci-dessous, basé sur cette hypothèse, sur l'allure générale de l'armature cationique déterminée grâce aux données de microscopie et sans prendre en compte les phénomènes de modulation donne de bons résultats ($R_{obs} = 5.06\%$ et $R_{all} = 5.28\%$). La structure moyenne d' $InFe_2O_{4.5}$ ainsi obtenue est présentée en Figure A. II. 26b.

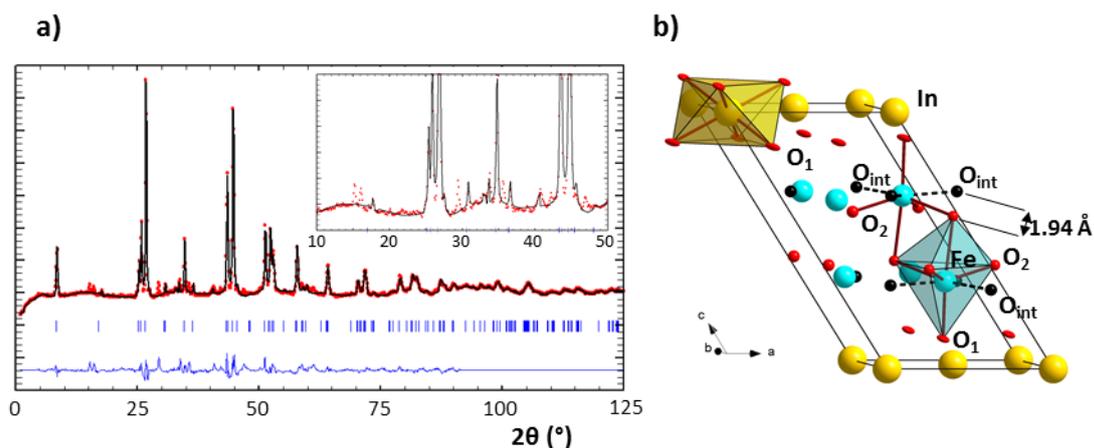


Figure A. II. 26 : a) Affinement Rietveld moyen des données neutrons d' $InFe_2O_{4.5}$ (la modulation n'est pas prise en compte). b) Structure cristalline moyenne affinée à partir des données neutrons.

Cet affinement (Figure A. II. 26) fait ressortir des pics de modulation plus nets que pour $YbFe_2O_{4.5}$. Les pics sont moins larges, traduisant une cohérence des phénomènes modulés plus importante. La structure $InFe_2O_{4.5}$ ainsi affinée dans le groupe d'espace $C2/m$ présente les paramètres de mailles $a = 5.823(3) \text{ \AA}$, $b = 3.360(5) \text{ \AA}$, $c = 10.363(6) \text{ \AA}$, $\beta = 124.234(8)^\circ$. L'ensemble des données cristallographiques issues de cet affinement moyen sont disponibles dans les Tableau A. II. 11, Tableau A. II. 12 et Tableau A. II. 13.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. II. 11 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropique d' $InFe_2O_{4.5}$ à température ambiante depuis les données neutrons.

Atomes, site, occ	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}
In, 2a	0	0	0	0.01(7)
Fe, 4i	0.68(1)	0	0.342(3)	0.034(5)
O ₁ , 4i	0.45(1)	0	0.116(4)	0.04(3)
O ₂ , 4i, 0.741(8)	0.04(2)	0	0.405(5)	0.03(3)
O _{int} , 4i, 0.509(3)	0.35(3)	0	0.34(1)	0.04(2)

Tableau A. II. 12 : Paramètres de déplacement anisotropique de l'indium et de l'oxygène d' $InFe_2O_{4.5}$ à température ambiante depuis les données neutrons.

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	$U_{13} = U_{23}$
In	0.01(1)	0.01(9)	0.01(4)	0.00(6)	0.00000
O ₁	0.03(4)	0.10(6)	0.01(2)	0.03(2)	0.00000

Tableau A. II. 13 : Distances interatomiques d' $InFe_2O_{4.5}$ à température ambiante depuis les données neutrons.

	Distance (Å)
In-O ₁ (x4)	2.180(4)
In-O ₁ (x2)	2.186(3)
Fe-O ₂ (x1)	1.826(1)
Fe-O _{int} (x1)	1.900(1)
Fe-O ₁ (x1)	1.931(3)
Fe-O _{int} (x2)	1.962(1)

Une nouvelle fois, la distance O₂-O_{int} trop courte (O₂-O_{int} = 1.94 Å_{PND}) implique des interactions de type « *push and pull* ». L'occupation partielle des oxygènes O₂ et O_{int}, est affinée respectivement à 75.1 % pour O₂ et de 50.9 % pour O_{int} suivant une contrainte sur la formule $InFe_2O_{4.5}$. De plus, il est important de relever que l'estimation du bruit de fond impacte énormément le ratio O₂/O_{int}.

Si l'agitation thermique de l'essentiel des atomes a été affiné isotropiquement, il a fallu considérer celle des atomes d'indium et d'oxygène O₁ qui lui est rattaché (polyèdre) comme étant fortement anisotropique. Cette anisotropie est d'ailleurs plus forte chez l'oxygène que chez l'indium (voir Tableau A. II. 12). Ce comportement traduit sûrement le bouleversement qu'entraîne l'insertion d'un oxygène interstitiel sur l'organisation du réseau atomique.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Les données extraites de l'affinement neutron permettent de mettre en évidence certains points essentiels à la compréhension du modèle réel final. Le premier correspond au comportement de l'occupation des oxygènes O_2 qui laisse sa place à une occupation partielle dès l'insertion des oxygènes interstitiels dans la structure. Au niveau de la structure réelle, ce changement se traduira par une modification des tétraèdres bipyramidaux aux profits de polyèdres FeO_{4+x} (x allant de 0 à 2).

Le deuxième point concerne le site In qui garde sa coordination octaédrique avec un octaèdre résultant fortement aplati et distordu à la suite de l'incorporation des 0.5 oxygènes. Ces octaèdres sont constitués de 6 oxygènes O_1 dont la distance avec l'indium varie (distance $In - O_1(x4) = 2.18 \text{ \AA}$ et $In - O_1(x2) = 2.19 \text{ \AA}$) traduisant bien la modification de l'octaèdre initial.

Bien que ces deux conclusions soient déjà présentes pour le composé $YbFe_2O_{4.5}$, il demeure que le composé à l'indium présente un comportement somme tout assez différent. En effet, contrairement à son isotype, les images HAADF ne montrent aucun signe d'une ondulation des atomes d'indium suivant la maille. Ce comportement est hérité de la phase pristine d'origine. Il témoigne d'une réaction différente à l'insertion des oxygènes de notre composé. En effet, dans le cas d' $YbFe_2O_{4.5}$, l'ondulation était le reflet des modulations impliquées par l'apport d'oxygène qui modifiait la structure. Ici, cette variation n'étant pas visible, l'apport d'oxygène a donc de forte chance de se traduire différemment au sein de la structure.

1.5.2 Modélisation de la structure réelle $InFe_2O_{4.5}$ par l'approche cristallographique du superspace

Le modèle structural moyen négligeant les interactions entre O_2 et O_{int} ainsi que les déplacements atomiques relatifs, il devient nécessaire de se pencher sur la résolution de la structure cristalline réelle d' $InFe_2O_{4.5}$. Une nouvelle fois, la présence du phénomène de modulation \vec{q}_1 visible sur les données neutrons rend possible la détermination de celle-ci.

Le vecteur modulation $\vec{q}_{1,InFe_2O_4}$ permet de prendre en compte les pics satellitaires qui ne l'étaient pas dans l'affinement moyen (Figure A. II. 26). L'affinement complet a donc été effectué en considérant une modulation d'ordre 2. Un degré supérieur permettrait d'augmenter la qualité de l'affinement, mais il ne nous pas paru cohérent dans notre situation. Ainsi, les quelques imprécisions et pics mal affinés ont été assignés préférentiellement à des défauts d'empilements des couches et à des zones inhomogènes du réseau cationique qui seront discutées plus tard dans une partie (« 1.5.3 Identification des phénomènes de défauts d'empilement et de modulation ») qui leur sera dédiée.

Le vecteur de modulation $\vec{q}_{1,InFe_2O_4}$, dont les trois composantes 0.471(5), 0.00 et -0.107(2) ont été déterminées grâce à cette affinement, est très proche de celui mesuré sur la diffraction électronique. Le caractère de ce vecteur étant incommensurable, l'emploi de la symétrie trigonale d'origine devient incompatible avec la résolution du système. Une nouvelle fois, comme ce fut le cas pour $YbFe_2O_{4.5}$, le supergroupe d'espace compatible avec notre structure modulée est donc $C2/m(\alpha 0\gamma)0$. L'affinement final obtenu en considérant une modulation d'ordre 2 et le supergroupe d'espace $C2/m(\alpha 0\gamma)0$ est présenté en Figure A. II. 27.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

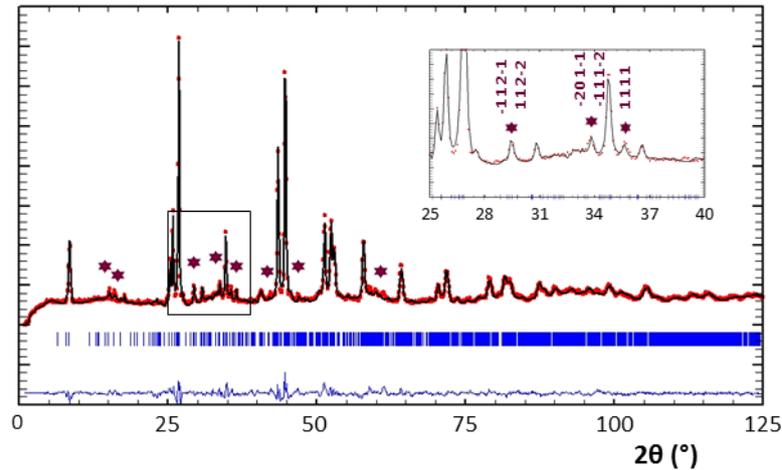


Figure A. II. 27 : Affinement Rietveld des données de diffraction des neutrons sur $InFe_2O_{4.5}$. Utilisation du super groupe d'espace $C2/m(a0\gamma)0$ et ajout d'une modulation d'ordre 2 (satellites, signalés par des étoiles, $\vec{q}_{1,InFe_2O_4} : 0.471(5), 0.00, -0.107(2)$) ($R(all) = 4.46\%$, $R(main) = 3.23\%$, $R(sat. \text{ordre } 1) = 5.08\%$ et $R(sat. \text{ordre } 2) = 5.91\%$).

L'ensemble du jeu de données a été affiné en considérant à la fois un déplacement modulé d'ordre 1 pour In, O1 et Oint, et d'ordre 2 pour Fe et O2. De même, tandis que l'occupation d'O2 a été affinée en utilisant une simple fonction créneau, celle de Oint s'est faite avec l'aide d'une fonction dent-de-scie plus compatible avec son caractère. En effet, une observation des cartes de Fourier Fobs (Figure A. II. 28) montre une occupation non continue alternant entre sites occupés et vides avec un déplacement en accord avec de telles fonctions. Ici, il faut noter la similarité des comportements d'O2 et Oint) entre les cartes de fourier de l'indium et de l'ytterbium, preuve de la similarité des interactions entre ces deux atomes dans les deux structures.

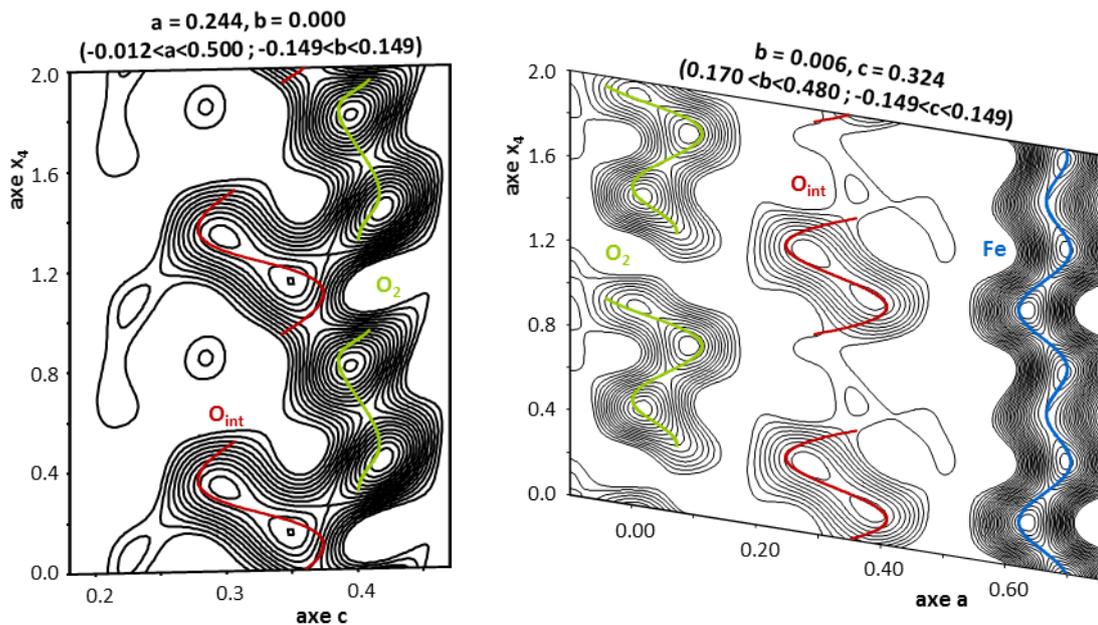


Figure A. II. 28 : déplacement d'O_{int} (rouge), d'O₂ (vert) et de Fe (bleu) superposés aux cartes de différence de Fourier de l'affinement Rietveld des données neutrons selon l'axe a ($0.170 < b < 0.480$ et $-0.149 < c < 0.149$) et c ($-0.012 < a < 0.500$ et $-0.149 < b < 0.149$).

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Au final, le profil récupéré est très bien avec $R(\text{all}) = 4.46 \%$, $R(\text{main}) = 3.23\%$, $R(\text{sat. ordre 1}) = 5.08\%$ et $R(\text{sat. ordre 2}) = 5.91\%$. L'ensemble des paramètres cristallographiques et modulateurs sont résumés dans le Tableau A. II. 14 et Tableau A. II. 15.

Tableau A. II. 14 : Paramètres de modulation des positions pour la structure modulée $InFe_2O_{4.5}$ (groupe d'espace $C2/m(\alpha, \beta, \gamma)0$, $q_1 = 0.471(5)$, 0.00 , $-0.107(2)$, $a = 5.823(3)$ Å, $b = 3.360(5)$ Å, $c = 10.363(6)$ Å, $\beta = 124.234(8)^\circ$)

Atomes		x	y	z	x	y	z
In	$U_{\sin}(1)$	-0.01(2)	0	0.02	$U_{\cos}(1)$	0	0
Fe	$U_{\sin}(1)$	-0.022(7)	0	0.005(4)	$U_{\cos}(1)$	-0.005(8)	-0.007(4)
(ordre 2)	$U_{\sin}(2)$	-0.006(8)	0	-0.003(6)	$U_{\cos}(2)$	0.027(8)	0.006(5)
O ₁	$U_{\sin}(1)$	0.01(1)	0	0.002(5)	$U_{\cos}(1)$	-0.01(1)	0.012(5)
O ₂	$U_{\sin}(1)$	-0.03(2)	0	0.007(8)	$U_{\cos}(1)$	-0.03(2)	-0.003(7)
(ordre 2)	$U_{\sin}(2)$	-0.02(2)	0	0.01(1)	$U_{\cos}(2)$	-0.06(2)	0.01(1)
O _{int}	$U_{\sin}(1)$	-0.05(2)	0	-0.018(6)	$U_{\cos}(1)$	0.38(2)	0.14(1)
(ordre 2)	U_{slope}	0.4173	0.1319	0.1265			

Tableau A. II. 15 : a) Distances interatomiques et b) paramètres d'occupation atomiques modulées pour la structure modulée $InFe_2O_{4.5}$.

a)

	Distance (Å)
In-O1 (x2)	2.1777
In-O1 (x4)	2.1908
Fe-O1 (x1)	1.9202
Fe-O2 (x1)	1.8084
Fe-O2 (x2)	2.1258
Fe-O2 (x1)	2.1845
Fe-Oint (x1)	1.9106
Fe-Oint (x2)	1.9634

b)

Atome	delta	x40
O2	0.71	-0.37
Oint	0.54	0.23

A ce stade, il est important de faire le point sur quelques données essentielles de la structure. Tout d'abord, les atomes d'oxygène ainsi que le Fer et l'indium montrent un déplacement très faible tout au long de la maille, comme le montre la Figure A. II. 29. Seul l'oxygène Oint se démarque par un déplacement plus abrupt mais néanmoins faible, sans doute en raison de son interaction avec les oxygènes O2. Ce comportement général est en accord avec les observations des images HAADF qui ne montraient aucune ondulation des couches cationiques (voir Figure A. II. 32 plus tard).

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

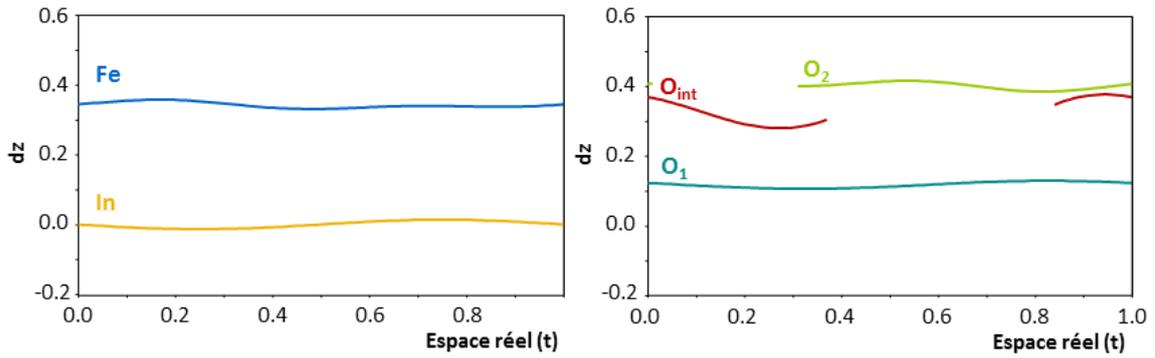


Figure A. II. 29 : Déplacement modulateurs des a) cations et des b) anions de la structure réelle $InFe_2O_{4.5}$ déterminés à partir de l'affinement neutron.

De plus, certaines distances interatomiques dans les polyèdres de fers FeO_{4+x} sont nettement trop courtes, comme le démontre la Figure A. II. 30. Il s'agit là d'un comportement semblable à celui d' $YbFe_2O_{4.5}$, dû aux approximations dans un affinement de cette complexité en utilisant des données sur poudre loin d'être parfaites en termes de profil. On peut aussi soulever l'effet du désordre local au sein de la structure et la présence de zones d'intercroissance avec $InFe_2O_4$ qui peuvent mener à un excès d'anion. Par conséquent, le retrait de certains oxygènes responsables de ces distances trop courtes sera réalisé sur la structure réelle finale. Concernant les distances $In-O_1$, nous pouvons relever que, comme dans le cas du composé à l'ytterbium, elles sont comprises dans une gamme faible entre 2 et 2.4 Å.

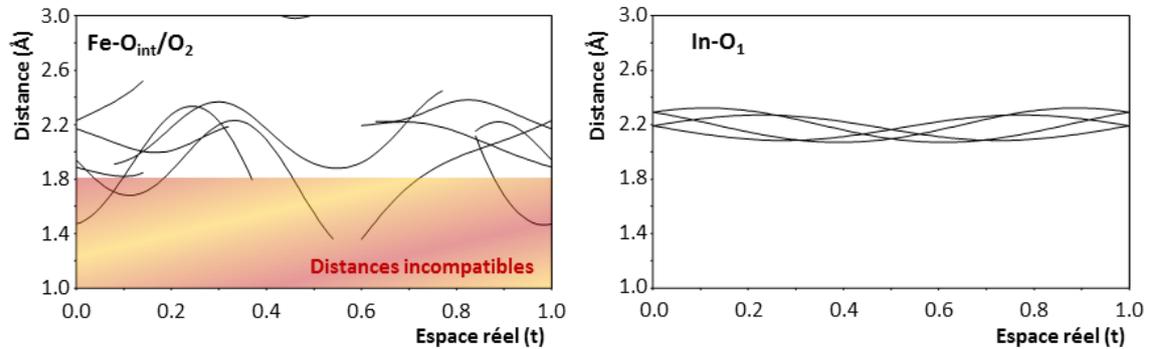
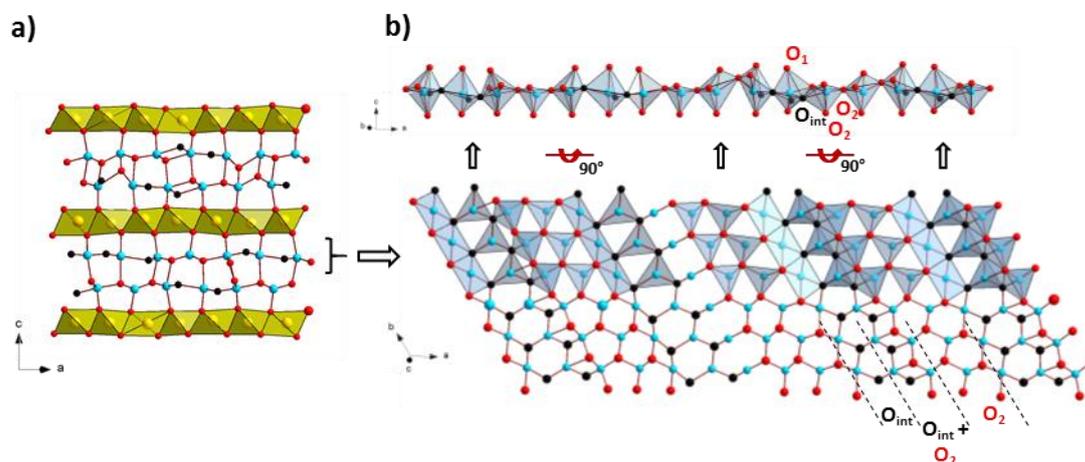


Figure A. II. 30 : Distances cation-anion le long de t et mise en évidence des distances incompatibles dans la structure réelle $InFe_2O_{4.5}$.

En définitive, l'ensemble des informations collectées permettent d'en arriver à une structure cristalline réelle finale présentée en Figure A. II. 31 qui satisfait à toutes les conditions. L'alternance de sites O_2 et O_{int} entraîne une modulation des simples et doubles couches cationiques selon a et c traduite par le vecteur de modulation $q_{1,InFe_2O_{4.5}}$. La structure finale est constituée à la fois de zones individuelles d' O_{int} ou d' O_2 , mais aussi de zones mixtes d' O_2+O_{int} . De plus, les atomes responsables de distances inférieures à 2.0 Å ont été supprimés. Dès lors, le résultat final montre une cohabitation entre des octaèdres FeO_6 fortement distordus, des bipyramides à bases carrées FeO_5 distordues elles-aussi et des tétraèdres FeO_4 . On peut également noter la présence ponctuelle de plans carrés FeO_4 . La distribution finale des oxygènes entre les deux doubles couches respecte le superspace 4D

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

centrosymétrique $C2/m(\alpha,\beta,\gamma)0$ et permet d'obtenir une ségrégation des atomes d'oxygène selon des zones O_2 et des zones O_{int} qui se succèdent dans l'espace réel.



1.5.3 Identification des phénomènes de défauts d'empilement et de modulation

L'image HAADF correspondant à l'axe de zone $[010]_h$, présenté en Figure A. II. 32, fait état de la présence majoritaire d' $InFe_2O_{4.5}$. Cependant, elle montre aussi la présence de petite zone à l'empilement $[ABA][BCB][CAC]$ correspondant à $InFe_2O_4$ et coexistant avec la phase oxydée.

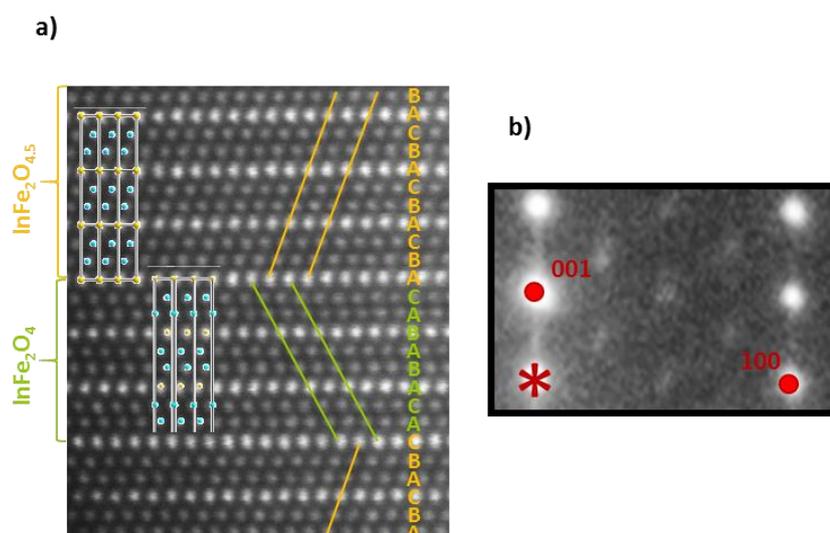


Figure A. II. 32 : a) Image HAADF de la structure $InFe_2O_{4.5}$ (en jaune) avec l'inclusion de la phase $InFe_2O_4$ (en vert) correspondant b) au cliché de diffraction de l'axe de zone $[010]_h$.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

En outre, certains clichés de diffraction pris selon l'axe de zone $[010]_h$ sur d'autres cristaux témoignent de la disparition des spots de surstructure et l'apparition de trainées diffusent. Ce comportement est révélateur d'un désordre dû à deux phénomènes comme l'indique la Figure A. II. 33. Le premier est une irrégularité au sein de l'empilement qui consiste en l'intercroissance de mailles $InFe_2O_{4.5}$ (double couche de fer) et $InFeO_3$ (simple couche de fer). La quantité d' $InFeO_3$, dont l'empilement $[ACAB]$ est conforme à l'hexagonal P répertorié, est plus importante sur ces cristaux qu' $InFe_2O_{4.5}$.

Le deuxième phénomène consiste en la substitution de sites indium par du fer. En effet, le contraste jusqu'alors présent sur les images HAADF disparaît, ce que confirme la cartographie EDS correspondante. Cependant, dans ces zones, l'indium ne disparaît jamais totalement au profit du fer qui devient néanmoins majoritaire. De plus, sur ces domaines très riches en fer, il est possible de superposer la projection $[110]$ de $Fe_{0.9}O$ de structure type NaCl, ce qui illustre l'empilement $[ABC]$ des couches de même nature.

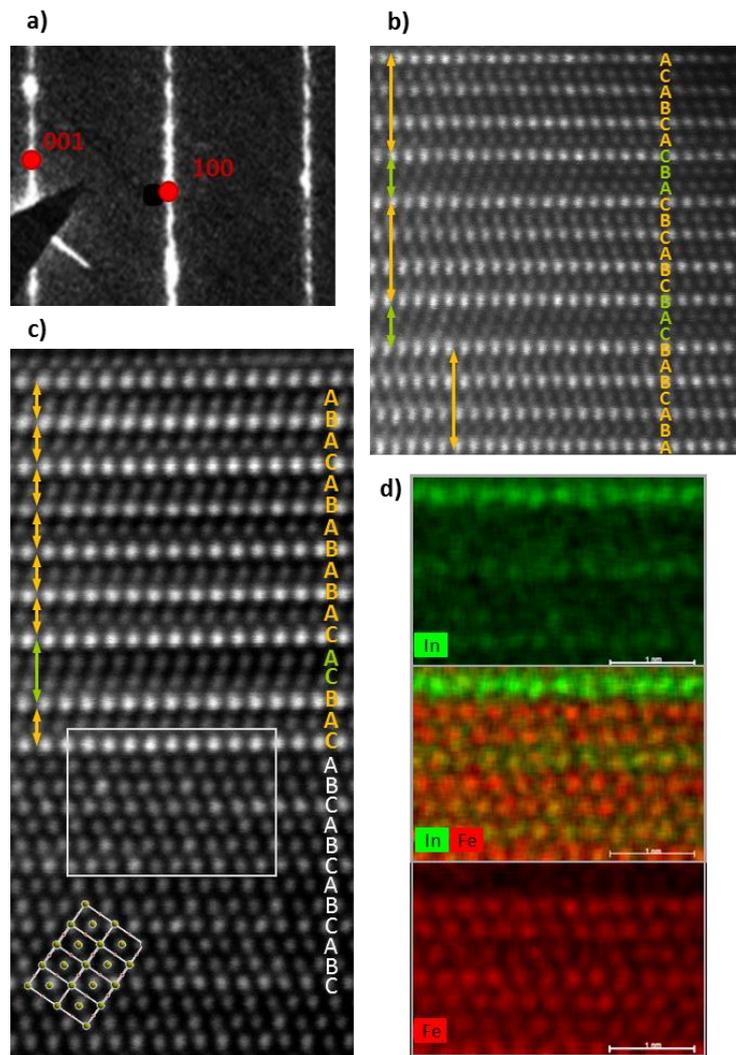


Figure A. II. 33 : a) cliché de diffraction selon l'axe de zone $[010]_h$ d'un cristal désordonné et b, c) image HAADF correspondante montrant de forte perturbation du réseau cationique par inclusion d' $InFeO_3$ (flèches jaunes) et la substitution d'indium par du fer confirmée par d) la cartographie EDS. c) superposition de la projection $[110]$ de $Fe_{0.9}O$.

1.6 Discussion sur les réarrangements structuraux

La chimie redox des systèmes au fer Fe^{3+}/Fe^{4+} est bien connue notamment grâce aux matériaux à base de pérovskite. De manière générale, ces systèmes conservent un état mixte stable progressivement réduit durant le chauffage, comme par exemple dans $SrFeO_x$ ou encore dans les pérovskites hexagonales $BaFe(O,F)_x$.^{17,18}

En ce qui concerne le système Fe^{2+}/Fe^{3+} , le potentiel redox joue en faveur d'une oxydation en composés du fer trivalent après chauffage à l'air et, par conséquent, conduit à une oxydation d' $YbFe_2O_4$ et $InFe_2O_4$ à une température modérée. Malheureusement, les paramètres structuraux clefs qui participent au processus de reconstruction de type « restacking » caractérisés pendant ce travail sont mal connus. Actuellement trois voies structurales distinctes sont envisagées pour expliquer le processus d'oxydation depuis Fe^{2+} vers Fe^{3+} dans les oxydes solides.

La première possibilité consiste à considérer que les lacunes d'oxygènes sont comblées durant l'oxydation avec seulement de mineur réagencement au niveau du sous-réseau cationique. Dans certains cas, ce comportement intervient sans aucune activation thermique. Citons par exemple le cas de l'oxydation lente de la magnétite Fe_3O_4 en maghémite $\gamma-Fe_2O_3$ avec conservation de la structure spinelle, ou encore, le cas de l'oxydation spontanée $YBaFe^{+2.25}_4O_7$ en $YBaFe^{+2.5}_4O_{7.5}$ à température ambiante.¹⁹

La seconde possibilité concerne le cas de l'oxydation topochimique par exsolution des composés à base d'oxo-anion Fe_2O_3 (avec Fe^{2+}). Il est possible de citer comme exemple les composés suivants : $Fe_3(PO_4)_2$ qui devient $Fe_2(PO_4)_2$,²⁰ $LiFe(PO_4)$ qui se transforme en $LiFe_{1-x}(PO_4)$,²¹ ou encore $BaFe_2(PO_4)_2$ qui s'oxyde en $BaFe_{1.33}(PO_4)_2$.^{22,23} Ce processus d'oxydation entraîne une longue diffusion des fers généralement activée aux alentours de 300°C, notamment dans le cas des phosphates au fer.

La troisième et dernière possibilité, qui est celle qui entre en jeu dans le cas de nos composés, consiste à réarranger les couches cationiques. C'est un processus rare, mais qui a récemment été reporté durant la réduction/oxydation réversible du composé en couche $YMnO_{2.5}$ en $YMnO_3$, comportement décrit en Figure A. II. 34a et b. Dans cet exemple, le changement de coordination depuis des tétraèdres Mn^{2+} (d^5 comme Fe^{3+}) jusqu'à des tétraèdres bipyramidaux Mn^{3+} est accompagné d'un réarrangement de la structure depuis [BAB] en [CAB]. Ce comportement rappelle énormément celui de nos composés RFe_2O_4 au cours de leur oxydation, comme le montre la Figure A. II. 34c et d. L'analogie entre ces deux exemples souligne le rôle des terres rares dans ce processus, et tout particulièrement, celui des liaisons $R-O_{apicaux}$ qui s'adaptent à la concentration en oxygène dans les couches supérieure après glissement. La versatilité de la coordination des terres rares entre 6, 6+1 et 6+2 combinée avec le changement de configuration des métaux de transition surtout des cations d^5 , très peu sensible au champ cristallin et très « distordable », sont les moteurs du processus d'oxydation à température moyenne.

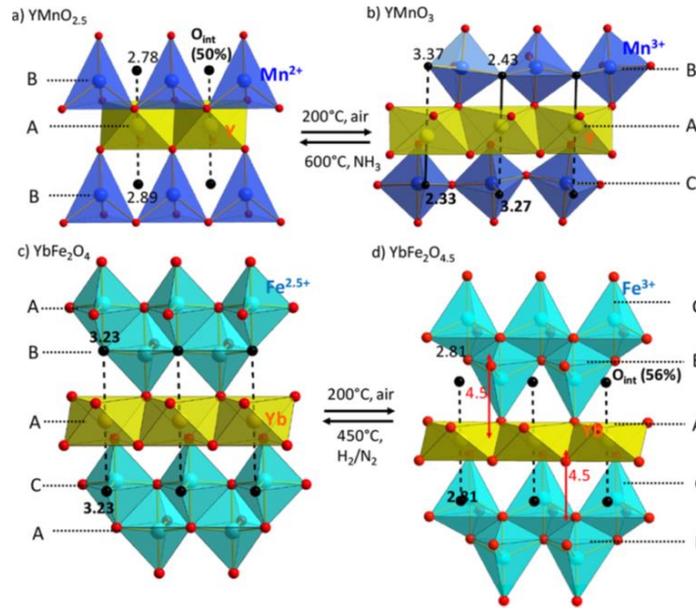


Figure A. II. 34 : Comparaison des arrangements entre l'oxydation/réduction réversible a) d' $YMnO_{2.5}$ à b) $YMnO_3$ et c) d' $YbFe_2O_4$ à d) $YbFe_2O_{4.5}$ avec une mise en évidence des liaisons apicales dirigeant le système

1.7 Propriétés électriques et magnétiques des phases oxydées

1.7.1 Evidence d'un état magnétique gelé chez $YbFe_2O_{4.5}$

D'après la littérature, le composé stœchiométrique $YbFe_2O_4$ dispose d'un comportement ferrimagnétique 3D en dessous de 240K.^{24,25} Son oxydation vers la phase $YbFe_2O_{4.5}$ a un effet drastique sur ces propriétés comme le montre la Figure A. II. 35. En effet, la susceptibilité mesurée pour $YbFe_2O_{4.5}$ montre de fortes corrélations antiferromagnétiques avec une légère déviation de la loi de Curie-Weiss en dessous de 200 K environ. Le comportement de la susceptibilité permet de déterminer une température de Curie-Weiss de $\theta_{CW} = -239.6K$ et un moment effectif de $\mu_{eff} = \sqrt{8C} = 9.06 \mu_B/Oe.UF$ (avec $C = 10.26$). Ce dernier est très proche du moment effectif attendu $\mu_{eff} = 9.51 \mu_B/Oe.UF$ (avec $C = 11.32$) calculé en faisant la somme des contributions de Curie ($g^2(J(J+1)/8)$ pour chaque atome, à savoir, $g = 2$ et $J = S = 5/2$ pour les deux Fe^{3+} et $g = 8/7$ et $J = 7/2$ pour l'ytterbium Yb^{3+} . La divergence et anomalie entre les courbes ZFC et FC à 8K est assignée à la réorientation de spin de la seconde phase minoritaire $YbFeO_3$.

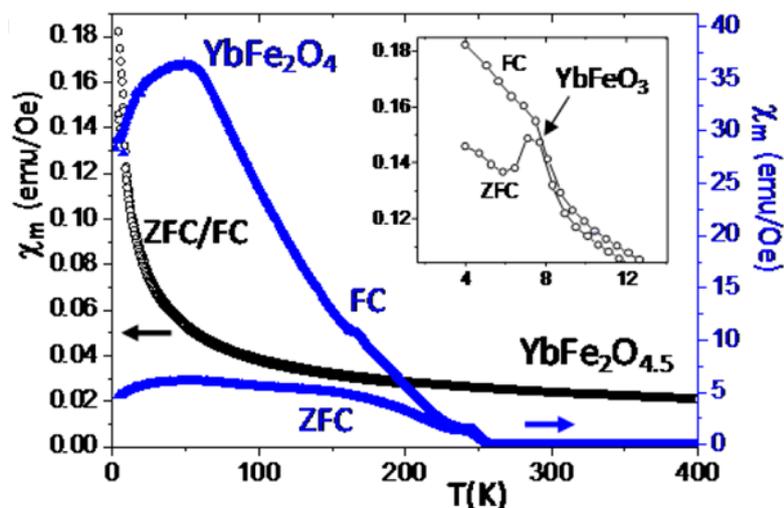


Figure A. II. 35 : susceptibilité $\chi(T)$ d' YbFe_2O_4 et $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$. La dépendance en température d' $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ est uniquement interrompue par la transition de l'impureté YbFeO_3 (voir zoom).

Aucun ordre antiferromagnétique n'est observable sur les profils neutrons à différentes températures présentés en Figure A. II. 36. Cette observation est en accord avec la distribution des polyèdres et les échanges Fe-Fe décrits précédemment. Seul un large pic apparaît à $Q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ qui s'étend en dessous de 200K. Ce pic correspond à la distance des paires corrélées $d = 2\pi \times 1.23/Q = 6.1 \text{ \AA}$ calculée en appliquant la formule de Debye pour la diffusion diffuse. Cette distance de corrélation correspond à celle entre Fe-Fe voisin à l'intérieur de la double couche, respectivement de 6.03 \AA à l'intérieur et de 5.96 \AA à l'extérieur du plan. Elle implique également la faible séparation entre Fe-Fe à travers l'espace $[\text{YbO}_2]$ de 6.06 \AA .

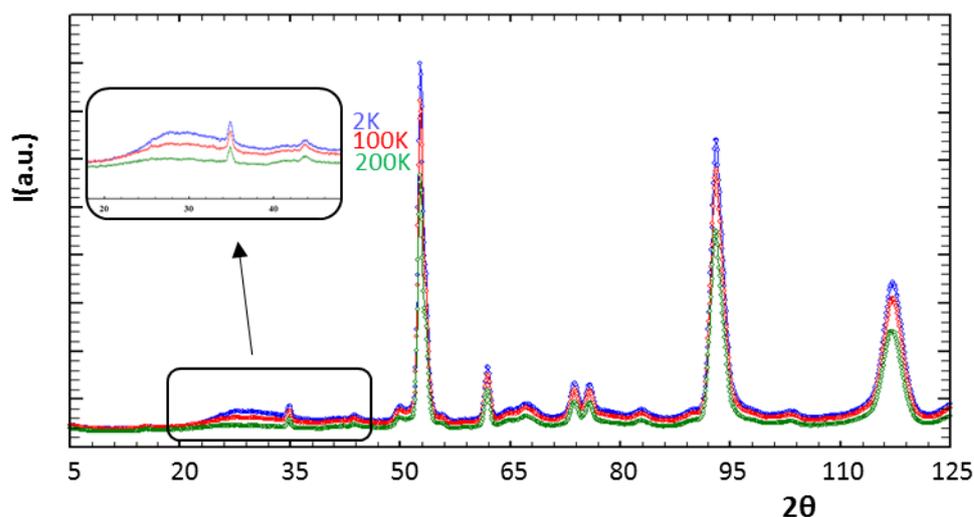


Figure A. II. 36 : Diagramme neutron d' $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ en refroidissement avec apparition d'un pic de diffusion magnétique.

Bien que difficiles à distinguer, des corrélations magnétiques à moyenne échelle aussi bien dans les couches qu'entre celles-ci sont attendues pour $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$, notamment si on s'en réfère au composé pristine ferromagnétique. Ainsi, la présence d'interactions magnétiques 3D est mise en avant par les

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

mesures de Mössbauer ^{57}Fe à 4.2K. Dans les deux matériaux, $YbFe_2O_4$ et $YbFe_2O_{4.5}$, tous les ions fers sont influencés par un fort champ magnétique local dans un état dit « gelé ». En effet les résultats Mössbauer à 4.2K enregistrés sur $YbFe_2O_{4.5}$ et présentés en Figure A. II. 37 et en Tableau A. II. 16, affichent trois composantes magnétiques, à savoir, trois sextuplés caractérisés par un champ magnétique hyperfin entre 43 et 48 T. A contrario, le spectre de la phase stœchiométrique est plus complexe, avec au moins trois composantes magnétiques ordonnées (deux étant dues aux Fe^{3+} et une autre à Fe^{2+}) et un large signal magnétique non ordonné car non complètement ordonné.

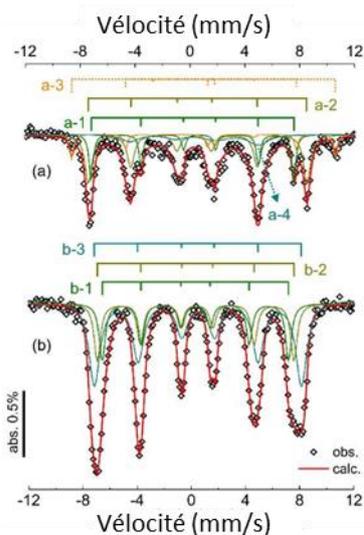


Figure A. II. 37 : spectre Mössbauer ^{57}Fe enregistré à 4.2K sur les phases a) $YbFe_2O_4$ et b) $YbFe_2O_{4.5}$.

Tableau A. II. 16 : Récapitulatif des valeurs des paramètres hyperfins du spectre Mössbauer ^{57}Fe enregistré à 4.2K sur les phases $YbFe_2O_4$ et $YbFe_2O_{4.5}$.

Paramètres hyperfins à 4.2K	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	H (T)	Γ (mm/s)	area (%)
$YbFe_2O_4$					
a-1	0.43(3)	0.27(4)	49.4(5)	0.62(3)	43(4)
a-2	0.45(3)	-0.52(4)	45.8(5)	0.35(2)	13(4)
a-3	1.20(6)	-0.8(2)	50(1)	0.34(2)	7(4)
a-4	1.15(6)	-1.0(6)	28(2)	1.5(4)	37(4)
$YbFe_2O_{4.5}$					
b-1	0.30(2)	-0.05(2)	42.9(4)	0.56(2)	17(4)
b-2	0.36(2)	-0.12(2)	45.7(4)	0.60(2)	19(4)
b-3	0.49(2)	-0.02(2)	47.4(4)	0.95(3)	64(4)

1.7.2 Propriétés magnétiques d' $InFe_2O_{4.5}$

Les précédentes recherches publiées jusqu'à maintenant parle d'un comportement ferrimagnétique chez $InFe_2O_4$, avec une transition magnétique aux alentours de 240K.²⁶

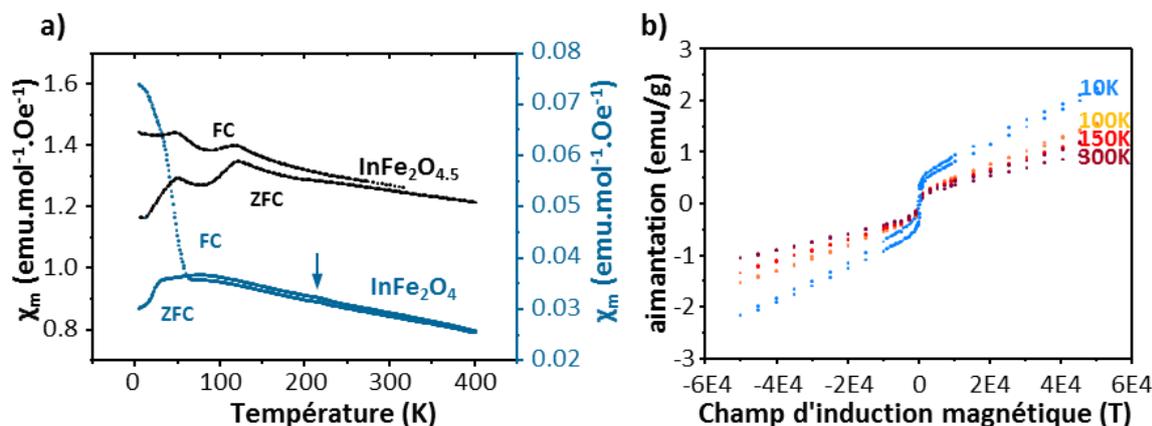


Figure A. II. 38 : a) susceptibilité d' $InFe_2O_4$ et $InFe_2O_{4.5}$ à 0.1T avec mise en évidence de la divergence de FC et ZFC et de la transition magnétique (flèche). b) comportement de l'aimantation du composé $InFe_2O_{4.5}$ à différentes températures.

Dans notre cas, la divergence entre les deux courbes à partir de 80K est en accord avec un comportement ferromagnétique voir ferrimagnétique (voir Figure A. II. 38a). Typiquement, il s'agit là des domaines d'ordre de charge des Fe^{2+}/Fe^{3+} qui agissent comme des clusters magnétiques indépendants les uns des autres. Une très légère bosse est observable sur la courbe vers 220K qui correspond à la transition magnétique T_C . La visibilité de cette transition dépend fortement du champ appliqué. En effet, sous un champ plus faible, elle devient très difficilement distinguable. Le calcul de la température de curie à partir de l'inverse de la susceptibilité donne une valeur $\theta = -5142K$ aberrante. Il est fort possible que la présence de l'impureté Fe_3O_4 dopée à l'indium y soit pour quelque chose.

Pour ce qui est de la phase hyperstœchiométrique $InFe_2O_{4.5}$, l'allure de la susceptibilité montre un comportement ferromagnétique (Figure A. II. 38a). De plus, les deux courbes présentent deux anomalies à environ 120 et 48K. Si la première anomalie peut-être reliée à l'impureté ferrimagnétique Fe_3O_4 et à sa température de transition Verwey ($\approx 123K$),²⁷ l'origine de la deuxième anomalie demeure encore inconnue, mais laisse supposer que la phase commence à s'ordonner plus ou moins. Cependant, le comportement de l'aimantation (Figure A. II. 38b) montre la présence d'un moment magnétique même après passage de ces anomalies. Il est donc fort probable que dans le cas du composé oxydé le comportement ferrimagnétique de l'impureté Fe_3O_4 dopée à l'indium surpasse celui de notre composé.

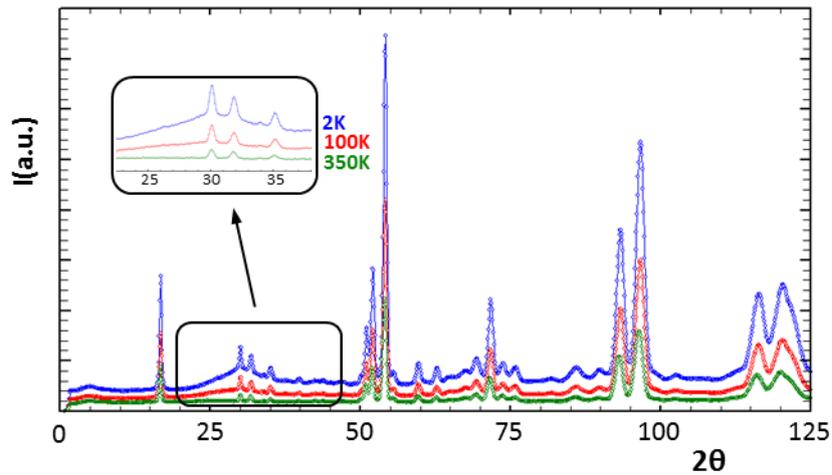


Figure A. II. 39 : Données neutrons d' $InFe_2O_{4.5}$ en fonction de la température et apparition d'un pic de diffusion magnétique (voir zoom) à basse température

Sur les données neutrons à différentes températures présentées en Figure A. II. 39, aucun ordre antiferromagnétique n'est visible. En revanche, à basse température (en-dessous de 100K) un pic de diffusion magnétique apparaît vers $2\theta = 30^\circ$. Une fois de plus, ce pic correspond à la distance des paires corrélées Fe-Fe voisines à l'intérieur de la double couche, mais aussi à la très faible séparation entre Fe-Fe par la couche $[YbO_2]$.

1.7.3 Transport localisé

En ce qui concerne le transport électrique dans les composés RFe_2O_4 , la littérature reporte qu' $YbFe_2O_4$ un large régime résistif non-linéaire $\rho(T)$.²⁸ En effet, la résistivité augmente tandis que le courant diminue alors que la divergence par rapport à la linéarité s'accroît durant le refroidissement. Un tel comportement apparaît chez les matériaux dits conducteurs semi-conducteurs activés à cause de l'auto-échauffement de l'échantillon induit par le passage du courant. Malheureusement, l'origine de ce comportement est toujours en discussion au sein de la communauté scientifique. Cependant, certaines études récentes penchent en faveur d'un processus intrinsèque non linéaire au sein du matériau dû à l'extension des domaines d'ordre 3D Fe^{3+}/Fe^{2+} et qui interviendrait en dessous de la température d'ordre de charge.²⁹

Pour ce qui est de nos mesures disponibles en Figure A. II. 40a, on observe le premier signe de non linéarité de la résistivité) environ 320K, c'est-à-dire, très près de la T_{CO} mesurées aux alentours de 340K. Malgré tout, le plus fort effet non linéaire est visible à environ 200K, ce qui est en accord avec la littérature.²⁵

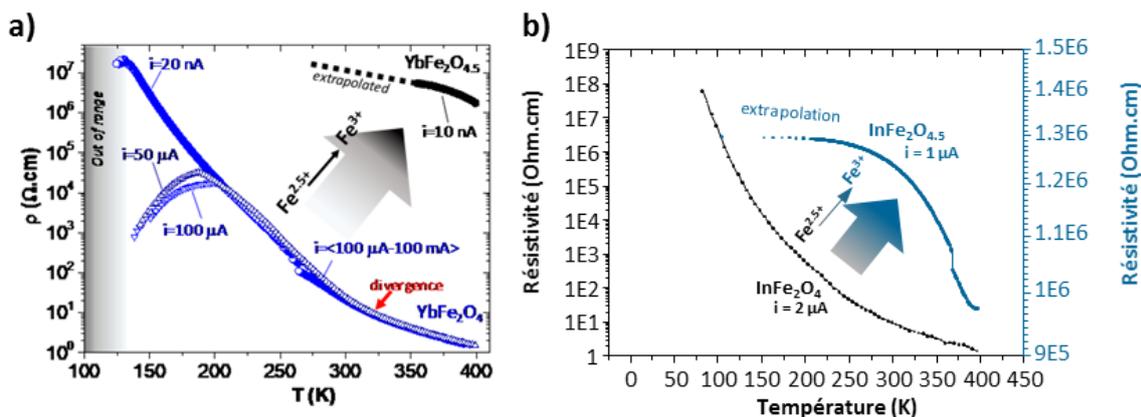


Figure A. II. 40 : comportement électronique des composés a) $YbFe_2O_4$ et $YbFe_2O_{4.5}$ et b) $InFe_2O_4$ et $InFe_2O_{4.5}$.

Après complète oxydation, le composé $YbFe_2O_{4.5}$ montre un régime isolant ($\rho \approx 10^6 - 10^7 \Omega \cdot cm$) à 350K et devient rapidement hors de portée de nos mesures. Cela a été assigné au fort transport électronique localisé dans l'arrangement pseudopériodique des ions Fe^{3+} .

Le travail de l'équipe de Yoshii et al²⁶ décrit le composé $InFe_2O_4$ comme étant un semi-conducteur. Ceci est confirmé par nos mesures disponibles en Figure A. II. 40b où la résistivité croît en même temps que la température diminue. D'après la littérature, la conduction est principalement due aux bandes 3d des sites de fer. Après oxydation, le composé hyperstœchiométrique montre un comportement isolant, en accord avec le composé isotype $YbFe_2O_{4.5}$. Ici la valence mixte n'existe plus et n'assiste donc plus le hopping.

2 Le cas particulier de l'oxydation d' $InGaFeO_{4+x}$ ($0 < x < 0.3$)

Nous avons préparé et tenté l'oxydation sur d'autres oxydes RM_2O_4 (R : terre rare, M : métal de transition), dont beaucoup, en considérant un mélange de métaux de transitions MM' afin de garantir la valence mixte $2+/3+$ (voir annexe 2). Parmi toutes les tentatives, un composé s'est distingué par son comportement en oxydation assez marqué, à savoir : $InGaFeO_4$. Le composé stœchiométrique a déjà fait l'objet de quelques publications, conduisant à la proposition d'un groupe d'espace et à l'affinement de ses paramètres de maille.^{11,30-32} Le système cristallise dans le groupe d'espace $R-3m$ et Kimizuka et Mohri ont défini ses paramètres de maille comme étant $a = 3.313(1) \text{ \AA}$ et $c = 26.17(1) \text{ \AA}$.³¹ Le composé est isotype des phases décrites précédemment et contient une simple couche d'octaèdres InO_6 partageant des arêtes de type CdI_2 et prenant en sandwich une double couche de bipyramides trigonales de fer (Fe^{2+} idéalement) et de gallium (Ga^{3+}).³²

2.1 Synthèse du composé $InGaFeO_{4+x}$ ($0 < x < 0.3$)

Pour préparer le précurseur d'oxydation $InGaFeO_4$, il faut réaliser, dans un premier temps, un mélange homogène et finement broyé contenant In_2O_3 , Ga_2O_3 et FeO (conservé en boîte à gants) en proportion $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ et 1 respectivement. Le mélange est pressé sous forme de pastille de 5 mm de diamètre et scellé dans un tube de quartz de 9 mm de diamètre sous un vide compris entre 9×10^{-2} et 11×10^{-2} mbars. L'étape suivante consiste à appliquer un traitement thermique de 24 heures à $1000^\circ C$ au système, traitement qui sera renouvelé au minimum trois fois afin de s'assurer de la pureté de l'échantillon.

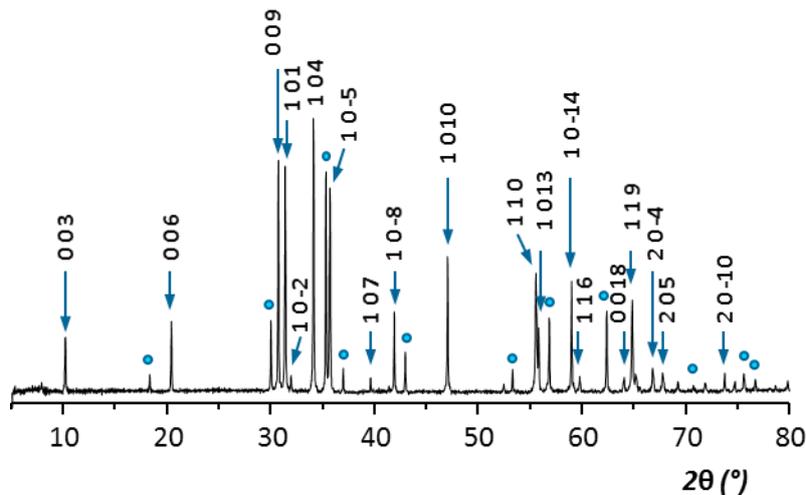


Figure A. II. 41 : Diagramme DRX indexé de la phase $InGaFeO_4$ entre 5 et 80° (pas de 0.02° et temps d'acquisition de $0.5s$). L'impureté Fe_3O_4 de type spinelle est signalée par des ronds bleus.

Le produit obtenu, une fois libéré du tube se présente sous la forme d'une poudre noire contenant en majorité la phase $InGaFeO_4$, ainsi qu'une impureté, toujours présente, de Fe_3O_4 comme le montre le diagramme sur poudre disponible en Figure A. II. 41. Ici, il est nécessaire de signaler que la synthèse d' $InGaFeO_4$ est compliquée et qu'elle a plusieurs fois menée à un mélange de précurseurs et de la phase spinelle Fe_3O_4 .

2.1.1 Oxydation d' $InGaFeO_4$

2.1.1.1 Suivi de l'oxydation par ATG

L'oxydation d' $InGaFeO_4$ a été suivie par mesure ATG jusqu'à $700^\circ C$, sous flux d'air et avec une rampe de $5^\circ C/min$. Les résultats de cette mesure sont présentés en Figure A. II. 42 ci-dessous.

L'ATG a été mesurée jusqu'à $700^\circ C$, et, malheureusement, cette étude n'a pas pu être complétée par manque de temps. L'ATG montre une forte prise de masse qui débute à environ $400^\circ C$ jusqu'à la température maximale testée de $700^\circ C$. Au retour la masse continue d'augmenter par inertie jusqu'à parvenir à se stabiliser à un maximum correspondant à un gain de ~ 0.35 oxygène selon l'hypothèse d'une phase pure. Un calcul simple permet de remonter au degré d'oxydation des métaux de transition, correspondant, en l'occurrence à une oxydation de Fe^{2+} à $Fe^{2.7+}$.

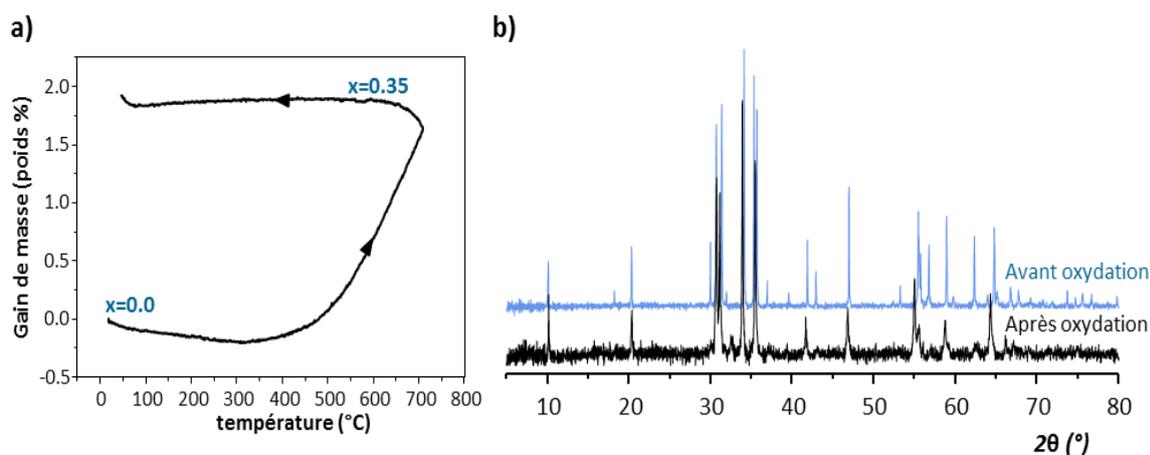
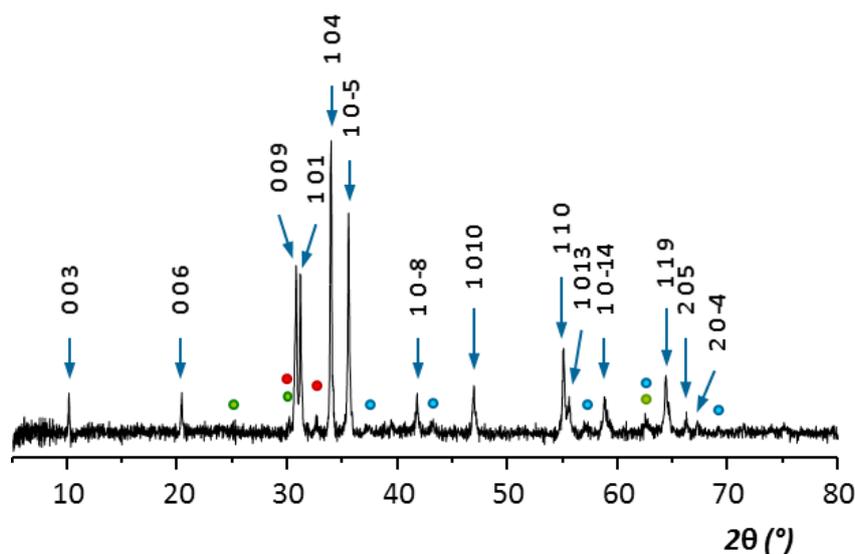


Figure A. II. 42 : a) ATG sous air du composé $InGaFeO_4$ jusqu'à $700^\circ C$ sous flux d'air à une vitesse de $5^\circ C/min$. b) Diagramme DRX de la phase $InGaFeO_4$ avant et après oxydation.

L'oxydation du composé $InGaFeO_4$ vers sa forme hyperstœchiométrique met en évidence un comportement intéressant. En effet, contrairement aux composés RFe_2O_4 ($R = Yb$ et In) étudiés précédemment, l'oxydation ne semble pas totale n'amenant que l'apport de 0.35 oxygènes. Nous pensons donc avoir affaire ici à une structure bien moins souple qui ne permet pas une incorporation aussi aisée des atomes d'oxygène au sein de sa structure, en tout cas comme nous le verrons par la suite aucune transition « reconstructive » n'est observée. La présence de l'élément gallium semble donc limiter la versatilité structurale.

2.1.1.2 Synthèse de l'échantillon oxydé

Au regard de la courbe ATG, nous avons sélectionné le protocole suivant : la poudre stœchiométrique est chauffée à $600^\circ C$ pendant 1 heures sous une atmosphère d'air afin de permettre son oxydation. Il s'agit jusqu'à présent de la meilleure méthode de synthèse à notre disposition même si elle n'est pas optimale. En effet, le produit final se présente sous la forme d'une poudre de couleur marron contenant à la fois la phase hyperstœchiométrique $InGaFeO_{4+x}$ et l'impureté déjà présente au début Fe_3O_4 (voir Figure A. II. 43), mais les impuretés Fe_2O_3 et In_2O_3 peuvent aussi apparaître en raison d'un début de décomposition, d'où notre traitement à $600^\circ C$.



2.2 Résolutions des structures $InGaFeO_4$ et $InGaFeO_{4+x}$ ($0 < x < 0.3$)

2.2.1 Résolution de la structure stœchiométrique $InGaFeO_4$

Nous avons tenu à envoyer un échantillon du composé $InGaFeO_4$ et $InGaFeO_{4+x}$ pour des mesures synchrotrons, sur la source Diamond (ligne I11, détecteur MAC (Multi-analysor Crystal), gamme 2θ comprise entre 2 et 92°, $\lambda = 0.824869 \text{ \AA}$). Malheureusement, un problème de décentrage est intervenu au cours de la mesure entraînant la récupération d'un jeu de données « dédoublé » sur l'ensemble du diagramme, ce qui rend plus complexe l'analyse (voir Figure A. II. 44a et notamment le zoom sur le dédoublement des pics occasionné par le décentrage de la source). La description de ce type de données erronées est expliquée dans le papier de Gozzo et al.³³ Nous l'avons observé sur un certain nombre d'échantillons collectés dans ce « run ». Enfin il est important de préciser que cela n'a rien à voir avec une distorsion de la phase car même des réflexions $00l$ sont dédoublées.

En raison du décentrage, l'affinement du jeu de données a nécessité de considérer deux phases $InGaFeO_4$ et deux fois l'impureté $In_{0.1}Fe_{2.9}O_4$ (type Fe_3O_4) (Figure A. II. 44a). La moyenne sur les paramètres de maille d' $InGaFeO_4$ donne $a = 3.31002(2) \text{ \AA}$ et $c = 26.1692(3) \text{ \AA}$ dans le groupe d'espace R-3m.

Pour l'affinement Rietveld, l'agitation de tous les atomes excepté les oxygènes a été traitée en mode anisotropique. L'affinement de l'occupation des sites 6c des métaux de transition met en avant la présence légèrement plus importante de fer que de gallium. Ce site a été fixé à une occupation 50 : 50 des deux espèces. Les résultats finaux sur les coordonnées ainsi que les paramètres anisotropiques et les distances interatomiques sont récapitulés dans le Tableau A. II. 17 et le Tableau A. II. 18 ci-dessous.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. II. 17 : Tableaux récapitulatifs des coordonnées atomiques d' $InGaFeO_4$ déduites de l'affinement des données synchrotrons.

Atome, site	x	y	z	Ueq/Uiso
In, 3a	0	0	0	
Fe, 6c, 0.55	0	0	0.21774(4)	
Ga, 6c, 0.45	0	0	0.21774(4)	
O ₁ , 6c	0	0	0.2951(2)	0.0063
O ₂ , 6c	0	0	0.1270(2)	0.0063

Tableau A. II. 18 : Tableaux récapitulatifs a) des paramètres d'anisotropie et b) des distances interatomiques d' $InGaFeO_4$ déduites de l'affinement des données synchrotrons.

a)

Atomes	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	U_{12}
In	0.00020(1)	-0.0030(1)	0.00010(1)
Fe	-0.004(1)	-0.00040(2)	-0.002(1)
Ga	-0.004(1)	-0.00040(2)	-0.002(1)

b)

	Distance (Å)
In – O ₁ (x6)	2.155(2)
Fe/Ga – O ₂ (x3)	1.9324(7)
Fe/Ga – O ₁ (x1)	2.023(5)
Fe/Ga – O ₂ (x1)	2.371(4)

L'ensemble est obtenu avec un R_{Bragg} de 10.97 % (R_p : 32.1 %, R_{wp} : 20.4 %, R_e : 8.68 % et χ^2 : 5.520 %) mais doit être considéré avec prudence étant donnée la qualité du jeu de données de départ. On remarque que le site Ga/Mn est très distordu étant donné le déplacement du métal hors du plan conduisant à un pseudo-tétraèdre Ga/FeO₄₊₁. Ce phénomène est déjà largement observé dans les structures des phases $InGaZnO_4$,³⁴ $InGaCuO_4$ ³⁵ ou encore $YbGaCuO_4$,³⁶ par exemple. La structure obtenue pour le composé et disponible en Figure A. II. 44.

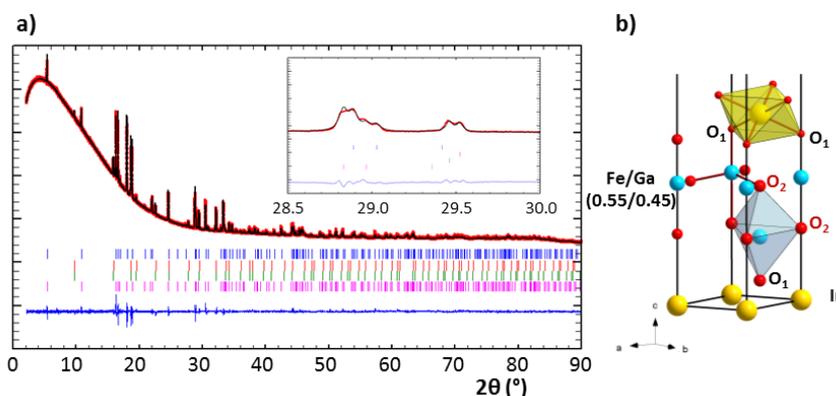


Figure A. II. 44 : a) affinement des données synchrotrons à l'aide de deux phases $InGaFeO_4$ (bleu et rose) dédoublées et de deux impuretés Fe_3O_4 (rouge et verte) dédoublées elles aussi (voir zoom sur le dédoublement des pics). b) Structure moyenne déduite de l'affinement synchrotron.

2.2.2 Résolution de la structure moyenne d' $InGaFeO_{4.3}$

Aucun souci de décentrage de l'échantillon n'a été détecté sur la DRX du composé oxydé, notamment au vu du comportement de la phase secondaire Fe_3O_4 . L'affinement des données synchrotrons (source Diamond, ligne I11, détecteur MAC (Multi-analysor Crystal), gamme 2θ comprise entre 2 et 92° , $\lambda = 0.824869 \text{ \AA}$) est présenté en Figure A. II. 45 ci-dessous.

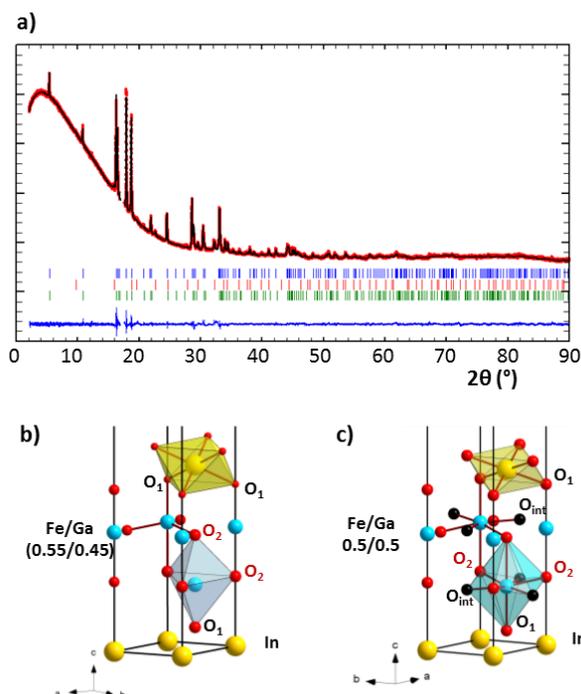


Figure A. II. 45 : a) affinement des données synchrotrons à partir de trois phases $InGaFeO_{4.3}$ (bleue), $In_{0.1}Fe_{2.9}O_4$ (rouge) et $InGaFeO_4$ (vert). b) Structure moyenne d' $InGaFeO_4$ déduite précédemment des données synchrotron. c) Structure moyenne d' $InGaFeO_{4.3}$ déduite de l'affinement synchrotron.

L'examen des données révèle que le composé final est constitué à la fois de la phase $InGaFeO_{4+x}$ (79%) et de l'impureté $In_xFe_{3-x}O_4$ ($a = 8.394(9) \text{ \AA}$, type spinelle Fe_3O_4 , 14%), mais aussi de la phase de départ $InGaFeO_4$ non oxydée (7%). L'affinement a été réalisé dans le groupe d'espace $R-3m$ après observation de l'évolution des paramètres de maille depuis $a = 3.31002(2) \text{ \AA}$ et $c = 26.1692(3)$ ($InGaFeO_4$) \AA à $a = 3.33661(5) \text{ \AA}$ et $c = 26.2107(4) \text{ \AA}$ ($InGaFeO_{4.3}$). Une nouvelle fois, tous les atomes, hors oxygènes, ont été affinés avec des paramètres thermiques anisotropiques. Etant donné la proportion de phase oxydée, le taux d'oxygène inséré dans la structure déterminé par affinement correspond bien au comportement général vis-à-vis de l'oxydation (et donc ne prend que très peu en compte la part de phase non oxydée). Les coordonnées atomiques, les paramètres anisotropiques et les distances interatomiques sont récapitulées dans le Tableau A. II. 19 et le Tableau A. II. 20.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} ($R = Yb$ et In ; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. II. 19 : Tableaux récapitulatifs des coordonnées atomiques d' $InGaFeO_{4.3}$ déduites de l'affinement des données synchrotrons.

Atome, site	x	y	z	Ueq/Uiso
In, 3a	0	0	0	0.0266(1)
Fe, 6c, 0.5(1)	0	0	0.21964(5)	0.0495(2)
Ga, 6c, 0.5(1)	0	0	0.21964(5)	0.0495(2)
O ₁ , 6c	0	0	0.3029(2)	0.0061(1)
O ₂ , 6c, 0.764(5)	0	0	0.1276(2)	0.0061(1)
O _{int} , 6c, 0.386(5)	1/3	2/3	0.2224(6)	0.0061(1)

Tableau A. II. 20 : Tableaux récapitulatifs a) des paramètres d'anisotropie et b) des distances interatomiques d' $InGaFeO_{4.3}$ déduites de l'affinement des données synchrotrons.

a)

Atomes	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	U_{12}
In, 3a	0.213(6)	0.037(1)	0.0107(6)
Fe, 6c	0.049(1)	0.050(2)	0.025(1)
Ga, 6c	0.049(1)	0.050(2)	0.025(1)

b)

	Distance (Å)
In – O ₁ (x6)	2.085(2)
Fe/Ga – O _{int} (x3)	1.9281(6)
Fe/Ga – O ₂ (x3)	1.9608(2)
Fe/Ga – O ₁ (x1)	2.182(1)
Fe/Ga – O ₂ (1)	2.412(1)

Sachant que les seules données à disposition sont des données synchrotrons, la localisation des atomes d'oxygène interstitiels est à regarder avec précaution. Cependant, il est possible de s'appuyer sur les informations déjà déduites des composés $RFe_2O_{4.5}$ ($R = In$ et Yb), et supposer que celui-ci se situera en position éclipsée proche d'O₂. Pour valider cette hypothèse, une carte des différences de Fourier a été calculée à l'aide du logiciel GFour pour localiser les zones de forte intensité pouvant correspondre à l'oxygène interstitiel (voir Figure A. II. 46). A l'aide de celle-ci, une zone de fortes densités électroniques a été localisée à la position (1/3, 2/3, 0.219), soit à 1.975(3) Å d'O₂, comme nous l'avions supposé.

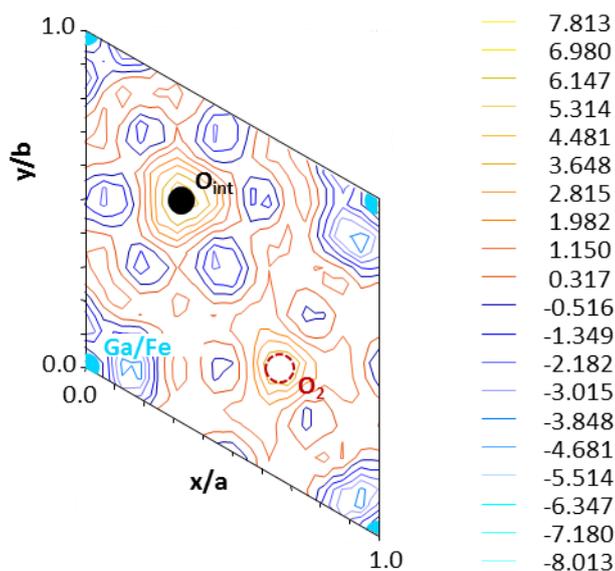


Figure A. II. 46 : Carte de Fourier différence en $z = 0.219$ de l'affinement d' $InGaFeO_{4.3}$ mettant en évidence la zone de forte densité électronique où se positionne O_{int} (O_2 , en rouge, est situé dans le plan $z = 211$ juste au-dessus).

Une fois l'oxygène O_{int} ajouté à l'affinement, avec une contrainte sur l'occupation $O_{int} + O_2 = 1.15$, la valeur du R_{Bragg} chute depuis 9.16 % jusqu'à 5.99 % ($R_p = 26.2$ %, $R_{wp} = 17.0$ %, $R_e = 7.70$ % et $\chi^2 = 4.873$ %). Le profil final obtenu est très convenable et permet de déduire la structure moyenne finale présentée en Figure A. II. 45c. Les distances trop courtes entre O_{int} et O_2 (1.976 Å) laissent une nouvelle fois supposer que l'ensemble des atomes ne peuvent être présents en même temps dans la structure, mais s'alternent via un processus de « push and pull », la structure restant désordonnée en l'absence de satellites sur les images de la diffraction électronique. De plus, la présence de gallium Ga^{3+} ne permet pas à la structure de réaliser un restacking (comme c'était le cas pour $InFe_2O_{4.5}$ et $YbFe_2O_{4.5}$). Par conséquent l'insertion d'oxygène dans la structure conduit à une forte évolution des polyèdres MO_5 ($M = Ga, Fe$) et InO_6 , et notamment des distances cations anions (diminution de la distance entre les deux anions apicaux de 0.12 Å après oxydation).

2.3 Propriétés Magnétiques d' $InGaFeO_4$

Contrairement aux composés RFe_2O_4 ($R = Yb, In$), $InGaFeO_4$ n'a pas fait l'objet d'une étude en magnétisme à notre connaissance. Cependant d'autres composé spinelle proche, tel que $InGaCuO_4$ (Cu^{2+} en remplacement de Fe^{2+}) l'ont été. Ainsi, l'équipe de Yoshii et al font état de l'absence d'ordre magnétique dans cette spinelle au cuivre mais présuppose le développement d'un arrangement des moments magnétiques en dessous de 200K.²⁶

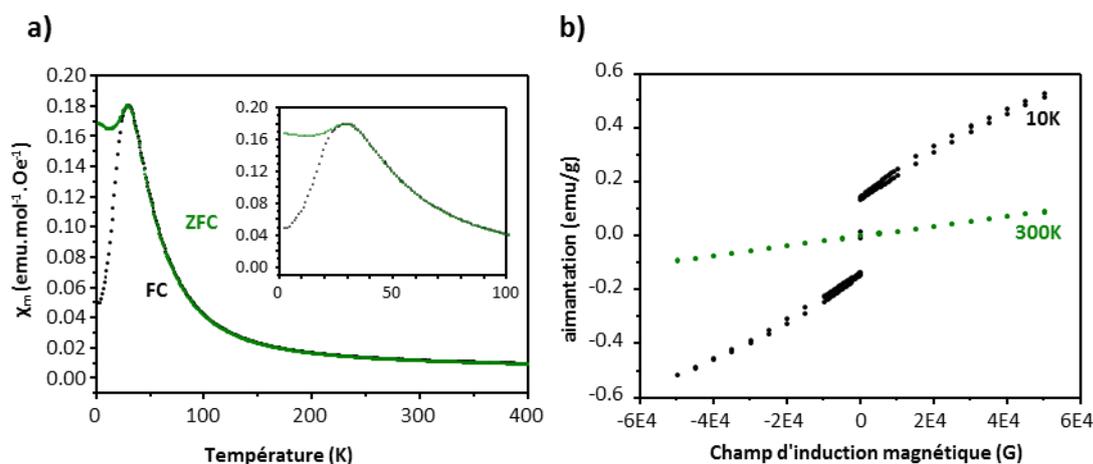


Figure A. II. 47 : a) comportement de la susceptibilité d' InGaFeO_4 sous un champ de 0.1T et b) comportement de l'aimantation à 10 K et 300K.

Comme le montre la Figure A. II. 47a ci-dessus, le composé InGaFeO_4 présente un comportement paramagnétique jusqu'à une température de Néel de 23 K. En dessous de cette température les courbes ZFC et FC divergent, témoignant d'un moment magnétique net faible. A partir de la susceptibilité, le calcul mène à une température de Curie-Weiss de -119 K, typique d'interactions antiferromagnétiques. Le moment magnétique effectif a été calculé à $\mu_{\text{eff}} = 2.24 \mu_B/\text{UF}$. Cette valeur ne permet pas d'expliquer la formule de cet échantillon (très pur ce coup-ci) calculé à $4.8 \mu_B/\text{Fe}^{2+}$. A ce jour nous n'avons pas d'explications pour ce phénomène.

Cette interaction est d'autant plus visible sur les courbes d'aimantation (Figure A. II. 47b). Au vu de la forme du cycle magnétique, de la faible valeur de l'aimantation par rapport à un ferromagnétique et de la forme des courbes FC et ZFC de la susceptibilité, le matériau final peut être décrit comme un ferrimagnétique. Ici, la présence de l'impureté type Fe_3O_4 en très faible quantité ne semble pas influencer sur le comportement magnétique de l'échantillon. Cependant, il n'en est pas de même pour l'échantillon oxydé, où la quantité d'impureté est plus forte et les produits de l'oxydation peuvent jouer davantage. En raison, de ce problème et car nous ne disposons pas d'échantillon pur, il a été décidé de ne pas faire de mesures magnétiques sur le composé oxydé.

3 Conclusion

En conclusion, les matériaux hyperstœchiométrique $\text{RFe}_2\text{O}_{4.5}$ ($R = Yb, In$) peuvent être obtenus par une oxydation réversible topotactique depuis la phase pristine RFe_2O_4 ($R = Yb, In$) tout en conservant les caractéristiques structurales des ferrites d'origine. Au niveau de la structure moyenne, la modulation forte du déplacement observée dès les composés en O_{4+x} sur la couche des terres rares est amplifiée durant la transformation et participe à la modulation structurale du réseau. Cela entraîne un jeu de glissement des couches de fer et de terre rare avec une réorganisation importante du sous réseau anionique dans les bicouches de fer qui s'organisent sur de très longues périodes (mais malheureusement pas parfaitement).

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches $\text{RM}_2\text{O}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}$ et In ; $\text{M} = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

Outre cette description moyenne, la structure cristalline réelle incommensurable modulée des $\text{RFe}_2\text{O}_{4.5}$ a été déterminée à l'aide d'un affinement cristallographique par l'approche du superspace grâce aux données neutrons. Cette analyse a permis d'obtenir des informations uniques mais aussi inattendues, en particulier au niveau des blocs $[\text{Fe}_2\text{O}_{2+x}]_\infty$ hautement labile. La modulation aperiodique de la position et de l'occupation des oxygènes internes crée une distribution unique de polyèdres FeO_6 , FeO_5 et FeO_4 . De telles caractéristiques mettent en évidence l'étonnante flexibilité de ces blocs de ferrite triangulaires.

La flexibilité des blocs de ferrites est d'autant plus mis en évidence dans le composé InGaFeO_4 , où à l'inverse des oxydes tous fer, le gallium impose une incorporation plus faible des oxygènes. Bien que les oxygènes viennent eux aussi se positionner sur le même plan suivant z que les O_2 avec qui ils se partagent l'occupation, la présence de polyèdres de gallium limite la flexibilité de la structure.

Le réarrangement mentionné plus haut entre les modules est contrôlé par l'aptitude des ions Yb^{3+} et In^{3+} à adopter une coordination RO_6 , RO_{6+1} et RO_{6+2} plus ou moins distordue. Dans le même temps, les ondulations structurelles intrinsèques à l'intérieur des modules $[\text{RO}_2]_\infty$ (déjà présentes dans le composé de départ) sont amplifiées par le processus d'oxydation et aident possiblement celui-ci à commencer dès 200°C pour le composé à l'ytterbium. La réduction réversible dans des conditions douces suggère un transport anionique et des propriétés électrochimiques prometteuses mise en évidence par les OSC de $1721 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ (InFe_2O_4) et $1434 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$ (YbFe_2O_4). En comparaison, le composé isotype au lutécium présente une OSC de $1426 \mu\text{mol O}_2/\text{g}$, bien moins bonne que celle de nos deux composés. De plus, il est remarquable que, par analogie avec $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$, qui possède de nombreux intermédiaires tout au long de l'oxydation, l'ordre versatile $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ anticipé vers $\text{RFe}_2\text{O}_{4+x}$ augmente les propriétés diélectriques (baisse de la conductivité) en fonction de l'état d'oxydation moyen du fer. Cette propriété permettrait de surpasser les grosses limitations des multiferroïques $\text{AFe}_2\text{O}_{4+x}$, pour l'instant limités par le courant de fuite important à température ambiante dans les états mixtes.

En conclusion, l'oxydation contrôlée utilisée ici est un procédé très prometteur pour la recherche de nouveaux oxydes. Elle ouvre notamment la porte vers un large champ d'investigation dans la recherche sur la multiferroïcité des oxydes en couches.

Références :

- (1) Hervieu, M.; Damay, F.; Maignan, A.; Martin, C. Rare Earth Ferrites $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$ Polymorphism, Polytypism and Metastable Phases. *Solid State Sci.* **2015**, *48*, A1–A16.
- (2) Hervieu, M.; Guesdon, A.; Bourgeois, J.; Elkaim, E.; Poienar, M.; Damay, F.; Rouquette, J.; Maignan, A.; Martin, C. Oxygen Storage Capacity and Structural Flexibility of $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Nat Mater* **2014**, *13* (1), 74–80.
- (3) Hervieu, M.; Damay, F.; Poienar, M.; Elkaim, E.; Rouquette, J.; Abakumov, A. M.; Van Tendeloo, G.; Maignan, A.; Martin, C. Nanostructures in $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$. *Solid State Sci.* **2013**, *23*, 26–34.
- (4) Bourgeois, J.; Hervieu, M.; Poienar, M.; Abakumov, A. M.; Elkaim, E.; Sougrati, M. T.; Porcher, F.; Damay, F.; Rouquette, J.; Van Tendeloo, G.; et al. Evidence of Oxygen-

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches $\text{RM}_2\text{O}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Yb}$ et In ; $\text{M} = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

- Dependent Modulation in LuFe_2O_4 . *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85*, 064102.
- (5) Murakami, Y.; Abe, N.; Arima, T.; Shindo, D. Charge-Ordered Domain Structure in YbFe_2O_4 Observed by Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 024109.
 - (6) Nagata, T.; Janolin, P.-E.; Fukunaga, M.; Roman, B.; Fujiwara, K. Electric Spontaneous Polarization in YbFe_2O_4 . *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (5).
 - (7) Sun, F.; Wang, R.; Aku-Leh, C.; Yang, H. X.; He, R.; Zhao, J. Double Charge Ordering States and Spin Ordering State Observed in a RFe_2O_4 System. *Sci. Rep.* **2015**, *4* (1), 6429.
 - (8) Kimizuka, N.; Takayama, E. $\text{Ln}(\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+})\text{O}_4$ Compounds with Layer Structure [$\text{Ln} : \text{Y, Er, Tm, Yb, and Lu, M} : \text{Mg, Mn, Co, Cu, and Zn}$]. *J. Solid State Chem.* **1981**, *40* (1), 109–116.
 - (9) Brand, R. A. Winormos Software. 2008, p Universität Duisburg.
 - (10) Hesse, J.; Rübartsch, A. Model Independent Evaluation of Overlapped Mössbauer Spectra. *J. Phys. E.* **1974**, *7*, 526–532.
 - (11) R. Gérardin, I. Nodari, H. Aqachmar, O. E. Mise En Évidence de Deux Nouvelles Familles de Ferrites de Lanthanoïdes $\text{Ln}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et $\text{Ln}_4\text{Fe}_6\text{O}_{15}$. *Comptes Rendus des séances l'Académie des Sci. Paris* **1982**, *295*, 863–865.
 - (12) Hervieu, M.; Guesdon, A.; Bourgeois, J.; Elkaïm, E.; Poienar, M.; Damay, F.; Rouquette, J.; Maignan, A.; Martin, C. Oxygen Storage Capacity and Structural Flexibility of $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Nat. Mater.* **2014**, *13* (1), 74–80.
 - (13) Nicoud, S.; Huvé, M.; Hernandez, O.; Pautrat, A.; Duttine, M.; Wattiaux, A.; Colin, C.; Kabbour, H.; Mentré, O. Comprehensive Study of Oxygen Storage in $\text{YbFe}_2\text{O}_{4+x}$ ($x \leq 0.5$): Unprecedented Coexistence of FeO_n Polyhedra in One Single Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (47), 17031–17043.
 - (14) Overton, A. J.; Best, J. L.; Saratovsky, I.; Hayward, M. A. Influence of Topotactic Reduction on the Structure and Magnetism of The. *Chem. Mater.* **2009**, No. 21, 4940–4948.
 - (15) Kabbour, H.; Gauthier, G. H.; Tessier, F.; Huvé, M.; Pussacq, T.; Roussel, P.; Hayward, M. A.; Moreno B., Z. L.; Marinova, M.; Colmont, M.; et al. Topochemical Reduction of YMnO_3 into a Composite Structure. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 8547–8553.
 - (16) Hervieu, M.; Guesdon, A.; Bourgeois, J.; Elkaïm, E.; Poienar, M.; Damay, F.; Rouquette, J.; Maignan, A.; Martin, C. Oxygen Storage Capacity and Structural Flexibility of $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Nat Mater* **2014**, *13* (1), 74–80.
 - (17) Takeda, Y.; Kanno, K.; Takada, T.; Yamamoto, O.; Takano, M.; Nakayama, N.; Bando, Y. Phase Relation in the Oxygen Nonstoichiometric System, SrFeO_{3-x} ($2.5 \leq x \leq 3.0$). *J. Solid State Chem.* **1986**, *63* (2), 237–249.
 - (18) Sturza, M.; Daviero-Minaud, S.; Kabbour, H.; Gardoll, O.; Mentré, O. Fluorination of Iron Hexagonal Perovskites Promoting Low Temperature Oxygen Mobility. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (24), 6726–6735.
 - (19) Duffort, V.; Caignaert, V.; Pralong, V.; Barrier, N.; Raveau, B.; Avdeev, M.; Zheng, H.; Mitchell, J. F. Tetragonal $\text{YBaFe}_4\text{O}_{7.0}$: A Stoichiometric Polymorph of the 114 Ferrite Family. *J. Solid State Chem.* **2012**, *191*, 225–231.
 - (20) Crouzet, C.; Recham, N.; Brunet, F.; Findling, N.; David, R.; Sougrati, M. T. A Novel Route for FePO_4 Olivine Synthesis from Sarcopsid Oxidation. *Solid State Sci.* **2016**, *62*, 29–33.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches $\text{RM}_2\text{O}_{4+x}$ (R = Yb et In ; M = métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

- (21) Hamelet, S.; Gibot, P.; Casas-Cabanas, M.; Bonnin, D.; Grey, C. P.; Cabana, J.; Leriche, J.-B.; Rodriguez-Carvajal, J.; Courty, M.; Levasseur, S.; et al. The Effects of Moderate Thermal Treatments under Air on LiFePO_4 -Based Nano Powders. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (23), 3979.
- (22) Alcover, I. B.; David, R.; Daviero-Minaud, S.; Filimonov, D.; Huvé, M.; Roussel, P.; Kabbour, H.; Mentré, O. Reversible Exsolution of Nanometric Fe_2O_3 Particles in $\text{BaFe}_{2-x}(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 2/3$): The Logic of Vacancy Ordering in Novel Metal-Depleted Two-Dimensional Lattices. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (9), 4237–4247.
- (23) David, R.; Kabbour, H.; Filimonov, D.; Huvé, M.; Pautrat, A.; Mentré, O. Reversible Topochemical Exsolution of Iron in $\text{BaFe}_{2+2x}(\text{PO}_4)_2$. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (49), 13365–13370.
- (24) Sun, Y.; Liu, Y.; Ye, F.; Chi, S.; Ren, Y.; Zou, T.; Wang, F.; Yan, L. A Magnetoelectric Multiglass State in Multiferroic YbFe_2O_4 . *J. Appl. Phys.* **2012**, *111* (7), 3–6.
- (25) Yoshii, K.; Mizumaki, M.; Matsumoto, K.; Mori, S.; Endo, N.; Saitoh, H.; Matsumura, D.; Kambe, T.; Ikeda, N. Magnetic Properties of Single Crystalline YbFe_2O_4 . *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *428* (1), 12032.
- (26) Yoshii, K.; Ikeda, N.; Okajima, Y.; Yoneda, Y.; Matsuo, Y.; Horibe, Y.; Mori, S. Magnetic and Dielectric Properties of InFe_2O_4 , InFeCuO_4 , and InGaCuO_4 . *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6493–6501.
- (27) Okudera, H.; Toraya, H. Crystal Structure Refinements of $\text{In}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0.3$) Spinel by the Rietveld Method. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1998**, *213* (9), 461–465.
- (28) Vitucci, F. M.; Nucara, A.; Mirri, C.; Nicoletti, D.; Ortolani, M.; Schade, U.; Calvani, P. Infrared and Transport Properties of LuFe_2O_4 under Electric Fields. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84* (15), 1–4.
- (29) Nagata, T.; Fukada, Y.; Kawai, M.; Kano, J.; Kambe, T.; Dudzik, E.; Feyerherm, R.; Janolin, P. E.; Kiat, J. M.; Ikeda, N. Nonlinear Electric Conductivity of Charge Ordered System RFe_2O_4 (R = Lu, Yb). *Ferroelectrics* **2013**, *442* (1), 45–49.
- (30) Kimizuka, N.; Mohri, T. Spinel, YbFe_2O_4 , and $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ Types of Structures for Compounds in the In_2O_3 and Sc_2O_3 - A_2O_3 - BO Systems [A: Fe, Ga, or Al; B: Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, or Zn] at Temperatures over 1000°C . *J. Solid State Chem.* **1985**, *60* (3), 382–384.
- (31) Kimizuka, N.; Mohri, T. Structural Classification Of $\text{RAO}_3(\text{MO})_n$ Compounds (R = Sc, In, Y, or Lanthanides; A = Fe(III), Ga, Cr, or Al; M = divalent Cation; n = 1–11). *J. Solid State Chem.* **1989**, *78* (1), 98–107.
- (32) Grajczyk, R.; Subramanian, M. A. Structure–property Relationships of YbFe_2O_4 - and $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ -type Layered Oxides: A Bird's Eye View. *Prog. Solid State Chem.* **2015**, *43* (1–2), 37–46.
- (33) Gozzo, F.; Cervellino, A.; Leoni, M.; Scardi, P.; Bergamaschi, A.; Schmitt, B. Instrumental Profile of MYTHEN Detector in Debye-Scherrer Geometry. *Zeitschrift für Krist.* **2010**, *225* (12), 616–624.
- (34) Nespolo, M.; Sato, A.; Osawa, T.; Ohashi, H. Synthesis, Crystal Structure and Charge Distribution of InGaZnO_4 . X-Ray Diffraction Study of 20kb Single Crystal and 50kb Twin by Reticular Merohedry. *Cryst. Res. Technol.* **2000**, *35* (2), 151–165.
- (35) Struktur, D.; Reinen, D. Cu^{2+} in Trigonal-Bipyramidalen Koordination : Die Struktur Des CuGaInO_4 . *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, *479*, 119–124.

CHAPITRE II : Compréhension des mécanismes d'oxydation dans les oxydes multicouches RM_2O_{4+x} (R = Yb et In ; M = métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

- (36) Cava, R. J.; Ramirez, A. P.; Huang, Q.; Krajewski, J. J. Compounds with the YbFe₂O₄ Structure Type: Frustrated Magnetism and Spin-Glass Behavior. *J. Solid State Chem.* **1998**, *140* (2), 337–344.

Chapitre III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_2M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M : \text{Métaux de transition}$; $0 < x < 0.5$)

1 Compréhension du phénomène d'oxydation dans l'oxyde simple et double couches tout fer $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$ ($-0.5 < x < 0.5$)

De par son organisation structurale, que nous avons déjà décrite dans la Partie A - chapitre I, le composé $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ est très proche d' YbFe_2O_4 (Figure A. III. 1). Plus précisément, il est décrit comme une intercroissance $\text{YbFe}_2\text{O}_4(\text{YbFeO}_3)$, et par conséquent présente une double couche de fer (comme YbFe_2O_4) et une simple couche (YbFeO_3). La première est compatible avec l'insertion d'atomes d'oxygène additionnels similaire aux phases RFe_2O_4 . Nous nous sommes donc intéressés à l'oxydation de l'échantillon $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. Suite à ce travail, nous pourrions mettre en lumière les différences de comportement entre YbFe_2O_4 et $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ et localiser une nouvelle fois la position des oxygènes interstitiels après oxydation et leur organisation ou non. Il faut préciser que l'existence de la phase oxydée $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ n'est pas une nouveauté puisqu'elle a déjà été partiellement décrite par Gerardin et al en 1982 comme une phase s'indexant dans une maille hexagonale de paramètre $a_{\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7} = a_{\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}}$ et $c_{\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7} = 2 \times c_{\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}}$.¹

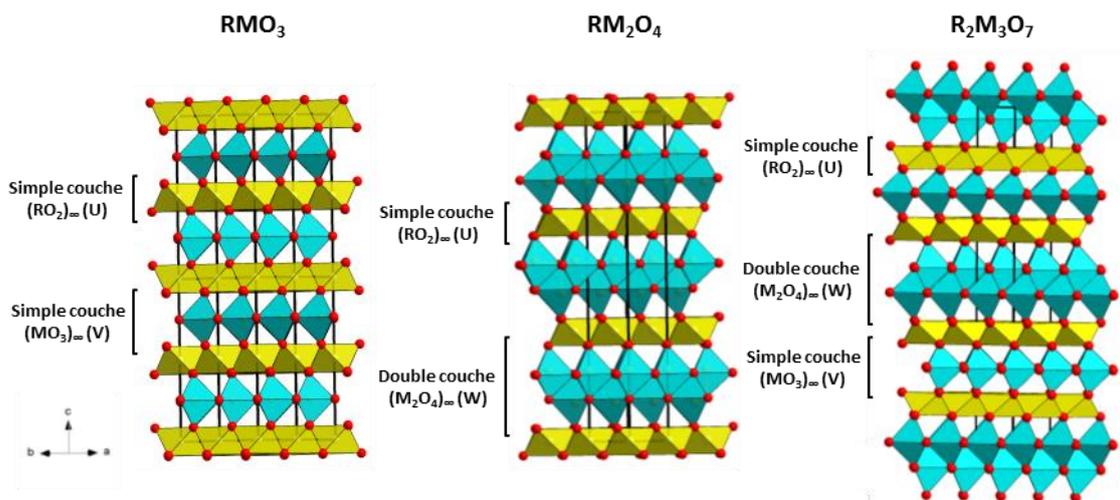


Figure A. III. 1 : Représentation de la structure cristallographique des trois types d'oxydes multicouches étudiés au cours de ces travaux de thèse : RMO_3 (ex : YMnO_3), RM_2O_4 (ex : YbFe_2O_4), $\text{R}_2\text{M}_3\text{O}_7$ (ex : $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$) (R : terre rare, M : métaux de transition).

1.1 Synthèse du composé $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$ ($x \leq 0.5$)

Comme expliqué ci-dessus, la synthèse du composé $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$, tout comme celle du composé $\text{YbFe}_2\text{O}_{4+x}$, ne peut être réalisée directement. Elle nécessite elle aussi d'utiliser le composé $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, comme précurseur de la réaction. Il s'agit donc ici aussi d'une synthèse dite topotactique.

1.1.1 Préparation du précurseur

La première étape consiste donc à produire la phase stœchiométrique $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, procédure plus complexe que pour les RFe_2O_4 ($R = \text{In}, \text{Yb}$) précédent. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés des travaux de Qin et al² qui décrivent un procédé de synthèse sous un ratio de gaz CO_2/H_2 de 6.6.

Ainsi, pour réaliser le $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, il faut mélanger et broyer les précurseurs Yb_2O_3 et Fe_2O_3 en proportion 1 et 1/3 respectivement jusqu'à obtenir un mélange homogène. Une fois le mélange obtenu, il est placé dans un creuset et inséré dans un four tubulaire où il va subir un traitement thermique de 1200°C pendant 72 heures. Durant la synthèse, le four est parcouru par un flux de mélange gazeux CO_2/H_2 de rapport égal à 6.6 et maintenu constant. Cette dernière condition doit être scrupuleusement respectée, sous peine d'un échec de la synthèse. C'est cette étape qui rend la production d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ si délicate.

Une fois le traitement thermique terminé, l'échantillon est récupéré. Il se présente sous la forme d'une poudre noire contenant majoritairement $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ et un peu d' Yb_2O_3 en impureté en quantité variable selon les expériences. Une erreur dans le dosage des gaz $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ entraîne la diminution voire l'absence d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ et favorise la formation d'un mélange YbFe_2O_4 et YbFeO_3 . Le diagramme DRX de la phase $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ indexé est présenté en Figure A. III. 2.

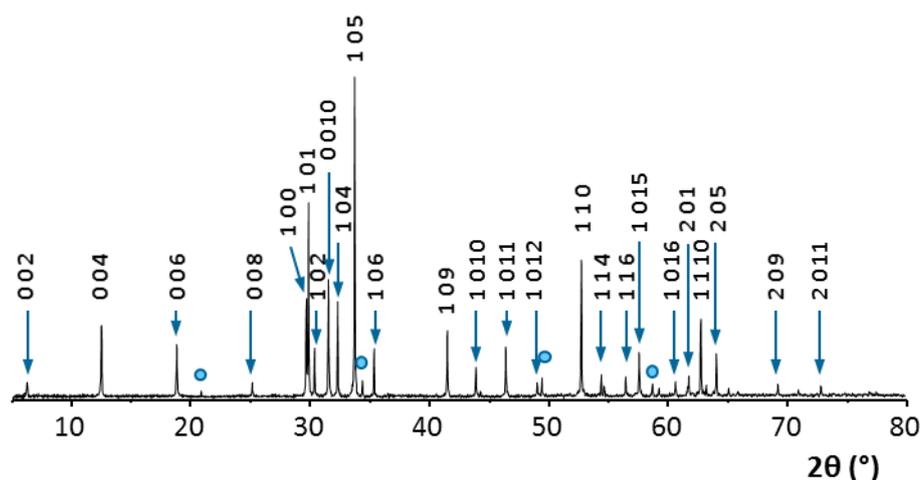


Figure A. III. 2 : Diagramme DRX indexé de la phase $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (gamme : $5-80^\circ$; pas : 0.2° ; temps d'acquisition : 1s). L'impureté Yb_2O_3 est signalée par des ronds bleus.

1.1.2 Oxydation *in situ* du précurseur

Une fois la phase stœchiométrique obtenue, il est possible d'obtenir le composé surstœchiométrique $Yb_2Fe_3O_{7+x}$ ($x=0.5$). Pour cela, l'échantillon $Yb_2Fe_3O_7$ est de nouveau placé dans un four tubulaire où il va subir un traitement thermique de 2 heures à $600^\circ C$ sous air afin de l'oxyder. Le traitement est renouvelé plusieurs fois (trois étapes minimum) en prenant bien soin de broyer convenablement la poudre entre chacun afin d'avoir l'oxydation la plus complète. Cette méthode découle de l'étude par thermogravimétrie (ATG) qui sera présentée ultérieurement (« 1.3 Oxydation et réduction d' $Yb_2Fe_3O_7$ »).

A la sortie du four l'échantillon se présente sous la forme d'une poudre marron foncé contenant en majorité $Yb_2Fe_3O_7$. Malheureusement, preuve que l'oxydation complète est difficile à obtenir, $Yb_2Fe_3O_7$ semble systématiquement présent en impureté à la base des pics dans l'ensemble des échantillons en plus d' Yb_2O_3 (déjà présent dans la phase stœchiométrique). Le diagramme DRX de la phase $Yb_2Fe_3O_{7+x}$ indexé est disponible ci-dessous en Figure A. III. 3.

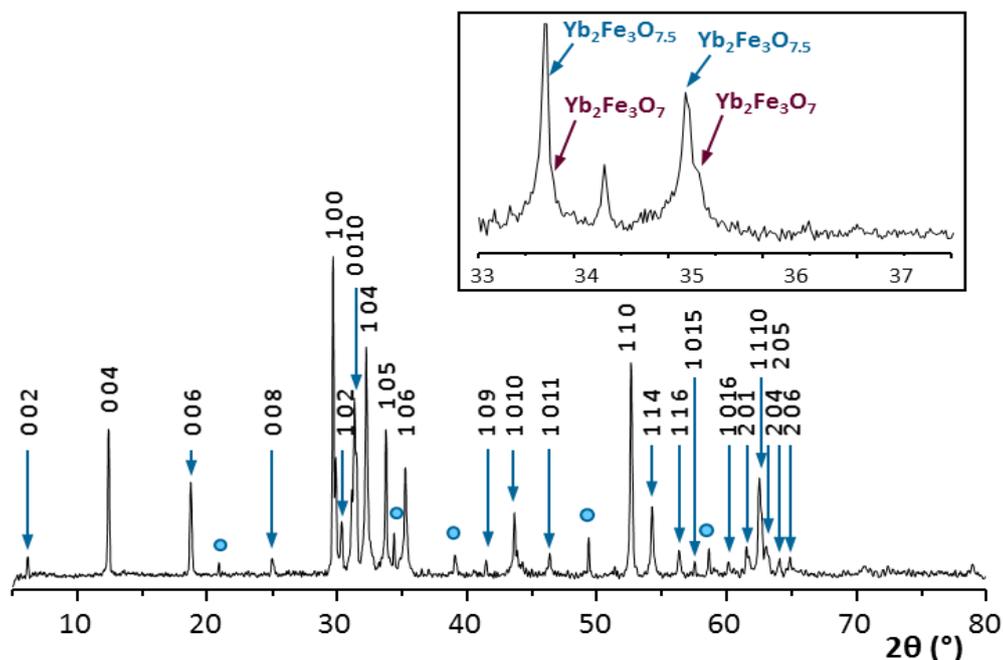


Figure A. III. 3 : Diagramme DRX indexé de la phase $Yb_2Fe_3O_{7+x}$ (gamme : $5-80^\circ$; pas : 0.2° ; temps d'acquisition : 1s). L'impureté Yb_2O_3 est signalée par un rond bleu. L'impureté $Yb_2Fe_3O_7$ présente aux pieds des pics est mise évidence dans l'encadré zoomé.

1.2 Etude structurale du composé $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$

1.2.1 Etude en microscopie en transmission

Une observation de la structure au (S)TEM a été effectuée (voir Figure A. III. 4). Elle confirme la présence de simple et de double couche de fer alternées et séparées par de simples couches d'ytterbium dans l'ensemble de la cristallite. Les couches d'ytterbium s'empilent suivant le schéma [AABBAA] tandis que celle de fer suivent l'arrangement [ABCBAC]. La séquence cationique totale est donc [ACABABCBA].

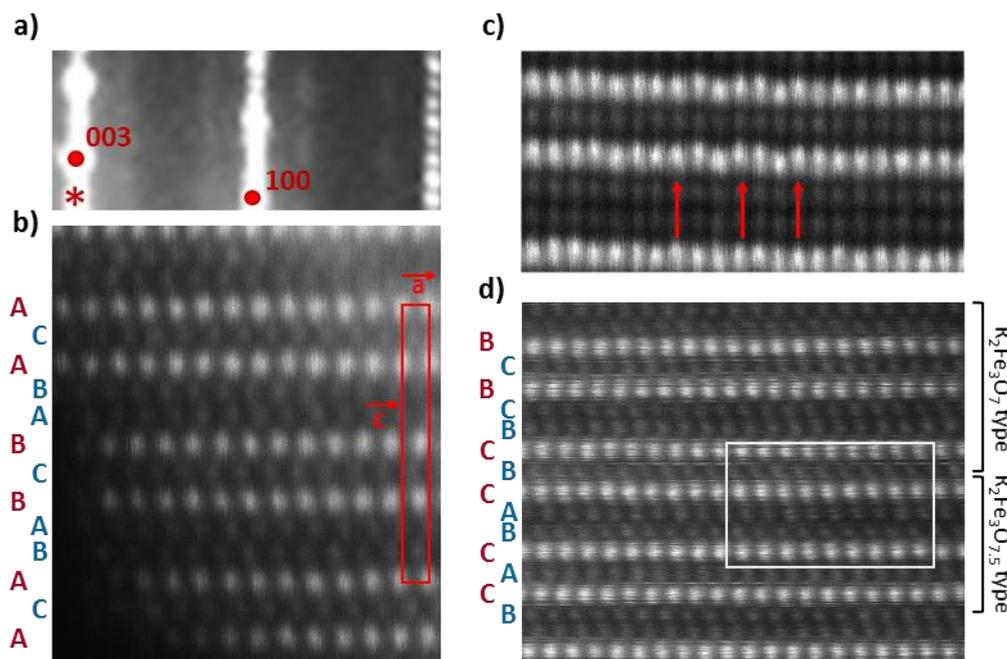


Figure A. III. 4 : $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$: a) Cliché de diffraction électronique d'axe de zone [010] b) image HAADF correspondante. c) ondulation des ytterbiums suivant l'axe de zone [110] indiquée par les flèches rouges. d) Image HAADF d'axe de zone [010] avec évidence d'une intercroissance entre les types $\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_7$ et $\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{7.5}$. via un glissement des couches d'Yb et/ou Fe par rapport à l'empilement idéal d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$.

La présence de trainées diffuses dans le cliché de diffraction [010] en $1/3(h,k,l)$ suivant l'axe c^* (Figure A. III. 4a) correspond aux phénomènes de modulations déjà observés dans les composés $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ et $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ de la littérature.² Cette dernière attribue ces modulations à l'ordre de charge des fers $\text{Fe}^{2/3+}$ des doubles couches qu'elle décrit à l'aide de vecteurs incommensurables $q_1 = (1/3 + \delta, 1/3 + \delta, 1)$ et $q_2 = (1/3 - \delta, 1/3 - \delta, 0)$.² Nous avons déjà mentionné dans la partie A - Chapitre I qu'il nous semblait possible d'indexer les clichés de diffraction avec un unique vecteur q , et donc que l'argument d'une valence mixte $\text{Fe}^{2/3+}$ uniquement dans la double couche nous semblait tout à fait plausible. En plus de ce phénomène, il est possible de relever une légère ondulation des ytterbiums perpendiculairement aux plans CdI_2 , comme indiqué par les flèches rouges sur la Figure A. III. 4c. Ce déplacement semble très similaire à ce qui était observé pour le composé « double couche » YbFe_2O_4 . Rappelons que dans ce dernier cas, la DRX n'avait pas permis de mettre en évidence une modulation « cohérente » en termes de diffraction.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

Pour finir, la Figure A. III. 4d met en évidence le glissement de certaines couches d'ytterbium qui conduit à une modification de l'empilement vers celui d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$ qui sera détaillé plus tard. Ces zones de défauts localisés suggèrent déjà la coexistence de la phase stœchiométrique (majoritaire) et surstœchiométrique (inclusions) dans l'échantillon supposé stœchiométrique (dans nos conditions de synthèse : 1200°C , flux CO_2/H_2). Les empilements de la phase surstœchiométrique sont différents, comme détaillées plus tard dans la partie « 1.4.2.1 Mise en place du modèle initial ».

1.2.2 Etude de $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ par DRX

Afin de déterminer la structure d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ le plus précisément possible, un échantillon a été envoyé au Royaume-Unis, sur la ligne I11 (équipé d'un détecteur MAC (Multi-analysor Crystal)) de la source Diamond grâce à un partenariat avec le laboratoire. La mesure s'est faite sur une gamme 2θ comprise entre 2 et 92° et avec une longueur d'onde de 0.8249 \AA . La structure obtenue, après affinement des données, cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec pour paramètres de maille $a = 3.48053(4) \text{ \AA}$ et $c = 28.3359(3) \text{ \AA}$.

Avant de décrire plus en détails les résultats de l'affinement, il est important de faire un point sur les difficultés qui se sont présentées lors de celui-ci. En effet, pour la mesure, un porte échantillon de 0.3mm de diamètre a été utilisé, ce qui, malheureusement, à cette énergie, augmente l'absorbance des données finales de manière différente selon l'angle analysé, et complexifie l'affinement. Pour de meilleurs résultats, il aurait été préférable d'utiliser un porte échantillon plus petit (non disponible pour notre expérience). Cependant, malgré cette difficulté nous sommes parvenus à un résultat d'affinement correct. Pour cela, il a fallu jouer sur les paramètres « μ_R » et « B overall » mais aussi affiner séparément les petits angles des grands angles afin de contrôler les effets de l'absorbance. En affinant séparément petits et grands angles, le résultat est tout à fait correct, mais il se dégrade lorsque l'ensemble du jeu de données est pris en compte. Il a donc fallu faire des compromis.

L'affinement a été mené en considérant l'impureté Yb_2O_3 (affiné en utilisant le modèle structural). L'agitation des atomes d'ytterbium et de fer de la phase $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ont été affinés anisotropiquement. Un effet de contrainte et de taille des grains a été considéré du fait du profil différent par famille de plans.

La structure moyenne affinée est en accord avec la littérature. Elle cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec pour paramètres de maille $a = 3.48053(4) \text{ \AA}$ et $c = 28.3359(3) \text{ \AA}$. Dans la simple et la double couche les atomes de fer sont en coordinence V tandis que les atomes d'ytterbium sont en coordinence VI. La position des atomes reportée dans le Tableau A. II. 1 avec les paramètres d'agitation thermique anisotropiques (distances interatomiques en Tableau A. III. 2) est en accord avec ceux disponibles dans les travaux de Grajczyk et Subramanian³, elles-mêmes issues des travaux de Malaman et al⁴ et Kato et al.⁵ Les paramètres d'anisotropie montrent la forte agitation de l'ytterbium selon l'axe c via le paramètre U_{33} qui vaut $0.0680(5)$, en comparaison avec les autres directions $U_{11} = U_{22} = 0.0246(2)$. Les atomes de fer, bien que moins agités, présentent, quant à eux, de plus fortes anisotropies dans le plan. On peut noter que dans les simples couches, les atomes de fer occupent le centre des octaèdres, alors qu'au niveau des couches doubles, ils sont légèrement

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

déplacés du plan formé par les ions O^{2-} équatoriaux de 0.122 Å, vers l'extérieur des couches. Ce résultat confirme l'analogie forte avec la structure d' YbFe_2O_4 .

Tableau A. III. 1 : Tableau récapitulatif des positions des atomes et des paramètres anisotropiques de la structure $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ obtenus après affinement des données synchrotrons.

Atomes	Ions	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{equ}}$	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	U_{12}	$U_{13} = U_{23}$
Yb1, 4f	Yb^{3+}	1/3	2/3	0.14793(4)	0.0390	0.0246(2)	0.0680(5)	0.0123(2)	0
Fe1, 2b	Fe^{2+}	0	0	¼	0.0347	0.041(2)	0.022(2)	0.021(2)	0
Fe2, 4f	Fe^{3+}	2/3	1/3	0.45695(6)	0.0270	0.0311(8)	0.019(1)	0.0154(8)	0
O1, 4e	O^{2-}	0	0	0.3281(2)	0.010(1)				
O2, 4f	O^{2-}	2/3	1/3	0.3851(2)	0.010(1)				
O3, 4f	O^{2-}	1/3	2/3	0.4632(2)	0.010(1)				
O4, 4f	O^{2-}	1/3	2/3	1/4	0.010(1)				

Tableau A. III. 2 : Tableau récapitulatif des distances interatomiques de la structure $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ obtenues après affinement des données synchrotrons.

liaisons	Distance (Å)
Yb - O	
Yb1-O1 (x3)	2.121(2)
Yb1-O2 (x3)	2.217(3)
Fe - O	
Fe1-O4 (x3)	2.0095(0) simple couche
Fe1-O1 (x2)	2.213(6) simple couche
Fe2-O3 (x3)	2.017(5) double couche
Fe2-O2 (x1)	2.035(5) double couche
Fe2-O3 (x1)	2.262(6) double couche

La Figure A. III. 5 montre les distances entre les différentes couches d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, YbFe_2O_4 (extrait de la Partie A - chapitre II) et YbFeO_3 .⁶ Pour faciliter la compréhension, l'échantillon $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ « *as-prepared* » est aussi appelé échantillon A, ce qui permettra de le différencier plus facilement d'autres échantillons tels que $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7-d}$ « *après réduction* », appelé échantillon B, dont on parlera plus tard dans ce manuscrit. La distance entre les deux couches de fer (double couche W) a pu être calculée égale à 2.43 Å pour $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ contre 2.41 Å dans YbFe_2O_4 . De même, la distance entre les deux couches d'ytterbium séparant la double couche W passe de 8.326 Å chez YbFe_2O_4 à 8.364 Å pour $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. La proximité de ces valeurs est en accord avec une conservation de la valence mixte $\text{Fe}^{-2.5+}$ dans la double couche. A contrario, la distance entre les deux couches d'ytterbium autour de

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

la simple couche est légèrement plus faible pour $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (2.902 Å) que pour $\text{YbFe}^{3+}\text{O}_3$ (2.940 Å), ce qui s'explique par l'influence de la contrainte des doubles couches qui la prennent en étau.

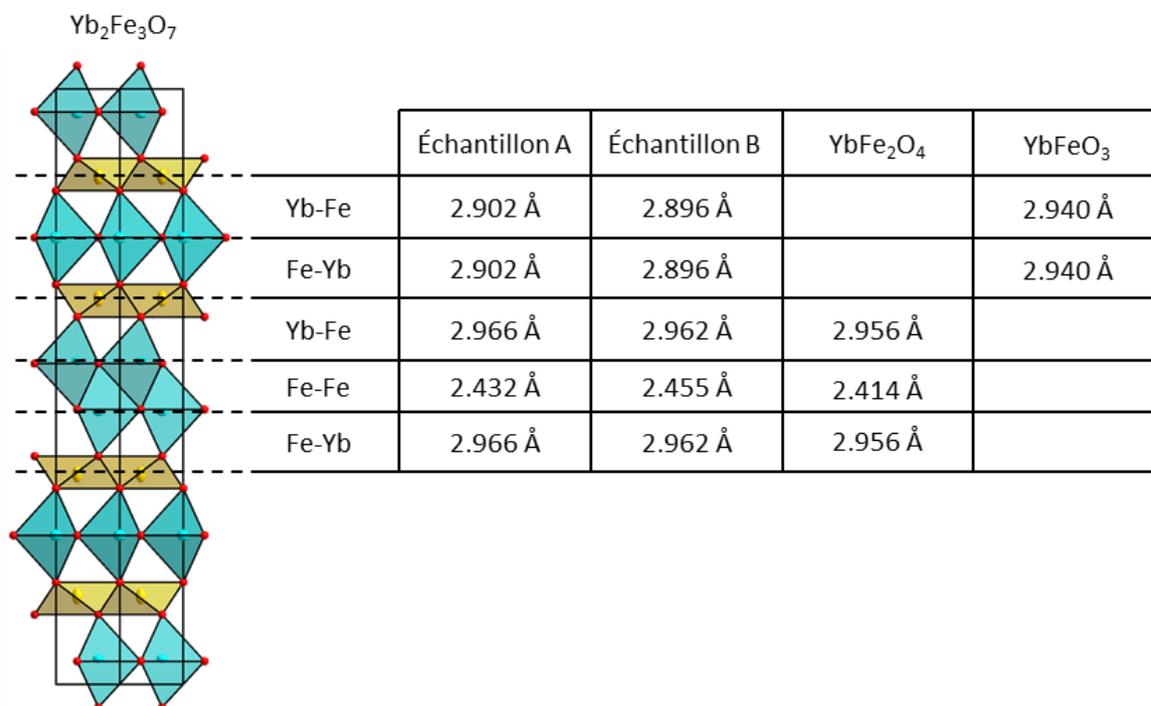


Figure A. III. 5 : Comparaison des distances inter-couches entre les composés $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (échantillon A), $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7-d}$ (échantillon B), YbFe_2O_4 et YbFeO_3 .⁶

Ceci étant, l'affinement final adopté est tout à fait acceptable ($R_{\text{Bragg}}=12.1\%$, $R_p = 27.3\%$, $R_{\text{wp}} = 21\%$, $R_e = 5.54$, $\text{Chi}^2 = 14.42\%$) et la DRX est présentée en Figure A. III. 6 ci-dessous.

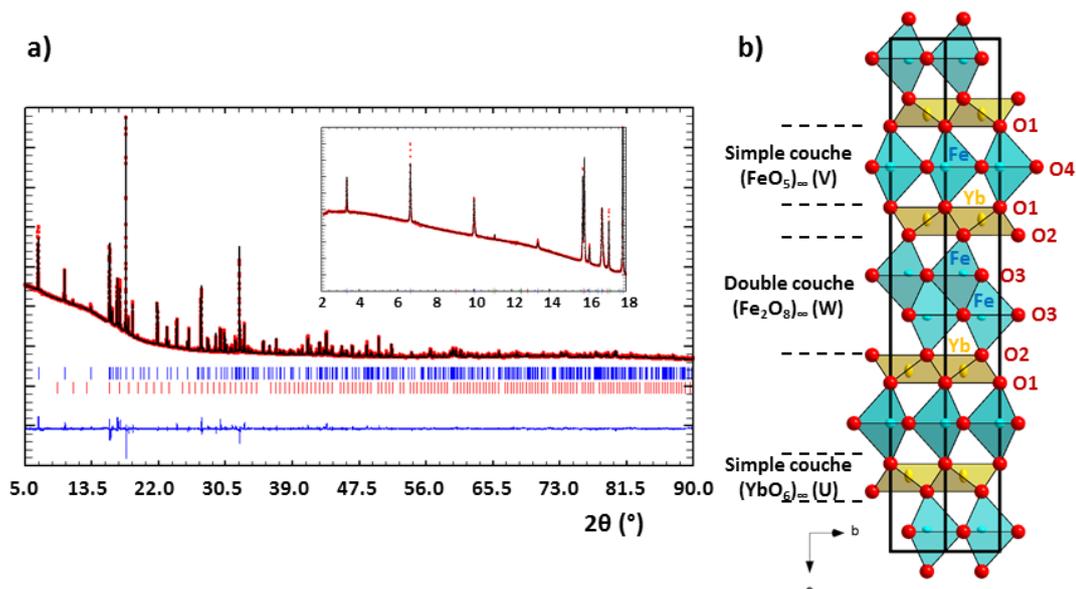


Figure A. III. 6 : a) Affinement synchrotron des données d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ($\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ en bleu et Yb_2O_3 en rouge) et b) représentation de la structure moyenne déduite de l'affinement.

1.2.3 Spectroscopie Mössbauer et distribution des charges

Afin de valider l'hypothèse la plus probable de la séparation des charges selon le modèle d'intercroissance $(YbFe^{3+}O_3)(YbFe^{2.5+}O_4)$, une analyse Mössbauer a été opérée sur l'échantillon $Yb_2Fe_3O_7$. L'échantillon a été étudié en utilisant un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de ^{57}Co (matrice de Rhodium) à température ambiante.

Une étude à grande vitesse menée sur l'échantillon $Yb_2Fe_3O_7$ n'a révélée aucune existence de composantes magnétiques. Par conséquent, pour la suite, l'échantillon a été considéré comme pur. Le spectre Mössbauer ainsi affiné est représenté en Figure A. III. 7, tandis que les paramètres calculés sont résumés dans le Tableau A. III. 3 en comparaison avec ceux trouvés pour la structure $YbFe_2O_4$.

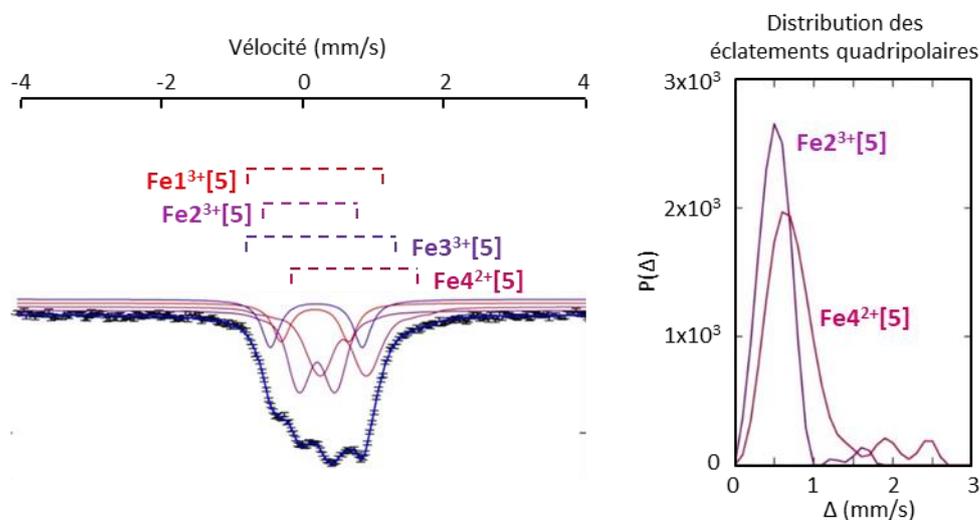


Figure A. III. 7 : Spectre Mössbauer ^{57}Co à température ambiante de l'échantillon $Yb_2Fe_3O_7$.

Dans $Yb_2Fe_3O_7$, le calcul des spectres a conduit à la présence de fer divalent (Fe_4 , 34%) attribué à la double couche W, et de trois sites de fer trivalent (Fe_1 (13%), Fe_2 (35%) et Fe_3 (18%)). L'ensemble de ces sites est de symétrie [5]. La faible valeur du déplacement isomérique du Fe^{2+} en symétrie [5] ($\delta = 0.67$ mm/s) semble montrer que le site est fortement covalent, plus covalent que dans le composé $YbFe_2O_4$. On peut supposer que, dans $Yb_2Fe_3O_7$, la double couche subit une forte contrainte due au « sandwiching » par les simples couches plus « petites », en raison des ions Fe^{3+} .

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

*Tableau A. III. 3 : Paramètres hyperfins Mössbauer ^{57}Co déterminés par affinement du spectre d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (δ : déplacement isomérique, Δ : éclatement quadripolaire, Γ : largeur à mi-hauteur, * : valeur moyenne). Comparaison avec les paramètres hyperfins d' YbFe_2O_4 . V et W se réfèrent à l'assignation dans les simples et doubles couches respectivement.*

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	aire (%)
Échantillon $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ après synthèse sous CO_2/H_2				
Fe1^{3+} [5] _v	0.27	0.96	0.29	13
Fe2^{3+} [5] _w	0.30	0.53*	0.24	35
Fe3^{3+} [5] _v	0.29	1.30	0.29	18
Fe4^{2+} [5] _w	0.67	0.84*	0.24	34
YbFe_2O_4 après synthèse sous vide				
Fe^{3+} [5] _w	0.31(2)	0.24(3)	0.33(3)	39(2)
$\text{Fe}^{(2+\epsilon)+}$ [5] _w	0.51(5)	0.59*	0.30(-)	20(2)
Fe^{2+} [5] _w	0.91(2)	0.79*	0.30(-)	41(2)

Les sites des Fe2 et Fe4 ont été traités en distribution d'éclatement quadripolaire. La largeur des deux distributions est assez importante, ce qui témoigne du désordre existant autour de ces deux fers. Les sites Fe1 et Fe3, quant à eux, sont considérés comme des sites discrets car la valeur de leur largeur à mi-hauteur est proche de la valeur de calibration pour le fer métallique (0.28mm/s). Ces deux sites discrets sont peu désordonnés, même si nous pouvons noter une forte distorsion autour du Fe3. D'après cette analyse, notre échantillon ne serait quasiment pas oxydé avec une stœchiométrie $\text{Yb}_2\text{Fe}_3^{2.673+}\text{O}_{7.01}$, à considérer avec prudence.

Pour comparaison, la déconvolution du spectre d' YbFe_2O_4 est rappelée dans le Tableau A. III. 3. Elle n'a pas été réalisée avec une distribution d'éclatement quadripolaire sur certains sites, mais en considérant trois sites dont un site non résolu « mixte ». Au final, il est donc très difficile de conclure, si ce n'est qu'on peut relever les ressemblances entre le site $\text{Fe}^{2^{3+}}$ [5] de l'échantillon $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (attribué aux doubles couches W) et le site Fe^{3+} [5] d' YbFe_2O_4 . Dans ce cas, les sites Fe1^{3+} [5] et Fe3^{3+} [5] serait à associer aux simples couches de type YbFeO_3 .

Au final, les résultats Mössbauer ne reflètent pas directement l'intercroissance des deux blocs mais traduisent une interaction forte entre les motifs. Le nombre d'oxydation total ne semble pas traduire les fragments d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$ (phase oxydée) observée en microscopie électronique. La précision relative des affinements Mössbauer ne nous permet pas de valider ou d'invalider complètement l'hypothèse d'une oxydation partielle de l'échantillon. L'analyse synchrotron n'étant pas précise sur la quantification des atomes d'oxygène, aucune conclusion définitive ne peut être apportée sur le taux d'oxygène dans la structure. Une analyse neutron aurait permis de lever le doute, mais nous n'y avons malheureusement pas eu accès pendant le délai de mon travail

1.3 Oxydation et réduction d' $Yb_2Fe_3O_7$

Dans le chapitre précédent (Partie A – Chapitre II), nous avons montré l'effet structural du passage d' $YbFe_2O_4$ à $YbFe_2O_{4.5}$. Il semble exister une forte analogie entre les structures $YbFe_2O_{4.5}$ et $Yb_2Fe_3O_{7.5}$ comme le mentionnait déjà Gerardin et al¹ dans leur étude consacrée à ces composés. C'est pourquoi, une oxydation a été conduite sur notre échantillon $Yb_2Fe_3O_7$ par ATG, de 25 à 700°C, avec une vitesse de 5°C/min sous air. Les résultats sont mis à disposition dans la Figure A. III. 8 ci-dessous.

La Figure A. III. 8a montre un début de prise de masse aux environs de 250°C. Celle-ci est très rapide entre 150 et 350°C. Passée 350°C, l'oxydation continue d'augmenter lentement et ce même durant la descente en température. Ce comportement traduit un processus mal contrôlé (contrôle cinétique plutôt que thermodynamique) et une stœchiométrie de départ incertaine. La masse finale obtenue est cohérente avec un ajout de 0.51 oxygène, soit une formule très proche de $Yb_2Fe^{3+}_3O_{7.50}$.

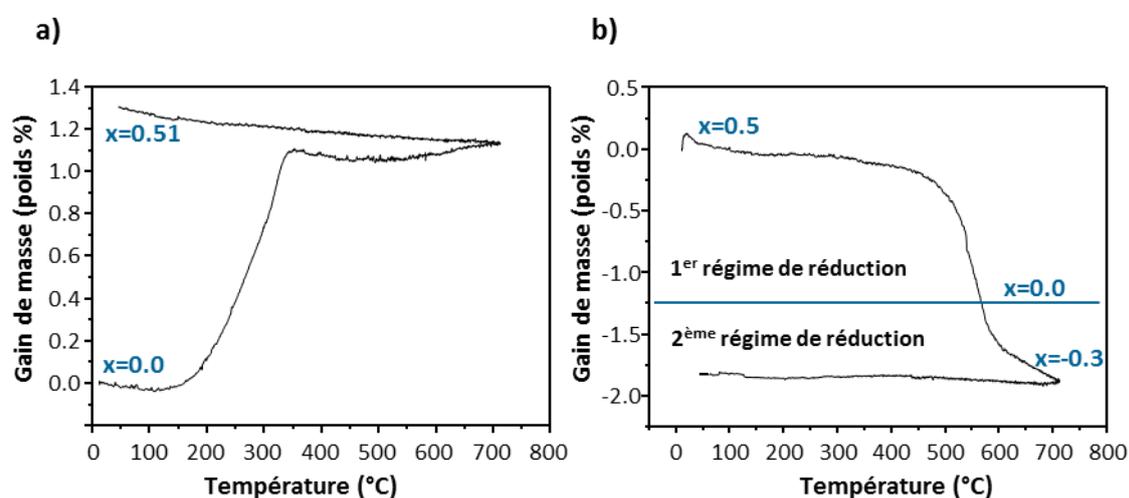


Figure A. III. 8 : Résultats a) de l'ATG sous air d' $Yb_2Fe_3O_7$ de 25 à 700°C avec une vitesse de 5°C/min et b) de l'ATG sous 3% H_2/N_2 d' $Yb_2Fe_3O_{7.5}$ de 25 à 700°C avec une vitesse de 5°C/min.

L'oxydation d' $YbFe_2O_4$ étant réversible sous 3% H_2/N_2 , une expérience semblable a été effectuée sur $Yb_2Fe_3O_{7.5}$. La réversibilité de l'oxydation d' $Yb_2Fe_3O_7$ sous 3% H_2/N_2 est montrée dans la Figure A. III. 8b.

Le résultat de la réduction est très intéressant car il met en évidence la présence de deux régimes de réduction. Le premier régime, allant de 25 à 580°C environ, correspond au retour de la structure à sa forme stœchiométrique et donc confirme le départ des oxygènes interstitiels. Le phénomène d'intercalation/désintercalation d'oxygène est donc réversible. La perte de masse est d'abord lente, puis devient plus drastique passée les 480°C environ. Vers 600°C, la structure a perdu 1.25% de sa masse, ce qui signifie que 0.5 oxygènes ont été retirés et donc qu'elle serait revenue à sa forme stœchiométrique d'origine. Ensuite, la phase commence à se décomposer plus modérément selon un deuxième régime de réduction. Au final, à 700°C, l'échantillon a encore perdu plus d'1% de sa masse, ce qui implique la formation de fer métal et/ou la formulation $Yb_2Fe^{2/3+}_3O_{7-x}$.

Bien que singulière, la possibilité d'une hyper-réduction n'en demeure pas moins plausible. Il est en effet possible de faire le rapprochement avec la structure $YMnO_3$ déjà étudiée par notre laboratoire et d'autres équipes.^{7,8} Comme l'explique la littérature, cette structure a la possibilité d'être réduite sous une forme $YMnO_{3-x}$, x étant égal à 0.2 sous un flux de CaH_2 ⁷ et 0.5 sous un flux d'ammoniac.⁸ La simple couche $YbFeO_3$ est analogue à $YMnO_3$. Nous pouvons également noter une étude en cours au laboratoire qui met en évidence la réduction partielle faible du composé $YbFeO_3$ en $YbFeO_{3-x}$. Il est donc possible que ce bloc V puisse s'accommoder de lacunes en oxygène.

1.4 Résolution structurale des surstœchiométriques et sous-stœchiométriques $Yb_2Fe_3O_{7\pm x}$

Pour la suite et afin de faciliter la compréhension, nous utiliserons les dénominations déjà utilisées précédemment. Ainsi, l'échantillon A désigne l'échantillon $Yb_2Fe_3O_7$ obtenu directement après synthèse sous CO_2/H_2 (et déjà décrit précédemment). L'échantillon B, quant à lui, désignera l'échantillon $Yb_2Fe_3O_{7-d}$ obtenu après réduction sous H_2 de l'échantillon A. Enfin, l'échantillon C correspondra à $Yb_2Fe_3O_{7.5}$ obtenu après oxydation sous air de l'échantillon A.

1.4.1 La phase réduite $Yb_2Fe_3O_{7-d}$

1.4.1.1 La synthèse de la phase réduite

La production de l'échantillon réduit, correspondant au deuxième régime de réduction montré par l'ATG, consiste à faire subir un traitement thermique de 2 heures à $700^\circ C$ à l'échantillon A (pour rappel : échantillon $Yb_2Fe_3O_7$ obtenu directement après synthèse sous CO_2/H_2) sous une atmosphère réductrice $H_2(2\%)/Ar$. Le composé final récupéré se présente sous la forme d'une poudre noire et nous désignerons cet échantillon par la dénomination : échantillon B. Comme le montre le diagramme DRX indexé disponible en Figure A. III. 9 ci-dessous, l'échantillon contient en majorité une phase qui s'apparente à $Yb_2Fe_3O_7$ et une impureté Yb_2O_3 déjà présente avant réduction (voir un résidu de Fer métal dans le cas de certains échantillons).

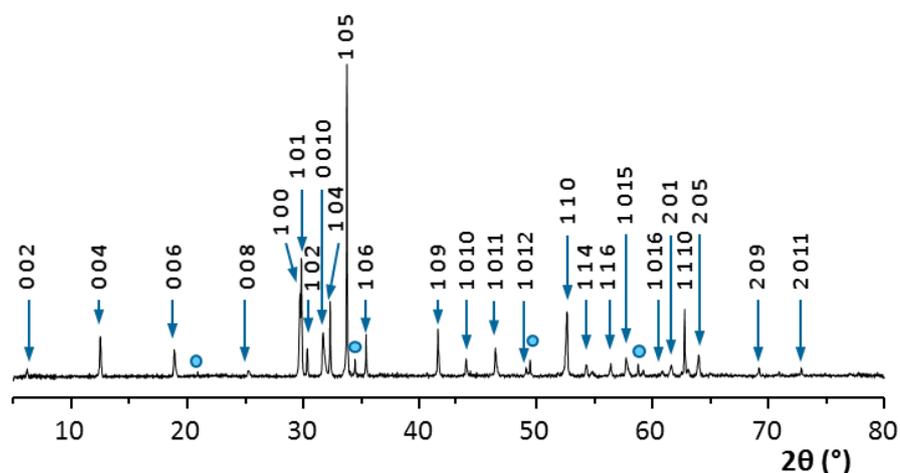


Figure A. III. 9 : Diagramme DRX indexé de l'échantillon B (gamme : 5-80° ; pas : 0.2° ; temps d'acquisition : 1s). L'impureté Yb_2O_3 est signalée par des ronds bleus.

A première vue, la différence entre l'échantillon A et B est difficile à cerner. La Figure A. III. 10 comparant les deux diagrammes permet de l'appréhender. D'après celle-ci, la réduction se traduit par un très léger décalage des pics touchant surtout le paramètre c (voir zoom). Ainsi, les paramètres de maille changent très faiblement depuis $a = 3.48053(4)$ Å et $c = 28.3359(3)$ Å pour l'échantillon A jusqu'à $a = 3.48152(1)$ Å et $c = 28.3500(2)$ Å pour l'échantillon B, ce qui laisse présager un changement d'état d'oxydation mineur, malgré l'amplitude de l'ATG en dessous de $x=0$ (Figure A. III. 8).

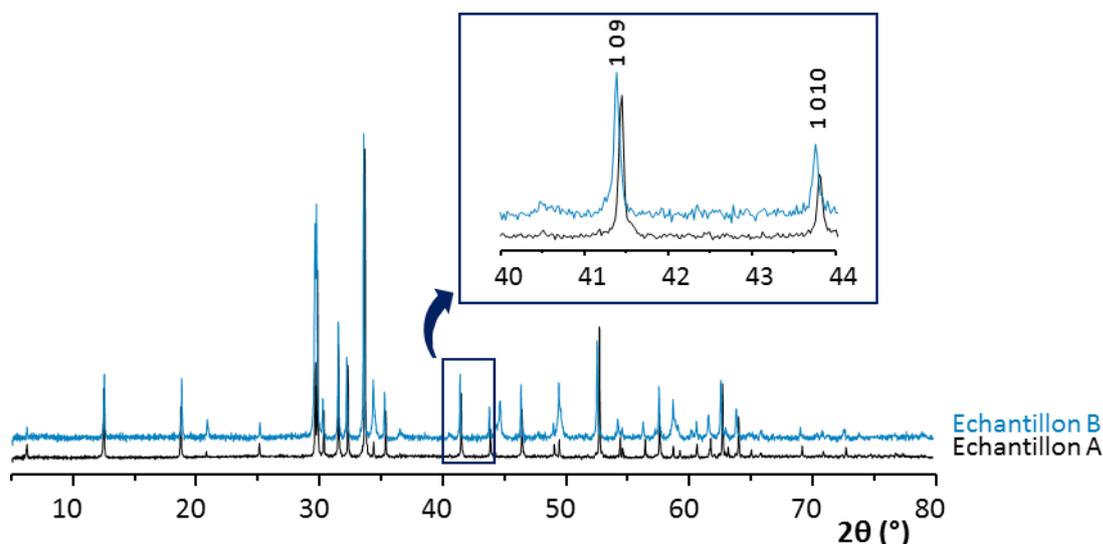


Figure A. III. 10 : Comparaison des diagrammes DRX de l'échantillon A et de l'échantillon B. L'encadré correspond au zoom sur les pics [1 0 9] et [1 0 10] et met en évidence le décalage entre les deux touchant le paramètre c.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

1.4.1.2 Résolution structurale de la phase réduite

Nous partons de l'hypothèse que l'échantillon A, obtenu directement après synthèse sous CO_2/H_2 est quasi stœchiométrie en oxygène. En l'absence d'une technique d'analyse précise comme les neutrons, il va être difficile de donner une réponse définitive au problème de la stœchiométrie en oxygène dans l'échantillon B, après réduction. Cependant, nous espérons que l'analyse par DRX/synchrotron du réseau cationique pourra nous donner des pistes de réflexion. L'échantillon B a donc été analysé sur la ligne I11 (équipée d'un détecteur MAC) dans une gamme 2θ comprise entre 2 et 92° et avec une longueur d'onde de 0.8249 \AA .

Les problèmes dus à l'absorbance en raison du diamètre du capillaire sont encore présents et ont une nouvelle fois nécessité de jouer sur les paramètres « B overall » et « μ_R » afin de les résoudre ($B \text{ overall} = -0.3$, $\mu_R = 2.5$). L'ensemble des phases (principale et résiduelle) a été traité avec le modèle de Rietveld. La phase principale $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7-d}$ cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ dans une maille hexagonale de paramètres $a = 3.48152(1) \text{ \AA}$ et $c = 28.3500(2) \text{ \AA}$. Au vu de la forme de certains pics un élargissement anisotrope de taille a été considéré. Les agitations des cations Yb et Fe sont affinées anisotropiquement, tandis que l'agitation des oxygènes est décrite isotropiquement. L'ensemble des positions atomiques et des paramètres anisotropiques, ainsi que la distance interatomique sont fournies dans les Tableau A. III. 4 et Tableau A. III. 5.

Tableau A. III. 4 : Tableau récapitulatif des positions des atomes et des paramètres anisotropiques de l'échantillon B (structure $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ réduite) obtenus après affinement des données synchrotrons.

Atomes	Ox	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{equ}}$	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	U_{12}	$U_{13} = U_{23}$
Yb1, 4f	Yb^{3+}	1/3	2/3	0.14782(3)	1.7350	0.0078(2)	0.0503(5)	0.0039(2)	0
Fe1, 2b	Fe^{2+}	0	0	1/4	1.4085	0.022(1)	0.010(2)	0.011(1)	0
Fe2, 4f	Fe^{3+}	2/3	1/3	0.45670(5)	1.0099	0.0159(7)	0.007(1)	0.0079(7)	0
O1, 4e	O^{2-}	0	0	0.3223(2)	0.038(2)				
O2, 4f	O^{2-}	2/3	1/3	0.3883(2)	0.022(1)				
O3, 4f	O^{2-}	1/3	2/3	0.4660(2)	0.022(1)				
O4, 2b	O^{2-}	1/3	2/3	1/4	0.038(2)				

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. III. 5 : Tableau récapitulatif des distances interatomiques de l'échantillon B (structure $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ réduite) obtenues après affinement des données synchrotrons.

liaisons	Distance (Å)
Ytterbiums - Oxygènes	
Yb1-O1 (x3)	2.181(2)
Yb1-O2 (x3)	2.256(3)
Fers - Oxygènes	
Fe1-O4 (x3)	2.0101(0)
Fe1-O1 (x2)	2.049(6)
Fe2-O3 (x3)	2.0273(8)
Fe2-O2 (x1)	1.939(6)
Fe2-O3 (x1)	2.191(6)

L'affinement final est disponible en Figure A. III. 11 ci-dessous et semble correct pour du synchrotron avec un R_{Bragg} égal à 4.76 % ($R_p = 15.2$ %, $R_{wp} = 12.1$ %, $R_e = 4.26$ %, $\chi^2 = 8.035$). Il faut noter que ce résultat a été obtenu sans affiner l'occupation des oxygènes.

Parmi les phases résiduelles, les données mettent en évidence la présence de fer métal qui valide la réduction ultime de la phase et sa décomposition ultérieure. L'autre phase résiduelle, Yb_2O_3 , voit ses réflexions dédoublées, obligeant l'affinement à considérer deux phases de paramètres de maille légèrement différents (Yb_2O_3 et $\text{Yb}_{2-y}\text{O}_{3-x}$).

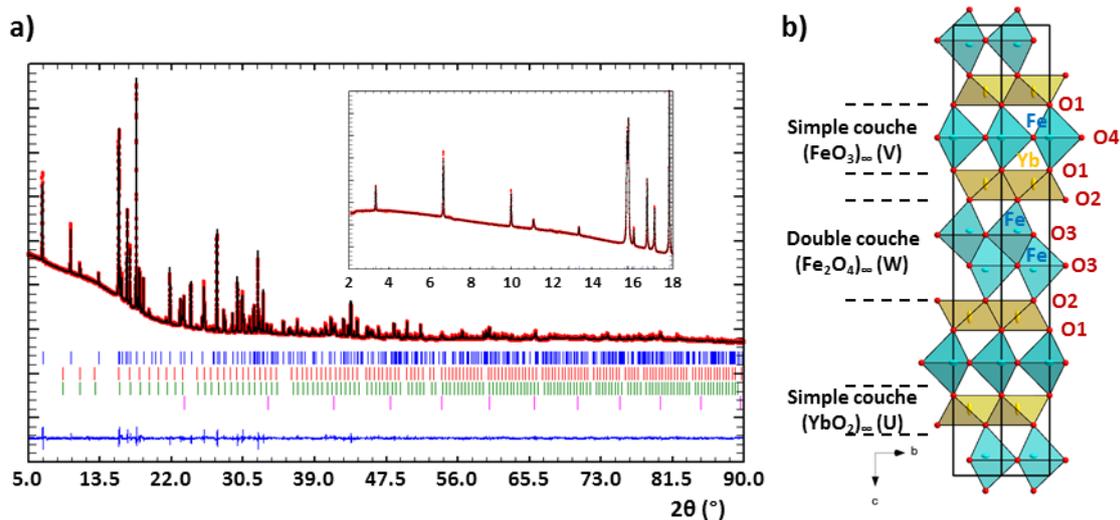


Figure A. III. 11 : a) Affinement synchrotron des données de l'échantillon B ($\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7-a}$ en bleu, Yb_2O_3 en rouge, $\text{Yb}_2\text{O}_{3-x}$ en vert et Fe métal en rose) et b) représentation de la structure moyenne déduite de l'affinement.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

L'anisotropie qui régit l'agitation thermique des ytterbiums est très forte suivant c , comme le souligne le paramètre $U_{33} = 0.0503(5)$. Les atomes de fers, au contraire sont plus agités suivant le plan (a,b) , en témoigne les paramètres U_{11} et U_{22} ($0.022(1)$ pour Fe1 et $0.0159(7)$ pour Fe2).

Malheureusement, les affinements des taux d'occupation des oxygènes ne font pas apparaître de tendances significatives. Il en va de même en comparant les paramètres de maille. Effectivement, en supposant que les phases $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ publiées^{2-4,9-11} ($a = 3.47 \text{ \AA}$ et $c = 28.45 \text{ \AA}$) soient stœchiométriques, la comparaison des paramètres de maille à ceux de nos deux échantillons A ($a = 3.48053(4) \text{ \AA}$ et $c = 28.3359(3) \text{ \AA}$) et B ($a = 3.48152(1) \text{ \AA}$ et $c = 28.3500(2) \text{ \AA}$), ne permet pas de conclure, car très proches.

Par conséquent, nous avons procédé à une comparaison des distances pertinentes pour conclure ou non à une différence de stœchiométrie entre les deux phases mesurées. La Figure A. III. 5, présentée plus tôt (partie « 1.2.2 Etude d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ par DRX ») résume les distances entre les différentes couches.

Comme le montre la Figure A. III. 5, la distance qui change de manière significative est la distance apicale (Fe-Fe) au sein des doubles couches de fer. Elle est dilatée dans l'échantillon B (2.455 \AA), par comparaison à l'échantillon A (2.432 \AA). Fe^{2+} étant plus gros que Fe^{3+} , l'augmentation de la distance joue en faveur de la réduction très partielle de Fe^{3+} dans l'échantillon B. De plus, cette information suggère une certaine labilité de la stœchiométrie en oxygène au niveau de la structure $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, et ce, essentiellement au niveau de la double couche qui semble donc être le site idéal pour les transformations redox. Cette phase « réduite » conserve un caractère très dilaté selon c de sa double couche W par rapport à YbFe_2O_4 ($\text{Fe-Fe} = 2.41 \text{ \AA}$) dû à l'interaction avec le réseau simple couche V.

Pour finir, afin d'étayer notre analyse, une mesure Mössbauer a été réalisée sur l'échantillon B. L'échantillon a été étudié en utilisant un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de ^{57}Co (matrice de Rhodium) à température ambiante.

Les résultats de cette étude, réalisée à grande vitesse et température ambiante, sont à prendre avec précautions (voir Figure A. III. 12 et Tableau A. III. 6). En effet, ils s'avèrent peu précis et il serait donc favorable d'entreprendre une étude semblable à petite vitesse et à plus basse température (plus adaptées pour cet échantillon) avant toute conclusion définitive.

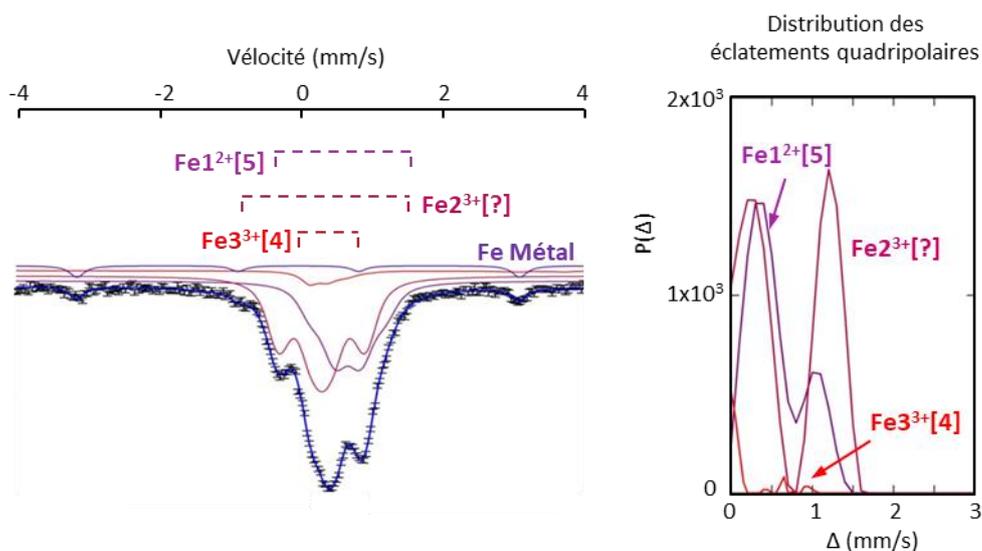


Figure A. III. 12 : Spectre Mössbauer ^{57}Co à température ambiante de l'échantillon B.

Tableau A. III. 6 : Paramètres hyperfins Mössbauer ^{57}Co déterminés par affinement du spectre de l'échantillon B (δ : déplacement isomérique, Δ : éclatement quadripolaire, Γ : largeur à mi-hauteur).

	δ (mm/s)	Δ^* ou ϵ (mm/s)	Γ (mm/s)	aire (%)
Échantillon B ($Yb_2Fe_3O_{7.6}$ après réduction sous H_2 de l'échantillon A)				
Fer métal	0.001	0.001	0.28	9
$Fe1^{2+}$ [5]	0.69	0.54	0.29	36
$Fe2^{3+}$ [5-6]	0.33	0.70	0.29	50
$Fe3^{3+}$ [4]	0.16	0.17	0.29	5

Le spectre Mössbauer a été affiné à l'aide de quatre distributions d'éclatement quadripolaire. La première information à retenir de l'étude de ce spectre est la présence, sans doute possible, d'une composante magnétique dont les paramètres hyperfins correspondent à du fer métallique (9%). D'autre part, en comparaison avec l'échantillon A, le taux de fer divalent est quasiment le même, aux erreurs expérimentales près, avec l'échantillon B (36% pour B et 34% pour A). A ce titre, la réduction semble donc peu efficace. De plus, la présence du $Fe3^{3+}$ en symétrie [4] (5%) est en accord avec la perte d'oxygène qui intervient dans ce type de traitement en réduction.

En comparaison avec l'échantillon A, le taux de fer divalent relatif a sensiblement augmenté (de 34% pour l'échantillon A à 39% pour l'échantillon B sans tenir compte du Fe^0). A ce titre, la réduction semble donc efficace malgré une cristalochimie très peu modifiée. De plus, la présence du $Fe3^{3+}$ en symétrie [4] (5%) est en accord avec la perte d'oxygène qui intervient dans ce type de traitement en réduction.

En revanche, les interrogations demeurent pour le dernier site $Fe2^{3+}$ dont la valeur du déplacement isomérique se situe entre celle de la symétrie [6] ($\delta = 0.38 - 0.40$ mm/s) et de la symétrie [5]

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

($\delta = 0.28 - 0.29$ mm/s). La réponse à cette question viendra sûrement avec de nouvelles mesures à basse température et petite vitesse. Au final, en amont de l'apparition de fer métal due à la décomposition, la formule issue des données Mössbauer $\text{Yb}_2\text{Fe}_3^{2.61+}\text{O}_{6.91}$ semble traduire une très légère réduction de l'échantillon B dans son état le plus réduit.

1.4.2 La structure surstœchiométrique $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$

Pour rappel, la préparation de $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ se fait à partir des conditions déduites de l'ATG dans ce système discuté précédemment (partie « 1.3 Oxydation et réduction d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ »).

1.4.2.1 Mise en place du modèle initial

Pour la détermination de la structure d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$, nous avons procédé de la même manière que pour $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ via une interprétation des images de microscopie. Afin de faciliter cette détermination, une première observation par microscopie de l'arrangement des couches a été mise en œuvre. Le cliché de l'axe de zone [100] et l'image HAADF correspondante sont disponibles en Figure A. III. 13.

Le cliché de diffraction suivant l'axe de zone [100] indique la présence de trainées diffuses en $1/3(h,k,l)$, typique de l'ordre de charge $\text{Fe}^{2/3+}$ dans la structure $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (pour $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, ce sont des spots nets et non des trainées).² Cela viendrait indiquer une oxydation incomplète et confirmer la présence d'inclusions résiduelles d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ déjà mentionné à partir du diagramme DRX (Figure A. III. 3). Contrairement à la structure $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$, la Figure A. III. 13 ne met en évidence aucun phénomène de modulation concernant les occupations et déplacements des atomes d'oxygène. On en déduit que la présence des couches simples écrante la propagation d'un ordre local similaire à celui de $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ dans les doubles couches.

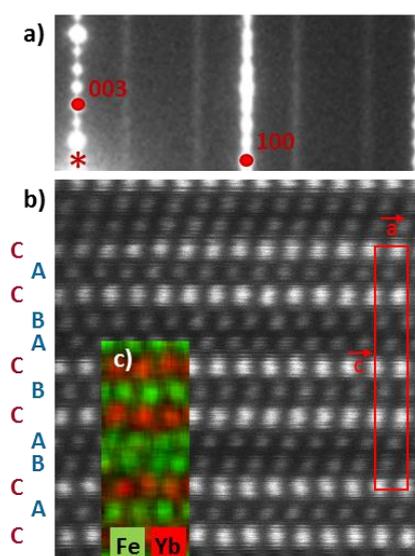


Figure A. III. 13 : a) Cliché de diffraction électronique d'axe de zone [010], b) image HAADF correspondante et c) cartographie EDS.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

L'image HAADF, couplée à l'EDS, montre clairement la distinction entre les ytterbiums et les fers ainsi qu'entre la double couche W et la simple couche V. Les couches d'ytterbium s'empilent suivant un arrangement [AA] tandis que celles des fers suivent le schéma [ABA]. Le tout donne un arrangement total de motif [CACBACBCABC], soit bien différent du motif [ACABABCAB] déduit pour $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$.

L'étude de ces images permet de mettre en avant un point intéressant. En effet, jusqu'à présent, dans la littérature,¹ la symétrie et les paramètres de maille des phases oxydées de type $R_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ ($R = \text{Yb}, \text{Lu}$) étaient tabulées comme étant $P6_3/mmc$ pour $a_{R_2\text{Fe}_3\text{O}_7} = a_{R_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}}$ et $c_{R_2\text{Fe}_3\text{O}_7} = 2c_{R_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}}$. Cependant, l'étude par microscopie témoigne d'un système bien différent avec toujours le même groupe d'espace $P6_3/mmc$, mais des paramètres de maille différents $a \approx 3.47 \text{ \AA}$ et $c \approx 28.5 \text{ \AA}$ ($a_{R_2\text{Fe}_3\text{O}_7} = a_{R_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}}$ et $c_{R_2\text{Fe}_3\text{O}_7} = c_{R_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}}$). Cette découverte est très importante et doit être prise en compte pour éviter toute mauvaise interprétation des diagrammes DRX.

A partir des images de microscopie, nous avons bâti (à la main) un modèle de la structure oxydée qui sera utilisé par la suite pour l'affinement des jeux de données. La structure modèle ainsi construite correspond à la formule $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ où les atomes d'oxygènes interstitiels n'ont pas encore été intégrés (voir Figure A. III. 14).

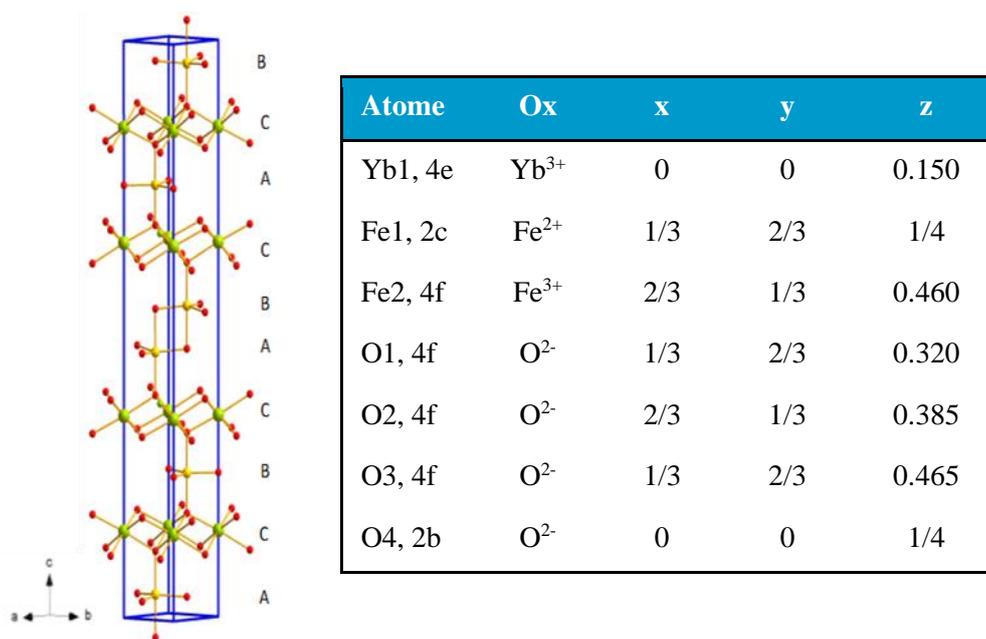


Figure A. III. 14 : Modèle de départ de la structure oxydée sans oxygènes interstitiels (formule $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$) et tableau des positions atomiques correspondantes

1.4.2.2 Affinement structural

Le modèle initial déterminé précédemment est utilisé pour l'affinement des données de DRX synchrotron. Une nouvelle fois, nous avons pu bénéficier de données synchrotrons collectées sur la ligne I11 de la source Diamond du Royaume-Unis (toujours équipée d'un détecteur MAC). La mesure s'est faite sur une gamme 2θ comprise entre 2 et 92° et avec une longueur d'onde de 0.8249

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

Å. Nous avons pu bénéficier de deux collectes, sur deux échantillons appelés C et C' avec des temps de recuit sous air différents. En général, la difficulté de la résolution provient de la participation d' Yb_2O_3 au diagramme ainsi que de la présence d'une composante résiduelle peu oxydée $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+\delta}$ qui conserve l'empilement structural initial malgré l'oxydation de la majorité de l'échantillon.

L'affinement du jeu de données s'est donc révélé plus complexe que prévu. Sur les diagrammes synchrotrons, présentés en Figure A. III. 15 et Figure A. III. 16, on observe donc un dédoublement des pics, particulièrement visible sur les zones zoomées (Figure A. III. 15b et Figure A. III. 16b), pour nos deux affinements. Les paramètres de maille des phases affinées sont donnés dans le Tableau A. III. 7 (plus bas) et montrent pour les deux types de mesures de légères nuances attribuables à la stœchiométrie en oxygène. Dans les deux cas, La phase minoritaire « type O7 » montre un paramètre c dilaté (28.406 Å pour C, 28.381 Å pour C') par rapport à notre échantillon A de référence (« *as prepared* » attribué à $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.03}$, $c = 28.336$ Å) qui semble traduire une oxydation de la phase. La présence de cette seconde phase semble systématique, comme observé sur les trois échantillons oxydés C, C' et C'' avec des cycles de broyage et des recuits différents (Tableau A. III. 7).

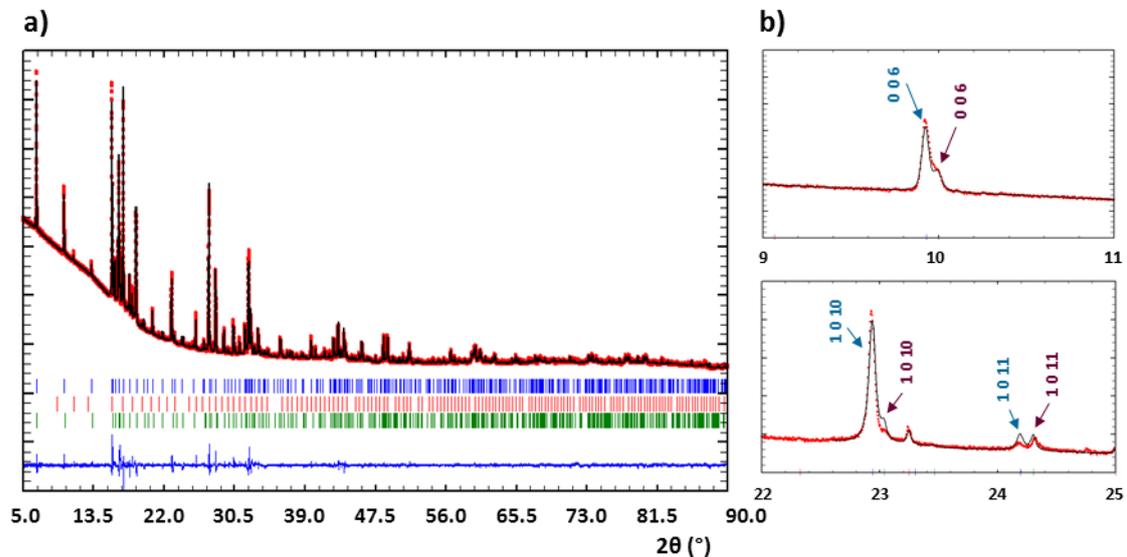


Figure A. III. 15 : Affinement des données synchrotrons sur l'échantillon C (capillaire 0.3 mm) a) sur toute la gamme de mesure ($\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ en bleu, Yb_2O_3 en rouge, $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+d}$ en vert) et b) sur des zones zoomées afin de mieux voir le dédoublement des pics ($\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ en bleu et $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+d}$ en violet).

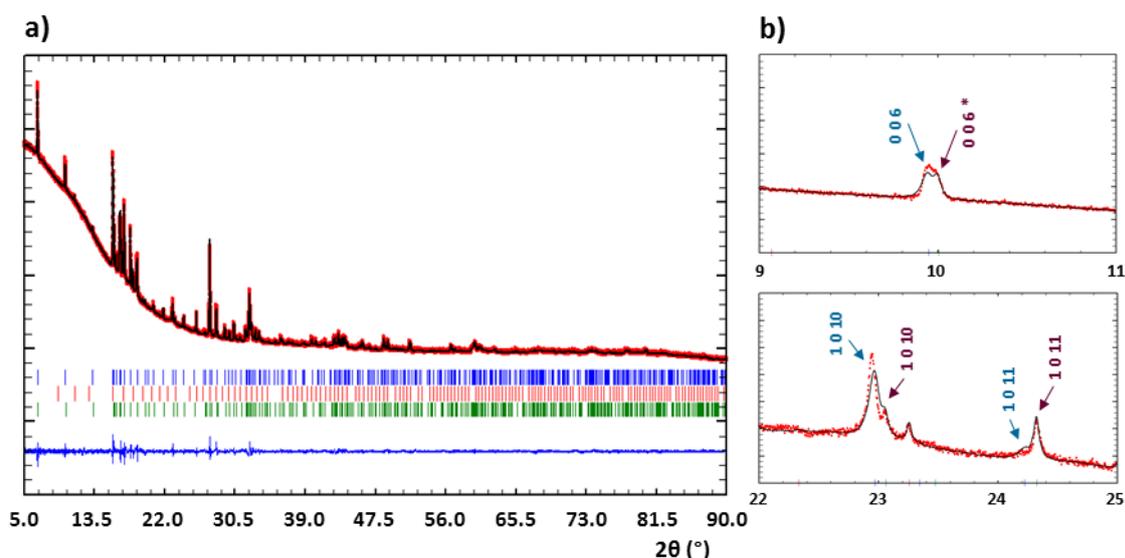


Figure A. III. 16 : Affinement des données synchrotrons sur l'échantillon C' (capillaire 0.1 mm) a) sur toute la gamme de mesure ($\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ en bleu, Yb_2O_3 en rouge, $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+d}$ en vert) et b) sur des zones zoomées afin de mieux voir le dédoublement des pics ($\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ en bleu et $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+d}$ en violet).

Tableau A. III. 7 : Comparatif des paramètres de maille des phases contenues dans les échantillons C, C' et C''. R_{Bragg} et ratios entre les phases (ratios obtenu sans prendre en compte l'impureté Yb_2O_3). Les échantillons C et C' ont été mesurés au synchrotron tandis que l'échantillon C'' a été mesuré au neutron.

	a (Å)	c (Å)	R_{bragg} (%)	Ratio (w%)
Echantillon C ($\chi_2 = 11.3$) - synchrotron				
$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$	3.479	28.594	6.29	86.3
$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$	3.475	28.406	10.66	13.7
Echantillon C' ($\chi_2 = 4.31$) - synchrotron				
$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$	3.4767	28.542	6.10	69.7
$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$	3.471	28.381	7.69	30.3
Echantillon C'' ($\chi_2 = 2.69$) - neutron				
$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$	3.47779	28.55928	4.34	83.4
$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$	3.47522	28.40662	8.97	16.6

Encore une fois, en raison de l'énergie de travail, l'absorption est forte. L'utilisation d'un capillaire de 0.1 mm de diamètre pour l'échantillon C' a permis d'obtenir un affinement optimisé. Les affinements finaux sont acceptables et les principales données en termes de quantification de phases et de facteurs d'accord sont données dans le Tableau A. III. 7. De plus, il existe, dans les deux cas, des effets d'élargissement anisotropes de la taille des grains non négligeables. En effet, la largeur

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

des grains est différente sur l'ensemble de la phase et dépend fortement de l'appartenance à certaines familles de plan, comme par exemple les plans (0,0,1) plus larges.

Une fois le squelette mis en place dans les deux échantillons C et C', les atomes d'oxygènes interstitiels peuvent être localisés par calcul des différences de Fourier pour la phase majoritaire. La carte de Fourier pertinente calculée au niveau de la double couche de fer, et présentée en Figure A. III. 17, fait apparaître une zone de forte densité en (0,0,0.45), compatible avec la position d'un oxygène interstitiel. Etant donné la distance courte entre Oint et O3 (analogie $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$), une contrainte sur leur occupation de sorte que la somme des occupations des deux anions respecte la stœchiométrie $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ a été ajoutée. L'affinement final montre une prédominance des Oint (Occ = 0.79) par rapport aux O3 (Occ = 0.45).

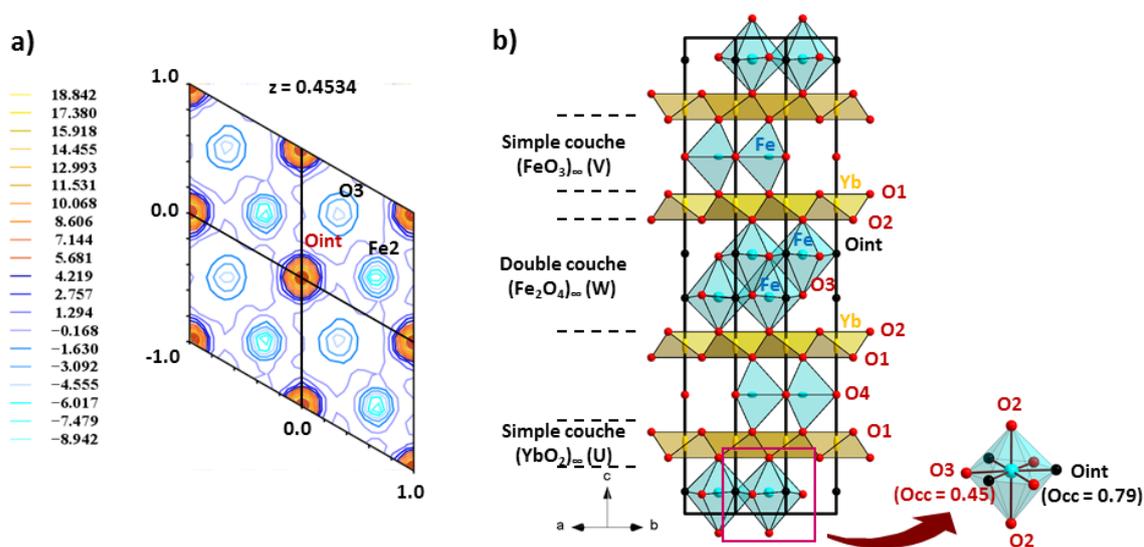


Figure A. III. 17 : a) Carte des Différences de Fourier en $z = 0.45$ et b) structure moyenne d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ obtenue après affinement des données synchrotrons.

Nous avons pu bénéficier, pendant l'écriture de ce rapport, d'une collecte « easy access » sur la ligne D2B de l'ILL. L'échantillon de poudre d'une masse de 0.5g a été mesuré sur un temps d'acquisition de 12 heures. Ce nouvel échantillon sera par la suite nommé échantillon C''. La DRX de contrôle laisse présager la co-présence de deux phases : $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$ et $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$. Les paramètres de maille ainsi que les facteurs d'accord et la quantification des deux phases sont présentés dans le Tableau A. III. 7. Le ratio entre les deux phases est de 83.4 % pour $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ pour 16.6% pour $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+x}$, ce qui confirme les résultats obtenus avec le jeu de données synchrotron. Le diagramme affiné des données neutrons est présenté en Figure A. III. 18 ci-dessous.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

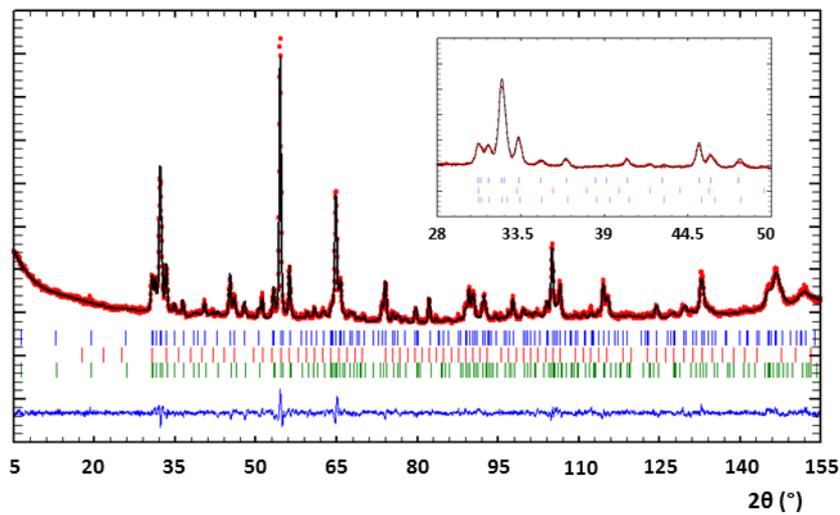


Figure A. III. 18 : Affinement des données neutrons sur l'échantillon C'' sur toute la gamme de mesure ($\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ en bleu, Yb_2O_3 en rouge, $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+d}$ en vert).

Tableau A. III. 8 : Tableau récapitulatif des positions des atomes et des paramètres anisotropiques de l'échantillon C'' (structure $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$) obtenus après affinement des données neutrons.

Atomes	Ox	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{equ}}$	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	U_{12}	$U_{13} = U_{23}$
Yb1, 4e	Yb^{3+}	0	0	0.1474(2)	0.0378	0.00437	0.09173	0.00218	0
Fe1, 2c	Fe^{2+}	1/3	2/3	1/4	0.0014				
Fe2, 4f	Fe^{3+}	2/3	1/3	0.4542(2)	0.0260	0.019(2)	0.050(3)	0.009(2)	0
O1, 4e	O^{2-}	1/3	2/3	0.3169(3)	0.0234(9)				
O2, 4f	O^{2-}	2/3	1/3	0.3876(3)	0.0234(9)				
O3, 4f, 0.69	O^{2-}	1/3	2/3	0.4679(4)	0.028(2)				
O4, 2b	O^{2-}	0	0	1/4	0.006(1)				
O _{int} , 4f, 0.56	O^{2-}	0	0	0.4475(4)	0.028(2)				

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = In, Yb$; $M =$ métaux de transition ; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. III. 9 : Tableau récapitulatif des distances interatomiques de l'échantillon C'' (structure $Yb_2Fe_3O_{7.5}$) obtenues après affinement des données neutrons.

Liaisons	Distance (Å)
Ytterbiums - Oxygènes	
Yb1-O1 (x3)	2.252(4)
Yb1-O2 (x3)	2.243(4)
Fers - Oxygènes	
Fe1-O4 (x3)	2.0079
Fe1-O1 (x2)	1.911(9)
Fe2-O3 (x3)	2.0459(2)
Fe2-Oint (x3)	2.016(1)
Fe2-O2 (x1)	1.90(1)
Fe2-O3 (x1)	2.23(1)

Concernant, les oxygènes interstitiels de phase $Yb_2Fe_3O_{7.5}$, l'affinement neutron confirme les premières observations au synchrotron et positionne ces oxygènes au même niveau (approximativement) que les O3 dans la double couche de fer (0,0,0.4475(4)). Les Tableau A. III. 8 et Tableau A. III. 9 résument les positions atomiques ainsi que les paramètres anisotropiques et les distances interatomiques. Le comportement des Oint dans cette phase est donc à relier directement avec celui des Oint dans $YbFe_2O_{4.5}$. Comme ces derniers, les Oint se placent dans la double couche de Fer et vont interagir avec les O3 déjà présents. L'occupation partielle de ces oxygènes ($O_{int} = 0.56$ et $O_{O3} = 0.69$) traduit ces interactions qui peuvent correspondre (comme c'est le cas dans $YbFe_2O_{4.5}$) à la création d'un mixte de micro-domaines Oint seuls, O3 seuls et Oint+O3 dans la double couche. La répartition de ces domaines semble aléatoire car la diffraction ne décèle aucune mise en ordre évidente.

1.4.2.3 Stœchiométrie de la phase « non restackée » $Yb_2Fe_3O_{7+\delta}$

L'affinement neutron nous renseigne sur la stœchiométrie des deux phases protagonistes (Yb_2O_3 exclu). Ainsi, la deuxième phase $Yb_2Fe_3O_{7+\delta}$ légèrement oxydée présente un apport d'oxygène de 0.12 par unités formulaires, soit une formule finale $Yb_2Fe_3^{2.75+}O_{7.12}$. Les paramètres de maille de cette phase ($a = 3.47522$ Å et $c = 28.40662$ Å, affinés avec un facteur d'accord de 8.97%) sont très proches de ceux de la phase $Yb_2Fe_3O_{7+x}$ de l'échantillon C ($a = 3.475$ Å et $c = 28.406$ Å) et C' ($a = 3.471$ Å et $c = 28.381$ Å), traduisant un échantillon de type structural $Yb_2Fe_3O_7$.

1.4.2.4 Bilan structural

Au final, $Yb_2Fe_3O_{7.5}$ cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ dans une maille hexagonale de paramètre ($a = 3.47779$ Å et $c = 28.55928$ Å) très proche de sa phase parente $Yb_2Fe_3O_7$

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

($a = 3.47522 \text{ \AA}$ et $c = 28.40662 \text{ \AA}$) mais réarrangée en termes d'empilement cationique. Ce réagencement (voir Figure A. III. 19) se traduit notamment par une dilatation du paramètre de maille c . La structure finale n'est pas sans rappeler celle d' $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ avec les oxygènes interstitiels dans la double couche de fer avec approximativement la même côte en z .

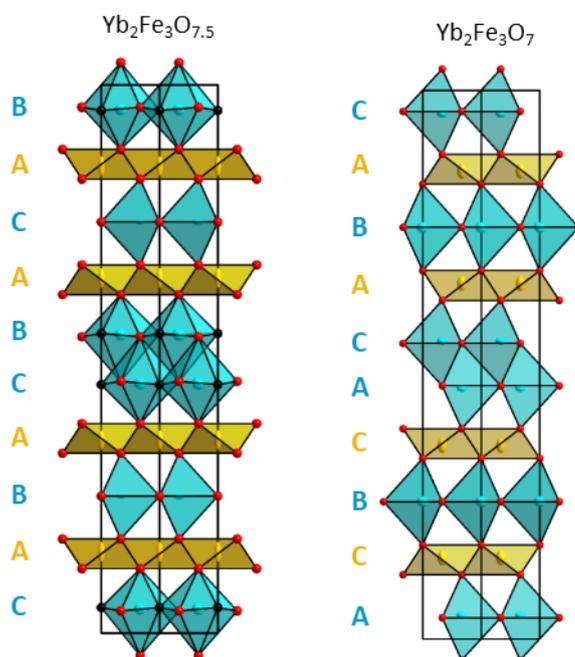


Figure A. III. 19 : Comparatif des empilements cationiques entre $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ et $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$.

Pour finir, l'observation de la distance entre les couches donne des informations supplémentaires allant dans le sens de nos conclusions précédentes (voir Figure A. III. 20). Ainsi, la distance entre les doubles couches de fer d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ (2.552 \AA) est plus grande que celles d' YbFe_2O_4 (2.414 \AA) et de l'échantillon A (2.431 \AA) et il en va de même pour la distance entre les couches d'ytterbium séparées par cette double couche (8.456 \AA pour $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$, 8.326 \AA pour YbFe_2O_4 et 8.424 \AA pour A). En plus de traduire la dilatation de la maille (paramètre c), elles montrent le lien entre les deux structures et confirment l'insertion d'oxygène dans ces couches qui entraîne la disparition des Fe^{2+} au profit des Fe^{3+} .

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

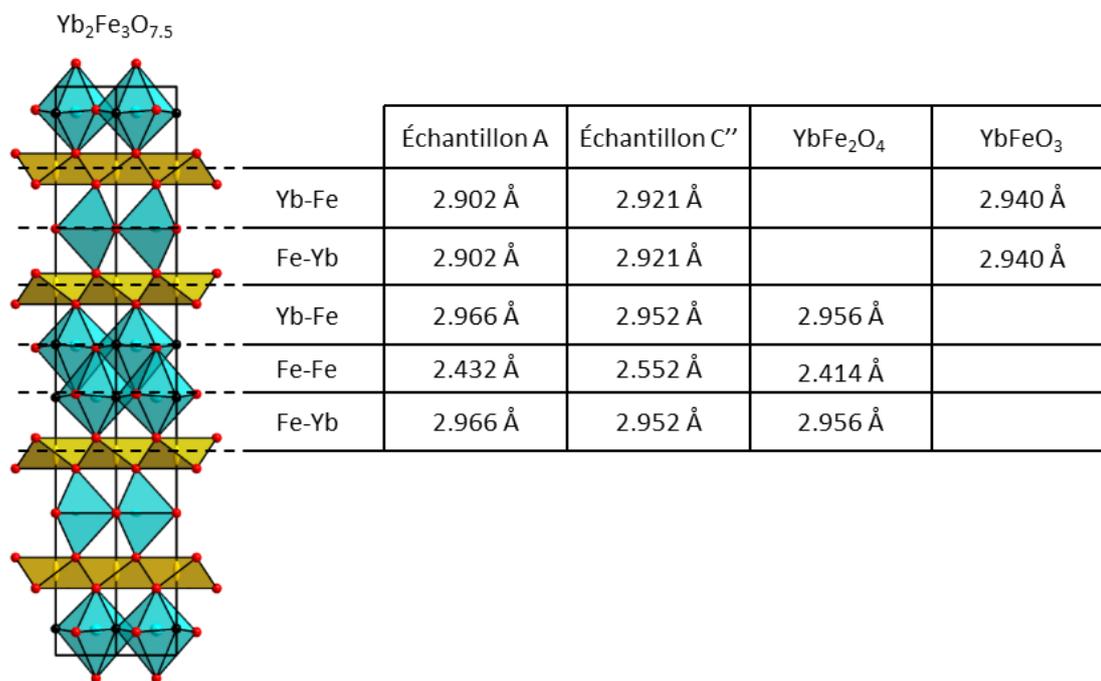


Figure A. III. 20 : Comparaison des distances inter-couches entre les composés $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (échantillon A), $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ (échantillon C''), YbFe_2O_4 et YbFeO_3 .⁶

Dans le but de préciser l'état d'oxydation de la structure finale, une dernière observation, au Mössbauer cette fois, a été effectuée sur les fers (voir Figure A. III. 21 et Tableau A. III. 10). L'échantillon C a été étudié en utilisant un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de ^{57}Co (matrice de Rhodium) à température ambiante. De même que pour l'échantillon A, l'absence de composante magnétique sur cet échantillon amène à considérer l'échantillon C comme pur.

Le spectre Mössbauer a été affiné à l'aide de trois distributions d'éclatement quadripolaires correspondant à trois sites de fer trivalent de symétrie [4], [5] et [6]. Le composé semble donc avoir été entièrement oxydé. La composante Fe^{2+} a les mêmes caractéristiques que les sites attribués à la simple couche V (Fe^{3+}) avant oxydation. D'ailleurs, le profil des distributions montre sans ambiguïté le fort désordre présent autour des sites de fer et seule la distribution du Fe^{2+} semble monomodale, ce qui pourrait vouloir dire que les sites de fer de symétrie [5] sont les moins perturbés contrairement aux deux autres symétries.

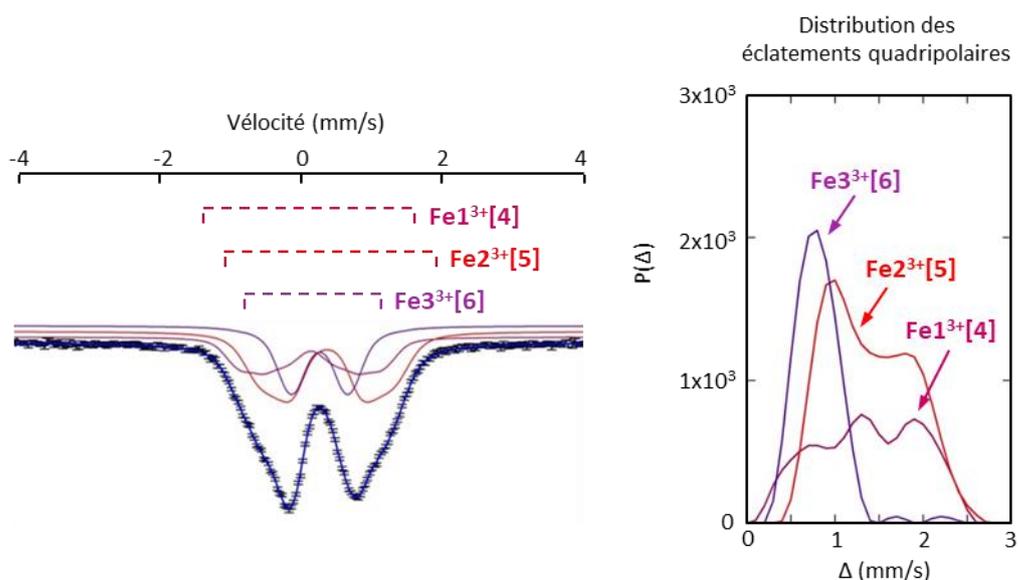


Figure A. III. 21 : Spectre Mössbauer ^{57}Co à température ambiante de l'échantillon C.

Tableau A. III. 10 : Paramètres hyperfins Mössbauer ^{57}Co déterminés par affinement du spectre de l'échantillon C (δ : déplacement isomérique, Δ : éclatement quadripolaire, Γ : largeur à mi-hauteur, * : valeur moyenne). Comparaison avec les paramètres hyperfins d' $YbFe_2O_{4.5}$.

	δ (mm/s)	Δ^* ou ϵ (mm/s)	Γ (mm/s)	area (%)
Échantillon C ($Yb_2Fe_3O_{7.5}$ après oxydation sous air de l'échantillon A)				
$Fe1^{3+} [4]_w$	0.17	1.40*	0.24	28
$Fe2^{3+} [5]_v$	0.29	0.81*	0.24	28
$Fe3^{3+} [6]_w$	0.39	1.40*	0.24	44
$YbFe_2O_{4.5}$				
$Fe^{3+} [4]_w$	0.17(3)	0.70(3)	0.34(2)	16(4)
$Fe^{3+} [5]_w$	0.25(3)	1.34*	0.30(-)	18(4)
$Fe^{3+} [6]_w$	0.36(2)	1.04*	0.30(-)	66(5)

La comparaison avec la phase $YbFe_2O_{4.5}$ est très intéressante dans le sens où elle aussi dispose de trois distributions de fer trivalent de symétrie [4], [5] et [6]. De plus, nous pouvons noter que, tout comme l'échantillon C, les proportions de fer trivalent de symétrie [4] et [5] sont quasi égales et que la largeur des raies semble constante quelle que soit la symétrie dans chaque échantillon.

Une tentative de simulation des spectres avec une présence de fer divalent a été conduite afin de retrouver la phase légèrement oxydée visible sur les données neutrons. Malheureusement, cet affinement a échoué et n'a pas permis de valider l'existence de fer divalent dans l'échantillon C. On en déduit que même la composante non restackée (~18%, valence $Fe^{2.75+}$ déduit de l'affinement des neutrons) ne représente pas un ratio de Fe^{2+} décelable.

1.5 Propriétés électroniques et magnétiques

Les propriétés magnétiques et électroniques des trois échantillons A, B et C ont été mesurées, à commencer par le comportement de la résistivité tracé en Figure A. III. 22 ci-dessous. La littérature sur $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ indique un pic de la constante diélectrique qui se déplace avec la fréquence vers des températures plus élevées (depuis $T \approx 125\text{K}$ à 10KHz jusqu'à $T \approx 150\text{K}$ à 200KHz).² Son origine est encore mal comprise mais est attribuée à des mises en ordre microscopiques entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bien plus complexes que celles annoncées pour les phases RFe_2O_4 .

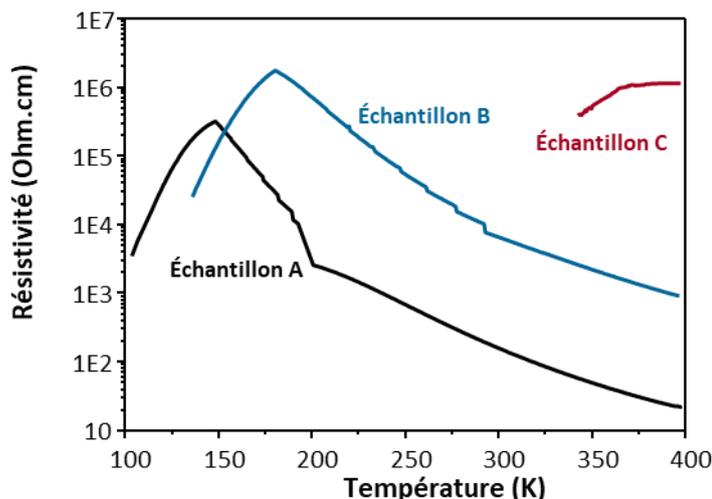


Figure A. III. 22 : Graphique du comportement résistif des échantillons A (obtenu après synthèse sous CO_2/H_2), B (échantillon A réduit sous H_2) et C (échantillon A oxydé sous air).

D'après la Figure A. III. 22 ci-dessus, d'un point de vue qualitatif, les échantillons A et B présentent un comportement de type semi-conducteur initié dès 400K et interrompu à 150 et 180K respectivement. Dès lors, un large pic ainsi qu'une évolution $\rho(T)$ inusuelle (quoique toujours associé à de très larges résistivités) prédominent. En dessous des températures montrées sur ces courbes (100K pour l'échantillon A, 150K pour le B), la tension selon l'inversion du courant $I+/I-$ n'est plus symétrique, ce qui traduit de larges effets de polarisation. Ce large pic chez les échantillons A et B peut donc être considéré comme une indication du changement de régime, très similaire au changement de perte diélectrique mesuré sur $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (voir Figure A. III. 23).

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

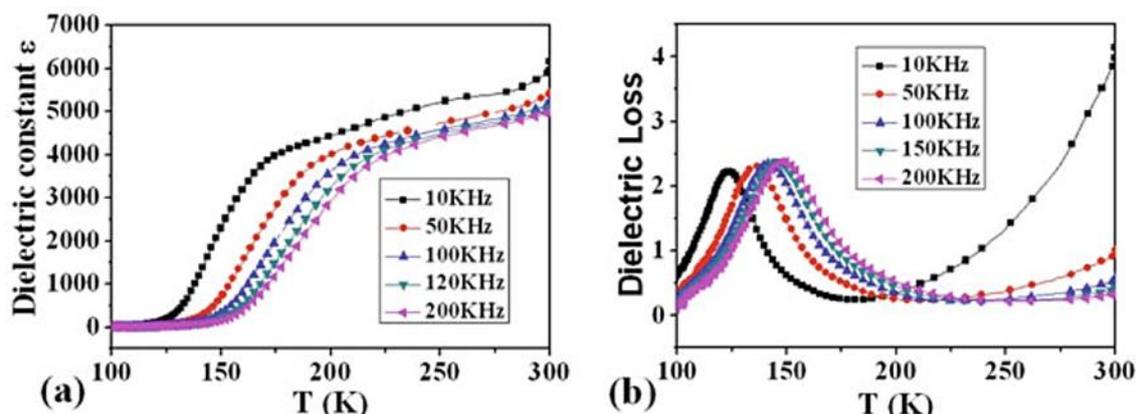


Figure A. III. 23 : Comportement diélectrique d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ en fonction de la température et de la fréquence d'après Qin et al.²

Parmi les trois échantillons, celui dont la température de transition est la plus proche du pic de la constante diélectrique ϵ de la littérature sur $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (voir Figure A. III. 23) est l'échantillon A (obtenu directement après synthèse sous H_2/CO_2). Cette observation tend en faveur de sa stœchiométrie proche d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.0}$. Après oxydation (échantillon C), la phase exprime un comportement assez différent des échantillons A et B. Le régime devient très isolant dans la gamme mesurée, ce qui va de pair avec l'oxydation totale du $\text{Fe}^{2/3+}$ en Fe^{3+} . Cette valence unique (Fe^{3+}) conduit à une augmentation de la résistivité $\rho(T)$ de 4 ordres de grandeur, qui n'a donc pu être mesurée qu'aux alentours de 400K (voir Figure A. III. 22). Ce comportement est très similaire à celui qui a été observé pour $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ (Partie A – Chapitre II).

Concernant le comportement magnétique, les échantillons A et C ont fait l'objet de mesures d'aimantation et de susceptibilité. Les résultats de ces mesures sont présentés en Figure A. III. 24 et Figure A. III. 25.

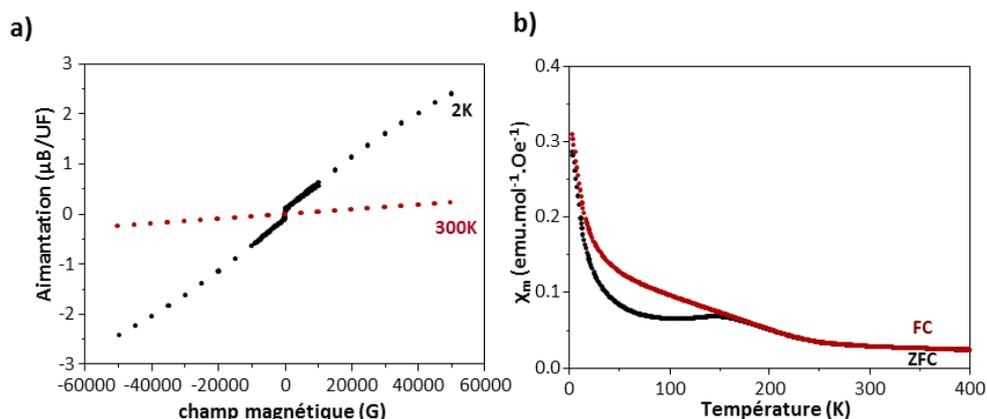


Figure A. III. 24 : a) Comportement de l'aimantation en fonction de la température. b) La susceptibilité magnétique à 0.5T de l'échantillon A.

Concernant l'échantillon A qui, pour rappel, est composé d'une phase $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (voir 1.2 Etude structurale du composé $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$) et d'une impureté Yb_2O_3 , l'aimantation à température ambiante ne montre aucune présence de composante ferromagnétique une fois de plus. En revanche, l'allure

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

des courbes de susceptibilité est à comparer avec celle des travaux de Qin et al² qui font état d'un comportement semblable pour leur échantillon $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. Les dissemblances entre leurs travaux et les nôtres, à savoir, une température de transition ferrimagnétique $T_f = 170\text{K}$ plus faible (T_f Qin et al = 215K)² viennent des conditions de mesures différentes (champ 0.01 T dans les travaux de Qin et al, pour 0.5T dans notre cas). Enfin, l'échantillon montre la présence d'une composante paramagnétique en dessous de 100K intrinsèque au matériau, mais aussi possiblement dû à la présence en faible quantité d'une phase $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+\delta}$ légèrement oxydée et dont le comportement paramagnétique est décrit en Figure A. III. 25b.

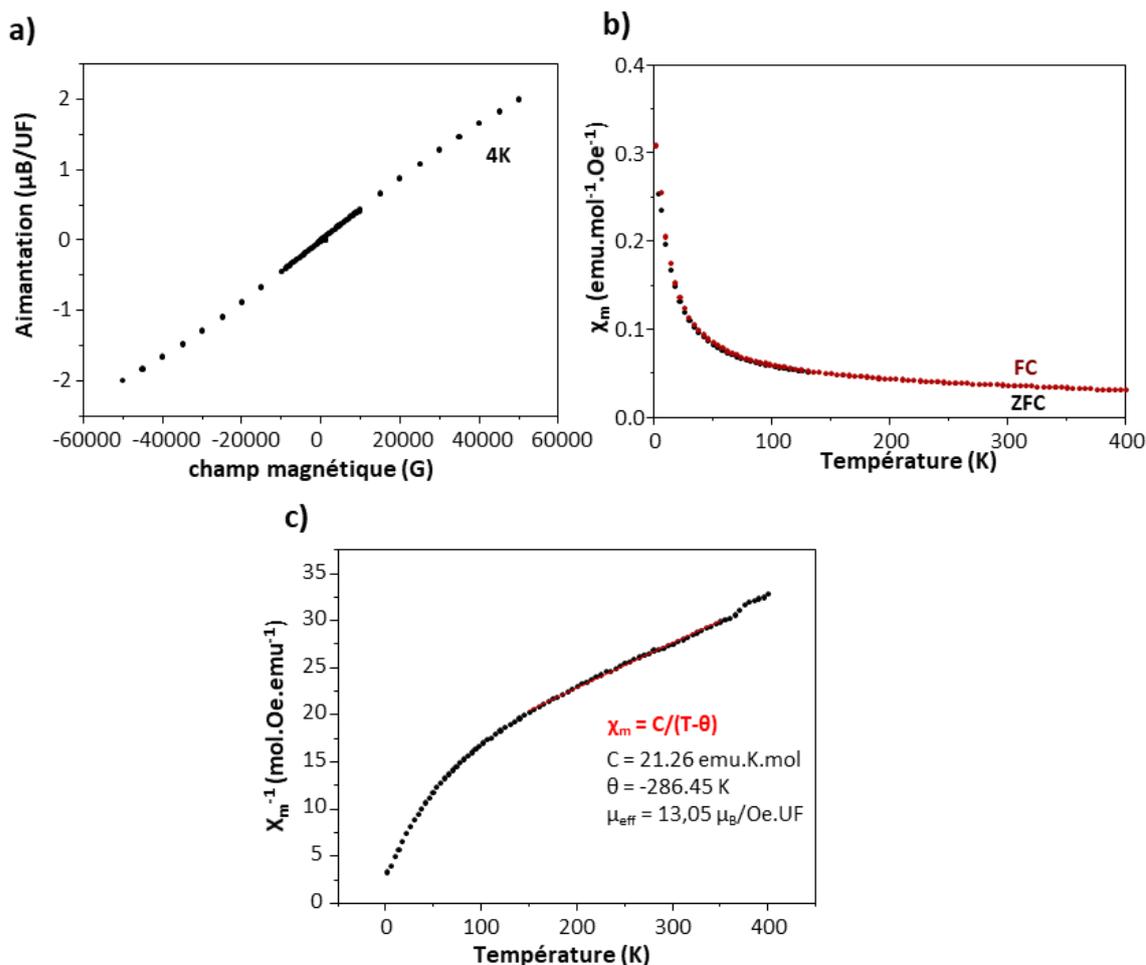


Figure A. III. 25 : a) Comportement de l'aimantation à 4 K . b) La susceptibilité magnétique à 0.1T de l'échantillon C. c) Inverse de la susceptibilité et interpolation par la loi de Curie Weiss (zone vers 400K correspondant à la limite de détection de l'appareil).

Tout d'abord, pour ce qui est de l'échantillon C, l'aimantation ne montre aucun décrochage traduisant la présence d'une composante ferromagnétique. De plus les courbes FC et ZFC de la susceptibilité se confondent. Le matériau est donc paramagnétique voir globalement antiferromagnétique. L'affinement de la courbe de l'inverse de la susceptibilité sur la gamme $150\text{ K} - 350\text{ K}$ avec la loi de Curie-Weiss donne un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 13.05\text{ }\mu\text{B}/\text{Oe}\cdot\text{UF}$, $\theta = -296.45\text{ K}$ et $C = 21.26\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}$. Le moment effectif ainsi trouvé est légèrement plus élevé que le moment effectif attendu $\mu_{\text{eff}} = 11.88\text{ }\mu\text{B}/\text{Oe}\cdot\text{UF}$ pour $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ calculé en sommant les

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

contributions de curie ($g^2(J(J+1)/8)$) pour chaque atome (à savoir deux Yb^{3+} , $g = 8/7$, $J = 7/2$ et trois Fe^{3+} , $g = 2$, $J = S = 5/2$).

1.6 Conclusion

L'échantillon A (composé $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7+\delta}$ obtenu après synthèse sous CO_2/H_2) cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ dans une maille hexagonale de paramètre $a = 3.48053(4) \text{ \AA}$ et $c = 28.3359(3) \text{ \AA}$. Il est constitué d'un empilement suivant c de simple (V) et de double (W) couches de fer séparées par des simples couches (U) d'ytterbium. Les simples et doubles couches de fer consistent en des bipyramides trigonales partageant leur côtés dans le cas de la double couche, tandis que les atomes d'ytterbiums forment des octaèdres reliés les uns aux autres par leurs faces. Les résultats Mössbauer font état de trois distributions d'éclatement quadripolaires : les deux premières correspondant à deux fers trivalents de symétrie [5] et la troisième à un fer divalent de symétrie [5]. Toutefois, le spectre Mössbauer couplé à l'observation microscopique met en évidence une stœchiométrie très proche de $\text{O}_{7+\delta}$.

Après réduction sous hydrogène à 700°C , la phase commence à se décomposer, avec apparition de fer métal. Cependant, les évolutions de paramètre de maille et les comportements électriques suggèrent une modification de la stœchiométrie très faible, difficilement déterminable dans l'état actuel de nos expériences. Le composé sous-stœchiométrique, appelé échantillon B, conserve les caractéristiques structurales d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ($P6_3/mmc$, $a = 3.48152(1) \text{ \AA}$ et $c = 28.3500(2) \text{ \AA}$). Cependant, l'analyse Mössbauer conclut à une stœchiométrie proche de $\text{Yb}_2\text{Fe}_3^{2.61+}\text{O}_{6.91}$ qui correspondrait à la réduction ultime de ce composé.

Le composé surstœchiométrique (échantillons C, C' et C''), quant à lui, est beaucoup plus contrasté car il subit la même transformation que celle observée lors du passage $\text{YbFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$. Contrairement à la maille annoncée dans les travaux de Gerardin et al,¹ il cristallise aussi dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ dans une maille hexagonale de paramètre $a = 3.479783(9) \text{ \AA}$ et $c = 28.5945(1) \text{ \AA}$. Il réagit à l'oxydation comme le composé $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$ en intégrant des oxygènes interstitiels à sa double couche qui vont combiner leurs occupations avec les atomes d'oxygènes O3 d'origine. Le processus est donc très similaire à l'oxydation d' YbFe_2O_4 et $\text{YbFe}_2\text{O}_{4.5}$. L'absence d'ordre dans le réseau anionique suggère que les simples couches V servent de rempart à l'expansion des phénomènes modulés (mise en ordre et déplacement des atomes d'oxygène dans la double couche W). L'oxydation sous la forme $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$ du composé est validée par le spectre Mössbauer qui présente deux distributions d'éclatement quadripolaire correspondant à des fers trivalents compatibles avec la formule $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_{7.5}$. Cependant, la présence résiduelle d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ témoigne de la difficulté à oxyder pleinement la phase et ajoute une difficulté à l'analyse des données synchrotrons.

Concernant les propriétés, les deux échantillons A et B présentent un comportement semi-conducteur et montrent une anomalie, similaire à celle reportée sur la constante diélectrique d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ vers 150K . Elle serait associée à une évolution de l'ordre de charge $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ déjà observé à température ambiante. L'échantillon C, quant à lui, présente une résistivité très supérieure dans un état « single valence » Fe^{3+} .

2 Compréhension de la structure d' $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{3-x}\text{O}_7$ et étude de son oxydation

Suite aux résultats sur le composé $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, des études similaires ont été entreprises sur d'autres phases de structures isotypes (voir annexe 2). Parmi toutes les tentatives de synthèse, une phase s'est démarquée des autres : la phase référencée avec la stœchiométrie $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$. Dans la littérature, cette phase est, à notre connaissance, uniquement mentionnée dans les travaux de Kimizuka et al.¹² et Grajczyk et al.^{3,13} sans plus de précision sur sa structure affinée. Par conséquent, sa structure générale est admise comme étant isotype d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (groupe d'espace $P6_3/mmc$) avec des simples et doubles couches de $\text{Ga}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. Les paramètres de maille annoncés sont $a = 3.333 \text{ \AA}$ et $c = 29.69 \text{ \AA}$ (d'après les résultats de Kimizuka et al).¹³

Ce composé est intrigant du fait de sa similitude avec les oxydes du système indium-gallium-zinc IGZO qui correspondent à des inter-croissances de formule $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 13$)¹⁵⁻¹⁸ dont les termes $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 2, 3, 4$) sont répertoriés comme de bons semi-conducteurs transparents,¹⁷⁻¹⁹ au même titre que la spinelle InGaZnO_4 .^{20,21} La coprésence d'indium et de zinc, qui amène des porteurs de charge via des défauts structuraux, est responsable des mécanismes de conduction dans ces phases transparentes à la lumière. Certains matériaux, comme InGaZnO_4 , font d'ailleurs l'objet d'études approfondies sur les mécanismes mis en jeu.²² La Figure A. III. 26 présente quelques-unes des structures mentionnées.

D'autre part, la phase stœchiométrique MnIn_2O_4 (ou, entre autre, Zn^{2+} est substituée par Mn^{2+}) établie clairement que le manganèse se stabilise avec une valence mixte $\text{Mn}^{(2+\epsilon)+}$, ce qui localise les charges vers un état semi-conducteur quasi transparent.²³ Compte tenu des comportements opposés relevés sur ces composés, qu'en est-il de la phase $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ que nous avons choisi d'étudier ?

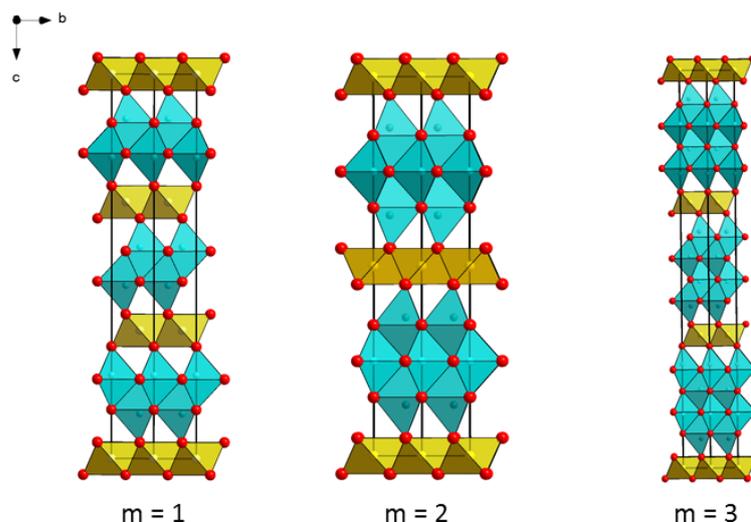


Figure A. III. 26 : Représentation des empilements de couches de polyèdres métalliques MO_5 des oxydes du système indium-gallium-zinc $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 2, 3$) (IGZO).¹⁵⁻¹⁸

2.1 Synthèse d' $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$

La synthèse du composé $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ a été réalisée en suivant le protocole de la publication de référence de Kimizuka et al¹² (seule publication, à notre connaissance, décrivant le procédé de synthèse). Le processus de préparation est « complexe » ce qui rend difficile l'obtention de ce composé. La synthèse consiste tout d'abord à mélanger et broyer ensemble les précurseurs In_2O_3 , Ga_2O_3 et MnO avec un ratio 1 : 1 : 1 jusqu'à obtenir un mélange homogène. L'échantillon est ensuite placé dans un creuset en platine fermé, lui-même inséré dans un tube en quartz scellé sous un vide compris entre 9×10^{-2} et 11×10^{-2} mbars dans nos conditions. L'utilisation du creuset en platine permet d'éviter que le composé ne réagisse avec la silice du tube en quartz au cours de la synthèse à haute température. Par la suite, le système est installé dans un four tubulaire, où il va subir un traitement thermique à 1450°C pendant 48h. Au terme de ce traitement, l'échantillon est récupéré à l'aide d'une trempe à l'air. Au vu de ce procédé, il est aisé d'imaginer les problèmes de fragilisation du quartz et de sublimation de l'oxyde d'indium qui peuvent intervenir et compliquer la synthèse. En conséquence, la synthèse n'est pas très reproductible et il n'est pas rare que le tube explose au cours du traitement thermique.

L'échantillon obtenu se présente sous la forme d'une poudre noire contenant en majorité la phase $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$, mais aussi des impuretés qui varient en fonction des échantillons (le volume de l'échantillon étant un paramètre critique) : MnGa_2O_4 et InGaO_3 . Cette variation des impuretés est due aux difficultés mentionnées plus haut. Contrairement aux autres composés préparés dans cette famille d'oxydes lamellaires hexagonaux, le nombre de recuit sur cette phase s'est limité à deux. Le diagramme DRX indexé de la phase est présenté en Figure A. III. 27 ci-dessous.

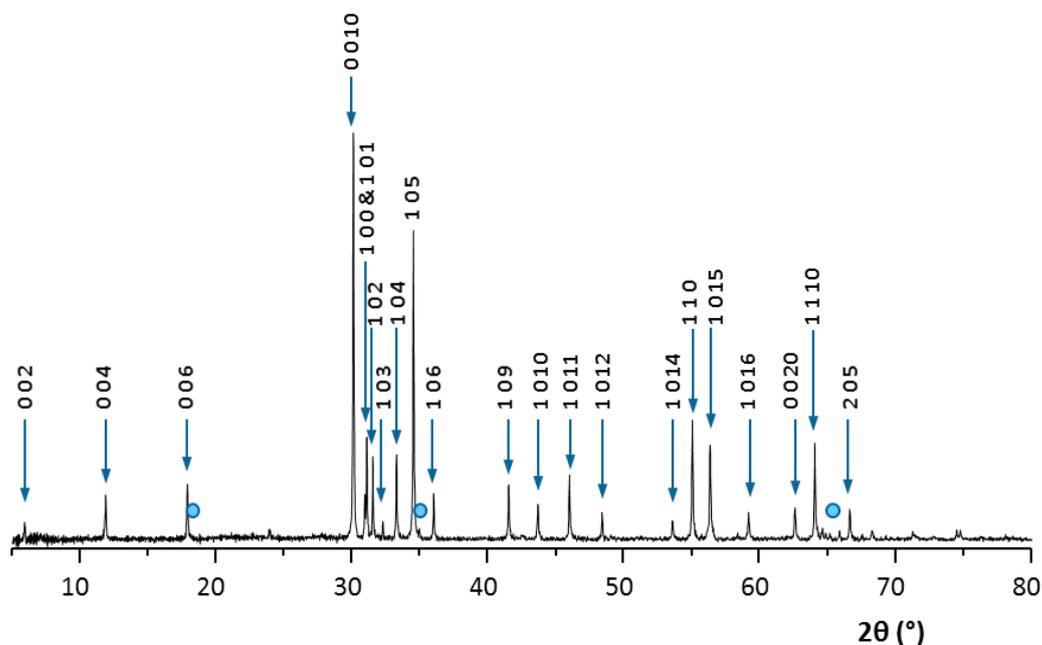


Figure A. III. 27 : Diagramme DRX indexé de la phase $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ (gamme : $5\text{-}80^\circ$, pas : 0.2° , temps d'acquisition : 1s). L'impureté MnGa_2O_4 présente en faible quantité dans cet échantillon est signalée par des ronds bleus.

2.2 Etude du composé stœchiométrique $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$

2.2.1 Quelques interrogations sur la formulation initiale

Avant d'entreprendre une étude structurale poussée de nos échantillons, il nous faut mentionner quelques doutes concernant la formulation $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ annoncée, notamment concernant le degré d'oxydation du manganèse, et qui nous font pencher en faveur d'une structure plus complexe.

Tout d'abord, la valence Mn^{2+} déduite de la formule stœchiométrique idéale impliquerait une couleur généralement verdâtre des échantillons alors que les nôtres sont clairement noirs voire, marrons très foncés. Cette observation est plus en faveur de Mn^{3+} ou d'une valence mixte $\text{Mn}^{2/3+}$. De plus, il existe des structures avec des feuillettes simples de même type, comme YMnO_3 par exemple, qui acceptent du Mn^{3+} . En revanche, après réduction, la coordination de ces composés (YMnO_{3-x} ⁷ et $\text{YMnO}_{2.5}$ ⁸) est fortement modifiée jusqu'à des polyèdres assez mal définis. Enfin, le rayon ionique du Mn^{2+} (coordination V) est de 0.75 Å, soit très supérieur à celui des ions généralement présents dans ce type d'unités structurales (couches simples et/ou doubles). Il est également très supérieur à celui du gallium et du zinc ($r_{\text{Ga}^{3+},\text{V}} = 0.55 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zn}^{2+},\text{V}} = 0.68 \text{ \AA}$) coprésents dans les phases $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MO}_7$ ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$).

Cependant, l'existence du composé isotype $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ possédant une distribution désordonnée entre deux Ga^{3+} et un Zn^{2+} dans l'ensemble des deux couches superposées joue en faveur de la présence de Mn^{2+} . De plus, une étude de 2009²⁴ sur le magnétisme et les seuils d'absorption de la solution solide $\text{YbFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 1$), a démontré assez nettement que le manganèse intervenait dans son état Mn^{2+} , mais dans une matrice à base de fer $\text{Fe}^{2/3+}$ où les rayons ioniques sont plus importants que ceux cités ci-dessus en coordination V ($r_{\text{Fe}^{II/III}} : 0.58\text{-}0.78 \text{ \AA}$). Enfin, il faut rappeler que nos conditions de synthèse favorisent la présence de Mn^{2+} (précurseur MnO , sous vide, à 1450°C).

Il existe donc des arguments pour et contre la formule traditionnellement annoncée.

2.2.2 Mise en évidence de Mn^{3+} dans la phase

2.2.2.1 Spectroscopie EELS

En parallèles de l'étude en microscopie électronique détaillée dans la « Partie 2.2.3 Etude en microscopie électronique à transmission », une analyse EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) a été effectuée sur l'échantillon en vue de sonder le degré d'oxydation des manganèses (voir Figure A. III. 28). Par comparaison avec les références Mn^{4+}O_2 , $\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_3$, $\text{Sr}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$ et Mn^{2+}O , l'évolution du seuil de $L_{3,2}$ du manganèse a été analysée. Pour garantir une similitude de coordination bipyramidale, les seuils des composés $\text{YMn}^{2+}\text{O}_{2.5}$ et $\text{YMn}^{3+}\text{O}_3$ ⁸ de même type ont aussi été utilisés (Tableau A. II. 11) afin de parfaire la comparaison. Pour l'échantillon brut non oxydé, le maximum du plus grand pic se situe aux alentours de 643 eV, soit proche des références Mn_2O_3 (642.8 eV) et YMnO_3 (642.6 eV). Ce résultat, bien que surprenant, si l'on en croit la littérature,^{3,12,13} semble réfuter une valence mixte dans la phase que nous baptiserons désormais $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{3-x}\text{O}_{7-y}$.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. III. 11 : Récapitulatif des seuils Mn-L_{3,2} de plusieurs références pour le manganèse.⁸

Références	Seuil L _{3,2} (eV)	Degré d'oxydation
MnO ₂	644	Mn ⁴⁺
Mn ₂ O ₃	642.8	Mn ³⁺
Sr ₂ MnO ₄	644.2	Mn ⁴⁺
MnO	640	Mn ²⁺
YMnO ₃ ⁸	642.6	Mn ³⁺
YMnO _{2.5} ⁸	640.5	Mn ²⁺

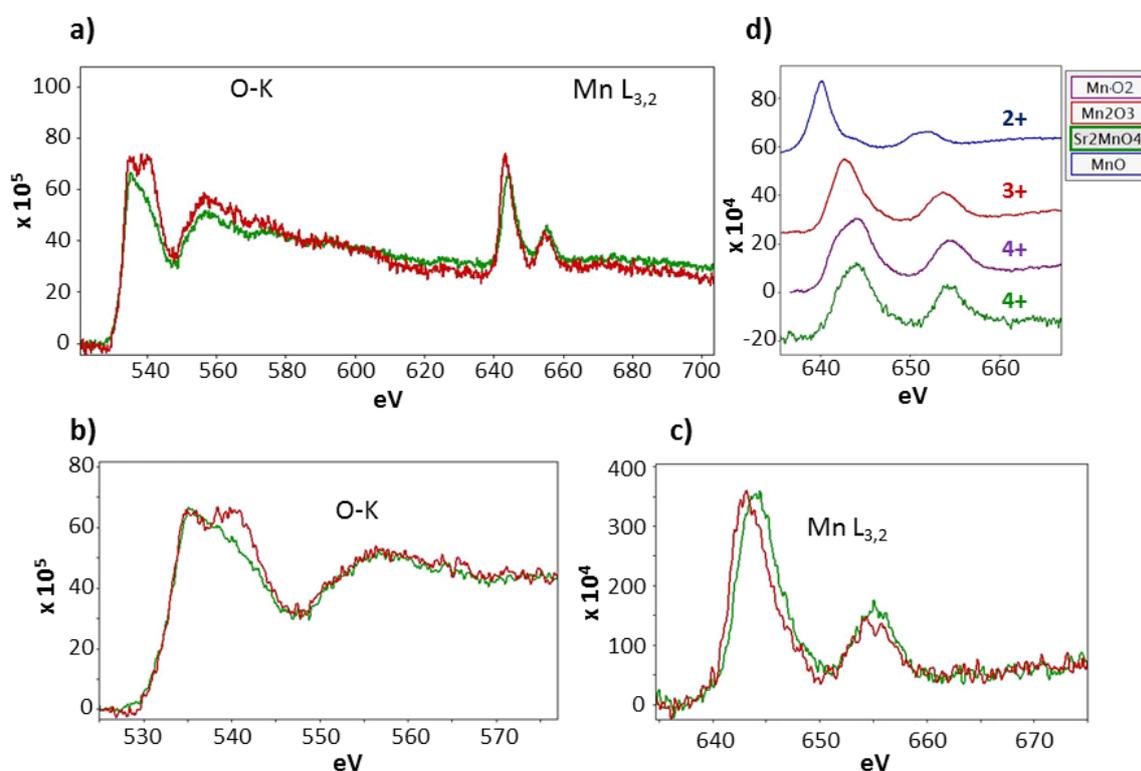


Figure A. III. 28 : a) Spectre EELS de l'échantillon brut (rouge) et de l'échantillon après ATG sous air (vert) avec un zoom sur les signaux b) O-K et c) Mn-L_{3,2}.

2.2.2.2 Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique de l'échantillon le plus pur obtenu jusqu'à présent (échantillon synthétisé en faible quantité) a été étudié. Le diagramme DRX de cet échantillon a déjà été présenté précédemment en Figure A. III. 27. La seule impureté visible correspond à la spinelle MnGa₂O₄. Les données mesurées en susceptibilité (approximé par M/H) et l'aimantation sont regroupées dans la Figure A. III. 29 ci-dessous. Tout d'abord, l'échantillon montre, dès la température ambiante, une

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In, Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

très légère contribution ferromagnétique ($\sim 0.0018 \mu_B/\text{UF}$) qui amène de l'incertitude dans les traitements à suivre (voir Figure A. III. 29a et b). Cette contribution ne peut provenir de l'impureté identifiée MnGa_2O_4 ²⁵ qui est antiferromagnétique en dessous de $T_N = 39\text{K}$. En revanche, le moindre dopage dans ces phases spinelles peut conduire à du ferromagnétisme, et ce dès la température ambiante, ou à la présence (non détectée par RX) d'autres phases comme $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_3$.²⁶

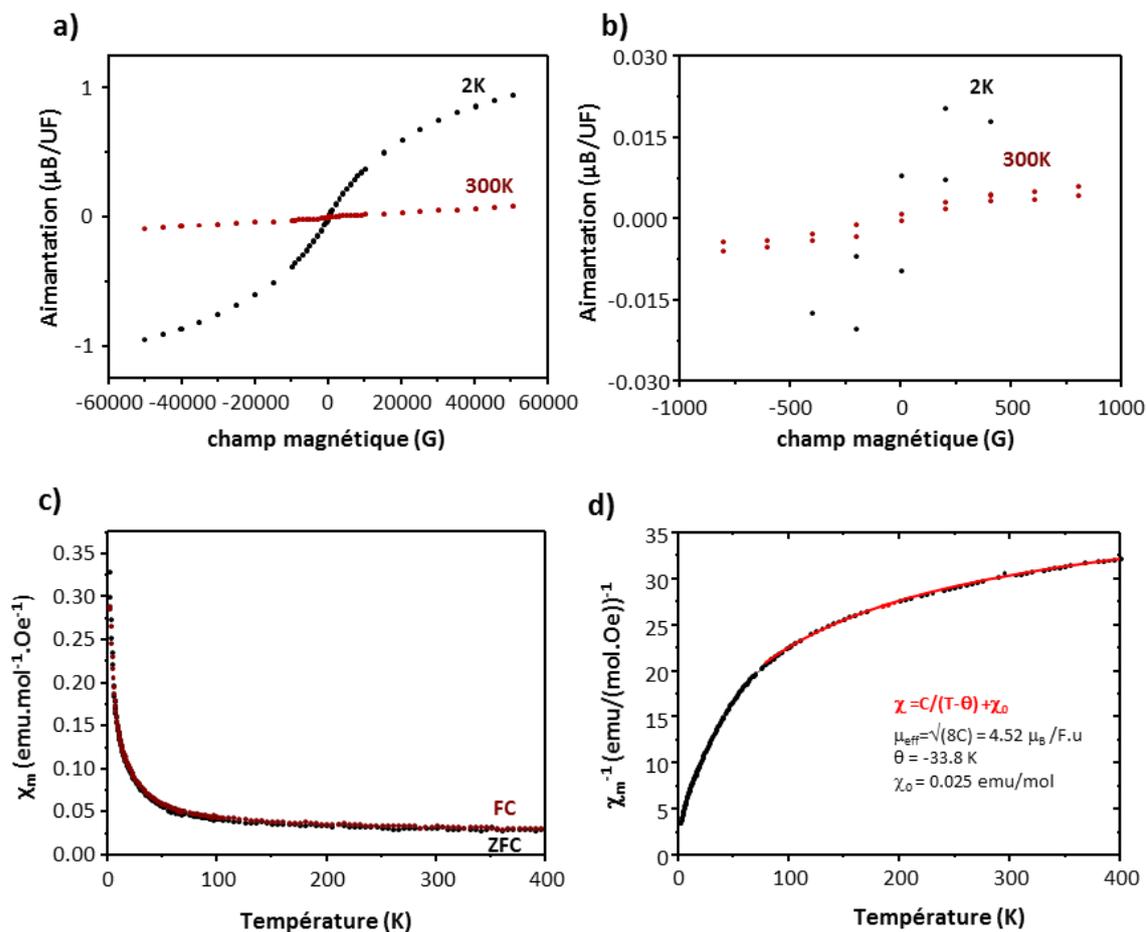


Figure A. III. 29 : a) Comportement de l'aimantation en fonction de la température à 0.1T et b) zoom sur le moment magnétique d' $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$. c) la susceptibilité en fonction du champ magnétique à 0.1T d' $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$. d) Inverse de la susceptibilité et interpolation.

Le comportement des deux courbes ZFC et FC qui se confondent est typique d'un matériau plutôt paramagnétique ou antiferromagnétique. Il tend à montrer que la faible composante FM est saturée dans l'ensemble du domaine de température. Celle-ci a été approximée comme constante (χ_0) sur le domaine de température 400-100K. Dans ce domaine $\chi^{-1}(T)$ évolue régulièrement alors qu'en dessous de 100K, l'évolution de la loi de Curie-Weiss modifiée $\chi = \chi_0 + C/(T-\theta)$ donne une valeur de moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 4.52 \mu_B/\text{Mn}$, soit plus faible que celui attendu pour des ions Mn^{3+} ($4.9 \mu_B/\text{Mn}$ en approximation spin-seul) et discriminante par rapport à Mn^{2+} ($5.9 \mu_B/\text{Mn}$). Bien entendu, dans ce type d'affinement, le choix du domaine de travail peut modifier les valeurs obtenues, mais, globalement, la valence proche de Mn^{3+} semble confirmée. La valeur de la

température de Curie de -33.8 K suggère des couplages AFM prédominants sans mise en ordre jusqu'à 4 K.

2.2.3 Etude en microscopie électronique à transmission

L'étude a été réalisée sur un échantillon représentatif de la phase $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$. Les résultats obtenus sont présentés en Figure A. III. 30. L'observation des clichés de diffraction selon les axes de zone [001], [010] et [100] ne fait état d'aucun spot supplémentaire ni de présence de trainées diffuses. Le composé ne présente donc aucune modulation. L'analyse des images HAADF couplées à une cartographie EDS donne des résultats très intéressants. Ainsi, il est à noter que les simples et les doubles couches V et W (atomes foncés) sont occupées à la fois par du gallium et du manganèse. Cette observation a déjà été reportée dans le cadre des composés IGZO.²⁷ Elles sont agencées suivant un empilement [BACABC]. Les simples couches U d'indium (atomes clairs), quant-à-elles, s'empilent suivant le schéma [AABBAA]. Cet agencement des couches est similaire au composé $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. Mais, la composition exacte des différentes strates est encore bien plus compliquée que ne le laisse entrevoir l'analyse EDS. En effet, une quantification EDS locale montre la présence d'indium en petite quantité dans les simple et double couches V et W, ainsi que la présence de gallium et de manganèse en faible quantité dans la couche U simple d'indium. Cette diffusion apparente est classique dans ce type d'analyse et peut traduire la taille de la sonde qui englobe systématiquement une mesure dans les couches périphériques. Nous pouvons cependant déduire globalement que le ratio Ga/Mn est proche de 2/1 dans la double couche et un peu plus faible dans la simple couche. Ces grandeurs seront par la suite un critère pour valider notre affinement structural.

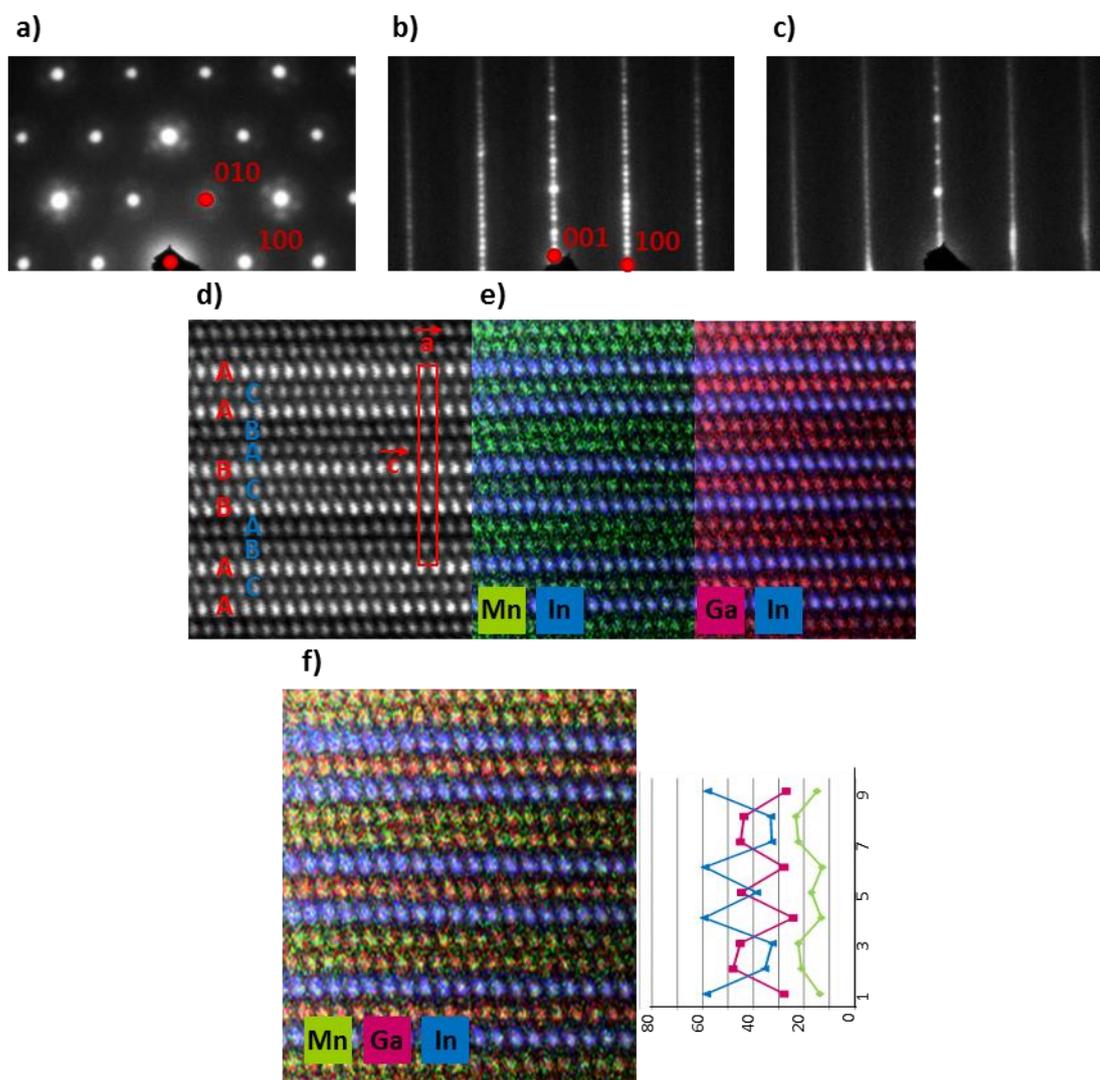


Figure A. III. 30 : Clichés de diffraction électronique d'axe de zone a) [001], b) [010] et c) [010] d'un autre cristal présentant des trainées diffuses. d) Image HAADF [010] correspondant à la figure b) et superposition de la séquence d'empilement, e) cartographie EDS correspondante et f) résultats de la quantification EDS sur une ligne atomique.

2.2.4 Affinement structural par diffraction des neutrons

Afin de déterminer le plus précisément sa structure, le composé $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ stœchiométrique a été mesuré par diffraction de neutron sur la ligne D1B de l'Institut Laue Langevin à Grenoble, dans une gamme 2θ comprise entre 7 et 128° et avec une longueur d'onde de 1.28 \AA .

L'affinement de cette phase s'est révélé très complexe en raison de plusieurs facteurs ce qui nous a obligés à fixer de nombreux paramètres. Tout d'abord, si l'on suppose qu'ils sont partiellement occupés, les sites Mn/Ga de la couche simple V et double W posent problème en raison des longueurs de diffusion ($b_{\text{Ga}} = 0.7288$ et $b_{\text{Mn}} = -0.373$) de valeurs opposées qui peuvent conduire à des sites « transparents ». Ensuite, le problème inhérent à l'agitation thermique excessive dans cette famille est encore présent ici. Enfin, et surtout, la préparation en « grande quantité » (nécessaire pour les

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

mesures par diffraction des neutrons) de notre échantillon a conduit à la présence en large quantité d'une impureté de type spinelle MnGa_2O_4 (~50% massique après affinement) qui s'exprime essentiellement aux neutrons. La Figure A. III. 31 ci-dessous présente le diagramme DRX de l'échantillon mesuré par diffraction des neutrons.

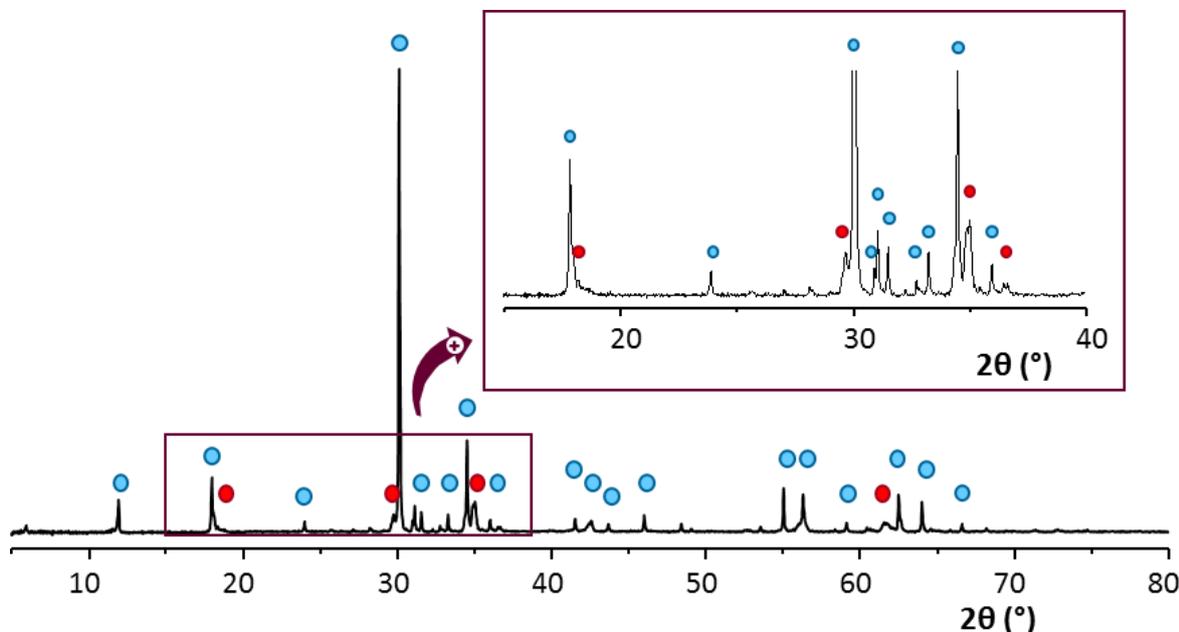


Figure A. III. 31 : Diagramme DRX de la phase $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ analysé par diffraction des neutrons (gamme : 5-80°, pas : 0.2°, temps d'acquisition : 1s). La phase $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ est indiquée par des ronds bleus, tandis que l'impureté MnGa_2O_4 est signalée par des ronds rouges.

L'affinement a donc été réalisé en jouant indépendamment sur les occupations des 3 sites cationiques. Outre les longueurs de Fermi de signes opposés et les occupations partielles plausibles des sites, la forte agitation thermique est souvent inversement corrélée à l'occupation, ce qui complique les résultats. Au final, deux modèles validant du Mn^{3+} dans les ratios proches de la stœchiométrie Mn/Ga de départ sont plausibles et ont été testés :

- $\text{In}^{3+}_{1.66}(\text{Mn},\text{Ga})^{3+}_2(\text{Mn},\text{Ga})^{3+}_1\text{O}_7$: ce modèle s'affine correctement. Cependant, l'occupation 5/6 de l'indium est quasi sans influence sur la valeur des facteurs d'accord car elle se compense par une augmentation de l'agitation thermique. Ce modèle n'a, au final, pas été retenu en raison de l'absence de composés montrant des sites lacunaires dans les couches [CdI2] dans la littérature.
- $\text{In}^{3+}_2(\text{Mn},\text{Ga})^{3+}_{2-x}(\text{Mn},\text{Ga})^{3+}_{1-y}\text{O}_7$: ce modèle est le plus convaincant et a donc été conservé. En tachant de respecter la neutralité et les occupations observées en HAADF (partie « 2.2.3 Etude en microscopie électronique à transmission ») les sites de la double couche se retrouvent lacunaires. Bien que ce phénomène ait surtout été rapporté dans les couches simples des composés type ABO_3 ,^{3,13} il semble aussi bien adapté à la couche double dans les composés simple/double préservant ainsi une concentration homogène de métaux de transition dans les deux couches.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

Le résultat de l'affinement est présenté en Figure A. III. 32. Il est tout à fait satisfaisant avec un R_{Bragg} de 4.34 % ($R_p = 15.0$ %, $R_{wp} = 16.4$ %). Les valeurs des positions atomiques, des paramètres anisotropiques et des distances interatomiques sont récapitulées dans les Tableau A. III. 12, Tableau A. III. 13 et Tableau A. III. 14.

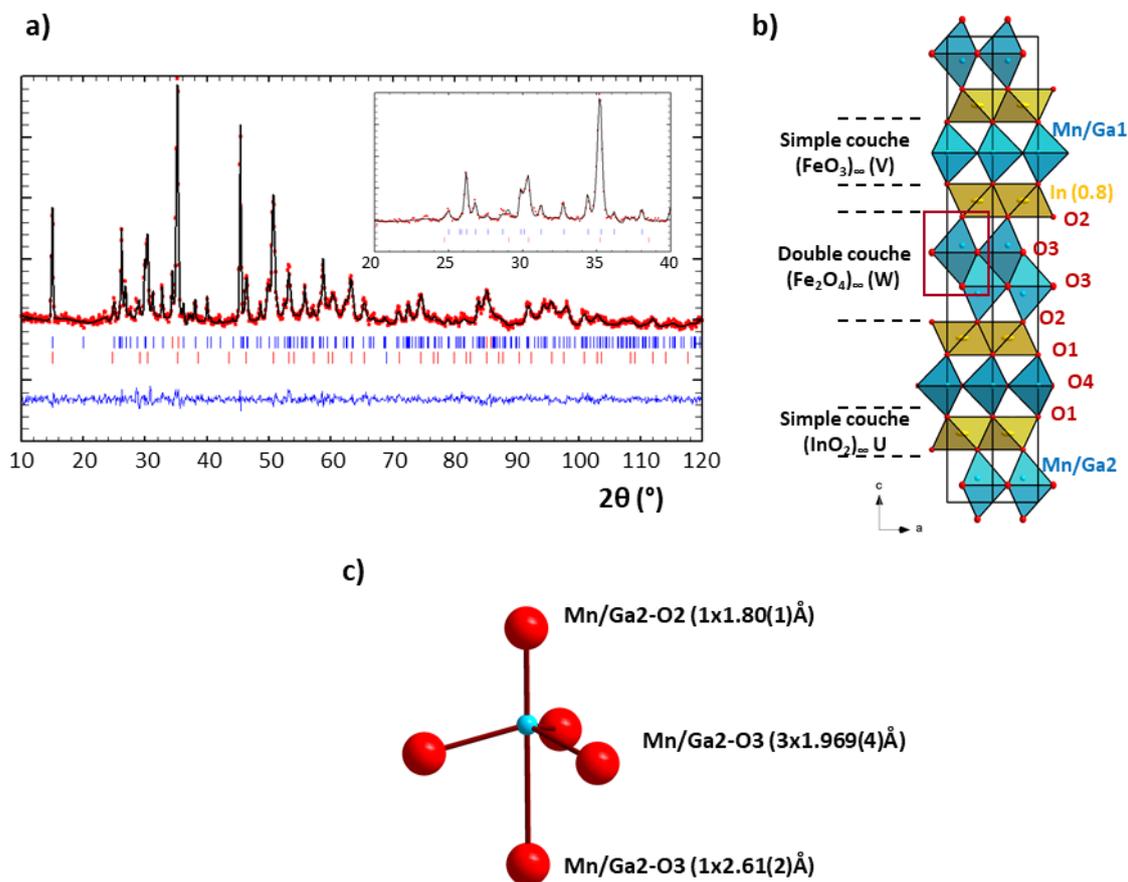


Figure A. III. 32 : a) Affinement neutron des données d' $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ ($\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ en bleu, MnGa_2O_4 en rouge) et b) représentation de la structure moyenne déduite de l'affinement. c) zoom sur un octaèdre de la double couche (cadre rouge) avec les distances entre atomes indiquées.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. III. 12 : Récapitulatif des positions atomiques obtenus par diffractions des neutrons de la phase $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$.

Atomes	Ox	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{equ}}(\text{Å})$
In1, 4f	In^{3+}	1/3	2/3	0.1475(7)	0.0411(1)
Mn1, 2b, 0.266%	Mn^{3+}	0	0	1/4	0.008(3)
Ga1, 2b, 0.734%	Ga^{3+}	0	0	1/4	0.008(3)
Mn2, 4f, 0.277%	Mn^{3+}	2/3	1/3	0.4482(5)	0.008(3)
Ga2, 4f, 0.557%	Ga^{3+}	2/3	1/3	0.4482(5)	0.008(3)
O1, 4e	O^{2-}	0	0	0.3165(4)	0.006(2)
O2, 4f	O^{2-}	2/3	1/3	0.3872(4)	0.006(2)
O3, 4f	O^{2-}	1/3	2/3	0.4635(6)	0.0403(1)
O4, 2c	O^{2-}	1/3	2/3	1/4	0.0030(1)

Tableau A. III. 13 : Récapitulatif des paramètres anisotropiques obtenus par diffraction des neutrons d'In1, O3 et O4 de la phase $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$.

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
In1	0.06(1)	0.06(1)	0.0115(1)	0.03(1)	0	0
O3	0.035(9)	0.035(9)	0.05(1)	0.017(9)	0	0
O4	0.001(7)	0.001(7)	0.007(9)	0.001(7)	0	0

Sur la structure finale, l'indium ainsi que les atomes d'oxygène O3 et O4 sont considérés avec une agitation thermique anisotrope, contrairement à Mn/Ga de la simple et double couche et les oxygènes O1 et O2. A ce titre, il est possible de remarquer les paramètres U_{11} et U_{22} de In et d'O3 et U_{33} d'O3, témoins d'une forte agitation suivant le plan (a,b) pour In et les trois directions pour O3. Un calcul des BVS, dans l'hypothèse de la présence de Mn^{3+} , donne $\text{BVS}(\text{Mn}) = 3.100$ et $\text{BVS}(\text{Ga}) = 2.86$ pour la simple couche et $\text{BVS}(\text{Mn}) = 2.72$ et $\text{BVS}(\text{Ga}) = 2.50$ pour la double couche, ce qui validerait la présence de Mn^{3+} dans les couches.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

Tableau A. III. 14 : Récapitulatif des distances interatomiques de la phase $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$ (affinement des données de diffraction des neutrons) et de la phase YMnO_3 (issues des travaux de Gibbs et al)²⁸ pour comparaison.

liaisons	Distance (Å)
$\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$	
In1-O1 (x3)	2.19(1)
In1-O2 (x3)	2.17(1)
Mn/Ga1-O4 (x3)	1.9163(4)
Mn/Ga1-O1 (x2)	1.97(1)
Mn/Ga2-O3 (x3)	1.969(4)
Mn/Ga2-O2 (x1)	1.80(1)
Mn/Ga2-O3 (x1)	2.61(2)
YMnO_3	
Mn1-O1 (x1)	1.855(5)
Mn1-O2 (x1)	1.891(5)
Mn1-O3 (x1)	1.9729(6)
Mn1-O4 (x1)	2.105(3)
Mn1-O4 (x1)	2.106(3)

Enfin, il est intéressant de noter la forme singulière des polyèdres $(\text{Ga}/\text{Mn})\text{O}_5$ de la double couche (voir Figure A. III. 32c). En effet, dans ceux-ci, les atomes $\text{Ga}/\text{Mn}2$ sont fortement excentrés ($d = 0.45 \text{ \AA}$) et, par conséquent, la distance entre les atomes $\text{Ga}/\text{Mn}2$ et leurs sommets $\text{O}3$ apicaux est très élevée. Cette caractéristique peut traduire la présence de lacunes dans la double couche, ainsi qu'une sorte de relaxation des positions dans celle-ci. En comparaison, dans la structure YMnO_3 ,²⁸ la distance entre le manganèse et ses oxygènes apicaux $\text{O}1$ et $\text{O}2$ est aux alentours de 1.8-1.9 Å, soit plus faible (voir Tableau A. III. 14).

Au final, la structure obtenue de paramètres de maille $a = 3.3191(3) \text{ \AA}$ et $c = 29.561(5) \text{ \AA}$ (groupe d'espace $\text{P}6_3/\text{mmc}$) est assez éloignée de la formule $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ annoncée. En effet, la structure présente des lacunes au niveau de sa double couche $\text{Ga}/\text{Mn}2$ conduisant à la formulation finale $\text{In}_2(\text{Mn},\text{Ga})_1(\text{Mn}/\text{Ga}2)_{1.668}\text{O}_7$, soit, $\text{In}_2\text{Ga}_{1.848}^{3+}\text{Mn}_{0.82}^{3+}\text{O}_7$, avec du Mn^{3+} dans la double couche.

2.3 Etude de l'oxydation vers les composés $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_{7+\delta}$

La structure d' $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$ pourrait démontrer un « restacking » potentiel similaire à ce qui a été observé pour $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, des essais d'oxydation de la phase au gallium/manganèse ont été tentées par DRX HT et ATG sous air. Les résultats sont présentés dans la Figure A. III. 33 ci-dessous.

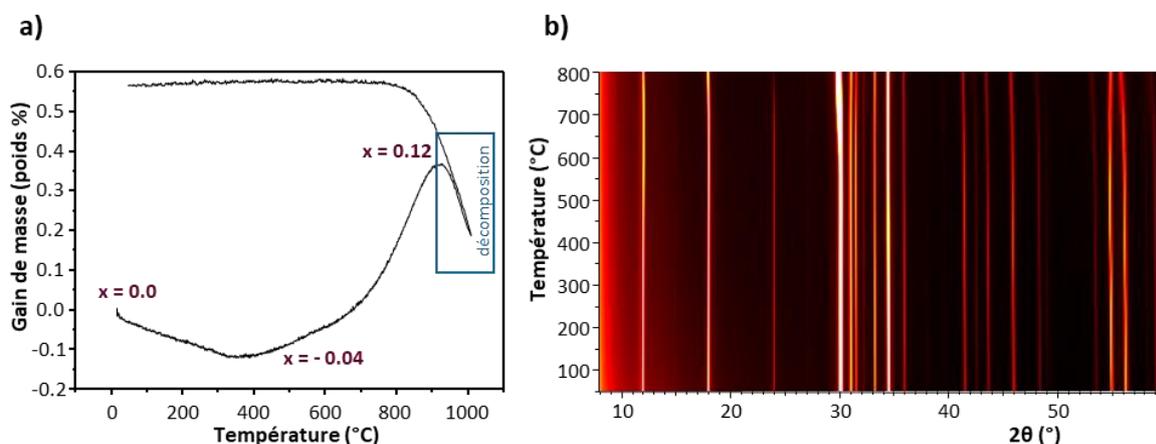


Figure A. III. 33 : a) ATG sous air d' $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$ entre 25 et 1000°C (pas de 5°C/min). b) DRX HT entre 25 et 800°C sous air d' $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$ (pas de 50°C).

Avant de parler des résultats, il faut préciser que cette étude a été amorcée alors que l'espèce Mn^{2+} (active au niveau redox) était encore pressentie dans la phase. Dès lors que l'affinement, via les données en diffraction des neutrons, indique clairement la présence majoritaire voire unique de Mn^{3+} , l'oxydation envisagée du composé est très faible. L'échantillon d' $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$ sélectionné pour la DRX HT et l'ATG comporte une quantité difficilement détectable d' $\text{In}(\text{Ga},\text{Mn})\text{O}_3$ (type Ga_2O_3).

En combinant les informations données par l'ATG et la DRX HT, nous pouvons supposer la séquence d'évènement comme suit.

- Tout d'abord, depuis la température ambiante, jusqu'à 400°C, l'ATG montre une faible perte de masse (~0.1%) sans changement au niveau de la DRX HT qui correspond au départ des espèces adsorbées.
- Puis, entre 400°C et 550°C, l'impureté $\text{InGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ semble se modifier et perdre en intensité comme le montre la DRX HT (voir Figure A. III. 34a et b).
- Ensuite, entre 650°C et 800°C, le gain d'oxygène (~0.12%) sur l'ATG est accompagné d'une forte évolution de la maille de la phase principale (Figure A. III. 34c et d). Nous pouvons dès lors supposer, grâce au maximum de l'ATG à 900°C, une formule de type $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_{7.12}$. A ce stade le retour à la température ambiante sur la DRX HT permet de retrouver les deux phases de départ, mais avec un changement net des paramètres de maille $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$ depuis $a = 3.3353(3) \text{ \AA}$ et $c = 29.659(3) \text{ \AA}$ initialement, jusqu'à $a = 3.3271(4) \text{ \AA}$ et $c = 29.864(4) \text{ \AA}$ au final (affinement Le Bail sur les DRX HT).

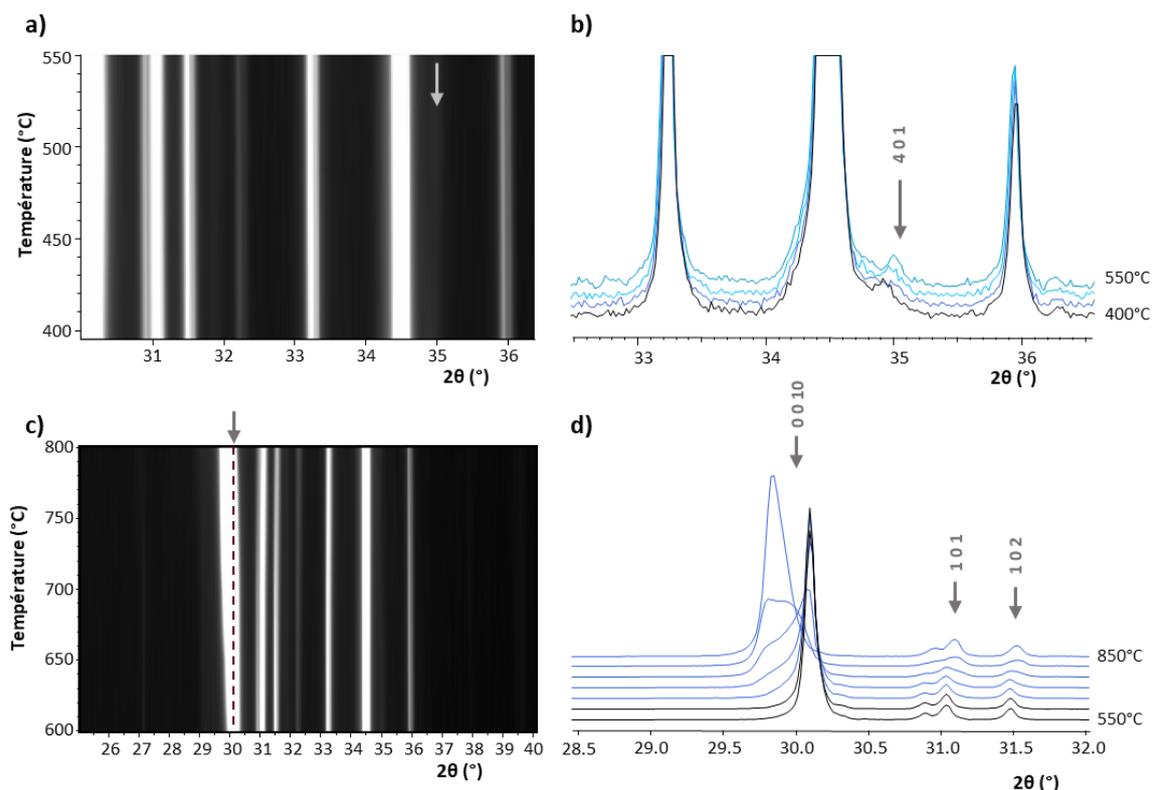


Figure A. III. 34 : a) et b) Zoom entre 400 et 550°C sur la modification de la réflexion (4,0,1) (flèche grise) de l'impureté $\text{In}(\text{Ga},\text{Mn})\text{O}_3$. c) et d) Zoom entre 600 et 800°C sur la modification des réflexions (0,0,10), (1,0,1) et (1,0,2) (flèches grises) de la phase $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$.

Au-delà de 900°C (voir Figure A. III. 35), la phase se réduit fortement et se décompose en donnant un large excès d' $\text{InGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ au retour à température ambiante. On peut supposer que durant le retour en température, le composé continue de s'oxyder vers une valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ plus affirmée tout en relâchant des cations.

2.4 Comportement magnétique d' $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_{7+\delta}$ ($\delta \sim 0.12$)

Après oxydation, un examen par spectroscopie EELS des zones correspondant à la structure $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_{7+\delta}$ a été réalisé. Les résultats sont présentés dans la Figure A. III. 28 disponible plus haut (Partie « 2.2.2 Mise en évidence de Mn^{3+} dans la phase »). L'analyse EELS montre un décalage de la position du seuil $L_{3,2}$ depuis 643 eV avant oxydation à 644 eV après oxydation (soit un déplacement $\delta = 1$ eV). Ce déplacement, très faible (plus faible que $\delta = 2.1$ eV pour le passage de Mn^{3+} à Mn^{2+} après réduction d' YMnO_3)⁸, peut être associé à une faible oxydation, probablement du Mn^{3+} en $\text{Mn}^{(3+\epsilon)+}$, ou encore, du $\text{Mn}^{(3-\epsilon)+}$ en Mn^{3+} .

Suite à l'oxydation, une étude du comportement magnétique a aussi été entreprise et les courbes d'aimantation et de susceptibilité sont disponibles en Figure A. III. 36.

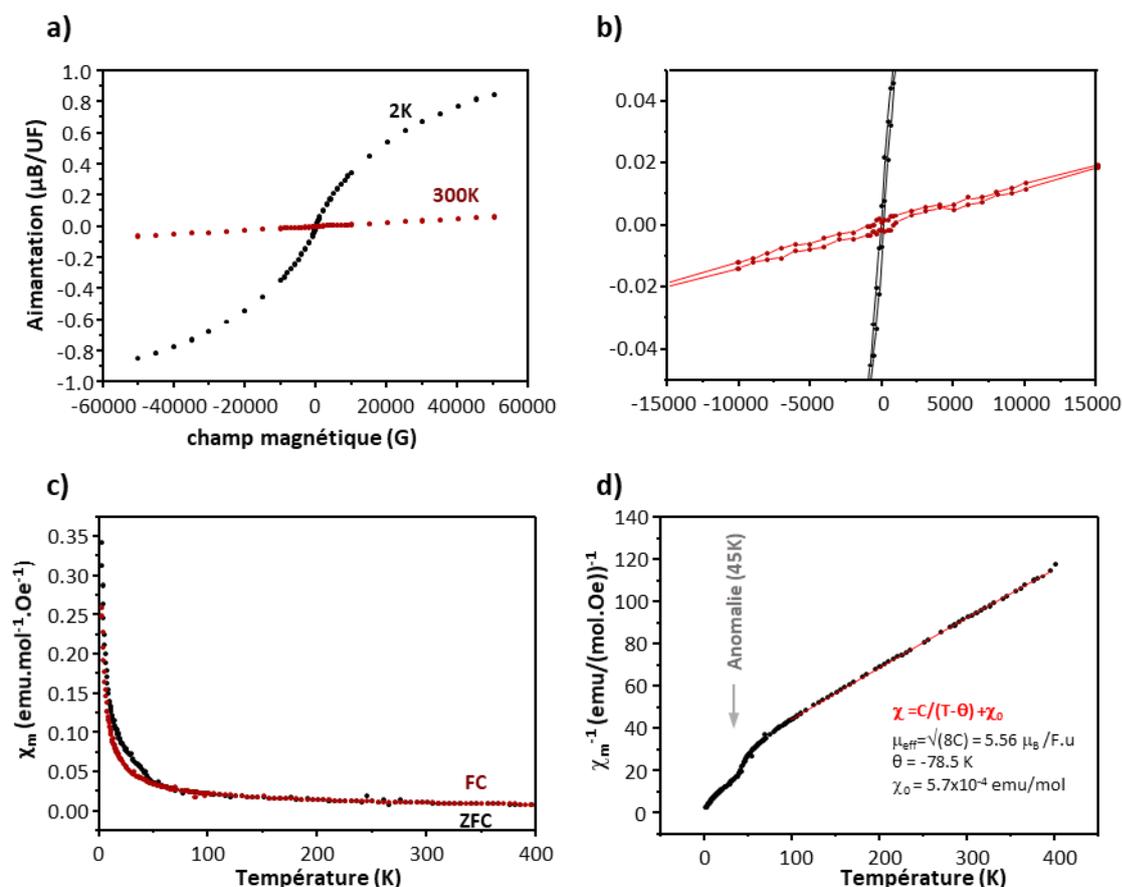


Figure A. III. 36 : a) Comportement de l'aimantation en fonction de la température à 0.1T et b) zoom sur le moment magnétique d' $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_{7+\delta}$. c) La susceptibilité en fonction du champ magnétique à 0.1T d' $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_{7+\delta}$. d) Inverse de la susceptibilité et interpolation.

Sur le composé $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_{7+\delta}$ récupéré après ATG, une forte composante provenant de la seconde phase $\text{InGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ est détectée par DRX, ce qui ne nous a pas empêché d'analyser les propriétés magnétiques de notre composé. Ainsi, un très faible moment magnétique net est observé sur l'aimantation dès la température ambiante. Il est négligeable car les courbes ZFC et FC sont confondues, exceptée une légère anomalie vers 45K. Le comportement est donc globalement paramagnétique avec des couplages antiferromagnétique, et l'anomalie vers 45K est probablement due à une impureté (ex : $\text{Mn}_3\text{O}_4^{29-31}$). La courbe $\chi^{-1}(T)$ est globalement linéaire mais a été affinée comme précédemment (avant oxydation, voir « Partie 2.2.2 Mise en évidence de Mn^{3+} dans la phase ») avec $\chi = \chi_0 + C/(T-\theta)$ dans le même domaine de température (100 K-400 K) et conduit à $\mu_{\text{eff}} = 5.56 \mu_B/\text{Mn}$, $\theta = -78.5 \text{ K}$ et $\chi_0 = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$. Dans ce cas-ci, on se rapproche beaucoup de la valeur souhaitée pour Mn^{2+} ($\mu_{\text{eff}} = 5.91 \mu_B/\text{Mn}$) ce qui semble étrange. Cependant, la nature polyphasique de notre échantillon ($\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$, $\text{In}(\text{Ga},\text{Mn})\text{O}_3$) ainsi que le traitement subi (Figure A. III. 33), ne permettent pas d'apporter de conclusion précises sur le moment magnétique attendu.

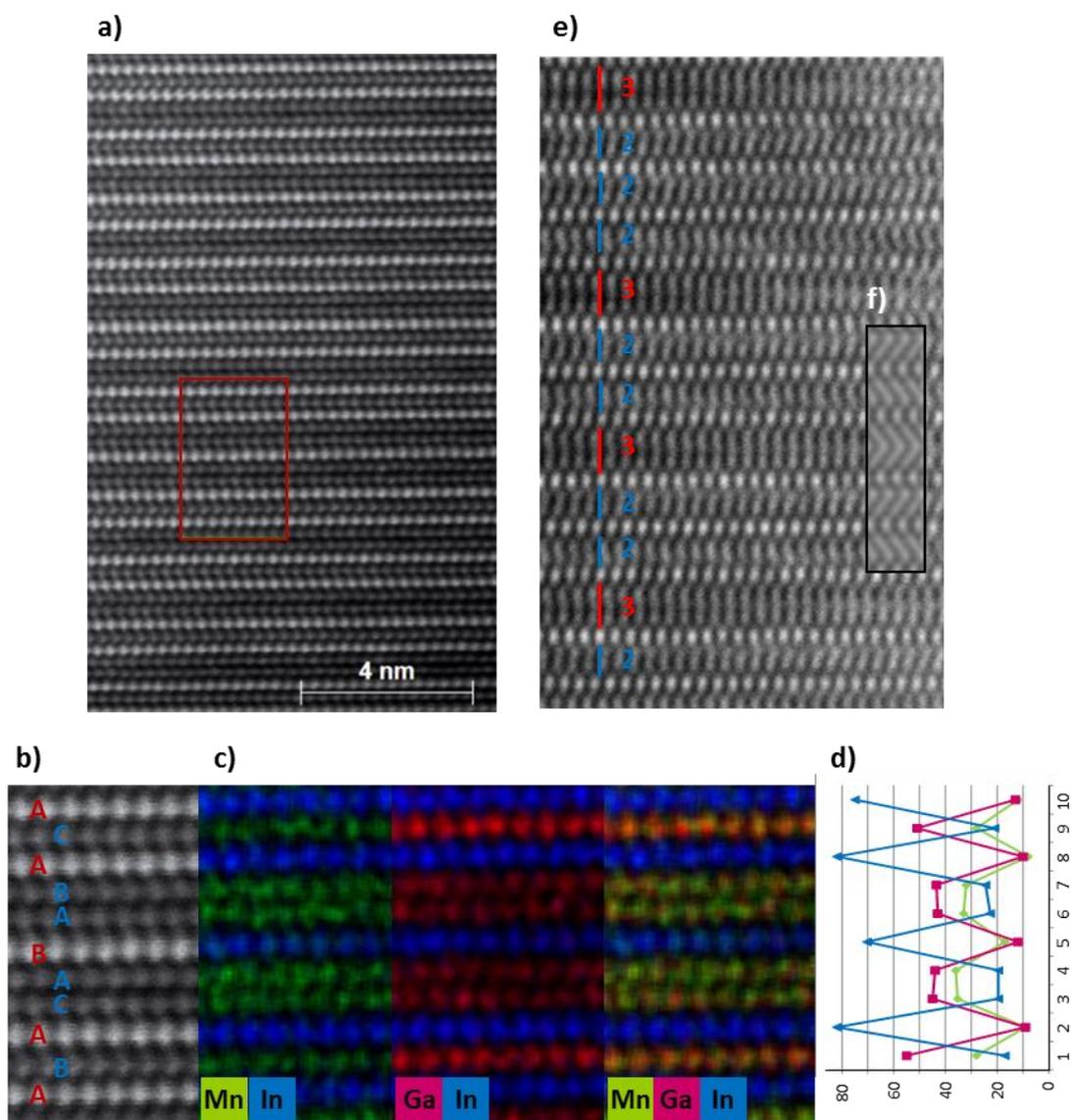


Figure A. III. 37 : a) Image HAADF [010] montrant un défaut d'empilement, b) agrandissement de la zone défectueuse, c) cartographie EDS correspondante et d) Résultat de la quantification EDS sur une ligne d'atome. e) [010] TEM HR image d'un autre cristal montrant l'intercroissance irrégulière de zones avec trois couches MnGa (11.9 Å) et deux couches MnGa (9.4 Å). f) Image simulée pour une défocalisation de 80 Å et une épaisseur de 21 Å sur la base du modèle structural construit sur l'alternance de couches : $\text{In-2xMnGa-In-2xMnGa-In-3xMnGa-In}$ (les taches les plus intenses correspondent à l'indium).

Après le passage sous ATG, nous avons observé une multiplication du nombre de défauts comme en témoignent les images de microscopie (voir Figure A. III. 37). Les zones de défauts se traduisent par exemple par la présence de deux doubles couches W côte à côte. L'analyse EDS sur cette zone de défaut (Figure A. III. 37b, c et d) fait état de la même mixité des sites que sur les zones sans défauts. Un autre type de défaut a aussi été répertorié dans d'autres cristallites à savoir des zones d'intercroissance entre double et triple couches de gallium/manganèse. La présence de tricouche dans le composé n'est pas un phénomène exceptionnel puisqu'on relève l'existence de composés tricouches dans le systèmes types IGZO (ex : $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ ^{15,18,19} et $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_2$ ^{32,33}). Il existe même un cas de composé possédant quatre couches Zn/Ga, le $(\text{Sn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{GaO}_3(\text{ZnO})_3$.³⁴

2.5 Conclusion

En conclusion, bien que des publications^{3,12,13} faisant état d'un composé $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$, isotype d' $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, ont été publiées, notre travail de recherche montre que la réalité sur ce composé est bien plus complexe qu'il n'y paraît.

La difficulté de la synthèse de la phase $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{MnO}_7$ reflète la complexité de sa structure qui ne possède aucune ségrégation claire des éléments qui la composent. Ainsi, les doubles et simples couches W et V sont constituées de sites mixtes Ga/Mn comme en témoigne l'analyse EDS. L'affinement des données de diffractions des neutrons, à partir des informations tirées de la microscopie électronique, fait état de la présence de lacunes dans les doubles couches Ga/Mn partiellement occupées (occ. 83%). Cette particularité entraîne la création de polyèdres dont les atomes Ga/Mn₂ sont excentrés (décentrage de 0.45 Å et grande distance Ga/Mn₂–O₃ apical). De plus, une analyse magnétique ainsi qu'une observation EELS démontre la présence de Mn^{3+} . L'étude de la susceptibilité montre un matériau dont le comportement est plutôt paramagnétique ou antiferromagnétique. Au final, après interprétation de toutes ces données, la formulation de la phase finale est $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_7$.

Malgré la présence de Mn^{3+} , la phase semble s'oxyder légèrement jusqu'à $\text{In}_2(\text{Ga},\text{Mn})_{2.67}\text{O}_{7.12}$ d'après l'ATG. Cette insertion d'oxygène se traduit par une fluctuation des paramètres de maille $a = 3.3271(4)$ Å et $c = 29.864(4)$ Å (avant oxydation : $a = 3.3353(3)$ Å et $c = 29.659(3)$ Å). D'après la spectroscopie EELS, l'oxydation correspondrait à une faible transformation du degré d'oxydation du manganèse probablement du Mn^{3+} en $\text{Mn}^{(3+\epsilon)+}$, ou encore, du $\text{Mn}^{(3-\epsilon)+}$ en Mn^{3+} . Malheureusement, la présence d'impuretés ($\text{InGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, Mn_3O_4), ainsi que le traitement thermique subit ne permettent pas d'analyser correctement les données du magnétisme afin de confirmer le degré d'oxydation du manganèse. Cependant, le comportement de la susceptibilité dénote un matériau paramagnétique, voir globalement antiferromagnétique. Enfin, il faut noter l'apparition de nombreuses zones de défauts suite à l'oxydation qui peuvent fausser les interprétations.

Références :

- (1) R. Gérardin, I. Nodari, H. Aqachmar, O. E. Mise En Évidence de Deux Nouvelles Familles de Ferrites de Lanthanoïdes $\text{Ln}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et $\text{Ln}_4\text{Fe}_6\text{O}_{15}$. *Comptes Rendus des séances l'Académie des Sci. Paris* **1982**, 295, 863–865.
- (2) Qin, Y. B.; Yang, H. X.; Wang, L.; Tian, H. F.; Ma, C.; Li, Y.; Shi, H. L.; Li, J. Q. Structure, Charge Ordering and Physical Properties of $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. *Eur. Phys. J. B* **2010**, 75 (2), 231–236.
- (3) Grajczyk, R.; Subramanian, M. A. Structure–property Relationships of YbFe_2O_4 – and $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ –type Layered Oxides: A Bird's Eye View. *Prog. Solid State Chem.* **2015**, 43 (1–2), 37–46.
- (4) Malaman, B.; Evrard, O.; Tannière, N.; Courtois, A.; Protas, J. Structure Cristalline de La Phase $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. *Acta Cryst* **1976**, B 32, 749–752.
- (5) Kato, K.; Kawada, I.; Kimizuka, N.; Katsura, T. Die Kristallstruktur von YbFe_2O_4 . **1975**, 141, 314–320.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

- (6) Downie, L. J.; Goff, R. J.; Kockelmann, W.; Forder, S. D.; Parker, J. E.; Morrison, F. D.; Lightfoot, P. Structural, Magnetic and Electrical Properties of the Hexagonal Ferrites $M\text{FeO}_3$ ($M = \text{Yb}, \text{In}$). *J. Solid State Chem.* **2012**, *190* (3), 52–60.
- (7) Overton, A. J.; Best, J. L.; Saratovsky, I.; Hayward, M. A. Influence of Topotactic Reduction on the Structure and Magnetism of the Multiferroic YMnO_3 . *Chem. Mater.* **2009**, No. 21, 4940–4948.
- (8) Kabbour, H.; Gauthier, G. H.; Tessier, F.; Huvé, M.; Pussacq, T.; Roussel, P.; Hayward, M. A.; Moreno B., Z. L.; Marinova, M.; Colmont, M.; et al. Topochemical Reduction of YMnO_3 into a Composite Structure. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 8547–8553.
- (9) Yoshii, K.; Ikeda, N.; Fukuyama, R.; Nagata, T.; Kambe, T.; Yoneda, Y.; Fukuda, T.; Mori, S. Magnetic Properties of $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ($R = \text{Yb}$ and Lu). *Solid State Commun.* **2013**, *173*, 34–37.
- (10) Kimizuka, N.; Takenaka, A.; Sasada, Y.; Katsura, T. New Compounds $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ and $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. *Solid State Commun.* **1974**, *15* (7), 1199–1201.
- (11) Kimizuka, N.; Katsura, T. The Standard Free Energy of Formation of YbFe_2O_4 , $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, YbFeO_3 and $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ at 1200°C . *J. Solid State Chem.* **1975**, *15*, 151–157.
- (12) Kimizuka, N.; Mohri, T. Spinel, YbFe_2O_4 , and $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ Types of Structures for Compounds in the In_2O_3 and Sc_2O_3 - A_2O_3 - BO Systems [A: Fe, Ga, or Al; B: Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, or Zn] at Temperatures over 1000°C . *J. Solid State Chem.* **1985**, *60* (3), 382–384.
- (13) Grajczyk, R. Structure–Property Relationships of YbFe_2O_4 -Type Layered Transition Metal Oxides, 2014.
- (14) Nakamura, M.; Kimizuka, N.; Mohri, T. The Phase Relations in the In_2O_3 - Ga_2ZnO_4 - ZnO System at 1350°C . *J. Solid State Chem.* **1991**, *93* (2), 298–315.
- (15) Keller, I.; Assenmacher, W.; Schnakenburg, G.; Mader, W. Synthesis and Crystal Structures of $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 2$ and 3). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2009**, *635* (12), 2065–2071.
- (16) Keller, I.; Mader, W. The Crystal Structure of $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$: A Single Crystal X-Ray and Electron Diffraction Study. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2010**, *636* (6), 1045–1049.
- (17) Suresh, A.; Wellenius, P.; Muth, J. F. High Mobility Indium Gallium Zinc Oxide for Transparent Conductive Contacts and Thin Film Transistors. In *LEOS 2007 - IEEE Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting Conference Proceedings*; IEEE, 2007; pp 135–136.
- (18) Guo, Y.; Song, Y.; Locquet, J. P.; Seo, J. W. Tuneable Structural and Optical Properties of Crystalline $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_n$ Nanoparticles Synthesized via the Solid-Phase Diffusion Process Using a Solution-Based Precursor. *Mater. Today Proc.* **2016**, *3* (2), 313–318.
- (19) Kim, K. H.; Kim, G. H.; Kim, H. J. Fabrication of Transparent Nanocrystalline $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ Thin Films Using a Solution Process. *Phys. status solidi* **2010**, *207* (7), 1660–1663.
- (20) Blasse, G.; Dirksen, G. J.; Kimizuka, N.; Mohri, T. The Nature of the Luminescence of Compounds with YbFe_2O_4 Structure. *Mat. Res. Bull* **1986**, *21*, 1057–1062.
- (21) Nespolo, M.; Sato, A.; Osawa, T.; Ohashi, H. Synthesis, Crystal Structure and Charge Distribution of InGaZnO_4 . X-Ray Diffraction Study of 20kb Single Crystal and 50kb Twin by Reticular Merohedry. *Cryst. Res. Technol.* **2000**, *35* (2), 151–165.
- (22) Orita, M.; Tanji, H.; Mizuno, M.; Adachi, H.; Tanaka, I. Mechanism of Electrical Conductivity of Transparent InGaZnO_4 . *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (3), 1811–1816.

CHAPITRE III : Etude de l'oxydation des oxydes multicouches $R_7M_3O_{7+x}$ ($R = \text{In}, \text{Yb}$; $M = \text{métaux de transition}$; $0 \leq x \leq 0.5$)

- (23) Martínez-Lope, M. J.; Retuerto, M.; de la Calle, C.; Porcher, F.; Alonso, J. A. Why MnIn_2O_4 Spinel Is Not a Transparent Conducting Oxide? *J. Solid State Chem.* **2012**, *187*, 172–176.
- (24) Yoshii, K.; Ikeda, N.; Michiuchi, T.; Yokota, Y.; Okajima, Y.; Yoneda, Y.; Matsuo, Y.; Horibe, Y.; Mori, S. Magnetic and Dielectric Properties of $\text{YbFe}_2\text{-XMnxO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (7), 1611–1618.
- (25) Song, Y. P.; Wang, P. W.; Xu, X. Y.; Wang, Z.; Li, G. H.; Yu, D. P. Magnetism and Photoluminescence in Manganese–gallium Oxide Nanowires with Monoclinic and Spinel Structures. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **2006**, *31* (1), 67–71.
- (26) Guo, D.; Wu, Z.; An, Y.; Li, X.; Guo, X.; Chu, X.; Sun, C.; Lei, M.; Li, L.; Cao, L.; et al. Room Temperature Ferromagnetism in $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mnx})_2\text{O}_3$ Epitaxial Thin Films. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (8), 1830–1834.
- (27) Lahr, D.; Assenmacher, W.; Schmid, H.; Kimizuka, N.; Kamai, A.; Miyakawa, N.; Mader, W. $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_{0.5}$: Synthesis, Structure and Cation Distribution, Private Communication, ECSSC 16th, 2017.
- (28) Gibbs, A. S.; Knight, K. S.; Lightfoot, P. High-Temperature Phase Transitions of Hexagonal YMnO_3 . *Phys. Rev. B* **2011**, *83* (9), 094111.
- (29) Jensen, G. B.; Nielsen, O. V. The Magnetic Structure of Mn_3O_4 Hausmannite between 4.7K and Neel Point, 41K. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1974**, *7* (2), 409–424.
- (30) Guo, L. W.; Peng, D. L.; Makino, H.; Inaba, K.; Ko, H. J.; Sumiyama, K.; Yao, T. Structural and Magnetic Properties of Mn_3O_4 Films Grown on $\text{MgO} (001)$ Substrates by Plasma-Assisted MBE. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *213*, 321–325.
- (31) Ren, L.; Zhou, W.; Wang, Y.; Meng, M.; Wu, S.; Li, S. Magnetic Properties of Mn_3O_4 Film with a Coexistence of Two Preferential Orientations. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116* (2), 023906.
- (32) Kimizuka, N.; Mohri, T.; Matsui, Y.; Siratori, K. Homologous Compounds, $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1-9$). *J. Solid State Chem.* **1988**, *74* (1), 98–109.
- (33) Zhang, C.; Pei, Y.; Zhao, L.-D.; Berardan, D.; Dragoe, N.; Gong, S.; Guo, H. The Phase Stability and Thermophysical Properties of $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($M=2, 3, 4, 5$). *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34* (1), 63–68.
- (34) Eichhorn, S.; Schmid, H.; Assenmacher, W.; Mader, W. Homologous Compounds of Type $\text{ARO}_3(\text{ZnO})_m$ in the System Ga-Sn-Zn-O. *J. Solid State Chem.* **2017**, *246*, 214–220.

Partie B :

**Vers de nouveaux composés
(oxy)chalcogénures de basse
dimension**

Chapitre I : Une nouvelle approche pour la synthèse de nouveaux composés à anions mixtes

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons exploré les possibilités offertes par la manipulation du sous-réseau anionique (O^{2-} dans notre cas) pour moduler les propriétés de familles de composés multiferroïques. Nous avons notamment montré que l'insertion d'anions O^{2-} dans des sites interstitiels, que nous avons pu caractérisés finement, est possible grâce à l'extrême versatilité de la coordination des atomes de métal au sein d'une même structure impliquant une mobilité des espèces anioniques par un mécanisme original. Au-delà de la manipulation *mono*-anionique pour modifier la structure d'une phase et générer des propriétés remarquables, les réseaux anioniques mixtes représentent une alternative particulièrement intéressante et prometteuse dans la recherche de nouveaux matériaux (multi)fonctionnels dans des domaines d'application variés comme les semi-conducteurs, les supraconducteurs ou encore la fluorescence, par exemple. Dans ce dernier cas, on peut notamment citer le cas du composé La_2O_2S dopé à l'euporium.¹

Les exemples de phases complexes présentant une diversité anionique sont plus limités que les phases oxydes et largement sous exploités et ce malgré leur immense potentiel dans la découverte de nouvelles phases aux propriétés modulées. En effet, la diversification des anions favorise la formation d'édifices structuraux originaux. A l'inverse d'une substitution cationique qui entraîne des altérations chimiques modérées (modulation de la valence, effets de pression chimique, contrôle de la déficience en oxygène), la substitution anionique affecte fortement la liaison chimique. L'exemple du Fer illustre bien ce cas de figure avec une riche diversité de composés binaires et de propriétés (FeO , FeF_3 , $FeCl_3$, FeS , FeP , $FeN...$).

L'incorporation d'un second anion avec un rayon voisin à O^{2-} (ex : F^- , $N^{3-}...$) dans des oxydes complexes modifie la structure localement, tandis qu'un anion de rayon différent aura pour effet de changer complètement le type structural attendu. Dans les deux cas, des composés et des propriétés originaux peuvent être obtenus. C'est ainsi que la phase oxypnicture $LaOFeAs$ a été découverte il y a quelques années et a relancé l'intérêt pour les composés à anions mixtes.² Il s'agit là d'un supraconducteur à haute température qui, par sa découverte, a bousculé les connaissances actuelles sur les mécanismes de la supraconductivité basée sur plus de 20 ans de recherche (principalement sur les cuprates). Dans le composé $LaOFeAs$, une ségrégation des anions apparaît avec l'anion pnicture de la couche anti-fluorine [$FeAs$] et l'anion de la couche fluorine [LaO]. Cet exemple illustre bien les propos de Cava : « *Just when it looks like all the possibilities have been tried, someone will find a new superconductor that will change the direction of the field* »³ et montre le potentiel d'une recherche en dehors des sentiers battus.

1 Les oxychalcogénures : une famille spécifique de composés à anions mixtes

Les oxychalcogénures sont une classe particulière de composés à anions mixte alliant deux types d'anions : oxygènes et chalcogènes (Se, S, Te). Dans de nombreuses phases, la structure peut se décrire comme une alternance de blocs (couches) oxydes et de blocs chalcogènes. Ces composés sont des candidats prometteurs dans des domaines variés tel que les semi-conducteurs transparents ou même les batteries en raison de leurs propriétés structurales, magnétiques et chimiques particulières.⁴ A ce titre, on peut citer l'exemple des phases LaCuOCh (Ch = chalcogène), une famille de semi-conducteurs à band gap large de type p constitués d'un empilement de couches oxydes de type fluorine et de couches chalcogènes de type antifuorine. La conduction de type p étant plus difficile à obtenir dans des matériaux inorganiques à band gap large, ce type d'oxychalcogénures présente donc un grand intérêt de par les applications potentielles, telles que dans des dispositifs optoélectroniques à jonction pn ou encore comme conducteur transparent de type p.^{5,6} De plus, la forte mobilité de ces trous donne à cette famille de composés le potentiel de devenir de meilleurs conducteurs de type p que les oxydes habituels.⁶ On peut également citer le composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ qui, de par sa forte absorption de la lumière et son bon transfert d'énergie, fit office d'hôte très efficace pour les applications fluorescentes (capteurs fluorescents de température physiologiques par exemple).¹

La structure particulière des oxychalcogénures composées de blocs distincts d'oxydes et de chalcogènes présente un réel intérêt pour la recherche sur la modulation des propriétés par approche prédictive (voir Figure B. I. 1). En effet, dans ces composés, il devient possible de ne modifier chimiquement qu'un unique bloc spécifique et donc de moduler aisément son comportement, ce qui est bien plus difficile à envisager dans le cas de structure 3D complexes. On peut ainsi citer le cas de la série $\text{Sr}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n-1}\text{Cu}_{2m}\text{Q}_{m+1}$ formée de couches chalcogènes $\text{Cu}_{2m}\text{Q}_{m+1}$ (type antifuorites) et oxydes $\text{Sr}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ (type pérovskites) et dans lequel les blocs oxydes peuvent être modifiés de manière topotactique.^{4,7,8} En effet, durant la réduction et la fluoration de $\text{Sr}_4\text{Mn}_8\text{Cu}_2\text{Q}_2$ ($n = 3, m = 1$), seule la couche oxyde $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_8$ a été affectée tandis que le bloc chalcogène est resté inchangé. Ainsi, la réduction par désintercalation d'oxygène via des hydrures entraîne une destruction de l'ordre magnétique à longue distance en introduisant un désordre chimique des couches magnétiques $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_8$. L'oxydation par fluoration, quant-à-elle, augmente la température de l'ordre antiferromagnétique et la taille des moments ordonnés et renforce les interactions antiferromagnétiques.^{7,8}

La modification aisée de couches distinctes peut même permettre d'exercer un contrôle précis sur les propriétés de ces matériaux comme c'est le cas de CaZnOS dopé au Manganèse.⁹ Sur ce dernier, le dopage Mn sur les sites zinc permet de modifier finement les propriétés photoluminescentes du composé et de varier ses propriétés magnétiques également. Ce n'est d'ailleurs pas le premier dopage réalisé en ce sens sur CaZnOS . On peut également citer les dopages à Eu^{2+} (émission rouge)¹⁰ et Ce^{3+} (émission verte)¹¹ confirmant l'intérêt de ce composé comme hôte pour des applications optiques (domaine des LED).

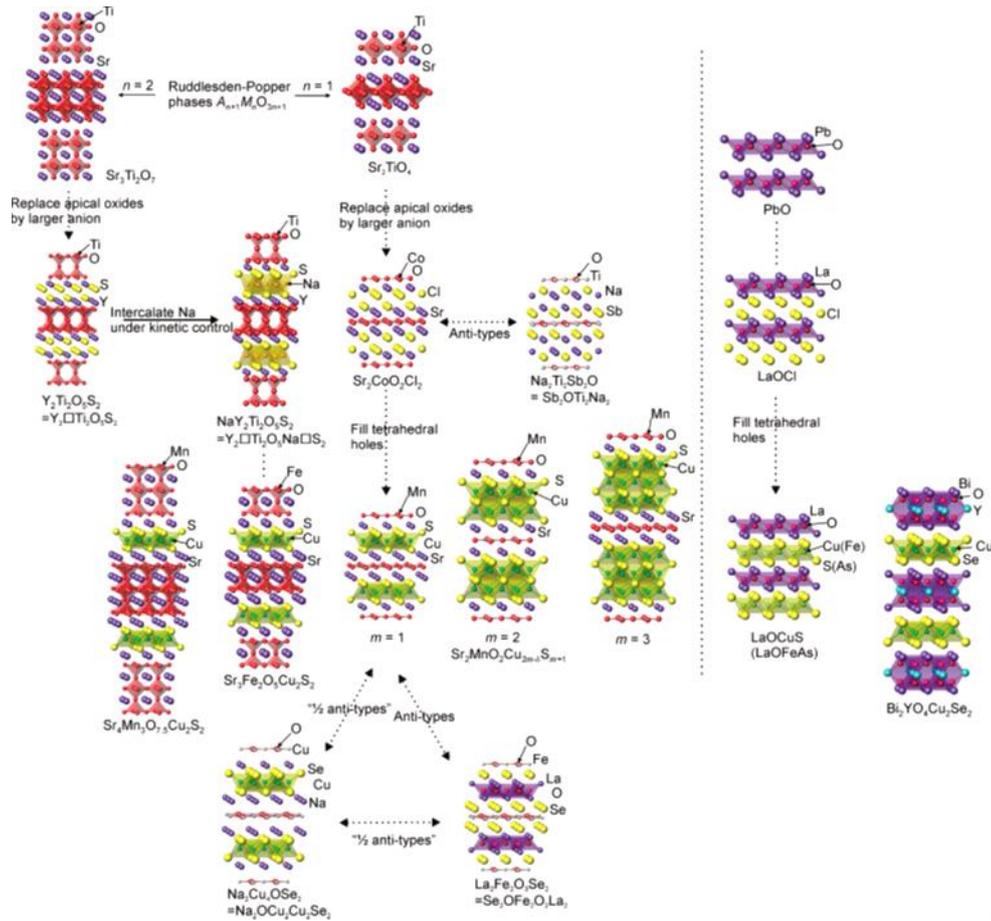


Figure B. I. 1 : Relation entre les structures Ruddlesden-Popper et les structures oxychalcogénures et oxypnictures⁴

2 Oxychalcogénures quasi 1D

La recherche sur de nouveaux oxychalcogénures n'est pas une tâche aisée de par la haute stabilité des oxydes binaires métalliques et les phases mono-anioniques en compétition avec une phase à anion mixte, qui freinent thermodynamiquement la voie à la formation de nouveaux composés incorporant les deux types d'anions.¹² Cela demande des stratégies de synthèses élaborées et parfois des voies alternatives directes comme la métathèse dans le cas de composés en couches.

Si dans les oxychalcogénures, les phases 2D sont favorisées par la ségrégation des anions par couche, avec tous les avantages que cela peut présenter (découplage et meilleur contrôle des propriétés), des composés 1D, bien moins répandus en revanche, ont été reportés. Nous nous sommes particulièrement intéressés au composé quasi-1D $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_3\text{S}_4$,^{13,14} qui présente la particularité de posséder des entités tétraédriques hétéroleptiques (à anions mixtes) déconnectées VO_3S . Dans ce cas, contrairement aux composés à structuration 2D, on ne peut pas définir une véritable ségrégation anionique. Si cette dernière est intéressante, de telles entités hétéroleptiques le sont aussi notamment en favorisant la polarité. Cette caractéristique peut favoriser de nombreuses propriétés particulièrement recherchées (optique non linéaire, multiferroïques etc...).

La phase $Ba_3V_2O_3S_4$ quasi 1D cristallise dans une structure polaire hexagonale dans le groupe d'espace $P6_3$ avec pour paramètres de maille $a = 10.1661(6) \text{ \AA}$ et $c = 5.9306(4) \text{ \AA}$ (voir Figure B. I. 2).¹⁴ Sa structure consiste en des chaînes infinies de $(VS_3)_\infty$ sous forme d'octaèdres VS_6 partageant leurs faces et séparés par des atomes de baryums Ba^{2+} et des entités tétraédriques VO_3S isolées. $Ba_3V_2O_3S_4$ affiche ainsi une valence mixte des vanadiums, V^{5+} au sein des tétraèdres mixtes VO_3S et V^{3+} au sein des octaèdres formant les chaînes $(VS_6)_\infty$. Le tout donne l'équilibre des charges suivant : $(Ba^{2+})_3V^{3+}V^{5+}(O^{2-})_3(S^{2-})_4$.¹⁴

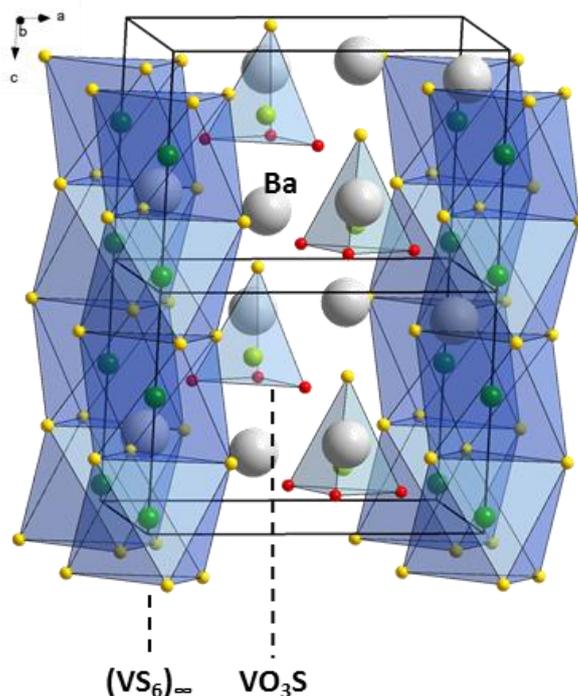


Figure B. I. 2 : Représentation de la structure cristallographique de $Ba_3V_2O_3S_4$ ($P6_3$, $a = 10.1661(6) \text{ \AA}$ et $c = 5.9306(4) \text{ \AA}$).

La structure de $Ba_3V_2O_3S_4$ appartient à un type structural regroupant principalement des composés soufrés ternaires $A_xM_mS_n$ (A = contre cation alcalino-terreux ou lanthanide, M = métal), comme par exemple $BaVS_3$,¹⁵ $Ba_{0.5}V_5S_8$,¹⁶ $Ba_5Nb_4S_{21}$ ¹⁷ ou encore AMo_6S_8 ,¹⁸ et très peu de composés quaternaires. Ce type structurale, dont $Ba_3V_2O_3S_4$ est un cas particulier d'oxysulfure, est donc constitué de chaînes infinies $(MS_6)_\infty$ et d'entités tétraédriques isolées MS_4 .¹⁴

Initialement supposé être métallique en raison de l'occupation partielle des orbitales d du vanadium et d'une étude théorique sommaire qui ne permettait pas de traiter de manière adéquate la corrélation électronique au sein des orbitales $3d$ de celui-ci,¹⁴ des mesures de résistivité sur une poudre (quasi) pure ont révélé un comportement semi-conducteur avec $E_a = 0.16 \text{ eV}$. En ce qui concerne le magnétisme, le composé, pourvu d'un ion V^{3+} magnétique et d'un ion V^{5+} diamagnétique par unité formulaire, affiche un comportement paramagnétique à haute température. La constante de Curie-Weiss $\theta_{CW} = -125K$ indique la présence d'interaction de spin antiferromagnétique dominante dans la gamme paramagnétique, tandis que les frustrations magnétiques au sein de la chaîne par

compétitions d'interactions empêchent un ordre à longue distance de s'établir. Au final, le composé $Ba_3V_2O_3S_4$ est considéré comme un isolant de Mott frustré quasi 1D.¹³

Nous nous sommes intéressés à ce composé avec pour objectif de moduler les propriétés au sein de la chaîne en modifiant les couplages magnétiques par substitution du V^{3+} par un autre métal de transition 3d. Nous avons notamment pu synthétiser $Ba_3VCrO_3S_4$, qui tout comme son isotype est pourvu d'entités VO_3S isolées et de chaînes infinies $(CrS_6)_\infty$ avec du Cr remplaçant le V (les entités tétraédriques restant inchangées de par la stabilité du V^{5+} dans ce site). Le composé cristallise aussi dans le groupe d'espace $P6_3$ polaire non centrosymétrique. Au cours de ces travaux, une étude de Kim *et al*¹⁹ de plusieurs composés incluant celui-ci est parue. Cependant notre étude, centrée sur $Ba_3VCrO_3S_4$ pour lequel nous faisons un travail plus approfondi qui inclut une étude DFT et une étude magnétique plus poussée ainsi que différents ratio V/Cr dans la chaîne, sera tout de même publiée prochainement. Nous présenterons les résultats de nos recherches sur ce composé dans la Partie B - chapitre III.

Les phases $Ba_3V_2O_3S_4$ et $Ba_3VCrO_3S_4$ ne constituent pas les seuls oxysulfures présentant des entités isolées $V(O,S)_4$. En effet ces dernières peuvent se décliner avec différents ratios O/S. On peut notamment citer l'exemple remarquable de la structure ouverte (OD) $Ba_6V_4O_5S_{11}$ (voir Figure B. I. 3) qui possède la spécificité d'avoir trois types d'entités différentes : VS_4^{3-} , VOS_3^{3-} et $VO_2S_2^{3-}$. Déconnectées les unes des autres, ces entités sont séparées par des baryums Ba^{2+} . La structure finale présente une répartition de ces tétraèdres selon la formule $Ba_6(VS_4)(VOS_3)(VO_2S_2)_2$.²⁰

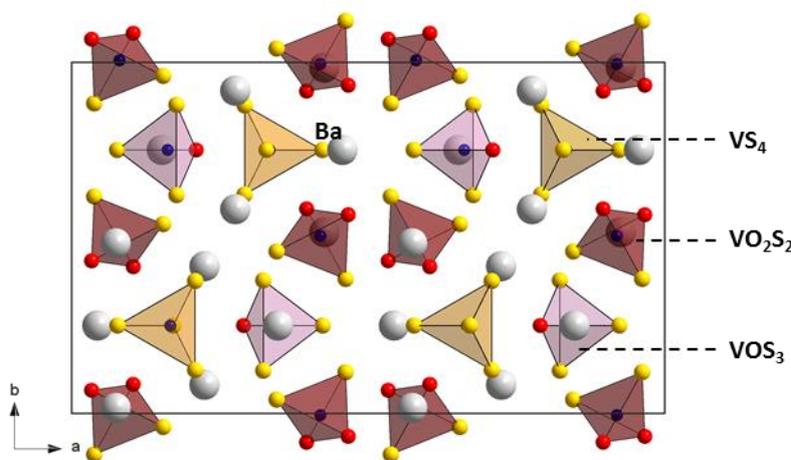


Figure B. I. 3 : Représentation de la structure cristallographique de $Ba_6V_4O_5S_{11}$ ($Pnma$, $a = 23.2581(13)$ Å, $b = 13.8504(6)$ Å et $c = 7.5293(5)$ Å)²⁰

L'effet du ratio soufre/oxygène dans les entités $V(O,S)_4$ s'illustre ici par une évolution de la distance V-S de plus courte pour VS_4 à plus longue pour VO_2S_2 . L'allongement de la distance V-S avec l'incorporation d'oxygène est à relier avec l'habilité des oxygènes à former des liaisons π -liante en comparaison avec les soufres.²⁰ Mais la longueur des liaisons métal-soufre n'est pas la seule à être affectée par l'apport d'oxygène. Un simple calcul de Huckel (Figure B. I. 4) permet de voir que les niveaux d'énergie sont aussi modifiés en fonction de la quantité d'oxygène dans les entités en lien directe avec distorsion géométrique qui en résulte autour du métal.

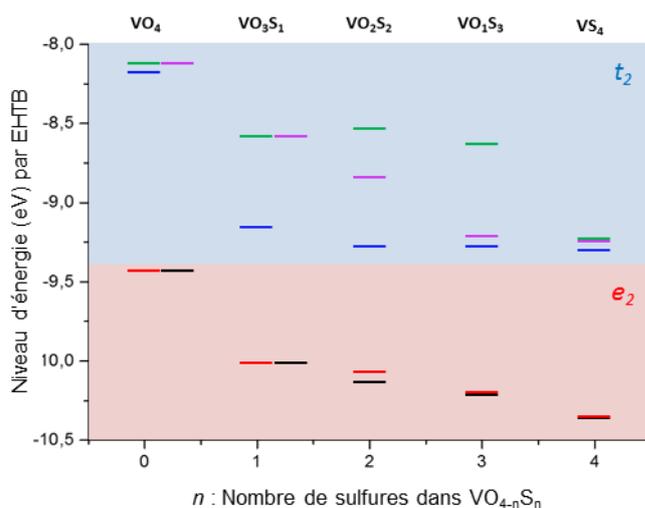


Figure B. I. 4 : Calcul de Huckel des niveaux d'énergies de chaque entité $V(O,S)_4$

D'après ces calculs le mélange d'oxygène et de soufre dans les tétraèdres entraîne un éclatement des niveaux d'énergie qui est le plus fort pour VO_2S_2 et le plus faible pour les entités les plus symétriques VO_4 et VS_4 . En allant plus loin, le ratio O/S affecte aussi le band gap qui diminue avec la contribution croissante des sulfures, comme le montre certaines structures électroniques.²¹ En effet, comme le montre la Figure B. I. 5 pour le composé $K_3(VOS_3)$, les états 3p du soufre se trouve juste au-dessous du niveau de fermi et dicte ainsi la largeur du band gap. Ce comportement s'illustre bien avec le cas du composé $A_3V(O_{4-x}S_x)_3$ ($A = Na^+, K^+$ et $x = 0, 1, 2, 3$ ou 4) où l'évolution du band gap entraîne un changement de couleur de l'échantillon. Plus précisément, l'augmentation de la quantité de soufre dans les tétraèdres se traduit par un passage des cristaux du jaune ($K_3(VO_4)$) au rouge ($K_3(VS_4)$).²¹

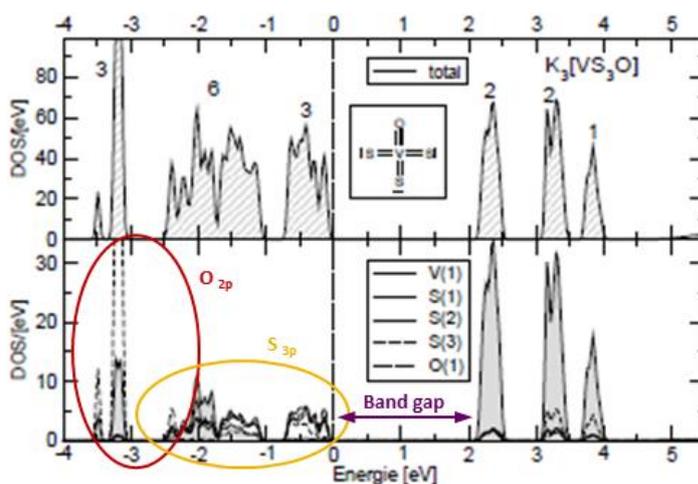


Figure B. I. 5 : Densité d'état des orbitales 2p de l'oxygène et 3p du soufre de la phase $K_3(VOS_3)$ ²¹

Pour toutes ces raisons, des stratégies de synthèse basées sur l'incorporation de telles entités, couplées à celle d'atome volumineux comme le baryum permet d'orienter les synthèses vers des structures de basse dimension. Ainsi, on a déjà parlé rapidement plus haut du résultat de la substitution du vanadium par du chrome entreprise dans le but de modifier les propriétés de couplage magnétiques en jouant sur la composition des chaînes dans la structure $Ba_3V_2O_3S_4$. Bien que déjà

publiée, malheureusement, cet objectif n'en a pas pour autant été oublié. Au contraire, il a même été étendu à des ratios différents de substitution ($\text{Ba}_3\text{V}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3\text{S}_4$) et même à d'autres structures dans le but de faire apparaître des chaînes 1D et d'en moduler le comportement physique ($\text{La}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiS}_7$). Si cette stratégie n'a pas toujours permis d'obtenir des structures en chaînes 1D comme $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_3\text{S}_4$, elle a tout de même donné l'occasion de découvrir des structures 1D intéressantes ($\text{Ba}_{10}\text{V}_6\text{S}_7\text{O}_{18}$ et $\text{Ba}_{10.67}\text{Fe}_6\text{V}_3\text{O}_{8.67}\text{S}_{17.33}$) et même un nouveau composé de la famille des Co_xS_y (Co_7S_8).

Références :

- (1) Jiang, G.; Wei, X.; Chen, Y.; Duan, C.; Yin, M.; Yang, B.; Cao, W. Luminescent $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ Nanoparticles as Non-Contact Optical Temperature Sensor in Physiological Temperature Range. *Mater. Lett.* **2015**, *143*, 98–100.
- (2) Takahashi, H.; Igawa, K.; Arii, K.; Kamihara, Y.; Hirano, M.; Hosono, H. Superconductivity at 43 K in an Iron-Based Layered Compound $\text{LaO}1\text{-XFxFeAs}$. *Nature* **2008**, *453* (7193), 376–378.
- (3) Cava, R. J. Contemporary Superconducting Materials. *Chem. Commun.* **2005**, No. 43, 5373–5377.
- (4) Clarke, S. J.; Adamson, P.; Herkelrath, S. J. C.; Rutt, O. J.; Parker, D. R.; Pitcher, M. J.; Smura, C. F. Structures, Physical Properties, and Chemistry of Layered Oxychalcogenides and Oxypnictides. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (19), 8473–8486.
- (5) Ueda, K.; Hiramatsu, H.; Hirano, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. Wide-Gap Layered Oxychalcogenide Semiconductors: Materials, Electronic Structures and Optoelectronic Properties. *Thin Solid Films* **2006**, *496* (1), 8–15.
- (6) Hiramatsu, H.; Kamioka, H.; Ueda, K.; Ohta, H.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Opto-Electronic Properties and Light-Emitting Device Application of Widegap Layered Oxychalcogenides: LaCuOCh (Ch = Chalcogen) and $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$. *Phys. status solidi* **2006**, *203* (11), 2800–2811.
- (7) Gál, Z. A.; Rutt, O. J.; Smura, C. F.; Overton, T. P.; Barrier, N.; Clarke, S. J.; Hadermann, J. Structural Chemistry and Metamagnetism of an Homologous Series of Layered Manganese Oxysulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (26), 8530–8540.
- (8) Hyett, G.; Barrier, N.; Clarke, S. J.; Hadermann, J. Topotactic Oxidative and Reductive Control of the Structures and Properties of Layered Manganese Oxychalcogenides. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (36), 11192–11201.
- (9) Duan, C. J.; Delsing, A. C. A.; Hintzen, H. T. Photoluminescence Properties of Novel Red-Emitting Mn^{2+} -Activated MZnOS (M = Ca, Ba) Phosphors. **2009**, No. 25, 1010–1016.
- (10) Kuo, T.-W.; Liu, W.-R.; Chen, T.-M. High Color Rendering White Light-Emitting-Diode Illuminator Using the Red-Emitting Eu^{2+} -Activated CaZnOS Phosphors Excited by Blue LED. *Opt. Express* **2010**, *18* (8), 8187.
- (11) Zhang, Z.-J.; Feng, A.; Sun, X.-Y.; Guo, K.; Man, Z.-Y.; Zhao, J.-T. Preparation, Electronic Structure and Luminescence Properties of Ce^{3+} -Activated CaZnOS under UV and X-Ray Excitation. *J. Alloys Compd.* **2014**, *592*, 73–79.
- (12) Sutorik, A. C.; Kanatzidis, M. G. $\text{Ba}_6\text{Ti}_5\text{S}_{15}\text{O}$: A New Metal/Oxysulfide Resulting from the

- Inclusion of BaO into the BaTiS₃ Structure Type. *Chem. Mater.* **1994**, 6 (10), 1700–1704.
- (13) Hopkins, E. J.; Prots, Y.; Burkhardt, U.; Watier, Y.; Hu, Z.; Kuo, C.-Y.; Chiang, J.-C.; Pi, T.-W.; Tanaka, A.; Tjeng, L. H.; et al. Ba₃V₂S₄O₃ : A Mott Insulating Frustrated Quasi-One-Dimensional S = 1 Magnet. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, 21 (21), 7938–7943.
- (14) Calvagna, F.; Zhang, J.; Li, S.; Zheng, C. Synthesis and Structural Analysis of Ba₃V₂O₃S₄. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (2), 304–307.
- (15) Gardner, R. A.; Vlasse, M.; Wold, A. Preparation, Properties and Crystal Structure of Barium Vanadium Sulfide, BaVS₃. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, 25 (4), 781–787.
- (16) Petricek, S.; Boller, H.; Klepp, K. A Study of the Cation Order in Hollandite-like M_xT₅S₈ Phases. *Solid State Ionics* **1995**, 81 (3–4), 183–188.
- (17) Saeki, M.; Onoda, M. Preparation and Crystal Structure of a New Barium Niobium Sulfide, Ba₉Nb₄S₂₁. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64 (10), 2923–2925.
- (18) Kubel, F.; Yvon, K. Structural Phase Transitions in Chevrel Phases Containing Divalent Metal Cations. I. Structure Refinement of Rhombohedral M₆Mo₆S₈ (M = Eu, Sr, Ba) at Room Temperature. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1987**, 43 (9), 1655–1659.
- (19) Kim, J.; Lai, K. T.; Valldor, M. Magnetism on Quasi-1-D Lattices in Novel Non-Centrosymmetric Ba₃CrVS₄O₃ and in Centrosymmetric La₃TMWS₃O₆ (TM = Cr, Fe, Co). *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, 435, 126–135.
- (20) Litteer, J. B.; Fettinger, J. C.; Eichhorn, B. W. Ba₆V₄O₅S₁₁. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1997**, 53 (2), 163–165.
- (21) Schnabel, S.; Röhr, C. Kalium-Thio/Oxo-Vanadate(V) K₃[VS_xO_{4-x}] (x = 1 – 4) Und Na₃[VSO₃]: Synthese, Strukturchemie, Eigenschaften. *Z. Naturforsch* **2008**, 63, 819–833.

Chapitre II : Tétraèdres à anions mixtes comme séparateur dans des structures 1D inédites d'oxychalcogénures

1 Structure et liaisons chimiques de l'oxysulfure $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$: Coordination hétéroleptique et cavités remplies de soufre

La phase $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ est une nouvelle phase dans les systèmes à base d'entités hétéroleptiques $V(O,S)_4$. Elle est formée des entités VO_3S et de cations Ba^{2+} délimitant des tunnels où se placent des sulfures « isolés ». Il s'agit donc d'un composé qui a des caractéristiques structurales similaires aux composés A_3VO_3S ($A = Na^+, K^+$)^{1,2} car présentant lui aussi des entités VO_3S , mais aussi différent car des atomes de soufre supplémentaires viennent compléter les cavités hexagonales produites par les atomes de baryum désordonnés à l'extérieurs des sphères de coordination du vanadium. Cette phase affiche une couleur orange qui sera discutée à l'aide de calculs de la structure électronique et comparée aux structures A_3VO_3S ($A = Na^+, K^+$)^{1,2} et $Ba_6V_4O_5S_{11}$ ³ qui possède différents types de tétraèdres $V(O,S)_4$. Les résultats de cette comparaison permettront d'identifier des caractéristiques intéressantes et des paramètres clés pour le design de nouveaux semi-conducteurs au band gap modulable.

1.1 Synthèse de la phase $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$

A l'origine, la phase $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ a été découverte dans la préparation pour réaliser $Ba_3VNiO_3S_4$. L'objectif de cette préparation était de réaliser un composé semblable à $Ba_3V_2O_3S_4$ ^{4,5} mais où une partie des éléments vanadiums aurait été remplacée par d'autres éléments métalliques, ici du nickel. Si ce dernier n'a pas pu être incorporé dans une nouvelle phase de cette préparation, en revanche, il a donné l'occasion de découvrir une nouvelle phase remarquable : $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$.

De plus, il est intéressant de noter que cette phase a aussi été identifiée dans la préparation initialement prévue pour donner $Ba_3VMnO_3S_4$. Elle est d'ailleurs plutôt simple à identifier car elle est constituée en majorité de petits cristaux orange présents au milieu d'amas de petits cristaux noirs (Figure B. II. 1).

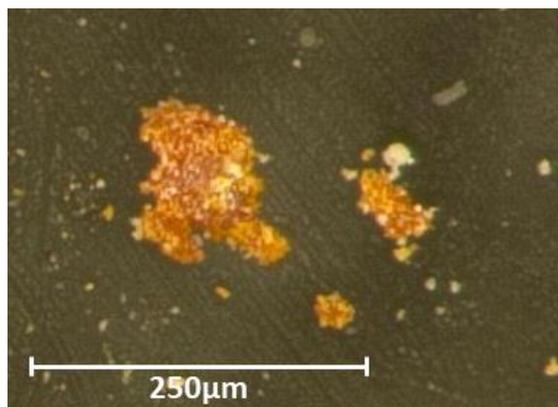


Figure B. II. 1 : Photo des cristaux orange de $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ sous loupe binoculaire ($\times 10^4$).

Une fois la phase identifiée, l'un des objectifs principaux a été de tenter de la produire en grande quantité, pure, pour de futures mesures. Malheureusement, cela s'est avéré plus compliqué dans la pratique. Malgré de nombreuses tentatives (changement des précurseurs ($BaO/V/S/V_2O_5$ et $BaO/BaS/V_2O_5$), différentes températures de synthèse (de 600 à 900°C)), la phase n'a pas pu être produite pure. Cependant, parmi toutes celles qui ont été tentées, une méthode s'est révélée plus intéressante que les autres car elle permet de produire la phase pure en grande quantité tout en limitant les impuretés.

Cette voie de synthèse consiste d'abord à broyer ensemble les précurseurs BaO , BaS et V_2O_5 (ratio respectifs 7 : 3 : 3) jusqu'à obtenir un mélange homogène. Une fois celui-ci obtenu, il est compressé sous forme de pastille de 5mm de diamètre, puis scellé sous vide compris entre 9 et 11×10^{-2} mbars. Les précurseurs utilisés et donc le mélange étant réactifs à l'air, ils sont manipulés en boîte à gant sous atmosphère d'argon. L'ampoule contenant l'échantillon est ensuite positionnée dans un four tubulaire où il va subir un traitement thermique en trois étapes. La première consiste à appliquer une lente montée en température équivalente à 100°C toutes les deux heures jusqu'à atteindre 800°C. Puis, il va être maintenu à cette température durant les 48 prochaines heures avant, enfin, d'être trempé à l'air.

L'échantillon final obtenu contient en majorité la phase $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$, le reste étant des impuretés limitées à $Ba_3(VO_4)_2$ (surtout) et S (élément) (voir, $BaSO_4$ occasionnellement). Le diagramme DRX des phases obtenues grâce à cette méthode est disponible en Figure B. II. 2 (la difficulté à visualiser les premiers pics est due à la mauvaise résolution du diffractomètre en-dessous de 10° et à la faible quantité d'échantillon).

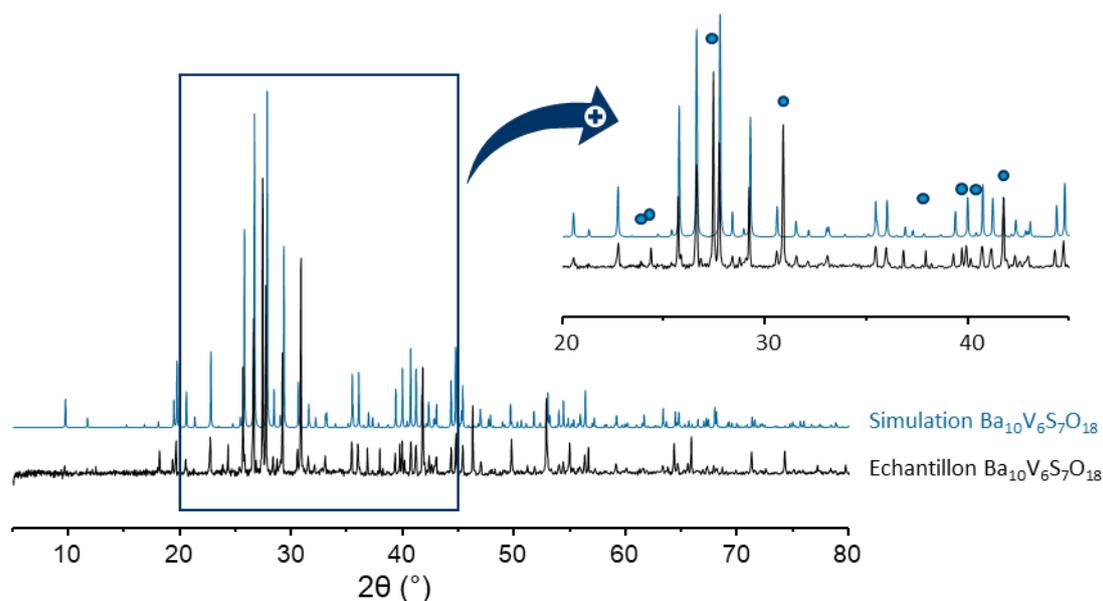


Figure B. II. 2 : Diagramme DRX de la phase $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ obtenue (pas : 0.02° , temps d'acquisition : 1s) avec superposition de la phase $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ simulée. L'impureté $Ba_3(VO_4)_2$ est signalée par des points bleus (voir zoom).

S'agissant de cristaux de couleurs, la poudre a fait l'objet d'une mesure UV-visible, présentée dans la Figure B. II. 3 ci-dessous après transformation de Kubelka-Munk.⁶ Sur celle-ci, deux contributions sont à associer directement à l'impureté $Ba_3(VO_4)_2$ ^{7,8} bien connues de par la littérature. La dernière contribution est celle de notre composé orange et permet de déterminer l'existence d'un band gap de 2.25eV en accord avec la couleur orange observée.

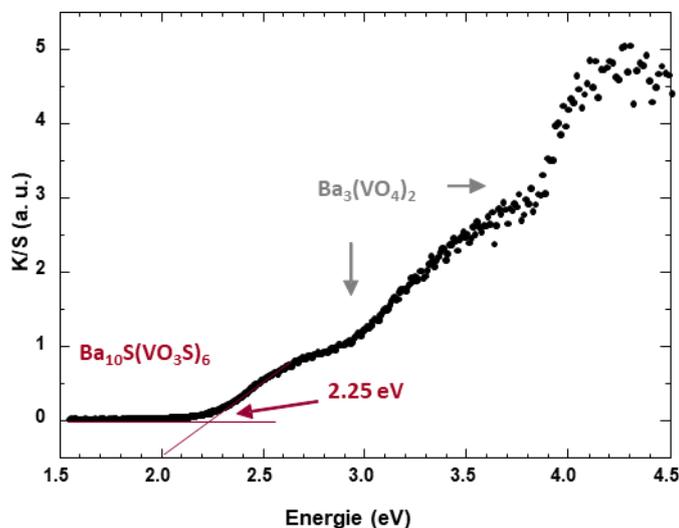


Figure B. II. 3 : Mesure UV-visible après transformation de Kubelka-Munk sur le composé $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$.

1.2 Structure cristalline de Ba₁₀V₆S₇O₁₈

1.2.1 Détermination de la structure cristalline

Plusieurs cristaux orange ont été sélectionnés au milieu de la préparation et testés par diffraction des RX sur monocristal sur un Bruker D8 XRK900. Le cristal au meilleur résultat a été conservé pour une collecte de donnée à température ambiante sur le même appareil en utilisant une source au molybdène de radiation K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les détails de la stratégie de collecte aussi bien que ceux de l'affinement sont spécifiés dans les Tableau B. II. 1 et Tableau B. II. 2.

L'affinement de la maille hexagonale mène aux paramètres de maille $a = 18.3018(6) \text{ \AA}$ et $c = 8.6525(4) \text{ \AA}$. La structure a été résolue dans le groupe d'espace P6₃ par la méthode des retournements de charge et par affinement des moindres carrés en utilisant le logiciel JANA2006.⁹ L'affinement structural final possède un facteur de fiabilité de $R = 3.21 \%$ pour 5942 réflexions indépendantes et 54 paramètres. La structure finale obtenue, Ba₁₀V₆S₇O₁₈, appartient à un nouveau type structural et est en bon accord avec l'analyse EDS qui donne un rapport moyen Ba/V/S = 10/5.8/6.3. Ici, quatre domaines maclés de poids similaires (environ 25%) par rapport à la classe de Laue 6/mmm et aux composants racémiques ont été pris en compte.

Tableau B. II. 1 : Récapitulatif des informations de la collecte sur monocristal du Ba₁₀V₆O₁₈S₇.

Collecte de donnée	
Equipement	Bruker D8 XRK900
λ (Mo K α (monochromateur graphite); \AA)	0.71073
Densité calculée (g.cm^{-3})	4.35772
Dimensions Cristal (μm)	100 x 50 x 40
Couleur	Orange
Mode de balayage	ω, φ
μ (mm^{-1} ; for λ K $\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$)	15.801
θ (min-max) ($^\circ$)	1.29 – 34.97
R(int) (%)	3.73
Enregistrement de l'espace réciproque	$-28 \leq h \leq 29$ $-29 \leq k \leq 29$ $-13 \leq l \leq 29$
Nombre de réflexions mesurées	80555
Nombre de réflexions indépendantes	5942
($I > 3\sigma(I)$), total)	5606

CHAPITRE II : Le rôle des séparateurs dans les structures basses dimensions 0D et 1D

Tableau B. II. 2 : Récapitulatif des informations de l'affinement sur le cristal $Ba_{10}V_6O_{18}S_7$ et sur son affinement.

Cristal (T=298K)	
Formule	$Ba_{10}V_6O_{18}S_7$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	2196.4
Symétrie	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3$
Paramètres de maille (Å)	$a = 18.3018(6)$ Å $c = 8.6525(2)$ Å
Volume	2510.71 Å ³
Z	6
Affinement	
Nombre de paramètres affinés	206
Méthode/programme d'affinement	Moindre carrés
Système de pondération	Unitaire
$R1(F) [I > 3\sigma(I)]/R1(F^2)$ [all data, %]	0.0321/0.0346
$wR2(F^2) [I > 3\sigma(I)]/wR2(F^2)$ [all data, %]	0.0321/0.0338
GOF	0.85
Densité électronique résiduelle max/min ($e^-/\text{Å}^3$)	3.27/-1.73

Les positions atomiques sont reportées dans le Tableau B. II. 3 tandis que les paramètres de déplacements anisotropiques sont reportés dans le Tableau B. II. 4

CHAPITRE II : Le rôle des séparateurs dans les structures basses dimensions 0D et 1D

Tableau B. II. 3 : Coordonnées atomiques des atomes de la phase $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ déterminés à partir de l'étude des données de la collecte sur monocristal.

Atomes	x	y	z
Ba1, 6c	0.24800(5)	0.50252(4)	0.1639(2)
Ba2, 6c	0.01552(5)	0.33630(6)	0.4594(2)
Ba3, 6c	0.32789(5)	0.34557(5)	0.4585(2)
Ba4a, 6c, 0.914	0.58205(6)	0.16668(4)	0.2424(1)
Ba4b, 6c, 0.086	0.5876(6)	0.1788(4)	0.1725(8)
Ba5a, 6c, 0.828	0.07914(8)	0.16066(5)	0.7610(1)
Ba5b, 6c, 0.172	0.0824(3)	0.1656(2)	0.6804(5)
V1, 6c	0.1924(2)	0.3787(1)	0.7440(3)
V2, 6c	0.0465(1)	0.5199(2)	0.1805(3)
V3, 6c	0.1490(2)	0.2893(1)	0.1865(3)
S1, 6c	0.1438(2)	0.5749(3)	0.3605(4)
S2, 6c	0.1093(3)	0.2165(2)	0.3952(4)
S3, 6c	0.2313(3)	0.4646(2)	0.5475(4)
S4, 2b, 0.852	2/3	1/3	0.4501(6)
S5, 2a, 0.648	0	0	0.0130(6)
O1, 6c	0.1251(1)	0.209(1)	0.046(1)
O2, 6c	0.1039(7)	0.3493(8)	0.179(2)
O3, 6c	0.2511(6)	0.3549(7)	0.181(2)
O4, 6c	0.2298(7)	0.3091(6)	0.726(2)
O5, 6c	0.0863(9)	0.318(1)	0.746(3)
O6, 6c	0.2493(8)	0.4407(6)	0.896(1)
O7, 6c	-0.0126(8)	0.5633(7)	0.183(2)
O8, 6c	-0.0211(6)	0.4158(6)	0.208(2)
O9, 6c	0.0963(6)	0.5139(7)	0.0136(1)

Tableau B. II. 4 : Paramètres de déplacements anisotropiques de la phase $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ déterminés à partir de l'étude des données de la collecte sur monocristal.

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba1	0.0242(3)	0.0131(2)	0.0165(2)	0.0086(3)	-0.0028(4)	-0.0003(2)
Ba2	0.0229(3)	0.0479(4)	0.0140(3)	0.0184(3)	0.0010(3)	-0.0022(5)
Ba3	0.0294(3)	0.0375(4)	0.0139(2)	0.0220(4)	-0.0003(4)	-0.0006(5)
Ba4a	0.0244(3)	0.0116(2)	0.0155(3)	0.0064(3)	-0.0011(4)	-0.0027(2)
Ba4b	0.0244(3)	0.0116(2)	0.0155(3)	0.0064(3)	-0.0011(4)	-0.0027(2)
Ba5a	0.0242(4)	0.0138(2)	0.0360(5)	0.0073(3)	0.0043(5)	0.0007(3)
Ba5b	0.0242(4)	0.0138(2)	0.0360(5)	0.0073(3)	0.0043(5)	0.0007(3)
V1	0.035(1)	0.0124(6)	0.0138(6)	0.0082(8)	0.009(1)	0.0003(5)
V2	0.0131(6)	0.027(1)	0.0232(7)	0.0063(8)	-0.0004(6)	0.002(1)
V3	0.024(1)	0.0147(6)	0.0393(9)	0.0084(8)	-0.001(1)	-0.0028(6)
S1	0.029(1)	0.031(2)	0.026(1)	0.019(2)	-0.0090(9)	-0.006(1)
S2	0.037(2)	0.0387(1)	0.045(2)	0.022(2)	0.011(2)	0.021(1)
S3	0.031(2)	0.026(1)	0.024(1)	0.016(1)	-0.005(2)	0.0085(9)
S4	0.0093(8)	0.0093(8)	0.012(1)	0.0046(4)	0.00000	0.00000
S5	0.008(1)	0.008(1)	0.022(2)	0.0039(6)	0.00000	0.00000
O1	0.20(2)	0.13(1)	0.023(4)	0.15(1)	-0.046(7)	-0.046(6)
O2	0.011(4)	0.041(6)	0.068(9)	0.015(4)	0.002(5)	0.026(7)
O3	0.024(4)	0.046(6)	0.052(7)	0.028(5)	0.026(5)	0.044(6)
O4	0.015(4)	0.009(3)	0.09(1)	0.000(3)	-0.005(6)	-0.001(5)
O5	0.033(7)	0.052(8)	0.10(1)	0.027(6)	0.038(8)	0.037(9)
O6	0.076(8)	0.013(3)	0.007(3)	-0.005(4)	-0.002(4)	-0.002(3)
O7	0.034(6)	0.021(5)	0.09(1)	0.015(4)	-0.044(7)	-0.008(6)
O8	0.015(4)	0.012(4)	0.09(1)	0.009(3)	-0.018(5)	-0.026(5)
O9	0.025(4)	0.050(6)	0.029(4)	0.009(3)	0.010(4)	-0.003(4)

La structure de $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ finale est ouverte et peut être décrite par des tétraèdres VO_3S déconnectés séparés par des cations Ba^{2+} . Ces derniers délimitent deux types de tunnels à une dimension avec des cavités octaédriques Ba_6 partageant leurs faces qui vont accueillir ou non des anions de soufre S^{2-} supplémentaires. De plus, la structure présente trois sites de d'atomes de vanadium distincts. Pour le vanadium V_1 , les entités VO_3S formées disposent de trois liaisons V_1-O de 1.6902 Å, 1.7055 Å et 1.7248 Å et d'une liaison V_1-S de 2.1789 Å. Les vanadiums V_2 et V_3 forment des entités similaires avec des distances semblables. L'ensemble des distances interatomique est précisé dans le Tableau B. II. 5.

Tableau B. II. 5 : Récapitulatif des paramètres de maille et des distances interatomiques de $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ déduits de l'étude des données de la collecte sur monocristal.

Ba ₁₀ V ₆ O ₁₈ S ₇ affiné	
a (Å)	18.3018(6)
c (Å)	8.6525(2)
d S4,Ba1 (Å)	3.193(3)
d S4,Ba4 (Å)	3.195(3)
d S5,Ba5 (Å)	2.998(4)
d V1,O6 (Å)	1.708(9)
d V1,O4 (Å)	1.728(2)
d V1,O5 (Å)	1.687(1)
d V1,S3 (Å)	2.180(4)
d V2,O7 (Å)	1.631(2)
d V2,O8 (Å)	1.690(9)
d V2,O9 (Å)	1.741(2)
d V2,S1 (Å)	2.195(4)
d V3,O1 (Å)	1.790(2)
d V3,O2 (Å)	1.672(2)
d V3,O3 (Å)	1.640(9)
d V3,S2 (Å)	2.145(4)

En outre, la dispersion des cations baryums présente un certain désordre. En effet, deux d'entre eux, le Ba₄ et le Ba₅, disposent de deux positions dont les occupations sont complémentaires, à savoir 0.914/0.084 et 0.83/0.17 pour respectivement Ba_{4a}/4b et Ba_{5a}/5b. Ces deux cations sont entourés par des sulfures S4 et S5 qui viennent se loger dans les cavités décrites plus tôt. L'affinement montre que ces sites anioniques sont eux aussi partiellement occupés à raison d'une occupation de 0.852 pour le S4 et de 0.648 pour le S5 (l'occupation totale des sulfures S4 et S5 a été contrainte de telle sorte à respecter l'électronéutralité considérant des V⁵⁺). L'ensemble de ces atomes forment des tunnels désordonnés centrés sur les atomes de soufre. Les tunnels centrés sur les sulfures S5 (tunnels 1) sont complets tandis que ceux autour des sulfures S4 (tunnels 2) possèdent des lacunes (sans doute dû à l'environnement en soufre et oxygène). La structure finale présentant l'agencement des baryums et des sulfures dans les tunnels SBa₆ ainsi que les entités VO₃S est présentée en Figure B. II. 4.

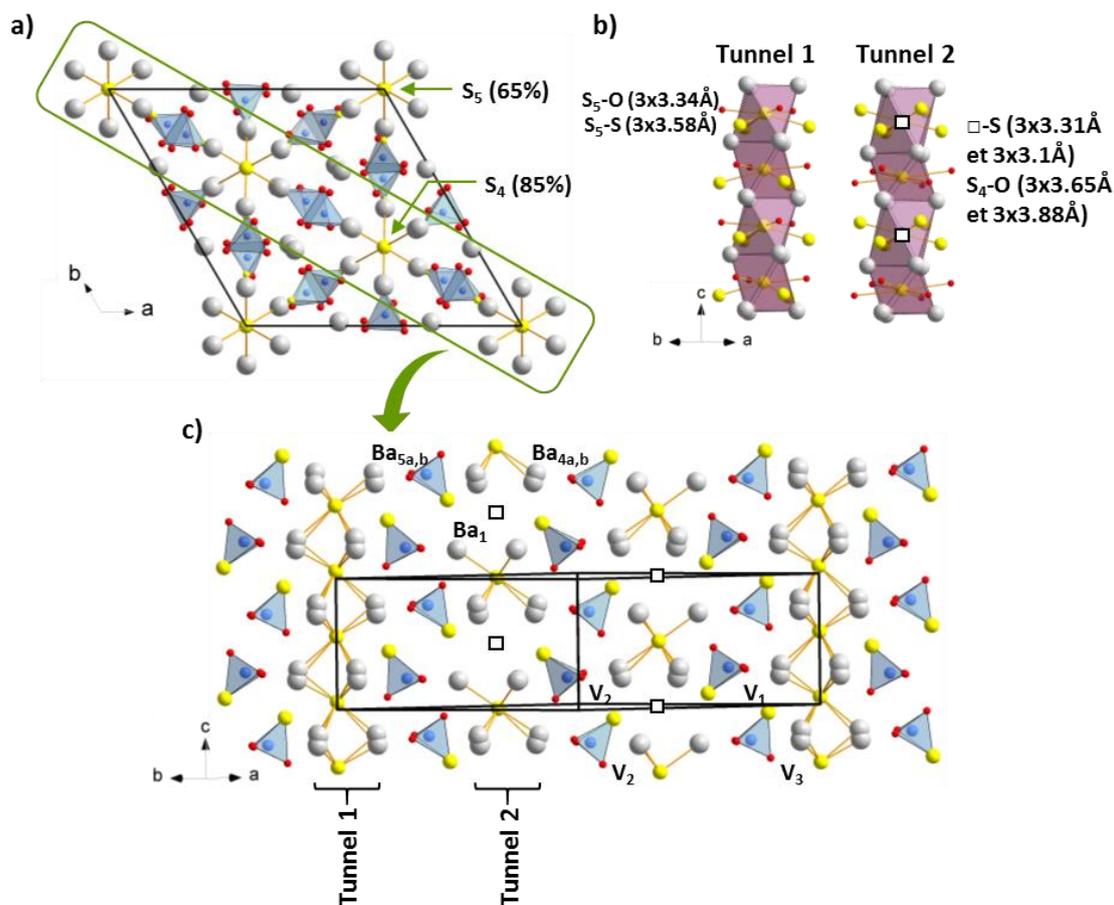


Figure B. II. 4 : a) Structure du composé $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ avec Ba, S, et O représentés en gris, jaune et rouge respectivement tandis que les tétraèdres VO_3S sont représentés en bleu. b) Vue des tunnels 1 et 2 le long de c avec une représentation des polyèdres, les lacunes étant indiquées par des carrés vides. c) Représentation de l'agencement des tunnels séparés par les entités VO_3S .

Dans le « tunnel 1 », les atomes S5 occupent tous les sites de la chaîne infinie d'octaèdres Ba_6 avec des lacunes localement (S5 déficitaire) responsable de la division Ba_{5a}/Ba_{5b} . Ici, la sphère de coordination anionique autour de S consiste en un polyèdre O_3S_3 quasi-plan avec des distances S-S et S-O compatibles (Figure B. II. 4b et c). Dans le « tunnel 2 » des octaèdres centrés sur S4 (Ba_6S) et des octaèdres Ba_6 vides s'alternent, conduisant à une chaîne fortement lacunaire (1/3 occupée). Il est clair, d'après la Figure B. II. 4b, que le semi-ordre des lacunes (\square) résulte de la sphère de coordination anionique $\square--S_6$ avec des distances $\square--S$ idéales entre 3.1 et 3.3 Å, soit trop courtes pour une participation d'un anion S central. A contrario, S4 montre une coordination S-O₆ avec des distances correctes. Finalement, cela révèle que l'orientation des groupements VO_3S dirige l'occupation des cavités Ba_6 et des chaînes. Nous pouvons noter également qu'en terme d'orientation, V_2O_3S est orienté « up » et contribue au moment dipolaire total, tandis que V_1O_3S et V_3O_3S s'annulent l'un l'autre.

1.2.2 Comparaison avec d'autres structures semblables

Le composé $\text{Ba}_{10}\text{V}_6\text{O}_{18}\text{S}_7$ est original de par la présence simultanée d'anions isolés S^{2-} dans les tunnels et des entités tétraédriques à anions mixtes VO_3S . Pour en savoir plus sur le schéma des liaisons intrinsèques des VO_3S , il est intéressant de discuter des exemples d'autres composés ioniques tels qu' $\text{A}_3(\text{VO}_3\text{S})$ ($\text{A} = \text{K}^+, \text{Na}^+$)^{1,2}, présentés en Figure B. II. 5.

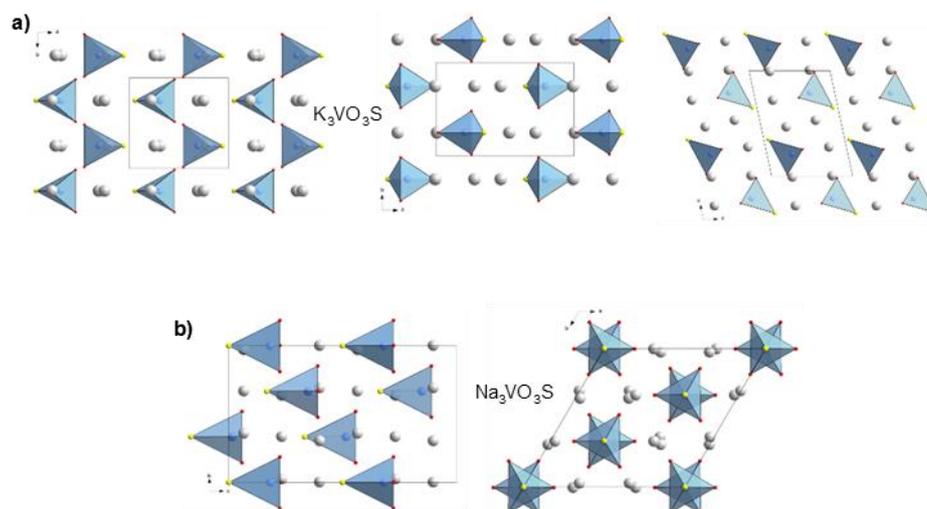


Figure B. II. 5 : Structure cristallographique des composés a) $\text{K}_3\text{VO}_3\text{S}$ et b) $\text{Na}_3\text{VO}_3\text{S}$.

Les composés $\text{A}_3(\text{V}(\text{O},\text{S})_4)$ ($\text{A} = \text{K}^+, \text{Na}^+$), bien que consistant tous en de simples tétraèdres séparés par des cations A^+ (K^+ ou Na^+), cristallisent dans des groupes d'espace différents, en fonction du type du cation A^+ et du ratio soufre/oxygène. Ainsi, par exemple, la phase $\text{Na}_3\text{VO}_3\text{S}$ affiche une maille dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $\text{R}3\text{c}$, et la phase $\text{K}_3\text{VO}_3\text{S}$, quant-à-elle, cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{m}$. Dans la première, $\text{K}_3\text{VO}_3\text{S}$ ¹, le groupe d'espace $\text{R}3\text{c}$ est dû à l'alignement polaire coopératif des unités VO_3S que l'on trouve dans ce composé. Une description de l'agencement des tétraèdres et de leur orientation dans les différentes phases est donnée dans la littérature correspondante.^{1,2}

Dans notre composé, la présence de cavités supplémentaires occupées par des soufres et entourées par des baryums Ba^{2+} participe à la formation de la charpente, comme cela sera développé plus tard dans ce manuscrit. L'existence de ces cavités occupées par des soufre n'est pas exclusif à notre composé mais reste peu répandue, elle a été relevé par exemple sur le composé sulfuré $\text{Ba}_9\text{Fe}_3\text{S}_{11}(\text{S}_2)_2$,⁸ un polymorphe haute pression de Ba_3FeS_5 , voir Figure B. II. 6. Tandis que la phase standard de Ba_3FeS_5 est constituée de tétraèdres FeS_4 déconnectés, son équivalent à haute pression, est constitué d'octaèdres FeS_6 qui partagent leurs faces pour former des chaînes. Les chaînes sont séparées par des atomes de baryums positionnés de manière à délimiter des cavités qui seront complétés par des soufres isolés ou des soufres impliqués dans des paires disulfure (S_2)².

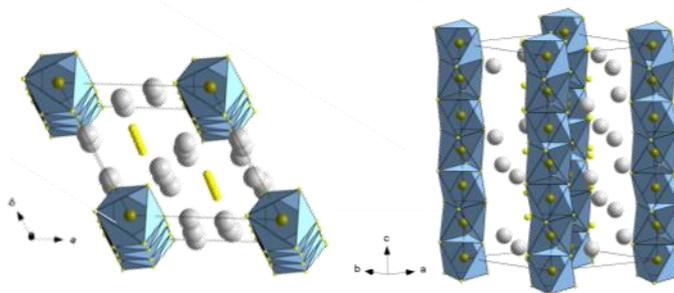


Figure B. II. 6 : Structure cristallographique du composé $Ba_9Fe_3S_{11}(S_2)_2$.

1.3 Liaisons chimiques et calculs théoriques

1.3.1 Modèle utilisé pour la simulation

Pour l'étude de $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$, des calculs ab initio de type DFT (Density Fonctionnal Theory) à l'aide du programme VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)¹³ ont été effectués en utilisant la méthode PAW (Projector Augmented Wave)^{11,12} et l'approximation généralisée des gradients (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)¹⁴ a été employée pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'optimisation complète de la géométrie a été réalisée en utilisant une énergie de coupure pour les ondes planes de 550 eV et 20 points k dans la zone irréductible de Brillouin. L'optimisation de géométrie converge avec des forces de Hellman-Feynman résiduelles sur les atomes inférieurs à 0,03 eV/Å et conduit à une bonne correspondance avec la structure expérimentale, c'est-à-dire dans les limites des erreurs raisonnables attendues pour le procédé GGA. La structure relaxée a été utilisée pour les calculs de la structure électronique précis (avec un nombre de point k augmentés) pour obtenir les densités d'états et les COHP (Crystal Orbital Hamilton Population).

Puisque notre structure est légèrement désordonnée au niveau de certains sites de baryums et soufre avec des occupations partielles, nous avons approximé un modèle ordonné qui préserve la composition $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ mais diminue la symétrie à P3. L'ensemble des données sur les positions atomiques de ce modèle après optimisation de géométrie est disponible dans le Tableau B. II. 6 ci-dessous.

Tableau B. II. 6 : Positions atomiques du modèle ordonné optimisé de $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$.

$Ba_{10}V_6O_{18}S_7$ (P3, $a = 18.655$ Å et $c = 8.6994$ Å)			
atomes	x	y	z
Ba1	0.24098	0.49930	0.16667
Ba2	0.74010	0.24171	0.66127
Ba3	0.01166	0.32491	0.45689
Ba4	0.68346	0.01279	0.96297
Ba5	0.33614	0.35254	0.46326

CHAPITRE II : Le rôle des séparateurs dans les structures basses dimensions 0D et 1D

Ba6	0.97917	0.33151	0.95485
Ba7	0.57609	0.16495	0.24145
Ba8	0.41232	0.57704	0.74515
Ba9	0.08217	0.16629	0.78396
Ba10	0.90948	0.07691	0.23655
V1	0.19864	0.37935	0.75002
V2	0.81450	0.19682	0.23975
V3	0.04852	0.51286	0.17897
V4	0.53173	0.04818	0.67784
V5	0.15308	0.28614	0.19617
V6	0.86193	0.15116	0.67496
S1	0.14505	0.58042	0.35346
S2	0.56259	0.14555	0.85107
S3	0.10198	0.20281	0.39894
S4	0.89707	0.11138	0.88642
S5	0.22664	0.46442	0.55452
S6	0.76096	0.22737	0.04229
S7	2/3	1/3	0.44627
S8	1/3	2/3	0.95169
S9	0	0	0.02084
O1	0.15333	0.22717	0.04548
O2	0.91132	0.13666	0.52366
O3	0.10082	0.33890	0.16807
O4	0.75586	0.10307	0.66297
O5	0.25434	0.36046	0.22097
O6	0.89634	0.25514	0.69025
O7	0.22839	0.30735	0.71484
O8	0.91677	0.22701	0.20851
O9	0.09302	0.32201	0.77932
O10	0.76426	0.09058	0.26106
O11	0.25730	0.43954	0.90053
O12	0.80893	0.25342	0.38951
O13	0.98837	0.55753	0.15716
O14	0.42681	0.98769	0.65848
O15	0.98060	0.41251	0.23486
O16	0.56505	0.98111	0.73507
O17	0.09690	0.50670	0.01412
O18	0.58526	0.09565	0.51170

Les positions très proches des Ba4a (occ. 0.914) et Ba4b (occ. 0.086) d'occupations complémentaires ont été réduites à une seule et unique position complètement occupée, à savoir Ba4a, la position la plus complète initialement. Il en va de même pour les atomes Ba5a (occ. 0.83) et Ba5b (occ. 0.17), qui ont été eux aussi limités à celle de Ba5a. De la même manière les sites des soufres occupant partiellement les cavités S4 (site 2b, occ. 0.852) et S5 (site 2a, occ. 0.648) ont été ordonnés comme suit : le site S4 a été approximé comme étant complètement occupé tandis que le site S5 ne l'était qu'à moitié. Pour ce faire et notamment pour le site S5, il nous a donc fallu utiliser une symétrie plus basse (P3), permettant de dédoubler le site 2a du S5 en deux sites 1a distincts ((0,0,z) et (0,0,z+1/2)). L'un des sites est occupé par des lacunes et l'autre par le soufre en position (0,0,0.0130). Au final, seul le deuxième site complètement occupé est préservé. Ce choix pour les tunnels représente une approximation nécessaire pour gérer nos calculs DFT sur cette phase sans diminuer davantage la symétrie et sans avoir recours à une surstructure selon c. Nous avons, en effet, estimé que le coût de calcul élevé de ces modèles alternatifs n'est pas pertinent dans cette étude. L'optimisation complète mène à une structure raisonnable en accord avec celle expérimentale après comparaison des caractéristiques structurales et des distances interatomiques disponibles en Tableau B. II. 7 et Tableau B. II. 8.

La structure optimisée (ordonnée et relaxée) a été utilisée pour calculer la structure électronique qui sera décrite par la suite. La topologie de la densité d'état (DOS) montre un band gap d'environ 1.91eV. Cette valeur est sous-estimée par nos calculs GGA comme cela est attendu pour cette méthode (approximation du calcul de la corrélation électronique). Sachant cela, la valeur du band gap est compatible avec la couleur orange du cristal de $\text{Ba}_{10}\text{V}_6\text{S}_7\text{O}_{18}$.

CHAPITRE II : Le rôle des séparateurs dans les structures basses dimensions 0D et 1D

Tableau B. II. 7 : Tableau comparatif des caractéristiques structurales entre structure expérimentale et structure optimisée.

	Ba ₁₀ V ₆ S ₇ O ₁₈ refined			Ba ₁₀ V ₆ S ₇ O ₁₈ optimised		
	x	y	z	x	y	z
Ba1	0.24800(5)	0.50252(4)	0.1639(2)	0.24098	0.49930	0.16667
Ba2	0.01552(5)	0.33630(6)	0.4594(2)	0.01166	0.32491	0.45689
Ba3	0.32789(5)	0.34557(5)	0.4585(2)	0.33614	0.35254	0.46326
Ba4a	0.58205(6)	0.16668(4)	0.2424(1)			
Ba4b	0.5876(6)	0.1788(4)	0.1725(8)	0.57609	0.16495	0.24145
Ba5a	0.07914(8)	0.16066(5)	0.7610(1)			
Ba5b	0.0824(3)	0.1656(2)	0.6804(5)	0.08217	0.16629	0.78396
V1	0.1924(2)	0.3787(1)	0.7440(3)	0.19864	0.37935	0.75002
V2	0.0465(1)	0.5199(2)	0.1805(3)	0.04852	0.51286	0.17897
V3	0.1490(2)	0.2893(1)	0.1865(3)	0.15308	0.28614	0.19617
S1	0.1438(2)	0.5749(3)	0.3605(4)	0.14505	0.58042	0.35346
S2	0.1093(3)	0.2165(2)	0.3952(4)	0.10198	0.20281	0.39894
S3	0.2313(3)	0.4646(2)	0.5475(4)	0.22664	0.46442	0.55452
S4	2/3	1/3	0.4501(6)	2/3	1/3	0.44627
S5	0	0	0.0130(6)	0	0	0.02084
O1	0.1251(1)	0.209(1)	0.046(1)	0.15333	0.22717	0.04548
O2	0.1039(7)	0.3493(8)	0.179(2)	0.10082	0.33890	0.16807
O3	0.2511(6)	0.3549(7)	0.181(2)	0.25434	0.36046	0.22097
O4	0.2298(7)	0.3091(6)	0.726(2)	0.22839	0.30735	0.71484
O5	0.0863(9)	0.318(1)	0.746(3)	0.09302	0.32201	0.77932
O6	0.2493(8)	0.4407(6)	0.896(1)	0.25730	0.43954	0.90053
O7	-0.0126(8)	0.5633(7)	0.183(2)	0.98837	0.55753	0.15716
O8	-0.0211(6)	0.4158(6)	0.208(2)	0.98060	0.41251	0.23486
O9	0.0963(6)	0.5139(7)	0.0136(1)	0.09690	0.50670	0.01412

Tableau B. II. 8 : Tableau comparatif des paramètres de maille et des distances interatomiques entre structure expérimentale et structure optimisée.

	Ba ₁₀ V ₆ S ₇ O ₁₈ refined	Ba ₁₀ V ₆ S ₇ O ₁₈ optimized	% discrepancy
a (Å)	18.2977	18.6550	1.95
c (Å)	8.6591	8.6994	0.46
d S4,Ba1 (Å)	3.193(3)	3.2616	2.15
d S4,Ba4 (Å)	3.195(3)	3.2541	1.84
d S5,Ba5 (Å)	2.998(4)	3.2946	9.90
d V1,O6 (Å)	1.708(9)	1.7125	0.25
d V1,O4 (Å)	1.728(2)	1.7195	0.47
d V1,O5 (Å)	1.687(1)	1.7271	2.36
d V1,S3 (Å)	2.180(4)	2.2005	0.95
d V2,O7 (Å)	1.631(2)	1.7100	4.82
d V2,O8 (Å)	1.690(9)	1.7247	2.04
d V2,O9 (Å)	1.741(2)	1.7280	0.74
d V2,S1 (Å)	2.195(4)	2.2036	0.39
d V3,O1 (Å)	1.790(2)	1.7129	4.29
d V3,O2 (Å)	1.672(2)	1.7142	2.54
d V3,O3 (Å)	1.640(9)	1.7082	4.13
d V3,S2 (Å)	2.145(4)	2.2025	2.68

Une comparaison peut être faite avec les bandes gap des vanadates et thiovanadates de sodium reportés dans la littérature. En effet, dans ces composés, la valeur du bande gap diminue au fur et à mesure que le ratio O/S penche en faveur du soufre, comme suit Na₃(VO₄) (3.55eV) → Na₃(VO₃S) (3.05eV) → Na₃(VO₂S₂) (2.5eV) → Na₃(VOS₃) (1.93eV) → Na₃(VS₄) (1.67eV).^{1,2} Il en va de même pour le composé au potassium dont les valeurs diminuent comme suit : 3.15eV → 2.55eV → 2.10eV → 1.80eV,¹ depuis, la phase K₃VO₃S jusqu'à K₃VS₄, soit légèrement plus fortement que pour le sodium. Bien que la méthode de calcul utilisée dans ces publications soit différente de la nôtre, à savoir un calcul FP-LAPW avec le code Wien2k, elles utilisent toutes deux l'approximation GGA et mènent à une sous-estimation du même ordre du band gap. Le calcul place notre phase proche du bande gap de Na₃VOS₃ et K₃VS₄ et loin de celui des composés contenant les mêmes entités thio-oxo-vanadate VO₃S. Ceci souligne l'effet de la présence d'espèce S²⁻ en excès dans les cavités sur la diminution du bande gap.

1.3.2 Densité d'état et COHP

Les états 3d du vanadium sont étalés sur la bande de conduction qui commence à partir de 2eV et dont la plus forte contribution est comprise entre 2eV et 4eV approximativement. Dans la bande de valence, les états 3d du vanadium sont hybridés avec les états 2p de l'oxygène et 3p du soufre. Les densités d'états projetées sont reportées dans la Figure B. II. 7. La contribution des états 3d du vanadium dans la bande de valence est principalement centrée autour de -3 et -4eV. Les états 2p de l'oxygène contribuent eux-aussi fortement dans la même région bien qu'ils s'étalent plus haut sur la bande de valence. Les états 3p du soufre, bien que contribuant également dans la même région que les vanadiums dans la bande de valence, sont plus présents en haut de la bande de valence. Ils disposent notamment d'un pic de forte densité d'état autour de -1eV.

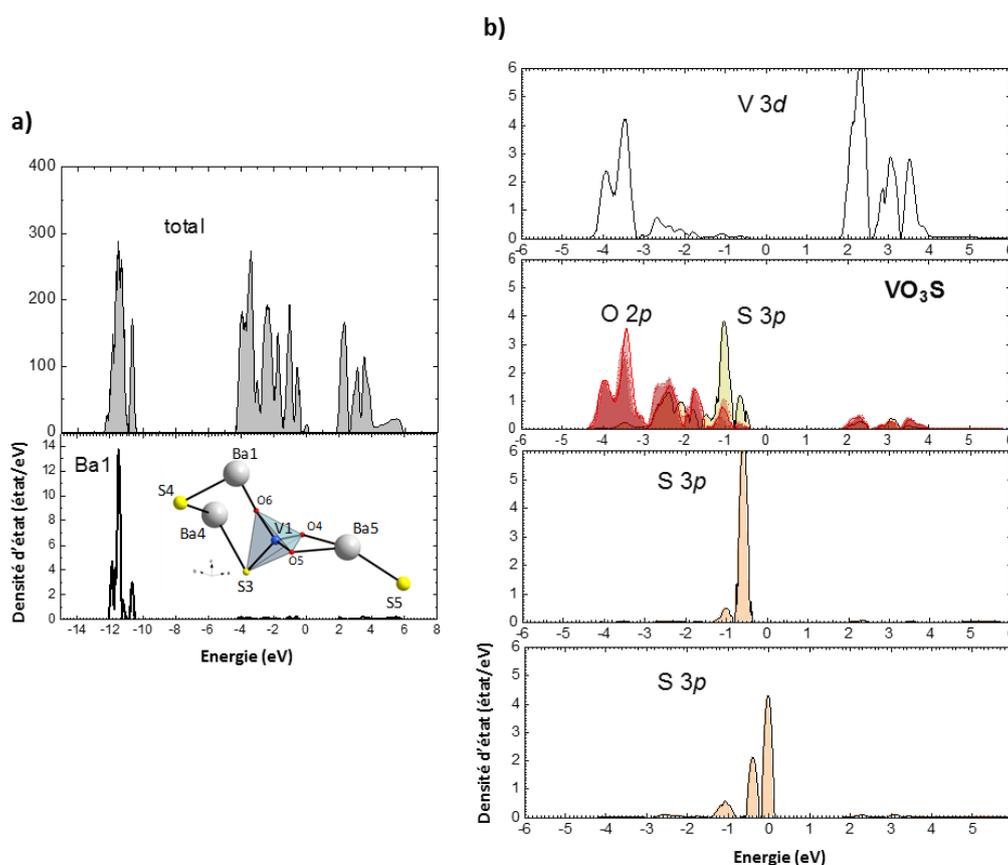


Figure B. II. 7 : a) Densités d'état total et densités d'état projetées sur un atome de baryum (Ba1), les autres atomes de Ba ont des topologies similaires pour leur PDOS (Densité d'états projetée), un schéma de la structure locale inclut des atomes dont des PDOS sont montrées. b) PDOS pour le Vanadium et ses états 3d (V1), puis sur les PDOS des anions environnants sont données (les contributions des états 2p des trois atomes d'oxygènes en rouge sont très similaires tandis que les états 3p du soufre (en noir avec un remplissage jaune) contribue différemment. Les états 3p des atomes de soufre dans le tunnel 2 et le tunnel 1 (deux derniers PDOS) montrent quant à eux des contributions, juste en-dessous du niveau de Fermi, constituant ainsi le haut de la VB. Le niveau de Fermi est placé à 0.

Pour comparaison, il est intéressant de mentionner nos calculs sur la phase reportée $\text{Ba}_6\text{V}_4\text{O}_5\text{S}_{11}$, i.e. $\text{Ba}_6(\text{VO}_2\text{S}_2)_2(\text{VS}_3\text{O})(\text{VS}_4)$. Les DOS projetées sur les différentes entités tétraédriques montrent la tendance d'une contribution plus élevée plus haut dans la bande de valence lorsque le taux de soufre

augmente dans les entités Td (de $\text{VO}_3\text{S} \rightarrow \text{VS}_4$), voir Figure B. II. 8. De plus, pour le composé $\text{Ba}_{10}\text{V}_6\text{S}_7\text{O}_{18}$, une analyse des COHP (Crystal Orbital Hamilton Population) a été effectuée dans le cadre du logiciel LOBSTER.¹⁵⁻¹⁷

La Figure B. II. 9 des COHP ci-dessous révèle la nature et la force des liaisons. Ici, il est intéressant de comparer les liaisons V-O et V-S à l'intérieur des entités VO_3S . Un caractère liant net est observable pour les deux types de liaison. De plus, une liaison liante plus covalente est attendue pour V-S au regard des électronégativités : 3.44, 2.58 et 1.63 pour O, S et V, respectivement. En accord avec cela, les états liants de V-S sont présents juste sous le niveau de Fermi alors que les états liants de V-O sont prédominant plus bas dans la bande de valence. Plus en détail, les états liants de V-O se trouvent plus bas dans la bande valence avec une large contribution centrée autour de ~ 3.5 eV. Au contraire, Les V-S sont liantes dans toute la bande de valence avec une plus forte contribution juste en dessous du niveau de Fermi, alors qu'une faible part d'interaction anti-liante a été observée dans cette zone pour V-O (entre E_F et -1 eV). Au-dessus du niveau de Fermi, les interactions sont toutes anti-liantes, à la fois pour V-S et V-O.

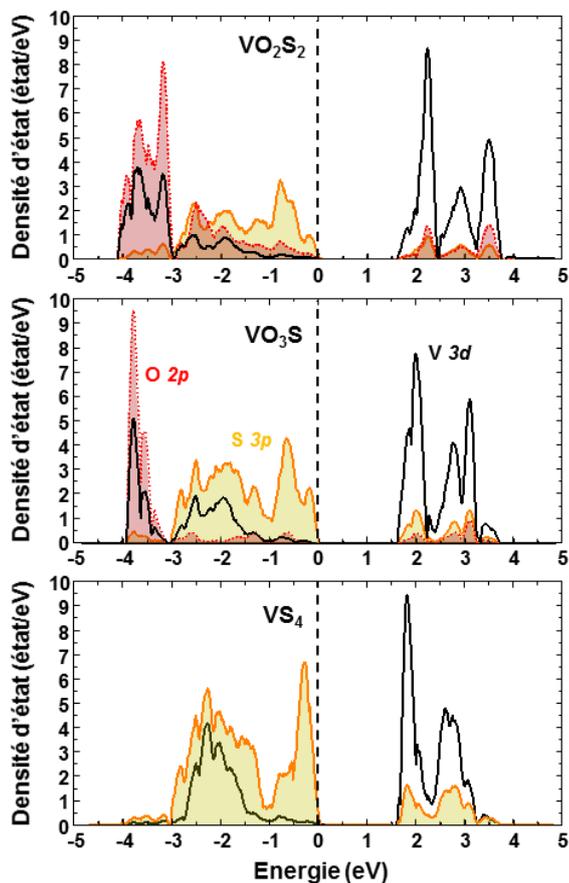


Figure B. II. 8 : PDOS sur les trois entités VO_xS_y présentes dans $\text{Ba}_{10}\text{V}_6\text{S}_7\text{O}_{18}$. Les états V 3d sont représentés en noirs. Les contributions 2p ou 3p sont sommés par type d'anions O et S, respectivement, autour de V^{3+} pour surligner l'effet de la quantité de soufre sur la bande de valence.

En ce qui concerne les chaînes et les espèces qui les composent présentés en Figure B. II. 7, les observations suivantes peuvent être faites. Tout d'abord, les espèces S^{2-} à l'intérieur des chaînes montrent des états plus localisés (exemple de l'état 3p au sommet de de la bande de valence). Ensuite,

Tout en haut de la bande de valence, les états 3p sont les principaux contributeurs juste en dessous du niveau de Fermi, alors que les S²⁻ impliqués dans les tétraèdres sont présents dans une zone plus large et légèrement en dessous. Enfin, un premier pic net particulier est visible dans le voisinage du niveau de Fermi (~0eV) (dernier état occupé, maximum de la bande de valence) et un second à environ -0.4eV pour les atomes de soufre localisés dans les tunnels 1 (S4) et 2 (S5), respectivement.

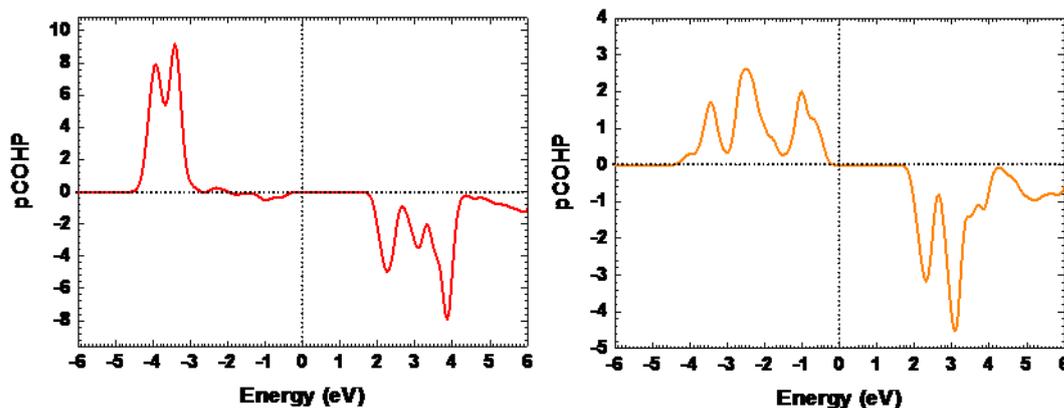


Figure B. II. 9 : COHP de Ba₁₀V₆S₇O₁₈ pour les liaisons V-O (gauche) et V-S (droite) Le niveau de Fermi est tracé à 0 eV.

La force de la liaison entre ces anions S²⁻ et le baryum est dépeinte par les valeurs absolues de l'ICOHP (intégral), à savoir en moyenne ICOHP(Ba-S) ~ -1.26eV, et est liante bien que plutôt faible. Ici, les espèces des tunnels interagissent très faiblement avec la structure ouverte. Les espèces S²⁻ semblent dicter le maximum de la bande de valence et par conséquent la largeur du band gap. Ceci est particulièrement visible par comparaison avec le composé A₃VO₃S dont le bande gap est plus élevé bien que contenant des entités VO₃S mais étant exempt d'atomes de soufre dans les tunnels. Cette caractéristique a été observée dans des exemples récents de systèmes chalcogénures Ba/M/S (M = In, Ga), en particulier dans Ba₁₂In₄S₁₉ (voir Figure B. II. 10) où des espèces S²⁻ isolés disulfures (S₂)²⁻ sont observés dans pseudo chaînes d'octaèdre Ba₆ à faces partagées. Ces dernières correspondent à des oligomères de sept unités octaédriques terminées par des octaèdres partageant un sommet alors que notre composé présente de véritables cavités 1D. Bien que les paires disulfures déterminent le band gap avec des contributions à la structure électronique à la fois dans le haut de la bande de valence et dans le bas de la bande de conduction, les S²⁻ isolés contribue fortement dans le haut de la bande de valence.¹⁸ Il est intéressant de noter que ces phases sont obtenues en usant d'un excès de soufre au cours du procédé de synthèse. La particularité des paires de disulfures à déterminer le bande gap a aussi été décrite dans le cas de la phase BaSF.¹⁹ Bien que ces deux dernières phases soient structurellement différentes du composé Ba₁₀V₆O₁₈S₇, elles présentent des espèces de soufre isolées ayant une contribution déterminante à la structure électronique autour du niveau de Fermi que l'on trouve dans notre composé.

La formule du composé peut être écrite selon trois composantes avec des interactions ioniques comme suit, Ba₁₀V₆S₇O₁₈ → [Ba₁₀]²⁰⁺[(VO₃S)₆]¹⁸⁻[S]²⁻. Il est intéressant de voir le rôle des cations A (A= alcalin, alcalino-terreux) dans la stabilisation d'une structure avec des VO₃S seulement associés ou non avec des éléments structuraux additionnels. Pour des raisons à la fois stériques et d'équilibre

des charges, Ba^{2+} (comparé à Na^+ ou K^+) mène à l'incorporation d'atomes de soufre supplémentaires considérant des Td VO_3S dans notre phase alors que Ba^{2+} est combiné avec des unités VO_4S_{4-x} ($x = \text{entier}$) seulement dans le cas de $Ba_6V_4S_{11}O_5$ ($Td VO_3S$, VS_4 , VO_2S_2) et de $Ba_3(VO_4)_2$ ($Td VO_4$). Plus en détail, les paramètres susceptibles de dicter la structure (unités structurales, anions isolés ou non ...) dans ces systèmes peuvent être discutés.

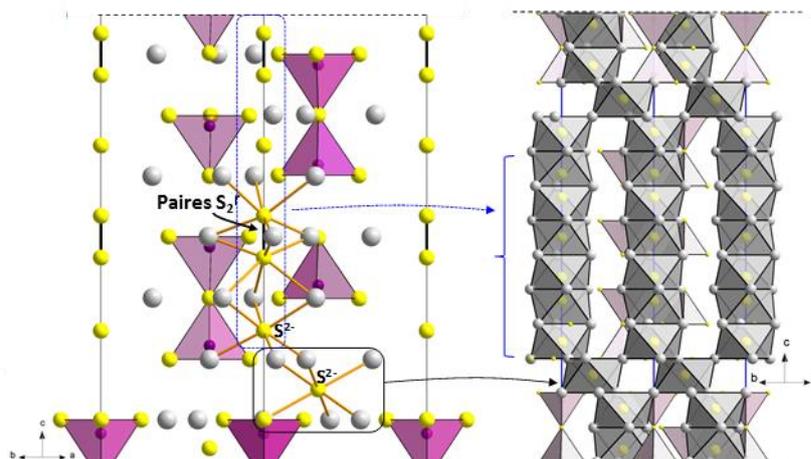


Figure B. II. 10 : Structure de $Ba_{12}In_4S_{19}$ avec les tétraèdres InS_4 en rose. Les cavités de sulfures S^{2-} isolées sont soulignées tout comme les cavités de disoufre complètes.

1.3.3 Paramètres dirigeant la structure

Outre l'équilibre entre anions et cations et le ratio O^{2-}/S^{2-} , le ratio $Ba^{2+}/(VO_xS_y)^{3-}$ est aussi primordial. Pour $V/Ba < 2/3$, le manque de charges négatives mènent à l'incorporation d'un excès d'anions S^{2-} , ce qui est le cas pour notre composé avec $V/Ba = 0.6$. Plusieurs autres compositions seront explorées dans ce diagramme de phase complexe. Au contraire, le système $[(VO_xS_y)^{3-} - 3/2 Ba^{2+}]$, (i.e. $V/Ba = 2/3$), seulement deux phases sont reportées, $Ba_3(VO_4)_2$ et $Ba_6(VO_2S_2)_2(VS_3O)(VS_4)$ avec différents arrangements structuraux. Ensuite, nous avons tenté de synthétiser d'autres compositions O/S telle que $Ba_3(VO_3S)_2$, mais aucune évidence de la formation d'une telle phase n'a pu être observée. Cela met en évidence l'accord stérique nécessaire entre entités $(VO_xS_y)^{3-}$ et les cations volumineux Ba^{2+} pour une structure stable. Cependant, plusieurs phases métastables nécessitant des voies de synthèses spécifiques hors du contexte de ce travail pourraient exister.

Résumé de l'étude du composé $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$:

Le nouvel oxysulfure $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ cristallise dans un groupe d'espace non-centrosymétrique $P6_3$. Sa structure originale est constituée d'entités structurales à anions mixtes, i.e. des tétraèdres VO_3S , qui sont déconnectés les uns des autres et séparés par des cations Ba^{2+} . De plus, les cations Ba^{2+} forment des chaînes d'octaèdres Ba_6 , les octaèdres sont tous occupés par des anions S^{2-} dans le tunnel 1 tandis que des sites vacants sont trouvés dans les tunnels 2. La présence d'octaèdres hétéroleptiques et de S^{2-} isolés dans des tunnels est peu répandue. Une étude DFT, en particulier les densités d'états et les

COHP (Crystal orbital Hamilton population), a permis de rationaliser le band gap en lien avec les différents anions de la structure: S^{2-} issus des unités VO_3S , S^{2-} isolés et O^{2-} . Nous observons que les espèces isolés S^{2-} dictent la nature du haut de la bande de valence contribuant ainsi à réduire plus encore la largeur du band gap comparé au soufre des entités VO_3S . Nous avons montré que notre composé peut être décrit comme $Ba_{10}V_6S_7O_{18} \rightarrow [Ba_{10}]^{20+}[S]^{2-}[(VO_3S)_6]^{18-}$, cette description devrait ouvrir la voie au design de composés à band gap modulé. Finalement, la combinaison entre polarité et caractéristiques originales de la structure électronique autour de band gap dans notre phase devrait être à l'origine de propriétés intéressantes qui seront étudiés dans de prochains travaux.

2 Un composé basse dimension aux chaînes de dimère de Fer : $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$

L'objectif initial qui a conduit à la découverte de ce nouveau composé s'inscrit dans la même thématique que pour le composé hétéroleptique décrit précédemment. Il s'agit d'essayer de substituer les éléments vanadiums au sein des chaînes de VS_6 à faces partagées du composé $Ba_3V_2O_3S_4$ ^{4,5} par un autre métal de transition, à savoir, ici, le fer. L'objectif derrière cette substitution est de moduler les propriétés de la chaîne $(VS_2)_\infty$. Comme dans le cas précédent, avec le nickel et le manganèse, le résultat final n'est pas celui attendu. Néanmoins, il conduit tout de même à la découverte d'une nouvelle structure, plus complexe mais avec des spécificités tout aussi intéressantes.

2.1 Synthèse du composé $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$

De nombreuses recherches ont été menées afin de découvrir un protocole de synthèses permettant d'obtenir le composé $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ pur. Malheureusement, elles se sont révélées nous concluantes. A l'heure actuelle, seule la synthèse initialement prévue pour former $Ba_3VFeO_3S_4$ (composé $Ba_3V_2O_3S_4$ dont les vanadiums auraient été substitués par des fers) permet d'obtenir cette phase.

Cette préparation consiste à mélanger les précurseurs BaS , V_2O_5 , Fe_2O_3 , V et S en proportion 3, 3/10, 1/2, 2/5 et 1 respectivement, tout en les broyant pour obtenir une poudre bien homogène. L'échantillon est ensuite compressé sous forme de pastilles de 5mm de diamètres, scellées ensuite dans un tube de 9 mm de diamètre sous un vide primaire compris entre 9 et 11×10^{-2} mbars. Une fois de plus, comme certains des composés sont réactifs à l'air ambiant, il est préférable d'effectuer ces manipulations en évitant le plus possible le contact avec les éléments de l'atmosphère en travaillant sous argon dans une boîte à gant.

Le tube scellé est ensuite installé dans un four tubulaire où il va subir un traitement thermique en quatre étapes. Tout d'abord, il est chauffé lentement à une vitesse de $50^\circ C/h$ jusqu'à $800^\circ C$. Il est ensuite maintenu à cette température durant 48 heures. Puis, une première descente lente en température à $10^\circ C/h$ est appliquée jusqu'à $700^\circ C$. Et enfin, l'échantillon est ramené plus rapidement à température ambiante.

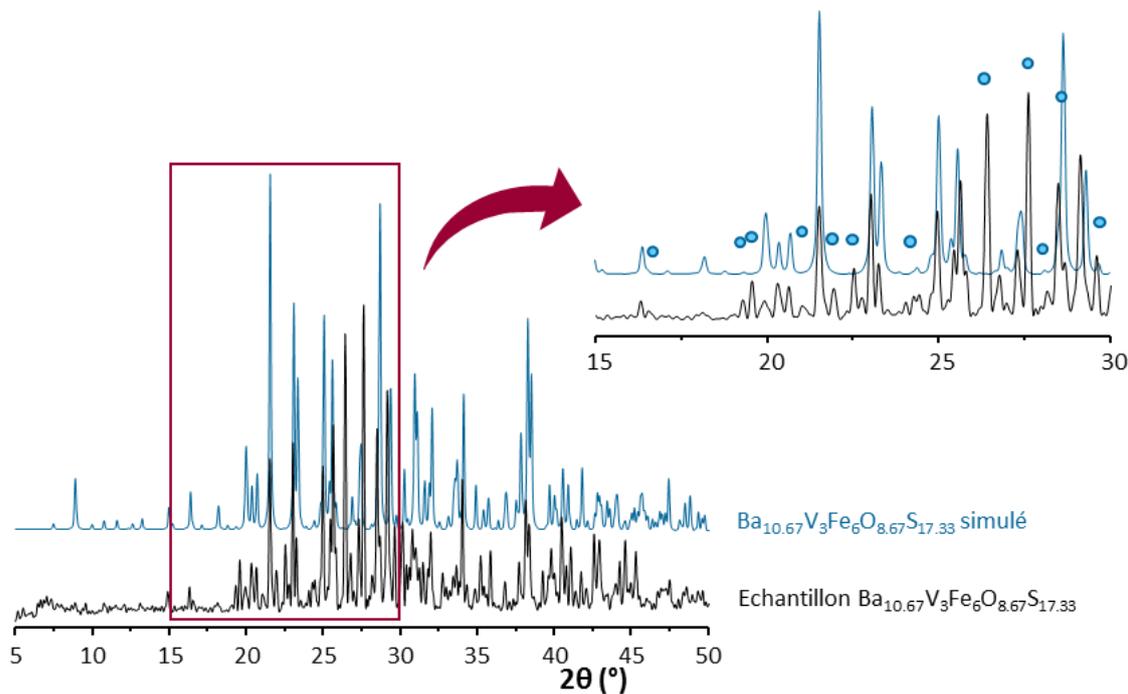


Figure B. II. 11 : Diagramme DRX de la phase $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ obtenue (pas : 0.02° , temps d'acquisition : 1s) avec superposition de la phase $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ simulée. les impuretés ($a_2Fe_2O_5$, $BaSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Ba_{15}Fe_7S_{25}$, ...) sont signalées par des points verts sur le zoom.

L'échantillon ainsi récupéré est un mélange de plusieurs phases dont $Ba_2Fe_2O_5$, $BaSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Ba_{15}Fe_7S_{25}$, ou encore BaS_2 , voir Figure B. II. 11. Le composé au fer $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ qui nous intéresse se trouve lui sous forme de plaquettes carrées noires, généralement collées au tube en quartz.

2.2 Description de la structure cristalline

La structure cristalline du $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ est bien plus complexe que celle de $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ décrit plus haut ou encore $Ba_6(VS_4)(VO_3S)(VO_2S_2)_2$, un des composés contenant diverses entités tétraédriques $V(O,S)_4$ qui nous a servi de référence. Cela peut expliquer les difficultés rencontrées pour la synthèse du composé, mais aussi les approximations et incertitudes qui entourent la résolution finale de la structure. Les détails de la stratégie de collecte aussi bien que ceux de l'affinement sont spécifiés dans le Tableau B. II. 9 et le Tableau B. II. 10.

CHAPITRE II : Le rôle des séparateurs dans les structures basses dimensions 0D et 1D

Tableau B. II. 9 : Récapitulatif des informations de la collecte sur monocristal du $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$.

Collecte de donnée	
Equipement	Bruker D8 XRK900
λ (Mo K α (monochromateur graphite); Å)	0.71073
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1.37781
Dimensions Cristal (μ m)	~ 60
Couleur	Noir
Mode de balayage	ω, φ
θ (min-max) (°)	5 - 90
μ (mm ⁻¹ ; for λ K α = 0.71073 Å)	15.801
R(int) (%)	3.15
Enregistrement de l'espace réciproque	-21 \leq h \leq 23 -15 \leq k \leq 15 -25 \leq l \leq 25
Nombre de réflexions mesurées	88629
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$), total)	27369

Tableau B. II. 10 : Récapitulatif des informations de l'affinement sur le cristal $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ et sur son affinement.

Cristal (T=298K)	
Formule	$Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	883.9
Symétrie	orthorombique
Groupe d'espace	Pca21
Paramètres de maille (Å)	a = 18.031(4) Å b = 11.827(9) Å c = 19.978(4) Å
Volume	4260.9(5) Å ³
Z	4
Affinement	
Nombre de paramètres affinés	261
Méthode/programme d'affinement	Fourier difference
Système de pondération	Unitaire
R1(F) [$I > 3\sigma(I)$]/R1(F ²) [all data, %]	0.0442/0.1007
wR2(F ²) [$I > 3\sigma(I)$]/wR2(F ²) [all data, %]	0.0477/0.0521
GOF	1.79
Densité électronique résiduelle max/min (e-/Å ³)	1.89/-2.01

CHAPITRE II : Le rôle des séparateurs dans les structures basses dimensions 0D et 1D

L'affinement de la maille orthorhombique mène aux paramètres de maille $a = 18.031(4)$ Å, $b = 11.827(9)$ Å et $c = 19.978(4)$ Å. La structure a été résolue dans le groupe d'espace Pca21 par la méthode des retournements de charge et par affinement des moindres carrés en utilisant le logiciel JANA2006.⁷ L'affinement structural final possède un facteur de fiabilité de $R = 3.15$ % pour 27369 réflexions indépendantes et 261 paramètres. La structure finale obtenue, de composition $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$, appartient à un nouveau type structural. Les positions atomiques et les paramètres de déplacement isotropiques sont reportés dans le Tableau B. II. 11 tandis que les paramètres de déplacements anisotropiques sont reportés dans le Tableau B. II. 12 et les distances interatomiques dans le Tableau B. II. 13.

Tableau B. II. 11 : Coordonnées atomiques et déplacements isotropiques des atomes de la phase $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ déterminés à partir de l'étude des données de la collecte sur monocristal.

Atomes, sites, occ.	x	y	z
Ba1, 4a	0.6860(1)	0.4273(2)	0.3865(1)
Ba2, 4a	0.04239(5)	0.1708(1)	0.2817(1)
Ba3, 4a	0.45233(5)	0.3314(1)	0.2818(1)
Ba4, 4a	0.5751(1)	0.0995(2)	0.1047(1)
Ba5, 4a	0.8117(1)	0.0699(2)	0.3866(1)
Ba6, 4a	0.9262(1)	0.4028(2)	0.4617(1)
Ba7, 4a	0.8129(1)	0.0688(2)	0.1764(1)
Ba8, 4a	0.5744(1)	0.0984(2)	0.4587(1)
Ba9, 4a	0.6860(1)	0.4268(2)	0.1762(1)
Ba10, 4a	0.9267(1)	0.4037(2)	0.1029(1)
Ba11, 4a, 0.667	0.2499(2)	0.2423(2)	0.0313(2)
V1, 1a	0.85678	0.31025	0.26252
V2, 1a	0.6356(2)	0.1933(2)	0.2769(4)
V3, 1a	0.75363	0.25697	0.01800
Fe1, 1a	0.2476(2)	0.2495(3)	0.2142(2)
Fe2, 1a	0.4107(3)	0.3044(4)	0.0925(2)
Fe3, 1a	0.0868(3)	0.1960(4)	0.0923(2)
Fe4, 1a	0.2481(3)	0.2511(3)	0.3463(2)
Fe5, 1a	0.0898(3)	0.3007(4)	-0.0287(2)
Fe6, 1a	0.4115(3)	0.1974(4)	-0.0288(2)
S1, 1a	-0.0205(4)	0.3534(7)	-0.0695(4)
S2, 1a	0.5207(4)	0.1464(8)	-0.0670(4)
S3, 1a	0.3899(3)	0.3844(5)	-0.0122(3)
S4, 1a	0.1094(4)	0.1163(7)	-0.0107(4)
S5, 1a	0.3221(4)	0.3801(7)	0.1622(4)
S6, 1a	0.3247(2)	0.1414(3)	0.2822(5)
S7, 1a	0.3176(4)	0.3769(7)	0.4073(4)

CHAPITRE II : Le rôle des séparateurs dans les structures basses dimensions 0D et 1D

S8, 1a	0.1699(2)	0.3606(4)	0.2813(6)
S9, 1a	0.1752(5)	0.1191(8)	0.1626(5)
S10, 1a	0.0998(4)	0.3856(7)	0.0752(4)
S11, 1a	0.1754(4)	0.1205(8)	0.4021(4)
S12, 1a	0.3995(3)	0.1122(6)	0.0752(3)
S13, 1a	0.5211(5)	0.354(1)	0.1275(5)
S14, 1a	-0.0280(4)	0.1502(7)	1246(4)
Sv1c, 1a	0.96163	0.40439	0.28398
Svg1, 1a, 0.333	0.676(1)	0.334(2)	-0.137(1)
Sv2a, 1a	0.53128	0.09454	0.28310
Sv2f, 1a, 0.333	0.67507	0.17890	0.37273
Sv3a, 1a, 0.667	0.735(1)	0.096(2)	0.034(2)
Sv3f, 1a, 0.333	0.756(1)	0.083(1)	0.0279(9)
Sv3g, 1a, 0.333	0.7393(7)	0.4050(9)	0.0315(9)
Ov1a, 1a, 0.667	0.82703	0.30823	0.17403
Ov1b, 1a, 0.667	0.88831	0.17040	0.28794
Ov1d, 1a, 0.667	0.77834	0.37735	0.29430
Ov1e, 1a, 0.333	0.86002	0.17825	0.27671
Ov1f, 1a, 0.333	0.81311	0.34578	0.21229
Ov2a, 1a, 0.667	0.69630	0.15300	0.33717
Ov2b, 1a	0.61459	0.33175	0.28387
Ov2c, 1a	0.67518	0.16947	0.21949
Ov3b, 1a, 0.667	0.80769	0.371(2)	0.032(1)
Ov3c, 1a, 0.667	0.705(1)	0.286(2)	-0.061(1)
Ov3d, 1a, 0.667	0.668(1)	0.317(2)	0.054(1)
Ov3e, 1a, 0.333	0.829(2)	0.191(3)	0.067(2)
Ov3h, 1a, 0.333	0.805(2)	0.210(3)	-0.063(2)

Tableau B. II. 12 : Paramètres de déplacements anisotropiques de la phase $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ déterminés à partir de l'étude des données de la collecte sur monocristal.

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba1	0.036(1)	0.021(1)	0.016(1)	-0.007(1)	-0.0087(9)	0.009(1)
Ba2	0.0319(6)	0.0139(6)	0.0206(7)	-0.0050(5)	0.0073(1)	-0.002(1)
Ba3	0.0256(5)	0.0149(6)	0.0213(7)	-0.0036(5)	0.006(1)	-0.003(1)
Ba4	0.030(1)	0.019(1)	0.037(1)	0.008(1)	0.000(1)	-0.008(1)
Ba5	0.024(1)	0.010(1)	0.021(1)	-0.0011(9)	0.0082(8)	-0.0004(9)
Ba6	0.024(1)	0.010(1)	0.030(1)	0.0039(9)	-0.0013(9)	-0.003(1)
Ba7	0.040(1)	0.027(1)	0.018(1)	-0.012(1)	-0.0046(9)	0.004(1)
Ba8	0.034(1)	0.024(1)	0.046(2)	0.007(1)	0.009(1)	0.003(1)
Ba9	0.025(1)	0.016(1)	0.026(1)	-0.0044(9)	0.0057(9)	0.001(1)
Ba10	0.028(1)	0.021(1)	0.051(2)	-0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)
Ba11	0.0183(6)	0.080(1)	0.0191(6)	-0.011(3)	-0.0007(9)	0.014(2)
Fe1	0.006(2)	0.013(3)	0.021(3)	-0.007(2)	0.010(2)	-0.001(2)
Fe2	0.036(3)	0.015(3)	0.017(3)	0.001(2)	0.004(2)	0.001(2)
Fe3	0.037(3)	0.015(3)	0.024(3)	0.004(2)	-0.002(2)	-0.003(2)
Fe4	0.040(3)	0.009(3)	0.010(2)	0.005(2)	0.010(2)	-0.002(2)
Fe5	0.055(3)	0.008(2)	0.016(3)	0.011(2)	-0.003(2)	0.006(2)
Fe6	0.045(3)	0.009(2)	0.010(2)	0.005(2)	-0.003(2)	-0.005(2)
V1	0.051(2)	0.015(2)	0.050(4)	-0.007(2)	0.020(2)	-0.001(2)
V2	0.041(2)	0.011(2)	0.057(3)	-0.005(1)	-0.033(3)	0.018(4)

Le composé $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ peut être décomposé en deux sous-réseaux structuraux. Tout d'abord il est constitué de motifs 1D que l'on peut décrire en considérant des dimères de tétraèdres FeS_4 partageant une arête, ces dimères étant eux-mêmes interconnectés par des sommets pour former le motif 1D. On peut également définir une entité de base formée de 4 unités dimères agencées « en couronne ». Ces couronnes encerclent un atome de baryum dont le taux d'occupation est de 66%.

CHAPITRE II : Le rôle des séparateurs dans les structures basses dimensions 0D et 1D

Tableau B. II. 13 : Récapitulatif des paramètres de maille, du volume de la maille, de la densité et des distances interatomiques de $Ba_{10,67}V_3Fe_6O_{8,67}S_{17,33}$ déduits de l'étude des données de la collecte sur monocristal

Ba _{10,67} V ₃ Fe ₆ O _{8,67} S _{17,33} affinée			
a (Å)	18.0314(8)	b (Å)	11.828(1)
c (Å)	19.979(1)	Densité (g/cm ³)	1.37781
d Ba1, Ov2b(Å)	2,670(2)	d Fe3, S4(Å)	2,334(4)
d Ba2, Ov2b(Å)	2,9270(9)	d Fe3, S9(Å)	2,325(9)
d Ba7, Ov1a(Å)	2,837(2)	d Fe3, S10(Å)	2,27(1)
d Ba9, Ov1a(Å)	2,898(2)	d Fe3, S14(Å)	2,201(9)
d Ba9, Ov2b(Å)	2,750(2)	d Fe4, S6(Å)	2,284(7)
d Ba10, Ov1a(Å)	2,553(2)	d Fe4, S7(Å)	2,298(9)
d Fe1, S5(Å)	2,279(8)	d Fe4, S8(Å)	2,298(7)
d Fe1, S6(Å)	2,343(7)	d Fe4, S11(Å)	2,290(9)
d Fe1, S8(Å)	2,342(7)	d Fe5, S1(Å)	2,249(9)
d Fe1, S9(Å)	2,297(9)	d Fe5, S4(Å)	2,281(9)
d Fe2, S3(Å)	2,340(8)	d Fe5, S7(Å)	2,302(9)
d Fe2, S5(Å)	2,309(8)	d Fe5, S10(Å)	2,270(9)
d Fe2, S12(Å)	2,26(1)	d Fe6, S2(Å)	2,20(1)
d Fe2, S13(Å)	2,198(9)	d Fe6, S3(Å)	2,298(8)
d V1, Ov1a(Å)	1,8480(2)	d Fe6, S11(Å)	2,246(8)
d V2, Ov2b(Å)	1,697(3)	d Fe6, S12(Å)	2,307(9)
d V2, Sv2a(Å)	2,216(3)		

Ensuite, la structure $Ba_{10,67}V_3Fe_6O_{8,67}S_{17,33}$ présente un espace très désordonné séparant efficacement les motifs 1D et qui est constituée d'entités $V(O,S)_4$ et de cations baryum Ba^{2+} . La complexité de cette zone tient à la capacité des vanadiums à former différentes entités avec les anions qui les entourent. Ainsi, après la résolution de la structure avec le logiciel JANA2006, le meilleur résultat consiste à considérer que les deux premiers vanadiums V_1 et V_2 forment les entités VO_3S et VO_2S_2 avec des occupations de 66% pour VO_3S et 33% pour l'autre. Le troisième vanadium, quant à lui, oscille entre VO_4 et VO_2S_2 avec respectivement des occupations de 66 et 33%. La structure finale est présentée en Figure B. II. 12 afin de permettre une meilleure compréhension.

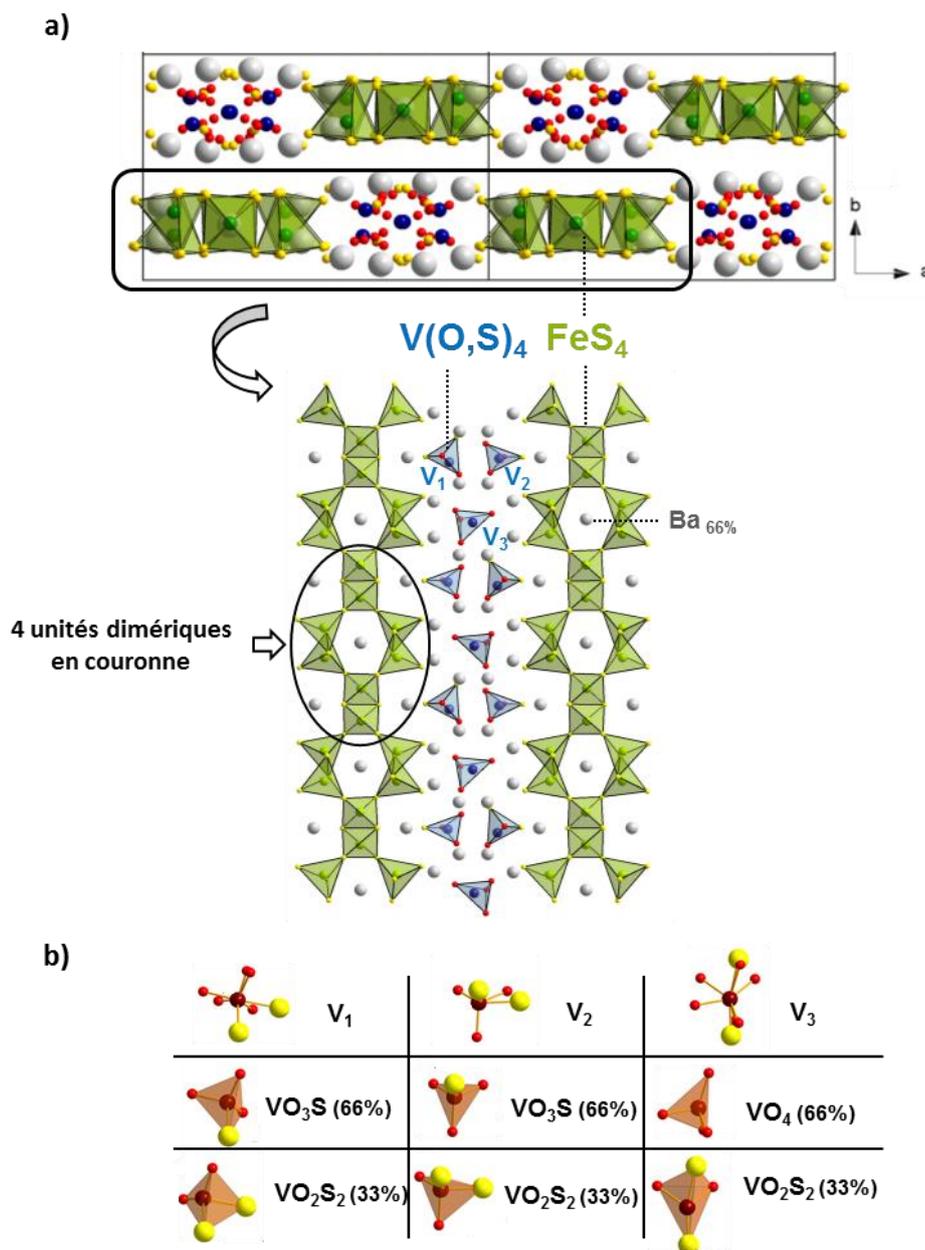


Figure B. II. 12 : a) Structure cristallographique de $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ avec mise en évidence des chaînes en « couronne » et des entités $V(O,S)_4$. b) Tableau résumé des trois tétraèdres de vanadiums présents et leurs taux d'occupation.

Si la structure $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ est la meilleure résolution obtenue pour ces cristaux, elle n'en demeure pas moins compliquée à affirmer. En effet, la difficulté à produire une phase pure nous empêche de réaliser une mesure Mössbauer qui nous aurait permis de valider le degré d'oxydation du fer ($Fe^{2.6+}$). De même, des calculs DFT à l'aide du code de calculs VASP ont été entrepris afin de mieux cerner les interactions en jeu dans la structure, mais l'emploi d'un modèle trop simple n'a pas permis aux calculs d'aboutir. Il faut donc envisager l'utilisation de modèles plus complexes et plus coûteux en temps qui ne pourront malheureusement pas être finalisés dans le cadre de ce travail.

2.3 Comparaison avec des chaînes de dimère d'autres composés

Les chaînes de dimères FeS_4 du composé $\text{Ba}_{10.67}\text{V}_3\text{Fe}_6\text{O}_{8.67}\text{S}_{17.33}$ ont un agencement assez unique. La présence de tétraèdres de dimère FeS_4 a été observée dans le composé BaFe_2S_4 .^{19,20} Ce dernier possède des chaînes de tétraèdres FeS_4 partageant une arête éparées les unes des autres par de gros cations baryum. La distance Fe-S dans BaFe_2S_4 (2.21 Å) sont légèrement plus faible que dans notre composé aux dimères en couronnes. De même, l'angle S-Fe-S est compris entre 107 et 111° soit une gamme plus petite que pour notre composé.

Au final, l'agencement particulier des FeS_4 dans le motif 1D de notre phase n'a pas été, à notre connaissance, reportée jusqu'à maintenant. Cependant, on notera que BaFe_2S_4 possédant aussi des tétraèdres FeS_4 avec des partages d'arêtes présente un comportement antiferromagnétique ($T_N(\text{BaFe}_2\text{S}_4) = -538^\circ\text{C}$) et peut donner des pistes sur le comportement magnétique de notre phase.

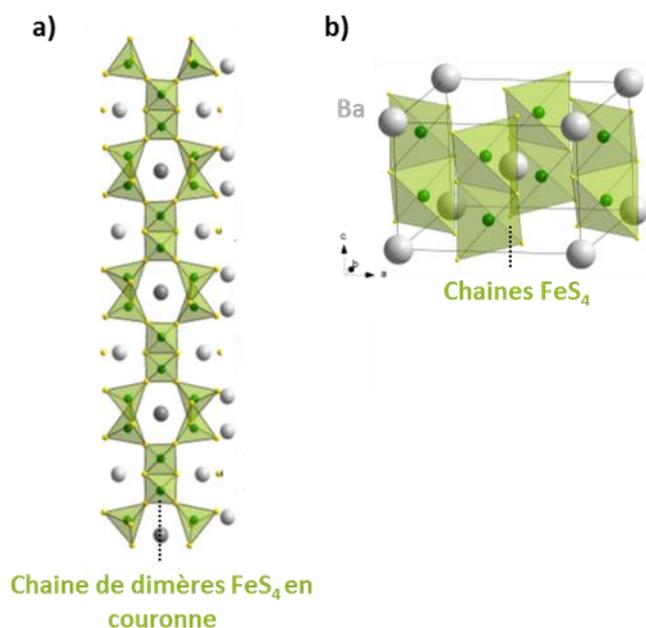


Figure B. II. 13 : Mise en évidence et comparaison des chaînes a) en couronne FeS_4 dans $\text{Ba}_{10.67}\text{V}_3\text{Fe}_6\text{O}_{8.67}\text{S}_{17.33}$ et b) des chaînes de dimères FeS_4 dans BaFe_2S_4 .^{19,20}

Pour rappel, l'objectif derrière la découverte du $\text{Ba}_{10.67}\text{V}_3\text{Fe}_6\text{O}_{8.67}\text{S}_{17.33}$ était d'intégrer des chaînes d'octaèdres de fer FeS_6 partageant leur face dans la structure $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_3\text{S}_4$ en lieu et place des chaînes de polyèdres de vanadium (VS_2) $_{\infty}$. L'objectif n'a donc pas été rempli, mais cela nous a permis de découvrir un nouveau composé avec des chaînes de dimères originales.

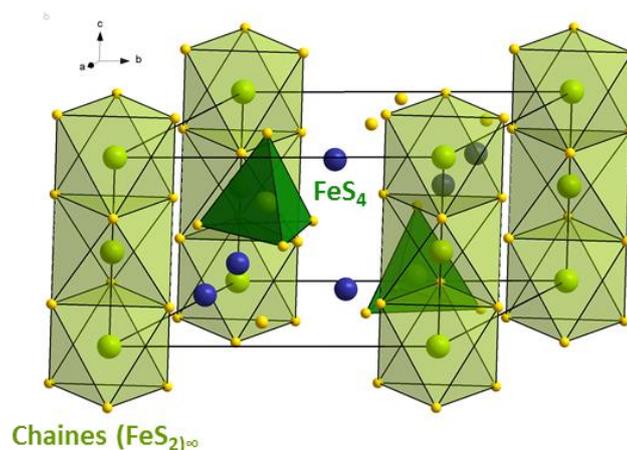


Figure B. II. 14 : Représentation de la structure de $Ce_3Fe_{1.94}S_{7.21}$

Cependant, bien que nous n'ayons pas réussi à les synthétiser, l'existence de chaînes de polyèdres de fer FeS_6 partageant leurs faces est avérée dans les composés chalcogénures au soufre. Il est ainsi possible de citer l'exemple du composé $Ce_3Fe_{1.94}S_{7.21}$ qui sera décrit avec plus de précision dans la Partie B - chapitre III et dont la structure est présentée en Figure B. II. 14. Si ce type de chaînes est synthétisable dans nos conditions expérimentales pour des composés chalcogénures au soufre, il semble que cela soit plus compliqué de les faire apparaître dans les oxysulfures. Il faudrait donc peut-être envisager d'autres conditions de synthèse. A ce titre, le composé $Ba_9Fe_3S_{11}(S_2)_2^8$ évoquée plus haut (Partie « 1.2.2 Comparaison avec d'autres structures semblables ») donne une piste de recherche. En effet, cette phase possède elle-aussi des octaèdres FeS_6 partageant des faces, mais qui tout comme $BaFe_2S_4$ s'agencent pour former des chaînes séparées par deux types d'entités : des baryums et des anions disulfures (à défaut de $V(O,S)_4$) (Figure B. II. 6). D'après la littérature cette structure est obtenue sous haute pression. Il n'est donc pas déraisonnable de penser que pour obtenir nos chaînes de polyèdres FeS_6 partageant leur face dans une structure oxysulfure, il va falloir envisager des synthèses sous haute pression.

3 Conclusion

Les recherches menées pour substituer les vanadiums par d'autres métaux de transition dans les chaînes $(VS_2)_\infty$ ont mené à la découverte de deux structures originales différentes du type de $Ba_3V_2O_3S_4$. Les deux structures disposant d'entités $V(O,S)_4$ et de cations Ba_{2+} , elles sont de basse dimension. La première, $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$, a permis de mener une réflexion intéressante sur l'effet des soufres et des oxygènes contenus dans les entités VO_3S sur le *band gap* ainsi que le rôle déterminant sur celui-ci d'anions S^{2-} isolés dans deux types de tunnels. Une rationalisation de la structure (présence d'anions sulfures isolés ou non...) et des propriétés optiques (largeur du band gap) a pu être proposée par comparaison avec les phases $(Na/K)_3V(O,S)_4$ ou $Ba_{12}In_4S_{19}$.

Le deuxième composé $Ba_{10.67}V_3Fe_6O_{8.67}S_{17.33}$ est plus complexe. Il est constitué à la fois d'unités structurales à base de dimères $Td FeS_4$ partageant une arête et interconnectées par des sommets ainsi

que d'entités $V(O,S)_4$ avec différent ratio S/O. La difficulté à synthétiser la phase pure ne nous permet pas de donner plus de précision quant à la structure et ses propriétés. Cependant, par comparaison avec le composé $Ba_9Fe_3S_{11}(S_2)_2$, la synthèse sous haute pression semble être une solution au problème qu'il faudra tester dans l'avenir.

Références :

- (1) Schnabel, S.; Röhr, C. Kalium-Thio/Oxo-Vanadate(V) $K_3[VS_xO_4 - x]$ ($x = 1 - 4$) Und $Na_3[VSO_3]$: Synthese, Strukturchemie, Eigenschaften. *Z. Naturforsch* **2008**, *63*, 819–833.
- (2) Schnabel, S.; Röhr, C. Gemischte Thio/Oxo-Orthovanadate $Na_3[VS_xO_4 - x]$ ($x = 2, 3$): Darstellung – Strukturen – Eigenschaften. *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b* (5), 479–490.
- (3) Litteer, J. B.; Fettingner, J. C.; Eichhorn, B. W. $Ba_6V_4O_5S_{11}$. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53* (2), 163–165.
- (4) Hopkins, E. J.; Prots, Y.; Burkhardt, U.; Watier, Y.; Hu, Z.; Kuo, C.-Y.; Chiang, J.-C.; Pi, T.-W.; Tanaka, A.; Tjeng, L. H.; et al. $Ba_3V_2S_4O_3$: A Mott Insulating Frustrated Quasi-One-Dimensional $S = 1$ Magnet. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (21), 7938–7943.
- (5) Calvagna, F.; Zhang, J.; Li, S.; Zheng, C. Synthesis and Structural Analysis of $Ba_3V_2O_3S_4$. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (2), 304–307.
- (6) Wendlandt, W.; Hecht, H. G. *Reflectance Spectroscopy*; 1966.
- (7) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229* (5), 345–352.
- (8) Jenks, J. M.; Hoggins, J. T.; Rendon-DiazMiron, L. E.; Cohen, S.; Steinfink, H. Octahedrally Coordinated Iron in the Barium-Iron-Sulfur System: $Ba_9Fe_3S_{11}(S_2)_2$, a High-Pressure Polymorph of Ba_3FeS_5 . *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (7), 1773–1775.
- (9) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758–1775.
- (10) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (11) G.Kresse, J. F. Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP). *Institut für Materialphysik: Vienna*. 2012.
- (12) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (13) Maintz, S.; Deringer, V. L.; Tchougréeff, A. L.; Dronskowski, R. LOBSTER: A Tool to Extract Chemical Bonding from Plane-Wave Based DFT. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37* (11), 1030–1035.
- (14) Deringer, V. L.; Tchougréeff, A. L.; Dronskowski, R. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) Analysis As Projected from Plane-Wave Basis Sets. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (21), 5461–5466.
- (15) Dronskowski, R.; Bloechl, P. E. Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP): Energy-Resolved Visualization of Chemical Bonding in Solids Based on Density-Functional Calculations. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (33), 8617–8624.
- (16) Liu, J.-W.; Wang, P.; Chen, L. Contribution of Disulfide S_2^{2-} Anions to the Crystal and Electronic Structures in Ternary Sulfides, $Ba_{12}In_4S_{19}$, $Ba_4M_2S_8$ ($M = Ga, In$). *Inorg. Chem.*

2011, 50 (12), 5706–5713.

- (17) Driss, D.; Cadars, S.; Deniard, P.; Mevellec, J.-Y.; Corraze, B.; Janod, E.; Cario, L. Crystal Structure and Chemical Bonding in the Mixed Anion Compound BaSF. *Dalt. Trans.* **2017**, 46 (46), 16244–16250.
- (18) Lai, X.; Zhang, H.; Wang, Y.; Wang, X.; Zhang, X.; Lin, J.; Huang, F. Observation of Superconductivity in Tetragonal FeS. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (32), 10148–10151.
- (19) Swinnea, J. S.; Steinfink, H. Mössbauer Spectra, Magnetic and Electrical Behavior of Ba_{1+x}Fe₂S₄ Phases. *J. Solid State Chem.* **1982**, 41, 124–131.
- (20) Swinnea, J. S.; Steinfink, H. The Phase Relationship among Compounds Ba_{1+x}Fe₂S₄. *J. Solid State Chem.* **1982**, 41, 114–123.
- (21) Mills, A. M.; Ruck, M. Cerium Iron Sulfide, Ce₃Fe_{1.94}S₇. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2004**, 60 (8), i71–i72.

Chapitre III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : terre rare, M : Métaux de transitions, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

L'objectif de cette partie de mon travail de thèse est de réaliser de nouveaux composés en s'inspirant de la famille structurale des chalcogénures et/ou oxychalcogénures de formule $A_3M_{1-x}Q_3X(O,Q)_4$ (A : terre rare, M : métaux de transition, X : Si, Ge, V... et Q : chalcogènes). A l'origine de ce travail, on trouve le composé $Ba_3V_1S_3(VO_3S)$ et les sous entités mixtes VO_3S déjà largement présentées dans les chapitres précédents (Partie B – Chapitre II). La structure générale de ces phases est montrée sur la Figure B. III. 1.

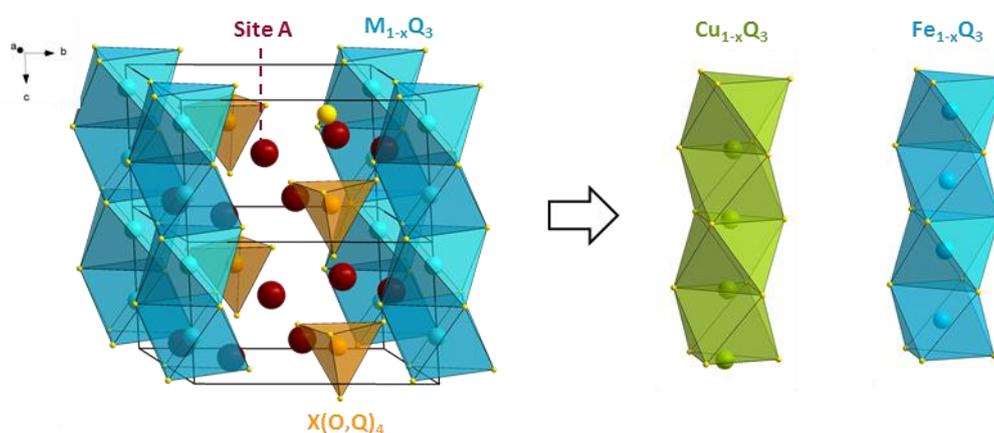


Figure B. III. 1 : Représentation de la structure $A_3M_{1-x}Q_3X(O,Q)_4$ (A : terre rare, M : métaux de transition, X : Si, Ge, V... et Q : chalcogènes). Zoom sur le contraste entre les chaînes $Cu_{1-x}Q_3$ et $Fe_{1-x}Q_3$ possibles dans ce type de système.

Tout d'abord, dans une première partie, des composés dopés au chrome dans les chaînes $[VS_3]$, ont été préparés en modifiant très localement la cristalchimie de la structure de référence $Ba_3V_2O_3S_4$ ^{1,2} tout en conservant les entités tétraédriques VO_3S . L'objectif final est de parvenir à moduler les

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

propriétés électriques et magnétiques de la chaîne. Cette étude sera développée dans la partie 1 « Les composés quasi-1D $Ba_3VCrO_3S_4$ et $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ ».

Dans une seconde partie, nous étudierons des essais préliminaires de substitutions mixtes dans les chaînes (site M) et dans le sous-réseau cationique (site A) de sulfures de cette famille. L'idée ici est de favoriser de la ségrégation cationique en misant sur les sites différents occupés par certains métaux M, M' dans la chaîne. Par exemple bénéficier du contraste offert par les coordinations CuS_3 versus FeS_6 dans les composés $La_3CuS_3(SiS_4)^3$ et $La_3Fe_{0.5}S_3(SiS_4)^4$. Ces travaux seront développés dans la partie 2 « Tentatives de ségrégations par colonnes dans les composés $(La,A)_3(Cu,Fe)_{1-x}Si_7$ (A = Ba, Sr) » de ce chapitre.

1 Les composés quasi-1D $Ba_3VCrO_3S_4$ et $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$

Pour rappel, l'objectif ici est de substituer les V^{3+} de spin $S=1$ par des Cr^{3+} de spin $S = 3/2$ dans les chaînes $(VS_3)_\infty$ de la phase originale $Ba_3VS_3(VO_3S)$. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur la réalisation de deux composés : un avec des chaînes 100% chrome ($Ba_3CrS_3(VO_3S)$) et un autre avec des chaînes 50%Cr/50%V ($Ba_3(V,Cr)S_3(VO_3S)$).

1.1 Synthèse de la phase $Ba_3VCrO_3S_4$

Contrairement à nombres d'autres oxychalcogénures que nous avons explorés, la synthèse de $Ba_3VCrO_3S_4$ s'est révélée aisée avec l'obtention d'une phase quasiment pure. La méthode consiste à mélanger et broyer finement les précurseurs BaS , V_2O_5 , Cr_2O_3 , V et S en proportion 3, 3/10, 1/2, 2/5 et 1 respectivement. Afin d'éviter toute réaction des précurseurs avec l'environnement, cette étape est réalisée en boîte à gant sous atmosphère d'argon. L'échantillon est ensuite scellé dans un tube en quartz de 9 mm de diamètre sous un vide compris entre 9 et 11×10^{-2} mbars. Il est ensuite placé dans un four tubulaire où il va subir une synthèse en trois étapes. Tout d'abord, il est chauffé lentement jusqu'à 930°C à une vitesse de 50°C/h. Puis, il est maintenu à cette température pendant 48h. Enfin, il est ramené très lentement à 700°C en 20h avant de revenir à température ambiante naturellement. Ce traitement peut être renouvelé jusqu'à trois fois tout en veillant à bien broyer l'échantillon à chaque fois.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

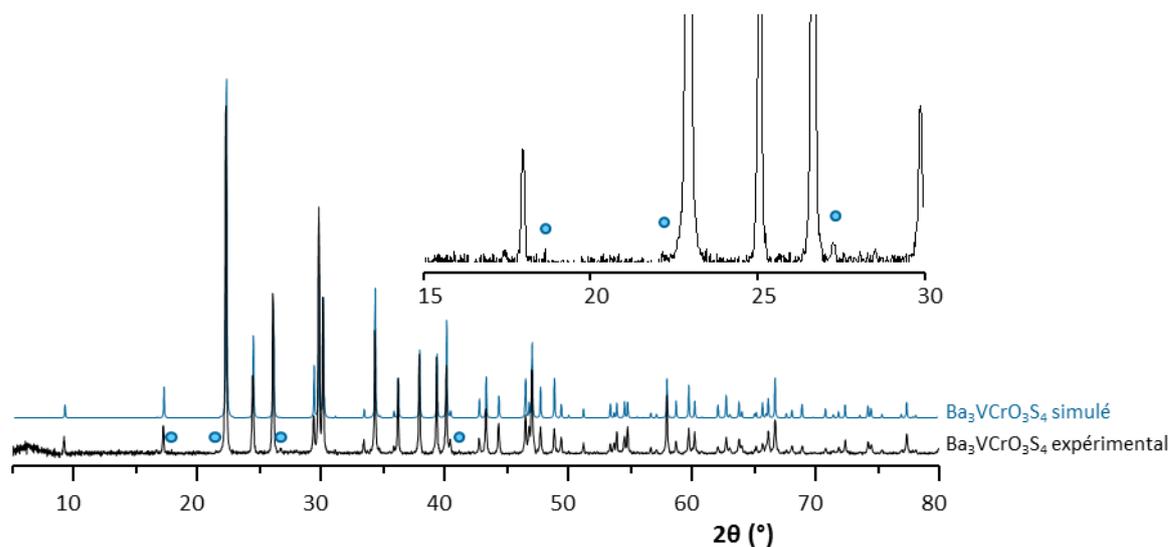


Figure B. III. 2 : Comparaison des diagrammes DRX de la phase $Ba_3CrS_3(VO_3S)$ simulée à partir de la structure résolue par DRX sur monocristal et expérimentale ($5 < 2\theta < 80^\circ$, pas : 0.02° , temps d'acquisition : 1s). L'impureté (probablement $BaCrO_3$) en quantités très faibles est signalée par des ronds bleus.

L'échantillon final obtenu se présente sous la forme d'une poudre noire contenant des cristaux de $Ba_3VCrO_3S_4$ quasiment pur, comme le montre le diagramme DRX présenté en Figure B. III. 2, ci-dessus.

1.2 Résolution cristallographique

Un cristal de la préparation a été sélectionné pour réaliser une étude en DRX sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 XRD900. La collecte de données a été effectuée à température ambiante avec une source au molybdène de radiation K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les données de la collecte et de l'affinement sont décrites dans les Tableau B. III. 1 et Tableau B. III. 2 ci-dessous.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

Tableau B. III. 1 : Récapitulatif des informations de la collecte sur monocristal du $Ba_3CrS_3(VO_3S)$ à température ambiante.

Collecte de données	
Equipement	Bruker D8 XRK900
λ (Mo K α (monochromateur graphite); Å)	0.71073
Densité calculée (g.cm ⁻³)	4.34357
Dimensions Cristal (μ m)	~ 30
Couleur	Noir
Mode de balayage	ω, φ
θ (min-max) (°)	2.32 – 27.45
μ (mm-1; for λ K α = 0.71073 Å)	13.608
R(int) (%)	4.22
Enregistrement de l'espace réciproque	$-12 \leq h \leq 13$ $-11 \leq k \leq 12$ $-6 \leq l \leq 7$
N. réflexions mesurées	778
N. réflexions ($I > 3\sigma(I)$)	615

La résolution structurale et l'affinement ont été menés à l'aide du logiciel JANA2006 en utilisant la méthode « charge flipping » pour la résolution structurale avec le programme SUPERFLIP implémenté dans JANA2006.⁵ Le résultat de l'affinement donne une structure cristallisant dans le groupe d'espace $P6_3$ avec une maille hexagonale et des paramètres de maille $a = 10.1410(6)$ Å et $c = 5.9336(4)$ Å avec un facteur $R(1) = 2.41\%$ pour 615 réflexions indépendantes et en considérant 37 paramètres pour l'affinement. La structure finale obtenue, $Ba_3VCrO_3S_4$, est isotype au composé d'origine $Ba_3V_2O_3S_4$.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

Tableau B. III. 2 : Récapitulatif des informations de l'affinement sur le cristal $Ba_3CrS_3(VO_3S)$ et sur son affinement.

Cristal (T=298K)	
Formule	$Ba_3CrS_3(VO_3S)$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	691.2
Symétrie	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3$
Paramètres de maille (Å)	a = 10.1410(6) Å c = 5.9336(4) Å
Volume	$528.5(1) \text{ \AA}^3$
Z	2
Affinement	
Nombre de paramètres affinés	37
Méthode/programme d'affinement	Least square on F
Système de pondération	Unit
R1(F) [$I > 3\sigma(I)$]/R1(F ²) [all data, %]	0.0241/0.0422
wR2(F ²) [$I > 3\sigma(I)$]/wR2(F ²) [all data]	0.0222/0.0233
GOF	1.14
Densité électronique résiduelle max/min ($e^-/\text{\AA}^3$)	7.78/-2.13

Les positions atomiques sont reportées dans le Tableau B. III. 3 tandis que les paramètres de déplacements anisotropiques sont exposés dans le Tableau B. III. 4 et les distances interatomiques dans le Tableau B. III. 5.

Tableau B. III. 3 : Récapitulatifs des positions atomiques de la structure $Ba_3VCrO_3S_4$

Atomes	Wyckoff	x	y	z
Ba1	6c	0.31070(4)	0.37720(4)	0.2661(1)
Cr1	2a	0	0	0.0031(6)
V1	2b	2/3	1/3	0.1242(4)
S1	6c	-0.0353(2)	0.1729(2)	0.2550(6)
S2	2b	2/3	1/3	0.4964(7)
O1	6c	0.6297(5)	0.1609(5)	0.0229(8)

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

Tableau B. III. 4 : Récapitulatifs des valeurs des paramètres anisotropiques associés à chaque atome de la phase $Ba_3VCrO_3S_4$

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba1	0.0135(2)	0.0115(2)	0.0166(2)	0.0048(2)	0.0014(4)	-0.0013(4)
Cr1	0.0101(5)	0.0101(5)	0.009(1)	0.0050(2)	0.00000	0.00000
V1	0.0104(9)	0.0104(9)	0.011(1)	0.0052(4)	0.00000	0.00000
S1	0.0130(7)	0.0125(7)	0.0129(9)	0.0071(6)	0.0004(1)	-0.001(1)
S2	0.028(2)	0.028(2)	0.012(2)	0.0138(8)	0.00000	0.00000
O1	0.015(3)	0.016(3)	0.017(3)	0.009(2)	-0.003(2)	-0.004(3)

Tableau B. III. 5 : Paramètres de maille, densité et distances interatomiques de la phase $Ba_3VCrO_3S_4$

$Ba_3VCrO_3S_4$	
a (Å)	10.1410(6)
c (Å)	5.9336(4)
V (Å ³)	528.5(1)
Densité (g/cm ³)	4.34357
d Ba1-O1 (Å)	2.692(6)
d Cr1-S1(Å) (x3)	2.449(4)
d Cr1-S1(Å) (x3)	2.463(4)
d V1-O1 (Å) (x3)	1.704(6)
d V1-S2 (Å)	2.209(5)

La structure finale consiste en des chaînes de polyèdres de chrome CrS_6 partageant une face suivant la direction c. Dans ces chaînes, les chromes sont situés à environ égale distance de leurs six sulfures voisins. L'espace entre les chaînes est occupé par des cations Ba^{2+} ($d_{Ba-S} = 3.056(2)$ Å) et des entités tétraédriques VO_3S isolées. Dans ces dernières entités, le vanadium est situé à égale distance des atomes d'oxygène (1.704(6) Å) et les entités présentent donc une dissymétrie marquée par la liaison V-S apicale bien plus longue, $V-S = 2.209(5)$ Å. En comparaison avec la structure $Ba_3V_2O_3S_4$ (de paramètres de maille $a = 10.14760(1)$ et $c = 5.92410(1)$, $P6_3$), la distance métal-soufre dans les chaînes est légèrement plus élevée pour le composé tout vanadium ($d_{V-S} = 2.471(2) - 2.486(2)$ Å) que pour notre composé au chrome ($d_{Cr-S} = 2.449(4) - 2.463(4)$ Å) en bon accord avec Le rayon ionique du V^{3+} ($r_{VI}(V^{3+}) = 0.64$ Å) supérieur à celui du Cr^{3+} ($r_{VI}(Cr^{3+}) = 0.615$ Å). L'allure de la structure cristallographique affinée finale est représentée dans la Figure B. III. 3 ci-dessous.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

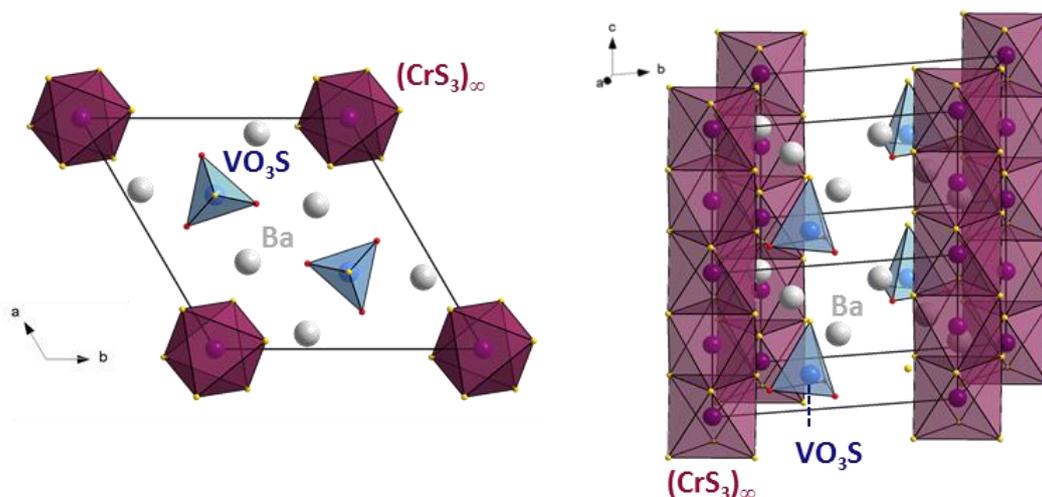


Figure B. III. 3 : Représentation de la structure cristalline de $Ba_3CrS_3(VO_3S)$ avec mise en évidence des entités VO_3S et des chaînes $(CrS_3)_\infty$.

La simple analyse des données par diffraction des rayons X sur monocristal ne permet pas de faire une distinction précise entre les atomes de vanadium et de chrome (trop proches dans le tableau périodiques). C'est pourquoi, ces données ont été complétées par une étude XPS et un calcul des valences de liaison par la méthode Bresse/O'Keeffe⁶ afin de valider la position des atomes de chrome et de vanadium dans la structure finale. Le calcul des valences de liaison, dans l'hypothèse de Cr^{3+} dans les chaînes et de V^{5+} dans les entités tétraédriques, donne une BVS égale à 2.85 et 4.98 pour le chrome et le vanadium respectivement, ce qui correspond aux degrés d'oxydation des éléments (Cr^{3+} et V^{5+}). L'hypothèse du V^{3+} dans les chaînes implique la présence de Cr^{5+} dans les entités, ce qui ne semble pas réalisable. D'autant plus que ces résultats sont validés par l'analyse XPS sur le chrome et le vanadium réalisée par Martine Trenteseaux du laboratoire UCCS. L'ensemble de ces résultats confirme donc la présence de Cr^{3+} dans les chaînes et de V^{5+} dans les entités tétraédriques.

En ce qui concerne la littérature, elle fait état de peu de structures ternaires Ba-Cr-S présentant des chaînes de polyèdres centrés sur des atomes de chrome. Comme le montre la Figure B. III. 4, les deux phases $Ba_3Cr_2S_6$ et Ba_3CrS_5 font parties de ces exceptions.⁷ Ces deux structures présentent une structuration 1D, avec des chaînes de Cr^{3+} pour la première et de Cr^{4+} pour la seconde, isolées les unes des autres par des cations Ba^{2+} . Cette disposition n'est pas sans rappeler notre structure $Ba_3VCrO_3S_4$, cependant, ces deux composés ont été obtenus via des méthodes de synthèse sous haute pression, méthodes plus coûteuses et difficiles à mettre en place en raison de leurs conditions de synthèse extrêmes. On peut donc noter la présence dans notre composé préparé dans des conditions standard, d'unités obtenues sous haute pression exclusivement à ce jour.

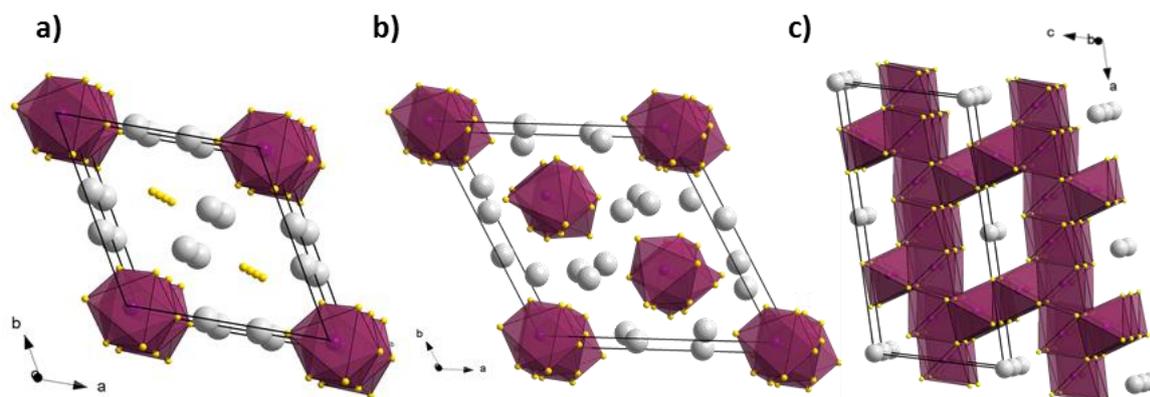


Figure B. III. 4 : Représentation de la structure cristallographique de a) Ba_3CrS_5 , b) $Ba_3Cr_2S_6$ et c) $Ba_{0.51}Cr_5S_8$

Les autres structures ternaires Ba-Cr-S publiées ne présentent pas de chaînes de polyèdres 1D centrées sur des atomes de chrome. L'exemple du composé $Ba_{0.51}Cr_5S_8$ (Figure B. III. 4) est intéressante à signaler.⁸ Dans ce dernier cas, la structure est de dimension plus élevée (3D) avec des atomes de chrome qui forment des polyèdres reliés les uns aux autres par leurs côtés ainsi que leurs faces dessinant un réseau tridimensionnel pourvu de tunnels. On retrouve donc dans ce composé à valence proche Cr^{3+} des connectiques beaucoup plus diversifiées que dans les chaînes infinies de notre phase. Dans notre cas, le composé $Ba_3VCrO_3S_4$ est obtenu via une méthode de synthèse conventionnelle de la chimie du solide sans avoir recours à la haute pression pour pouvoir obtenir ces chaînes.

Cependant, avant la publication de nos résultats, la structure a été découverte et publiée par un autre groupe de chercheurs, Kim et al.⁹ Pour cette raison, nous avons complété notre étude avec l'étude des relations structure-propriétés, notamment à l'aide de calculs DFT avec le code VASP, et nous nous sommes intéressés à la solution solide Cr/V dans les chaînes. C'est ainsi que le composé $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ a été synthétisé.

1.3 $Ba_3VCrO_3S_4$ versus $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$

1.3.1 Synthèse de la phase $Ba_3(V,Cr)S_3(VO_3S)$

La synthèse du composé $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ a été menée dans les mêmes conditions que pour celle de $Ba_3VCrO_3S_4$, seule change la proportion des précurseurs de départ dans la préparation initiale ; V_2O_5 , BaS, V, Cr_2O_3 et S (0.45, 3, 3/5, 1/4 et 1). Le diagramme DRX sur poudre de la phase substituée en comparaison à la phase d'origine est présenté en Figure B. III. 5.

Les diagrammes très similaires avec seulement un léger décalage des pics de l'échantillon $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ et de la simulation de $Ba_3VCrO_3S_4$ (voir zoom) suggèrent une substitution efficace. L'incorporation d'atomes de vanadium supplémentaires au détriment du chrome semble donc constatée. Cependant, la diffraction des RX ne permet pas de conclure précisément sur le ratio V/Cr.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

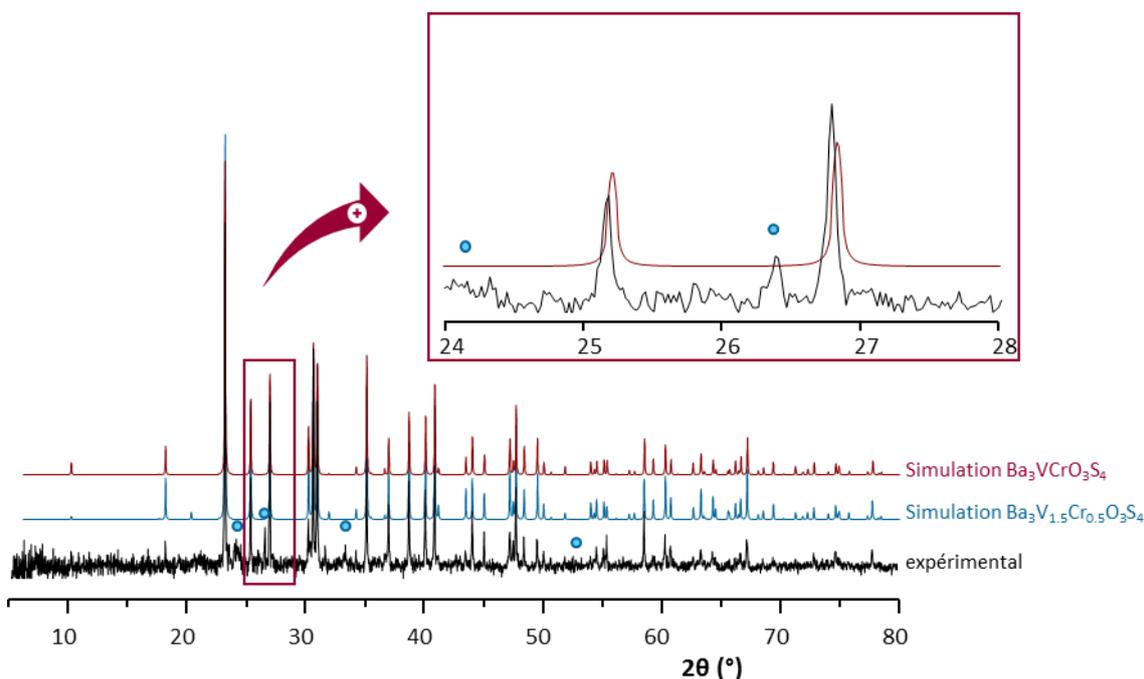


Figure B. III. 5 : Comparatif des diagrammes de DRX sur poudre ($5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, pas : 0.02° et temps d'acquisition : 1s) de l'échantillon expérimental de $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ avec les simulations de $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ et $Ba_3VCrO_3S_4$. La simulation est réalisée à partir de la structure monocristal. La présence de l'impureté $BaCrO_3$ est signalée par des ronds bleus.

1.3.2 Résolution cristallographique sur monocristal

La résolution cristallographique sur monocristal s'est effectuée selon les mêmes conditions que la phase précédente. L'affinement final, dans le groupe d'espace $P6_3$, bien qu'il ne permette pas de distinguer correctement les atomes de chrome des atomes de vanadium est tout à fait correcte avec un facteur de fiabilité de 3.62%. L'ensemble des paramètres atomiques, des paramètres d'anisotropies et des distances interatomiques sont résumés dans le Tableau B. III. 6, le Tableau B. III. 7 et le Tableau B. III. 8.

Tableau B. III. 6 : Récapitulatifs des positions atomiques de la structure $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ (M = Cr et V).

Atomes	Wyckoff	x	y	z	Ueq/iso
Ba1	6c	0.06662(4)	0.37731(5)	0.0820(1)	0.0134(2)
M1	2a	0	0	0.3454(7)	0.0090(5)
M2	2b	2/3	1/3	0.2242(4)	0.0116(7)
S1	6c	-0.0352(2)	-0.2081(2)	0.0950(6)	0.0104(4)
S2	2b	2/3	1/3	-0.1477(8)	0.020(1)
O1	6c	0.5322(7)	0.1620(6)	0.3264(9)	0.012(1)

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

Tableau B. III. 7 : Récapitulatifs des valeurs des paramètres anisotropiques de la phase $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ (M = Cr et V).

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba1	0.0139(8)	0.0102(7)	0.0149(9)	0.0059(5)	0.0029(2)	0.0008(4)
M1	0.0090(1)	0.0090(1)	0.0072(9)	0.0045(1)	0.00000	0.00000
M2	0.0113(3)	0.0113(3)	0.0103(2)	0.0057(7)	0.00000	0.00000

Tableau B. III. 8 : Paramètres de maille, densité et distances interatomiques de la phase $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$.

$Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ affinée	
a (Å)	10.1402(5)
c (Å)	5.9318(4)
V (Å ³)	528.21
Densité (g/cm ³)	4.34357
d Ba1,O2 (Å)	2.703(6)
d M1,S1(Å) x3	2.452(4)
d M1,S1(Å) x3	2.458(4)
d M2,O1 (Å) x3	1.698(6)
d M2,S2 (Å)	2.208(5)

Au final, les paramètres de maille sont trop proches de ceux de $Ba_3VCrO_3S_4$ pour pouvoir conclure sur le ratio des cations V/Cr dans la structure substituée. En effet, après analyse sur monocristal, on obtient pour l'échantillon $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ les paramètres de maille suivants : $a = 10.1402(5)$ Å et $c = 5.9318(4)$ Å, soit, en comparaison avec les deux autres phases (pourcentage de vanadium dans les chaînes indiqué en indice sur le paramètre de maille) : $a_{50\%} < a_{0\%} < a_{100\%}$ et $c_{100\%} < c_{50\%} < c_{0\%}$.

Les distances M-S pour les 3 composés affinés sont données ici : V-S = 2.471(2) – 2.486(2) Å, (Cr/V)-S = 2.452(4) – 2.458(4) Å, Cr-S = 2.449(4) – 2.463(4) Å. Elles sont, une fois de plus, plus grandes pour le composé aux chaînes 100% vanadium par rapport à notre composé aux chaînes 50% Cr/50% V ($d_{Cr/V-S} = 2.452(4) - 2.458(4)$ Å). On peut toutefois noter qu'elles sont dans la gamme de celles du composé aux chaînes 100% chrome. Comme on l'a déjà expliqué, le rayon ionique des Cr^{3+} ($r_{VI}(Cr^{3+}) = 0.615$ Å) est plus petit que celui des V^{3+} ($r_{VI}(V^{3+}) = 0.64$ Å) tout en étant relativement voisin ce qui explique la facilité de leur intégration au sein des chaînes.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

1.3.3 Détermination du taux de vanadium et de chrome par EDS

Tableau B. III. 9 : Ratio des cations et anions de chaque phase mesuré par EDS aux MEB (le ratio est calculé de manière à ce que le baryum soit égale à 3)

	Ba	V	Cr	S
$Ba_3V_2O_3S_4^{1,2}$	3	1.985	0	3.91
$Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$	3	1.15	0.775	3.8
$Ba_3VCrO_3S_4$	3	0.98	0.89	3.84

Pour cette raison, une analyse EDS sur des échantillons de cristaux passés aux MEB a été effectuée (voir Tableau B. III. 9 et Figure B. III. 6). Il en ressort que les ratios des cations de chrome/vanadium sont cohérents avec les formules attendues pour les deux compositions mixtes. Bien que cette analyse semi-quantitative suggère une composition plus riche en Cr pour le composé à chaînes mixte, nous conserverons la formule $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ issue de la synthèse pour la suite de la discussion.

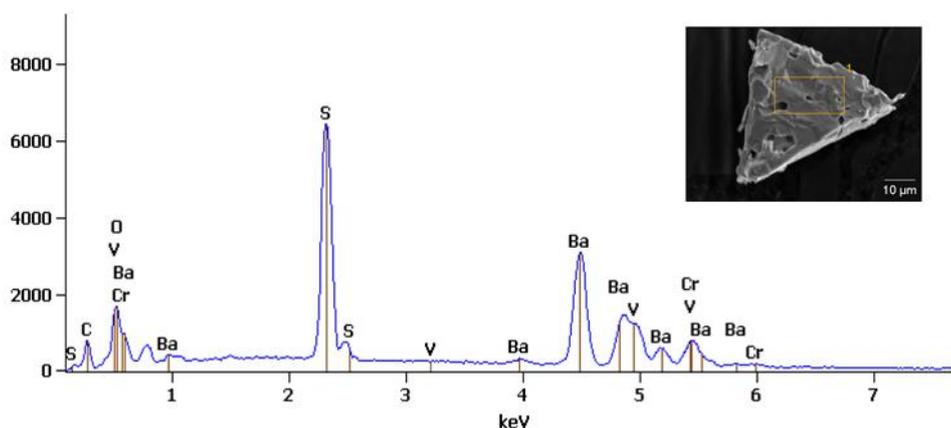


Figure B. III. 6 : Analyse EDS d'un cristal de $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ passé au MEB (la présence du carbone est à associer au support).

1.4 Structure électronique et magnétisme

1.4.1 Transport électrique

Après l'étude structurale, les propriétés électriques et magnétiques des deux phases $Ba_3VCrO_3S_4$ et $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ ont été étudiées et mises en relation avec la phase d'origine $Ba_3V_2O_3S_4$. Concernant, le composé $Ba_3VCrO_3S_4$, le matériau est trop résistif pour pouvoir mesurer son comportement électrique. En effet, la tension mesurée entre les deux pointes dès la température ambiante est de l'ordre de 10^8 Ohms (égale à une résistance de 10^7 Ohm/cm après correction par le facteur de taille de notre échantillon), soit au-delà de la sensibilité de notre système. La résistivité en fonction de la température pour $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ est représentée en Figure B. III. 7a et mis en relation avec celle de $Ba_3V_2O_3S_4$ (Figure B. III. 7b).

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

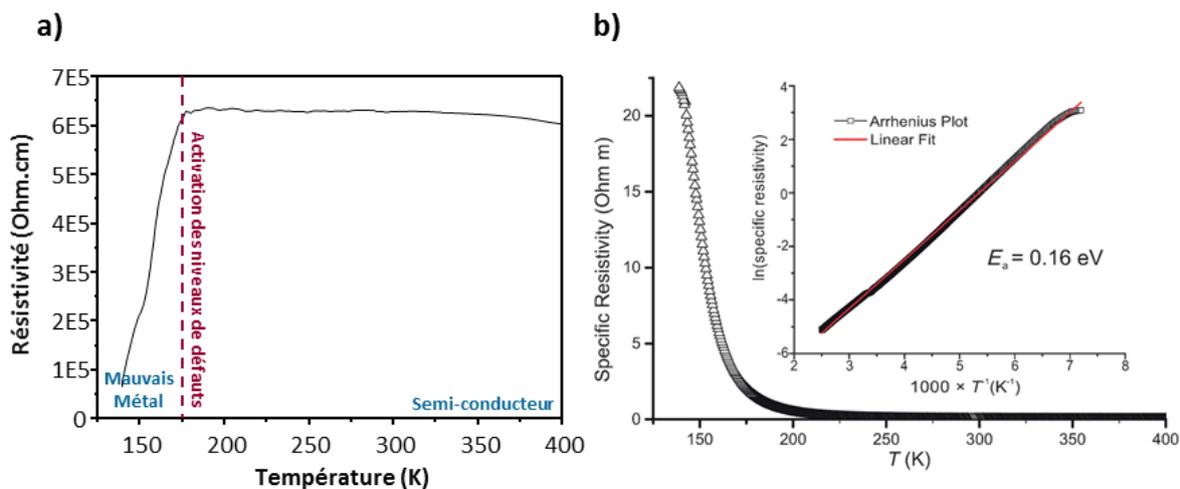


Figure B. III. 7 : Comportement de la résistivité de a) $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ en comparaison de celle de b) $Ba_3V_2O_3S_4$ issue des travaux de Hopkins et al.²

Pour $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$, la résistivité vaut $6-7 \cdot 10^5 \Omega \cdot cm$ dès la température ambiante et évolue pour le moins de manière inattendue. L'augmentation de la résistivité de V^{3+} à Cr^{3+} est donc très marquée. Elle reflète assez bien les remplissages électroniques respectifs de $V^{3+}(d^2)$ versus $Cr^{3+}(d^3)$, le saut électronique pour le premier impliquant un niveau $d t_{2g}$ libre alors que pour Cr^{3+} une forte corrélation doit être franchie pour injecter un électron sur un niveau t_{2g} déjà occupé. On pouvait dès lors anticiper un comportement électrique très différent ce qui se traduit dans nos calculs DFT de la structure électronique par un terme de Hubbard U plutôt élevé ($> 4eV$) pour obtenir l'ouverture d'un gap dans le cas de V^{3+} alors que même sans terme d'Hubbard U dans le cas de Cr^{3+} , un semi-conducteur est obtenu. On peut directement mettre en lien cela avec le caractère beaucoup plus résistif du composé au chaîne Cr^{3+} . Ces 2 cations ont donc des effets très différents au niveau de Fermi. Les calculs de la structure électronique sont discutés dans la partie « 1.4.2 Magnétisme ». De fait, on imagine que selon une distribution imparfaite des Cr^{3+} et V^{3+} dans la structure, on crée assez facilement des niveaux de défauts dans la bande interdite, en bon accord avec l'évolution de $\rho(T)$. La faible dépendance de 400 à 175 K suivie d'une évolution de type « mauvais métal » peut traduire cette concentration de défaut dans nos échantillons.¹⁰

Par rapport au composé $Ba_3V_2O_3S_4$ d'origine, on peut déduire une évolution du comportement en fonction de la proportion de vanadium à l'intérieur des chaînes. Ainsi, pour $Ba_3CrS_3(VO_3S)$ correspondant à des chaînes 100% Cr, le matériau développe un comportement très résistif, au-delà de la gamme de mesure de notre appareil. $Ba_3V_2O_3S_4$ avec des chaînes 100% vanadium est un semi-conducteur avec une énergie d'activation de $0.16 eV$.² Dans le cas $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ avec des chaînes 50%Cr/50%V, un comportement original apparaît avec une transition vers un comportement type « mauvais métal » activé par des niveaux de défauts.

1.4.2 Magnétisme

Calcul des constantes de couplage :

Afin de sonder plus précisément les états magnétiques du composé $Ba_3CrS_3(VO_3S)$, des simulations fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT = Density Functional Theory)¹¹ ont été utilisées. Le chemin d'échange magnétique privilégié entre Cr dans notre échantillon au chrome implique un chemin d'échange direct et un chemin alternatif de type super-échange (SE) via les atomes de soufre avec un angle Cr-S-Cr de $74.3(1)^\circ$. La distance Cr-Cr est de $2.9967(5) \text{ \AA}$ et la distance Cr-S de $2.449(3) \text{ \AA}$. A partir de la structure cristalline, il est possible de quantifier les paramètres d'échanges qui caractérisent la nature et la force des couplages. Pour ce faire, si n valeurs de paramètres J sont à déterminer, les énergies de n+1 états de spin ordonnés pour une structure cristalline donnée sont exprimées à l'aide de l'Hamiltonien de spin :

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

Où J_{ij} correspond aux paramètres d'échange entre les sites de spin i et j. Ensuite les valeurs des n paramètres d'échanges magnétiques sont extraites en égalisant les expressions des énergies relatives des n+1 configurations magnétiques, avec les différences d'énergie correspondantes obtenues par les calculs DFT. Ainsi, les différentes valeurs obtenues pour un même composé permettent de proposer un ordre magnétique ou au moins de décrire les interactions en compétition. Plus précisément, nous avons inclut un terme d'Hubbard (U), en DFT+U, pour tenir compte de la forte corrélation électronique au sein des orbitales 3d du métal des chaînes.

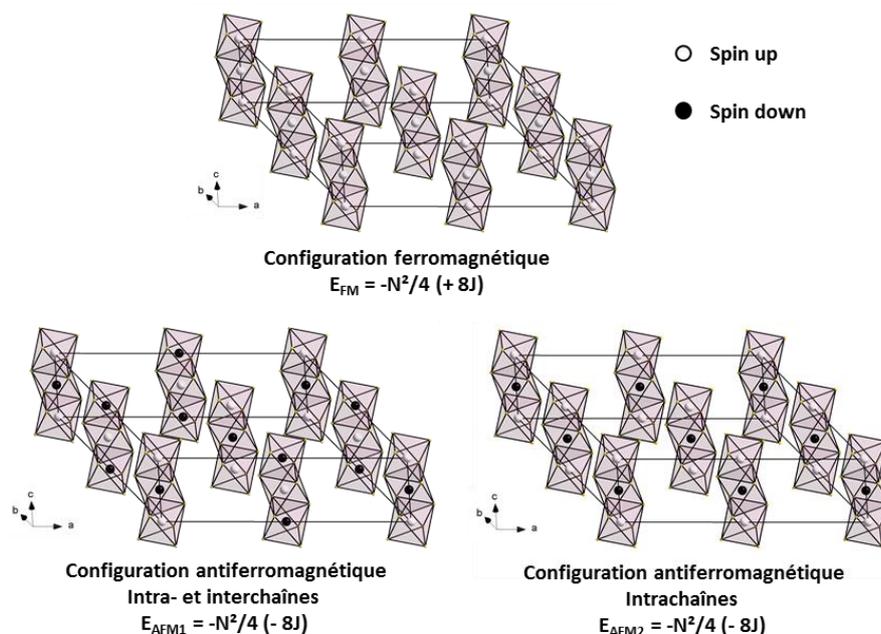


Figure B. III. 8 : Description des configurations magnétiques (FM : ferromagnétique, AFM1 : antiferromagnétique inter- et intrachânes, AFM2 : antiferromagnétique intrachânes) utilisées pour le calcul de J (N : nb d'électrons célibataires sur le site métal). Seule la configuration magnétique des chaînes $(MS_2)_\infty$ est représentée.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

Les configurations magnétiques FM, AFM1 et AFM2 utilisées pour les calculs de structure électronique sont présentées en Figure B. III. 8. Elles ont été mises en place dans une supermaille $2a \times 2b \times c$ afin de pouvoir sonder les interactions inter-chaînes. Pour ces dernières, les configurations AFM1 et AFM2 sont considérées. Dans les deux cas les couplages sont AFM au sein des chaînes. En ce qui concerne les couplages inter-chaînes potentiels, ils ont été établis ferromagnétiques (FM) ou antiferromagnétiques (AFM2) en considérant les interactions entre Cr les plus proches d'une chaîne à l'autre, c'est-à-dire en vis-à-vis dans le plan (ab). Les résultats des calculs de DFT mettent en évidence un matériau semi-conducteur avec un band gap d'une largeur d'environ 1.5eV pour $U = 5eV$ dans les configurations AFM1 et AFM2. Un band gap est observé même sans appliquer de terme d'Hubbard U pour ce composé. Par contre un calcul similaire sur le composé au vanadium montre plus de difficultés à ouvrir un band gap avec un U_{eff} nécessaire de 4 eV. Ceci est en accord avec le caractère plus résistif du composé au chrome. Les calculs de structure électronique ont été menés avec les mêmes méthodes que celles employées dans le Chapitre 2 – Partie B, en utilisant une énergie de coupure pour les ondes planes de 550 eV et 37 points k dans la zone irréductible de Brillouin.

Les résultats des calculs de couplages sont eux résumés dans le Tableau B. III. 10 ci-dessous. La valeur des paramètres d'échange (J) se calcule aisément à partir des différences d'énergies entre configurations magnétiques. Dans le cas du chrome, $N = 3$ ($N =$ nombre d'électrons d célibataire sur le site du métal), ce qui permet de remonter à la valeur de J suivant la formule $J = (E_{\text{AF}} - E_{\text{F}})/36$, E_{F} étant l'énergie pour la configuration ferromagnétique et E_{AF} pour la configuration antiferromagnétique (AFM1 ou AFM2). Les configurations AFM sont toujours les plus stables quelle que soit la valeur de U , en accord avec les interactions antiferromagnétiques dominantes observées lors de l'étude magnétique expérimentale, comme nous le verrons plus loin (partie « 1.4.2 Magétisme »). De plus les énergies des deux dernières configurations magnétiques, très proches, confirment l'influence très faible des couplages inter-chaînes qui sont négligeables. Cela se traduit par des J calculés très similaires avec AFM1 ou AFM2.

Tableau B. III. 10 : Récapitulatif des valeurs de couplages intra- et inter chaîne (J_{AFM1}) et de couplage intra chaîne (J_{AFM2}). Les énergies des configurations magnétiques sont données pour une supermaille $2a \times 2b \times c$. Les valeurs sont données pour différentes valeurs du terme d'Hubbard effectif U_{eff} .

U_{eff} (eV)	E_{AFM1} (eV)	E_{AFM2} (eV)	E_{F} (eV)	J_1 (à partir de AFM1) (K)	J_1 (à partir de AFM2) (K)
Ba₃VCrO₃S₄					
3	-626.36214	-626.36226	-626.01453	-112.051166	-112.089848
3.5	-624.04422	-624.04435	-623.75146	-94.370413	-94.412319
4	-621.78141	-621.78155	-621.53725	-78.704332	-78.749460
5	-617.41109	-617.41124	-617.24894	-52.268625	-52.316977
6	-613.23386	-613.23404	-613.13761	-31.025934	-31.083956

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

Mesures magnétiques :

Etant donnée la configuration électronique d^0 du V^{5+} dans les entités tétraédriques, le comportement magnétique du matériau est donc du fait des Cr^{3+} de configuration électronique d^3 menant à des chaînes $S=3/2$. Le comportement de la susceptibilité et de l'aimantation des trois composés $Ba_3VCrO_3S_4$, $Ba_3V_2O_3S_4$ et $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ sont présentés respectivement en Figure B. III. 9, Figure B. III. 10 et Figure B. III. 11.

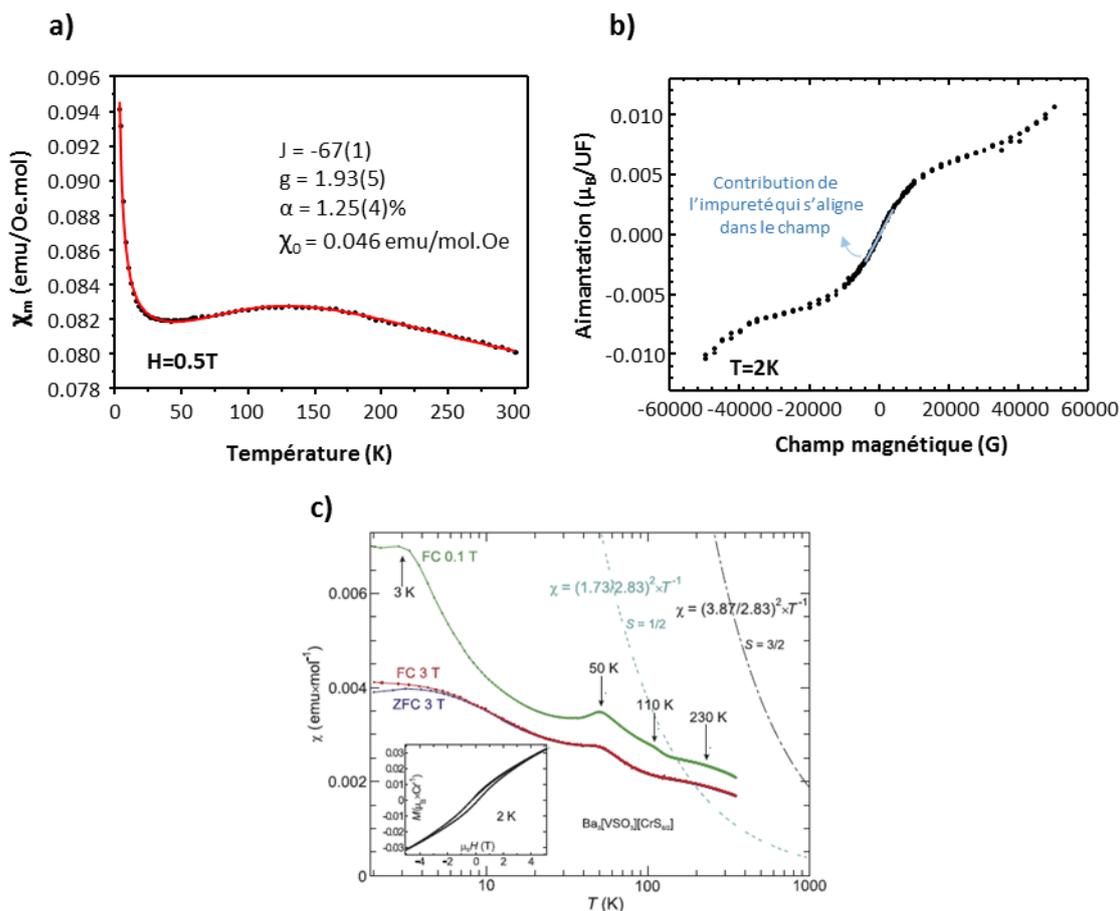


Figure B. III. 9 : Comportement a) de la susceptibilité et b) de l'aimantation à 2K de $Ba_3CrS_3(VO_3S)$. c) Comportement de la susceptibilité issue des travaux de Kim et al.⁹

• **Chaînes de Cr^{3+} :**

L'allure de la susceptibilité de $Ba_3VCrO_3S_4$ montre une évolution en fonction du champ externe, Figure B. III. 9c. Les phénomènes « *mous* » observés à 0.1 T disparaissent majoritairement à champ plus haut. Nos mesures expérimentales à 0.3T montrent une évolution de $\chi(T)$ de type chaîne de spin en forme de dôme typique de systèmes antiferromagnétiques de basse dimension. La présence d'une impureté paramagnétique évidente à basse température est responsable aussi de la forme de l'aimantation au bas champ. La susceptibilité a été affinée via un modèle mathématique de chaîne de spin 3/2 selon un spin de type Heisenberg (isotrope).^{11,12} Une bonne juxtaposition des courbes

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

simulées et expérimentales (surtout pour les températures inférieures à 300K) est ainsi obtenue avec les paramètres indiqués sur la Figure B. III. 9a. La valeur inférieure à zéro de la composante $J = -67K$ est en accord avec les valeurs de J calculées par DFT pour $U = 5$ et 6 eV. La composante paramagnétique représente 1.25% des spins. Au-delà de 300K (domaine non présenté), une petite composante χ_0 ferromagnétique affinée dans notre modèle total vient fausser les résultats et dévier la courbe de la théorie du calcul. Cette composante est observable à fort grossissement sur l'aimantation en fonction du champ, Figure B. III. 9b. Au final, $Ba_3VCrO_3S_4$ semble bien reproduire (à champ moyen) la susceptibilité d'une chaîne AFM de spin 3/2. Les phénomènes aux plus basses températures, quant à eux, restent mal compris.

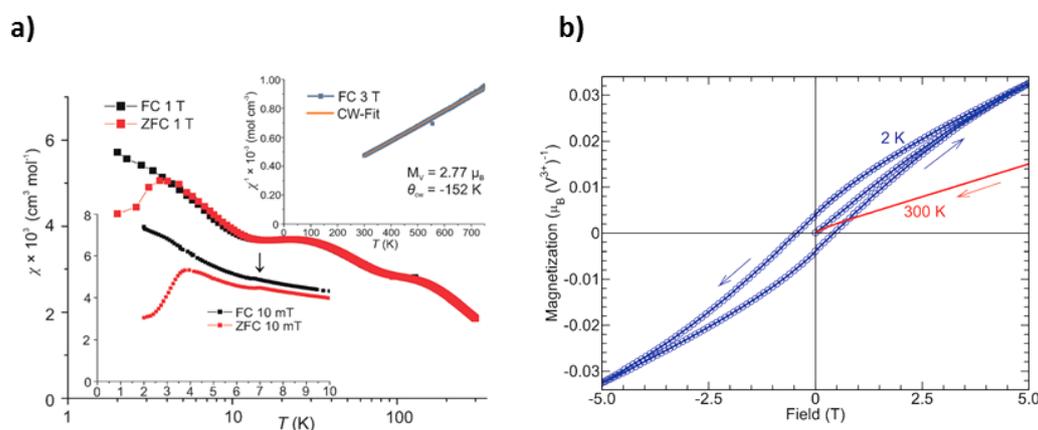


Figure B. III. 10 : Comportement a) de la susceptibilité et b) de l'aimantation à 2 et 300K de $Ba_3V_2O_3S_4$ issus des travaux de Hopkins et al.²

Ces phénomènes ont été reportés à champ fort (3T) et faible (10mT) dans le cas du composé au vanadium. Dans ce composé aussi une composante ferromagnétique évidente apparait sur le graphique de l'aimantation à basse température. Pour cette phase aussi, le comportement magnétique a été décrit comme celui d'un antiferromagnétique avec une composante ferromagnétique due aux impuretés (voir Figure B. III. 10).^{1,2}

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

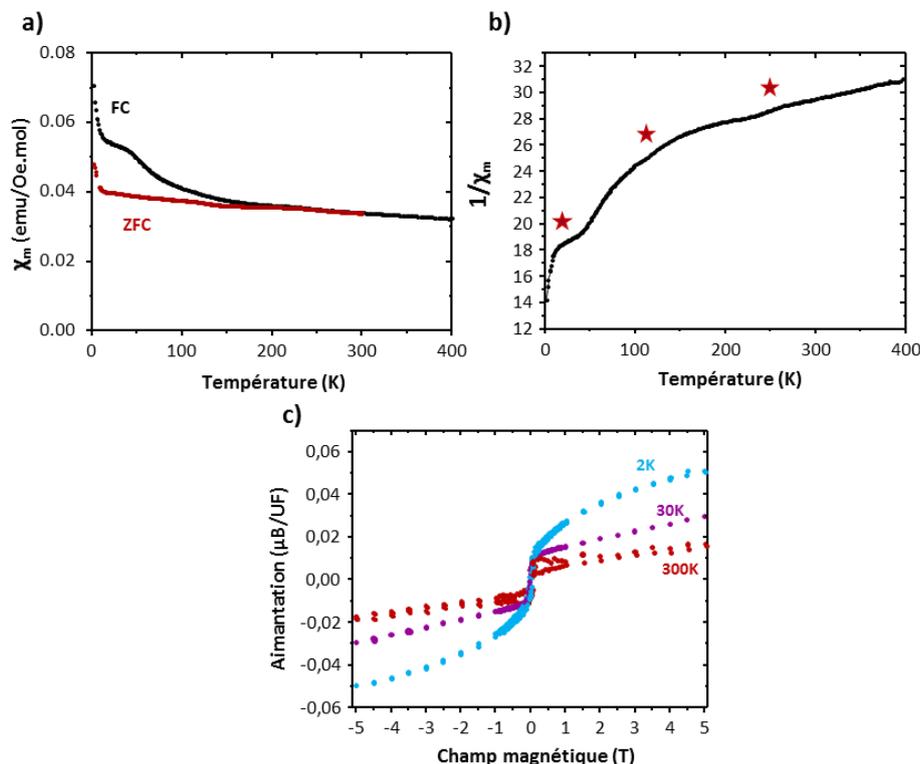


Figure B. III. 11 : Comportement a) de la susceptibilité et b) de l'inverse de celle-ci. Mise en évidence des trois anomalies par une étoile rouge. c) aimantation de $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ à 2, 30 et 300K.

- **Chaines mixtes Cr^{3+}/V^{3+} :**

Concernant le composé $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$, composées de chaînes supposées mixtes, le comportement de sa susceptibilité est à rapprocher de celui mesuré par Kim et al sur la phase $Ba_3VCrO_3S_4$.⁹ Il montre un écart entre les deux courbes en dessous de 200K compatible avec une composante ferromagnétique issue d'une impureté (probablement $BaCrO_3$, structure type pérovskite, $P6_3/mmc$, $T_C = 192K$) (voir Figure B. III. 11).¹⁴ Au-dessus de 200K, aucun moment n'est détecté.

Le tracé de l'inverse de la susceptibilité permet de bien mettre en avant les trois anomalies présentes sur la courbe à 35, 140 et 230K. Les deux premières anomalies ont déjà été reportées dans le cas de $Ba_3V_2O_3S_4$. Leur origine est encore sujet à discussion, mais les hypothèses tournent autour de de fluctuations dues au réseau magnétique quasi-1D.² La troisième anomalie à 230K est aussi présente dans le composé $Ba_3VCrO_3S_4$. L'équipe de Kim et al⁹ fait coïncider celle-ci avec des interactions antiferromagnétiques sur un réseau de faible dimension, ce qui conviendrait au comportement d'une colonne de Cr^{3+} comme dans le cas de notre matériau.

L'aimantation, enfin, présente les mêmes caractéristiques que celle mesurée pour $Ba_3VCrO_3S_4$, à savoir l'alignement de moments antiferromagnétiques aux grands champs, malgré une composante ferromagnétique évidente à faible champ. De 300 à 2K, la composante ferromagnétique est maintenue relativement inchangée, alors que la pente due composante antiferromagnétiques augmente. Le comportement est tout à fait standard et résulte d'une impureté dont nous n'avons pu nous débarrasser.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

1.4.3 Bilan des propriétés

Au final, au vu des propriétés physiques, $Ba_3VCrO_3S_4$ peut être classé dans la petite famille des composés possédant une chaîne Heisenberg $S=3/2$, tandis que $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ présente une chaîne plus complexe dans laquelle interviennent des spins $S=1$ et $S=3/2$. Puisque cette dernière est désordonnée (hypothèse la plus probable étant donné qu'aucun contrôle n'a été réalisé en vue d'obtenir un type de ségrégation particulier), on peut envisager différentes possibilités d'interactions impliquant les Cr^{3+} et/ou les V^{3+} . Cette complexité peut expliquer le comportement original en résistivité avec un comportement semi-conducteur à haute température, suivi d'une transition vers un « mauvais métal » (activé via des niveaux de défauts).

1.5 Conclusion

Au final, les structures $Ba_3VCrO_3S_4$ et $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$ sont isotypes de la phase $Ba_3V_2O_3S_4$. Comme elle, elles disposent de cations baryums et d'entités tétraédriques VO_3S qui séparent des chaînes d'octaèdres à faces partagées, à la différence que ces dernières ne sont pas des chaînes $(VS_3)_\infty$ mais des chaînes $(CrS_3)_\infty$ ou des chaînes mixtes.

En plus du composé $Ba_3VCrO_3S_4$ qui a fait l'objet d'une publication par autre groupe en parallèle, nous nous sommes intéressés à un composé au ratio vanadium plus élevé, $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$. Du point de vue des propriétés, l'étude de ces deux composés montre bien une évolution importante du comportement électrique de la phase en fonction du ratio V/Cr dans la chaîne. Pour des chaînes de Cr^{3+} , la résistivité est trop importante pour pouvoir mesurer le comportement électrique. Pour des chaînes mixtes Cr^{3+}/V^{3+} , un comportement semi-conducteur à haute température avec une transition vers un état « mauvais métallique » en dessous de 175K est observé (surement dû à l'activation de niveaux de défauts). A contrario, un comportement semi-conducteur est observé sur toute la gamme de température étudiée pour des chaînes de V^{3+} .

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, le composé $Ba_3VCrO_3S_4$ présente un comportement antiferromagnétique et des défauts ferromagnétiques (haute température) d'origine probablement extrinsèque. Les interactions entre chaînes sont quant à elles très faibles. Le composé $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$, quant à lui, présente aussi un comportement antiferromagnétique avec une composante ferromagnétique à basse température. Située entre $Ba_3V_2O_3S_4$ et $Ba_3V_{1.5}Cr_{0.5}O_3S_4$, sa susceptibilité présente des anomalies déjà observées dans les deux structures. Les anomalies à 35 et 140K ont été reportés pour $Ba_3V_2O_3S_4$ ² et leur origine est encore en discussion, tandis que celle à 230K a été reliée par l'équipe de Kim et al⁹ sur $Ba_3VCrO_3S_4$ à des interactions antiferromagnétiques sur un réseau de faible dimensionnalité.

2 Tentatives de ségrégations par colonnes dans les composés $(La,A)_3(Cu,Fe)_{1-x}SiS_7$ (A = Ba, Sr)

2.1 Stratégie générale

En partant des résultats de la littérature quant à la coordination triangulaire Cu^+S_3 et de la coordination octaédrique $Fe^{2+}S_6$ dans les unités MS_3 des sulfures de la famille précédente, voir (Figure B. III. 1), une possibilité de « *Design structural* » est offerte. Nous avons donc tenté, la modification de la structure $La_3CuSiS_7^3$ en intégrant une part des atomes de fer en substitution de certains atomes de cuivre dans le but de faire apparaître un ordre à longue distance ou au moins local. Les différentes étapes de notre réflexion sont données dans la Figure B. III. 12 et est détaillée ci-dessous, étape par étape :

- **a)** On imagine les chaînes MS_3 d'une structure mixte Fe^{2+}/Cu^+ . Sur la base des coordinations préférentielles des sites, la distance Cu-Fe serait de $\sim 1.5 \text{ \AA}$ ce qui est trop court. Les sites ne pouvant donc pas être occupés simultanément, la notion de lacunes sur le site Cu et/ou Fe s'impose.
- **b)** En conséquence à l'interface entre un fragment de triangles Cu^+S_3 et de $Fe^{2+}S_6$, on trouve donc forcément une lacune \square_{Cu} et une lacune \square_{Fe} sur les deux sites. Un remplissage « compact » des chaînes n'est donc pas possible. Chaque interface Cu/Fe rajoute des lacunes cationiques.
- **c)** Par exemple, pour une chaîne désordonnée contenant 16 sites octaédriques (soit 17 sites triangulaires sur la Figure B. III. 12c), une distribution de $\sim 50\%$ Fe et $\sim 50\%$ Cu conduit à un taux de remplissage partiel. On compte 7/16 FeS_6 et 6/17 CuS_3 tous les deux inférieurs à une occupation de 50% de leur site.
- **d)** On peut multiplier le nombre de site lacunaire en ordonnant Cu et Fe et donc en augmentant les interfaces Cu/Fe. Dans le cas idéal on obtient une occupation de 1/3 des sites Fe et Cu selon la formule $R_3Fe_{0.33}Cu_{0.33}XS_7$.
- **e)** Au final si on arrive à imposer une charge du réseau pour que tous sites Cu et Fe soient occupés, cela impose une ségrégation dans des chaînes différentes. C'est ce que nous avons tenté dans des composés de formule $[La_{2.5}(Sr/Ba)_{0.5}SiS_7]^{1.5-} [Cu_{0.5}Fe_{0.5}]^{1.5+}$ ou le site M est globalement totalement occupé.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

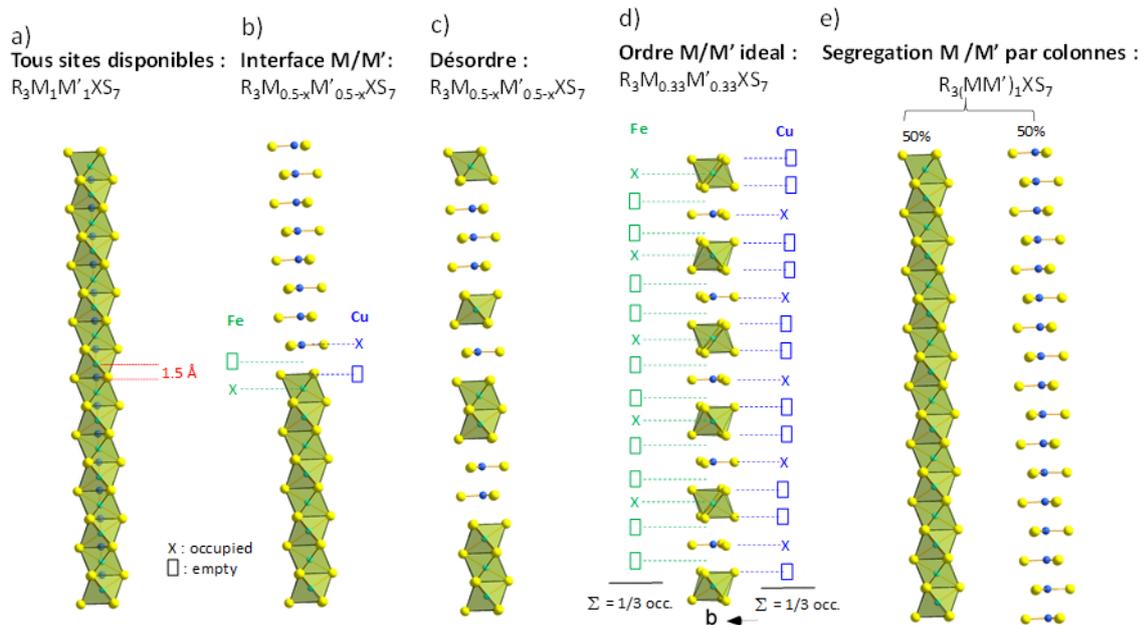


Figure B. III. 12 : a-e) différentes topologies de chaînes mixtes M (Fe) M' (Cu) selon une occupation de sites différents CuS_3 vs FeS_6 . L'argumentaire pour chaque point a \rightarrow e est détaillé dans le texte ci-dessus.

- f)** problème posé par le caractère lacunaire des tunnels : Un des problèmes sur lesquels nous reviendrons et que nous n'avons absolument pas anticipé au début de cette étude est l'aptitude des chaînes $[MS_3]$ à se stabiliser dans des stœchiométries cationiques très largement déficientes, et ceux même en l'absence d'interface M/M' . On peut par exemple noter les composés $La_3Co_{0.5}SiS_7$ ¹⁵ et $La_3Sb_{0.33}SiS_7$ ¹⁶ dans lesquels les sites M octaédriques sont occupés à 50% et 33% respectivement. Nous devons alors considérer dans des phases mixtes Fe^{2+}/Cu^+ l'influence des lacunes \square ce qui conduira à de multiples possibilités pour remplir une chaîne pour une même charge, par exemple $1/3\square^{0+} + 1/3 Fe^{2+} + 1/3 Cu^+ \cong 1/2 \square^{0+} + 1/2 Fe^{2+}$. A l'opposé, l'ensemble des composés de la littérature semble valider un site A complètement rempli de manière systématique.

2.2 Synthèse de la phase

Comme expliqué ci-dessus, la stabilité des phases prédites avec des colonnes distinctes, implique un mélange Cu/Fe. En même temps la charge de la charpente est modifiée par un mélange d'alcalino-terreux divalents et de lanthanides trivalents.

Nous avons dans un premier temps souhaité vérifier l'existence ou non de composés mixtes Fe/Cu non répertoriés dans la littérature. Nous avons préparé une composition correspondant à $La_3(Cu_{0.5}Fe_{0.5})Si_7$ non défini structuralement mais de composition proche du composé défini idéal $La_3(Cu_{0.33}Fe_{0.33})Si_7$. Evidemment l'intérêt d'étudier ce type de composition est de comprendre, dans nos conditions de synthèse, la préférence relative du Cu^+ et Fe^{2+} d'intégrer la structure de manière compétitive. Sa synthèse consiste à mélanger et broyer les précurseurs La_2S_3 , Fe, CuI, Si et S en proportion 3/2, 1/2, 1/2, 1 et 5/2 jusqu'à obtenir une préparation homogène. Cette étape est réalisée en boîte à gant sous atmosphère d'argon afin de préserver les précurseurs sensibles à l'air. L'utilisation du CuI permet de favoriser la formation de cristaux.¹⁷ L'échantillon est ensuite scellé dans un tube de quartz de 9 mm de diamètre sous un vide compris entre 9 et 11×10^{-2} mbars.

Le système va enfin suivre un traitement thermique en plusieurs étapes. Il est tout d'abord chauffé à $900^\circ C$ lentement suivant une rampe en température de $50^\circ C/h$. Puis, il est maintenu à cette température pendant une durée de 96h. Enfin, il est lentement ramené à $700^\circ C$ en 40 heures, avant de revenir à température ambiante naturellement. A cette température il n'y a pas de cristaux de taille suffisante pour une étude en diffraction. Le diagramme DRX de la phase est présenté en Figure B. III. 13 et montre la présence de quelques impuretés comme Fe_3Si , La_5S_7 ou $FeSi_2$. Ce résultat semble montrer une incorporation préférentielle du cuivre dans la structure que nous confirmerons par analyse DRX de monocristaux. Un traitement thermique supplémentaire à $1000^\circ C$ a permis de faire croître des cristaux adéquats.

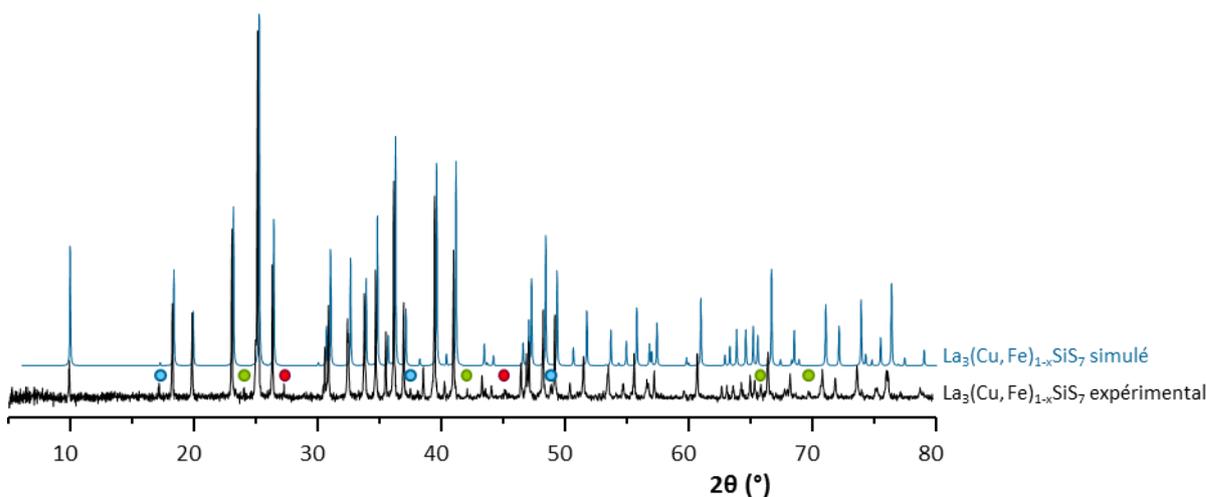


Figure B. III. 13 : Comparatif des diagrammes DRX ($5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, pas : 0.02° et temps d'acquisition : 1s) de l'échantillon expérimental de $La_3(Cu, Fe)_{1-x}Si_7$ avec sa simulation. La présence d'impureté est signalée par des ronds colorés (bleu : $FeSi_2$, rouge : Fe_3Si et vert : La_5S_7).

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

L'échantillon récupéré se présente sous la forme de cristaux noirs correspondant à une formule générale $La_3(Cu,Fe)_{1-x}Si_7$. Le diagramme théorique calculé après affinement (voir partie « 2.3 Résolution cristallographique ») semble montrer une évolution légère de la maille et donc de la stœchiométrie pendant la cristallisation.

2.3 Résolution cristallographique

La détermination de la structure du composé s'est faite en sélectionnant un cristal de la préparation et en l'examinant par diffraction des RX sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 XRK900. Les détails de la collecte et de l'affinement sont récapitulés dans les

Tableau B. III. 11 et Tableau B. III. 12. Dans une première étape, l'affinement les occupations des sites La, Cu et Fe mènent à une formule quasi-neutre $La_{2.945}Cu_{0.477}Fe_{0.337}Si_7$ avec un R_1 de 2.84%, dont les paramètres atomiques sont disponibles dans les tableaux en annexe 3. Cependant, dans cette famille de composés il semble peu probable d'aboutir à un site de Lanthane déficitaire, nous avons donc préféré maintenir le site de Lanthane plein selon une contrainte d'électroneutralité entre les sites Fe et Cu. Cela conduit à un meilleur affinement ($R_1 = 1.8\%$) et à la formule $La_3Cu_{0.484}Fe_{0.258}Si_7$. Le poids des lacunes est donc très important selon une formule idéale $La_3Cu_{0.5-2\delta}Fe_{0.25+\delta}Si_7$. En focalisant sur les lacunes \square_{Fe} (75%) sur la base de notre stratégie (Figure B. III. 12), chaque site Fe isolé dans une chaîne Cu devant idéalement amener deux lacunes \square_{Fe} , nous nous trouvons très loin de chaînes « compactes » et ce en raison du caractère volontiers « excessivement lacunaire » des chaînes discutées au point f).

Tableau B. III. 11 : Récapitulatif des informations de la collecte sur monocristal du $La_3Cu_{0.484}Fe_{0.258}Si_7$ à température ambiante.

Collecte de donnée	
Equipement	Bruker D8 XRK900
λ (Mo $K\alpha$ (monochromateur graphite); Å)	0.71073
Densité calculée ($g \cdot cm^{-3}$)	4.43718
Dimensions Cristal (μm)	~ 20
Couleur	Noir
Mode de balayage	ω, φ
θ (min-max) (°)	2.28 – 40.37
μ (mm^{-1} ; for $\lambda K\alpha = 0.71073$ Å)	14.405
R(int) (%)	3.47
Enregistrement de l'espace réciproque	$-18 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 18$ $-10 \leq l \leq 10$
Nombre de réflexions mesurées	2251
Nombre de réflexions significatives ($I > 3\sigma(I)$), total)	2049

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

Tableau B. III. 12 : Récapitulatif des informations de l'affinement sur le cristal $La_3Cu_{0.484}Fe_{0.258}Si_7$ et sur son affinement.

Cristal (T=298K)	
Formule	$La_3Cu_{0.484}Fe_{0.258}Si_7$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	710.7
Symétrie	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3$
Paramètres de maille (Å)	a = 10.3001(8) Å c = 5.789(1) Å
Volume	531.9(1) Å ³
Z	2
Affinement	
Nombre de paramètres affinés	43
Méthode/programme d'affinement	refinement on F
Système de pondération	sigma
R1(F) [$I > 3\sigma(I)$]/R1(F ²) [all data, %]	0.0180/0.0208
wR2(F ²) [$I > 3\sigma(I)$]/wR2(F ²) [all data, %]	0.0238/0.0242
GOF	1.23
Densité électronique résiduelle max/min (e-/Å ³)	0.65/-0.65

La structure finale est représentée en Figure B. III. 14. Elle consiste en des chaînes mixtes de fer et de cuivre Plus précisément, ces chaînes sont constituées d'unités Cu^+S_3 avec de distances Cu-S = 2.224(7) Å. Les octaèdres FeS_6 ont des distances Fe-S = 2.652(2) Å. Deux sites adjacents Cu-Fe ne peuvent pas être occupés simultanément (occ. ≤ 0.5), mais on imagine de longues séquences de triangles CuS_3 .

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D
 $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

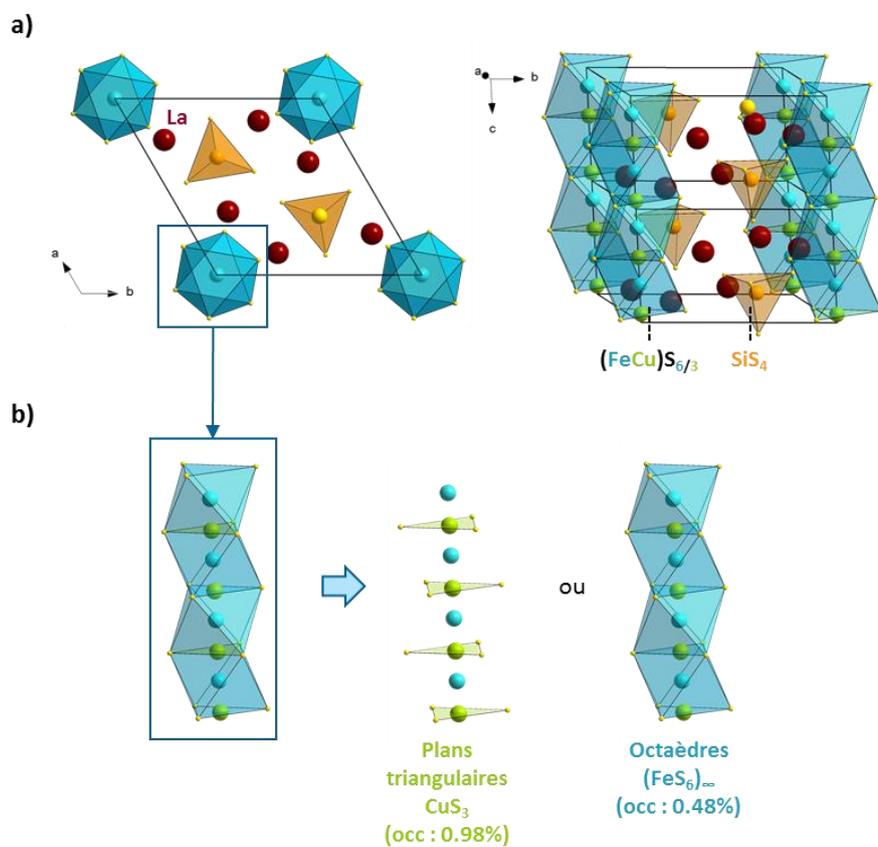


Figure B. III. 14 : Représentation a) de la structure cristalline de $La_3Cu_{0.5-2\delta}Fe_{0.25+\delta}Si_7$. b) Zoom sur les deux types de « chaînes » CuS_3 et FeS_6 présentes dans la structure.

L'ensemble des positions atomiques, des paramètres anisotropiques et des distances interatomiques de la phase $La_3Cu_{0.484}Fe_{0.258}Si_7$ sont décrites dans les Tableau B. III. 13, Tableau B. III. 14 et Tableau B. III. 15 qui suivent.

Tableau B. III. 13 : Récapitulatifs des positions atomiques de la phase $La_3Cu_{0.484}Fe_{0.258}Si_7$.

Atomes, sites, occ.	x	y	z
La1, 6c	0.12547(1)	0.35934(1)	0.4576(1)
Cu1, 2a, 0.982%	0	0	0.4783(4)
Fe1, 2a, 0.477%	0	0	0.7224(8)
Si1, 2b, 0.337%	2/3	1/3	0.3738(3)
S1, 6c	0.24533(6)	0.16066(6)	0.4172(4)
S2, 6c	0.88669(7)	0.41130(7)	0.2350(2)
S3, 6c	2/3	1/3	0.7384(3)

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

Tableau B. III. 14 : Récapitulatifs des valeurs des paramètres anisotropiques associés à chaque atome de la phase $La_3Cu_{0.484}Fe_{0.258}SiS_7$.

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La1	0.00891(5)	0.00790(5)	0.00842(6)	0.00457(4)	- 0.00069(8)	- 0.00051(7)
Cu1	0.0077(3)	0.0077(3)	0.0222(9)	0.00386(3)	0.000000	0.000000
Fe1	0.0036(4)	0.0036(4)	0.027(2)	0.00178(5)	0.000000	0.000000
Si1	0.0038(2)	0.0038(2)	0.0024(4)	0.00189(1)	0.000000	0.000000
S1	0.0124(2)	0.0104(2)	0.0104(3)	0.0074(2)	- 0.0003(3)	- 0.0011(2)
S2	0.0111(2)	0.0111(2)	0.0082(5)	0.00556(1)	0.000000	0.000000
S3	0.0097(2)	0.0094(2)	0.0106(3)	0.0057(2)	- 0.0003(2)	0.0010(2)

Tableau B. III. 15 : Paramètres de maille, densité et distances interatomiques de la phase $La_3Cu_{0.484}Fe_{0.258}SiS_7$.

$La_3Cu_{0.484}Fe_{0.258}SiS_7$ affinée	
a (Å)	10.3001(8)
c (Å)	5.789(1)
V (Å ³)	531.9(1)
Densité (g/cm ³)	4.43718
d Cu1,S1(Å) (x3)	2.224(7)
d Fe1,S1 (Å) (x3)	2.652(2)
d Fe1,S1 (Å) (x3)	2.654(2)
d Si1,S2 (Å) (x3)	2.1465(9)
d Si1,S3 (Å)	2.110(2)

Pour anticiper l'existence de segments d'octaèdres FeS_6 partageant des faces, nous avons mesuré les propriétés magnétiques du composé $La_3Cu_{0.484}Fe_{0.258}SiS_7$. Cependant le comportement montré sur la Figure B. III. 5 ne révèle pas de domaine paramagnétique, mais plutôt une forme de $\chi(T)$ très molle qui suggère des unités de basses dimensions qui pourrait être révélatrices d'unités Fe_nS_{3n+3} fortement couplées dès la température ambiante. A ce stade, considérant que 50% du fer n'entre pas dans la phase, il nous paraît difficile de conclure et d'autres expériences suivront sur des phases plus pures.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

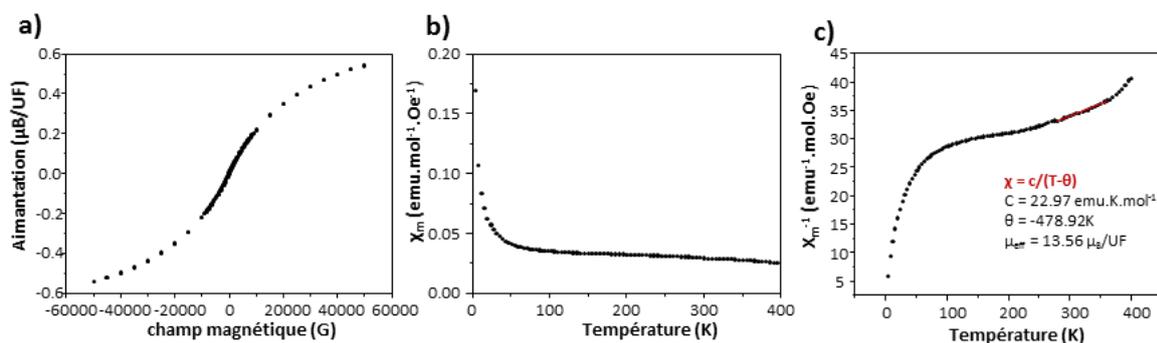


Figure B. III. 15 : a) Comportement de l'aimantation à 4K et de b) la susceptibilité magnétique à 0.1T de $La_{2.945}Cu_{0.477}Fe_{0.337}SiS_7$. c) Inverse de la susceptibilité et résultat de l'affinement de la Curie Weiss entre 290 et 360K.

Bien que les conditions de synthèse de départ avaient pour but de réaliser un matériau possédant 50% de fer et 50% de cuivre, après affinement la réalité montre que le composé possède donc une quantité légèrement plus grande de cuivre que de fer.

En termes d'anisotropie, nous pouvons remarquer des valeurs plus fortes pour le fer par rapport au cuivre contenu dans les mêmes chaînes. Ceci traduit sûrement un effet de la présence du caractère plus compact des enchaînements des CuS_3 plus nombreux, au contraire des FeS_6 dont le déplacement local dépend fortement des unités périphériques (Fe, lacunes ou Cu).

2.4 Réalisation de deux nouveaux composés parents

Nous avons ensuite entrepris la synthèse de deux nouveaux composés de formule générale $La_{2.5}(Sr/Ba)_{0.5}Cu_{0.5}Fe_{0.5}SiS_7$ ($x = 0.5$), comprenant une substitution partielle du lanthane par du Ba^{2+} ou du Sr^{2+} . On rappelle, comme discuté plus haut que cette stœchiométrie réalisée devrait conduire à des chaînes exclusivement Cu et d'autres exclusivement Fe.

Deux nouvelles préparations ont ainsi été obtenues. Bien que ne présentant pas de phase pure d'après la DRX, elles possèdent des cristaux très intéressants qui ont fait l'objet de trois collectes (une sur le composé au strontium et deux sur le composé au baryum pour validation) (voir annexe 4 pour la stratégie de collecte). L'affinement des données de ces collectes mettent en évidence deux nouvelles phases : $La_{2.835}Ba_{0.165}Cu_{0.611}Fe_{0.277}SiS_7$ ($La_{2.844}Ba_{0.156}Cu_{0.598}Fe_{0.282}SiS_7$ pour le deuxième cristal de la même préparation) et $La_{2.723}Sr_{0.277}Cu_{0.513}Fe_{0.382}SiS_7$, avec de bonnes valeurs pour les facteurs de fiabilité de 2.51% et 3.18% respectivement. Les structures finales sont neutres (ou quasi-neutre dans le cas du deuxième cristal de la préparation au baryum qui a un léger excès de 0.006 charges positives) et sont disponible en Figure B. III. 6. On note dans ces phases que le ratio La/Ba n'est malheureusement pas idéal pour les phases imaginées, avec une incorporation préférentielle du lanthane, malgré la stœchiométrie du mélange. On retrouve également une incorporation du cuivre très majoritaire. Dans le cas du mixte Ba/Sr, l'occupation totale du site M/M'cationique est proche de 1. (i.e.0.895). Dans ce cas, même si les lacunes se placent aux interfaces Cu/Fe, leur proportion

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

est suffisamment faible pour envisager de longs segments de polyèdres CuS_3 d'une part et FeS_6 d'autre distincts. Notre étude en microscopie HAADF n'a pas permis de conclure à ce jour.

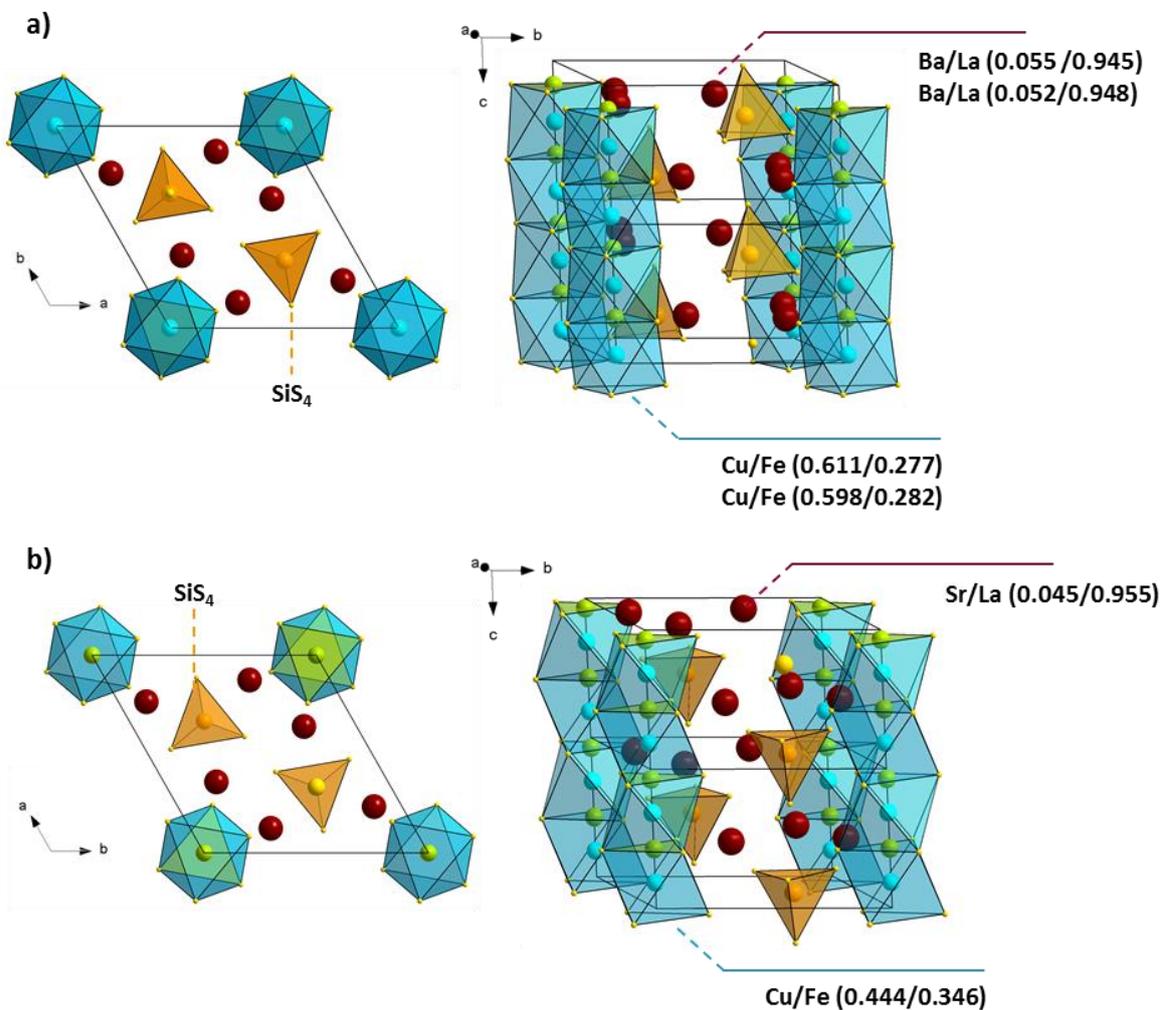


Figure B. III. 16 : structure des composés a) $La_{2.835}Ba_{0.165}Cu_{0.611}Fe_{0.277}Si_7$ et $La_{2.844}Ba_{0.156}Cu_{0.598}Fe_{0.282}Si_7$, ainsi que b) $La_{2.723}Sr_{0.277}Cu_{0.513}Fe_{0.382}Si_7$.

Les positions atomiques, très proches de celles de la structure au lanthane sont résumées en Tableau B. III. 16 et Tableau B. III. 17 ci-dessous, tandis que les paramètres d'anisotropie et les distances interatomiques sont disponibles en annexe 5.

Tableau B. III. 16 : Tableau récapitulatif des paramètres de maille, du volume et du facteur de fiabilité de chaque cristal

Atomes	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Facteur de fiabilité (%)
$La_{2.835}Ba_{0.165}Cu_{0.611}Fe_{0.277}Si_7$	10.326(2)	5.822(3)	537.6(3)	2.51
$La_{2.844}Ba_{0.156}Cu_{0.598}Fe_{0.282}Si_7$	10.3066(4)	5.8123(3)	534.70(4)	3.20
$La_{2.723}Sr_{0.277}Cu_{0.513}Fe_{0.382}Si_7$	10.3224(3)	5.8043(4)	535.60(2)	3.18

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

Tableau B. III. 17 : Récapitulatif des positions atomiques et des occupations de chaque atome des trois cristaux.

Atomes, site, occ.	x	y	z	Ueq
La_{2.835}Ba_{0.165}Cu_{0.611}Fe_{0.277}Si₇				
La, 6c, 0.945	0.23402(3)	0.36023(3)	0.6981(2)	0.0094(1)
Ba, 6c, 0.055	0.23402(3)	0.36023(3)	0.6981(2)	0.0094(1)
Cu, 2a, 0.611	0.00000	0.00000	0.6766(7)	0.0120(7)
Fe, 2a, 0.277	0.00000	0.00000	-4.060(3)	0.0262(2)
Si, 2b	1/3	2/3	0.2805(6)	0.0029(7)
S1, 6c	0.2455(2)	0.0849(2)	0.6854(6)	0.0115(5)
S2, 6c	0.4752(2)	0.5882(2)	0.4206(4)	0.0109(6)
S3, 2b	1/3	2/3	-0.0815(6)	0.0119(8)
La_{2.844}Ba_{0.156}Cu_{0.598}Fe_{0.282}Si₇				
La, 6c, 0.948	0.12633(5)	0.36031(5)	0.0345(4)	0.0090(2)
Ba, 6c, 0.052	0.12633(5)	0.36031(5)	0.345(4)	0.0090(2)
Cu, 2a, 0.598	0.00000	0.00000	0.057(1)	0.0108(9)
Fe, 2a, 0.282	0.00000	0.00000	0.302(4)	0.026(3)
Si, 2b	1/3	2/3	0.451(1)	-0.0008(1)
S1, 6c	-0.1606(2)	0.0852(2)	0.0470(8)	0.0112(7)
S2, 6c	1/3	2/3	0.8144(9)	0.0122(9)
S3, 2b	0.1128(3)	0.5881(3)	0.3116(6)	0.0104(8)
La_{2.723}Sr_{0.277}Cu_{0.513}Fe_{0.382}Si₇				
La, 6c, 0.955	0.76529(7)	0.12506(7)	0.0484(4)	0.0118(2)
Ba, 6c, 0.045	0.76529(7)	0.12506(7)	0.0484(4)	0.0118(2)
Cu, 2a, 0.444	1.00000	0.00000	0.070(2)	0.013(2)
Fe, 2a, 0.346	1.00000	0.00000	-0.180(3)	0.024(3)
Si, 2b	2/3	1/3	0.465(1)	0.009(1)
S1, 6c	2/3	1/3	0.827(1)	0.016(1)
S2, 6c	0.7563(3)	-0.1599(3)	0.0597(1)	0.0148(1)
S3, 2b	0.5258(4)	0.1149(3)	0.3265(8)	0.0123(1)

2.5 Conclusion

Dans les différentes phases étudiées de cette partie, le composé final dispose de plus de cuivre que de fer. La structure finale de tous les composés, très proche de La_3CuSiS_7 , se présente sous forme de chaînes 1D constituées de polyèdres FeS_6 (cation Fe^+ au centre de six sulfures) reliés les uns aux autres par leur face correspondant au plan triangulaire CuS_3 (cation Cu^+ au centre de trois sulfures). Ainsi, d'après l'affinement, les chaînes sont à la jonction entre les structures $La_3Fe_{0.5}SiS_7$ qui présente des chaînes de polyèdre FeS_6^4 et de La_3CuSiS_7 qui ne présente pas de chaînes mais une superposition de plan triangulaires CuS_3 .³ Les chaînes sont séparées les unes des autres par des entités SiS_4 et des cations La^{3+} .

L'occupation partielle des atomes de cuivre et de fer dans la structure laisse entendre une ségrégation des chaînes d'une part en chaînes de polyèdres FeS_6 (comme dans la structure $La_3Fe_{0.5}SiS_7$)⁴ et d'autre part en superposition suivant c de plan triangulaire CuS_3 (comme dans la structure La_3CuSiS_7).³

Pour rappel, l'objectif derrière la réalisation de ces structures isotype à La_3CuSiS_7 était de faire apparaître un ordre structural dans les chaînes en substituant une part des superpositions de cuivre par des chaînes de fer. D'après notre théorie, cet ordre se serait manifesté par une organisation ordonnée de chaînes de fer FeS_6 et de « chaînes » de cuivre CuS_3 dans une sorte de surstructure. Cet objectif n'est, au final, que partiellement atteint, à savoir que deux sites distincts de fer et de cuivre ont bel et bien été créés, mais avec des occupations partielles et complètement désordonnées.

Références :

- (1) Calvagna, F.; Zhang, J.; Li, S.; Zheng, C. Synthesis and Structural Analysis of $Ba_3V_2O_3S_4$. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (2), 304–307.
- (2) Hopkins, E. J.; Prots, Y.; Burkhardt, U.; Watier, Y.; Hu, Z.; Kuo, C.-Y.; Chiang, J.-C.; Pi, T.-W.; Tanaka, A.; Tjeng, L. H.; et al. $Ba_3V_2S_4O_3$: A Mott Insulating Frustrated Quasi-One-Dimensional $S = 1$ Magnet. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (21), 7938–7943.
- (3) Societe Chimique de France. *Les Composés Hexagonaux de Type La_3CuSiS_7* ; 1970; Vol. 7.
- (4) Michelet, A.; Flahaut, J. Chimie Minérale Sur Les Composés Du Type $La_6MnSi_2S_{14}$. *Comptes Rendus des Seances l'Academie des Sci. Ser. C Sci. Chim.* **1969**, *269*, 1203–1205.
- (5) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229* (5), 345–352.
- (6) Brese, N. E.; O'Keeffe, M. Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1991**, *47* (2), 192–197.
- (7) Fukuoka, H.; Miyaki, Y.; Yamanaka, S. High-Pressure Synthesis and Structures of Novel Chromium Sulfides, Ba_3CrS_5 and $Ba_3Cr_2S_6$ with One-Dimensional Chain Structures. *J. Solid State Chem.* **2003**, *176* (1), 206–212.
- (8) Petricek, S.; Boller, H.; Klepp, K. A Study of the Cation Order in Hollandite-like $M_xT_5S_8$ Phases. *Solid State Ionics* **1995**, *81* (3–4), 183–188.

CHAPITRE III : Nouveaux composés dans la famille des chalcogénures quasi-1D $A_3MX(Q,Q')_7$ (A : Terre rare, M : Métaux de transition, X : Si, Ge, V..., Q : chalcogènes)

- (9) Kim, J.; Lai, K. T.; Valldor, M. Magnetism on Quasi-1-D Lattices in Novel Non-Centrosymmetric $Ba_3CrVS_4O_3$ and in Centrosymmetric $La_3TMWS_3O_6$ (TM = Cr, Fe, Co). *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *435*, 126–135.
- (10) Iorgulescu, M.; Roussel, P.; Tancret, N.; Renaut, N.; Tiercelin, N.; Mentre, O. Mixed Metallic $Ba(Co,Mn)X_{0.2}XO_3-\delta$ (X=F, Cl) Hexagonal Perovskites. *J. Solid State Chem.* **2013**, *198*, 210–217.
- (11) G.Kresse, J. F. Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP). *Institut für Materialphysik: Vienna*. 2012.
- (12) Wagner, G. R.; Friedberg, S. A. Linear Chain Antiferromagnetism in $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. *Phys. Lett.* **9** **1964**, *11*.
- (13) Ben Yahia, H.; Gaudin, E.; Darriet, J.; Banks, M.; Kremer, R. K.; Villesuzanne, A.; Whangbo, M.-H. Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Electronic Structure of the New Ternary Vanadate $CuMnVO_4$. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (9), 3087–3093.
- (14) Zhu, Z. H.; Rueckert, F. J.; Budnick, J. I.; Hines, W. A.; Jain, M.; Zhang, H.; Wells, B. O. Magnetic and Electronic Structure of the Film-Stabilized Mott Insulator $BaCrO_3$. *Phys. Rev. B* **2013**, *87* (19), 195129.
- (15) Yue, M.; Yuguo, F.; Ren, L.; Qiliang, C.; Guangtian, Z. Structural Studies of Single Crystals $La_6NiSi_2S_{14}$ and $La_6CoSi_2S_{14}$ under High Pressure. *Phys. B+C* **1986**, *139–140*, 337–340.
- (16) Zhao, H.-J. Syntheses, Crystal Structures, and NLO Properties of the Quaternary Sulfides $RE_3Sb_{0.33}Si_7$ (RE =La, Pr). *J. Solid State Chem.* **2015**, *227*, 5–9.
- (17) Poduska, K. M.; Disalvo, F. J.; Min, K.; Halasyamani, P. S. Structure Determination of La_3CuGeS_7 and $La_3CuGeSe_7$. *J. Alloys Compd.* **2002**, *335*, 5–9.

Chapitre IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

Au cours de notre investigation des systèmes types La₃CuGeS₇, les tentatives d'incorporation du cobalt dans les sites octaédriques pour former une phase hypothétique de formule La₃(CuCo)_{2/3}GeS₇ n'ont pas permis, dans les conditions de synthèses, employées d'observer cette phase. En revanche, au cours de cette étude, des cristaux d'un nouveau sulfure de cobalt ont été identifiés. Bien que riche de composés variés, le diagramme de phase Co-S réserve encore des surprises avec la phase Co₇S₈ que nous allons étudier en détail dans ce chapitre. Même si cette phase s'écarte des autres familles de (oxy)chalcogénures présentées dans ce manuscrit, il nous a semblé particulièrement intéressant de montrer que de simples chalcogénures binaires peuvent encore être mis en exergue, et ce, avec des propriétés inattendues.

1 La famille des sulfures de cobalt

1.1 Les composés de la famille Co_xS_y

Les chalcogénures à métaux de transition sont depuis longtemps considérés comme des composés particulièrement intéressants du point de vue technologique de par leurs propriétés magnétiques et électroniques et ce dans des domaines variés (pour des dispositifs magnétiques, des détecteurs optiques, en catalyse,...).^{1,2} On peut par exemple noter les mémoires à base de switch résistifs dans des isolants de Mott de type AM₄Q₈ (A = Ga, Ge; M = V, Nb, Ta, Mo; Q = S, Se, Te).³ Parmi eux, les sulfures de cobalt définissent un diagramme de phase complexe constitué de phases souvent métalliques (Figure B. IV. 1), systématiquement étudiées du point de vue magnétique⁴ : Co₄S₃, CoS, Co₂S₃, Co₃S₄, Co₉S₈ et CoS₂ (les trois dernières étant les plus étudiées). Mentionnons aussi la composition Co₇S₈ détaillée plus-bas et considérée jusqu'à notre travail comme de structure CoS, lacunaire en cobalt. Ces matériaux, peu chers et abondants, sont connus pour leur diversité structurale.⁵ On y trouve de bons candidats pour la catalyse d'hydrodésulfuration,⁶ les supercondensateurs, les batteries lithium-ion, les batteries alcalines rechargeables et les cellules solaires,^{5,7} ou encore l'électrocatalyse de la réaction de l'oxygène dans les piles à combustible avec des tentatives pour intégrer CoS₂.⁸ Plus récemment, des efforts sont employés pour la synthèse de

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

sulfures de cobalt avec des tailles et morphologies de particules contrôlées. Des nano- et micro-cristaux de Co_9S_8 et de CoS_2 ,⁹ ou encore des nanofils de CoS ^{10,11} ont ainsi été reportés.

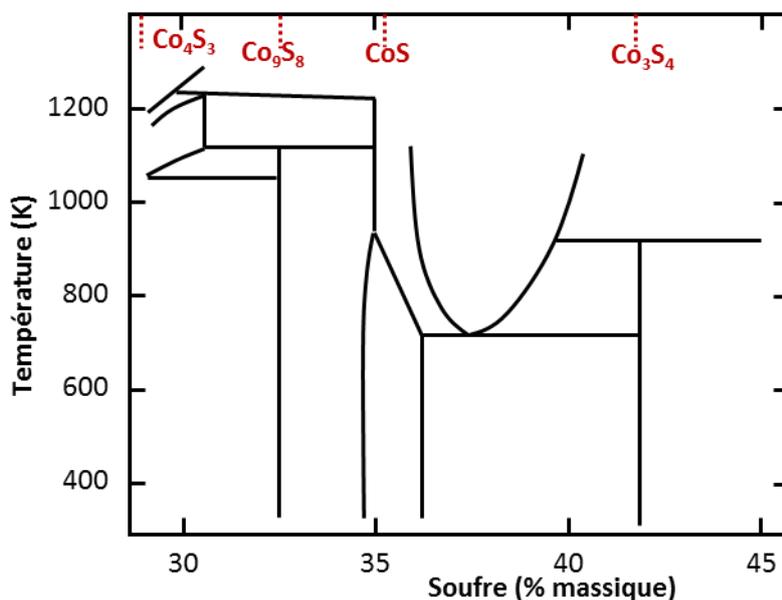


Figure B. IV. 1 : Diagramme de phase Co-S basé sur les données de susceptibilité magnétique.⁴

La pyrite $\text{Co}(\text{S}_2)$ ¹² est un métal ferromagnétique avec des Co^{2+} bas spin^{5,12-14} dus au champ cristallin « fort » amené par les anions disulfures $(\text{S}_2)^{2-}$ et une température de Curie aux alentours de 120 K,^{4,5,15,16} très sensible à la pression extérieure.¹⁷ Avec le Co_9S_8 et le CoS , le sulfure de cobalt CoS_2 est communément utilisé comme contre-électrode dans les cellules solaires sensibilisées.^{18,19}

Le composé de type spinelle Co_3S_4 ,²⁰ quant à lui, est un métal.^{21,22} Longtemps décrit comme un paramagnétique de Pauli, de récentes études en RMN et en diffusion des neutrons ont montré l'existence d'un ordre ferromagnétique impliquant la contribution localisée (faible) des électrons en dessous de $T_N = 58$ K.^{20,23} Le composé Co_9S_8 ²⁴ de structure cristalline cubique face centrée est lui aussi un composé métallique et ferromagnétique avec $\theta_{\text{CW}} = -50$ K.¹⁷

Bien moins connus que les précédents, les composés Co_4S_3 et Co_2S_3 ont fait l'objet de moins d'études et les informations les concernant sont donc moins complètes. Si la structure de Co_2S_3 , découverte par Buerger et Robinson, a été décrite comme de type spinelle dans le groupe d'espace $F4_1/d3_2/m$,²⁵ celle de Co_4S_3 demeurent encore inconnue à ce jour. A l'inverse, Co_4S_3 est décrit comme un matériau métallique paramagnétique,^{4,26} tandis que les propriétés de Co_2S_3 ne sont pas reportées.

Avant d'aborder l'objet de notre étude, la phase Co_7S_8 , il est essentiel de décrire la phase hexagonale CoS (groupe d'espace $P63/mmc$),² qui, comme nous le verrons plus tard, y est apparentée. Avec un comportement paramagnétique qui reste constant dans le domaine de température de 25 à 250 K et des interactions ferromagnétiques à basse température, CoS est décrit comme un matériau paramagnétique.⁷ En ce qui concerne ses propriétés électriques, il s'agit d'un semi-conducteur intrinsèque de type n avec une énergie d'activation mesurée aux alentours de 0.66 eV.^{27,28} De rares travaux font état de composés Co_{1-x}S légèrement lacunaires en cobalt sans toutefois les différencier d'un point de vue structural de CoS .^{2,7} Plus particulièrement, la composition Co_7S_8 ainsi que la

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

solution solide $\text{Co}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ ont été étudiées par le groupe de R. Cava qui ont supposés que ces phases présentaient le type structural CoS avec un désordre statistique sur le site du cobalt lacunaire.²⁹ Par conséquent, il semblerait que la confusion concernant le composé défini Co_7S_8 au cœur de ce chapitre découle de sa similitude avec le composé CoS . Comme expliqué dans la partie « 1.2 L'équivalent au fer : La pyrrhotite Fe_7S_8 », la pyrrhotite Fe_7S_8 , a été identifiée dès le début de l'étude du diagramme de phase des composés Fe-S et la confusion entre Fe_7S_8 et FeS n'existe pas.

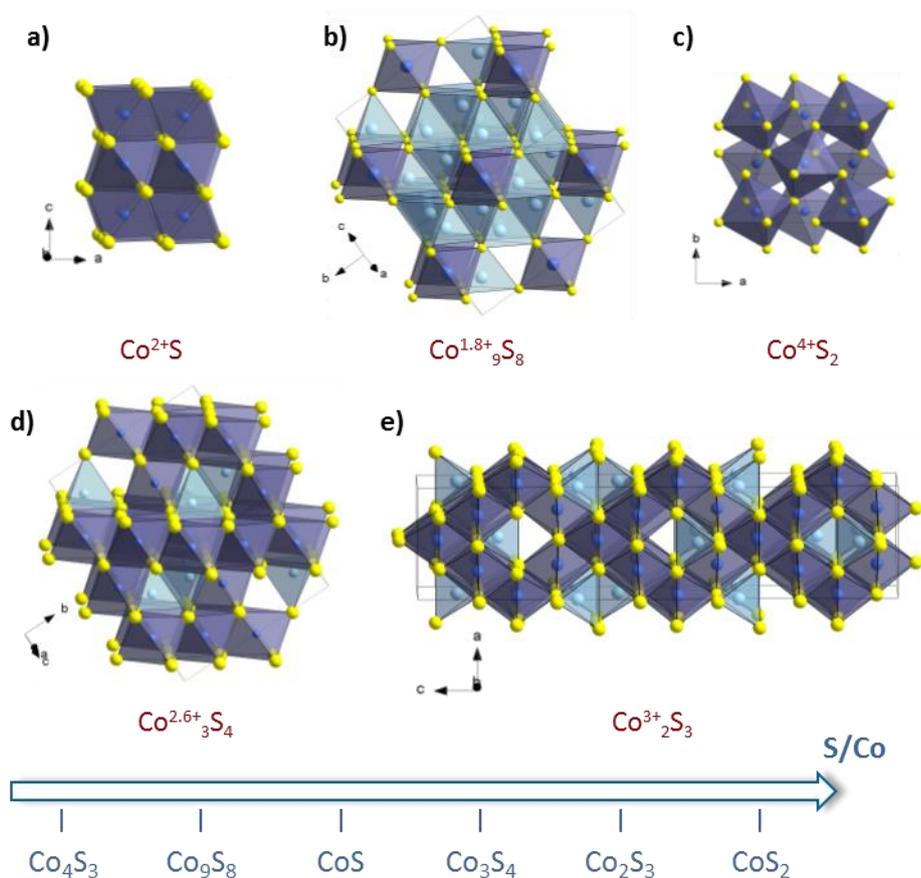


Figure B. IV. 2 : Représentation structurale des sulfures de cobalt a) CoS , b) Co_9S_8 , c) CoS_2 , d) Co_3S_4 et e) Co_2S_3 et organisation de ceux-ci en fonction de leur rapport S/Co.

L'ensemble des informations sur les structures et sur les propriétés de ces composés est résumé dans le Tableau B. IV. 1 et la Figure B. IV. 2. La Figure B. IV. 2 présente un schéma organisationnel des différentes phases en fonction de leur ratio Co/S.

CHAPITRE IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

Tableau B. IV. 1 : Récapitulatif du groupe d'espace des différents composés de sulfure de cobalt et de leurs propriétés électriques et magnétiques.

Sulfures de cobalt	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Propriétés magnétiques	Propriétés électriques
Co ₄ S ₃	Inconnu	Inconnus	Paramagnétique	Métal
Co ₉ S ₈	F m -3 m	a = 9.928 Å	Ferromagnétique	Métal
CoS	P 6 ₃ /m m c	a = 3.367 Å c = 5.177 Å	Paramagnétique	Semi-conducteur n
Co ₃ S ₄	F d 3 m	a = 9.405 Å	Ferromagnétique	Métal
Co ₂ S ₃	F 4 ₁ /d 3 ₂ /m	a = 9.44 Å	Inconnues	Inconnues
CoS ₂	P a -3	a = 5.521 Å	Ferromagnétique	Métal

1.2 L'équivalent au fer : La pyrrhotite Fe₇S₈

Si un ordre cationique dans Co₇S₈ n'a jamais été reporté, il n'en va pas de même pour son composé analogue dans le système Fe-S avec lequel il a pourtant de nombreuses similitudes. Pour autant, la complexité des phases de formule Fe₇S₈ en compétition ne permet pas encore, à ce jour, d'en avoir une vision complète, et de nombreux points demeurent encore source de discussion.¹⁷ L'étude détaillée de cette phase est d'autant plus compliquée que la méthode de préparation influence grandement les propriétés structurales, magnétiques et électriques finales.

Le composé Fe₇S₈, dit pyrrhotite, se distingue parmi les sulfures de fer sous-stoechiométriques en fer par rapport à FeS. Il existe sous deux formes différentes, dites naturelles et synthétiques, séparées par une transition de phase à 598 K. En dessous de la température de transition de phase, la structure de la pyrrhotite, apparentée au type NiAs, présente des couches alternées de cations déficitaires ou non. Les couches lacunaires sont décalées les unes par rapport aux autres selon un empilement ABCD, ce qui entraîne une multiplication par quatre du paramètre dans le sens de l'empilement, d'où la notation 4C de la pyrrhotite standard.^{30,31} Cette structure se rapproche fortement de celle présente dans la nature, appelée « pyrrhotite naturelle ».³⁰

Passé la température de transition, la structure cristallise dans le groupe d'espace P3₁21, et est appelée « pyrrhotite synthétique ». La transition d'une phase à l'autre est reliée à un phénomène de maillage, qui est toujours en discussion dans la communauté scientifique,^{32,31} et est associée à l'apparition de désordre dans les couches lacunaires.^{17,31,33}

Au niveau des propriétés, la pyrrhotite naturelle a un comportement ferrimagnétique³⁴ dû à l'alignement antiferromagnétique entre couches ferromagnétiques différentes qui ne se compensent pas. Le moment magnétique par atome de fer est évalué à 2.993 μ_B à température ambiante.³⁰ A la température de transition de phase de 598K, l'apparition de la phase synthétique s'accompagne d'une transition vers un comportement paramagnétique.³⁵

En ce qui concerne les propriétés électriques, la pyrrhotite naturelle présente le comportement en température typique d'un métal de type p à température ambiante, et de type n en dessous de 165K.³⁶ La pyrrhotite synthétique, quant-à-elle, montre un comportement typique d'un semi-conducteur de

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

type n mais avec une valeur de conductivité proche de celle d'un métal, un comportement encore mal compris.³⁰

D'autres composés sous-stœchiométriques sont reportés. On peut succinctement citer $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ (structure 6C),³⁷ $\text{Fe}_{9,017}\text{S}_{10}$ de structure 5C,³⁸ ou encore la phase modulée $\text{Fe}_{0,91}\text{S}$ (pyrrhotite 5.5C, le chiffre fractionné rend compte de la modulation).³⁹ Cependant, bien qu'il y ait un regain d'intérêt pour ce type de structure depuis ces dix dernières années, elles n'ont fait l'objet que de peu d'études. En effet, l'intérêt de la communauté scientifique pour les sulfures de fer se tourne plutôt vers le composé FeS dont le caractère supraconducteur a été déterminé récemment.⁴⁰

Structuralement, le composé Fe_7S_8 synthétique est donc très proche du composé Co_7S_8 dont nous allons parler par la suite. Par conséquent, la comparaison entre les deux structures est une analyse très intéressante à développer dans l'étude qui suit.

2 La synthèse de la phase Co_7S_8

Le composé Co_7S_8 a été synthétisé à partir d'un mélange des précurseurs Co et S dans les proportions stœchiométriques, broyé dans un mortier en agate jusqu'à obtenir un mélange bien homogène. Puis, le mélange est pastillé avant d'être placé dans un tube de quartz de 9 mm de diamètre scellé sous un vide primaire. Les précurseurs étant moins réactifs que pour les phases précédemment découvertes, il est possible de les manipuler sous atmosphère non contrôlée. Cependant, par précaution nous avons procédé à un lavage dans l'acide dilué du Co élément afin de retirer les couches d'oxydation possibles des particules, et les manipulations ont ensuite été menées sous atmosphère contrôlée.

Le tube de quartz est finalement placé dans un four tubulaire, où il va subir un traitement thermique en trois étapes. Une montée en température avec une rampe de $50^\circ\text{C}/\text{h}$ est tout d'abord appliquée jusqu'à 800°C . Puis, l'échantillon est maintenu à cette température pendant 96 heures. Enfin, il est laissé à refroidir jusqu'à température ambiante en 12 heures.

L'échantillon final obtenu se présente sous la forme d'une pastille grise métallique majoritairement composée de petits cristaux de Co_7S_8 se présentant sous la forme de plaquettes. En fonction des expériences, il est possible de voir apparaître l'impureté CoS , voir Co_9S_8 dans le composé final, mais la phase Co_7S_8 reste largement majoritaire. La Figure B. IV. 3 représente le diagramme DRX indexé de Co_7S_8 mesuré à l'aide d'un diffractomètre à anode tournante SMARTLAB RIGAKU.

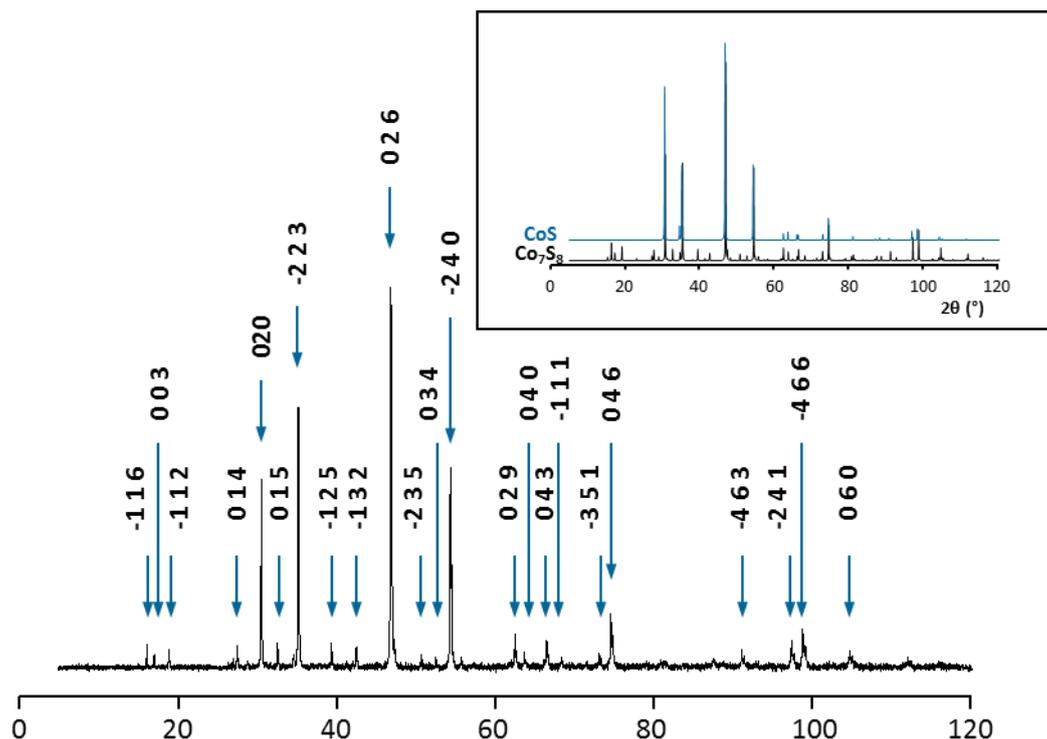


Figure B. IV. 3 : Diagramme DRX de la phase indexée Co_7S_8 par analyse SMARTLAB RIGAKU (gamme : $5 - 120^\circ$; pas : 0.01° ; temps d'acquisition : $0.5^\circ/\text{min}$). L'encart présente la comparaison entre les diagrammes Co_7S_8 et CoS (présence de pics de surstructure sur Co_7S_8).

La différence entre la phase Co_7S_8 et la phase CoS tient à la présence de pics de surstructure sur le diagramme de Co_7S_8 absents sur CoS (voir l'encadré Figure B. IV. 1). Par précaution, les échantillons finaux sont conditionnés sous une atmosphère contrôlée en boîte à gant pour éviter la formation d'impuretés oxydées avec le temps.

3 Résolution structurale du composé Co_7S_8

Affinement structural :

La détermination structurale de la phase Co_7S_8 a été réalisée à partir des données de diffraction des RX sur monocristal collectées à l'aide d'un diffractomètre APEX DUO. Cet appareil est équipé d'un détecteur linéaire LYNXEYE disposé en géométrie Bragg-Brentano et est muni d'une source de cuivre et de molybdène. Dans le cadre des mesures sur les cristaux de Co_7S_8 , seule la source au molybdène a été utilisée. Les informations concernant la collecte des données sur monocristal et son affinement sont disponibles dans le Tableau B. IV. 2 et le Tableau B. IV. 3.

CHAPITRE IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

Tableau B. IV. 2 : Récapitulatif des informations de la collecte sur monocristal.

Collecte des données	
Equipement	Bruker D8 XRK900
λ (Mo K α (monochromateur graphite); Å)	0.71073
Densité calculée (g.cm ⁻³)	5.4302
Dimensions cristal (μ m)	~60
Couleur	métallique
Mode de balayage	ω, ϕ
θ (min-max) (°)	3.49 – 40.43
μ (mm ⁻¹ ; pour λ K α = 0.71073 Å)	15.801
R(obs) (%)	3.72
Enregistrement de l'espace réciproque	-12 \leq h \leq 12 -12 \leq k \leq 12 -22 \leq l \leq 28
Nombre de réflexions mesurées	24711
Nb de réflexions indépendantes (I > 3 σ (I), total)	2615

Tableau B. IV. 3 : Récapitulatif des informations générales sur le cristal Co₇S₈ et sur son affinement.

Cristal (T=293K)	
Formule	Co ₇ S ₈
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	2007
Symétrie	hexagonale
Groupe d'espace	P31 2
Paramètres de maille (Å)	a = 6.7478(1) Å c = 15.5645(5) Å
Volume	613.75(2) Å ³
Z	1
Affinement	
Nombres de paramètres affinés	73
Méthode/programme d'affinement	Différence de Fourier
Système de pondération	
R1(F) [I > 3 σ (I)]/R1(F ²) [all data, %]	0.0372/0.0666
GOF	1.50
Densité électronique résiduelle max/min (e ⁻ /Å ³)	1.64/-1.68

La résolution de la structure à partir des données de diffraction sur monocristal a été effectuée avec la méthode *charge flipping* implémentée dans SUPERFLIP⁴¹ et affinée avec le logiciel JANA2006.⁴² L'analyse des données a été affinée dans le groupe d'espace P3₁2 avec les paramètres de maille

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

$a = 6.7478(1) \text{ \AA}$ et $c = 15.5645(5) \text{ \AA}$, et un facteur de reliabilité $R = 3.72\%$ pour l'affinement structural. La structure obtenue est analogue à la pyrrhotite synthétique Fe_7S_8 .

Afin de compléter ces données, nous avons aussi mené une étude synchrotron sur le composé Co_7S_8 . Les mesures au synchrotron ont été effectuées sur la source Diamond du Royaume-Uni. Les données ont été collectées sur la ligne I11 du synchrotron entre 2 et 92° pour une longueur d'onde de 0.8249 \AA . L'affinement par la méthode de Le Bail sur les données synchrotrons, dans lequel la forme des pics a été simulée par fonction la Thompson-Cox-Hasting, a permis de valider le groupe d'espace $P3_121$, ainsi que les paramètres de maille de la structure $a = 6.747988(3) \text{ \AA}$ et $c = 15.53130(1) \text{ \AA}$. L'affinement par la méthode de Rietveld, présenté en Figure B. IV. 4, dans lequel les agitations thermiques des atomes de fer et de cobalt ont été maintenues isotropes, est tout à fait satisfaisant avec un bon facteur de reliabilité ($R_{\text{Bragg}} = 0.2\%$) ($R_p : 12.0\%$, $R_{wp} : 10.1\%$, $R_e : 2.54\%$, $\text{Chi}^2 : 15.74\%$).

Les paramètres atomiques tirés de ces deux affinements sont résumés dans le Tableau B. IV. 4 et le Tableau B. IV. 5.

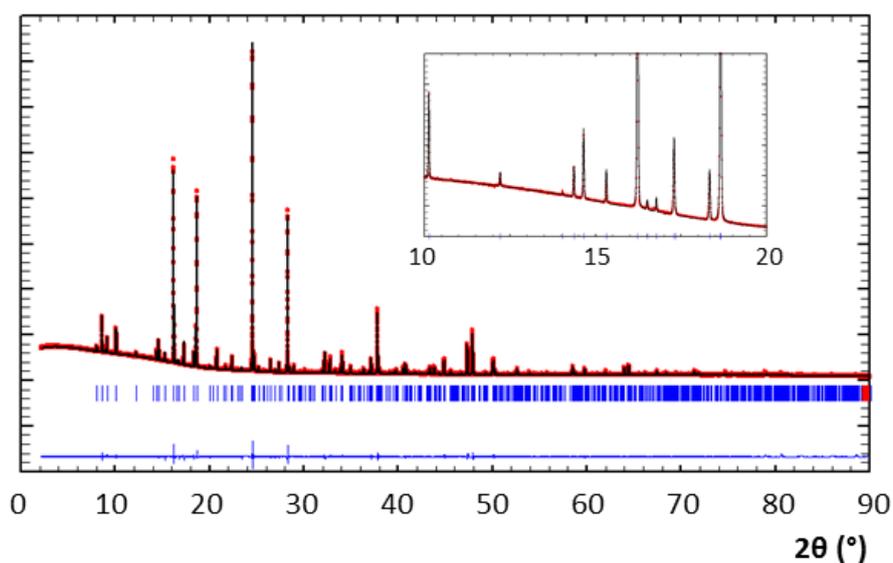


Figure B. IV. 4 : Affinement Rietveld des données synchrotrons de Co_7S_8 (gamme : $2-92$; pas : 0.003998) ($a = 6.747988(3) \text{ \AA}$ et $c = 15.53130(1) \text{ \AA}$, $P3_121$).

CHAPITRE IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

Tableau B. IV. 4 : Récapitulatifs des positions atomiques de la structure Co₇S₈ déduite de l'affinement monocristal (en noir) et de l'affinement synchrotron (en rouge).

Atomes	Wyckoff	x	y	z
Co1	6c	0.4960(2)	-0.0128(4)	0.00467(4)
		0.4942(4)	-0.0111(7)	0.00422(7)
Co2	6c	0.5250(2)	0.0044(4)	0.17938(5)
		0.5234(5)	0.0041(7)	0.18016(6)
Co3	3b	0.4693(3)	0.00000	-1/6
		0.4720(5)	0.00000	-1/6
Co4	3b	1.00000	0.0204(4)	1/6
		1.00000	0.0225(6)	1/6
Co5	3a	0.9760(4)	-0.0240(4)	0.0000
		0.9731(7)	-0.0269(7)	0.00000
S1	6c	0.1609(4)	-0.1791(4)	0.08599(9)
		0.165(1)	-0.177(1)	0.0854(2)
S2	6c	0.3226(6)	-0.3342(7)	-0.0864(1)
		0.3238(9)	-0.334(1)	-0.0889(2)
S3	6c	0.6607(7)	-0.1735(4)	0.08852(8)
		0.662(1)	-0.1722(9)	0.0873(2)
S4	6c	0.8457(4)	0.1683(4)	0.2582(1)
		0.8449(9)	0.1724(9)	0.2596(1)

Tableau B. IV. 5 : Récapitulatifs des valeurs des paramètres anisotropiques associés à chaque atome.

Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Co1	0.0091(4)	0.0088(4)	0.0098(3)	0.0049(4)	-0.0003(4)	-0.0003(5)
Co2	0.0153(5)	0.0107(6)	0.0097(3)	0.0090(5)	0.0028(3)	0.0007(5)
Co3	0.0107(4)	0.012(1)	0.0078(4)	0.0058(6)	-0.0001(4)	-0.0002(7)
Co4	0.015(1)	0.0113(5)	0.0107(4)	0.0072(5)	-0.0055(8)	-0.0028(4)
Co5	0.0129(7)	0.0129(7)	0.0136(5)	0.0062(9)	0.0018(3)	-0.0018(3)
S1	0.0074(8)	0.0059(7)	0.0104(4)	0.003(1)	0.0030(6)	0.0005(7)
S2	0.0067(9)	0.006(1)	0.0099(5)	0.0031(8)	-0.0009(7)	0.0007(9)
S3	0.005(1)	0.0074(7)	0.0081(5)	0.0034(8)	0.0016(7)	0.0021(7)
S4	0.0067(6)	0.0063(8)	0.0163(6)	0.0032(8)	-0.0006(6)	-0.0002(6)

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

Description de la structure :

La représentation de la structure Co_7S_8 (Figure B. IV. 5) montre un composé structuralement très proche de CoS , mais avec une différence notable au niveau des couches de cobalt. Il s'agit en fait d'une structure isotype à celle de Fe_7S_8 .³¹⁻³³ Les couches anioniques de soufre s'empilent parfaitement dans un arrangement AB régulier, la disposition des cations est plus complexe. Ainsi, en comparaison avec CoS , le composé Co_7S_8 présente des couches lacunaires $\text{Co}_3\Box_1$ qui alternent avec les couches complètes Co_4 dites « couches régulières » qui constituent CoS . De plus, les couches lacunaires, qui présentent un réseau lacunaire de type Kagomé, sont décalées les unes par rapport aux autres de sorte que le paramètre de maille suivant l'axe d'empilement est multiplié par trois. La présence de couches lacunaires ordonnées entraîne la mise en place d'une sur-structure $2a \times 2b \times 3c$ de CoS qui se traduit par l'apparition de pics de surstructure sur le diagramme DRX (voir Figure B. IV. 5).

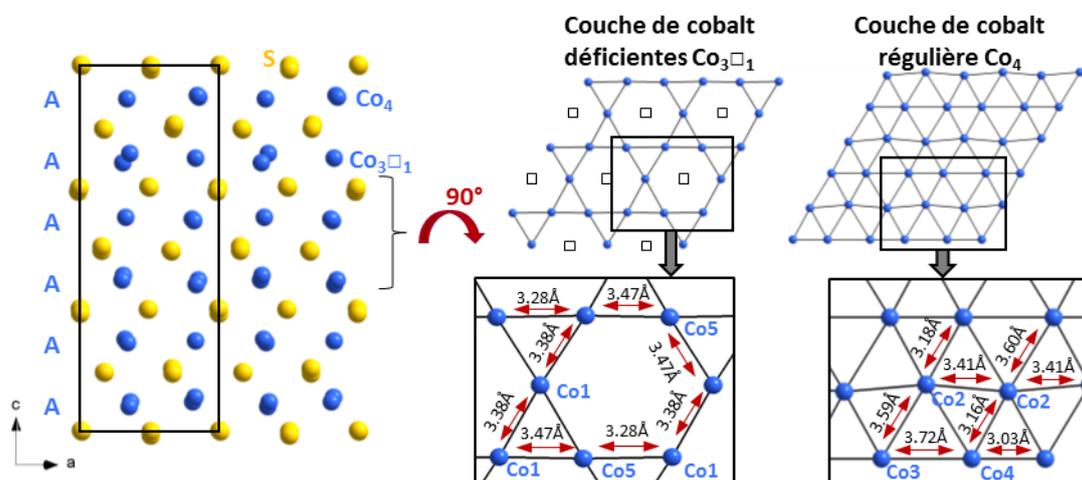


Figure B. IV. 5 : Représentation de la structure Co_7S_8 et de ses couches régulières et déficientes.

En regardant plus en détail la structure, on observe une certaine variation des distances Co-S au sein de celle-ci (voir Tableau B. IV. 6). A ce propos, il est intéressant de noter que si ces distances restent plus ou moins homogènes autour des atomes Co1 et Co5 de la couche lacunaire (aux alentours de 2.3 Å). Il n'en va pas de même pour les liaisons Co2-S , Co3-S et Co4-S de la couche régulière, qui évoluent d'un minima à 2.24 Å à un maxima de 2.57 Å.

CHAPITRE IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

Tableau B. IV. 6 : Récapitulatif des distances cobalt-soufre de la structure Co₇S₈.

liaison	d (Å)	liaison	d (Å)	liaison	d (Å)
Co1-S1	2.3318	Co2-S2	2.2902	Co3-S4 (x2)	2.2639
	2.3667		2.3596	Co4-S1 (x2)	2.4555
Co1-S2	2.3366	Co2-S3	2.2712	Co4-S3 (x2)	2.3319
	2.3545		2.3192	Co4-S4 (x2)	2.2693
Co1-S3	2.3063	Co2-S4	2.2402	Co5-S1 (x2)	2.3977
Co1-S4	2.3457	Co3-S1 (x2)	2.4101	Co5-S3 (x2)	2.3014
Co2-S1	2.5768	Co3-S2 (x2)	2.3226	Co5-S4 (x2)	2.3389

Ce comportement reflète la présence des lacunes de cobalt. Ainsi, dans la couche déficiente, la présence de lacunes dans un réseau Kagomé, fait diminuer les contraintes structurales. Par conséquent, dans ce réseau « plus flexible », les polyèdres CoS₆ sont plus réguliers. A contrario, dans la couche régulière contenant les atomes Co2, Co3 et Co4, les contraintes structurales sont plus élevées, avec une répartition des distances Co-S plus étendue. Un léger ex-centrage par rapport au plan *ab* de certains atomes de cobalt est ainsi visible sur la Figure B. IV. 5 selon l'axe *c*.

Au niveau des chaînes, cette particularité de l'empilement se traduit au niveau de la structure par la présence de chaînes infinies et de chaînes brisées de 5 polyèdres de cobalt le long de l'axe *c*, ces chaînes étant interconnectées par des arêtes pour former l'édifice 3D (Figure B. IV. 6)

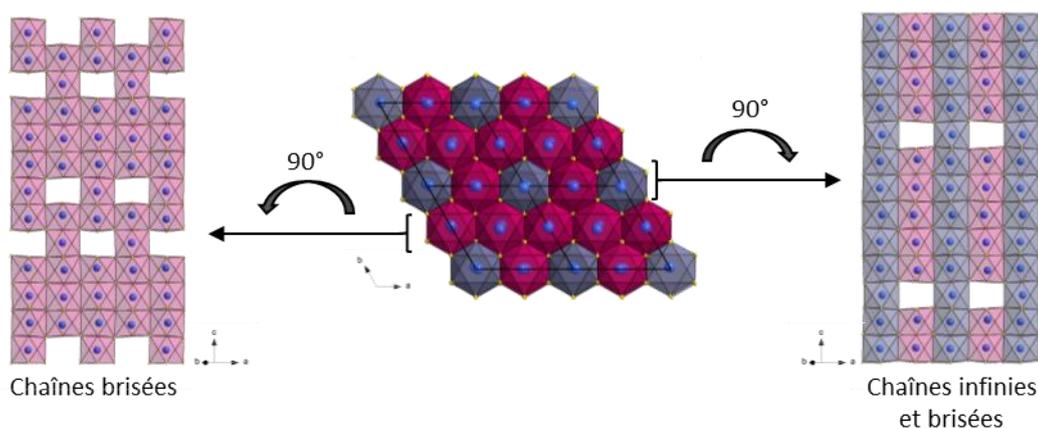


Figure B. IV. 6 : Représentation de la cohabitation des chaînes infinies et brisées.

Les distances entre les cobalts au sein des chaînes brisées ($d_{\text{Co-Co}} = 2.67 - 2.73 \text{ \AA}$) sont plus élevées qu'entre les cobalts de la chaîne infinie ($d_{\text{Co-Co}} = 2.61 \text{ \AA}$), comme le montre le Tableau B. IV. 7 présentant les distances inter- et intra-chaînes. La présence de la lacune se traduit aussi dans les distances intra-chaînes où la distance Co4-Co3 = 3.03 \AA (Co3 étant le cobalt de la chaîne brisée le plus éloigné de la lacune) est la plus faible.

CHAPITRE IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

Tableau B. IV. 7 : Récapitulatif des distances cobalt-cobalt intra- et inter-chaines de la structure Co₇S₈. Les valeurs en rouges correspondent aux distances intra-chaines dans la chaîne brisée.

Distance intrachaines		Distances interchaines	
liaison	d (Å)	liaison	d (Å)
Co1-Co2	2.725(1)	Co2-Co4	3.159(2)
Co1-Co3	2.6772(7)	Co3-Co4	3.029(2)
Co4-Co5	2.6071(4)	Co1-Co5	3.278(4)

Comme révélé précédemment, nous sommes face à une structure isotype du composé Fe₇S₈. Or la pyrrhotite Fe₇S₈ existe sous deux formes différentes : naturelle avec une structure monoclinique 4C qui transite à 598 K vers une structure hexagonale P3₁2, dite synthétique. Dans le cas du Co₇S₈, nous sommes face à une structure hexagonale de groupe d'espace P3₁2, semblable à la pyrrhotite synthétique au fer. Au vu de ces informations, il serait intéressant de voir si une transition de phase similaire à celle de Fe₇S₈ existe pour le composé Co₇S₈. C'est pourquoi, la suite de l'étude du composé va consister en une analyse du comportement en température de Co₇S₈ afin d'observer d'éventuelles transitions de phase.

4 Comportement en température

Transition phase : Co₇S₈ (α) → Co₇S₈ (β)

Une étude sous atmosphère inerte du comportement en température de Co₇S₈ a été menée par diffraction des rayons X haute température (DRX HT) sous un flux d'azote jusqu'à 600°C et par DSC sous un flux d'azote jusqu'à 600°C. La Figure B. IV. 7 ci-dessous présente les résultats de ces deux techniques d'analyse ainsi que l'évolution des paramètres de maille de la structure déterminés sur chaque diagramme DRX par la méthode de Le Bail.

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

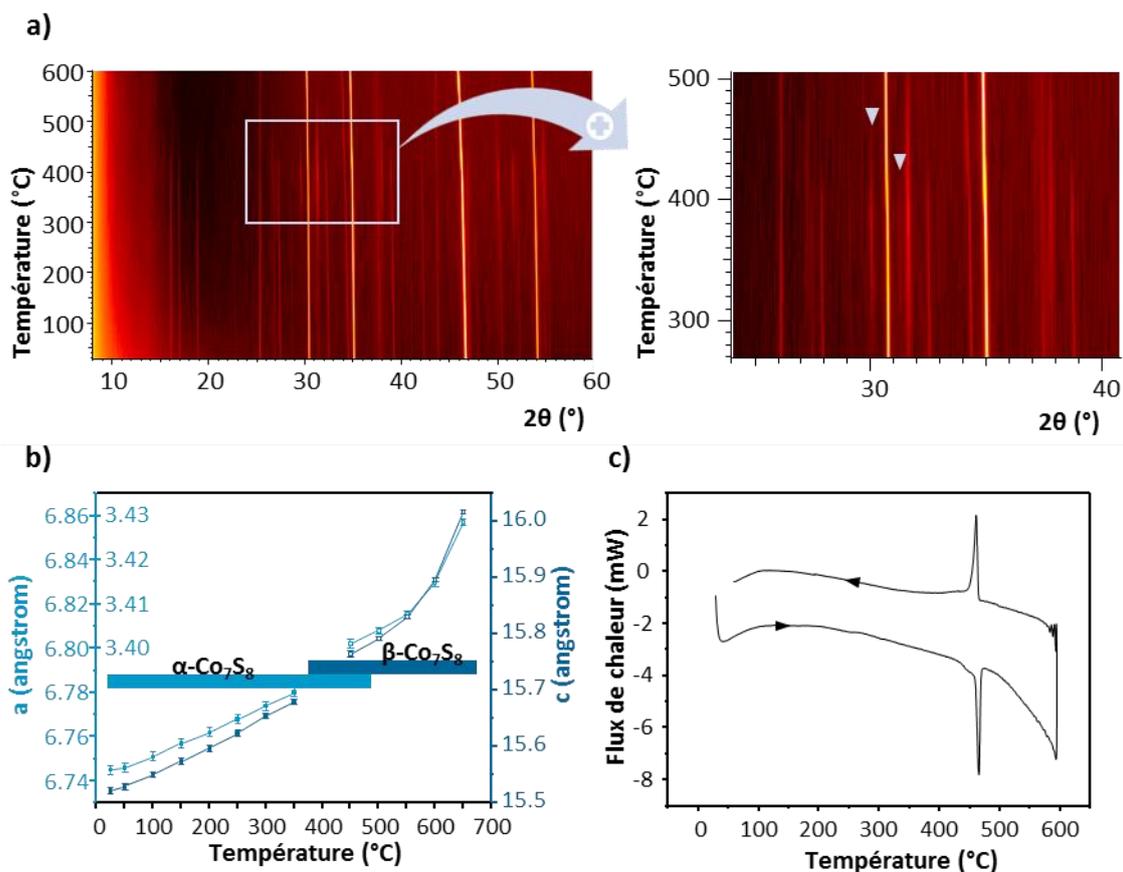


Figure B. IV. 7 : a) Thermodiffraction du composé Co_7S_8 (gamme : 8-60° ; pas : 0.02° ; temps d'acquisition : 0.5s) sous azote avec un zoom sur la disparition des pics de sur-structure et les impuretés (flèches). b) Evolution des paramètres de mailles suivant la température et c) Analyse DSC sur la phase Co_7S_8 sous flux d'azote.

Le comportement en température de Co_7S_8 peut être décrit en trois étapes :

- Dans un premier temps, entre la température ambiante et 400°C, la phase Co_7S_8 (hexagonale, groupe d'espace $P3_12$) que nous nommerons désormais phase $\alpha\text{-Co}_7\text{S}_8$ est stable et seule une dilatation de la maille est observée sous l'effet de la température comme le montre la Figure B. IV. 7b.
- Ensuite, entre 400°C et 500°C, les pics de surstructure de la phase $\alpha\text{-Co}_7\text{S}_8$ observés par DRX disparaissent peu à peu indiquant le début de la transformation de celle-ci. Les mesures DSC (Figure B. IV. 7c) montrent un pic endothermique (exothermique) réversible en montée (descente) en température vers 464°C (valeur mesurée au sommet du pic, $\pm 50^\circ\text{C}$ en considérant la largeur du pic) correspondant à une température de transition de phase. Dans ce domaine de température, une impureté minoritaire plus pauvre en soufre Co_9S_8 apparaît. Cette impureté persiste au cours du retour à l'ambiante.
- A 500°C, la phase $\alpha\text{-Co}_7\text{S}_8$ a complètement disparu au profit de la variété $\beta\text{-Co}_7\text{S}_8$ type CoS de groupe d'espace $P6_3/\text{mmc}$. L'impureté surfacique Co_9S_8 semble disparaître après 500°C alors qu'on la retrouve au retour à l'ambiante. Par conséquent, soit une amorphisation s'opère à haute température soit une réaction réversible du type

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

$\frac{1}{2} \beta\text{-Co}_7\text{S}_8 + \frac{1}{2} \text{Co}_9\text{S}_8 \rightarrow 8 \text{CoS}$ intervient en surface, avec CoS en quantité mineure et se confondant avec les pics de $\beta\text{-Co}_7\text{S}_8$.

En somme, entre 400 et 500°C, la phase hexagonale P_{312} $\alpha\text{-Co}_7\text{S}_8$ subit une transformation structurale jusqu'à la phase $\beta\text{-Co}_7\text{S}_8$ hexagonale $\text{P}_{63/\text{mmc}}$ de type CoS. L'analyse ATG, dans cette zone de température (présentée en Figure B. IV. 8b), indique une augmentation de masse de 0.5% que l'on peut attribuer par spectroscopie de masse à une décomposition partielle, probablement surfacique, par perte d'espèces sulfurées qui correspondait à l'apparition de l'impureté Co_9S_8 . Cette décomposition peut être liée à une contamination de l'atmosphère de l'enceinte par de l'oxygène même en très faible quantité.

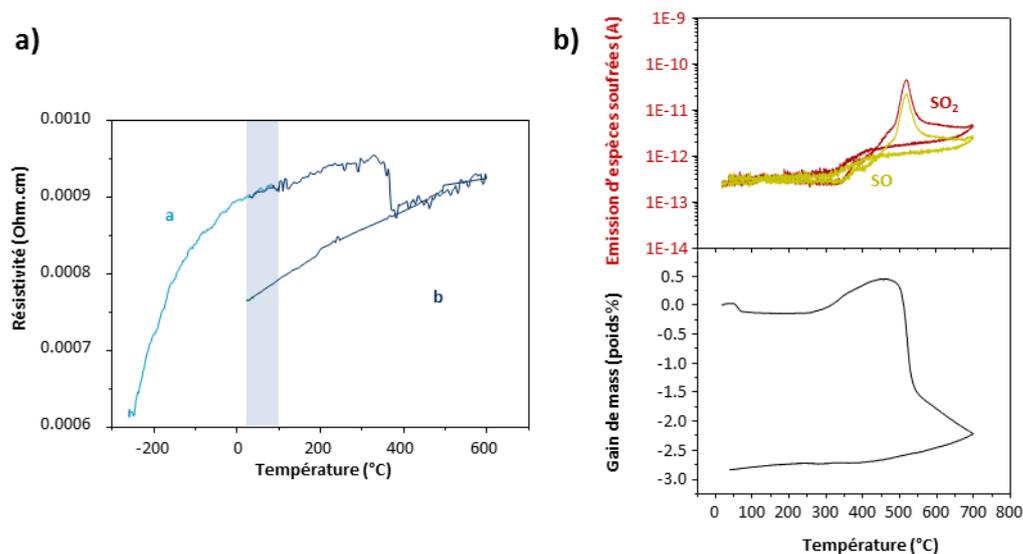


Figure B. IV. 8 : a) Comportement de la résistivité de Co_7S_8 entre 5 et 400K sous vide (zone a) et entre 298 et 900K sous flux d'azote (zone b). Le changement d'appareil de mesure correspond à la zone grisée. b) Mesure ATG et MS couplée sous argon.

Comportement résistif à la transition de phase :

Concernant le transport électrique, la résistivité du composé a été mesurée en deux fois. Une première fois à basse température, entre 5 et 400 K, sous vide et une seconde fois à haute température, entre 298 et 900 K, sous flux d'azote sur un équipement adapté. Les résultats de ces deux mesures ont été réunis sur la Figure B. IV. 8a ci-dessus. Les mesures entre basse et haute température présentent un léger décalage dû au changement d'appareil de mesure.

Comme le montre la Figure B. IV. 8a, l'évolution de la résistivité en fonction de la température est typique d'un comportement métallique. Elle augmente avec la température et atteint un maximum d'environ 9.5×10^{-4} Ohm.cm autour de 350°C. Elle amorçe ensuite une descente et, vers 380°C, elle subit un décrochage abrupt (valeur mesurée au centre de la chute de résistivité) qui coïncide (en tenant compte de l'erreur sur la température mesurée et sur la détermination du début de la transition) avec la transition de phase $\text{Co}_7\text{S}_8 (\alpha) \rightarrow \text{Co}_7\text{S}_8 (\beta)$ identifiée par DRX HT et DSC.

CHAPITRE IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

Après le décrochage attribué à la transition structurale, le matériau, à savoir β -Co₇S₈, conserve un comportement métallique. Les phases α et β de Co₇S₈ présentent donc toutes deux un comportement métallique.

Au refroidissement, on retrouve toujours une évolution typique d'un métal mais le décrochage n'est pas reproduit. Ceci peut s'expliquer, comme mentionné précédemment, par des réactions en surface menant à une couche de « passivation » par oxydation. En effet, bien que la mesure soit menée sous vide, il n'est pas à exclure une faible contamination en oxygène de la chambre. Une autre hypothèse est une perte de soufre à haute température sous vide dynamique essentiellement en surface selon la réaction α -Co₇S₈ \rightarrow (1-x) β -Co₇S₈ + xCo₇S₇ (i.e. CoS) + xS à des températures supérieures à la transition α -Co₇S₈ \rightarrow β -Co₇S₈. Cette réaction ferait apparaître CoS en surface et une perte de soufre plus marquée entraînerait l'apparition de Co₉S₈ comme cela a été détecté par DRX HT. Ainsi, ces phases auraient le même rôle passivant en surface. L'analyse DRX de la poudre après mesure confirme la présence de Co₉S₈ avec la phase principale Co₇S₈. Des éventuelles traces de CoS ne peuvent pas être confirmées car les raies de diffraction se confondent avec les raies principales de Co₇S₈, à fortiori en considérant des faibles quantités.

En définitive, tout comme la pyrrhotite au fer, le Co₇S₈ présente une transition de phase. Cependant, la ressemblance s'arrête là car contrairement à Fe₇S₈, la transition depuis la phase α à la phase β se fait à plus haute température.

Afin de compléter l'étude du comportement en température de Co₇S₈, une analyse de la stabilité thermique de Co₇S₈ est présentée en annexe 6. Elle montre notamment qu'il est stable à l'air jusque 300°C avant de commencer à se décomposer en s'oxydant.

5 Propriétés électriques et magnétiques

5.1 Comportement électrique

5.1.1 Etat des Spins et leurs distributions dans Co₇S₈

Afin de mieux comprendre les relations structure-propriétés de notre composé, nous avons entrepris des calculs de structure électronique à l'aide du code de calcul VASP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été menés en utilisant la fonctionnelle PBE en tenant compte de la polarisation de spin dans une approximation ferromagnétique afin d'avoir notamment des informations sur l'état de spin des atomes de cobalts et les moments magnétiques locaux. Les calculs de structure électronique ont été menés avec les mêmes méthodes que celles employées dans le Chapitre 2 – Partie B, en utilisant une énergie de coupure pour les ondes planes de 520 eV et 43 points k dans la zone irréductible de Brillouin. Les densités d'états projetées sur les orbitales $3d$ des différents atomes de cobalt de la structure (Co1 \rightarrow Co5) sont représentées Figure B. IV. 9. Les états up (\uparrow) et down (\downarrow) dénotent une faible polarisation en accord avec un état bas spin (BS) d^7 (Co²⁺) ou d^6 (Co³⁺). On observe, en effet, une certaine symétrie entre les états (\uparrow) et (\downarrow) occupés ainsi que pour les (\uparrow) et (\downarrow) vides, i.e. les t_{2g} sont pleines et les e_g vides ou faiblement peuplées. Les moments magnétiques locaux ont été discutés plus haut. Des états BS sont retrouvés

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

dans les cobaltites qui montrent des transitions de spin non observées pour d'autres métaux comme LaCoO_3 .⁴³ Les états 3p du soufre sont hybridés avec les états 3d du cobalt. Une dilution des moments magnétiques vers les atomes de soufre devrait résulter d'effets de covalence. De plus, on retrouve des états occupés 3d (\uparrow) et (\downarrow) au niveau de Fermi E_F indiquant un comportement métallique largement discuté ci-dessous, avec la présence également d'états 3p du soufre (partie « 5.1.2 Comportement Métallique non-liquide de Fermi »).

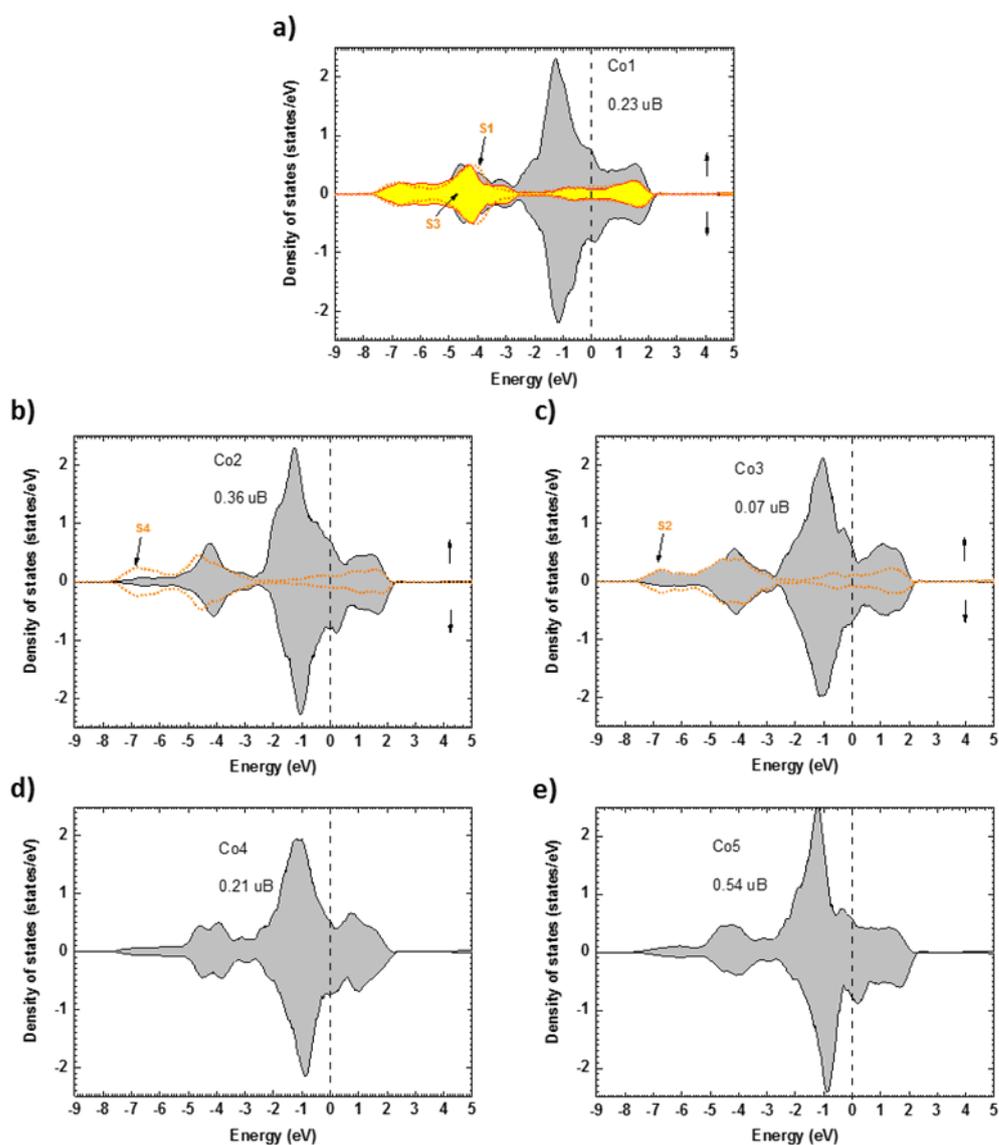


Figure B. IV. 9 : Représentation graphique des densités d'état des atomes de cobalt Co1 (a), Co2 (b), Co3 (c), Co4 (d) et Co5 (e).

Le composé Co_7S_8 présente un degré d'oxydation moyen +2.3 en considérant S^{2-} en accord avec les calculs DFT. Plus précisément, les moments magnétiques locaux montrent un moment quasi-nul pour le Co3 qui indiquerait un état probable Co^{3+} bas spin pour cet atome tandis que le moment le plus élevé $\sim 0.54 \mu_B$ est retrouvé sur Co5 situé dans une couche lacunaire et dans les chaînes infinies (voir Figure B. IV. 10). On comprend la situation du Co3 en considérant sa position dans les chaînes

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

brisées où il se situe au centre, fortement contraint, avec une moyenne des distances Co-S plus faible. La contrainte diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'atome central de la chaîne brisée. De même, les moments augmentent (en accord avec un état plutôt Co^{2+} BS) ainsi que les distances entre atomes de cobalt voisins de la chaîne correspondante. On note également des distances Co-Co plus élevées entre une chaîne infinie et une chaîne brisée qu'entre deux chaînes brisées.

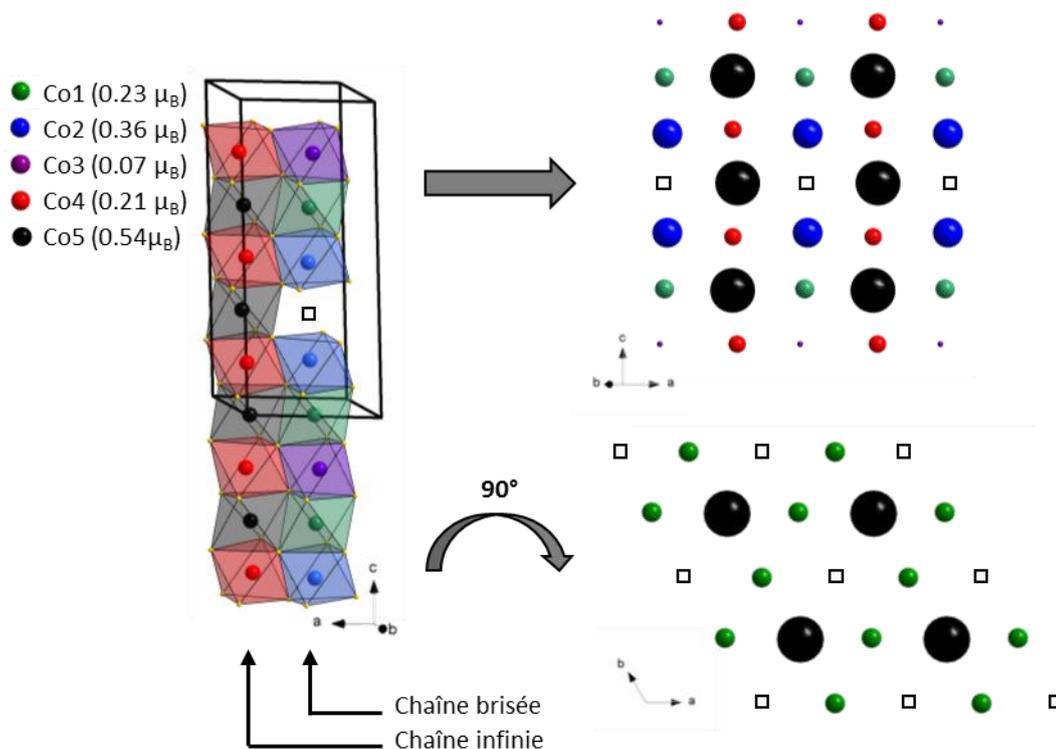


Figure B. IV. 10 : Représentation des moments locaux de chaque atome de cobalt dans les chaînes pleines et brisées.

5.1.2 Comportement Métallique non-liquide de Fermi

Dans la continuité de la mesure de résistivité discutée plus haut, plusieurs cycles de mesures en résistivité ont été effectués avec une parfaite thermalisation ($0.5^\circ\text{C}/\text{min}$) et en variant le courant imposé. Les résultats sont reproductibles et caractérisés par l'évolution type montrée sur la Figure B. IV. 11. L'échantillon étant un barreau fait d'un enchevêtrement de monocristaux, nous considérerons cette mesure comme significative. Nous remarquons une évolution quasi linéaire de la résistivité en dessous de 55K. Précisément, la résistivité a été affinée à l'aide de la formule $\rho = \rho_0 + A T^N$ où ρ_0 , A et N représentent respectivement la résistivité résiduelle, le coefficient de température et son exposant.^{44,45} D'après l'affinement, l'exposant N est évalué à 1.08(1), soit non compatible avec celui estimé pour un liquide de fermi ($N = 2$) qui est le cas standard du métal correspondant à un gaz d'électrons. Ceci implique un état métallique anormal jamais reporté dans cette famille de sulfure. La plupart des composés échappant à ce comportement sont des composés à fermions lourds, qui implique des mécanismes particuliers relativement bien connus.⁴⁶ Un listing quasi exhaustif des composés concernés par des comportements « non-liquide de Fermi » à base

CHAPITRE IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

d'électrons f ou d est donnée par R.G.Stewart dans sa publication : « Non-Fermi-liquid behavior in d- and f-electron metals »,⁴⁷ où peu d'oxydes et/ou de sulfures se distinguent.

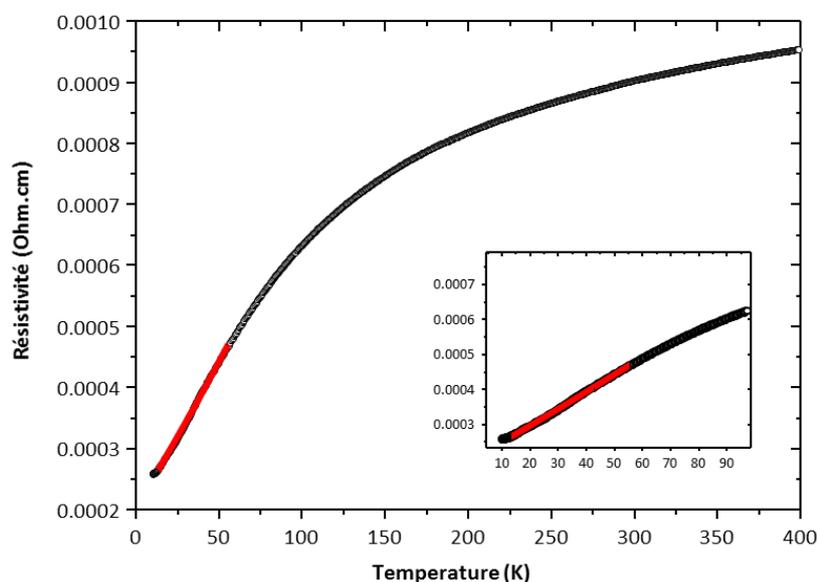


Figure B. IV. 11 : affinement de la résistivité par la formule $\rho = \rho_0 + A T^N$ ($\rho_0 = 2.08(2) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$; $A = 3.4(2)$; $N = 1.08(1)$).

On peut dès lors noter deux composés de la littérature récente, admis comme non-liquide de Fermi et qui montrent des similitudes avec le comportement de Co₇S₈. Par exemple dans le système oxohydrure BaVO_{3-x}H_x⁴⁴ un des membres montre un caractère métallique associé à une résistivité en $A \times T^{0.75}$. Dans ce composé hexagonal la conductivité selon c implique des connexions V-V dans des dimères partageant des faces, et des échanges V-O-V via les sommets communs dans le plan. Les auteurs concluent à du transport atypique sans plus de précision. Ce phénomène a été rationalisé plus précisément dans le composé (type KSbO₃) La₄Ru₆O₁₉⁴⁸ qui, lui aussi, possède cette double connectique (dimère partageant des arêtes versus connexions par les sommets entre les dimères). Ici le caractère non liquide de Fermi (résistivité en $A \times T^1$ comme dans Co₇S₈) découle lui aussi d'une compétition entre la métallicité des états électroniques localisés dans les liaisons Ru-Ru et celle dérivées des états délocalisés via les échanges Ru-O-Ru.^{45,48,49} Nous verrons que l'analogie avec Co₇S₈ ne s'arrête pas là car un comportement magnétique identique sera observé (partie « 5.2 Magnétisme »).^{45,48,49}

Afin de mieux comprendre l'origine du comportement métallique, ainsi que les phénomènes en compétition, nous avons calculé les COHP (Crystal Orbital Hamiltonian Population) afin de sonder les interactions Co-Co et Co-S. Les résultats sont disponibles en Figure B. IV. 12. Par convention les interactions liantes sont indiquées par des valeurs positives des COHP. Ainsi, on observe des interactions Co-Co liantes avec un caractère liant net (ICOHP = -0.789eV). Le comportement métallique peut donc s'expliquer notamment par des interactions directes métal-métal le long des chaînes. En ce qui concerne les chaînes brisées, des interactions Co-Co liantes plus faibles existent à travers les arêtes vers les chaînes infinies (-0.484eV à -0.560eV), ce qui implique une situation

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

similaire à celle de $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ qui présente également des partages d'arêtes entre octaèdres dans sa structure.^{45,48,49}

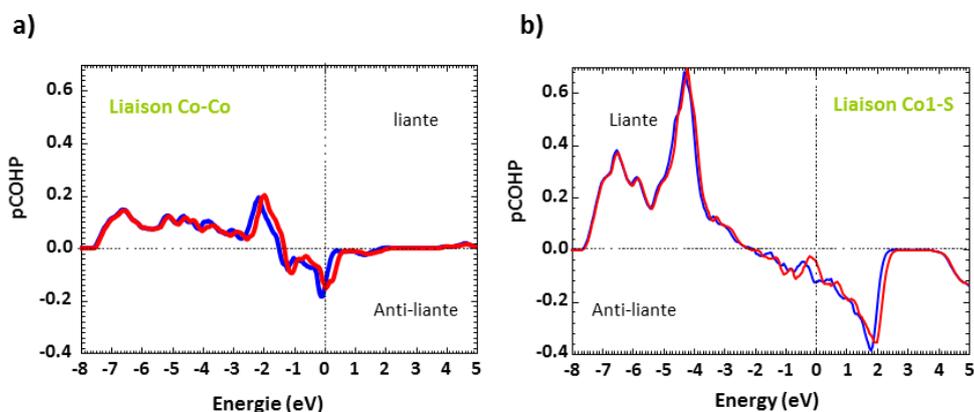


Figure B. IV. 12 : Graphique des calculs pCOHP (inverse COHP) des liaisons a) Co-Co et b) Co-S.

5.2 Magnétisme

Des mesures PND ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin du CEA sur la ligne G4.1 (longueur d'onde = 2.423 Å), à différentes températures (Figure B. IV. 13a). Elles ne montrent aucune évolution notable du diffractogramme. En effet, aucun pic magnétique n'est identifié au cours de la descente en température. Le composé ne développe donc pas d'ordre magnétique à longue distance.

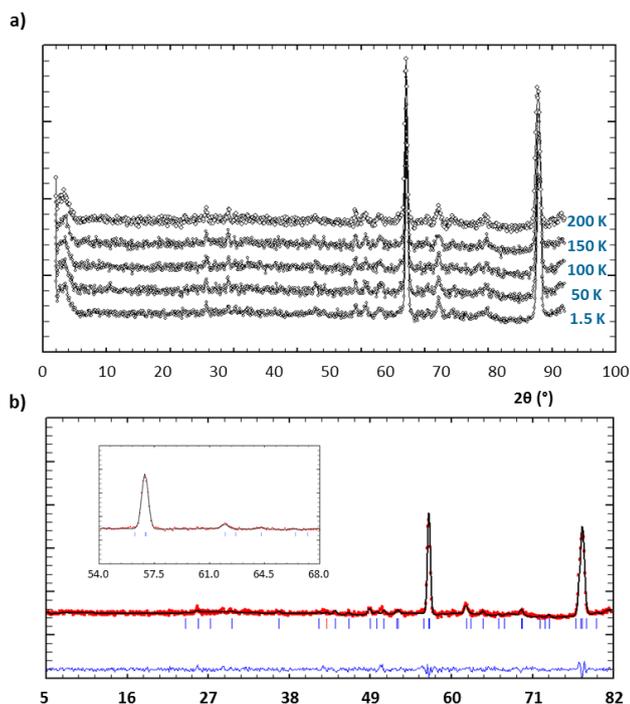


Figure B. IV. 13 : a) Mesures neutrons sur le composé Co_7S_8 de 1.5K à 200K (gamme : 2 – 82° ; pas : 0.1° ; temps total d'acquisition : 2 heures). b) Affinement des données neutrons à 1.5K de la phase Co_7S_8 .

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

Notre affinement du jeu de données neutron 1.5K confirme l'absence d'une phase magnétique. Dans cet affinement, le profil des pics est traité avec une fonction de Thompson-Cox-Hastings. Le modèle structural est introduit conduisant au diagramme montré en Figure B. IV. 13b avec un affinement somme toute assez satisfaisant.

Des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur un échantillon de poudre de Co_7S_8 au laboratoire CRISMAT en collaboration avec Alain Pautrat. Les mesures sous champ à 0.3T et 0.1T couvrant différentes gammes de températures, ainsi que le comportement de l'aimantation à 2 et 300K sont disponibles sur la Figure B. IV. 14.

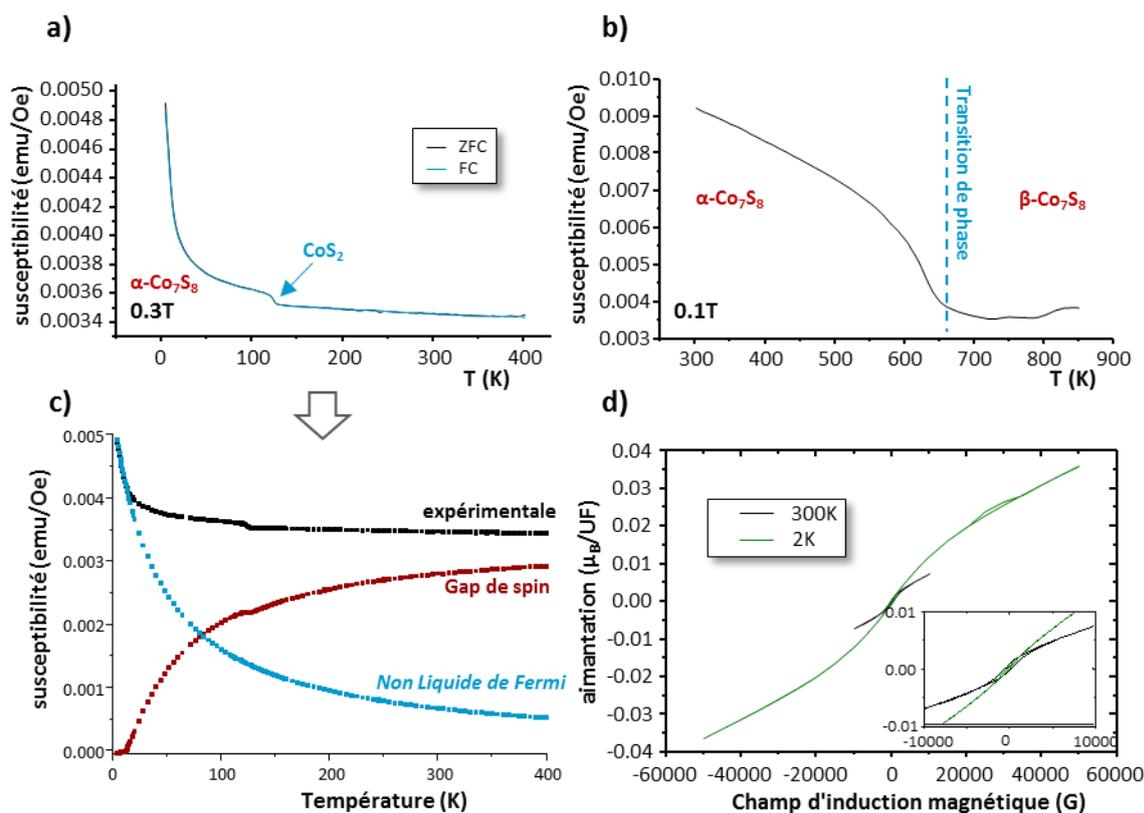


Figure B. IV. 14 : a) Susceptibilité magnétique de Co_7S_8 sous un champ de a) 0.3T jusqu'à environ 400K et de b) 0.1T de la température ambiante jusqu'à 850K. c) Décomposition de la susceptibilité en deux composante : une composante type No liquide de Fermi (bleue) et une composante liée au gap de spin (rouge). d) Comportement de l'aimantation du composé Co_7S_8 à 300K et 2K.

L'évolution de la susceptibilité montre un comportement très similaire à celui de $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$,⁴⁹ caractéristique d'un comportement non-liquide de Fermi particulier.

- Tout d'abord, si on analyse le domaine des hautes températures, l'anomalie vers 670 K ($\sim 400^\circ\text{C}$) est caractéristique de la transition ordre-désordre décrite plus haut. Rappelons que l'on passe d'un état métallique à un autre à cette température. On peut remarquer l'analogie entre les courbes $\chi^{-1}(T)$ entre Co_7S_8 et le composé annoncé « comme CoS » dans une référence assez ancienne¹⁷ (voir Figure B. IV. 15). Très clairement, il apparaît une certaine confusion entre les stoechiométries annoncées dans la littérature.

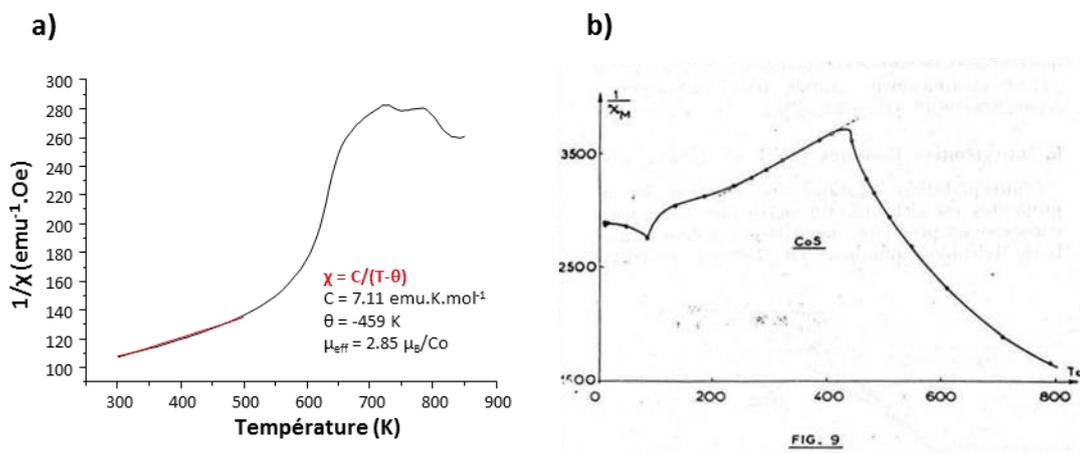


Figure B. IV. 15 : Comparaison des comportements de l'inverse de la susceptibilité entre a) notre échantillon Co₇S₈ et b) le composé CoS de la littérature.¹⁷

- De 600 K à 120 K (température à laquelle une anomalie apparaît coïncidant avec la température de transition T_c ferromagnétique de l'impureté mineure CoS₂), un comportement « type Curie-Weiss » est observé (Figure B. IV. 14a et b), mais finalement le moment effectif calculé est aberrant et dépend fortement du champ appliqué. Rappelons que nous sommes dans un état métallique très peu propice à un comportement paramagnétique « standard ».
- A plus basse température ($T < 30$ K), l'augmentation de $\chi(T)$ peut également être affinée avec une loi de Curie ($1.4 \mu_B/\text{FU}$ soit $0.53 \mu_B/\text{Co}$). Cette évolution, différente du paramagnétique de Pauli attendu, rendrait plutôt compte de l'évolution typique de $\chi^{-1}(T)$ en $A+B/T^n$, avec $n=1$ décrite pour les non-liquides de Fermi⁴⁷ (Figure B. IV. 14). L'analogie avec La₄Ru₆O₁₉^{45,49}, dont nous avons déjà parlé précédemment, est ici troublante.
- Après soustraction de la composante « non liquide de Fermi », une composante intrinsèque qui décroît avec la température, très similaire au $\chi(T)$ d'un gap de spin est obtenue et peut être affinée avec l'évolution de χ dédiée ($\chi = \chi_0 + A \exp(-\Delta/T) / \sqrt{T}$). Avec cet affinement, on trouve $\Delta = 77(2)$ K du même ordre de grandeur que la valeur 55 K affinée pour La₄Ru₆O₁₉.⁴⁸ Dans ce dernier, le gap a été justifié par la possibilité d'un état singulet $S=0$ via une organisation des électrons dans des dimères Ru₂O₁₀ selon la valence mixte Ru^{+4.33}. Dans notre cas la distribution des moments montrée en Figure B. IV. 10 est très complexe. En considérant que le moment nul porté par Co3 se dégage des chaînes infinies alternant Co4 et Co5 et des dimères Co1/Co2 (en interaction via les arrêtes), il semble raisonnable de considérer des interactions AFM dans ce contexte, voir même une topologie AFM « gappée ».
- Enfin, les cycles d'aimantation (Figure B. IV. 14) montrent la présence d'une faible hystérèse à basse température que l'on peut mettre en lien avec la présence de l'impureté ferromagnétique CoS₂.

6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence et caractérisé le nouveau composé Co₇S₈ dans le diagramme de phase Co-S. Ce composé est analogue à la pyrrhotite Fe₇S₈ qui bien qu'elle présente une structure monoclinique à l'état naturel, peut aussi cristalliser dans le groupe d'espace P3₁2 (a = 6.75 Å et c = 15.53 Å). Co₇S₈ est sous-stœchiométrique en cobalt par rapport au composé bien connu CoS, et si cette composition avait été identifiée par quelques rares études, elle a toujours été considérée avec le type structurale CoS déficitaires en cobalt. Nous avons montré que Co₇S₈ présente une structure différente et cristallise dans une supermaille 2a×2b×3c de CoS. Les couches anioniques de soufre respectent un empilement [AB]. Pour les couches cationiques, en revanche, l'agencement est plus complexe et consiste en une alternance de couches de cobalt régulières et déficientes (avec des lacunes de cobalt ordonnées) avec un décalage des couches déficientes les unes par rapport aux autres.

Nous avons montré que ce composé présente une transition structurale réversible αCo₇S₈ → β-Co₇S₈ vers 640°C qui correspond à la perte de l'ordre des lacunes. La surstructure est ainsi perdue au profit du type structural Co_{1-x}S. Sous air, le composé est stable jusqu'à 300°C, température à laquelle il commence à se décomposer avant de disparaître complètement après 400°C.

L'étude des relations structures-propriétés nous a permis de montrer que Co₇S₈, présente un comportement métallique non conventionnel de type non-liquide de Fermi. On explique son comportement métallique par la présence d'une compétition entre la métallicité selon les chaînes via des interactions Co-Co, et dans le plan via des échanges Co-S-Co. Les propriétés magnétiques reflètent ce comportement atypique avec deux contributions que nous avons déconvoluées : la première est typique du comportement « non-liquide de Fermi » et s'exprime par une activation thermique de χ(T) de type Curie-Weiss. La seconde traduit un gap de spin, facilement envisageable en considérant les unités basses dimensions (dimères et chaînes) avec des moments localisés faibles en probable interactions antiferromagnétiques. Nous avons vérifié l'absence d'ordre magnétique dans Co₇S₈ qui rend ce composé très similaire au cas décrit pour La₄Ru₆O₁₉.^{45,48,49} Enfin, il nous semble important de remettre ce composé dans le contexte de son diagramme de phase, en effet il est fort à parier que certaines études précédentes sur le composé appelé CoS concernait (en tout cas partiellement au niveau des échantillons) la phase Co₇S₈.

Références :

- (1) Lai, C.-H.; Lu, M.-Y.; Chen, L.-J. Metal Sulfide Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications in Energy Conversion and Storage. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 19–30.
- (2) Liu, S.; Wang, J.; Wang, J.; Zhang, F.; Liang, F.; Wang, L. Controlled Construction of Hierarchical Co 1-x S Structures as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 814–819.
- (3) Tranchant, J.; Janod, E.; Corraze, B.; Besland, M.-P.; Cario, L. From Resistive Switching Mechanisms in AM4Q8 Mott Insulators to Mott Memories. In *2015 IEEE International Memory Workshop (IMW)*; IEEE, 2015; pp 1–4.

CHAPITRE IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

- (4) Heidelberg, R. F.; Luxem, A. H.; Talhouk, S.; Banewicz, J. J. The Magnetic Susceptibilities of the Cobalt-Sulfur System. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 194–197.
- (5) Kumar, N.; Raman, N.; Sundaresan, A. Synthesis and Properties of Cobalt Sulfide Phases: CoS₂ and Co₉S₈. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, *640* (6), 1069–1074.
- (6) Chianelli, R. R.; Pecoraro, T. A. Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides. *J. Catal.* **1981**, *67*, 430–445.
- (7) Liu, J.; Xing, Y.; Liu, X.; Yu, X.; Su, Z. Hydrothermal Synthesis and Magnetic Properties of Nanoplate-Assembled Hierarchical Structured Co₁-XS Microrods. *Mater. Charact.* **2012**, *67*, 112–118.
- (8) Jirkovský, J. S.; Björling, A.; Ahlberg, E. Reduction of Oxygen on Dispersed Nanocrystalline CoS₂. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24436–24444.
- (9) Qian, X. F.; Zhang, X. M.; Wang, C.; Xie, Y.; Qian, Y. T. The Preparation and Phase Transformation of Nanocrystalline Cobalt Sulfides via a Toluene Thermal Process. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2621–2623.
- (10) Bao, S. J.; Li, C. M.; Guo, C. X.; Qiao, Y. Biomolecule-Assisted Synthesis of Cobalt Sulfide Nanowires for Application in Supercapacitors. *J. Power Sources* **2008**, *180*, 676–681.
- (11) Ge, J. P.; Li, Y. D. Controllable CVD Route to CoS and MnS Single-Crystal Nanowires. *Chem. communication* **2003**, *24*, 98–99.
- (12) Nowack, E.; Schwarzenbach, D.; Hahn, T. Charge Densities in CoS₂ and NiS₂ (Pyrite Structure). *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 650–659.
- (13) Mosselmans, J. F. W.; Patrick, R. A. D.; van der Laan, G.; Charnock, J. M.; Vaughan, D. J.; Henderson, C. M. B.; Garner, C. D. X-Ray Absorption near-Edge Spectra of Transition Metal Disulfides FeS₂ (Pyrite and Marcasite), CoS₂, NiS₂ and CuS₂, and Their Isomorphs FeAsS and CoAsS. *Phys. Chem. Miner.* **1995**, *22*, 311–317.
- (14) Miyahara, S.; Teranishi, T. Magnetic Properties of FeS₂ and CoS₂. *J. Appl. Phys.* **1968**, *39* (2), 896–897.
- (15) Yomo, S. Electrical Resistivity and Thermal Expansion Anomalies of Ferromagnetic CoS₂. *J. Phys. Soc. Jpn* **1979**, *47*, 1486–1494.
- (16) Sidorov, V. A.; Krasnorussky, V. N.; Petrova, A. E.; Utyuzh, A. N.; Yuhasz, W. M.; Lograsso, T. A.; Thompson, J. D.; Stishov, S. M. High-Pressure Study of the Phase Transition in the Itinerant Ferromagnet CoS₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 060412.
- (17) Rao, C. N. R.; Pisharody, K. P. R. Transition Metal Sulfides. In *Progress in Solid State Chemistry*; 1974; Vol. 10, pp 207–270.
- (18) Wang, Q.; Jiao, L.; Han, Y.; Du, H.; Peng, W.; Huan, Q.; Song, D.; Si, Y.; Wang, Y.; Yuan, H. CoS₂ Hollow Spheres: Fabrication and Their Application in Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8300–8304.
- (19) Zhou, Y.; Yao, H.; Wang, Y.; Liu, H.; Gao, M.; Shen, P.; Yu, S. Hierarchical Hollow Co₉S₈ Microspheres: Solvothermal Synthesis, Magnetic, Electrochemical, and Electrocatalytic Properties. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (39), 12000–12007.
- (20) Miyazaki, S.; Shirai, M.; Suzuki, N. Electronic Band Structure of Antiferromagnetic Spinel Co₃S₄. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *177–181*, 1367–1368.
- (21) Hohnke, D.; Parthé, E. The Crystal Structure of Pyrite-Related Rh₃Se₈. *Zeitschrift für Krist.* **1968**, *127* (1–4), 164–172.

CHAPITRE IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

- (22) BOUCHARD, R. J.; RUSSO, P. A.; WOLD, A. Preparation and Electrical Properties of InSe. *Inorg. Chem.* **1965**, 4 (5), 685–688.
- (23) Nishihara, H.; Kanomata, T.; Kaneko, T.; Yasuoka, H. Pulsed Nuclear Magnetic Resonance of ⁵⁹Co in Co₃S₄. *J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 4618.
- (24) Geller, S. Refinement of the Crystal Structure of Co₉S₈. *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 1195–1198.
- (25) Buerger, M. J.; Robinson, D. W. THE CRYSTAL STRUCTURE AND TWINNING OF Co₂S₃. *Proc Natl Acad Sci U S A.* **1955**, 41 (4), 199–203.
- (26) O. Hülsman, F. Weibke, K. M. No Title. *Z. Anorg. Allgem. Chem* **1936**, 227, 113.
- (27) Mane, S. T.; Kamble, S. S.; Deshmukh, L. P. Cobalt Sulphide Thin Films: Chemical Bath Deposition, Growth and Properties. *Mater. Lett.* **2011**, 65, 2639–2641.
- (28) Yu, Z.; Du, J.; Guo, S.; Zhang, J.; Matsumoto, Y. CoS Thin Films Prepared with Modified Chemical Bath Deposition. *Thin Solid Films* **2002**, 415, 173–176.
- (29) Miller, V. L.; Lee, W. L.; Lawes, G.; Ong, N. P.; Cava, R. J. Synthesis and Properties of the Co₇Se₈-XS_x and Ni₇Se₈-XS_x Solid Solutions. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1508–1512.
- (30) Pearce, C. I.; Patrick, R. A. D.; Vaughan, D. J. Electrical and Magnetic Properties of Sulfides. *Rev. Mineral. Geochemistry* **2006**, 61, 127–180.
- (31) Powell, A. V.; Vaqueiro, P.; Knight, K. S.; Chapon, L. C.; Sánchez, R. D. Structure and Magnetism in Synthetic Pyrrhotite Fe₇S₈ : A Powder Neutron-Diffraction Study. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 014415.
- (32) Keller-Besrest, F.; Collin, G.; Comès, R. Structure and Planar Faults in the Defective NiAs-type Compound 3c Fe₇S₈. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 296–303.
- (33) Nakano, A.; Tokonami, M.; Morimoto, N. Refinement of 3C Pyrrhotite, Fe₇S₈. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 722–724.
- (34) Néel, L. Some New Results on Antiferromagnetism and Ferromagnetism. *Rev. Mod. Phys.* **1953**, 25 (1), 58–63.
- (35) Nakazawa, H., Morimoto, N. Phase Relations and Superstructures of Pyrrhotite, Fe₁-XS. *Mater. Res. Bull.* **1971**, 6 (5), 345–357.
- (36) Theodossiou, A. Measurement of the Hall Effect and Resistivity in Pyrrhotite. *Phys Rev* **1965**, 137, 1321–1326.
- (37) Villiers, J. P. R. de; Liles, D. C. The Crystal-Structure and Vacancy Distribution in 6C Pyrrhotite. *Am. Mineral.* **2010**, 95 (1), 148–152.
- (38) Liles, D. C.; Villiers, J. P. R. de. Redetermination of the Structure of 5C Pyrrhotite at Low Temperature and at Room Temperature. *Am. Mineral.* **2012**, 97 (2–3), 257–261.
- (39) Yamamoto, A.; Nakazawa, H. Modulated Structure of the NC-Type (N = 5 . 5) Pyrrhotite , Fe₁-XS. *Acta Crystallogr.* **1982**, A 38, 79–86.
- (40) Lai, X.; Zhang, H.; Wang, Y.; Wang, X.; Zhang, X.; Lin, J.; Huang, F. Observation of Superconductivity in Tetragonal FeS. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (32), 10148–10151.
- (41) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, 59 (3), 1758–1775.

CHAPITRE IV : Co₇S₈ : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

- (42) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, 229 (5), 345–352.
- (43) Magnuson, M.; Butorin, S. M.; Sâthe, C.; Nordgren, J.; Ravindran, P. Spin Transition in LaCoO₃ Investigated by Resonant Soft X-Ray Emission Spectroscopy. *Europhys. Lett.* **2004**, 68 (2), 289–295.
- (44) Yamamoto, T.; Shitara, K.; Kitagawa, S.; Kuwabara, A.; Kuroe, M.; Ishida, K.; Ochi, M.; Kuroki, K.; Fujii, K.; Yashima, M.; et al. Selective Hydride Occupation in BaVO_{3-x}H_x (0.3 ≤ x ≤ 0.8) with Face- and Corner-Shared Octahedra. *Chem. Mater.* **2018**, 30 (5), 1566–1574.
- (45) Ying, Y. A.; Nelson, K. D.; Deac, I. G.; Schiffer, P.; Khalifah, P.; Cava, R. J.; Liu, Y. Possible Observation of Quantum Ferromagnetic Fluctuations in La₄Ru₆O₁₉. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, 80 (2), 1–4.
- (46) PeterFulde. Routes to Heavy Fermions. In *Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme*; 2012; p 165.
- (47) Stewart, G. R. Non-Fermi-Liquid Behavior in d- and f-Electron Metals. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73 (4), 797–855.
- (48) Khalifah, P.; Cava, R. J. Metal-Metal Bonding in the KSbO₃ -Type Oxides La₄Ru₆O₁₉ and La₃Ru₃O₁₁ : A Mechanism for Band Gap Formation in T_{2g} States. *Phys. Rev. B* **2001**, 64 (8), 085111.
- (49) Khalifah, P.; Nelson, K. D.; Jin, R.; Mao, Z. Q.; Liu, Y.; Huang, Q.; Gao, X. P. A.; Ramirez, A. P.; Cava, R. J. Non-Fermi-Liquid Behaviour in La₄Ru₆O₁₉. *Nature* **2001**, 411 (6838), 669–671.

CHAPITRE IV : Co_7S_8 : Un nouveau composé remarquable du diagramme de phase cobalt-soufre

Conclusion générale

Dans la première partie de mon manuscrit, j'ai détaillé les résultats obtenus sur des composés hexagonaux RM_2O_4 et $R_2M_3O_7$ très largement étudiés pour leurs propriétés multiferroïques atypiques. Je me suis intéressée essentiellement aux modifications structurales après oxydation topotactique de plusieurs membres de ces familles d'oxydes. Dans un premier temps, j'ai ainsi étudié trois composés dont l'oxydation est relativement poussée et ce jusqu'à leurs formes métastables $YbFe_2O_{4.5}$, $InFe_2O_{4.5}$ et $InGaFeO_{4.3}$. Ici la force motrice de ces oxydations est bien évidemment le couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+} déplacé en faveur du Fe^{3+} des oxydes dans nos conditions expérimentales.

Dans le cas des composés purs fer à l'ytterbium et l'indium, leur étude a tout d'abord permis de mettre en avant la réversibilité de la transformation topotactique. La transformation d'une phase à l'autre se fait en conservant le caractère multicouche des composés mais via un jeu de glissement des couches de fer et de terre rare avec une réorganisation du sous-réseau anionique dans les bicouches de fer. Ce réarrangement conduit à une structure cristalline finale incommensurablement modulées avec une distribution unique de polyèdres FeO_6 , FeO_5 et FeO_4 dans un même matériau. Cette caractéristique met en avant l'extrême flexibilité des couches de fer dans la structure qui permet l'incorporation d'oxygène interstitiel malgré une structure initiale déjà très compacte. De manière opposée, les résultats obtenus pour la structure $InGaFeO_4$ montre que la présence de Ga^{3+} dans les couches bloque le réarrangement structural au cours de l'oxydation partielle et valide l'extrême adaptabilité en termes de coordination des ions d^5 tel que Fe^{3+} . Rappelons qu'un réarrangement drastique de la structure de $YMn^{3+}O_3$, se traduisant par une variation de l'empilement des couches cationiques ainsi que des polyèdres de coordination, apparaît lors de sa réduction en $YMn^{2+}O_{2.5}$ (Mn^{2+} , d^5).

Evidemment les unités modifiables étant présentes dans les composés $R_2M_3O_7$, (intercroissance $RFeO_3(RFe_2O_4)$), les mêmes phénomènes d'oxydation ont été étudiés. J'ai dans un premier temps analysé le comportement d' $Yb_2Fe_3O_7$ en réduction et en oxydation. Bien que l'ATG révèle la présence d'un domaine de stabilité large même en réduction, les données dont nous disposons ne nous permettent pas actuellement d'établir une différence structurale nette entre les phases stœchiométriques $Yb_2Fe_3O_7$, ou légèrement oxydées $Yb_2Fe_3O_{7+x}$, ou encore réduites $Yb_2Fe_3O_{7-x}$. A contrario, l'oxydation d' $Yb_2Fe_3O_7$ est plus concrète et passe par une réorganisation de la structure du même ordre que celle observée pour $YbFe_2O_{4.5}$ (glissement des couches de fer et d'ytterbium, extension de la taille de la maille). Même si l'organisation des atomes d'oxygène interstitiels ne semble pas s'ordonner dans cet édifice complexe (pas de phénomènes de surstructure observé en microscopie), la relation structurale évidente avec le composé réarrangé et modulé $YbFe_2O_{4.5}$ permet tout de même de supposer l'existence de corrélation à moyenne distance dans ces phases.

En conclusion de cette première partie, la modification topotactique par oxydation ou réduction est une voie très riche dans la synthèse et la résolution de nouvelles structures métastable qui se doit d'être étendue à d'autres composés, ou d'autres métaux de transition. Elle ouvre notamment la voie vers un large champ d'investigation sur les oxydes multiferroïques en couches conduisant à des états intermédiaires beaucoup plus isolants et donc meilleurs diélectriques.

CONCLUSION GENERALE

La deuxième partie de ce manuscrit a détaillé nos recherches de nouvelles structures d'oxysulfure de basses dimensionnalités, par exemple par substitution dans les chaînes des composés oxychalcogénures $\text{Ba}_3\text{VS}_3(\text{VO}_3\text{S})$ et $\text{La}_3\text{SiS}_4(\text{CuS}_3)$. L'exploration de ces systèmes a conduit à deux structures inédites : $\text{Ba}_{10}\text{V}_6\text{S}_7\text{O}_{18}$ et $\text{Ba}_{10.67}\text{V}_3\text{O}_6\text{Fe}_{8.67}\text{S}_{17.33}$ bâties sur une charpente de basse dimensionnalité rendue possible par les cations volumineux Ba^{2+} et les entités $\text{V}(\text{O,S})_4$ qui jouent le rôle de séparateurs. Ce sont ces composantes qui vont isoler des motifs 1D originaux à base de dimères de tétraèdres FeS_4 en couronne dans le composé $\text{Ba}_{10.67}\text{V}_3\text{O}_6\text{Fe}_{8.67}\text{S}_{17.33}$. Le composé $\text{Ba}_{10}\text{V}_6\text{S}_7\text{O}_{18}$ a permis d'aborder une étude intéressante sur l'effet des soufres et des oxygènes sur la structure électronique et les propriétés optiques en lien avec les unités $\text{V}(\text{O,S})_4$ et des soufres isolés dans des tunnels formés par les Ba^{2+} . C'est ainsi que des éléments de Design et la possibilité d'ingénierie du bandgap ont pu être rationalisés.

Les deux phases décrites ensuite : $\text{Ba}_3\text{VCrO}_3\text{S}_4$ et $\text{La}_3\text{Cu}_{0.5-2\delta}\text{Fe}_{0.25+\delta}\text{SiS}_7$ sont plus proches des composés originaux avant substitution. La première présente des chaînes infinies $(\text{Cr/V})^{3+}\text{S}_3$ séparées les unes des autres par des entités VO_3S et des cations Ba^{2+} . Comme la première a été publiée pendant notre étude, nous avons étendu nos travaux à l'exploration de la solution solide V/Cr, notamment au niveau du terme $\text{Ba}_3(\text{V,Cr})\text{S}_3(\text{VO}_3\text{S})$. Ce dernier présente la particularité d'exprimer des propriétés magnétiques et électriques à l'interface entre celle de $\text{Ba}_3\text{VCrO}_3\text{S}_4$ et $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_3\text{S}_4$, qui sont pourtant à l'origine très différentes. La seconde structure mentionnée plus haut, présente un mélange de chaînes partiellement occupées ce qui conduit à des distributions mixtes d'octaèdres Fe^{2+}S_6 et de plan triangulaires Cu^+S_3 et de lacunes $\square\text{S}_3$ et $\square\text{S}_6$ séparées cette fois par les cations Ba^{2+} et les groupes SiS_4 . Les tentatives de ségrégation Cu/Fe dans des chaînes remplies mais indépendantes a échouer mais donnent des pistes sur la suite à donner pour cette étape de *Design* de matériaux « *sur mesure* ».

Enfin, une dernière découverte improbable conclut ce manuscrit, celle de la découverte de Co_7S_8 , un composé du système binaire Co-S et isotype de la pyrrhotite synthétique Fe_7S_8 . Dans ce composé la mise en ordre en $\text{co}2/3$ et les lacunes cationiques conduit à une alternance de couches de soufre et de cobalt, les soufres étant empilés suivant un arrangement [AB], tandis que l'agencement des couches de cobalt alterne entre couches régulière et couches déficientes (les couches déficientes étant elle-même décalées les unes par rapport aux autres). Le composé Co_7S_8 montre deux formes cristallines de part et d'autre de la température de transition $T \approx 460^\circ\text{C}$: la forme $\alpha\text{-Co}_7\text{S}_8$ ordonnée (groupe d'espace $\text{P}3_12$) en dessous de cette température et son analogue désordonné $\beta\text{-Co}_7\text{S}_8$ qui apparaît au-dessus de la température de transition, isotype de CoS mais déficitaire (groupe d'espace $\text{P}6_3/\text{mmc}$). La transition d'une phase à l'autre est réversible. Ce composé montre du transport métallique atypique (non liquide de Fermi) ainsi qu'un magnétisme associé original dont nous avons initié l'étude.

Au final, cette deuxième partie met en évidence la découverte de plusieurs nouvelles structures et le rôle des entités $\text{V}(\text{O,S})_4$ pour la conception de structures de basse dimensionnalité qui pourra dès lors être appliquée à la recherche d'autres composés basse dimension. Elle met aussi en évidence la nécessité de réfléchir à des voies de synthèse alternatives afin d'avoir accès à des phases pures nécessaires à la valorisation de ces composés uniques et originaux, tel que les techniques hautes pressions, la sulfuration par H_2S etc... D'autre part, il serait intéressant d'explorer des voies de type « chimie topotactique » pourraient conduire à de nouveaux composés oxysulfures.

Annexes

Annexe 1 : Affinement DRX d' YbFe_2O_4 directement après synthèse et six mois plus tard.

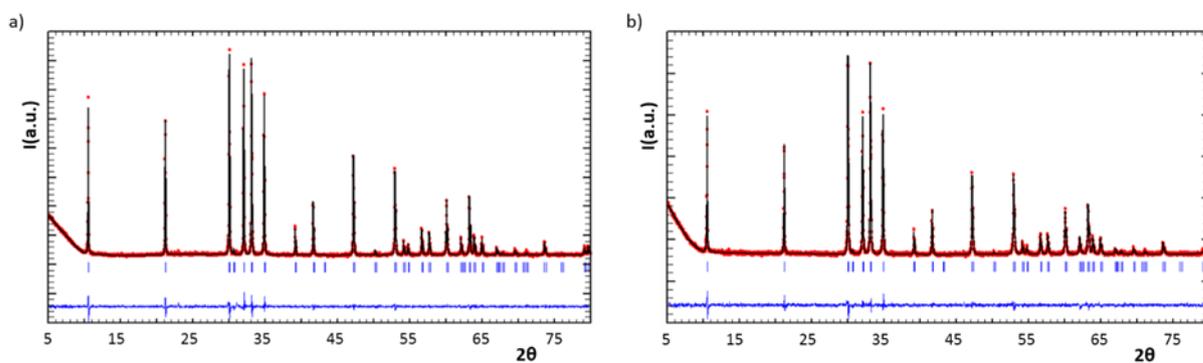


Figure Annexe 1-1 : Affinement DRX d' YbFe_2O_4 a) après synthèse (avec $R_{\text{Bragg}} = 1.01\%$) et b) six mois plus tard (avec $R_{\text{Bragg}} = 1.11\%$).

Tableau annexe 1-1 : Tableau comparatif des valeurs des paramètres de maille affinés par la méthode de Le Bail sur les diagrammes DRX des composés au sortir de la synthèse et des mêmes composés six mois plus tard (avec un astérisque *).

Echantillons	$a = b$ (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	R_{bragg} (%)
YbFe_2O_4	3.45578(4)	25.1196(3)	90	120	1.01
$\text{YbFe}_2\text{O}_4^*$	3.45603(6)	25.1156(5)	90	120	1.11
InFe_2O_4	3.33965(5)	26.0694(4)	90	120	1.31
$\text{InFe}_2\text{O}_4^*$	3.34039(6)	26.0752(5)	90	120	1.65

Annexe 2 : Composés de type RM_2O_4 et $R_2M_3O_7$ étudiés (R = In et Yb, M = Fe, Cu, Ga, Co, Al, Zn)

Les composés $YbFe_2O_4$, $InFe_2O_4$ et $InGaFeO_4$ n'ont pas été les seuls à faire l'objet d'une étude par transformation topotactique. En se référant au tableau de Grajczyk et al (voir Partie A – Chapitre I), d'autres phases ont fait l'objet de nos recherches. La liste des composés étudiés est disponible dans le tableau annexe 2-1 qui suit.

Tableau annexe 2-1 : Listes des autres composés de type RFe_2O_4 étudiés au cours de cette thèse (paramètres de maille issues des travaux de Grajczyk et al¹)

Composés étudiés	a (Å)	c (Å)
$InAlCdO_4$	3.32	27.6
$InAlCoO_4$	3.302	25.73
$InAlCuO_4$	3.312	24.34
$InAlMnO_4$	3.319	26.21
$InAlZnO_4$	3.311	26.22
$InFeCuO_4$	3.358	24.96
$InFeMnO_4$	3.356	26.01
$InFeZnO_4$	3.326	26.1
$InGaCoO_4$	3.311	25.93
$InGaCuO_4$	3.355	24.82
$InGaZnO_4$	3.298	26.13
$YbAlMnO_4$	3.447	24.97
$YbFeCoO_4$	3.435	25.20
$YbFeCuO_4$	3.485	23.97
$YbFeMgO_4$	3.425	25.11
$YbFeMnO_4$	3.457	25.59
$YbFeZnO_4$	3.430	25.30
$YbGaCoO_4$	3.418	25.08
$YbGaCuO_4$	3.459	24.16
$YbGaFeO_4$	3.447	25.18
$YbGaMnO_4$	3.442	25.61

L'étude de cette série de composés n'a pas permis d'aboutir à des résultats suffisamment probants pour être inséré dans ce manuscrit de thèse, soit à cause des difficultés de synthèse des échantillons, soit en raison de l'échec des modifications topotactiques mises en œuvre. Il est à noter que si les trois composés présentés dans cette thèse ($YbFe_2O_4$, $InFe_2O_4$ et $InGaFeO_4$) ont fait l'objet d'une modification topotactique par oxydation, cela n'a pas été le cas de tous les échantillons. Ainsi, les échantillons listés ci-dessus ont fait l'objet de tentative de modification topotactique par réduction (sous H_2 principalement).

ANNEXES

L'échec de la synthèse de phases réduites de type RFe_2O_{4-x} ne permet donc pas de présenter les résultats de cette étude dans ce manuscrit. Cependant, les recherches concernant ces composés vont se poursuivre au sein du laboratoire.

De même, les phases $Yb_2Fe_3O_7$ et $In_2Ga_2MnO_7$ ne sont pas les seuls composés de type $R_2Fe_3O_7$ à avoir fait l'objet d'une étude au cours de ce travail de thèse. La liste des autres composés étudiés est résumée dans le Tableau annexe 2-2 ci-dessous :

Tableau annexe 1-2 : Liste des composés de type $R_2Fe_3O_7$ étudiés au cours de ce travail de thèse.

Composés étudiés
Er ₂ Fe ₃ O ₇
In ₂ Fe ₃ O ₇
Sc ₂ Fe ₃ O ₇
Sc ₂ Ga ₂ MnO ₇
Yb ₂ Fe ₂ CoO ₇
Yb ₂ Fe ₂ CuO ₇
Yb ₂ Fe ₂ MnO ₇
Yb ₂ Ga ₂ MnO ₇
Y ₂ Fe ₃ O ₇
Y ₂ Ga ₂ MnO ₇

A l'inverse des composés de type RFe_2O_4 listés précédemment, les composés du tableau ci-dessus n'existent pas dans la littérature. Ce sont des tentatives de réalisation de nouvelles phases inédites de types $R_2Fe_3O_7$, initiées en se basant sur les composés préexistants dans la littérature (travaux de Grajczyk et al¹). La synthèse, quelles que soient les conditions utilisées (sous vide, sous H_2/CO_2), ayant échoué, l'étude de ces nouvelles phases ne s'est pas faite. Pour autant, les recherches sur ces composés vont se poursuivre au sein du laboratoire.

Référence :

- (1) Grajczyk, R. Structure–Property Relationships of $YbFe_2O_4$ –Type Layered Transition Metal Oxides, 2014.

Annexe 3 : Positions atomiques, paramètres anisotropiques et distances interatomiques de l'hypothèse $\text{La}_{2.945}\text{Cu}_{0.477}\text{Fe}_{0.337}\text{SiS}_7$

Tableau annexe 3-1 : Récapitulatifs des positions atomiques de la phase $\text{La}_{2.945}\text{Cu}_{0.477}\text{Fe}_{0.337}\text{SiS}_7$

Atomes, sites, occ.	x	y	z
La1, 6c	0.12548(2)	0.35935(2)	0.4049(2)
Cu1, 2a, 0.982%	0	0	0.4268(5)
Fe1, 2a, 0.477%	0	0	0.166(1)
Si1, 2b, 0.337%	2/3	1/3	0.3205(4)
S1, 6c	0.2454(1)	0.1607(1)	0.4172(4)
S2, 6c	0.8868(1)	0.4114(1)	0.1819(3)
S3, 6c	2/3	1/3	0.6849(4)

Tableau annexe 3-2 : Récapitulatifs des valeurs des paramètres anisotropiques associés à chaque atome de la phase $\text{La}_{2.945}\text{Cu}_{0.477}\text{Fe}_{0.337}\text{SiS}_7$.

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La1	0.00875(7)	0.00772(7)	0.00828(9)	0.00448(5)	-0.0007(1)	-0.0005(1)
Cu1	0.0082(4)	0.0082(4)	0.020(1)	0.0041(2)	0.00000	0.00000
Fe1	0.0126(8)	0.0126(8)	0.044(3)	0.0063(4)	0.00000	0.00000
Si1	0.0048(4)	0.0048(4)	0.0030(7)	0.0024(2)	0.00000	0.00000
S1	0.0131(3)	0.0109(3)	0.0111(4)	0.0077(3)	-0.0005(5)	-0.0013(4)
S2	0.0102(3)	0.0100(3)	0.0111(4)	0.0060(3)	-0.0002(3)	0.0010(3)
S3	0.0121(4)	0.0121(4)	0.0090(7)	0.0060(2)	0.00000	0.00000

Tableau annexe 3-3 : Paramètres de maille, densité et distances interatomiques de la phase $\text{La}_{2.945}\text{Cu}_{0.477}\text{Fe}_{0.337}\text{SiS}_7$.

$\text{La}_{2.945}\text{Cu}_{0.477}\text{Fe}_{0.337}\text{SiS}_7$	
a (Å)	10.3001(8)
c (Å)	5.789(1)
V (Å ³)	531.9(1)
Densité (g/cm ³)	4.43718
d Cu1-Fe1(Å)	1.387(8)
d Cu1-Fe1(Å)	1.508(8)
d Cu1-S1(Å) (x3)	2.224(1)
d Fe1-S1 (Å) (x3)	2.650(4)
d Fe1-S1 (Å) (x3)	2.656(4)
d Si1-S2 (Å) (x3)	2.146(1)
d Si1-S3 (Å)	2.110(3)

Annexe 4 : Stratégie de collecte de $\text{La}_{2.835}\text{Ba}_{0.165}\text{Cu}_{0.611}\text{Fe}_{0.277}\text{Si}_7$, $\text{La}_{2.844}\text{Ba}_{0.156}\text{Cu}_{0.598}\text{Fe}_{0.282}\text{Si}_7$ et $\text{La}_{2.723}\text{Sr}_{0.277}\text{Cu}_{0.513}\text{Fe}_{0.382}\text{Si}_7$

Tableau annexe 4-1 : Stratégie de collecte de $\text{La}_{2.835}\text{Ba}_{0.165}\text{Cu}_{0.611}\text{Fe}_{0.277}\text{Si}_7$, $\text{La}_{2.844}\text{Ba}_{0.156}\text{Cu}_{0.598}\text{Fe}_{0.282}\text{Si}_7$ et $\text{La}_{2.723}\text{Sr}_{0.277}\text{Cu}_{0.513}\text{Fe}_{0.382}\text{Si}_7$

Cristal (T=298K)			
Formule	$\text{La}_{2.835}\text{Ba}_{0.165}\text{Cu}_{0.611}\text{Fe}_{0.277}\text{Si}_7$	$\text{La}_{2.844}\text{Ba}_{0.156}\text{Cu}_{0.598}\text{Fe}_{0.282}\text{Si}_7$	$\text{La}_{2.723}\text{Sr}_{0.277}\text{Cu}_{0.513}\text{Fe}_{0.382}\text{Si}_7$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	720.51	722.77	722.77
Symétrie	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Groupe d'espace	P63	P63	P63
Paramètres de maille (Å)	a = 10.326(2) Å c = 5.822(3) Å	a = 10.3066(4) Å c = 5.8123(3) Å	a = 10.3224(3) Å c = 5.8043(4) Å
Volume	537.6(3) Å ³	534.70(4) Å ³	534.70(4) Å ³
Z	2	2	2
Collecte de donnée			
Equipement	Bruker D8 XRK900	Bruker D8 XRK900	Bruker D8 XRK900
Λ (Mo K α (monochromateur graphite); Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Dimensions Cristal (μm)	~ 20	~ 20	~ 20
Couleur	Noir	Noir	Noir
Mode de balayage	ω, ϕ	ω, ϕ	ω, ϕ
θ (min-max) (°)	2.28 – 29.97		
R(int) (%)	2.51	3.20	3.21
Enregistrement de l'espace réciproque	$-18 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 18$ $-8 \leq l \leq 7$	$-1 \leq h \leq 12$ $-18 \leq k \leq 18$ $-8 \leq l \leq 8$	$-14 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-8 \leq l \leq 8$
Nombre de réflexions mesurées	1039	1036	1042
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$), total)	868	903	761
Affinement			
Nombre de paramètres affinés	42	34	43
Méthode/programme d'affinement	Fourier différence	Fourier différence	Fourier différence
Système de pondération	sigma	sigma	sigma
R1(F) [$I > 3\sigma(I)$]/R1(F ²) [all data, %]	0.0251/0.0349	0.0320/0.0389	0.0318/0.0514
wR2(F ²) [$I > 3\sigma(I)$]/wR2(F ²) [all data, %]	0.0251/0.0263	0.0330/0.0393	0.0360/0.0548
GOF	1.15	2.83	4.01

Annexe 5 : Paramètre anisotropique et distances interatomiques de $\text{La}_{2.835}\text{Ba}_{0.165}\text{Cu}_{0.611}\text{Fe}_{0.277}\text{SiS}_7$, $\text{La}_{2.844}\text{Ba}_{0.156}\text{Cu}_{0.598}\text{Fe}_{0.282}\text{SiS}_7$ et $\text{La}_{2.723}\text{Sr}_{0.277}\text{Cu}_{0.513}\text{Fe}_{0.382}\text{SiS}_7$

Tableau annexe 5-1 : Paramètres anisotropiques de $\text{La}_{2.835}\text{Ba}_{0.165}\text{Cu}_{0.611}\text{Fe}_{0.277}\text{SiS}_7$, $\text{La}_{2.844}\text{Ba}_{0.156}\text{Cu}_{0.598}\text{Fe}_{0.282}\text{SiS}_7$ et $\text{La}_{2.723}\text{Sr}_{0.277}\text{Cu}_{0.513}\text{Fe}_{0.382}\text{SiS}_7$

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$\text{La}_{2.835}\text{Ba}_{0.165}\text{Cu}_{0.611}\text{Fe}_{0.277}\text{SiS}_7$						
La	0.0083(2)	0.0089(2)	0.0097(2)	0.0034(1)	-0.0001(3)	0.0012(3)
Ba	0.0083(2)	0.0089(2)	0.0097(2)	0.0034(1)	-0.0001(3)	0.0012(3)
Cu	0.0078(5)	0.0078(5)	0.020(2)	0.0039(3)	0.00000	0.00000
Fe	0.014(5)	0.0137(2)	0.051(5)	0.0069(8)	0.00000	0.00000
Si	0.0033(8)	0.0033(8)	0.002(1)	0.0016(4)	0.00000	0.00000
S1	0.0144(6)	0.0085(6)	0.0117(8)	0.0057(5)	0.0024(1)	-0.0002(1)
S2	0.0099(7)	0.0101(8)	0.0124(9)	0.0048(6)	0.0020(7)	0.0017(7)
S3	0.0123(9)	0.0123(9)	0.011(2)	0.0062(4)	0.00000	0.00000
$\text{La}_{2.844}\text{Ba}_{0.156}\text{Cu}_{0.598}\text{Fe}_{0.282}\text{SiS}_7$						
La	0.0093(2)	0.0087(2)	0.0099(2)	0.0052(2)	-0.0007(3)	-0.0004(3)
Ba	0.0093(2)	0.0087(2)	0.0099(2)	0.0052(2)	-0.0007(3)	-0.0004(3)
Cu	0.0082(7)	0.0082(7)	0.016(2)	0.0041(4)	0.00000	0.00000
Fe	0.014(2)	0.014(2)	0.051(7)	0.007(1)	0.00000	0.00000
Si	0.019(1)	0.019(1)	-0.006(2)	0.0009(7)	0.00000	0.00000
S1	0.0106(8)	0.0067(8)	0.013(1)	0.0016(7)	-0.0001(1)	0.001(1)
S2	0.013(1)	0.013(1)	0.011(2)	0.0064(5)	0.00000	0.00000
S3	0.0098(1)	0.011(1)	0.012(1)	0.0067(8)	0.0009(9)	-0.0001(9)
$\text{La}_{2.723}\text{Sr}_{0.277}\text{Cu}_{0.513}\text{Fe}_{0.382}\text{SiS}_7$						
La	0.0088(3)	0.0114(3)	0.0151(3)	0.0050(2)	-0.0006(5)	-0.0023(5)
Sr	0.0088(3)	0.0114(3)	0.0151(3)	0.0050(2)	-0.0006(5)	-0.0023(5)
Cu	0.009(2)	0.009(2)	0.022(4)	0.0044(8)	0.00000	0.00000
Fe	0.0016(3)	0.016(3)	0.039(8)	0.008(2)	0.00000	0.00000
Si	0.0091(2)	0.009(2)	0.010(2)	0.0045(8)	0.00000	0.00000
S1	0.017(2)	0.017(2)	0.015(3)	0.0085(8)	0.00000	0.00000
S2	0.016(1)	0.011(1)	0.020(1)	0.009(1)	-0.002(2)	0.002(2)
S3	0.011(1)	0.009(1)	0.016(1)	0.004(1)	0.001(1)	0.0001(1)

Tableau annexe 5-2 : Distances interatomiques de $\text{La}_{2.835}\text{Ba}_{0.165}\text{Cu}_{0.611}\text{Fe}_{0.277}\text{Si}_7$,
 $\text{La}_{2.844}\text{Ba}_{0.156}\text{Cu}_{0.598}\text{Fe}_{0.282}\text{Si}_7$ et $\text{La}_{2.723}\text{Sr}_{0.277}\text{Cu}_{0.513}\text{Fe}_{0.382}\text{Si}_7$

Distances (Å)	
$\text{La}_{2.835}\text{Ba}_{0.165}\text{Cu}_{0.611}\text{Fe}_{0.277}\text{Si}_7$	
Cu-Fe	1.3777(7)
Cu-Fe	1.5333(8)
Cu-S1 (x3)	2.2307(3)
Fe-S1 (x3)	2.6488(5)
Fe-S1 (x3)	2.6775(5)
Si-S2 (x3)	2.1576(4)
Si-S3	2.107(1)
$\text{La}_{2.844}\text{Ba}_{0.156}\text{Cu}_{0.598}\text{Fe}_{0.282}\text{Si}_7$	
Cu-Fe	1.3876(1)
Cu-Fe	1.5185(1)
Cu-S1 (x3)	2.2272(1)
Fe-S1 (x3)	2.6424(1)
Fe-S1 (x3)	2.6760(1)
Si-S2 (x3)	2.1510(1)
Si-S3	2.1132(1)
$\text{La}_{2.723}\text{Sr}_{0.277}\text{Cu}_{0.513}\text{Fe}_{0.382}\text{Si}_7$	
Cu-Fe	1.3988(1)
Cu-Fe	1.5033(1)
Cu-S1 (x3)	2.2077(1)
Fe-S2 (x6)	2.6413(1)
Si-S3 (x3)	2.1426(1)
Si-S1	2.0948(1)

Annexe 6 : Oxydation sous air de Co₇S₈

Le comportement du Co₇S₈ sous air est plus complexe que sous atmosphère inerte. Afin de le décrire précisément, des mesures par DRX HT sous air jusqu'à 650°C ont été effectuées. Ces données ont été complétées par une ATG sous air couplée à une spectroscopie de masse jusqu'à 700°C. L'ensemble des résultats de la DRX HT, de l'ATG et de la MS sont disponibles en Figure 6-1.

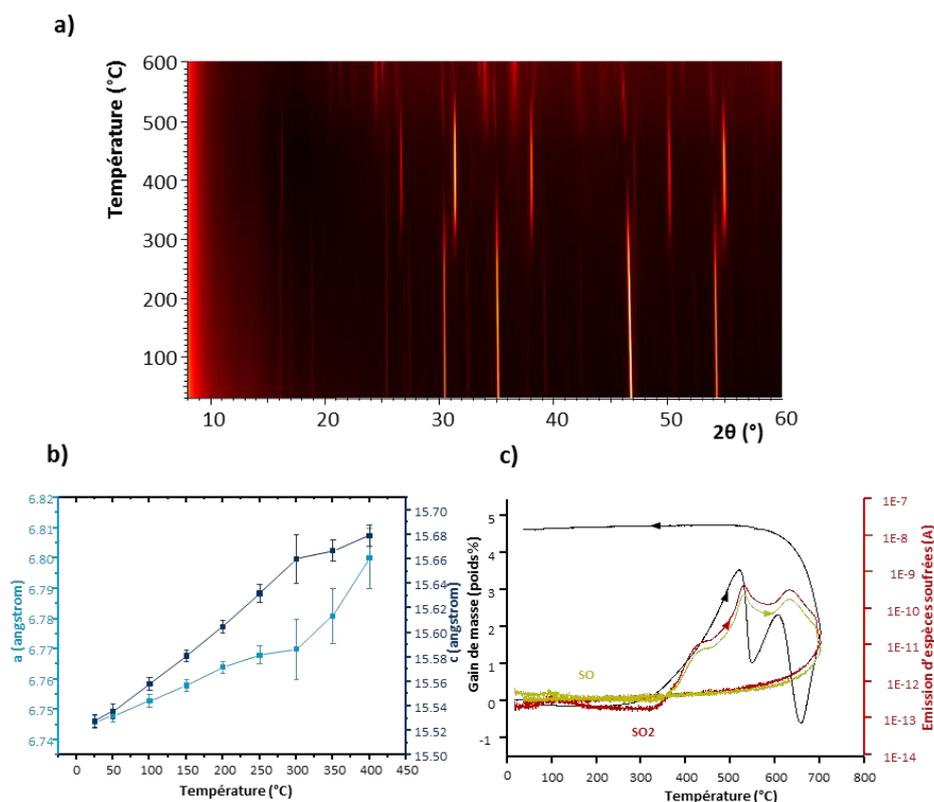


Figure annexe 6-1 : Thermodiffraction du composé Co₇S₈ (gamme : 8-60° ; pas : 0.02° ; temps d'acquisition : 0.5s) sous azote, b) évolution des paramètres de mailles suivant la température et c) mesure ATG et MS couplée sous argon

L'ensemble des résultats présentés montrent que l'oxydation de Co₇S₈ suit plusieurs étapes. Tout d'abord, la DRX HT, l'ATG et même la MS restent constantes entre la température ambiante et 300°C, indiquant que la phase Co₇S₈ reste stable à cet intervalle de température, hormis une dilatation de la maille dû à l'agitation thermique.

Passé 300°C, les pics de surstructure commencent à disparaître. Par conséquent la détermination des paramètres de maille de la phase devient plus compliquée et l'erreur sur les valeurs augmente. L'ATG montre une prise de masse brutale qui atteint son maximum à 500°C pour un gain de 3.5%. Cette forte croissance correspond à l'arrivée des premiers oxygènes dans la structure. Elle coïncide donc avec le début de la dégradation du matériau et la formation des impuretés CoSO₄ et Co₃S₄. La dégradation du matériau s'accompagne par le rejet d'espèces sulfurées détectées par spectroscopie de masse.

Finalement, à 400°C, les derniers résidus du composé α-Co₇S₈ disparaissent pour laisser la place aux impuretés CoSO₄ et Co₃S₄. Ces impuretés, elles-mêmes finiront par se dégrader pour donner Co₃O₄.

Ce manuscrit détaille la découverte de nouveaux matériaux oxydes et oxysulfures. Dans un premier temps, il porte sur l'étude de composés hexagonaux RM_2O_4 et $R_2M_3O_7$ modifiés topotactiquement par oxydation. Les deux composés métastables, $YbFe_2O_{4.5}$ et $InFe_2O_{4.5}$, montrent la conservation du caractère multicouche via un jeu de glissement des couches de fer et de terre rare et une réorganisation du sous-réseau anionique. Les structures modulées présentent une distribution unique de polyèdres FeO_n ($n = 4, 5$ et 6). En revanche, le composé $InGaFeO_{4.3}$ met en évidence la particularité des cations Ga^{3+} à bloquer le réarrangement structural. Les composés $R_2M_3O_7$ ($Yb_2Fe_3O_{7.5}$ et $In_2Ga_2MnO_{7.12}$) contiennent les unités RM_2O_4 déjà décrites et, donc, présentent les mêmes phénomènes d'oxydation. Dans un second temps, l'étude se concentre sur la recherche de nouveaux oxysulfures de basse dimensionnalité, en s'inspirant notamment des composés $Ba_3VS_3(VO_3S)$ et $La_3SiS_4(CuS_3)$. Les phases inédites $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ et $Ba_{10.67}V_3O_6Fe_{8.67}S_{17.33}$ ont été obtenues avec une charpente de basse dimension rendue possible par la présence de cations Ba^{2+} et d'entités $V(O,S)_4$ qui jouent le rôle de séparateurs. La première phase ouvre la voie à de l'ingénierie du band gap à partir des différents types d'anions dont des soufres « isolés ». Les deux autres nouvelles phases $Ba_3(V,Cr)S_3(VO_3S)$ et $La_3Cu_{0.5-2\delta}Fe_{0.25+\delta}SiS_7$ sont constituées de chaînes ($(Cr/V)^{3+}S_3$ et $(Fe^{2+}/Cu^+)S_3$ déficientes) séparées par des entités tétraédriques (VO_3S et SiS_4). Cette étude se termine sur la détermination structurale de Co_7S_8 , un composé binaire du système Co-S, et la découverte de son comportement métallique non conventionnel.

This manuscript details the discovery of new oxide and oxysulfides materials. First, it focuses on the study of hexagonal compounds RM_2O_4 and $R_2M_3O_7$ topotactically modified by oxidation. The two metastable compounds, $YbFe_2O_{4.5}$ and $InFe_2O_{4.5}$, show the conservation of the multilayer feature via a sliding of the iron's and rare earth' layer and a reorganization of the anionic sublattice. The modulated structures have a unique distribution of FeO_n polyhedra ($n = 4, 5$ and 6). In contrast, the $InGaFeO_{4.3}$ compound shows the particularity of Ga^{3+} cations to block the structural rearrangement. The $R_2M_3O_7$ ($Yb_2Fe_3O_{7.5}$ and $In_2Ga_2MnO_{7.12}$) compounds have the RM_2O_4 units already discussed and, therefore, exhibit the same phenomenon of oxidation. Secondly, the study focuses on the research of new oxysulfides of lower dimension, by focusing on the compounds $Ba_3VS_3(VO_3S)$ and $La_3SiS_4(CuS_3)$. Two new structures $Ba_{10}V_6S_7O_{18}$ et $Ba_{10.67}V_3O_6Fe_{8.67}S_{17.33}$ have been obtained with a low dimension framework made possible by the presence of Ba^{2+} cations and $V(O,S)_4$ entities which are separators. The first phase opens the way to band gap engineering from the different types of anions including “isolated” sulfurs. The two other new phases $Ba_3(V,Cr)S_3(VO_3S)$ and $La_3Cu_{0.5-2\delta}Fe_{0.25+\delta}SiS_7$ are made up of chains ($(Cr/V)^{3+}S_3$ and deficient $(Fe^{2+}/Cu^+)S_3$) separated by tetrahedral entities (VO_3S and SiS_4). This study is conclude with the structural determination of Co_7S_8 , a binary compound of Co-S system, and the discovery of it unconventional metallic behavior.