

Compte-rendu de la quatrième réunion de l'ANR COFeIn

ICGM (Montpellier) - 7-9 Octobre 2015

Participants :

INCEMC (Timisoara) : Maria Poienar.

CRISMAT (Caen) : Anne Guesdon, Christine Martin.

ICG Montpellier : Jérôme Rouquette, Olivier Cambon, Julien Haines, Philippe Papet.

Résumé :

La quatrième réunion du projet ANR COFeIn s'est déroulée du 7 au 9 Octobre 2015 à l'ICGM (Montpellier). Au cours de cette réunion, les participants ont présenté les travaux réalisés dans le cadre de COFeIn et discuté des suites à donner en vue de la fin du contrat.

Exposés :

1. Maria Poienar (INCEMC)

- 2 publications :

Phosphite $\text{Ni}_{11}\square(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$. Polar Space Group and Complex Magnetism in $\text{Ni}_{11}\square(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$: towards a new multiferroic material?, *Solid State Sciences* 2015

α et β - $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ Giniite $\text{Fe}_4^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Hydrothermal synthesis for new multifunctional materials: from phosphates to phosphonate-based hybrid materials. *J. Solid State Chemistry* 2015

- Barbosalite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$

Structure confirmée au synchrotron et par TEM (apparition de surstructures –position incommensurable et pas systématique).

Structure magnétique par diffraction des neutrons avec une composante « trimères $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}$ » alignés ferromagnétiquement le long de **b** et une composante inter-trimères antiferromagnétique le long de **c**.

En température, l'ATG montre une faible perte de poids (-0.1%) vers 400°C, d'après le Mössbauer le produit obtenu correspond à une forme purement Fe^{3+} . Par thermodiffraction, une transition barbosalite-lipscombite est identifiée, ce qui semble être confirmé par les mesures SQUID de l'échantillon recuit à 400°C.

Ceci est en accord avec littérature qui rapporte que la structure lipscombite semble avoir un ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ fortement accordable. Ce qui laisse présager de la possibilité de conduction protonique dans ce matériau.

Perspectives :

- Diffraction monocristal de la barbosalite à SOLEIL afin de vérifier l'existence de surstructure.
- Infrarouge en température afin de vérifier la disparition de la vibration associée à l'hydroxyl lié (J. Phys. Chem. C 2008, 112, 2193-2201).
- ATG couplé spectrométrie de masse afin de déterminer la perte de masse.
- Rédiger une première publi sur les caractérisations (300K-10K).

2. Jérôme Rouquette (ICGM)

Deux études sous pression :

- Etude de la lipscombite sous pression par diffraction monocristal des rayons X (en cours de traitement)
- Etude de la barbosolite sous pression

Par diffraction des rayons X sur poudre : Mise en évidence de deux discontinuités dans l'évolution du volume relatif en fonction de la pression qui peuvent être associées à deux transitions structurales. Pour autant, les paramètres de mailles sont obtenus par affinement Rietveld jusqu'à 16 GPa ; ce qui signifie que les modifications structurales impliquées lors des deux transitions sont très subtiles.

Ces deux transitions sont clairement confirmées par spectroscopie Raman sous pression. A partir de calculs DFT effectués par Patrick Hermet, les vibrations disparaissant lors de la première transition engagent les groupements hydroxyl. Pour confirmer cette hypothèse, la barbosolite a été étudiée par spectroscopie infrarouge sous pression mettant en évidence le renforcement de la liaison hydrogène sous pression ; cette dernière est fortement impliquée dans les deux transitions. Enfin une étude de diffraction monocristal sous pression vient d'être réalisée sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL. Cette étude montre que la structure déterminée dans la littérature par Redhammer est à reconsidérer car les cristaux étudiés dans les conditions ambiantes comportent tous des surstructures le long de c^* impliquant un doublement de la maille monoclinique. Considérant la théorie des groupes ce doublement peut être expliqué à partir d'une disparition du miroir n . Deux groupes d'espace satisfont ces conditions : 1) $P\bar{1}$ avec une symétrie triclinique et 2) $P2_1$ avec un groupe d'espace polaire.

Perspectives :

- Détermination de la structure de la barbosolite à partir des données synchrotron [à combiner avec le travail sur les échantillons MP] ainsi que de son comportement en pression avec les deux transitions.
- Mesures MET (Caen) sur les cristaux C4.
- Mesures de polarisation électrique.
- Rédiger la publi.
- Déterminer le comportement structural de la Lipscombite sous pression.

3. Anne Guesdon (CRISMAT)

Fe_3FeBO_5

Structures cristallines et magnétiques confirmées.

Systèmes de deux échelles à trois montants qui courent le long de c , une est suivant b et l'autre un peu tiltée /à a . Deux transitions magnétiques à 115 K et 70 K qui correspondent à la mise en ordre magnétique des deux échelles : celle mixte $Fe^{+2} Fe^{+3}$ (celle tiltée / à a) à 115K : trimère ferro couplés AFM suivant c .

A 70K : mise en ordre de l'autre échelle (trois Fe^{+2}) : $Fe3-Fe1-Fe3$ AFM avec les moments alignés suivant a et couplage FM suivant c .

Accident observé sur les mesures de susceptibilité diélectrique dans la région magnétiquement ordonnée (à la T_N la plus basse)

Léger changement de pente de la conductivité électrique à la transition d'ordre de charge. Pas visible en $\rho(T)$: dériver ou $1/T$.

$Fe_{3-x}Mn_xBO_5$ $0 \leq x \leq 3$

La dépendance des paramètres de maille ainsi que des températures de transition magnétique en fonction du taux de Mn indiquent deux changements de comportement pour $x=1$ d'une part et $x=2$ d'autre part.

Deux compositions ont été plus particulièrement étudiées : Fe_2MnBO_5 et $FeMn_2BO_5$

Perspectives : Finir l'analyse des données de diffraction de neutrons et écrire les papiers (en cours).

Perspectives projet COFeIn :

- Rédiger publis d'ici la fin de l'année en vue du rapport final.
- Soutenance de la thèse de Fabien.