

Chimie exploratoire

Cette thématique prospective vise l'obtention de phases et/ou d'architectures nouvelles. A cette fin, nous mettons en œuvre des voies de synthèses originales (ex : films minces) et des approches visant à stabiliser de nouveaux édifices structuraux par formation d'intercroissances ou de mise en ordre (ex : oxydes et hybrides). Dans tous les cas, des caractérisations structurales et/ou microstructurales fines sont réalisées pour appréhender les mécanismes gouvernant la formation et la stabilité de ces phases.

Nouvelles architectures d'oxydes (contact : D. Pelloquin)

Depuis le précédent contrat, nous étudions l'impact de groupements carbonates et hydroxydes sur la stabilisation d'empilements inédits et la réactivité de ces derniers en fonction de la température. Concernant la famille $Sr_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ de type Ruddlesden-Popper (RP), nous avons montré, par diffraction de neutrons sur poudre (DNP) et DRX monocristal, que le terme $n=2$ $Sr_3Co_2O_{5.8}$ possédait une mise en ordre des lacunes d'oxygène au niveau du bloc perovskite. Ce composé réagit dans les conditions normales de température et de pression avec l'humidité ambiante pour former un oxyhydroxyde hydraté $Sr_3Co_2O_5(OH)_2 \cdot nH_2O$. Cette possibilité d'introduire des groupements hydrates ou hydroxydes démontre la flexibilité de ces charpentes de type RP et a motivé l'étude du terme $n=3$ de la série. Ce composé, de composition théorique $Sr_4Co_3O_{10}$, n'a pu être isolé mais l'introduction contrôlée de groupements carbonates en lieu et place d'une partie du cobalt a permis d'obtenir un nouveau composé, de formulation $Sr_4Co_2(CO_3)O_{5.86}$ [*J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1655, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 1265]. Ce composé non-stœchiométrique, métastable dans les conditions normales de température et de pression, réagit à l'air pour former un oxyhydroxycarbonate $Sr_4Co_2(CO_3)(OH)_2O_4$ dont la structure présente une forte analogie avec celle reportée pour la perovskite carbonatée $Sr_2Cu(CO_3)O_2$. Le point remarquable dans cette évolution structurale tient au fait qu'elle est restreinte à un petit domaine de non stœchiométrie en oxygène et qu'elle résulte d'un mécanisme d'oxydo-réduction des espèces cobalt qui induit l'apparition d'une phase ferromagnétique à basse température. Enfin, la synthèse et la caractérisation structurale d'un nouvel oxycarbonate en couches, $Sr_7Co_4(CO_3)O_{13.8}$ a pu être menée à bien grâce, notamment, aux diverses études effectuées par microscopie électronique en transmission (MET) [*Inorg. Chem.* 52 (2013) 4977]. La formation de cet oxycarbonate relève d'un mécanisme complexe, mettant en jeu des termes RP $n=2$ et $n=3$, dont l'un est carbonaté. Une étude par DNP a pu révéler une non-stœchiométrie en oxygène marquée ($\delta=1,7$) principalement localisée au niveau du terme $n=2$.

Dans le cadre du LABEX ITEM, notre attention s'est également portée sur les ferrites $CaFe_{n+2}O_{n+4}$ qui peuvent être décrit par l'intercroissance de motifs $[CaFe_2O_4]$ et $[FeO]_n$ où les octaèdres FeO_6 forment un réseau hôte présentant des tunnels dans lesquels vient s'insérer le calcium. Peu documentée dans la littérature, l'étude des propriétés magnétiques de $CaFe_5O_7$ ($n=3$) a révélé un comportement complexe avec l'existence de deux transitions [*Key Engineering Materials* 617 (2014) 237, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 10171]. L'analyse structurale de ce composé en fonction de la température par DRX, DNP et DE nous a permis d'associer la première transition, ferrimagnétique ($T_N=360K$), à l'existence d'une déformation structurale liée au déplacement des atomes de calcium dans les tunnels. La deuxième transition, à $T=125K$, a pu être associée au basculement des spins portés par les cations Fe^{2+} .

Epitaxie combinatoire (contacts : W. Prellier, A. David)

Dans la technique de dépôt de films minces par ablation laser pulsé, mise en œuvre usuellement en science des matériaux, la contrainte générée par un substrat monocristallin sur un film épitaxié est utilisée pour modifier les propriétés de ce dernier par rapport à celles du composé massif. Cette approche dite « strain engineering » [MRS Bulletin 39 (2014) 118] constitue le fondement de cette activité de recherche. Expérimentalement, le type de substrat, la température de dépôt, influencent les cinétiques de nucléation et la croissance du film, ce qui rend le choix du substrat monocristallin particulièrement critique. Toutefois, tous les paramètres de maille, les orientations, ou les structures ne sont pas nécessairement disponibles commercialement, ce qui limite les possibilités de croissance. En collaboration avec l'Université de Carnegie Mellon, nous avons développé une approche originale dite « d'épitaxie combinatoire » qui utilise un substrat polycristallin, réalisé à dessein, dans lequel chaque grain pourra être vu comme un monocristal de quelques micromètres. Dans un premier temps, nous avons optimisé la synthèse de substrat Al_2O_3 , LaAlO_3 et SrTiO_3 par Spark Plasma Sintering (SPS), et caractérisé leur surface par diffraction d'électrons retroréfléchés (EBSD). Dans un deuxième temps, et afin de valider cette approche, nous avons réalisé des films de BiFeO_3 . Outre la qualité structurale, nous avons montré que les propriétés locales ferroélectriques sont identiques à celles obtenues lorsque les films sont déposés sur un substrat monocristallin [APL 104 (2014) 082914]. Des films de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, [APL 103 (2013) 143123] déposés sur des céramiques de Al_2O_3 , présentent un effet Seebeck du même ordre de grandeur que celui de films plus conventionnels, confirmant la faisabilité de la méthode. Il devient maintenant possible d'étendre cette approche pour stabiliser des nouvelles phases, et envisager un balayage des propriétés physiques en fonction de l'orientation, ce qui sera présenté dans le projet.

Matériaux hybrides (contacts : O. Pérez, S. Boudin)

Les matériaux hybrides associent un réseau organique et un réseau inorganique. Leurs propriétés physiques et chimiques résultent de la combinaison des propriétés des deux réseaux, et peuvent même être inédites de par leur influence mutuelle. En collaboration avec J.M. Rueff (Equipe E1), pour la synthèse, les études cristallographiques (DRX monocristal et poudre) et les mesures de propriétés physiques menées au sein de l'équipe sur les hybrides en couches $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n+1}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n=2,3,6$; $x=1$ et $n=10,14,18$; $x=0$) [Eur. J. Inorg. Chem. 13 (2012) 2193] et $\text{Mn}_2(\text{O}_3\text{PC}_4\text{H}_2\text{SPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Inorg. Chem. 51 (2012) 10251] ont permis de comprendre les relations structure-propriétés de ces édifices. Ainsi, l'origine des propriétés magnétiques modulables, observées dans ces composés, a pu être corrélée avec le degré d'hydratation ou de mise en ordre de la couche organique. Les hybrides de lanthanide en couches $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{H}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_2$ ($\text{Ln}=\text{Tb},\text{Eu}$; $0 < x \leq 1$) [Dalton Transactions 44 (2015) 186], synthétisés dans l'équipe par voie hydrothermale, présentent une photoluminescence des ions Tb^{3+} et Eu^{3+} des couches inorganiques, intense et comparable à celle des phosphores commerciaux. Récemment, des études cristallographiques par DRX sur monocristal nous ont permis d'évaluer la capacité de nouveaux hybrides à stocker et à libérer des ions Ag^+ ou polyanions de type Keggin en relation avec leurs propriétés bactéricides et virucides. Ces études ont été menées en collaboration avec l'équipe E1 et l'Université de Brest pour les composés à base d'argent [Inorg. Chem. (2015) accepté] et avec la faculté des sciences de Bizerte (Tunisie) pour les composés $(\text{enH}_2)_2[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{en}=\text{éthylènediamine}$) et $(\text{ImH})_6[\text{V}(\text{V}_3\text{W}_9)\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Im}=\text{imidazole}$) [Chem. Sci. Rev. Lett. 3 (2014) 603].