

Discipline : Chimie
Specialite : Molécules et Matière condensée

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : STURZA Mihai Ionut

N° d'ordre : 40635

JURY :

Directeur de Thèse : MENTRE Olivier

**Rapporteurs : CROSNIER-LOPEZ Marie-Pierre
ROZIER Patrick**

**Membres : AVIGNANT Daniel
DAVIERO-MINAUD Sylvie
KABBOUR Houria**

TITRE DE LA THESE :

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

RESUME :

Le développement des propriétés remarquables des oxydes de métaux de transition passe généralement par un contrôle rigoureux de la valence du métal, via un jeu complexe de substitutions du sous-réseau cationique. Une alternative peut être la modification du sous-réseau anionique, via la substitution de l'oxygène par le fluor. La cristallographie différente de ces deux espèces conduit à d'importantes modifications structurales et à l'obtention de polytypes inédits. Nous avons centré notre attention sur le système Ba/Sr-Fe-O, où l'introduction du fluor conduit aux composés Ba/SrFeO_{3-δ}F_{1-y}, avec mise en évidence de polytypes inédits apparentés aux pérovskites 3C-, 15R- et 6H-Ba/Sr(Fe,M)O_{3-δ}.

Dans la phase pseudo-cubique Sr_{0.8}Ba_{0.2}Fe(O,F)_{-2.5}, nous mettons en évidence de façon inédite l'accès à un taux élevé de lacunes d'oxygène, sans nécessiter de contrôles stricts de pressions partielles d'oxygène. L'incorporation d'une petite quantité de fluor conduit à la création de contraintes structurales locales issues de la répartition O/F/ dans les sites anioniques.

Dans le cas des oxyfluorures 15R-BaFeF_xO_{3-δ} (0.15 ≤ x ≤ 0.35) et 6H-Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeF_xO_{3-δ} (0.15 ≤ x ≤ 0.25), dérivés des pérovskites hexagonales, la présence ou l'absence de fluor dans les couches hexagonales induit une concurrence entre des dimères d'octaèdres, de pyramides et de tétraèdres présents dans un même bloc. Il en résulte des fluctuations locales importantes du réseau cristallin pouvant induire à relativement basse température une mobilité des anions O²⁻ au sein de ces blocs. Ces modifications structurales influencent l'ordre magnétique en augmentant de manière drastique les températures de Néel (T_N ~700K).

Soutenance le 2 Novembre 2011 à 14.00 Heures
Lieu Bâtiment C7, Amphitéâtre : Loison