



**HAL**  
open science

# Synthèse et propriétés physiques sous haute pression de composés à base de Cr 4+

Justin Jeanneau

► **To cite this version:**

Justin Jeanneau. Synthèse et propriétés physiques sous haute pression de composés à base de Cr 4+. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, 2016. Français. NNT: . tel-02007882v1

**HAL Id: tel-02007882**

**<https://hal.science/tel-02007882v1>**

Submitted on 5 Feb 2019 (v1), last revised 29 Jan 2021 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Justin JEANNEAU**

Thèse dirigée par **Manuel NÚÑEZ-REGUEIRO** et  
codirigée par **Pierre TOULEMONDE**

préparée au sein de l'**Institut Néel-CNRS**  
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

## **Synthèse et propriétés physiques sous haute pression de composés à base de Cr<sup>4+</sup>**

Thèse soutenue publiquement le **15 décembre 2016**,  
devant le jury composé de :

**Miguel Ángel ALARIO-FRANCO**

Professeur Emérite à Facultad de Ciencias Químicas (Madrid), Rapporteur

**Denis MACHON**

Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard (Lyon), Rapporteur

**Paul ATTFIELD**

Professeur à University of Edinburgh, Examineur

**Olivier ISNARD**

Professeur à l'Université Grenoble Alpes, Président du jury

**Matthew SUCHOMEL**

Chargé de Recherche à l'ICMCB-CNRS (Bordeaux), Examineur

**Manuel NÚÑEZ-REGUEIRO**

Directeur de Recherche à l'Institut Néel-CNRS (Grenoble), Examineur

**Pierre TOULEMONDE**

Maître de Conférences à l'Université Grenoble Alpes, Examineur





# Résumé

Après 25 années de recherche sur les cuprates, la découverte en 2008 de la supraconductivité à haute  $T_c$  dans les composés à base de fer a stimulé la recherche de nouveaux composés supraconducteurs. Les composés d'éléments de transition 3d, antiferromagnétiques à haute température de Néel, de moment magnétique modéré et de structure cristallographique lamellaire sont particulièrement intéressants comme phases mères pour de potentiels nouveaux supraconducteurs à haute  $T_c$ .

Dans ce contexte de recherche, nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux propriétés physiques de la famille Ruddlesden-Popper (RP)  $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ . Ces composés à base de chrome n'ont été que peu étudiés à cause de leurs conditions synthèses, nécessitant d'atteindre les hautes pressions et hautes températures (HP-HT). Nous avons synthétisé avec succès les phases  $Sr_2CrO_4$  (n=1),  $Sr_3Cr_2O_7$  (n=2),  $Sr_4Cr_3O_{10}$  (n=3) et  $SrCrO_3$  (n= $\infty$ ). Des études en Grands Instruments et de transport sous pression ont été effectuées pour la première fois sur ces phases. Bien que la supraconductivité n'y ait pas été détectée ni sous pression (jusqu'à 20 GPa et 4.4K) ni par dopage en site de Cr, nous avons découvert au sein de ces phases d'intéressants phénomènes physiques tels qu'un effet « anti-Jahn-Teller » inhabituel à basse température dans  $Sr_2CrO_4$  ou l'instauration d'un ordre orbital dans  $Sr_3Cr_2O_7$  associé à un fort couplage magnéto-structural.

Pour tenter d'induire un régime métallique, voire supraconducteur, au sein des phases  $Sr_2CrO_4$  et  $Sr_3Cr_2O_7$ , des substitutions en site cationique  $Sr^{2+}$  ont été entreprises. Ces substitutions, par un autre élément alcalino-terreux, ont pour objectif de modifier les interactions Cr-Cr en « jouant » avec l'effet de taille du cation (pression chimique). De nouveaux chromates ont ainsi été synthétisés sous HP-HT par substitution avec un cation de plus petit rayon ionique,  $Ca^{2+}$ , et de plus grand rayon ionique,  $Ba^{2+}$ . La substitution au calcium donne naissance à une nouvelle phase RP  $Ca_2CrO_4$  (n=1) dont le comportement semiconducteur ainsi que l'ordre AFM semblent affaiblis comparés à la phase au strontium. La substitution au baryum, quant à elle, brise la configuration structurale RP pour former une nouvelle phase dont la structure cristallographique a été résolue par une étude de tomographie en diffraction électronique.

En parallèle, en 2014, la supraconductivité a été découverte dans le composé  $CrAs$ , devenant ainsi le premier composé supraconducteur à base de chrome. En conséquence, nous nous sommes intéressés à un composé similaire, un semiconducteur à petit gap de  $T_{Néel}$  élevée ( $\sim 270K$ ) :  $CrSb_2$ . Nos mesures sous pression de transport électrique et de DRX en cellule à enclumes de diamant ont mis en évidence une transition métal-isolant et structurale à 10 GPa. Finalement, en complétant avec une expérience de diffraction de neutrons sous pression, nous avons établi la dépendance en pression de l'ordre AFM.

**Mots clés** : synthèse, haute pression, supraconductivité, oxydes, chrome



# **Synthesis and physical properties under high pressure of $Cr^{4+}$ compounds**



# Abstract

After 25 years of research on the superconducting cuprates, the discovery of high  $T_c$  superconductivity in related iron based pnictides in 2008 has stimulated the search of new superconductors. In particular, systems with 3d transition elements, antiferromagnet with high Néel temperature, moderate magnetic moments and with crystallographic 2D layers could be adequate parent phases for new unconventional superconductors.

In this context we have reinvestigated the physical properties of  $n=1, 2, 3$  and  $\infty$  members of the  $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$  Ruddlesden Popper (RP) series. These compounds had been poorly studied because of their synthesis conditions under high pressure and high temperature. We successfully synthesized  $Sr_2CrO_4$  ( $n=1$ ),  $Sr_3Cr_2O_7$  ( $n=2$ ),  $Sr_4Cr_3O_{10}$  ( $n=3$ ) and  $SrCrO_3$  ( $n=\infty$ ). We present results of several studies performed on these phases such as neutron powder diffraction, synchrotron X-ray diffraction under high pressure and low temperature, and electrical transport properties under high pressure. Even if no superconductivity was observed, interesting properties had been discovered such as an unusual “anti-Jahn-Teller” in  $Sr_2CrO_4$  at low temperature or an orbital ordering and a huge magneto-structural coupling in  $Sr_3Cr_2O_7$ .

To explore new Cr-based systems where superconductivity could potentially be induced by changing Cr-Cr interactions in the  $Sr_2CrO_4$  ( $n=1$ ) and  $Sr_3Cr_2O_7$  ( $n=2$ ) RP phases, new chromates have been synthesized under high pressure/temperature by substituting  $Sr^{2+}$  with other alkaline earth elements in order to “play” with the cation size effect. For the  $Ca_2CrO_4$  RP ( $n=1$ ) phase, substitution with  $Ca^{2+}$  as a replacing element lead to a weakening of both the insulating behavior and AFM ordering. Synthesis to form the  $n=2$  RP Ca-based lead to the formation of the unexpected and new  $n=3$  phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$ . As a replacing element,  $Ba^{2+}$  broke the RP structure configuration and led to a new phase, whose crystal structure was solved using electron diffraction tomography.

In 2014, superconductivity has been discovered in CrAs ( $T_c=2.2$  K at  $P=0.8$  GPa), the first superconducting Cr-based system. In this context, we have look for other AFM Cr-based system with relatively high Néel temperature and moderate Cr magnetic moment. In consequence, we investigated another system, the narrow-gap semiconductor  $CrSb_2$ . We find a metal-insulating transition from transport measurement at  $P=10$  GPa for both polycrystalline and single crystal samples we synthesized. At this pressure, we also observed a phase transition on synchrotron XRD under pressure. Finally, pressure dependence of the AFM ordering had been established by neutron powder diffraction under high pressure.

**Keywords:** synthesis, high pressure, superconductivity, oxides, chromium





# Remerciements

Dans mon cas, cette partie est d'autant plus difficile qu'un nombre significatif de personnes a contribué à ce travail de thèse de doctorat. Comme dirait Mike Horn : « ça va pas être balade d'santé! ». Je vais donc organiser mes remerciements de la sphère professionnelle vers celle de la famille. En écrivant ces lignes, je ne me rends toujours pas compte d'être docteur. J'ai touché à énormément de techniques expérimentales grâce à de nombreuses personnes de l'Institut Néel, de l'ESRF, de l'ILL et de SOLEIL que j'aimerais maintenant remercier. Je vous préviens, il y aura beaucoup de répétitions, beaucoup de « merci », j'assume, je ne suis pas écrivain.

Tout d'abord, mes deux chefs, Pierre et Manolo, je vous remercie de m'avoir fait confiance durant ces 3 années de thèse (et 5 mois de stage). Vous m'avez permis d'apprendre énormément de techniques et de les appliquer tout au long de cette thèse. J'ai apprécié profiter de vos expériences mutuelles, certe différentes mais réellement complémentaires, de prendre part à d'enrichissantes conversations (voire de débats d'idées) ou simplement de discuter autour d'un café (bon à part les discussions sur le ski, je suis guadeloupéen à la base hein..). Grâce à vous, j'ai pu me découvrir un attrait pour la haute pression et j'espère pouvoir continuer dans cette thématique, et qui sait, travailler/collaborer de nouveau avec vous à l'avenir.

J'ai maintenant à remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse. Je n'ai pas forcément d'ordre, ne m'en voulez pas, ça sort de ma tête comme ça.

MERCI Claire Colin et Vivian Nassif pour votre patience et votre précieuse aide pour nos manipes sur D1B, et aussi pour la détermination de structure magnétique Claire, cela n'aurait pas été possible sans ton expérience. Et merci aussi pour les enseignements à l'IUT, j'ai adoré! Super expérience.

MERCI Olivier Leynaud pour tes conseils en DRX sur poudre, j'ai énormément appris avec toi, et merci d'avoir rebooté le D8 je ne sais combien de fois..

UN GRAND MERCI à Murielle Legendre et Céline Goujon, sans vous je n'aurais quasiment aucun échantillon à présenter dans ce manuscrit.. Vous m'avez beaucoup appris, vous avez été patientes, indulgentes envers mes « petites » bêtises et mes demandes incessantes de capsules en or, et toujours de bonne humeur. J'ai beaucoup aimé travailler avec vous! D'ailleurs il faut que je vous donne mon stock d'or, je viens d'y penser.

MERCI André Sulpice, tu nous a été d'une grande aide pour nos mesures et interprétations magnétiques. J'ai beaucoup appris de nos discussions et à quel point il est difficile de conclure à propos des résultats concernant mes échantillons-polycristallins-multiphasiques-d'une-température-de-Curie-aberrante! Je salue aussi la performance à ne pas confondre toutes les appellations de nos échantillons, à Pierre et moi, un réel défi!

MERCI BEAUCOUP Frédéric Gay pour ton aide et expérience concernant les mesures de résistivité, bon nombre de mesures ne seraient pas présentes dans ce manuscrit sans ton savoir-faire (et ta patience!).

UN ENORME MERCI à Christophe Lepoittevin et Stéphanie Kodjikian, votre contri-

bution a été indispensable à ce travail de thèse. Plusieurs (nouvelles) structures ont été observées/résolues grâce à vous et votre professionnalisme. Toujours dans la bonne humeur, vous avez consacré énormément de temps à étudier mes échantillons. Je n'ai qu'un seul regret, qui est de ne pas avoir pris le temps de me former à l'utilisation du TEM avec vous, cela aurait été vraiment instructif (et convivial!).

Bon.. j'ai encore trop de monde à remercier, je vais essayer d'aller plus vite. Merci à Pierre Bouvier pour les mesures en CED (courte collaboration mais super sympa!), à Gyorgy pour les mesures de chaleur spécifique du weekend, Jérôme Debray pour le Laue sur mon seul et unique monocristal, Gaétan pour avoir pris le temps d'usiner les pièces de stéatite et pyrophyllite, à Sandra Karlsson et Pierre Strobel pour les synthèses en tube scellé (technique impressionnante!), à Claudine Lacroix/Arnaud Ralko/ Ruben Weht/Armando Aligia pour leur très solide contribution théorique, à Sébastien Pairis pour sa patience à étudier mes échantillons pas forcément très photogéniques, à Pierre Rodière pour son cryostat, à Denis Testemale/Aline Ramos/Stéphane Grenier pour leurs conseils en traitement de données EXAFS, à Gaston Garbarino de m'avoir accordé du temps (de faisceau aussi) et ainsi obtenir des chouettes données,.. Si j'ai oublié quelqu'un, je m'en excuse, je vous remercie là, maintenant! Pour conclure cette partie, j'ai vraiment apprécié travailler dans cette équipe (je suis un mélange de MCBT et PLUM je sais..), une super ambiance et des grandes compétences!

Maintenant je vais remercier mes frères/soeurs d'armes : Elodie (la ping-pongueuse), Pauline (ma co-bureau de stage), Christophe (le microscopiste et crossfiteur geek), Khalil (le meilleur joueur de plateau), Xueming (la linguiste viticultrice), Peng (collègue de haute pression), Simon (mon padawan crossfit), Cyril (fan de la princesse Link). On a formé une joyeuse bande! C'était cool. J'ai apprécié les restaurants. Plus sérieusement j'espère qu'on gardera contact, on dit toujours ça mais bon, j'aimerais vraiment.. Une grosse pensée aussi aux amis de la BBC Team : Laëtitia, Peter, Alex, Gayllaume,.. On s'est bien vidé la tête et on s'est bien marré, même si on est toujours aussi faibles.. Ah oui et une grosse pensée à Khalil pour avoir supporté mes affaires de sport sales étendues sur le radiateur et mes peaux de bananes à même le sol, ainsi qu'à Simon, qui a été mon partenaire de Crossfit et d'ouverture de boîte de maquereaux.

Je remercie aussi mes vieux copains de longue date : Yannick le rageux, Florian le grasloux, Arthur le kenyan, Charbel le maigre, Fatou le fat. On a su rester relativement proches, vous aussi vous m'avez aidé durant cette thèse (à votre façon). Tiens d'ailleurs, un coucou à mon filleul Zyzz, je te souhaite d'être moins faible que ton papa.

Maintenant au tour de la famille! Je n'en serais évidemment pas là sans ma Maman et mon Papa.. Vous avez toujours su être présents pour moi, vous m'avez toujours soutenu et bien grondé si j'avais 14 en maths. Je retiens ce modèle éducatif, plutôt efficace. Je vais quand même remercier mes soeurs aussi.. Merci Chacha et Pupu! Je rigole, heureusement que vous étiez là, même si éparpillées aux deux coins de la France. Les vacances, réunis en famille, ont été d'une grande importance pour moi. Une grosse pensée à mes neveux et nièce chéris : Rémi, Timothé, Gabin, Rachelle, Malo et aux prochains si y'en a d'autres! Je viendrai à vos soutenances faites gaffe, je serai le tonton gênant! Un énorme merci à Momo, tu nous as soutenu, Vassanti et moi, notamment par l'intermédiaire de tes colis réconfortants (surtout si présence de chocolat). Les Favriau je ne vous oublie pas (pas comme vous avec mon anniversaire hein..), merci beaucoup d'être venus, ça m'a fait très plaisir! Je m'en veux, j'ai oublié de vous servir un bon espresso du labo..

Et finalement, un DRASTIQUE MERCI à ma Vassanti qui a été là pour moi à chaque moment, qui a supporté mon caractère de cochon et qui m'a réconforté quand ça n'allait

---

pas.. Sans toi cette période aurait été insupportable pour diverses raisons, on a traversé ça ensemble et je suis plus qu'heureux d'être ton compagnon. Tu as été courageuse de relire mon manuscrit, j'espère que tes cauchemars de Ruddlesden-Popper vont bientôt disparaître.. MARACAS DE POPCORN!

Bref, en toute humilité, je suis assez fier d'être arrivé jusque-là, et ceci, c'est grâce à vous tous. Donc pour conclure cette page, que dis-je!, ce chapitre de remerciements : MERCI.

(Ah oui et merci aux poules bio élevées en plein air et aux bananiers de Guadeloupe/Martinique).



# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Remerciements</b>	<b>vii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>xi</b>
<b>Liste des algorithmes</b>	<b>xiii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
	<b>25</b>
<b>1 Synthèses, caractérisations et études des oxydes Ruddlesden-Popper à base de Strontium : <math>Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}</math></b>	<b>27</b>
1.1 Bibliographie des chromates $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ . . . . .	27
1.2 Synthèses haute pression et haute température . . . . .	32
1.2.1 Phase $Sr_2CrO_4$ (n=1) . . . . .	33
1.2.2 Phase $Sr_3Cr_2O_7$ (n=2) . . . . .	35
1.2.3 Phase pérovskite $SrCrO_3$ (n= $\infty$ ) . . . . .	39
1.2.4 Phase $Sr_4Cr_3O_{10}$ (n=4) . . . . .	45
1.3 Caractérisations : mesure électrique, magnétique, chaleur spécifique . . . . .	48
1.3.1 Phase $Sr_2CrO_4$ (n=1) . . . . .	48
1.3.2 Phase $Sr_3Cr_2O_7$ (n=2) . . . . .	51
1.3.3 Phase $SrCrO_3$ (n= $\infty$ ) . . . . .	57
1.3.4 Phase $Sr_4Cr_3O_{10}$ (n=4) . . . . .	61
1.4 Etude de diffraction de neutrons sur les phases $Sr_2CrO_4$ et $Sr_3Cr_2O_7$ . . . . .	63
1.4.1 Phase $Sr_2CrO_4$ . . . . .	63
1.4.2 Phase $Sr_3Cr_2O_7$ . . . . .	69
1.5 Conclusion . . . . .	80
<b>2 Etude du diagramme de phase P,T des phases <math>SrCrO_3</math>, <math>Sr_2CrO_4</math> et <math>Sr_3Cr_2O_7</math> par Diffraction de Rayons X et de transport sous pression.</b>	<b>81</b>
2.1 Phase $Sr_3Cr_2O_7$ . . . . .	81
2.1.1 DRX sous pression à température ambiante . . . . .	82
2.1.1.1 Chargement alcool . . . . .	83

	2.1.1.2	Chargement argon . . . . .	85
	2.1.1.3	Chargement néon . . . . .	85
	2.1.1.4	Conclusion . . . . .	87
	2.1.2	DRX sous pression à basse température . . . . .	88
	2.1.2.1	Chargement néon . . . . .	88
	2.1.3	Mesure de transport sous pression . . . . .	99
2.2		Phase $Sr_2CrO_4$ . . . . .	101
	2.2.1	DRX sous pression à température ambiante . . . . .	101
	2.2.1.1	Chargement argon . . . . .	101
	2.2.2	Mesure de transport sous pression . . . . .	102
2.3		Phase $SrCrO_3$ . . . . .	104
	2.3.1	DRX sous pression à température ambiante . . . . .	104
	2.3.1.1	Chargement alcool . . . . .	104
	2.3.1.2	Chargement argon . . . . .	104
	2.3.2	Mesure de transport sous pression . . . . .	106
2.4		Conclusion . . . . .	108
<b>3</b>		<b>Synthèse et caractérisation de nouvelles phases Ruddlesden-Popper <math>A_{n+1}Cr_nO_{3n+1}</math> (avec A=Ca,Ba).</b>	<b>109</b>
	3.0.1	Phases $Ca_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ . . . . .	109
	3.0.1.1	Phase n=1 $Ca_2CrO_4$ . . . . .	109
	3.0.1.2	Phase n=3 $Ca_4Cr_3O_{10}$ . . . . .	117
	3.0.2	Phase $Ba_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ . . . . .	127
	3.0.2.1	Phase n=1 $Ba_2CrO_4$ . . . . .	127
3.1		Conclusion . . . . .	140
<b>4</b>		<b>Substitutions <math>Sr_{n+1}(Cr_{1-x}M_x)_nO_{3n+1}</math> (M=V,Ti)</b>	<b>143</b>
	4.0.1	Phases $Sr_3(Cr_{1-x}M_x)_2O_7$ (M=V,Ti) . . . . .	143
	4.0.1.1	Substitution vanadium . . . . .	143
	4.0.1.2	Substitution titane . . . . .	149
	4.0.2	Phase pérovskite $Sr(Cr_{1-x}M_x)O_3$ (M=V,Ti) . . . . .	153
	4.0.2.1	Synthèse sous HP et HT . . . . .	153
	4.0.2.2	Caractérisation électrique . . . . .	157
	4.0.3	Conclusion . . . . .	158
<b>5</b>		<b>Synthèse et études sous pression du composé <math>CrSb_2</math></b>	<b>161</b>
5.1		Introduction . . . . .	161
5.2		Synthèse et caractérisations de la phase $CrSb_2$ (marcasite-type) . . . . .	164
	5.2.1	Synthèse . . . . .	164
	5.2.1.1	$CrSb_{1,8}$ et $Cr_{0.857}Sb_2$ . . . . .	167
	5.2.1.2	Résumé . . . . .	167
	5.2.2	Caractérisations électrique et magnétique . . . . .	170
	5.2.3	Mesure de DRX en température . . . . .	174
	5.2.4	Mesure de transport sous pression . . . . .	176
5.3		Etudes de diffraction de neutrons et de RX sous pression . . . . .	180
	5.3.1	Diffraction de neutrons sur poudre sous pression . . . . .	180
	5.3.2	Diffraction de RX sous pression à température ambiante . . . . .	185
5.4		Phase de $CrSb_2$ (type $CuAl_2$ ) synthétisée sous HP-HT . . . . .	194
	5.4.1	Synthèse HP-HT . . . . .	194

5.4.2	Caractérisations électrique et magnétique . . . . .	194
5.5	Conclusion . . . . .	196
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>201</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>203</b>





# Introduction

## Historique de la Supraconductivité

### Découvertes expérimentales

La date du 10 juillet 1908 marque un tournant historique dans l'étude de la matière condensée. A cette date, le physicien H.K. Onnes réussit à liquéfier l'hélium et ainsi atteindre des températures jusqu'à alors jamais atteintes. Son cryostat pouvant descendre jusqu'à  $T \sim 1.5K$ , le physicien s'intéressa au comportement de la résistance électrique des métaux lorsqu'on approche le zéro absolu. En 1911, son élève Gilles Holst constate la disparition totale de la résistivité électrique du mercure[1] à  $T = 4.2 K$ . Dans ce nouvel

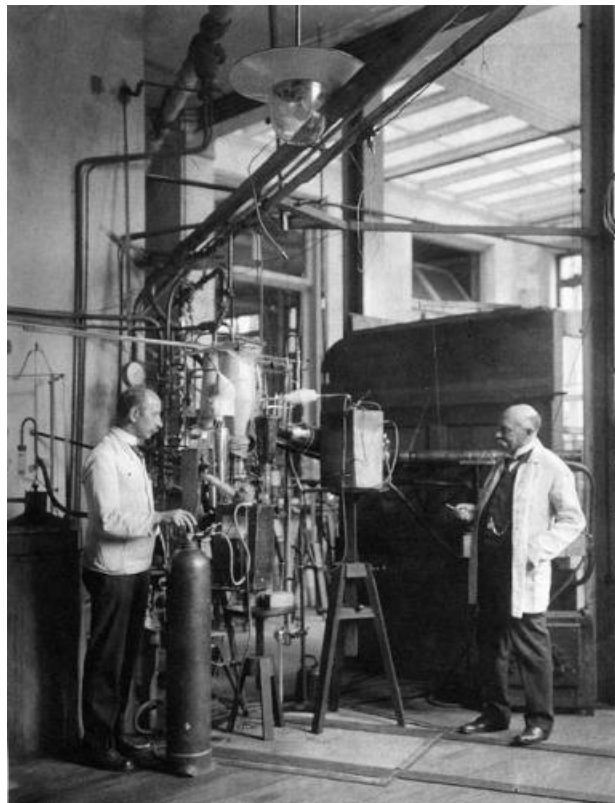


FIGURE 0.0.1 – Premier cryostat à atteindre la liquéfaction de l'hélium (H.K. Onnes, 1908).

état de la matière, les électrons ne rencontrent aucune résistance, gardant ainsi une vitesse constante pendant un temps infini. On définit alors la première grandeur caractéristique critique d'un matériau supraconducteur,  $T_c$ , qui correspond à la température de tran-

sition entre l'état normal (résistance non nulle) et l'état supraconducteur de la matière. Dès lors, de nombreuses études verront le jour sur ces matériaux remarquables. En 1933, W. Meissner et R. Ochsenfeld découvrirent un autre comportement inédit propre aux supraconducteurs : l'expulsion totale du champ magnétique  $\vec{B}$  (diamagnétisme parfait). Ce phénomène peut être visualisé par la lévitation d'un aimant au-dessus d'un matériau supraconducteur. Les mesures en aimantation démontreront très vite que le domaine

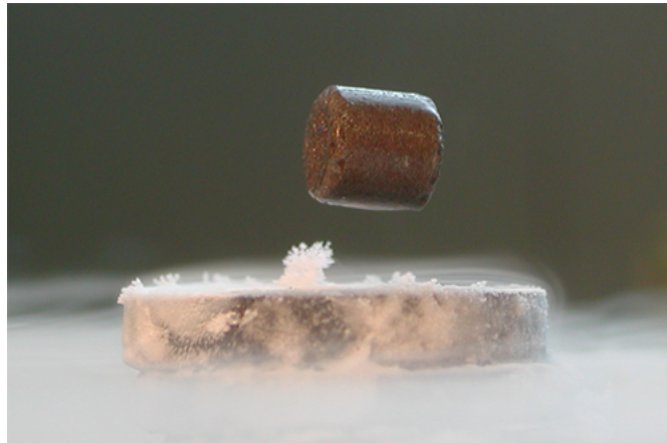


FIGURE 0.0.2 – Lévitation magnétique par effet Meissner

d'existence de l'état supraconducteur est non seulement limité en température mais aussi en champ magnétique. En effet, la supraconductivité disparaît selon deux comportements distincts, menant ainsi à une classification des matériaux supraconducteurs :

- Supraconducteur de type I : la supraconductivité disparaît subitement pour une certaine valeur du champ appliqué, notée  $H_c$  (seuls les corps purs supraconducteurs sont de type I).

- Supraconducteurs de type II : à partir d'un champ critique  $H_{c1}$ , on ne constate dans ce cas qu'un affaiblissement progressif de la réponse magnétique et non une disparition comme précédemment. La disparition totale de la supraconductivité n'intervient que lorsqu'une certaine valeur critique  $H_{c2}$  du champ est atteinte. Tous les composés et alliages supraconducteurs sont de type II.

En plus des facteurs température et champ magnétique, la densité de courant électrique peut aussi, à partir d'une valeur critique, détruire la supraconductivité. Cette densité de courant critique est intrinsèquement liée au champ  $H_c$  pour les supraconducteurs de type I mais dépend principalement de la microstructure des matériaux dans ceux de type II.

## Emergence des théories

Malgré des manifestations spectaculaires, la supraconductivité aura été, et l'est encore, un des plus grands problèmes à traiter par les physiciens du XX<sup>ème</sup> siècle. Les plus grands se sont penchés sur la question, tels qu'Einstein, Feynman ou Schrödinger, dans le but d'établir une théorie microscopique convenable.

De nombreuses théories verront le jour comme celle de London qui montrera en 1933, entre autres, que le champ magnétique est nul au coeur du supraconducteur mais non nul à sa surface où il pénètre d'une certaine longueur  $\lambda_L$  (longueur de London), première longueur caractéristique de l'état supraconducteur. Naîtra ensuite en 1950 la théorie de

---

Ginzburg-Landau, approche associant électromagnétisme et thermodynamique, donnant par la suite la seconde longueur caractéristique  $\xi$  (longueur de cohérence des paires électroniques). Malgré ces avancées, l'origine de la supraconductivité reste encore mystérieuse. Il faudra attendre 1957 pour qu'une théorie révolutionnaire éclaire enfin la communauté scientifique : la théorie BCS. Proposée par John Bardeen, Leon Cooper et Robert Schrieffer, elle décrit l'interaction entre phonons (distorsion du réseau cristallin) et une paire d'électrons (de Fermi) de vecteurs d'onde et de spins opposés en interaction attractive appelée "paire de Cooper". Ils établissent alors que les porteurs de charge de la supraconductivité ne sont pas des électrons individuels mais des paires, et qu'une certaine énergie  $\Delta$  (appelé gap supraconducteur) est nécessaire au système pour briser ces paires et reformer des électrons célibataires. Ils retrouvent et expliquent la plupart des résultats expérimentaux, comme l'effet Meissner, la longueur de London et de cohérence, le champ et la température critique. Peu après la théorie BCS, des études sur l'effet tunnel entre deux blocs supraconducteurs séparés d'une barrière isolante met en lumière l'effet Josephson. Prédit sur le papier par Brian Josephson, ce phénomène traduit le passage de paires de Cooper, donc d'un courant électrique, à travers une barrière isolante.

Depuis, de nombreux matériaux supraconducteurs ont été découverts, mais pendant longtemps seuls les métaux et alliages métalliques furent étudiés et reconnus supraconducteurs. Leur température critique ne dépassant pas la vingtaine de kelvin ( $T_c=23.2$  K pour le composé métallique  $Nb_3Ge$  découvert en 1973), l'euphorie de la supraconductivité s'émoussa, et ce malgré la découverte en 1980 de supraconducteurs purement organiques. Il faut attendre le 27 janvier 1986 pour que la flamme se ravive.

## La révolution des cuprates

Persuadés que la clef de la découverte d'un composé à haute température critique  $T_c$  se trouve du côté des oxydes, Alex Müller et Georg Bednorz élaborent un matériau à base de lanthane, de baryum, de cuivre et d'oxygène. Ils observent une décroissance rapide de la résistivité aux alentours de  $T=30$  K qu'ils interprètent comme le signe d'une phase supraconductrice[2]. Dès la publication de ce résultat, un véritable engouement s'empare de la communauté scientifique et une course à la recherche de composés similaires de  $T_c$  encore plus haute commence. C'est ainsi que très peu de temps après, en 1987, la température de l'azote liquide (77K) est enfin franchie avec le composé  $YBa_2Cu_3O_7$  découvert par Paul Chu. En 1993, le record est battu avec une température supraconductrice de 165 K[3] (sous pression) au sein des cuprates de mercure  $Hg_{12}(n-1)n$  (Figure 0.0.3) .

## Des supraconducteurs non « conventionnels »

Atteindre l'état supraconducteur d'un matériau au-dessus de la température de l'azote entrevoit de nombreuses applications industrielles. Cependant, l'origine de la supraconductivité des cuprates reste assez mystérieuse. En effet, la structure électronique des cuprates diffère beaucoup de celles des métaux ou alliages supraconducteurs, jusqu'à s'interroger sur la validité du modèle BCS (basée sur l'interaction électron-phonon) au sein de ces matériaux. En effet, les cuprates sont, à l'origine, des isolants antiferromagnétiques devenus métalliques (et supraconducteurs) par dopage chimique ou pression mécanique. D'autres familles de supraconducteurs questionnent le modèle conventionnel. Par exemple, dans le cas de certains fermions lourds, la paire de Cooper, au lieu d'être constituée d'électrons de spins opposés, admet des électrons de même spin (comme dans le cas de la suprafluidité de l'Hélium-3). Des mécanismes d'appariement par des fluctuations magnétiques sont alors

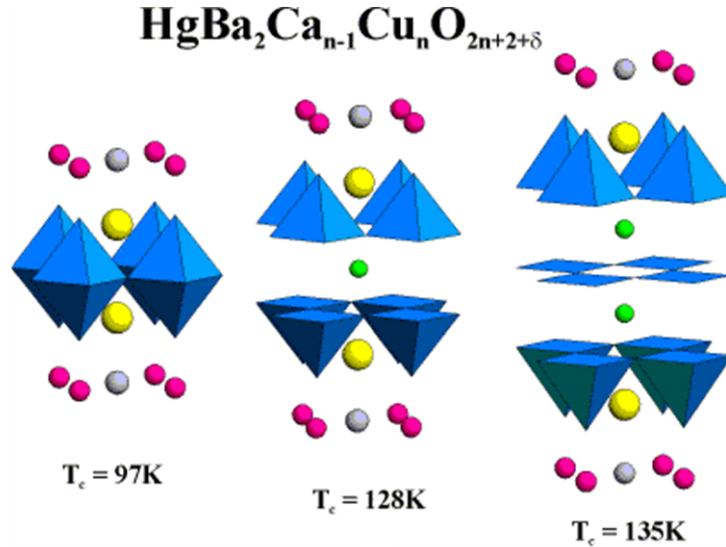


FIGURE 0.0.3 – Structure cristallographique de cuprates de mercure  $Hg12(n-1)n$

mis en avant à la place d'un couplage avec le réseau cristallin. Théoriquement, on peut envisager un mécanisme d'appariement par des fluctuations antiferromagnétiques pour les cuprates. Cependant, à ce jour, l'origine de la supraconductivité des cuprates reste encore une énigme. Et cela même si, sur le plan expérimental, de nombreuses propriétés sont similaires à celles des supraconducteurs conventionnels (la résistivité nulle, l'effet Meissner, les champs critiques, l'effet Josephson, et la longueur de pénétration de London). Magnétisme et supraconductivité semblent intimement liés, la supraconductivité apparaissant à la disparition de l'ordre AFM.

### Une structure lamellaire cruciale : les plans $CuO_2$

Les cuprates à haute  $T_c$  possèdent tous un point commun : une structure cristalline lamellaire (2D), où s'empilent suivant la direction de l'axe  $c$  plusieurs blocs structuraux, dont des plans  $CuO_2$  (Figure 0.0.4a). Ces plans  $CuO_2$ , dans lesquels se produit la supraconductivité, sont séparés par des couches atomiques qui jouent le rôle de réservoirs de charges. Si on effectue par exemple une substitution cationique (selon un certain cation) dans ces couches réservoirs, des électrons sont transférés des plans  $CuO_2$  vers ces couches réservoirs, créant ainsi des lacunes électroniques dans les plans  $CuO_2$ , soit un dopage en trous (Figure 0.0.4b). Les composés dopés en trous ont été les plus étudiés de part l'obtention d'une plus haute température critique que par dopage en électrons. A dopage nul, un seul électron est présent sur l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  de l'ion cuivre (Figure 0.0.4b). La répulsion coulombienne étant très forte, il lui est interdit de se déplacer vers un cuivre voisin ; le matériau est alors isolant.

Toutefois, en-dessous d'une certaine température  $T_{Néel}$  (température de Néel), les spins des atomes voisins s'ordonnent antiparallèlement, le composé devient antiferromagnétique (AFM, Figure 0.0.4a). Plus on augmente le dopage en trous dans les plans  $CuO_2$  plus les électrons deviennent mobiles et l'ordre AFM à longue portée est rapidement détruit.

Sur un diagramme schématique de cuprate (dopé en trous) en Figure 0.0.5, on peut voir qu'à partir de 3% de dopage par atome de cuivre, l'ordre AFM disparaît. Au-delà de 5%, le composé devient métallique et supraconducteur. On peut observer deux régimes de

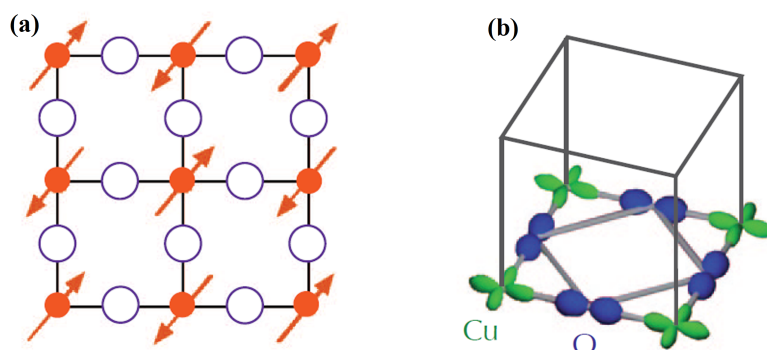


FIGURE 0.0.4 – (a) Ordre antiferromagnétique des spins (flèches rouges) sur les sites de cuivre. Le couplage est antiferromagnétique le long des arêtes et ferromagnétique le long des diagonales des plaquettes  $CuO_2$  (b) Hybridation des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre (en vert) et  $2p_{\sigma}$  de l'oxygène (en bleu)

part et d'autre du dopage optimal (où la  $T_c$  est maximale) : le régime surdopé pour lequel la  $T_c$  diminue avec le dopage, et le régime sous-dopé où la  $T_c$  augmente avec le dopage.

Dans le régime sous-dopé (au-dessus de la  $T_c$ ), le matériau se comporte comme un mauvais métal dont les propriétés électroniques ne correspondent pas à celles observées dans les métaux ordinaires (décrit par la théorie de Landau des liquides de Fermi). Quant au régime sur-dopé, on y retrouve un comportement métallique plus conforme à celui prédit par la théorie.

## Les nouveaux supraconducteurs à base de fer

### Une découverte inattendue

Récemment, en mars 2008, une nouvelle famille de supraconducteurs à haute  $T_c$  a été découverte : les composés à base de fer (pnictures et chalcogénures). A la surprise de la communauté scientifique, H. Hosono et al.[4] ont observé la supraconductivité dans le composé  $LaFeAsO$  (par dopage fluor) à une  $T_c$  de 26 K. En effet le fer est usuellement un élément de fort moment magnétique et plutôt considéré comme antagoniste de la supraconductivité. De plus, ce fut la première fois qu'une  $T_c$  aussi élevée était atteinte, dépassant par la suite celle de  $MgB_2$ [5] ( $T_c=39K$ ), supraconducteur conventionnel (théorie BCS) détenant la  $T_c$  la plus haute après les cuprates en 2008. Trois exemples de supraconducteurs à base de fer sont présentés en Figure 0.0.6. Tous les trois possèdent des couches de Fe en environnement tétraédrique (pnicture de fer ou chalcogénure de fer) où se produit la supraconductivité, séparées par des couches atomiques, excepté pour  $Fe_{1+\delta}Se$  où du Fe se place en site interstitiel. Cette structure lamellaire rappelle bien celle bidimensionnelle des cuprates, même si l'arrangement des pnictogènes/chalcogènes au-dessus et en-dessous des plans de fer se distingue de la structure planaire des couches Cu-O où il n'y a pas recouvrement direct des orbitales de cuivre (hybridation), contrairement au recouvrement direct des orbitales de fer (dans le plan basal). C'est la raison pour laquelle les composés mères non dopés des cuprates sont isolants alors que les composés à base de fer sont métalliques.

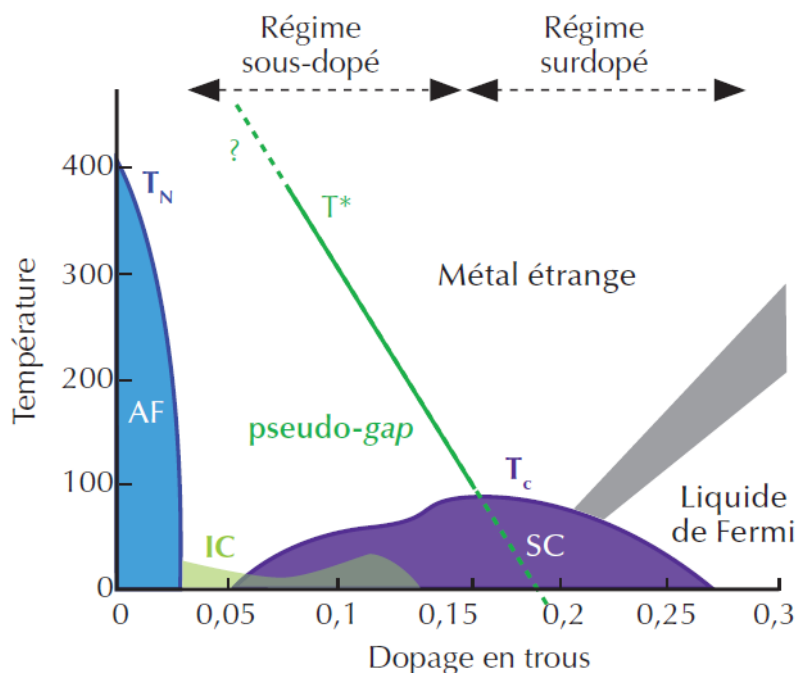


FIGURE 0.0.5 – Diagramme de phase schématique des cuprates supraconducteurs dopés en trous. AF : phase antiferromagnétique ; SC : phase supraconductrice ; IC : phase magnétique incommensurable (onde de densité de spin)

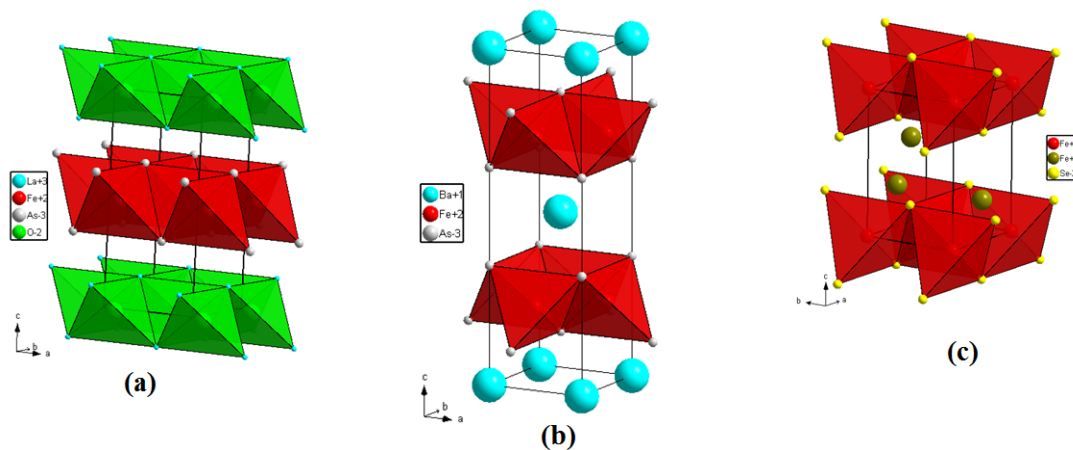


FIGURE 0.0.6 – Structure cristalllographique de pnictures et chalcogénures à haute  $T_c$  avec (a)  $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$  ou "Ln-1111" de  $T_{c_{max}} = 55 \text{ K}$  (record chez les arséniures de fer) en substituant La par d'autres terre rares (Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) (b)  $(\text{AE},\text{A})\text{Fe}_2\text{As}_2$  ou "(AE,A)-122" de  $T_{c_{max}} = 38 \text{ K}$  (avec AE=Ba, Sr, Ca et A=K, Cs) (c) Les chalcogénures  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$  et dérivés  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$  qui montrent une  $T_{c_{max}} = 18 \text{ K}$

## De l'Antiferromagnétisme à la Supraconductivité

Expérimentalement, pour induire un régime supraconducteur dans des composés à base de fer, l'ordre AFM de la phase mère va être déstabilisé soit par pression mécanique, soit par dopage chimique jusqu'à ce que le dôme supraconducteur apparaisse. La Figure 0.0.7a

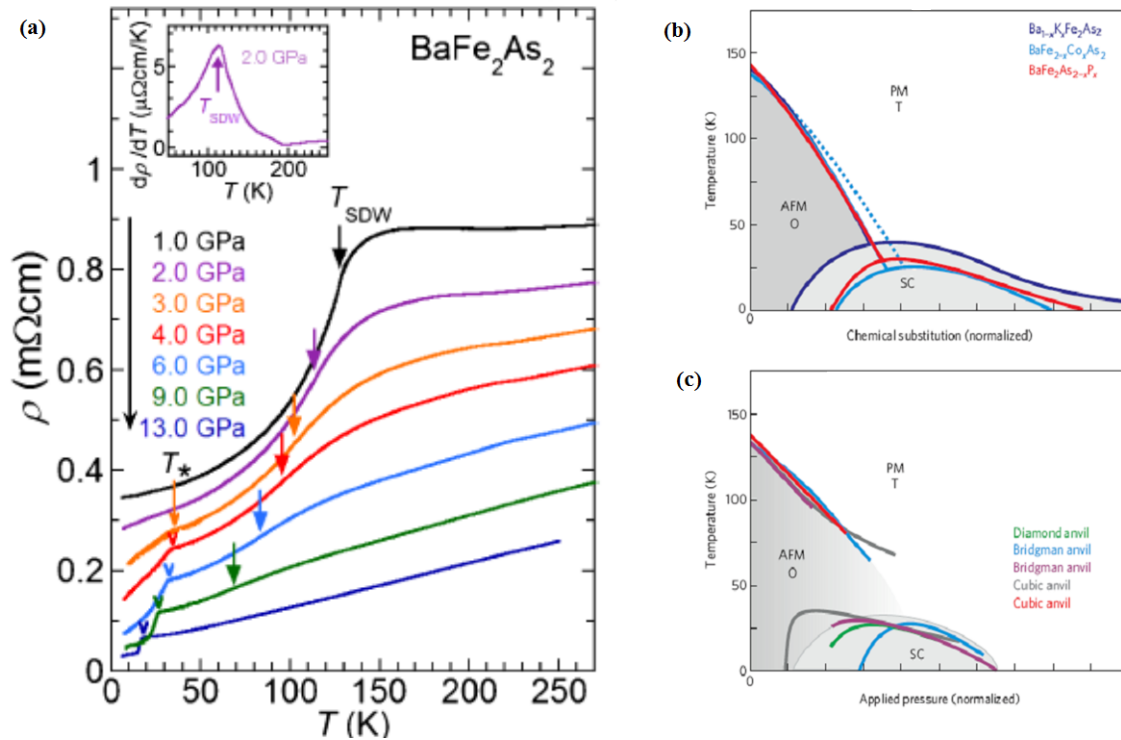


FIGURE 0.0.7 – (a) Mesure de transport sous pression[6] du composé  $BaFe_2As_2$  (dit "122") et son diagramme de phase en fonction de (b) différentes substitutions chimiques et (c) de la pression {Paglione}

représente le diagramme de phase Pression-Température du composé "122" vu précédemment. On constate que  $T_{Néel}$  décroît en fonction de la pression appliquée jusqu'à un certain point pression/température où la supraconductivité apparaît. Sur ce diagramme de phase, on voit qu'à partir de certaines conditions de pression ou de dopage, on quitte le domaine AFM pour entrer dans le « dôme » supraconducteur avec, à son sommet, la  $T_c$  maximale. Bien que ce diagramme de phase semble similaire à celui des cuprates, il est vite apparu que les propriétés des cuprates et des supraconducteurs à base de fer sont relativement différentes. En effet, alors que pour les cuprates le composé mère non dopé est un isolant de magnétisme localisé, les pnictures de fer sont métalliques à dopage nul et de magnétisme itinérant (induit par des propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi). Les interactions électroniques semblent plus faibles que dans les cuprates. Les cinq orbitales  $d$  du fer apportent les électrons de conduction et sont potentiellement toutes impliquées dans la supraconductivité, ce qui complique encore plus la détermination du mécanisme d'appariement des paires de Cooper. De plus, des résultats contradictoires entre arséniures et chalcogénures à base de fer témoignent de la difficulté à comprendre les mécanismes mis en jeu. A titre d'exemple, une étude de transport sous pression de FeSe[7] montre l'augmentation rapide de la  $T_c$  avec la pression (Figure 0.0.8a) passant de 8 K (à pression ambiante) à  $T_c > 30$  K pour  $P > 12$  GPa. En étudiant la distance  $h_{Se}$  (Figure 0.0.8b) entre



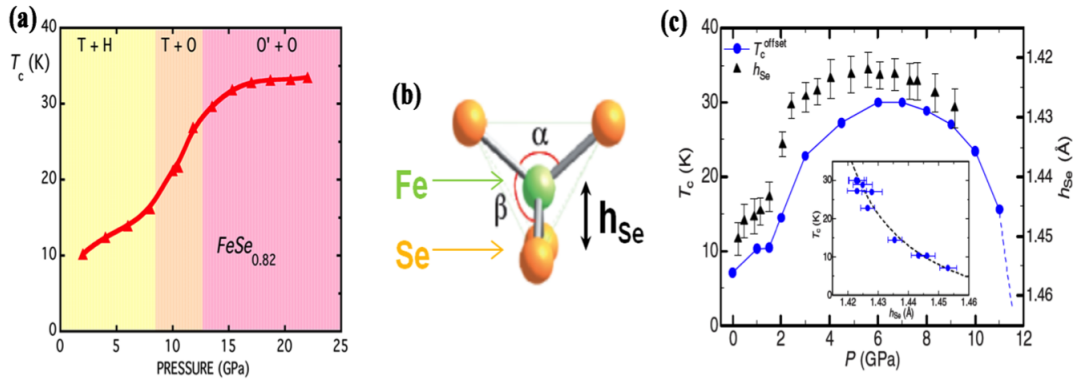


FIGURE 0.0.8 – Dépendance en température de la  $T_c$  dans le composé  $FeSe_{0.82}$  (teneur nominale) en fonction de la pression[7] (b) Angle et distance interplanaire  $h_{Se}$  dans le tétraèdre Fe-Se (c) Evolution de la  $T_c$  dans ce même composé[8] en fonction de la distance inter-planaire  $h_{Se}$

les plans de Fe et les plans de Se (dans le tétraèdre), Okabe et al.[8] ont déterminé (en appliquant de la pression) une distance optimale  $h_{Se} \sim 1.42 \text{ \AA}$  où la  $T_c$  est maximale (Figure 0.0.8c). En pressurant et donc en diminuant la distance  $h_{Se}$ , on distord le tétraèdre, les valeurs des angles  $\alpha$  et  $\beta$  divergent (Figure 0.0.8b). Dans les arséniures de fer, une autre étude a montré que la  $T_c$  est maximale lorsque l'angle idéal est atteint au sein du tétraèdre ( $\sim 109.47^\circ$ ).

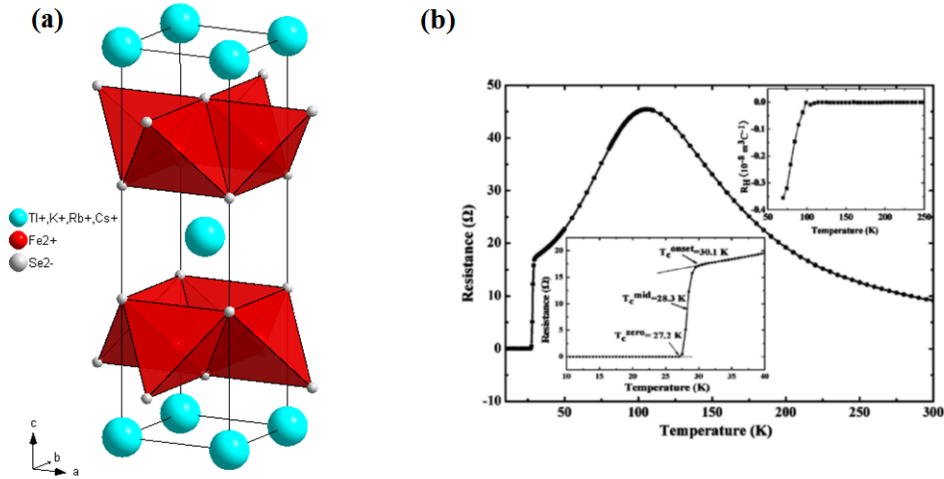


FIGURE 0.0.9 – Structure cristallographique  $I4/mmm$  (les lacunes de fer  $z$  sont désordonnées) du composé  $K_{0.8}Fe_{2-z}Se_2$  (b) Mesure de transport sur ce composé ; on remarque la chute de la résistance électrique à  $T_c = 30 \text{ K}$ [9]

Une autre méthode pour induire la supraconductivité consiste à doper par substitution ou intercalation d'atomes. Par exemple, Guo *et al.*[9] ont intercalé du potassium entre les feuillets de fer (Figure 0.0.9), formant ainsi le composé  $K_{0.8}Fe_{2-z}Se_2$  similaire à l'arséniure "122" vu précédemment, et qui devient supraconducteur à  $T_c = 30 \text{ K}$  (Figure 0.0.9b) à pression ambiante. En étudiant ce composé sous pression, Sun et al.[10] ont observé un phénomène totalement inédit. En effet, par des études de transport sous pression (Figure

0.0.10), ils ont pu observer une diminution de la  $T_c$  avec la pression jusqu'à une valeur critique d'environ 10 GPa où la supraconductivité disparaît, pour réapparaître ensuite à 11GPa avec une  $T_c$  encore plus haute ( $\sim 48\text{K}$ ) qu'à pression ambiante. Parmi ces quelques

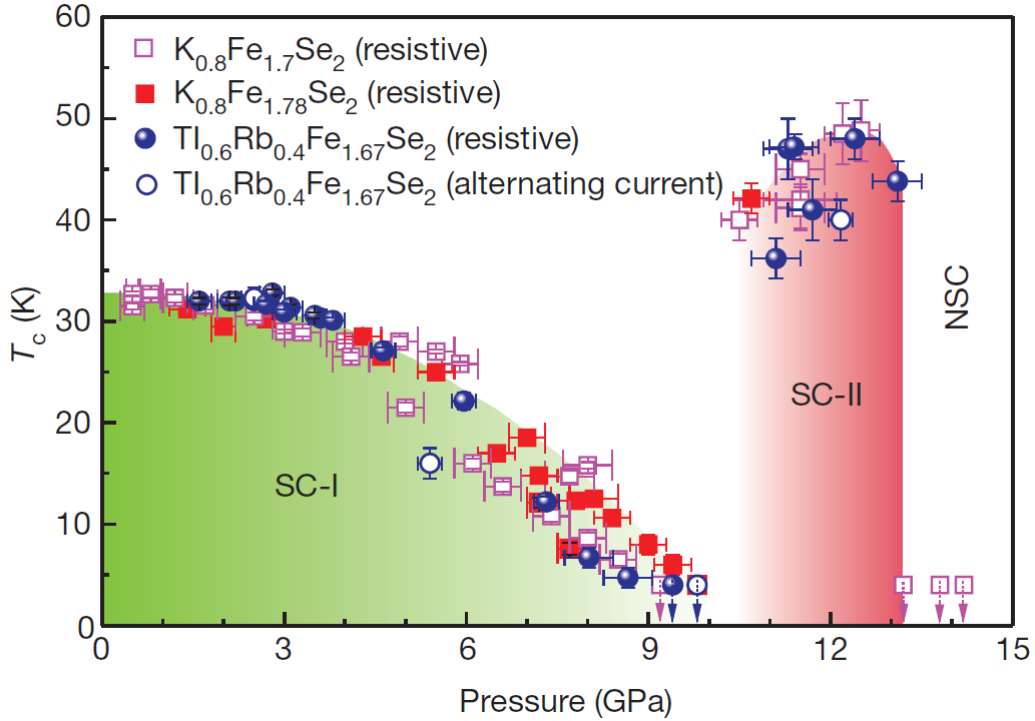


FIGURE 0.0.10 – Dépendance en pression de la  $T_c$  des composés  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ ,  $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$  et  $Tl_{0.6}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$  [10]

exemples, on peut voir que la pression, chimique ou mécanique, joue un rôle essentiel sur le régime supraconducteur d'un composé.

## Nos motivations et organisation de la thèse

La thématique de ce travail expérimental s'inscrit dans la recherche de nouveaux composés potentiellement supraconducteurs non conventionnels à haute  $T_c$ . Parmi la quantité astronomique d'études portant sur ces récents composés supraconducteurs, on peut en faire ressortir quelques caractéristiques communes et qui semblent essentielles pour atteindre les hautes  $T_c$ . Premièrement, on peut constater (par M. Nunez-Regueiro, non publié) qu'il existe une corrélation entre l'ordre antiferromagnétique et la supraconductivité. De façon empirique, on observe que plus la  $T_{Néel}$  de la phase mère est haute, plus la  $T_c$  l'est. Dans les composés supraconducteurs à base de fer ou dans les cuprates, la supraconductivité apparaît à la frontière de la destruction de l'ordre AFM. Le moment magnétique porté par les ions ne doit donc pas être trop élevé afin que l'ordre magnétique puisse être déstabilisé et que le mécanisme d'appariement des paires de Cooper, par un hypothétique couplage avec les fluctuations de spins, puisse se réaliser. Dans les composés à base de fer, le moment magnétique des phases mères est compris entre  $0.5 \leq \mu_B \leq 1$ . Enfin, une structure cristallographique 2D (structure lamellaire) associée à une structure électronique 2D semble essentielle pour atteindre les hautes  $T_c$ . Le matériau idéal pour

atteindre les hautes  $T_c$  est, en résumé, un composé dont la phase mère est AFM à haute  $T_{Néel}$ , de moment magnétique modéré, et de structure cristalline lamellaire (2D). Dans le cadre de travail de thèse, nous nous sommes intéressés à des composés à base de chrome.

Un premier chapitre sera consacré à l'étude d'oxydes de chrome ( $Cr^{4+}$ ,  $3d^2$ ) de la famille Ruddlesden-Popper  $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ . Ces phases ne pouvant se former qu'à Haute Pression et Haute Température (HP-HT), très peu d'études leur sont consacrées. Nous nous intéresserons dans le Chapitre I à la synthèse sous HP-HT des membres  $n = 1, 2, 3, \infty$  et à leurs caractérisations via plusieurs techniques expérimentales (transport électrique, aimantation, chaleur spécifique). Mesurés isolants en transport électrique mais déterminés métalliques par mesures de chaleur spécifique et calculs de DFT, les échantillons polycristallins mettront en avant une possible problématique de joints de grains. Une étude de Diffraction de Neutrons sur Poudre (DNP) à l'ILL (Grenoble) portera sur les membres  $n=1$  et  $n=2$  afin de déterminer pour la première fois leur structure magnétique. D'autres phénomènes physiques seront mis en avant durant cette étude de DNP, tels qu'un surprenant effet « anti-Jahn-Teller » au sein des octaèdres de la phase  $Sr_2CrO_4$  ( $n=1$ ) ou l'instauration d'un ordre orbital dans la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  ( $n=2$ ) associé à un fort couplage magnéto-structural.

Un second chapitre sera dédié à l'étude structurale et électrique sous pression des phases  $n = 1, 2, \infty$ . Nous y présenterons les résultats d'une étude de Diffraction des Rayons X (DRX) sous pression à température ambiante et à basse température réalisée en synchrotron (SOLEIL, Saclay), montrant notamment une possible transition de phase à basse température de la phase  $n=2$  quadratique ( $I4/mmm$ ) vers une phase orthorhombique à haute pression (résultats préliminaires). Des mesures en laboratoire de résistance électrique sous pression seront aussi présentées. Bien qu'aucune supraconductivité n'ait été décelée jusqu'à  $P=20\text{GPa}$  et  $T=4.4\text{K}$ , nous avons pu confirmer une transition métal-isolant partielle au sein de la pérovskite  $SrCrO_3$  ( $n = \infty$ ).

Dans un troisième chapitre, nous nous intéresserons à la synthèse de nouvelles phases Ruddlesden-Popper  $A_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$  (avec  $A=\text{Ca}, \text{Ba}$ ). Ces substitutions ont pour objectif de changer les interactions Cr-Cr en « jouant » avec l'effet de taille du cation (simulant ainsi une pression mécanique). Deux types de substitutions, en site du cation  $Sr^{2+}$ , ont été réalisées avec deux autres éléments alcalino-terreux, de rayon ionique plus petit ( $Ca^{2+}$ ) et plus grand ( $Ba^{2+}$ ). Nous présenterons les premières caractérisations de deux nouvelles phases substituées au  $Ca^{2+}$  (isostructurales aux RP à base de  $Sr^{2+}$ ), ainsi que la résolution de structure par une étude de tomographie en diffraction électronique d'une nouvelle phase cubique à base de baryum à grand paramètre  $a$  ( $\sim 13.3\text{\AA}$ ).

Le quatrième chapitre présentera les premiers essais de dopage au sein des phases RP  $Sr_3Cr_2O_7$  et  $SrCrO_3$  via des substitutions en site de chrome par du vanadium et du titane.

Finalement, le cinquième chapitre portera sur l'étude d'un autre composé à base de chrome. La supraconductivité ayant été découverte dans le composé  $CrAs$  au cours de cette thèse, soit une première pour un composé à base de chrome, nous nous sommes intéressés au composé  $CrSb_2$ . Grâce à des mesures de transport sous pression et à une étude de DRX sous pression à température ambiante en synchrotron (ESRF, Grenoble), nous avons pu mettre en évidence une transition métal-isolant associée à une transition

structurale à  $P \sim 10$  GPa. Une étude de DNP sous pression (ILL, Grenoble) permettra de suivre l'évolution de  $T_{Néel}$  de la phase basse pression en fonction de la pression et de la température.

## Méthodes expérimentales

### Synthèse HP-HT

D'une part, l'utilisation de la haute pression permet d'améliorer la cristallinité des synthèses de phases stables à pression ambiante en favorisant la cinétique de réaction tout en diminuant le temps de réaction. D'autre-part, elle permet de former de nouvelles phases métastables, non synthétisables à pression ambiante, comme par exemple des phases à degrés d'oxydation inhabituels. On observe souvent dans les oxydes pérovskite  $ABO_3$  des tilts ou rotations des octaèdres  $BO_6$  amenant à une distorsion et transition de la structure cubique vers une structure de plus basse symétrie (orthorhombique ou monoclinique)[11]. La haute pression permet de former des phases plus denses, souvent de plus haute symétrie

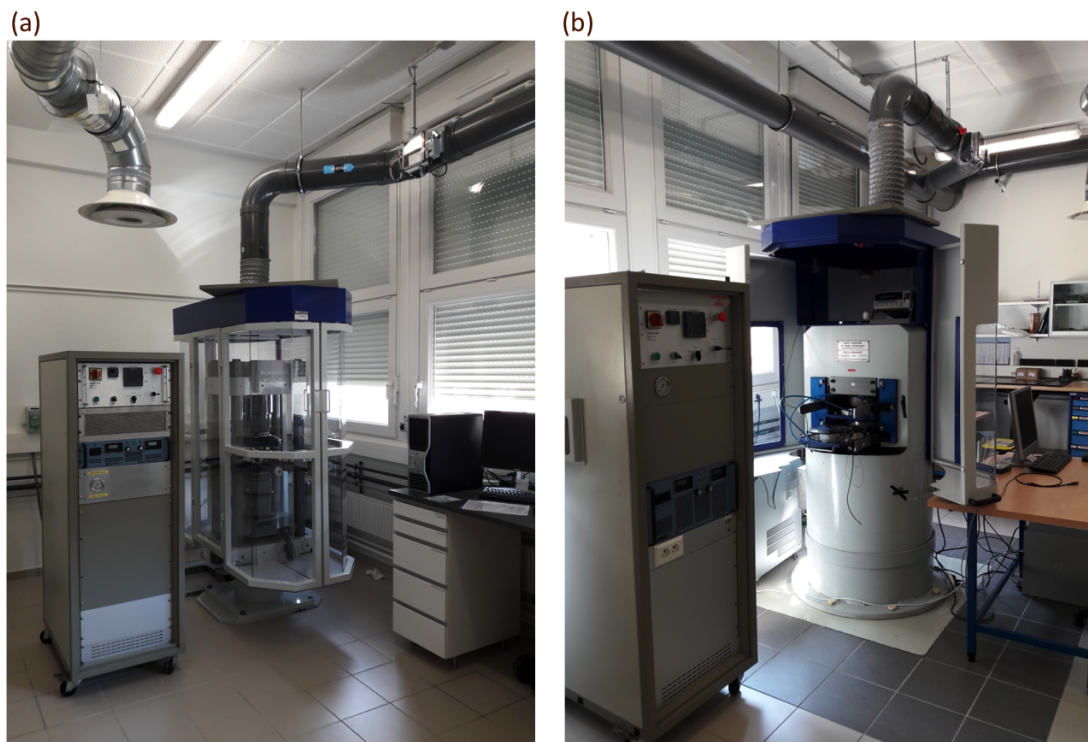


FIGURE 0.0.11 – Presses gros volumes à l'Institut Néel : (a) Belt et (b) Conac (28-40)

et notamment dans notre cas des phases dont le cation  $Cr^{4+}$  se place en environnement octaédrique. La grande majorité des synthèses des composés présentés dans cette thèse a été réalisée sous haute pression et haute température (HP-HT). Pour cela, deux types de presses peuvent être utilisées à l'Institut Néel (Figure 0.0.11) : la presse de type Belt et la presse de type Conac (28 ou 40). Avant d'être pressé et chauffé à HP-HT, le mélange de précurseurs sous forme de poudre est placé dans une capsule (Figure 0.0.12) puis dans un système de joints HP-HT (voir paragraphe suivant). Nous avons utilisé pour nos synthèses un même type de profil P-T (Figure 0.0.13), soit : (1) montée en pression (2)



FIGURE 0.0.12 – Capsules utilisées lors des synthèses en presse gros volume Belt et Conac28/40 en or ainsi qu’une deuxième paire de capsule Belt en platine.

application du chauffage une fois la pression maximale atteinte (3) palier en pression-température (4) puis trempe thermique et enfin (5) décompression (même rampe que lors de la compression).

### Presse Belt

Dans ce type de presse, l'échantillon est comprimé au centre d'une chambre de compression en carbure de tungstène par deux pistons (aussi en carbure de tungstène) de forme conique. La chambre et les pistons (Figure 0.0.14) sont tenus en place par des frettes en acier (de dureté de plus en plus élevée en direction de la chambre de compression). Un circuit d'eau permet de refroidir tout le dispositif lors du chauffage de l'échantillon. Ce dernier, avant d'être placé dans la chambre de compression, est inséré dans un assemblage des pièces spéciales HP-HT (Figure 0.0.15). Tout d'abord, le mélange de précurseurs est inséré à l'intérieur d'une petite capsule (3mm de diamètre) relativement malléable (Figure 0.0.12). Pour nos échantillons, principalement des oxydes, nous avons utilisé des capsules en métaux nobles tels que l'or ou le platine afin d'éviter toute réaction entre la capsule et le mélange de précurseurs. La capsule en or a été favorisée (si les conditions de synthèses ne dépassaient pas sa température de fusion) car celle-ci permet une meilleure étanchéité et est moins réactive. Pour les synthèses à base de précurseurs métalliques (synthèse de  $CrSb_2$ ), des capsules en BN ont été utilisées. L'échantillon est ensuite légèrement tassé dans la capsule grâce à une pastilleuse spécialement conçue (Figure 0.0.16) afin de faire réagir le plus d'échantillon possible. En effet, le volume encapsulable en presse Belt est d'environ  $0.04\text{ cm}^3$ , petit volume qui permet d'atteindre des hautes pressions de synthèse (8 GPa max). Une fois la capsule hermétiquement fermée, celle-ci est insérée dans un isolant tubulaire de calcite ( $CaCO_3$ ) la protégeant thermiquement du four en graphite. Ce dernier, en contact direct avec les pistons dans lesquels un courant électrique circule, va permettre de chauffer l'échantillon jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$  au maximum. L'échantillon, tenu en place par des bouchons de calcite, est finalement placé dans une cellule en pyrophyllite

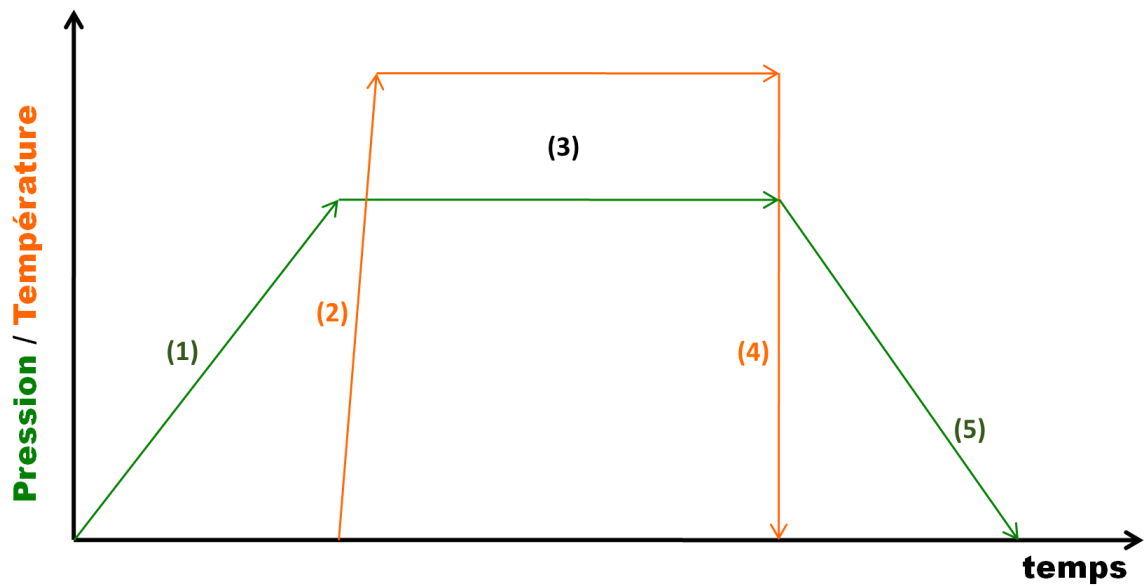


FIGURE 0.0.13 – Profil schématique de synthèse pression-température en fonction du temps



FIGURE 0.0.14 – Presse Belt

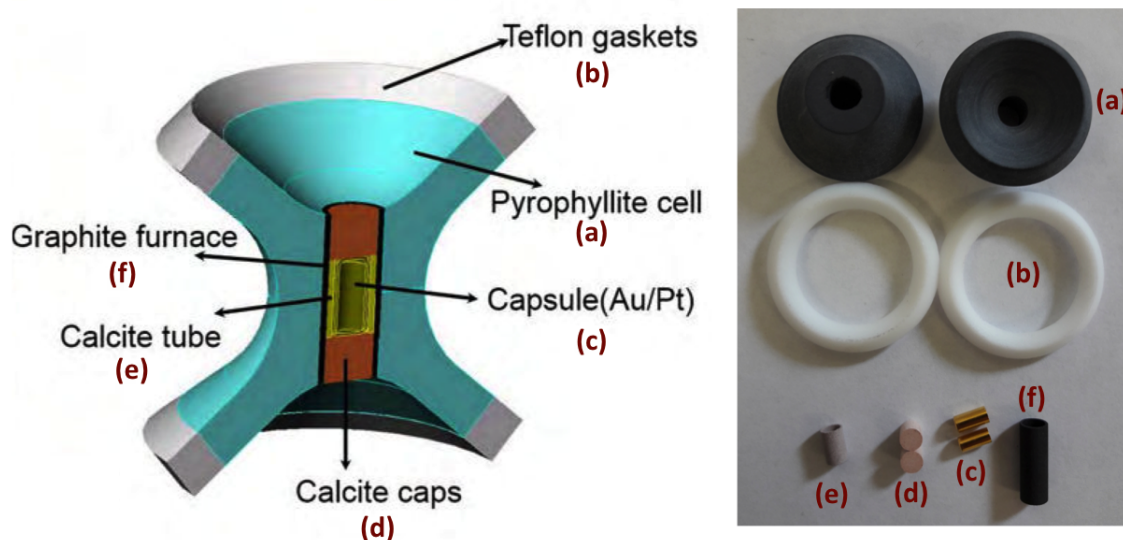


FIGURE 0.0.15 – Ensemble des pièces HP-HT pour une synthèse en presse Belt

assurant une répartition hydrostatique de la pression (ainsi que son isolement électrique et thermique).

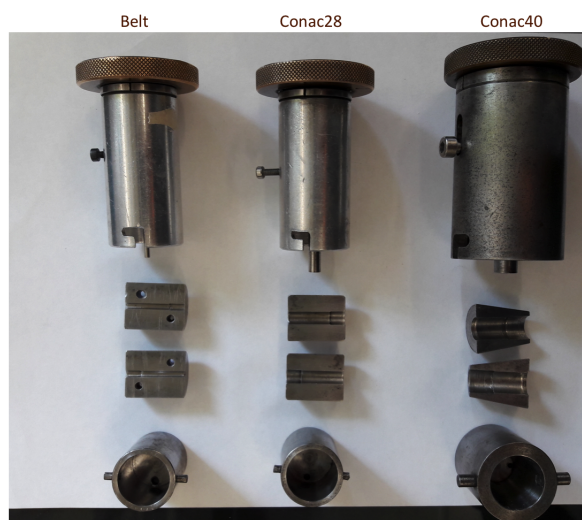


FIGURE 0.0.16 – Pastilles pour les différents diamètres de capsule Belt, Conac 28 et Conac40

### Presse Conac

Le principe de synthèse en presse de type Conac est le même qu'en presse Belt. L'avantage de cette presse se trouve au niveau du volume d'échantillon final. A l'Institut Néel, deux diamètres utiles sont disponibles : 28mm et 40mm. Cela donne en terme de volume d'échantillon final environ  $0.2\text{cm}^3$  pour la Conac28 et  $0.8\text{cm}^3$  pour la Conac40 (Figure 0.0.12), soit entre cinq et vingt fois plus qu'en Belt (Tableau 0.0.19). En contrepartie, la pression maximale appliquée est réduite, environ 6 GPa au maximum et les temps de synthèses sont plus longs qu'en Belt. En effet, alors qu'il faut appliquer 820t pour atteindre les 6GPa au sein de l'échantillon en Conac28 (volume de capsule de  $0.2\text{ cm}^3$ , voir Figure

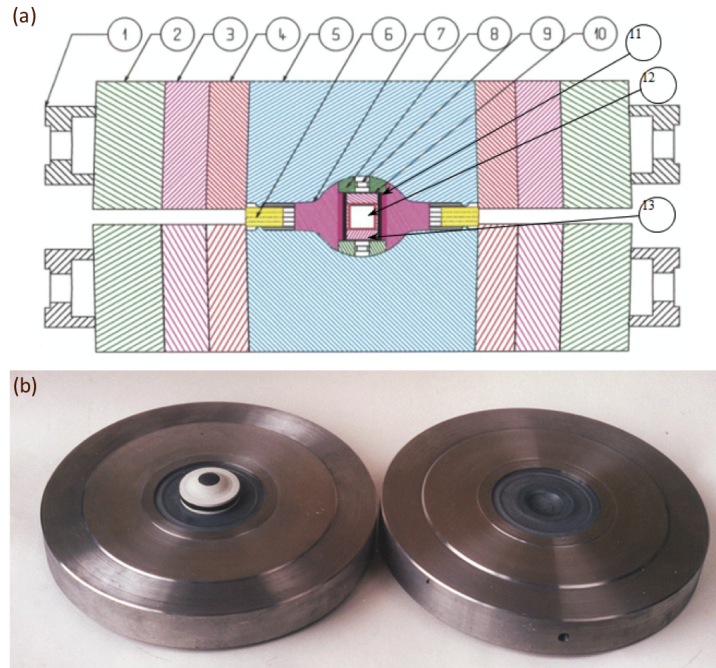


FIGURE 0.0.17 – (a) Coupe schématique et (b) image d’une presse de type Conac avec les enclumes toroïdales (n°5) en WC tenues en place par plusieurs frettes en acier (n°2-3-4)

0.0.19), seulement 115t sont nécessaires en presse Belt. A une rampe en pression (5t/mn pour la Belt et 7t/mn pour la Conac) et température (140°C/mn) quasiment identiques, une synthèse Belt durera (pour nos synthèses) en moyenne 1h30 contre 4h30 en Conac28.

L’échantillon est ici pressé entre deux enclumes (en WC) de géométrie toroïdale (Figure 0.0.17). Comme pour les synthèses en presse Belt, l’échantillon est tout d’abord inséré dans une capsule (ici de plus grand diamètre, Figure 0.0.12) et ensuite placé dans un système de joint HP-HT (Figure 0.0.18). La capsule est isolée électriquement et thermiquement dans un tube en pyrophyllite. Le four en graphite est mis en contact électrique via les enclumes par des pastilles en molybdène et de petits plots en acier. Enfin, la cellule transmettrice de pression est en calcite  $CaCO_3$ .

## Transport sous pression

Les mesures de transport électrique sous pression ont été réalisées en cellule à enclumes Bridgman basée sur le développement de Wittig et al.[12]. La cellule est composée d’une enclume en diamant fritté encastrée dans une pièce en carbure de tungstène et supportée par un anneau en CuBe (qui a la propriété d’être élastique à basse température).

La cellule Bridgman est une alternative aux cellules à enclumes de diamant (CED) et présente l’avantage de pouvoir introduire un grand nombre de fils à l’intérieur de la chambre de compression. Par contre, à cause de la porosité du joint, seulement des milieux transmetteurs de pression (MTP) solides peuvent être utilisés, contrairement à la CED qui permet l’utilisation de liquide et de gaz en tant que MTP. On utilisera ici de la stéatite en tant que MTP. Le diamant fritté permet d’atteindre des pressions allant jusqu’à 30GPa. Le joint en pyrophyllite (hydroxyde de silicate) permet de contenir la pression au sein de la zone de compression. Les joints en pyrophyllite (300 $\mu$ m d’épaisseur, 2mm de diamètre



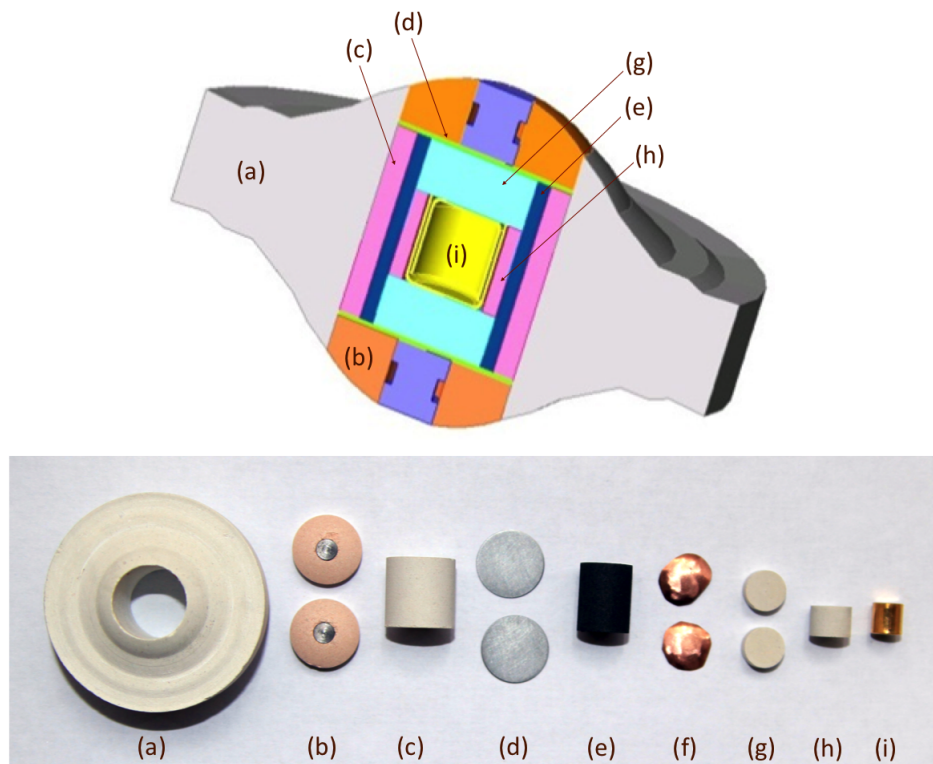


FIGURE 0.0.18 – Système de joint pour la synthèse HP-HT en presse Conac avec en (a) la cellule en calcite (b) bouchons en BN avec plots en acier (c-h) isolants en pyrophyllite (d) disques de molybdène (e) four en graphite (f) disques de cuivre (g) bouchons en stéatite (i) capsule en or.

$T_{max} \sim 1500^{\circ}\text{C.}$	Belt	Conac	
Diamètre utile des cellules	12 mm	40mm	28mm
Volume des capsules (Au,Pt,acier,CuBe,Ta,BN)	0.04 cm <sup>3</sup>	0.8 cm <sup>3</sup>	0.2 cm <sup>3</sup>
Masse de produit (moy.)	160 mg	2 g	0.5 g
Gamme de pression	0 - 8 GPa	0 - 5.5 GPa	0 - 7 GPa

FIGURE 0.0.19 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des presse gros volume Belt et Conac28/40.

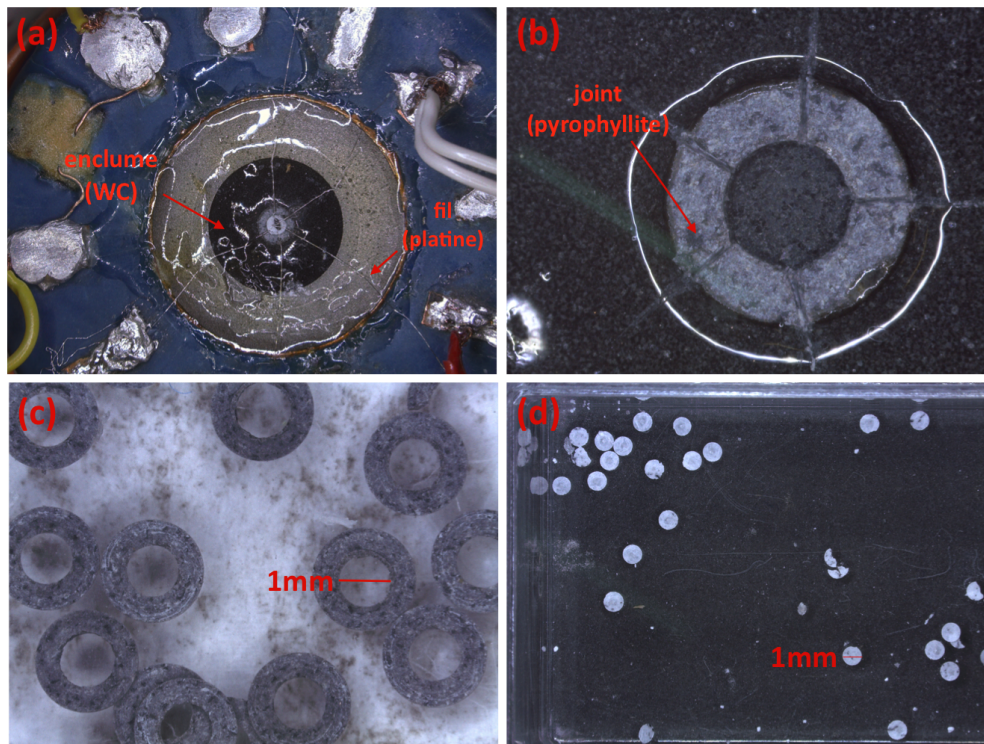


FIGURE 0.0.20 – (a) vue de haut d’une enclume Bridgman (b) zoom sur le centre de la cellule (c) joints en pyrophyllite (d) disques de stéatite (MTP)

externe, 1mm de diamètre interne) et les disques de stéatite ( $50\mu\text{m}$  d’épaisseur, 1mm de diamètre interne) ont été usinés à l’aide d’un microtour. Le montage se fait ensuite manuellement. Des tranchées sont creusées dans le joint (placé au centre de la cellule) à l’aide d’une lame de rasoir pour permettre le passage des fils de platine. Un disque de stéatite est ensuite déposé au centre du joint avant d’y insérer l’échantillon. Les fils de platine (de  $50\mu\text{m}$  de diamètre) traversent le joint via les tranchées et viennent contacter l’échantillon. On place ensuite un second disque de stéatite pour enfermer l’échantillon dans la chambre de compression. Le volume de stéatite doit représenter les  $2/3$  du volume disponible dans la chambre de compression pour permettre une application hydrostatique de la pression sur l’échantillon. Les enclumes sont ensuite insérées face à face dans un corps cylindrique en cuivre (Figure 0.0.21) et maintenues alignées par deux pièces de centrage de chaque côté des enclumes. La pression est ensuite appliquée à l’aide d’une presse hydraulique ordinaire à température ambiante. La température est mesurée par un thermomètre à l’intérieur de la cellule contenant l’échantillon. L’ensemble est ensuite introduit dans un Dewar de  $^4\text{He}$  pour commencer les mesures de transport. On réalise une mesure « 4-points » [13] qui permet de nous affranchir des résistances de contacts et des fils de platine. Les cycles de montée/descente en température sont effectués par un servomoteur contrôlé par une source bias Agilent E3641A. L’échantillon est ainsi graduellement soumis à une diminution (ou augmentation) de la température en fonction de la position de la cellule dans le Dewar. La source de courant Keithley 2400 permet de créer des courants dans une gamme mA-A et de résolution de l’ordre du pA. Le voltmètre Keithley 182 peut recevoir des signaux compris entre le mV et le V avec une résolution pouvant aller jusqu’au nV. Un programme Labview permet ensuite de choisir les courants appliqués ainsi que la vitesse de descente ou montée de la canne (soit la vitesse de descente

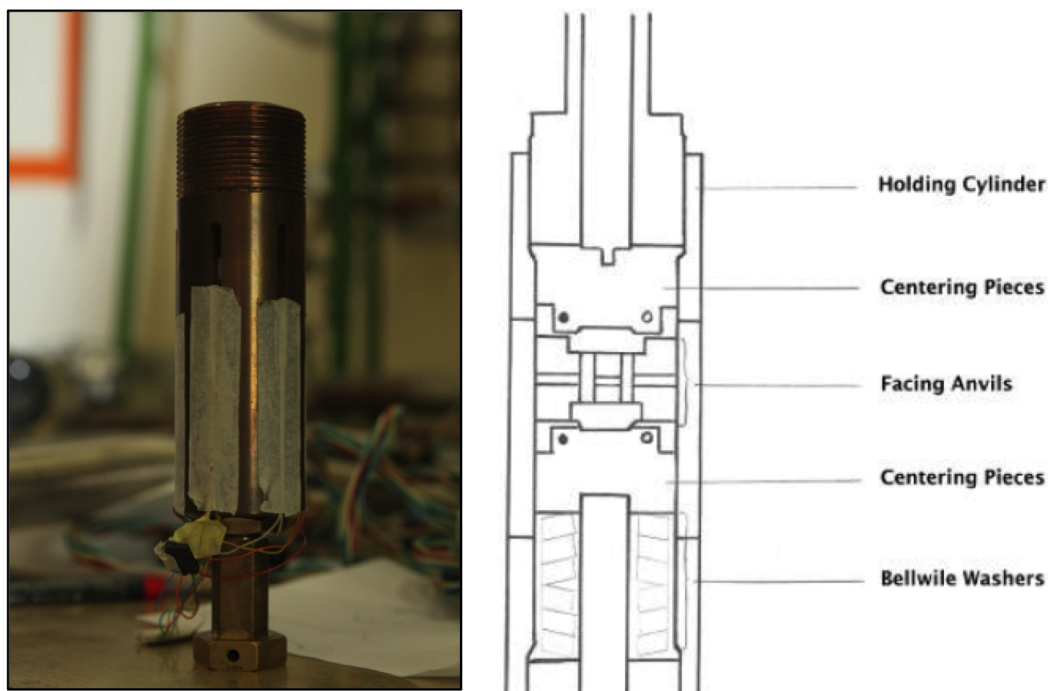


FIGURE 0.0.21 – Image et coupe schématique de la structure cylindrique contenant la cellule Bridgman

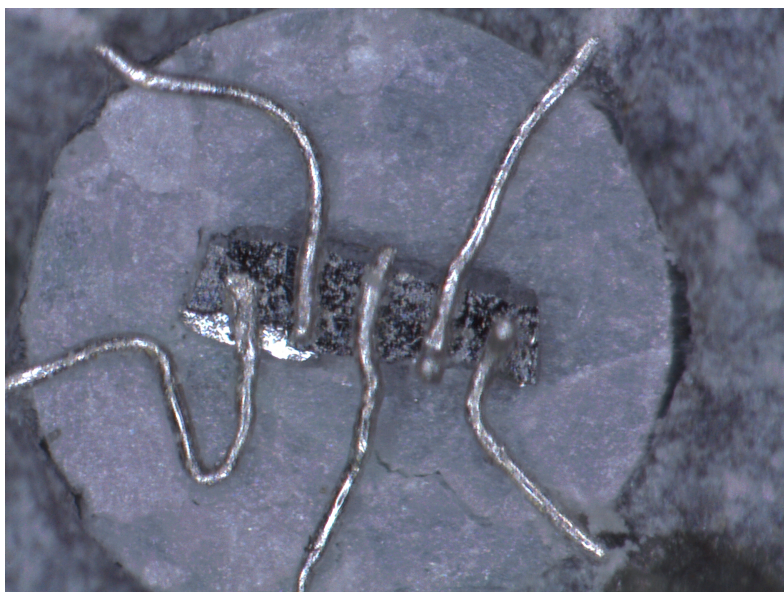


FIGURE 0.0.22 – Monocrystal de  $CrSb_2$  contacté par 5 fils de platine

et montée en température).

## DRX sur poudre, aimantation, MET, MEB

Les mesures de transport électrique à pression ambiante ont été effectuées en courant continu dans un cryostat (Figure 0.0.23) permettant de parcourir une gamme de température de 1.5K à 300K. Le champ magnétique est créé par une bobine supraconductrice NbTi (composée de deux bobines en position de Helmholtz) pouvant atteindre un champ maximal de 8T.

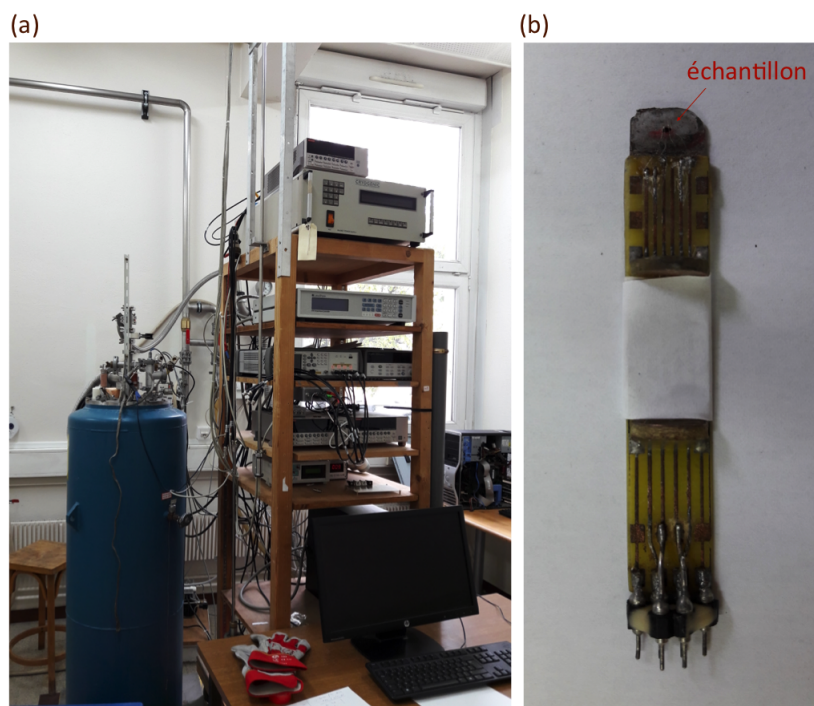


FIGURE 0.0.23 – (a) Dispositif expérimental de mesure de transport électrique à pression ambiante (b) porte échantillon.

Les diffractogrammes de rayons-X sur poudre ont été acquis à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000T (Figure 0.0.24) en géométrie de Bragg-Brentano ( $\lambda_{Cu,K\alpha1} = 1.54059\text{\AA}$ ). Les expériences de DRX en température ont été réalisées sur un Brüker D8 ( $\lambda_{Cu,K\alpha1} = 1.54059\text{\AA}$ ) (Figure 0.0.25). Les diffractogrammes expérimentaux ont été modélisés à l'aide du logiciel Fullprof (et son interface WinPlotr) par la méthode d'affinement de profils de type Le Bail[14, 15] (pour les profils d'intensité des pics de Bragg et les paramètres de maille) et la méthode d'affinement structural de type Rietveld[16, 17, 18, 19] (pour déterminer les positions atomiques, coefficients de Deby-Waller, taux d'occupation) .

Les mesures d'aimantation ont été réalisées en collaboration avec André Sulpice (Institut Néel) sur un magnétomètre SQUID Métronique Ingénierie (sensibilité  $10^{-7}emu$  à faible champ et  $10^{-5}emu$  à fort champ).

Les données de mesures de chaleur spécifique, en collaboration avec Gyorgy Remenyi (Institut Néel), ont été collectées par un instrument PPMS (Model 6000 de Quantum Design Inc.).

Les clichés de diffraction électronique ont été acquis, en collaboration avec Christophe Lepoittevin (Institut Néel), par un Microscope Electronique en Transmission  $LaB_6$  Philips



FIGURE 0.0.24 – Diffractomètre en transmission Siemens D5000T ( $\lambda_{Cu,K\alpha1} = 1.54059\text{\AA}$ ), géométrie "Bragg-Brentano" en  $\theta/2\theta$

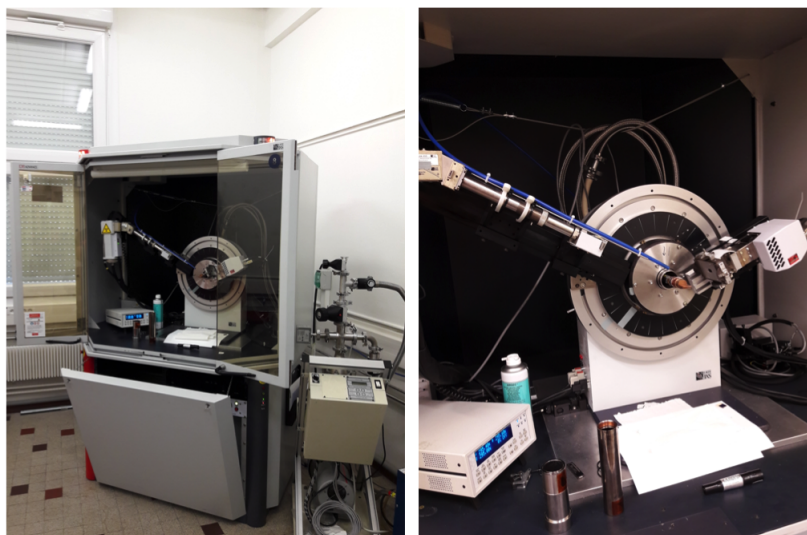


FIGURE 0.0.25 – Diffractomètre Siemens D5000T ( $\lambda_{Cu,K\alpha1} = 1.54059\text{\AA}$ ), géométrie "Bragg-Brentano" en  $\theta/\theta$

---

CM300ST (300kV), équipé d'un porte-échantillon à double tilt  $\pm 30^\circ$  et un dispositif de précession NanoMEGAS « spinning star ». Les clichés de diffraction ont été enregistrés par une caméra 4kx4k CMOS-TVIPS (16 bits dynamic range) et les mesures de Spectroscopie en Energie Dispersive (EDS) par un Brüker Silicon Drift Detector.

La morphologie et la composition chimique des échantillons ont été analysées au moyen d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) ZEISS Ultraplus équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie X (EDX) Brüker.

## Grands Instruments

### A) Diffraction de rayons X

Les études de DRX sous pression ont été faites en collaboration avec Gaston Garbarino sur la ligne id27 au synchrotron ESRF (Grenoble, France) et avec Jean-Paul Itié sur la ligne PSICHE au synchrotron SOLEIL (Saclay, France). Enfin, les mesures d'EXAFS et de DRX ont été réalisées en collaboration avec Germán Castro et Eduardo Salas Colera sur la ligne BM25 (SpLine) à l'ESRF (Grenoble, France).

#### Ligne id27 (ESRF)

La ligne id27( $\lambda=0.3738\text{\AA}$ ) est optimisée pour de la DRX en faisceau monochromatique (à haute résolution) et sous haute pression. Cet instrument peut accueillir des systèmes de chauffage laser, de presses Paris-Edimbourg et d'un cryostat à flux d'hélium. Techniques disponibles : micro-diffraction de RX sur poudre et monocristal, microfluorescence X et diffusion Raman in situ.

Gamme d'énergie : 20.0 - 90.0 keV

Taille du faisceau : Minimum (H x V) :  $2.7 \times 1.7 \mu\text{m}^2$  , maximum (H x V) :  $4.0 \times 1.0 \text{mm}^2$

Détecteurs planaires : MAR345 et MAR165.

#### Ligne PSICHE (SOLEIL)

La ligne de lumière PSICHÉ ( $\lambda=0.3738\text{\AA}$ ) est installée sur une portion courte et rectiligne de SOLEIL (I03c). La source est placée dans un wiggler multipôles sous vide (2.1T) qui délivre un rayon de lumière blanche avec une large gamme d'énergie photonique (15-100 keV). Quatre modes de fonctionnement différents sont mis en œuvre : mode lumière blanche (diffraction de rayons X dispersive en énergie), mode monochromatique focalisé (diffraction de rayons X dispersive en angle), mode monochromatique non focalisé (tomographie à haute résolution en énergie), mode monochromatique non focalisé (tomographie à flux élevé). Gamme d'énergie : 15-100 keV (faisceau blanc), 15-50 keV (faisceau monochromatique).

#### Ligne BM25 (ESRF)

Sur cette ligne, un montage expérimental de diffraction de RX sur poudre haute résolution est installé au plan focal, soit à environ 45m de la source ( $\lambda=0.6189\text{\AA}$ ). L'échantillon est placé au centre d'un détecteur  $\theta - 2\theta$  afin d'étudier des échantillons dans différents environnements (four ou cryostat). Les échantillons peuvent être placés sur support plat ou en capillaires. Plusieurs échantillons peuvent être placés dans la chambre du détecteur. De plus, BM25 dispose d'un spectromètre EXAFS à transmission, en amont du

diffractomètre sur poudre. Différents environnements pour les échantillons peuvent aussi être installés (chauffage ou refroidissement). Le détecteur de fluorescence est le même que celui utilisé pour les expériences d'EXAFS.



FIGURE 0.0.26 – Détecteur  $\theta - 2\theta$  de DRX à haute résolution de la ligne BM25 (ESRF, Grenoble)[20]

## B) Diffraction de neutrons sur poudre

Les expériences de Diffraction de Neutrons sur Poudre (DNP) ont été réalisées à l'ILL (Grenoble, France) en collaboration avec Vivian Nassif et Claire Colin sur l'instrument D1B et Emmanuelle Suard sur D2B.

### Instrument D1B

D1B-CRG est un diffractomètre de poudre haut flux équipé d'un détecteur sensible en position couvrant  $128^\circ$ . C'est un instrument spécialement adapté pour des expériences en temps réel et pour de très petits échantillons en raison de son détecteur haute efficacité. Par ailleurs, du fait d'une haute résolution spatiale à petits angles où les pics magnétiques sont attendus, D1B est particulièrement utilisé pour la détermination des structures magnétiques. Trois monochromateurs (graphite pyrolytique) focalisent à la position de l'échantillon un flux de  $6.5 \times 10^6 \text{ n.cm}^2.\text{s}^{-1}$  à une longueur d'onde de  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$  (utilisée dans cette thèse). Une deuxième longueur d'onde est disponible (monochromateur en germanium (311)),  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ , mais délivrant un flux 16 fois inférieur que celui à  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ . La taille du faisceau au niveau de l'échantillon est de  $50 \times 20 \text{ mm}^2$ . Différents environnements sont envisageables (cryofour, presses Paris-Edimbourg,...).

### Instrument D2B

Grace à un angle de départ élevé du monochromateur ( $135^\circ$ ), le diffractomètre D2B ( $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ ) est caractérisé par son importante plage angulaire ( $5 < 2\theta < 165^\circ$ ). Cet instru-

<b>Guide hall n°1, thermal guide H22</b>	
<b>Monochromator</b>	
take-off angle 44.22°	
crystal	pyrolytic graphite (002)
wavelength	2.52 Å
flux at sample/n cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	6.5 x 10 <sup>6</sup>
crystal	Germanium (311)
wavelength	1.28 Å
flux at sample/n cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	0.4 x 10 <sup>6</sup>
max beam size	5 x 2 cm <sup>2</sup>
angular range 2θ	-20° ... 130°
<b>Detector</b>	
<sup>3</sup> He multidetector containing 1280 cells	
angular range 2θ	128°
radius of curvature	1.500 m
detector efficiency	86 % at λ = 2.52 Å
max diameter / mm available around the sample	600
<b>Sample environment</b>	
cryostat	1.7 ... 300 K
furnace	< 800 °C
furnace	< 2500 °C by special arrangement
electromagnet	1 T 22mm vertical or horizontal gap

FIGURE 0.0.27 – Caractéristiques de l'instrument D1B (ILL, Grenoble)[21]

ment convient particulièrement bien pour réaliser des affinements de type Rietveld sur des structures nucléaires. Un diffractogramme complet est réalisé après 25 pas de 0.05°, les 128 détecteurs étant espacés d'un interval de 1.25°, soit après environ 30mn. De petites quantités d'échantillons peuvent être mesurées à haute résolution sur cet instrument, environ 200mg.



Reactor hall, thermal beam H11	
<b>Monochromator</b>	
28 Ge[115] crystals of 1 x 5 x 1 cm <sup>3</sup>	
take-off-angle	135°
Germanium [hkl]	wavelengths $\lambda$ /Å
557	1.051
337	1.277
551	1.464
335	1.594 (optimum $\lambda$ )
331	2.398
113	3.152
flux at sample $\lambda = 1.594$ Å	Å 10 <sup>6</sup> high resolution Å 10 <sup>7</sup> high intensity
<b>Sample</b>	
beam size at sample	2 x 5 cm <sup>2</sup>
angular range	5° < 2 $\theta$ < 165° 0° < $\omega$ < 360°
<b>Detectors</b>	
128 <sup>3</sup> He counting tubes	
background without sample	0.1 Hz
<b>Sample environment</b>	
cryostat	1.5 to 300 K
cryofurnace	1.5 to 525 K
furnace	200 to 1000 K
cryomagnet	
dilution cryostat	50 to 4000 mK
pressure cell	2 GPa and 4 to 300 K
cryocooler	3.5 to 700 K

FIGURE 0.0.28 – Caractéristiques de l'instrument D2B (ILL, Grenoble)[21]

*A Hélène et Toulouse..*



# Chapitre 1

## Synthèses, caractérisations et études des oxydes Ruddlesden-Popper à base de Strontium : $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$

### 1.1 Bibliographie des chromates $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$

Les composés de la famille Ruddlesden-Popper (RP) ont pour formule générale  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ , avec A un cation alcalino-terreux (ou lanthanide), B un métal de transition, X de l'oxygène et  $n$  le nombre de couches pérovskites empilées suivant l'axe  $c$  entre des blocs de type « NaCl », ici « AX ». Des études sur des phases RP à base de métaux de transition (autres que du cuivre) ont déjà été réalisées, révélant notamment dans les composés à base de cobalt[22] et de manganèse[23] d'important effets magnétorésistifs. Les phases RP  $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$  (Figure 1.1.1) à base de chrome ont été beaucoup moins étudiées, principalement à cause de leurs conditions de synthèses sous haute pression et haute température (HP-HT)[24]. En effet, au sein de ces phases Sr-Cr(IV)-O (de groupe d'espace  $I4/mmm$ ), le cation  $Cr^{4+}$  se situe en environnement octaédrique (Figure 1.1.2) dans des blocs constitués de  $n$  couches pérovskite séparées par une couche de  $SrO$  (de type  $NaCl$ ). On remarque que leur structure lamellaire, plus particulièrement pour les phases 2D  $n=1$  et  $n=2$ , rappelle bien celle des cuprates (plans  $CuO_2$  similaires aux plans  $CrO_2$ ) ou des composés à base de fer (réseau carré d'élément de transition).

#### Phase $Sr_2CrO_4$ ( $n=1$ )

Synthétisée à pression ambiante[25], la phase  $\beta - Sr_2CrO_4$  s'ordonne selon une structure orthorhombique ( $Pn2_1a$ ) de type  $\beta - K_2SO_4$  où le cation  $Cr^{4+}$  est en environnement tétraédrique. Des mesures de susceptibilité par Chamberland et al.[26] suggèrent la présence d'un ordre AFM à courte portée de température de Curie  $\theta_c=-17K$  et de moment magnétique de  $2.59\mu_B$ . La phase quadratique RP  $n=1$   $Sr_2CrO_4$  (de type  $K_2NiF_4$ ) a été synthétisée pour la première fois en 1972 par Kafalas et al.[24] en pressant ( $P=6GPa$ ) sous haute température la phase basse pression  $\beta - Sr_2CrO_4$ . Les propriétés physiques n'ont pas été sondées à l'époque (seulement cristallographiques). Même si un échantillon en couche mince de  $Sr_2CrO_4$  a été réalisé en 2005 Matsuno et al.[27] (dont les mesures de conductivité optiques suggèrent un ordre AFM), ce n'est qu'en 2007 que des tentatives de synthèses bulk n'ont réellement repris. Tout d'abord, Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28] reportèrent la difficulté à obtenir un échantillon de  $Sr_2CrO_4$  pur à plus

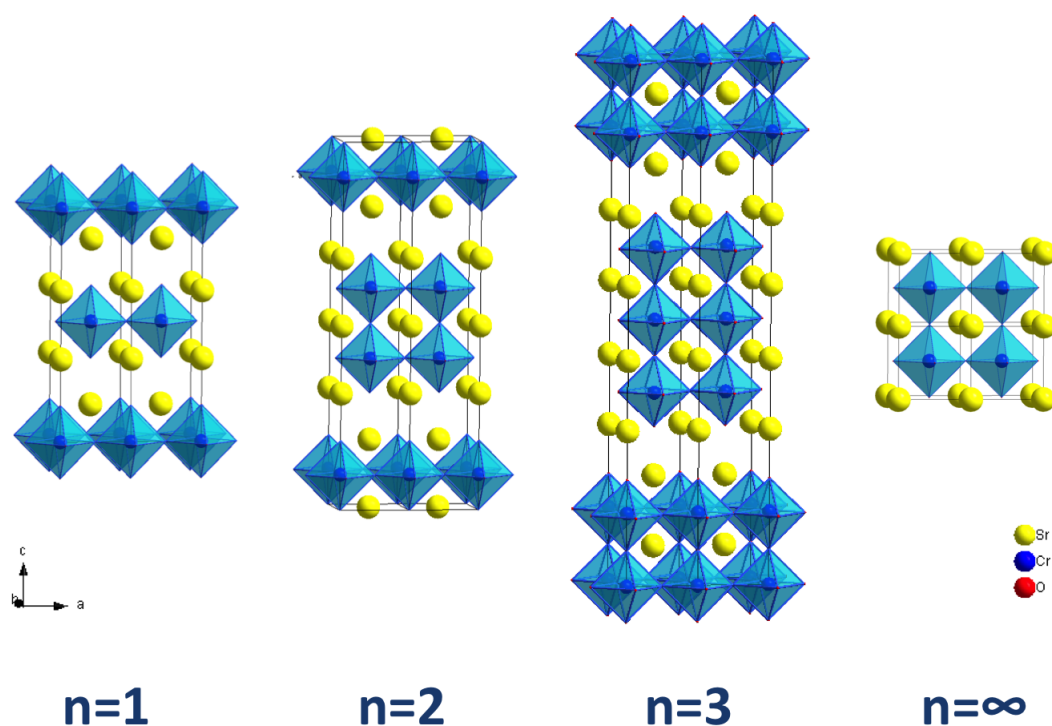


FIGURE 1.1.1 – Structure cristallographique de la famille Ruddlesden-Popper  $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ , avec  $n$  le nombre de couche « pérovskite » ( $SrCrO_3$ ) dans les blocs séparés par des couches de  $SrO$  (de type  $NaCl$ ). Les atomes de strontium sont représentés en jaune, les atomes de chrome en bleu et les oxygènes en rouge.

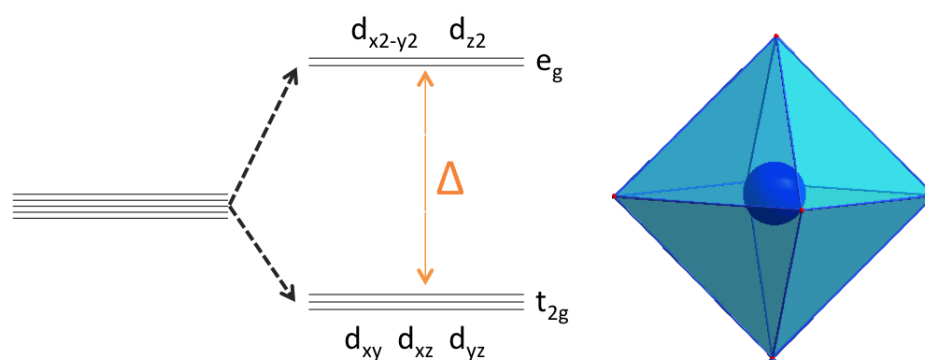


FIGURE 1.1.2 – Levée de dégénérescence partielle des orbitales  $3d$  du  $Cr^{4+}$  en environnement octaédrique

de 80% (impureté de  $Sr_3(CrO_4)_2$ ). En 2007 également, Baikie et al.[30] présentent la syn-

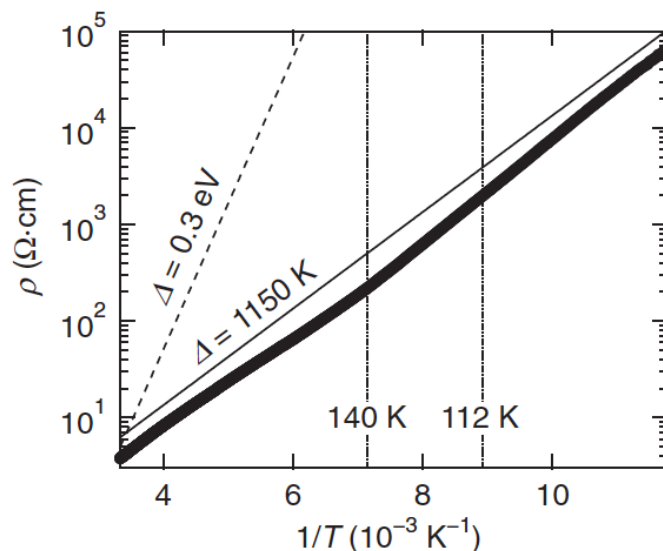


FIGURE 1.1.3 – Dépendance en  $T^{-1}(K^{-1})$  de la résistivité électrique de la phase Ruddlesden-Popper  $n=1$   $Sr_2CrO_4$ [29]

thèse à pression ambiante de la phase quadratique  $Sr_2CrO_4$  en remplaçant une partie de l'oxygène par du fluor pour stabiliser la phase. Lors de cette étude, un ordre AFM à courte portée est suggéré par mesure magnétique (sur un échantillon multi-phasique) obtenant une température de Curie  $\theta_c = -376K$ . Ce n'est qu'en 2014 que Sakurai H.[29] réussira à synthétiser un échantillon pur de  $Sr_2CrO_4$ , en utilisant la même méthode que Kafalas et al.[24], soit en chauffant sous pression la forme basse pression  $\beta - K_2SO_4$  à une pression inférieure à 3GPa (au-delà, la phase RP  $n=2$   $Sr_3Cr_2O_7$  apparaît). La phase quadratique  $Sr_2CrO_4$  peut enfin être caractérisée sous forme massive et la mesure de la résistance électrique montre un fort comportement isolant (Figure 1.1.3). Les mesures d'aimanta-

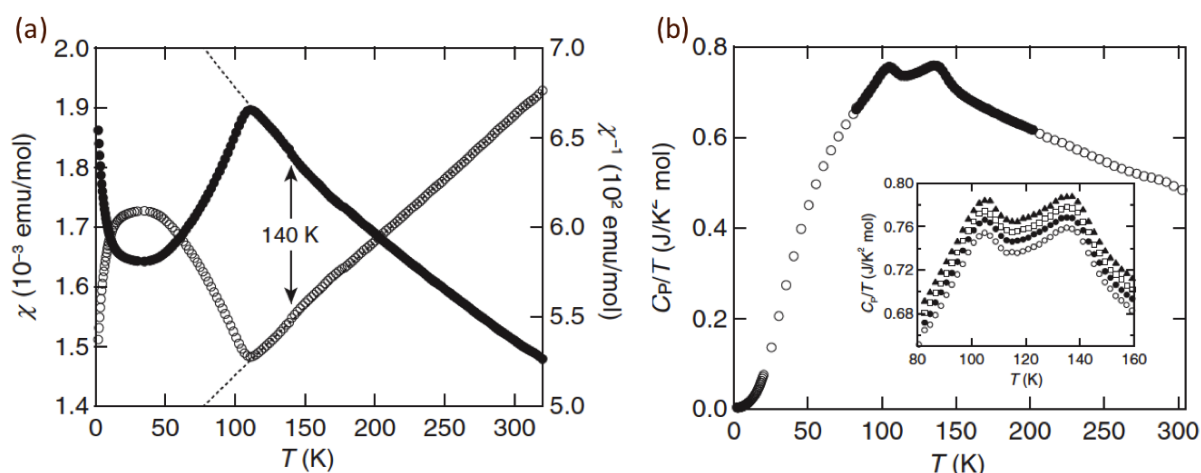


FIGURE 1.1.4 – Dépendance en température de (a) la susceptibilité magnétique et de son inverse et (b) de la chaleur spécifique de la phase  $Sr_2CrO_4$  [29]

tion et de chaleur spécifique montrent clairement deux anomalies à  $T_N = 112K$  et  $T_S = 140K$

(Figure 1.1.4). On peut observer des similitudes avec l'oxyde  $Sr_2VO_4$ [31, 32, 33, 34, 35]. Dans ce composé, la phase quadratique va d'abord subir une première transition de phase vers une phase orthorhombique à  $T_{c2}=140K$  puis une seconde pour retourner en symétrie quadratique à une température  $T_{c1}=100K$  où un ordre orbital s'instaure, pour finalement s'ordonner AFM à  $T_{Néel}=10K$ .

### Phase $Sr_3Cr_2O_7$ (n=2)

Dans le même article de 1972, Kafalas et al.[24] reportent pour la toute première fois la synthèse de la phase quadratique ( $I4/mmm$ ) RP n=2  $Sr_3Cr_2O_7$  à une pression de  $P=6.5$  GPa et  $T=1000^\circ C$ . Les premières caractérisations n'ont été réalisées qu'en 2007 par Castillo et al.[28] où un fort comportement isolant est mesuré en résistance électrique. Des mesures magnétiques et de chaleur spécifique (Figure 1.1.5) montrent une transition AFM à  $T_{Néel}=220K$ . Via une étude à haute résolution en microscopie électronique, ils montrent

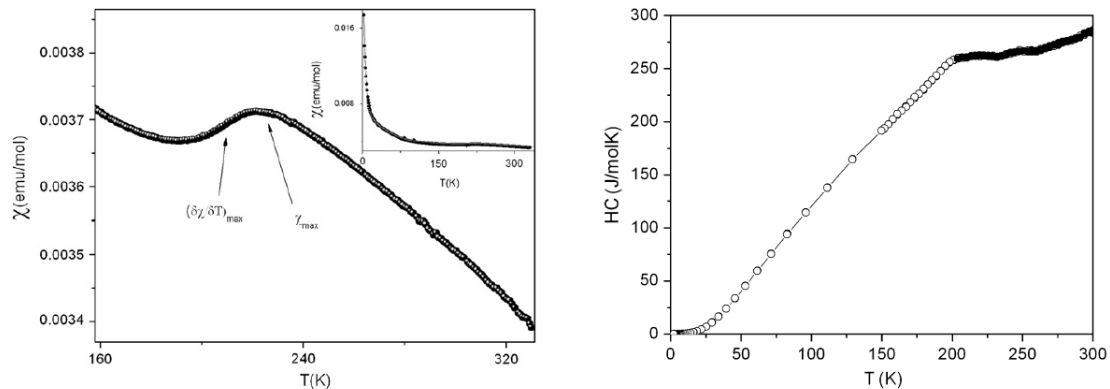


FIGURE 1.1.5 – Dépendance en température de (a) la susceptibilité magnétique et (b) la chaleur spécifique de la phase Ruddlesden-Popper n=  $Sr_3Cr_2O_7$ [28]

aussi une quantité importante de défauts (fautes d'empilement) à l'intérieur de couches pérovskite ainsi qu'une superstructure aussi bien commensurable qu'incommensurable. Comme précisé par Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28], cette superstructure peut aussi bien être due à un excès d'oxygène (comme dans  $La_2CuO_{4+\delta}$ [36]), qu'à une déficience en oxygène à l'intérieur du block pérovskite (ex. :  $Sr_3Mn_2O_{6+x}$ [37]) ou à l'intérieur de la couche  $NaCl$ -type (ex. :  $La_3Ni_2O_{7-\delta}$ [38]).

### Phase $Sr_4Cr_3O_{10}$ (n=3)

La phase RP n=3  $Sr_4Cr_3O_{10}$  a été observée pour la première fois par Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28] par microscopie électronique en transmission (MET) en tant qu'intercroissances dans les échantillons de phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (n=2). Une structure avec n=3 blocs pérovskite est visible sur les images à haute résolution en MET (Figure 1.1.6). La transformée de Fourier de l'image est compatible avec un cliché de diffraction caractéristique d'une phase RP quadratique ( $I4/mmm$ ) possédant trois blocs pérovskite  $SrCrO_3$  séparés par une couche de  $SrO$  (de type  $NaCl$ ).

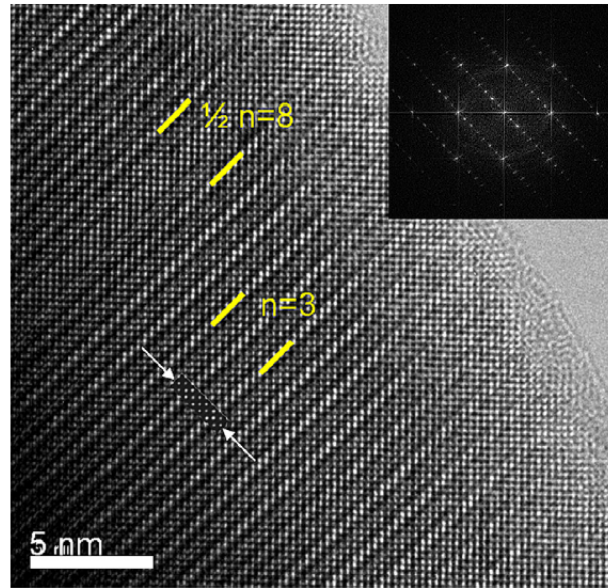


FIGURE 1.1.6 – Image haute résolution des intercroissances  $Sr_4Cr_3O_{10}$  ( $n=3$ )[28]. En insert, la transformée du Fourier de l'image.

### Phase pérovskite $SrCrO_3$ ( $n=\infty$ )

La phase  $SrCrO_3$  (structure pérovskite cubique) a été synthétisée pour la première fois en 1967 par Chamberland et al.[39] à une pression de  $P=6.5$  GPa et une température de  $T=800^\circ\text{C}$ . Bien qu'un nombre plus important d'études aient été réalisées à son sujet, la phase  $SrCrO_3$  présente encore aujourd'hui de nombreux points à expliquer.

Mesurée métallique en mesure de résistivité sur un petit monocristal et paramagnétique en mesure d'aimantation par Chamberland et al.[39], ce comportement électrique ne sera plus retrouvé expérimentalement. En effet, la phase  $SrCrO_3$  est trouvée semiconductrice (par mesure de résistivité) aussi bien sur polycristal[40, 41] que sur monocristal par Cao et al.[42]. Un comportement métallique partiel, sur une gamme de température très restreinte (260-280K), est retrouvé grâce à une étude de transport sous pression effectuée sur un échantillon polycristallin (Figure 1.1.7a). Cette étude réalisée par Zhou et al.[40] montre en effet une transition métal-isolant partielle à  $P=10$  GPa[40].

On retrouve cette problématique dans la phase orthorhombique  $CaCrO_3$ . Les mesures de résistivité en polycristal donnent une phase isolante[41, 44, 40], alors qu'elle est observée métallique par des mesures de résistivité sur monocristal[45] ainsi que par des mesures de réflectivité infrarouge sur polycristal[44]. Le comportement de la résistance électrique en température des phases  $SrCrO_3$  et  $CaCrO_3$  rejette un état isolant intrinsèque[44]. Le comportement mesuré est plutôt attribuable aux joints de grains comme expliqué par Komarek et al.[44]. Ces derniers citent le problème rencontré dans le composé  $CrO_2$ [46] où de fines couches (de l'ordre du nanomètre) de  $Cr_2O_3$  isolantes vont se former à la surface des grains, rendant le composé isolant en mesure de résistivité sur polycristal alors que métallique sur monocristal. On peut supposer que le haut degré d'oxydation du  $Cr^{4+}$  des phases RP à base de chrome amène à une stoechiométrie différente à la surface, rendant les composés isolants lors des mesures de transport électrique.

Pour revenir à la phase  $SrCrO_3$ , des études de DRX sous pression à température ambiante ne montrent aucune transition structurale jusqu'à 10GPa[40]. En 2007, Ortega-



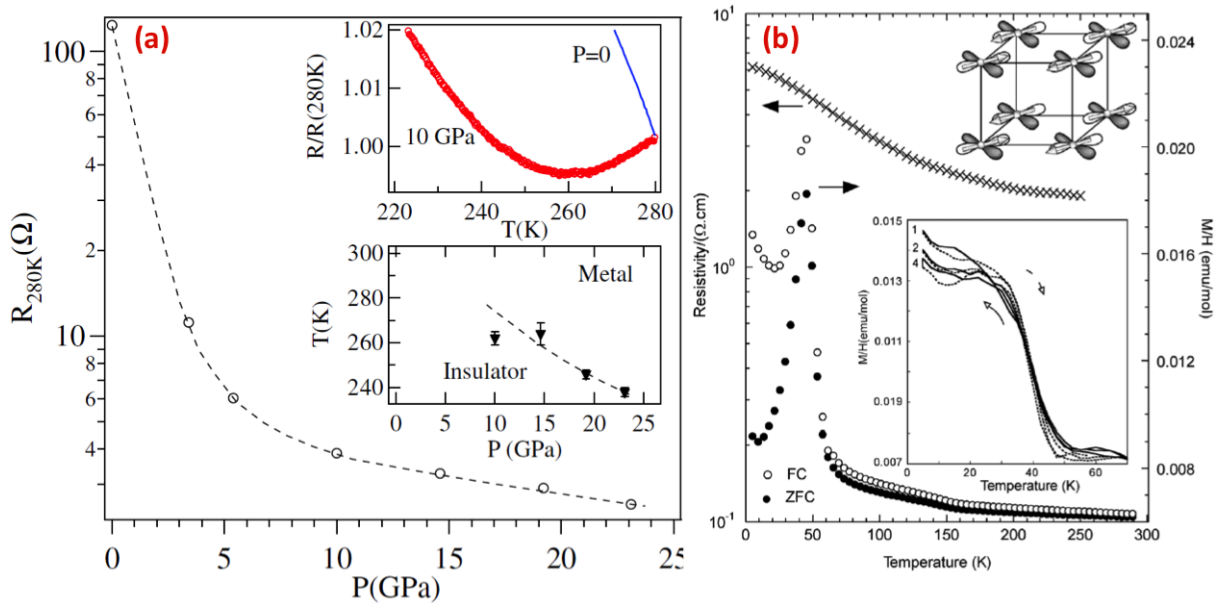


FIGURE 1.1.7 – (a) Dépendance en pression de la résistance mesurée à 280K de la phase  $SrCrO_3$ [40]. En haut à droite, les courbes de transport à  $P=0$  et  $P=10$ GPa (b) Dépendance en température de la résistance et de la susceptibilité de la phase  $SrCrO_3$ [43]. En haut à droite, représentation de l'ordre AFM et de l'ordre orbitale  $d_{xy}^1$

San-Martin et al.[43] montrent qu'en dessous de  $T=35-40$ K, une certaine proportion de la phase cubique paramagnétique se distord vers une phase tétragonale dans laquelle un ordre magnétique AFM et un ordre orbital partiel ( $t_{2g} \rightarrow d_{xy}^1 (d_{xz}d_{yz})^1$ ) s'instaurent (Figure 1.1.7b). La phase cubique reste quant à elle paramagnétique et montre un caractère de liquide orbital. Des calculs de LDA+U[47] confirmeront qu'une légère déformation tétragonale de la maille cubique favorise énergétiquement le système et que seulement une phase distordue permet l'instauration de l'ordre orbital partiel, ayant pour conséquence une levée de dégénérescence partielle des orbitales  $t_{2g}$  ( $t_{2g} \rightarrow d_{xy}^1 (d_{xz}d_{yz})^1$ ). Les calculs suggèrent aussi que la phase cubique reste métallique[47].

## 1.2 Synthèses haute pression et haute température

Comme introduit dans la partie précédente, les phases de type Ruddlesden-Popper  $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ , avec le cation  $Cr^{IV+}$  en environnement octaédrique, ne se forment que sous Haute Pression et Haute Température (HP-HT). Ces synthèses ont été réalisées dans les presses « gros volumes » à disposition à l'Institut Néel (voir partie ). La synthèse de ces phases se produit lors d'une réaction à l'état solide. Deux produits précurseurs sous forme de poudre sont nécessaires :  $CrO_2$  (Aldrich 98%) et  $SrO$  (Alfa Aesar 99.5%). Ceux-ci sont mélangés en proportions stoechiométriques (mélange basé sur les ratios molaires) et broyés dans un mortier en environnement contrôlé d'argon (boîte à gants), le composé  $SrO$  étant très sensible à l'humidité de l'air, formant notamment des hydroxydes  $Sr(OH)_2$ . De nombreuses synthèses ont été nécessaires afin d'obtenir les échantillons les plus purs possibles. Les synthèses d'oxydes à HP-HT étant sensibles aux impuretés, de nombreux facteurs (tels que l'hydrométrie de la boîte à gant, l'homogénéité du mélange au mortier,

les gradients de pression et/ou température au sein de l'échantillon) peuvent mener, avec les mêmes conditions de synthèses, à des échantillons multi-phasiques différents les uns des autres[48]. Nous avons pu synthétiser quatre membres de la famille  $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$  : les phases tétraogonales  $Sr_2CrO_4$  ( $n=1$ ),  $Sr_3Cr_2O_7$  ( $n=2$ ),  $Sr_4Cr_3O_{10}$  ( $n=3$ ) et la phase cubique pérovskite  $SrCrO_3$  ( $n=\infty$ ).

### 1.2.1 Phase $Sr_2CrO_4$ ( $n=1$ )

Contrairement à l'équipe de Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28], la synthèse de la phase  $Sr_2CrO_4$  (Sr214) a été la plus facile en terme de reproductibilité et de pureté parmi celles des trois autres chromates cités précédemment. Bien que très minoritaires (< 2%), nous pouvons observer la présence des impuretés de  $Cr_2O_3$ ,  $SrCO_3$  et d'hydroxydes (Figure 1.2.1). Plusieurs essais ont été nécessaires afin de trouver les meilleures conditions de pression et de température. Ces dernières sont, pour la phase Sr214, une pression de 6 GPa (rampe de 0.05 GPa/min) à une température de 1020°C (rampe de 140°C/min) pendant 1h puis application d'une trempe thermique et dépressurisation (0.05 GPa/min).

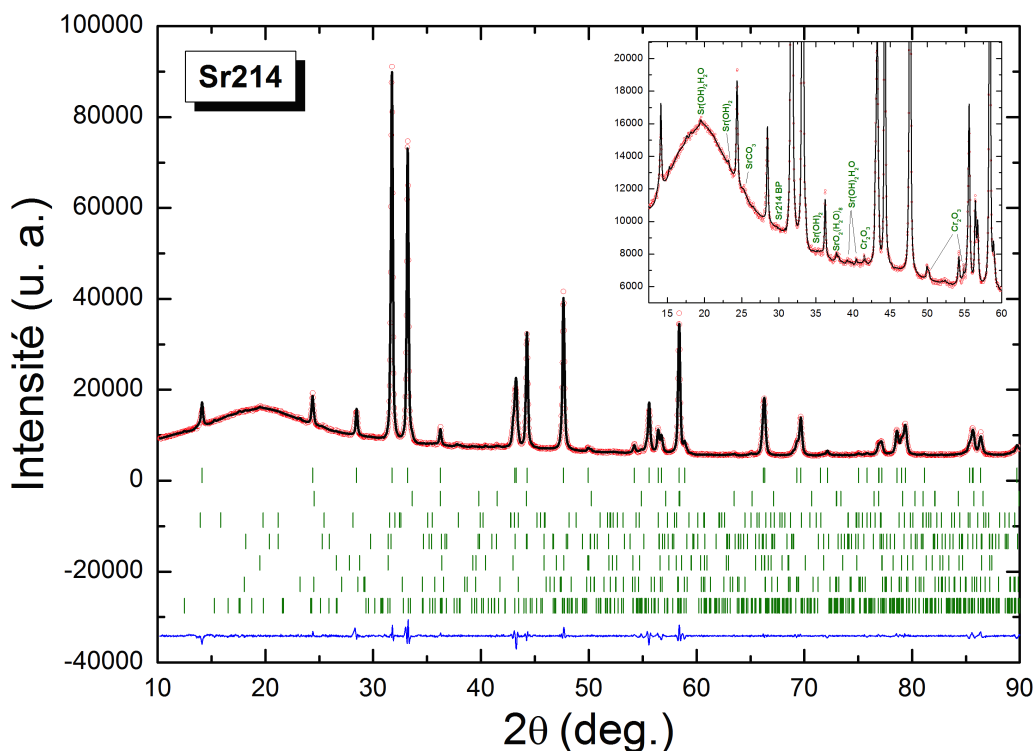


FIGURE 1.2.1 – Profil de diffraction de rayons X à température et pression ambiantes ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de  $Sr_2CrO_4$ . En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Sr_2CrO_4$  quadratique ( $I4/mmm$ ), de  $Cr_2O_3$  ( $R-3c$ ), de  $SrO_2(H_2O)_8$  ( $P4/mcc$ ), de  $SrCO_3$  ( $Pmcn$ ), de  $Sr(OH)_2H_2O$  ( $Pmc2_1$ ), de  $Sr(OH)_2$  ( $Pnma$ ) et de la phase basse pression  $\beta - Sr_214$  ( $Pna2_1$ ).

La Figure 1.2.1 montre l'affinement du diffractogramme de RX de l'échantillon n°1 en prenant en compte la phase Sr214 et  $Cr_2O_3$  en affinement de type Rietveld. On améliore

Sr214 ( $I4/mmm$ )	Littérature[28]	échantillons		
		n°1	n°2	n°3
paramètre a (Å)	3.816	3.814(2)	3.814(3)	3.814(2)
paramètre c (Å)	12.510	12.535(3)	12.521(4)	12.543(5)
z(Sr)		0.3547(1)	0.3546(3)	0.3539(4)
z(O2)		0.157(4)	0.153(7)	0.153(4)
impuretés	20% $Sr_3(CrO_4)_2$	2% $Cr_2O_3$	2.3% $Cr_2O_3$	1.4% $Cr_2O_3$
impuretés non quantifiées		$SrO_2(H_2O)_8$	$SrO_2(H_2O)_8$	$SrO_2(H_2O)_8$
(Affinement de type Le Bail)		$Sr(OH)_2(H_2O)$	$Sr(OH)_2(H_2O)$	$Sr(OH)_2(H_2O)$
		$Sr(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Sr(OH)_2$
		$SrCO_3$	$SrCO_3$	$SrCO_3$
		Sr214 BP	Sr214 BP	Sr214 BP

TABLE 1.1 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir du cliché de DRX sur poudre des échantillons n°1/2/3 de la phase  $Sr_2CrO_4$  avec  $R_p(\%) = 9.66/10.3/11.5$ ,  $R_{wp}(\%) = 7.83/7.26/8.56$ ,  $R_{exp}(\%) = 3.58/4.79/5.45$ ,  $\chi^2 = 4.79/2.30/2.46$ . Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes).

l'affinement (voir zoom Figure 1.2.1) en y rajoutant, en affinement de type Le Bail, les autres impuretés mineures (<2%). Ainsi, les paramètres de maille et positions atomiques obtenus (Tableau 1.1), par affinement de type Rietveld, sont proches de ceux trouvés par Kafalas *et al.*[24] ( $a \simeq 3.82$  Å et  $c \simeq 12.40$  Å), par Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28] ( $a \simeq 3.816$  Å et  $c \simeq 12.510$  Å), et par Sakurai *et al.*[29] ( $a \simeq 3.814$  Å et  $c \simeq 12.507$  Å), mais plus faibles que ceux de l'équipe de Baikie *et al.*[30] notamment pour le paramètre  $c$  où on obtient  $c \simeq 12.52$  Å contre 12.71 Å. Cet écart important ( $\sim 0.2$  Å) peut être expliqué par la présence probable de fluor dans leur échantillon, car utilisant un précurseur fluoré  $SrF_2$  (voir 1.1).

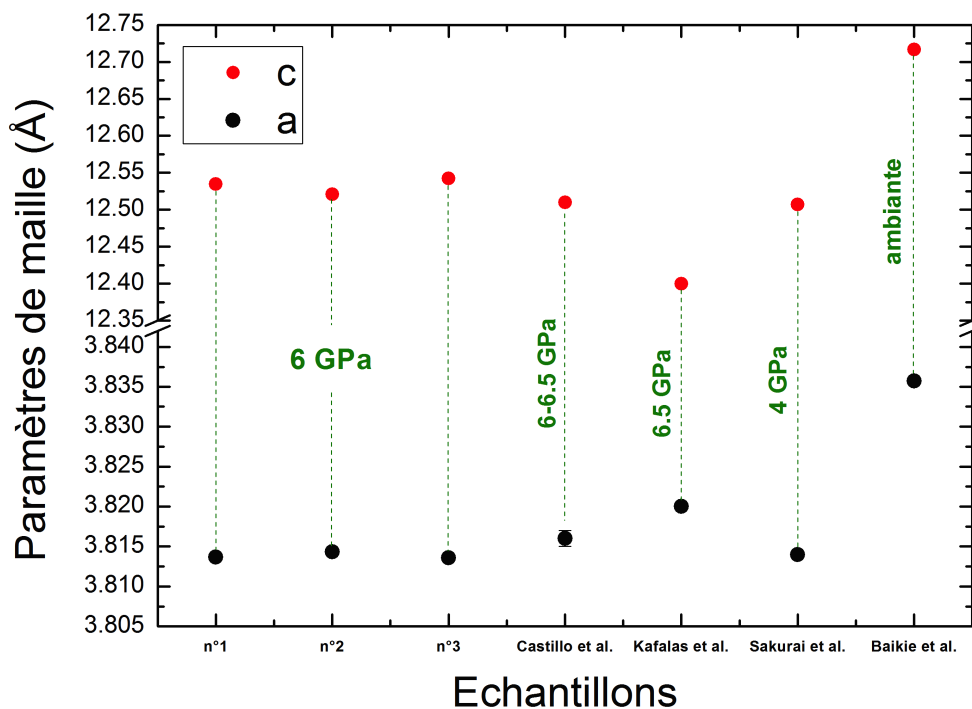


FIGURE 1.2.2 – Comparaison des paramètres de maille de nos échantillons de  $Sr_2CrO_4$  et de ceux de la littérature. La pression de synthèse est indiquée en vert.

Afin d'obtenir une masse d'échantillon suffisante pour les expériences de diffraction de neutrons (1.4), deux autres échantillons ont été synthétisés dans les mêmes conditions pression-température. Possédant quasiment les mêmes paramètres structuraux et de puretés similaires (Tableau 1.1), les trois échantillons de la phase Sr214 ont été mélangés pour l'expérience de diffraction neutronique (masse totale  $\simeq 920$  mg).

### 1.2.2 Phase $Sr_3Cr_2O_7$ (n=2)

La synthèse de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (Sr327) a été plus délicate. La formation de cette phase est souvent accompagnée d'une phase d'impureté : la phase pérovskite  $SrCrO_3$  (Sr113). La présence de cette phase Sr113 peut se révéler gênante lors de certaines mesures, telles que les mesures magnétiques ou de diffraction de neutrons. En effet nous avons vu dans la partie 1.1 qu'une proportion de la phase cubique Sr113 (paramagnétique à température ambiante) subit une transition structurale à basse température vers une phase tétragonale antiferromagnétique à  $T \lesssim 35 - 40K$ . Aussi, lors de mesures de diffraction de neutrons, des pics magnétiques, provenant de cette phase Sr113 AFM, pourraient venir « polluer » le diffractogramme de poudre de la phase principale Sr327. Il est ainsi nécessaire d'obtenir un échantillon le plus pur possible. Dans ce cas, nous n'avons pas réussi à nous affranchir totalement de la phase pérovskite (1.2.3), mais à réduire au minimum sa présence en recherchant les conditions optimales de synthèse. Trois échantillons sont ici présentés. Les échantillons n°1 et n°2 présentés ci-dessous ont été synthétisés dans la presse type Conac28 à une pression de 6 GPa (rampe de 0.05 GPa/min) et une température de 1100°C (rampe de 140°C/min) pendant 30mn puis application d'une trempe thermique et dépressurisation (0.05 GPa/min). Des temps de palier plus longs favorisent la croissance de la phase pérovskite Sr113. La Figure 1.2.3 montre l'affinement de l'échantillon n°1 en prenant en compte en affinement de type Rietveld les phases Sr327, Sr113



et  $Cr_2O_3$ . Comme dans le cas de Sr214, on améliore l'affinement en ajoutant (en affinement de type Le Bail) des impuretés mineures ( $<2\%$ ), notamment des hydroxydes (voir zoom Figure 1.2.3). Il est alors calculé que l'échantillon n°1 contient en masse environ  $92.1 \pm 0.9\%$  de phase Sr327 quadratique,  $4.3 \pm 0.3\%$  de phase Sr113 cubique et environ  $2\%$  de  $Cr_2O_3$ . Nous pouvons aussi noter l'absence de phase d'impureté  $Sr_4Cr_3O_{10}$  (RP n=3) présente dans les synthèses de Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28]. Par contre, nous pouvons observer la présence, à l'instar de la phase Sr214, d'impuretés  $Cr_2O_3$ ,  $SrCO_3$  et des phases hydroxydes estimées à moins de  $2\%$ . On obtient des paramètres de

Sr327 ( $I4/mmm$ )	Littérature[28]	échantillon		
		n°1	n°2	n°3
type de presse		Conac 28	Conac 28	Belt
paramètre a (Å)	3.8304	3.826(2)	3.825(1)	3.827(3)
paramètre c (Å)	20.1396	20.142(6)	20.143(3)	20.139(3)
z(Cr)	0.0967	0.09724	0.09640	0.09636
z(Sr2)	0.3154	0.31498	0.31609	0.31638
z(O2)	0.1906	0.18668	0.18874	0.18942
z(O3)	0.0981	0.09532	0.09486	0.09498
impuretés	10% $Sr_4Cr_3O_{10}/SrCrO_3$	4% $SrCrO_3$ 2% $Cr_2O_3$	4% $SrCrO_3$ 2% $Cr_2O_3$	2% $SrCrO_3$ 1% $Cr_2O_3$
impuretés non quantifiées		$Sr(OH)2(H_2O)$ $Sr(OH)_2$ $SrCO_3$ $SrCr_2O_7$	$Sr(OH)2(H_2O)$ $Sr(OH)_2$ $SrCO_3$ $SrCr_2O_7$	$Sr(OH)_2$ $SrCO_3$

TABLE 1.2 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  à partir du cliché de DRX sur poudre des échantillon n°1/2/3 avec  $R_p(\%) = 7.70/9.85/20.8$ ,  $R_{wp}(\%) = 6.98/7.45/16$ ,  $R_{exp}(\%) = 2.41/3.81/8.64$ ,  $\chi^2 = 8.35/3.83/3.55$ . Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes).

maille et positions atomiques (1.2) similaires aux échantillons de Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28] et aussi à ceux de Kafalas *et al.*[24] ( $a \simeq 3.82$  Å et  $c \simeq 20.1$  Å). L'échantillon n°2 présente des paramètres affinés très proches (Tableau1.2) et de composition massique équivalente. Ces deux échantillons ont été mélangés (masse totale  $\simeq 560$  mg) pour l'étude de DNP. L'échantillon n°3 a subi les mêmes conditions de synthèses mais dans une autre presse, la presse Belt. De paramètres de maille et positions atomiques très proches de deux autres échantillons précédents, celui-ci contient en pourcentage massique, après affinement,  $96.5 \pm 1.2\%$  de phase principale Sr327 et donc  $2.5 \pm 0.3\%$  de phase pérovskite Sr113, et présente, comme dans l'échantillon n°1-2, les impuretés  $Cr_2O_3$ ,  $SrCO_3$  et  $Sr(OH)_2$  estimées à  $1\%$  environ. Toutefois, une différence visuelle est à noter au niveau de la taille des grains. En effet, les grains de l'échantillon n°3 (synthétisé en Belt) sont environ trois plus gros (Figure 1.2.5) que ceux des échantillons n°1 et 2 (synthétisés en Conac28). Le volume d'échantillon utilisé lors de la synthèse, (volume des capsules :

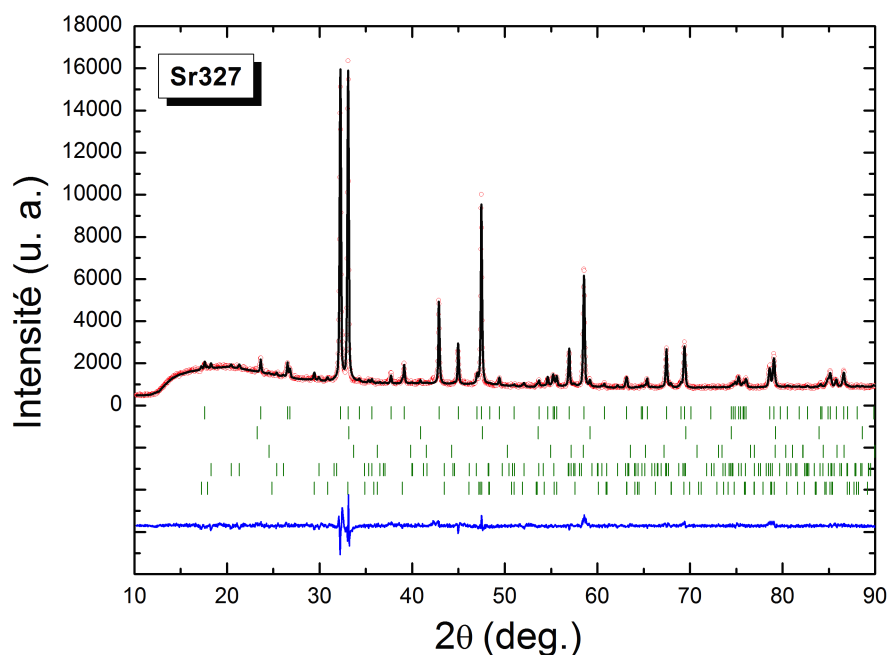


FIGURE 1.2.4 – Profil de diffraction de rayons X à température et pression ambiantes ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de  $Sr_3Cr_2O_7$  (échantillon 3). En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  quadratique ( $I4/mmm$ ), de la phase  $SrCrO_3$  cubique ( $Pm-3m$ ), de  $Cr_2O_3$  ( $R-3c$ ), de  $SrCO_3$  ( $Pm\bar{c}n$ ), et de  $Sr(OH)_2$  ( $Pnma$ ).

$Conac28 \sim 0.2cm^3$  et Belt Belt  $\sim 0.04cm^3$ ), voir Partie ) semble donc avoir des conséquences sur la morphologie de l'échantillon final. D'après les analyses EDX (Figure 1.2.6),

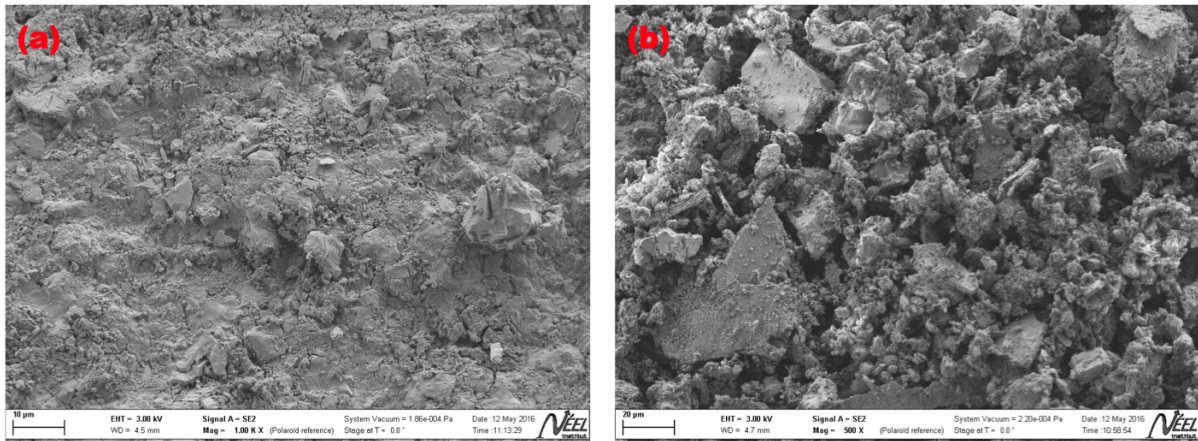


FIGURE 1.2.5 – Images de Microscope Electronique à Balayage des échantillons  $Sr_3Cr_2O_7$  (a) n°1 et (b) n°3

il semble bien que le chrome et le strontium soient répartis de manière homogène au sein de l'échantillon. Nous ne remarquons pas, à cette échelle, de différence de stoechiométrie entre les grains.

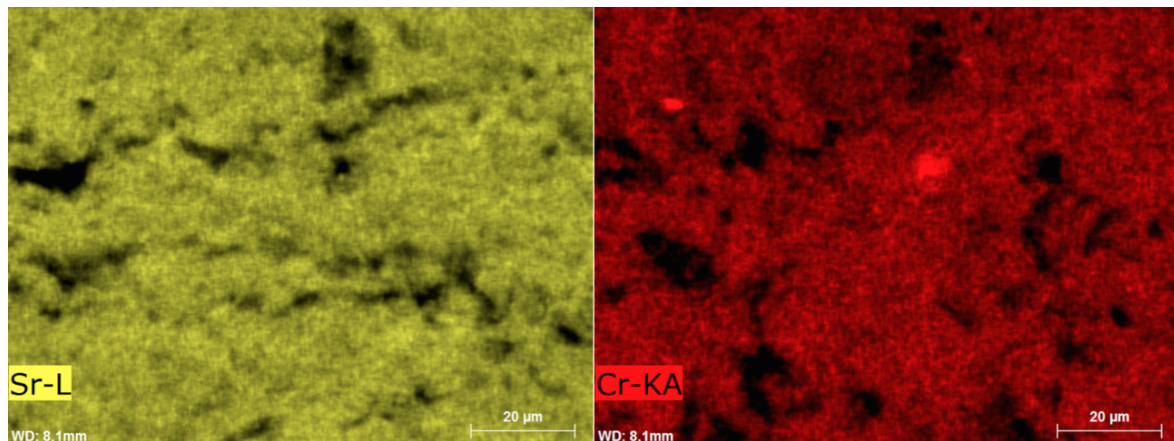


FIGURE 1.2.6 – Analyse EDX de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (échantillon n°1) au seuil du strontium et du chrome

### 1.2.3 Phase pérovskite $SrCrO_3$ ( $n=\infty$ )

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.1, la phase  $SrCrO_3$  ( $n=\infty$ ) montre certaines propriétés physiques intéressantes. Premièrement, une transition structurale partielle de la phase cubique vers une phase tétragonale AFM[43]. La proportion de phase tétragonale à basse température semble dépendre des conditions de synthèse, principalement de la pression. Une synthèse réalisée à 8 GPa mènera à une transition presque totale vers la phase tétragonale alors qu'un échantillon synthétisé à 10 GPa ne verra environ que 40% de phase cubique transiter[43]. Deuxièmement, une transition électronique menant vers un état métallique partiel à haute pression ( $P=10$  GPa) est observée par Zhou *et al.*[40].



Bien que cette phase Sr113 ne rentre pas dans nos critères concernant la recherche de nouveaux composés potentiellement supraconducteurs, nous avons synthétisé cette dernière dans l'optique de vérifier ces transitions au sein de nos échantillons. La technique de synthèse est identique aux phases Sr214 et Sr327, c'est-à-dire une réaction à l'état solide sous HP-HT de deux précurseurs broyés et mélangés sous Argon. Trois échantillons

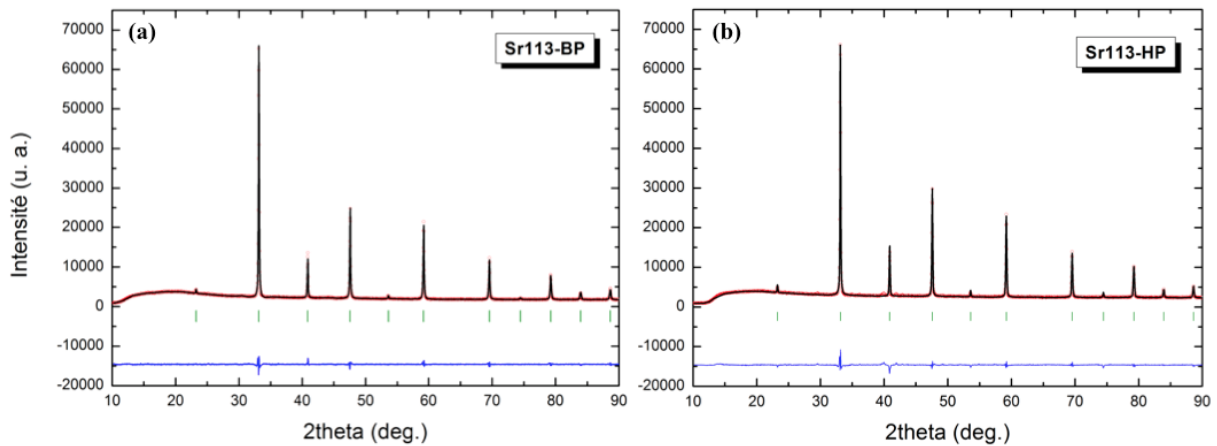


FIGURE 1.2.7 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir du cliché de DRX sur poudre de la phase  $SrCrO_3$  de (a) l'échantillon Sr113-BP avec  $R_p(\%) = 13.0$ ,  $R_{wp}(\%) = 9.64$ ,  $R_{exp}(\%) = 3.55$ ,  $\chi^2 = 7.69$  et de (b) l'échantillon Sr113-HP avec  $R_p(\%) = 13.0$ ,  $R_{wp}(\%) = 9.64$ ,  $R_{exp}(\%) = 3.55$ ,  $\chi^2 = 7.69$ . Facteurs d'agitation thermique fixes.

ont été produits : un « basse pression » (noté Sr113-BP), un « haute pression » (Sr113-HP) et un « très basse pression » (Sr113-TBP). L'échantillon Sr113-BP a été synthétisé à 4.3 GPa (presse Belt) et 800°C pendant 30mn et l'échantillon Sr113-HP à 6GPa (presse Belt) et 1100°C pendant 30 minutes. La différence de température de synthèse vient du fait qu'à 6 GPa, il était nécessaire de plus chauffer l'échantillon pour éviter la formation de l'impureté  $CrO_2$ . L'échantillon Sr113-TBP a été synthétisé à encore plus basse pression, dans une autre presse (plus gros volume, voir Partie ) : la Conac40. Celui-ci a été synthétisé à 3 GPa et 1100°C pendant 30 minutes. Les affinements de type Rietveld confirment la structure cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ) pour les trois échantillons. Dans le cas de l'échantillon Sr113-BP, la phase Sr113 de symétrie cubique a été obtenue pure, contrairement à l'échantillon Sr113-HP présentant les impuretés mineures  $Cr_2O_3$  et  $SrCO_3$  (<2%). L'échantillon Sr113-TBP présentant une quantité non négligeable d'impuretés dont le carbonate  $SrCO_3$  (>10%), un traitement chimique a été ajouté à cet échantillon en le lavant à l'acide chlorhydrique à une concentration de 1.2mol/L pendant 30 minutes. Après séchage à l'étuve pendant 2 heures, on peut constater sur le diffractogramme de RX (Figure1.2.8) l'élimination quasi-totale des impuretés, bien qu'il reste encore du carbonate  $SrCO_3$  estimé à moins de 2% en masse. Après affinement de type Rietveld, les paramètres obtenus (Tableau 1.3) sont en accord avec ceux obtenus par Chamberland *et al.*[39] ( $a=3.818$  Å,  $P_{synthèse} = 6$  GPa), Zhou *et al.*[40] ( $a=3.8198$  Å,  $P_{synthèse}=6.5$ GPa) et Ortega-San-Martin *et al.*[43] ( $a=3.81765$  Å,  $P_{synthèse}=6-10$  GPa ). Par ailleurs, nos paramètres de maille semblent plus élevés comparés à ceux de la littérature et augmenter avec la pression de synthèse. On retrouve ce phénomène pour les synthèses à  $P=6$  et 8 GPa d'Ortega-San-Martin *et al.*[43]. Cette augmentation contre-intuitive avec la pression peut être due à des lacunes en oxygènes, comme observé dans

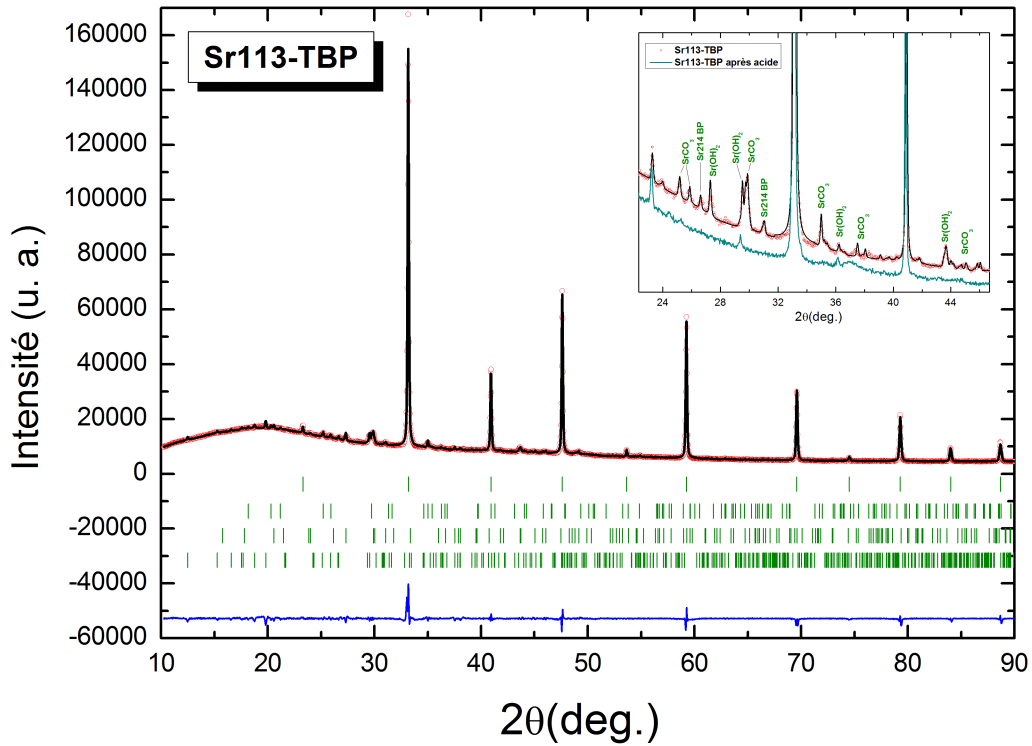


FIGURE 1.2.8 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir du cliché de DRX sur poudre de la phase  $SrCrO_3$  de l'échantillon Sr113-TBP avec  $R_p(\%) = 20.2$ ,  $R_{wp}(\%) = 13.3$ ,  $R_{exp}(\%) = 4.11$ ,  $\chi^2 = 10.4$ . En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $SrCrO_3$  cubique ( $Pm\bar{3}m$ ), de la phase  $SrCO_3$  ( $Pm\bar{c}n$ ), de la phase  $Sr(OH)_2$  ( $Pnma$ ) et de la phase  $Sr_2CrO_4$  (phase « basse pression »,  $Pna2_1$ ). Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes).

Sr113 ( $Pm\bar{3}m$ )	échantillon			
	BP Belt (4.3 GPa)	HP Belt (6 GPa)	TBP (av. acide) Conac40 (3 GPa)	TBP (ap. acide)
paramètre a (Å)	a=3.81954(6)	a=3.82001(7)	a=3.81776(4)	a=3.81820(3)
impuretés		<2% $SrCO_3$ / $Cr_2O_3$	~ 10% $SrCO_3$ / $Sr(OH)_2$ Sr214 BP	<2% $SrCO_3$ / $Sr(OH)_2$

TABLE 1.3 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés de la phase  $SrCrO_3$  à partir du cliché de DRX sur poudre des échantillons BP/HP/TBP avec  $R_p(\%) = 10.2/13.5/11.5$ ,  $R_{wp}(\%) = 8.17/10.7/8.56$ ,  $R_{exp}(\%) = 4.17/4.16/5.45$ ,  $\chi^2 = 5.42/6.59/2.46$ . Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes).

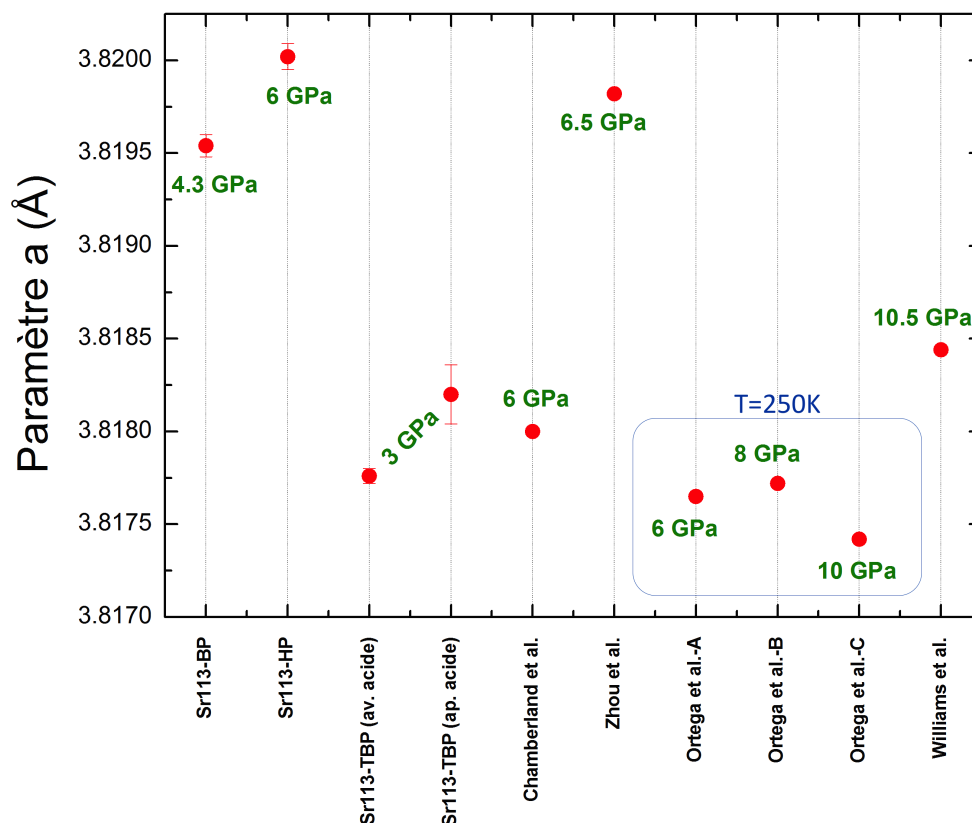


FIGURE 1.2.9 – Comparaison des paramètres de maille de nos échantillons de  $SrCrO_3$  et de ceux de la littérature[40, 43, 49]. La pression de synthèse est indiquée en vert.

la pérovskite cubique  $SrVO_3$ [50] ( $a = 3.840(6)\text{\AA}$ ) dans laquelle le paramètre de maille est plus grand dans le composé lacunaire  $SrVO_{2.88}$  ( $a = 3.846(6)\text{\AA}$ ). Nous avons réalisé une étude au MEB pour constater ou non une différence de morphologie des grains au sein de nos échantillons. Sur les images de MEB (Figure 1.2.10), on constate aisément une différence de taille de grains entre nos deux échantillons Sr113-HP et Sr113-TBP. En effet, ceux de l'échantillon Sr113-HP sont environ deux fois plus grands que ceux de l'échantillon Sr113-TBP. Cette étude sur les échantillons de Sr113 confirme ce que nous avons observé concernant la phase Sr327 (Partie 1.2.2). Un plus petit volume de synthèse (type Belt) semble former de plus gros cristaux que les presses de plus gros volumes (type Conac). On peut supposer qu'une meilleure répartition de la pression est appliquée par la presse de type Belt au sein de l'échantillon, facilitant la formation de cristaux.

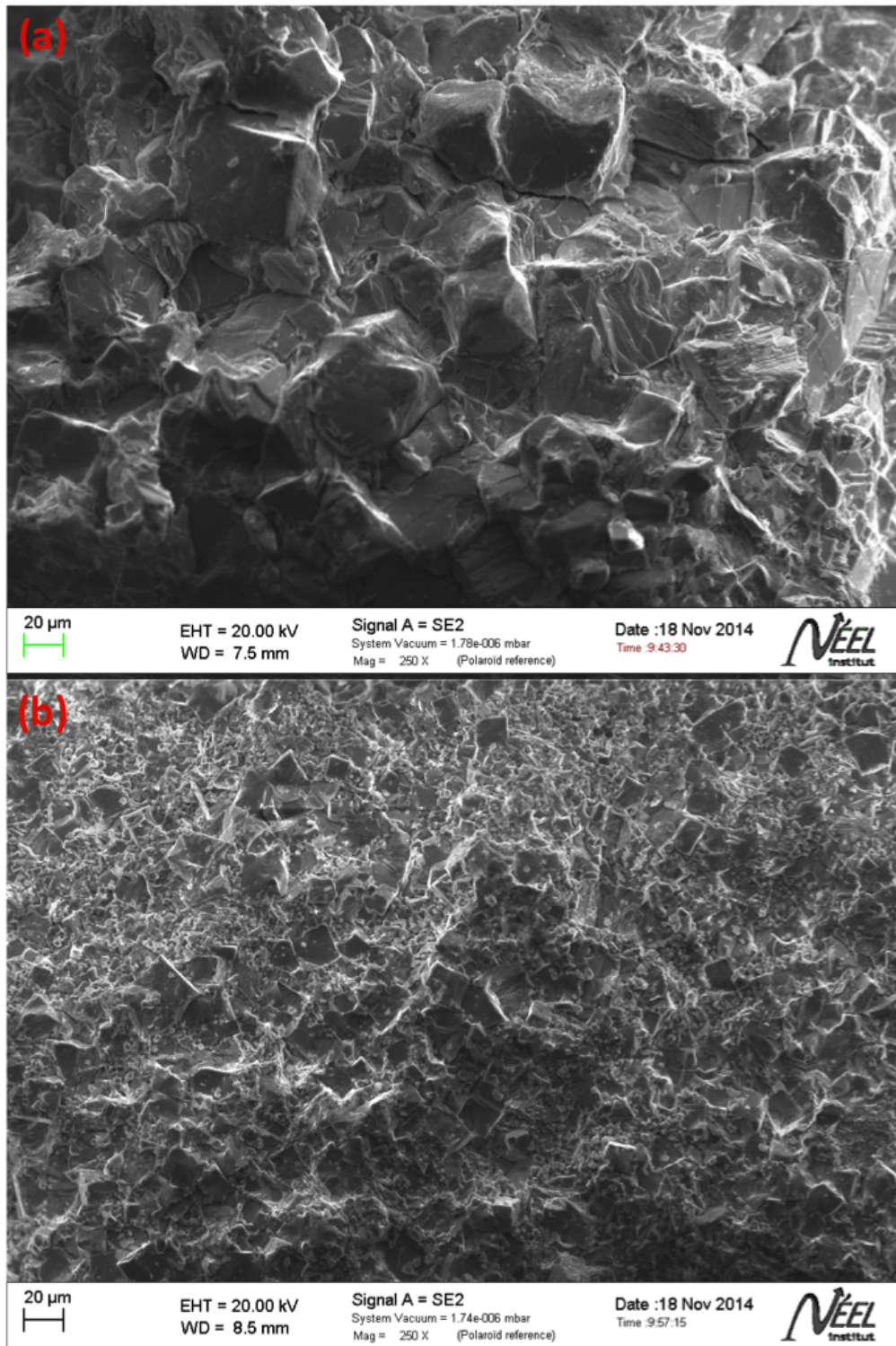


FIGURE 1.2.10 – Images de Microscope Electronique à Balayage des échantillons de phase  $SrCrO_3$  (a) Sr113-HP et (b) Sr113-TBP

### 1.2.4 Phase $Sr_4Cr_3O_{10}$ (n=4)

La phase  $Sr_4Cr_3O_{10}$  (Sr43-10) a été observée pour la première fois par l'équipe de Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28] sous forme d'impureté ( $\sim 5\%$ ) dans leurs échantillons de phase Sr327 (synthétisés à  $P=6$  GPa et  $T=1050^\circ\text{C}$ ). De la même manière que pour les phases précédentes  $n=1,2$  et  $\infty$ , un mélange de  $CrO_2$  et  $SrO$  en proportions stoechiométriques a été traité sous HP-HT (presse type Conac28). Une première synthèse aux conditions pression-température de nos échantillons de la phase Sr327 (6 GPa,  $1100^\circ\text{C}$ , 30mn) a été réalisée mais a produit un échantillon qui, après affinement du diffractogramme de DRX (non présenté ici), contient environ 50% de Sr327 et 50% de Sr113. En effet, lorsqu'on souhaite synthétiser des phases de la famille Ruddlesden-Popper

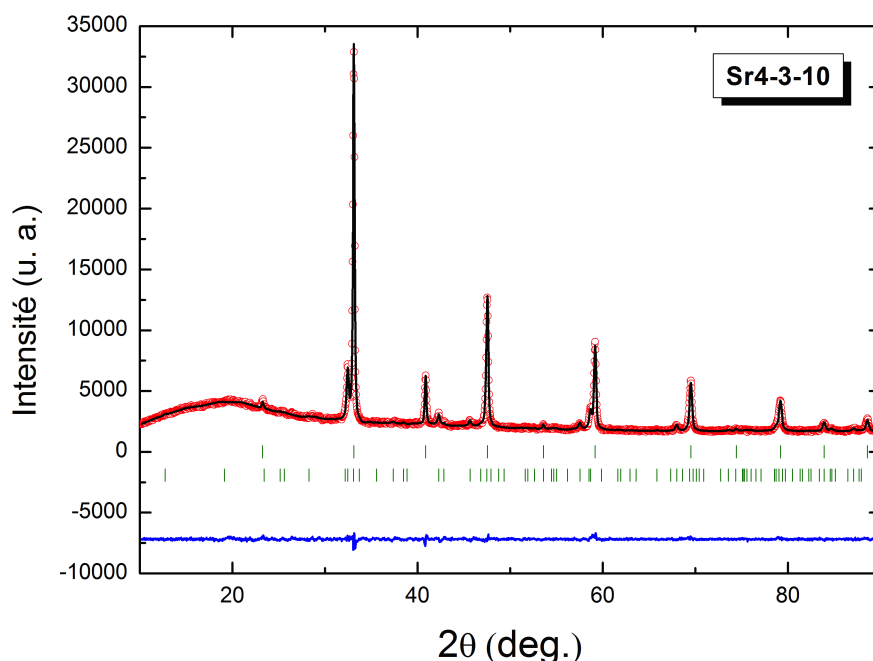


FIGURE 1.2.11 – Profil de diffraction de rayons X à température et pression ambiantes ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de l'échantillon contenant la phase  $SrCrO_3$  et  $Sr_4Cr_3O_{10}$ . En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $SrCrO_3$  cubique ( $Pm - 3m$ ) et de la phase  $Sr_4Cr_3O_{10}$  quadratique ( $I4/mmm$ ).

à grand  $n$  (nombre de couches pérovskite), le système tend vers la phase pérovskite qui se forme à relativement basse pression (dès 3 GPa). Une deuxième synthèse à plus basse pression a été réalisée (4 GPa,  $1100^\circ\text{C}$ , 30mn). Comme le montre le diffractogramme aux RX sur poudre (Figure 1.2.11), la phase majoritaire reste la phase pérovskite Sr113. Comparé à l'échantillon de Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28], une proportion plus importante de cette phase semble présente dans notre échantillon, permettant de réaliser une étude de Diffraction Electronique en Précession (DEP) afin de déterminer sa structure.

## Diffraction Electronique en Précession (DEP)

Premièrement, une analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) a été effectuée sur 40 particules de notre échantillon et démontre la présence de trois ratios cationiques différents :  $\frac{Sr}{Cr} \approx 0.5$  (soit la phase majoritaire  $SrCrO_3$ ),  $\frac{Sr}{Cr} \approx 1.33$  (soit la phase minoritaire  $Sr_4Cr_3O_{10}$ ) et une phase à 100% Sr (précurseur SrO non réagit). En mode image, on

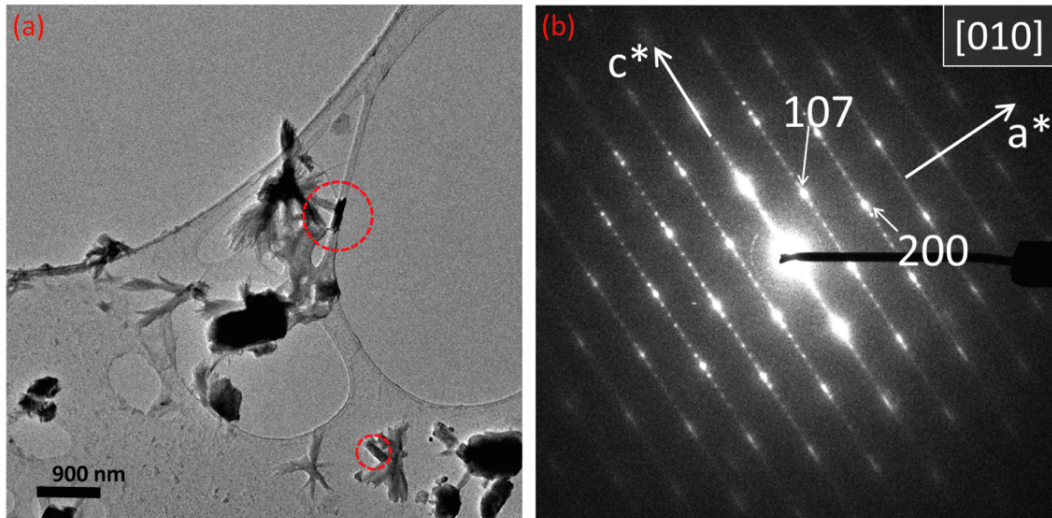


FIGURE 1.2.12 – (a) Image basse résolution des particules présentes dans la poudre. La particule  $Sr_4Cr_3O_{10}$  en forme de bâtonnet est encerclée en rouge (b) Cliché de la phase  $Sr_4Cr_3O_{10}$  en axe de zone [010].

peut facilement repérer les particules de la phase RP  $n=3$  grâce à sa forme particulière en bâtonnet (cercle rouge sur Figure 1.2.12a). Les plus grosses particules correspondent à la pérovskite  $SrCrO_3$  (après analyse EDS rapport  $Sr/Cr \sim 1$ ), et celles en forme de dendrite au précurseur  $SrO$  (après analyse EDS composition que Sr). Plusieurs clichés de diffraction électronique ont été enregistrés en axe de zone en tournant autour d'axes cristallographiques de la maille. Le réseau réciproque ainsi reconstruit met en avant une maille quadratique de paramètres  $a \approx 3.9\text{\AA}$  et  $a \approx 28\text{\AA}$  (Figure 1.2.12b). Les conditions d'extinction des réflexions  $hkl$  sont en accord avec un centrage  $I$ . Afin de résoudre la structure de cette phase, des clichés de DEP ont été enregistrés. Après extraction des intensités des réflexions sur chaque cliché de DEP, cinq jeux de données ont été créés à partir de différents axes de zone pris en précession : [010], [1-40], [1-30], [1-20] et [2-30] (Figure 1.2.13). Ces jeux de données ont été fusionnés en se basant sur les réflexions communes entre les clichés pour calculer le facteur d'échelle. Durant cette étape, le facteur de mérite  $R_{merge}$  est toujours resté inférieur à 8%, témoignant de la bonne homogénéité entre les intensités des réflexions communes. Ensuite, un fichier contenant 1951 réflexions a été créé. Les réflexions équivalentes par paire de Friedel ont été fusionnées en 1027 réflexions ( $R_{sym}=3.5\%$ ). Pour calculer le nombre d'atomes par maille unitaire, ce qui est indispensable pour résoudre la structure par méthode directe, nous avons considéré le nombre d'atomes présents dans la pérovskite  $SrCrO_3$ . L'analyse EDS de notre phase donne un rapport cationique Sr/Cr de 57%/43%, donc nous pouvons en déduire la formule chimique  $Sr_{1.14}Cr_{0.86}O_{2.86}$  (en considérant un état de valence de 2+ pour le strontium et de 4+ pour le chrome).

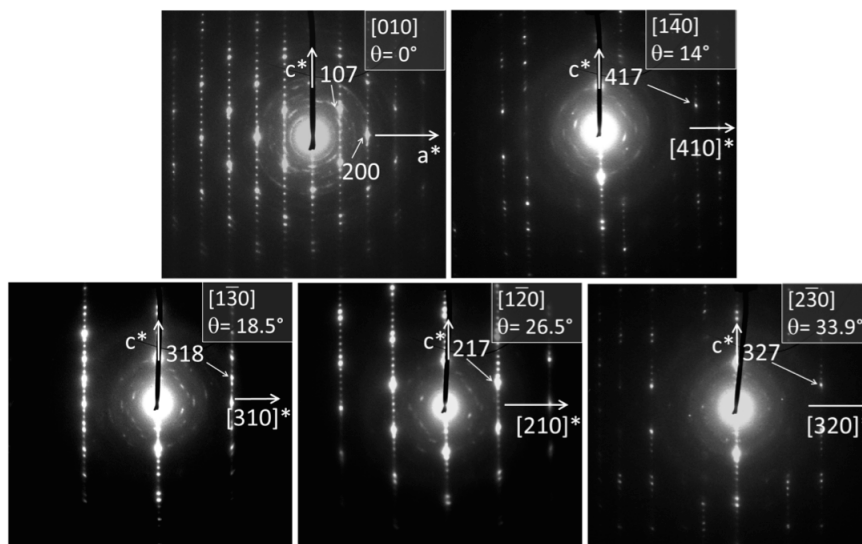


FIGURE 1.2.13 – Clichés en axes de zone de diffraction électronique en précession enregistrés en tournant autour de l'axe  $c$  de  $Sr_4Cr_3O_{10}$

$Sr_4Cr_3O_{10}$	( $I4/mmm$ ) Site de Wyckoff	$a=3.8278(2)$ Å x	$c=27.79(3)$ Å y	z	Occ.
Cr1	2a	0	0	0	1
Cr2	4e	0	0	0.86136(95)	1
Sr1	4e	0	0	0.57134(53)	1
Sr2	4e	0	0	0.70285(37)	1
O1	4c	0	0.5	0	1
O2	4e	0	0	0.93106	1
O3	8g	0	0.5	0.36569	1
O4	4e	0	0	0.79127	1

#### Distances (Å)

Cr2-O2 (apical)	1.94(3)
Cr2-O4 (apical)	1.95(3)
Cr2-O3 (planaire)	1.9178(18)
Cr1-O2 (apical)	1.9161(2)
Cr1-O1 (planaire)	1.91390(10)

TABLE 1.4 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir du cliché de DRX sur poudre de la phase  $Sr_4Cr_3O_{10}$  avec  $R_p(\%) = 17.8$ ,  $R_{wp}(\%) = 10.3$ ,  $R_{exp}(\%) = 7.39$ ,  $\chi^2 = 1.95$ . Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes).

Le paramètre  $c$  est quasiment 7 fois plus grand que celui de la pérovskite, ce qui amène à un nombre d'atome par maille unité de  $7 \times Sr_{1.14}Cr_{0.86}O_{2.86} \approx Sr_8Cr_6O_{20}$ . Le modèle



structural a été calculé grace au logiciel SIR2011, exploitant les méthodes directes, dans le groupe d'espace  $I4/mmm$ . La structure résultante consiste en une alternance régulière de feuillets  $SrO$  et de feuillets  $CrO_2$  selon l'axe  $c$ . Tous les cations  $Cr^{4+}$  sont entourés de 6 oxygènes en environnement octaédrique, avec des distances Cr-O comprises entre 1.8Å et 2.1Å, ce qui est en accord avec la distance théorique calculée avec le rayon ionique de  $Cr^{4+}$  (0.55Å) et de  $O^{2-}$  (1.40Å). Le modèle structural a été ensuite affiné par affinement Rietveld (voir Partie1.2.4) et est présenté en Figure 1.2.14.

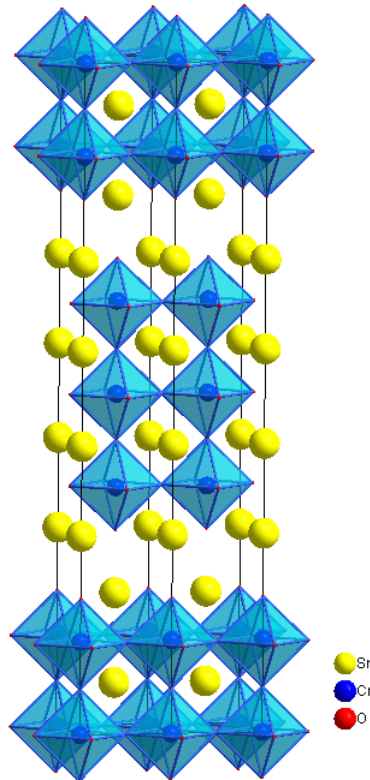


FIGURE 1.2.14 – Représentation schématique de la structure affinée de  $Sr_4Cr_3O_{10}$

On retrouve bien un empilement de couches triple-pérovskite  $[SrCrO_3]_3$  et de couches de type NaCl  $[SrO]$ , caractéristique des structures appartenant à la famille Ruddlesden-Popper  $[ABO]_n[AO]$  avec ici  $n=3$ . Au final, l'affinement Rietveld de l'échantillon donne 77.1% de Sr113 cubique ( $Pm - 3m$ ) et 22.9% de Sr43-10 (groupe d'espace  $I4/mmm$ ).

## 1.3 Caractérisations : mesure électrique, magnétique, chaleur spécifique

### 1.3.1 Phase $Sr_2CrO_4$ (n=1)

#### Mesure électrique

On peut constater sur la mesure de résistance électrique (Fig.1.3.1) le comportement isolant de la phase  $Sr_2CrO_4$  sur toute la gamme de température 4-300K. La valeur de résistance augmente environ de trois ordres de grandeur à basse température comme observé par Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28]. Toutefois, on peut noter un

changement de régime vers 210K (voir zoom Fig.1.3.1 en échelle log.), soit à la transition magnétique AFM observée en aimantation (voir Partie 1.3.2). Nos calculs de densité

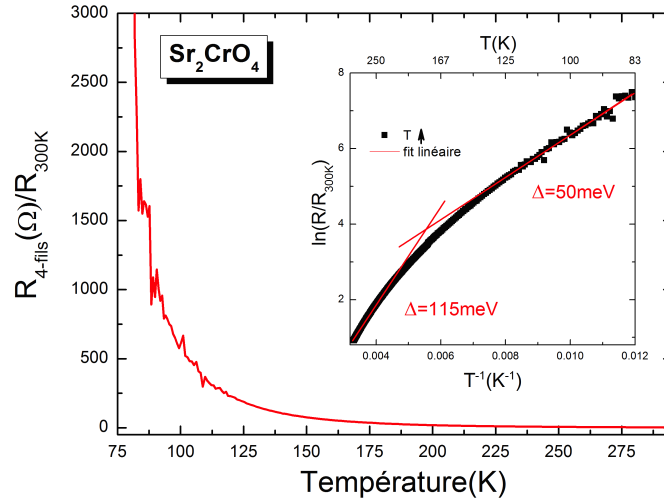


FIGURE 1.3.1 – Dépendance en température de la résistance électrique normalisée à la valeur de résistance à 300K de la phase  $Sr_2CrO_4$  de 300 à 75K. Insert : Dépendance en  $T^{-1}$  du logarithme de la résistance électrique

d'états, prenant en compte une phase non-magnétique (Figure 1.3.2), suggèrent un état métallique pour une valeur de répulsion coulombienne  $U \leq 1eV$ . En partant d'un modèle

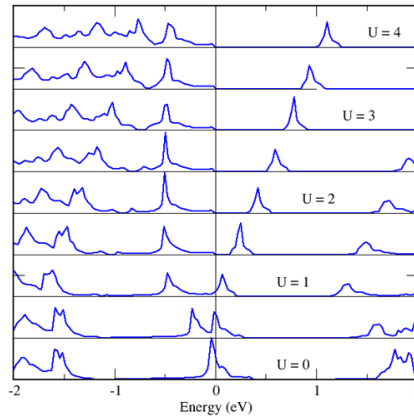


FIGURE 1.3.2 – Densité d'états de la phase  $Sr_2Cr_1O_4$  (non magnétique) en fonction de la répulsion coulombienne  $U$  (en eV)

activé thermiquement  $R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta}{K_B T}\right)$ , on peut extraire des énergies d'activation  $\Delta$  et on constate que le gap  $\Delta$  diminue environ de moitié à basse température (insert Figure 1.3.1), passant de  $\Delta \approx 115 meV$  à  $\Delta \approx 50 meV$ . Les mesures de Sakurai H.[29] donnent un gap similaire à haute température ( $\Delta \sim 100 meV$ ).

### Mesure d'aimantation

Premièrement, on observe sur la mesure à  $H=1kOe$  (Figure 1.3.3(a)) plusieurs accidents à  $T=305K$ , 175K, 100K et 25K. A  $T=305K$ , on remarque un signal AFM seulement sur la courbe Field Cooling (FC). Nous supposons que ce signal AFM à  $T_{N\acute{e}el} = 305K$

est associé à la phase d'impureté  $Cr_2O_3$  présente à environ 2% dans notre échantillon. Cette contribution magnétique sera à prendre en compte lors de l'étude de diffraction

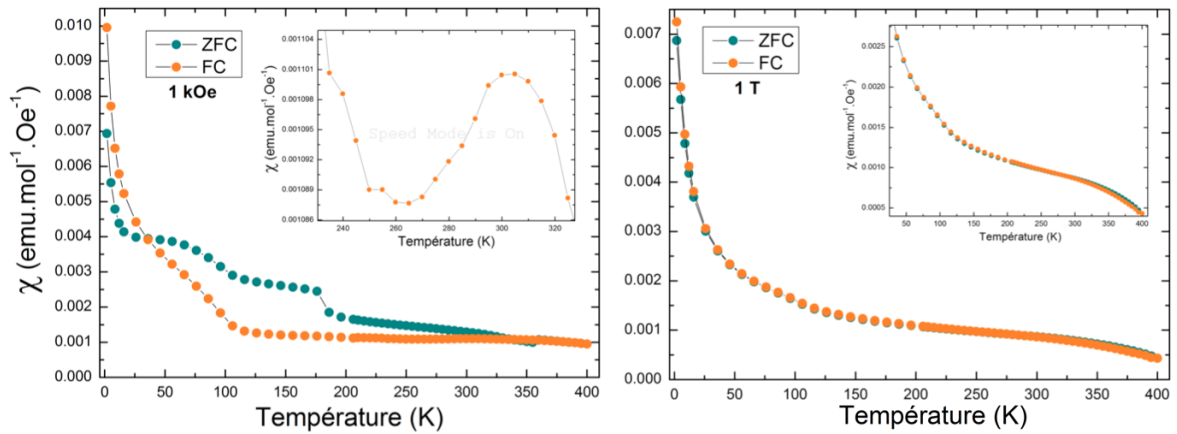


FIGURE 1.3.3 – (a) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $Sr_2CrO_4$  (échantillon n°1) sous un champ de 1kOe. Insert : zoom sur l'anomalie à  $T=305K$  (b) sous un champ de 1T. Insert : zoom sur l'anomalie à  $T=305K$ .

de neutrons sur poudre. L'anomalie à  $T=175K$  est quant à elle seulement présente sur la courbe de Zero Field Cooling (ZFC), et est considérée comme un accident lors de la mesure. Enfin, pour les remontées observées à  $T=100$  et  $25 K$ , nous pouvons constater leur présence aussi bien sur la mesure en ZFC que FC. Plusieurs phénomènes sont à discuter sur les mesures réalisées à  $H=1T$  (Figure 1.3.3(b)). Tout d'abord, nous n'observons plus le signal AFM mesuré à 1kOe, confirmant bien son attribution à l'impureté  $Cr_2O_3$ . En effet, les contributions magnétiques des impuretés sont estompées à plus fort champ par l'aimantation de la phase principale Sr214. Par ailleurs, nous constatons toujours

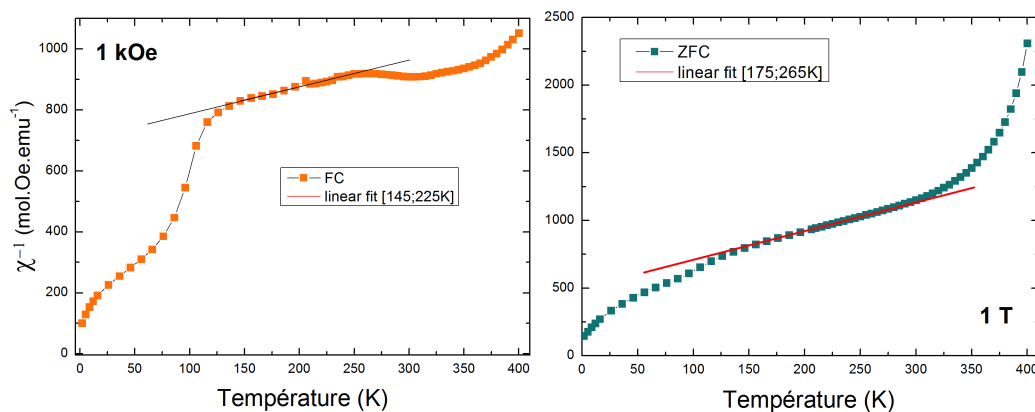


FIGURE 1.3.4 – Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique de la phase  $Sr_2CrO_4$  (échantillon n°1) sous un champ (a) de 1kOe et (b) sous un champ de 1T

la présence des anomalies (remontées d'aimantation) à  $T=100$  et  $25 K$ , affirmant ainsi leur origine à la phase principale Sr214. Un ajustement suivant une loi de Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{T-T_C}$  sur l'inverse de la susceptibilité (Figure 1.3.4) donne des valeurs de température

de Curie négatives, qui confirment un ordre AFM, mais anormalement hautes :  $\theta_C = -829\text{K}$  (1kOe)/ $-2227\text{K}$  (1T).

### Mesure chaleur spécifique

Pour obtenir une ligne de base sur nos mesures, nous avons synthétisé par réaction à

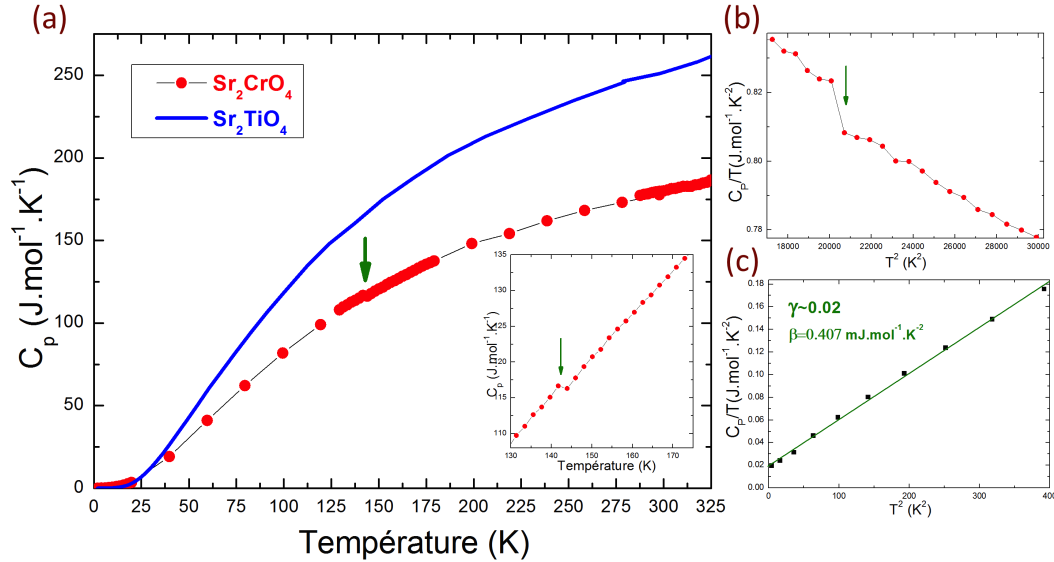


FIGURE 1.3.5 – (a) Dépendance en température de la chaleur spécifique de la phase  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  (en rouge) et du titanate  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Insert : zoom sur l'anomalie à  $T=144\text{K}$  (flèche verte) (b) Evolution en température du rapport  $C_p/T$  en fonction de  $T^2$  et (c) fit linéaire (en vert) à basse température.

l'état solide les phases à base de titane  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  et  $\text{Sr}_3\text{TiO}_7$ , composés paramagnétiques. Les précurseurs  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{SrCO}_3$  ont été broyés et pastillés puis chauffés (à l'air) à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 48h. La courbe de chaleur spécifique (Figure 1.3.5) de la phase  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  montre une légère anomalie AFM, repérée sur la mesure d'aimantation, à  $T_{N\acute{e}el} = 144\text{K}$ . En traçant le graphe de  $C/T$  en fonction de  $T^2$ , et en extrapolant le comportement à basse température, on obtient un coefficient de Sommerfeld  $\gamma \simeq 0.02$ , signifiant que la phase  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  est intrinsèquement métallique.

### 1.3.2 Phase $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ (n=2)

#### Mesure électrique

Les mesures de résistance électrique (Fig.1.3.6) montrent un comportement isolant de la phase  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$  (échantillon n°1) sur toute la gamme de température 4-300K. La valeur de résistance augmente d'environ trois ordres de grandeur à basse température comme observé par Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28]. Toutefois, on peut noter un changement de régime vers 210K (voir zoom Fig.1.3.6 en échelle log.), soit à la transition magnétique AFM observée en aimantation (voir Partie1.3.2). Le comportement isolant à basse température de la phase Sr327 paraît beaucoup moins fort que celui de la phase Sr214. Comme résumé par Castillo-Martinez E. et Alario-Franco M.A.[28], on observe aussi bien des phases RP dont le comportement semi-conducteur augmente (RP à base

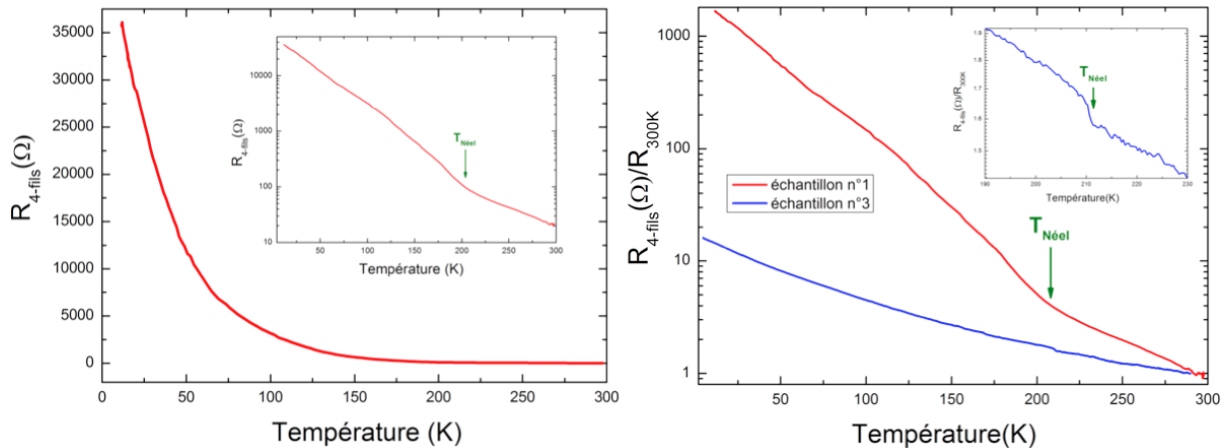


FIGURE 1.3.6 – (a) Dépendance en température de la résistance électrique de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (échantillon n°1) de 300 à 4K. Insert : courbe en logarithme (base 10) (b) Dépendance en température de la résistance électrique normalisée à la valeur de résistance à 300K de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  de l'échantillon n°1 (en rouge) et de l'échantillon n°3 (en bleu) de 300 à 4K. Insert : zoom de la courbe de l'échantillon n°3.

de cobalt [51]) que diminue (RP à base de vanadium[52] ou de fer[53]) avec le nombre de couche pérovskite. Nos calculs de DFT (phase non-magnétique) montrent des bandes étroites au niveau de Fermi  $E_F$  (Figure 1.3.7) suggérant un état métallique. Toutefois, nous avons pu remarquer un comportement isolant plus ou moins marqué selon certains échantillons, et notamment selon leur morphologie de grains. En effet, les mesures de résistances (normalisées à la valeur à température ambiante pour s'affranchir des différences géométriques) de l'échantillon n°1 (synthétisé en Conac28) et de l'échantillon n°3 (synthétisé en Belt), mettent en avant un comportement semi-conducteur plus faible d'environ deux ordres de grandeur à basse température pour l'échantillon n°3 (Fig.1.3.6). Ces deux échantillons ont pourtant subi le même traitement lors de leur synthèse (1.2.2), et montrent une pureté similaire par DRX. Par contre, on peut noter une différence de taille de grains entre ces deux échantillons, l'échantillon n°1 présentant des grains plus petits ( $\sim 10\mu m$ ) que ceux de l'échantillon n°3 ( $\sim 40\mu m$ ) comme on peut le voir sur les images en MEB (partie 1.2.2). Un phénomène similaire a été observé avec la phase pérovskite Sr113 (Partie 1.3.3). De plus, comme dans la mesure de l'échantillon n°1, on peut voir une anomalie sur la courbe de transport (Figure 1.3.6b) à  $T_{Néel}=210K$ . En partant d'un modèle activé thermiquement  $R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ , on peut extraire des énergies d'activation  $\Delta$  des différents échantillons avant et après  $T_{Néel} = 210K$  (Figure 1.3.8). Des fits VRH (Variable Range Hopping) ont été testés mais ne sont pas plus pertinents que ceux utilisant un modèle d'activation thermique. Dans les deux échantillons n°1 et n°3, on constate que les gaps  $\Delta$  diminuent après la transition AFM observée à 210K. Autre constatation, les gaps extraits de l'échantillon n°3 sont plus faibles que ceux de l'échantillon n°1, ce qui remet en avant la problématique de joints de grains (l'échantillon n°1 possédant les plus petits grains). L'équipe de Komarak *et al.*[44] a rencontré le même phénomène sur le composé  $CaCrO_3$ . Ils suggèrent que le comportement de la résistivité en fonction de la température ne peut être du à un état isolant intrinsèque à la phase mais à des joints de grains. En effet, les mesures sur monocristaux révèlent un comportement métallique alors que

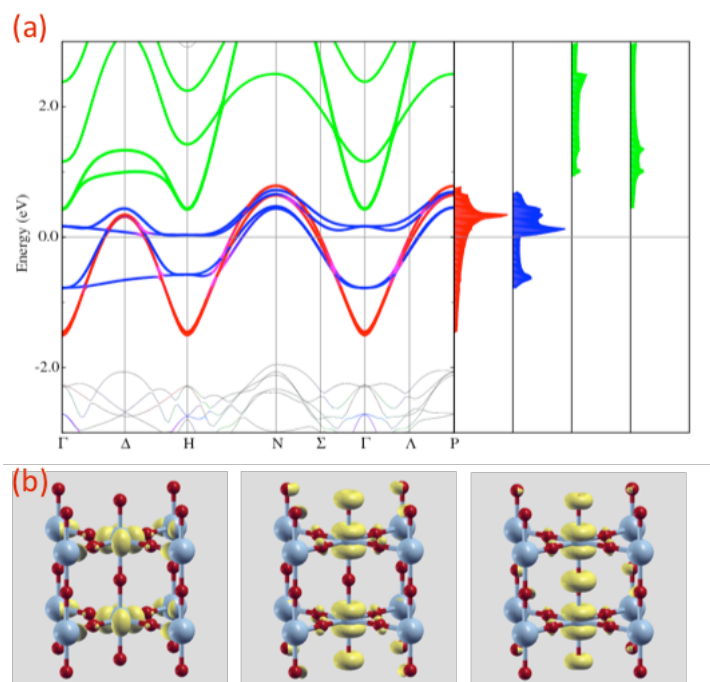


FIGURE 1.3.7 – (a) Structure de bande et densité d'état de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (non magnétique) (b) Distribution de densité de charge calculée avec les fonctions de Wannier pour les trois bandes les plus basses (énergie croissante vers la droite)

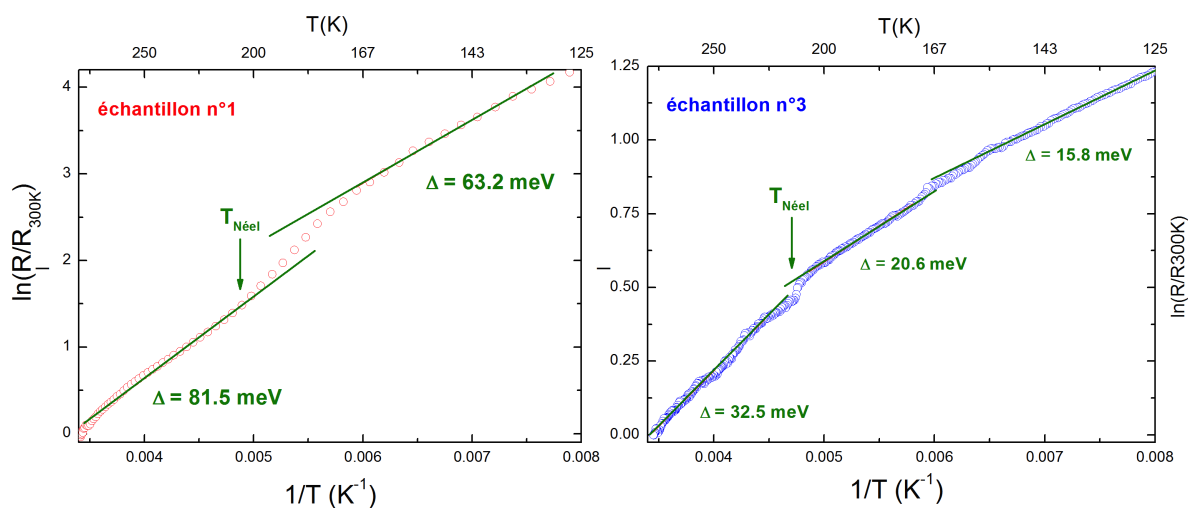


FIGURE 1.3.8 – Courbes en logarithme népérien de la résistance normalisée à l'ambiante en fonction de l'inverse de la température. Les droites en vert correspondent aux fits des régions linéaires avant et après  $T_{Néel}=210K$ .

semi-conducteur en polycristal. L'équipe de Dai *et al.*[54] a montré des similarités dans un autre composé  $Cr^{4+} : CrO_2$ . Métallique en monocristal, il devient isolant mesuré en polycristal. Ils ont démontré la présence d'une fine couche (1-3nm) de  $Cr_2O_3$  autour des grains de  $CrO_2$ , rendant ainsi le composé polycristallin semi-conducteur. On peut alors d'après ces résultats supposer qu'une fine couche (de stoechiométrie différente, non observable lors des mesures au MEB) se forme à cause du haut degré d'oxydation du  $Cr^{4+}$  à la surface des grains et rend ainsi les échantillons Sr214 et Sr327 isolants.

## Mesure d'aimantation

Premièrement, sur les mesures d'aimantation de l'échantillon n°1 (Figure 1.3.9), on peut constater un maximum local à environ  $T_{Néel} = 210K$  indiquant l'instauration probable d'un ordre AFM des cations  $Cr^{4+}$ , aussi reporté par l'équipe de Castillo-Martinez E. et

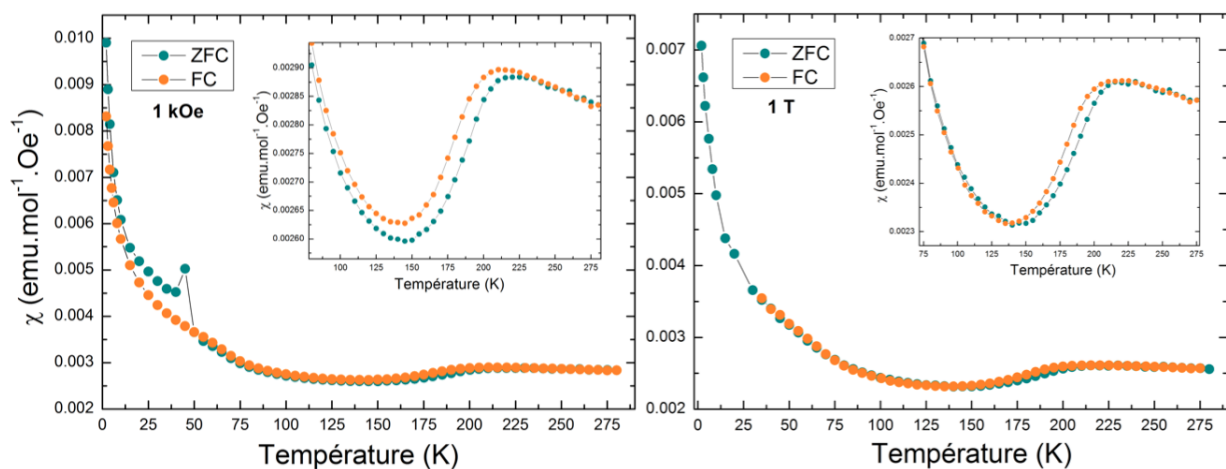


FIGURE 1.3.9 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (échantillon n°1) sous (a) un champ de 1kOe. Inset : zoom sur l'anomalie à  $T=210K$  et (b) sous un champ de 1T. Inset : zoom sur l'anomalie à  $T=210K$ .

Alario-Franco M.A.[28]. Cette température est identique à celle observée précédemment sur la courbe de transport électrique (1.3.2) où l'on remarquait un léger changement de régime à  $T=210K$ . Une anomalie à  $T=50K$  est observée lors de la mesure ZFC à 1kOe, mais non retrouvée lors d'autres cycles de montée-descente en température. Contrairement à ce que l'on observe dans la phase Sr214 (1.3.1), aucune anomalie à  $T=305K$  n'est détectée à la transition AFM de la phase d'impureté  $Cr_2O_3$  (pourtant présente à environ 2%). Si on s'intéresse maintenant aux mesures de l'échantillon n°3 (Figure 1.3.10), synthétisé dans la presse Belt et possédant de plus gros grains (1.2.2), on peut déjà noter une aimantation similaire à l'échantillon n°1 sur toute la gamme de température 2-320K. Comme pour l'échantillon n°1, on note un maximum local à  $T_{Néel} = 210K$ . Bien que la taille des grains semble jouer un rôle sur les mesures de résistance électrique (1.3.2), celle-ci ne semble avoir aucune influence sur la valeur de la transition AFM de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  à  $T_{Néel} = 210K$ . Des fits des courbes de l'inverse de la susceptibilité (Figure 1.3.11) donnent des températures de Curie négatives mais, comme pour la phase Sr214, possédant des valeurs anormalement hautes :  $\theta_c = -2400K(1kOe)/-3240K(1T)$  pour l'échantillon n°1 et  $\theta_c = -1170^{\circ}K(1kOe)/-1930^{\circ}K(1T)$  pour l'échantillon n°3. Dans le cas idéal, la  $\theta_c$  devrait être relativement proche de la  $T_{Néel} = 210K$ .

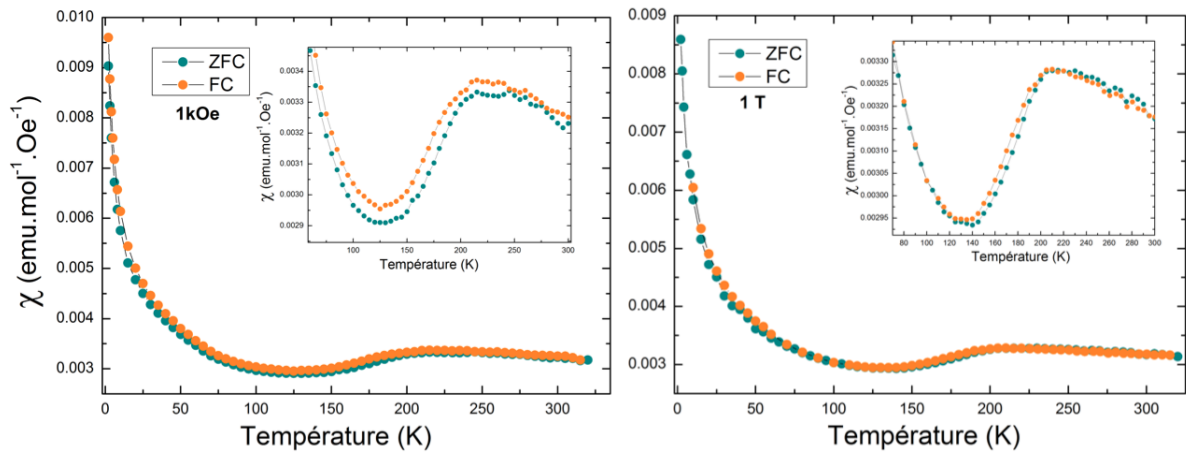


FIGURE 1.3.10 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (échantillon n°3) sous (a) un champ de 1kOe. Inset : zoom sur l'anomalie à  $T=210K$  et (b) sous un champ de 1T. Inset : zoom sur l'anomalie à  $T=210K$ .

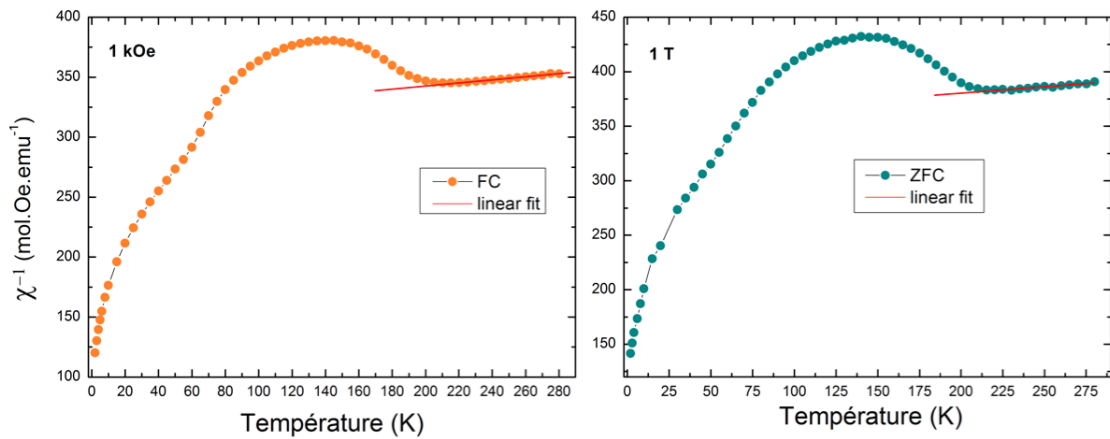


FIGURE 1.3.11 – Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (échantillon n°1) sous un champ (a) de 1kOe et (b) sous un champ de 1T



### Mesure chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées avec un PPMS. Pour obtenir une ligne de base sur nos mesures, nous avons synthétisé par réaction à l'état solide les composés à base de Titane, matériaux paramagnétiques : les phases  $Sr_2TiO_4$  et  $Sr_3Ti_2O_7$ . Les précurseurs  $SrTiO_3$  et  $SrCO_3$  ont été broyés et pastillés puis chauffés (à l'air) à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 48h. Sur la courbe de chaleur spécifique (Figure 1.3.12) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ , on peut facilement observer une forte anomalie à la  $T_{N\acute{e}el} = 210\text{K}$ , synonyme d'une large entropie de transition. Pour quantifier celle-ci, nous estimons comme contribution des phonons la mesure de la phase non-magnétique  $Sr_3Ti_2O_7$ , et pouvons ainsi calculer l'entropie de transition par atome de Cr (valence 4+, 2 électrons en orbitale  $t_{2g}$  et de spin  $S=1$ ). Dans le cas d'une transition accompagnée d'un ordre magnétique, on devrait

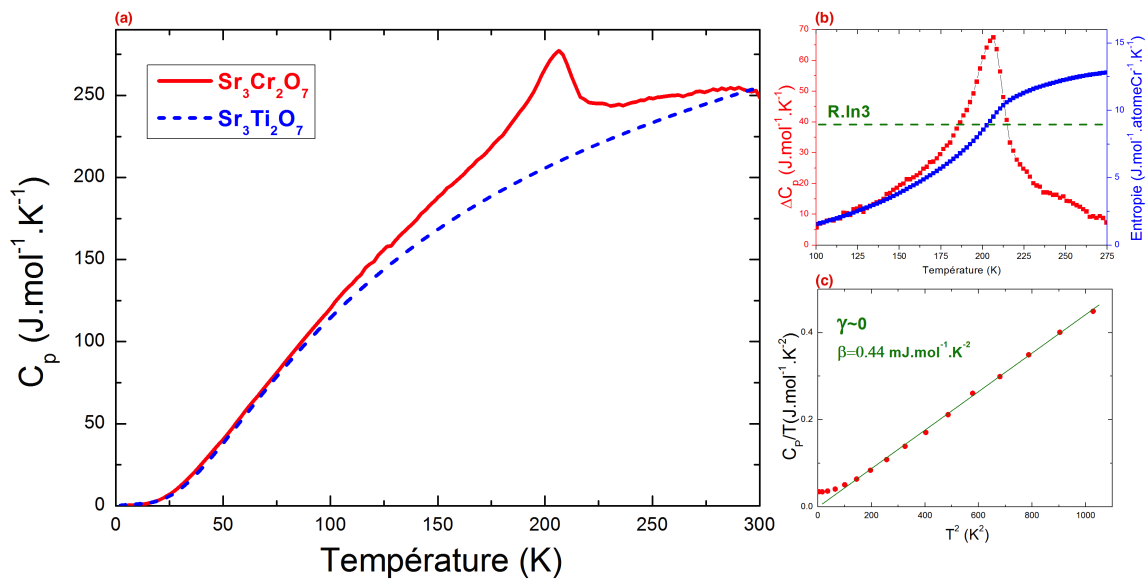


FIGURE 1.3.12 – (a) Dépendance en température de la chaleur spécifique de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (en rouge) et du titanate  $Sr_3Ti_2O_7$  (b) Chaleur spécifique de  $Sr_3Cr_2O_7$  (en rouge) soustraite du titanate  $Sr_3Ti_2O_7$  et son entropie calculée (en bleu) (c) Evolution en température du rapport  $C_p/T$  en fonction de  $T^2$  et fit linéaire (en vert) basse température.

mesurer une valeur d'entropie proche de  $R\ln(3)$  (avec  $R$  constante des gaz parfaits). Or ici on calcule plutôt une valeur proche de  $R\ln(5)$  (Figure 1.3.12), voire de  $R\ln(6)$  en prenant en compte les conditions difficiles de synthèse de l'échantillon. Cette valeur d'entropie suggère donc, en plus de l'instauration d'un ordre magnétique (valeur de l'entropie plus proche de  $S \simeq R\ln 3$ , comme dans le cas de  $Sr_2O_4$ ), celle d'un ordre orbital (partiel ou total). On notera aussi par la suite (Partie 1.4) une distorsion asymétrique de l'octaèdre  $CrO_6$  observée lors de la mesure de diffraction de neutrons sur poudre. Finalement, sur le graphe de  $C/T$  en fonction de  $T^2$ , on obtient un coefficient de Sommerfeld  $\gamma \simeq 0$ , signifiant que notre échantillon n°1 de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  est intrinsèquement isolant, contrairement à la phase  $Sr_2CrO_4$  (1.3.1) qui est estimée métallique ( $\gamma = 0.034$ ).

### Mesure de dilatation thermique

Des mesures de dilatation thermique ont été réalisées sur l'échantillon n°2 de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (Figure 1.3.13). Avec un polycristal, la mesure ne sera sensible qu'aux effets

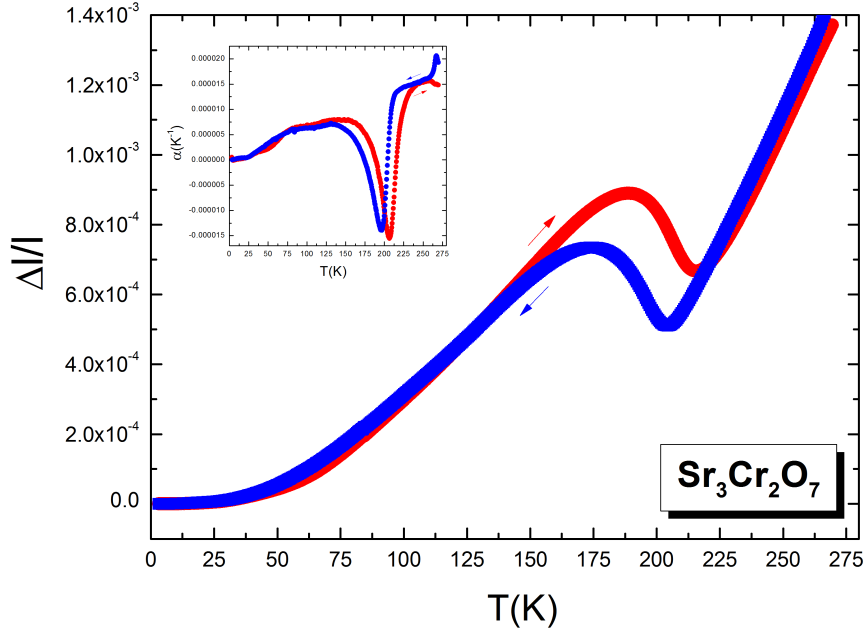


FIGURE 1.3.13 – Evolution de la dilatation thermique (normalisée à 4K) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ . En insert. : dépendance en température du coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ . En rouge la montée en température et en bleu la descente en température (0.5K/mn).

de volume, la symétrie de l'état ordonné ne peut être déterminée. On peut tout de même constater une anomalie de forte amplitude à la  $T_{N\acute{e}el} = 210K$ , où le volume de la maille augmente à l'instauration de l'ordre AFM pour ensuite diminuer de nouveau jusqu'à 4K. La tendance des transitions magnétiques est d'aller vers un plus petit volume dans l'état ordonné (raccourcir les distances entre paires augmente généralement le couplage).

### 1.3.3 Phase $SrCrO_3$ ( $n=\infty$ )

#### Mesure électrique

Nous avons mesuré en transport électrique les trois échantillons de  $SrCrO_3$  : Sr113-BP, Sr113-HP et Sr113-TBP (Figure 1.3.14). On peut noter que le comportement isolant de la phase Sr113 est moins marqué que ceux des phases  $n=1$  et  $n=2$  vues précédemment, ce qui confirme la tendance aussi observée dans les RP à base de vanadium[52] ou de fer[53]. Ce comportement isolant est souvent retrouvé expérimentalement[28, 40] bien que la phase  $SrCrO_3$  soit calculée métallique[47]. On peut alors penser, comme dans le cas des phases Sr214 et Sr327, à des grains de stoechiométrie différente en surface rendant ainsi le composé isolant (voir Partie 1.3.2). Les valeurs des résistances normalisées des échantillons BP et HP à basse température sont presque identiques, tandis que l'échantillon TBP (après lavage acide et pastillage) présente un comportement isolant légèrement plus prononcé à basse température. En comparant les énergies d'activation  $\Delta$  à haute température (Figure 1.3.15), on constate que plus la pression de synthèse est haute, plus le paramètre de maille est grand (voir Partie 1.2.3) et plus le gap  $\Delta$  (haute température) est petit. Comme dans le cas de la phase Sr327 (1.3.2), l'échantillon à plus gros grains Sr113-HP (voir analyse MEB Partie 1.2.3) possède un comportement isolant moins prononcé et une énergie d'ac-

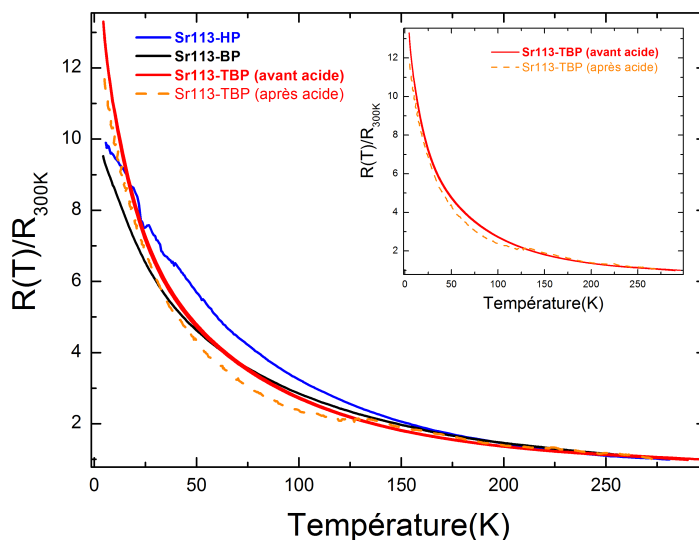


FIGURE 1.3.14 – Dépendance en température de la résistance électrique (normalisée à la valeur de résistance à 300K) des trois échantillons de la phase  $SrCrO_3$  de 300 à 4K.

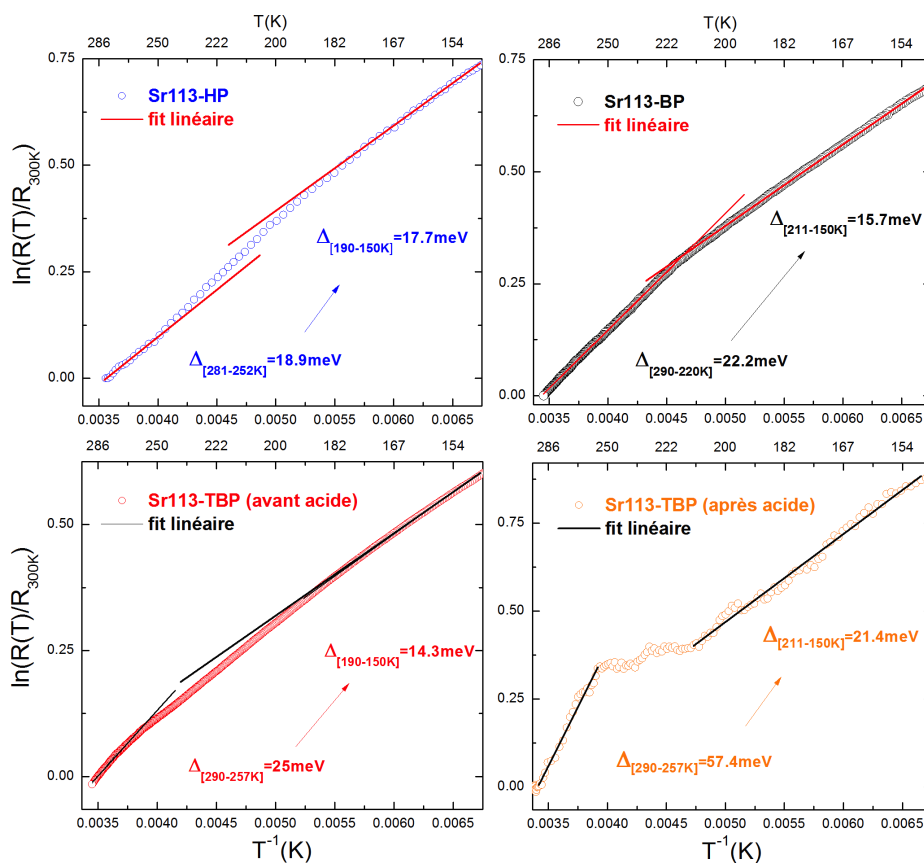


FIGURE 1.3.15 – Evolution du logarithme de la résistance électrique (normalisée à la valeur de résistance à 300K) en fonction de  $T^{-1}(K^{-1})$  des trois échantillons de la phase  $SrCrO_3$  de 300 à 150K.

tivation (Figure 1.3.15) à haute température  $\Delta$  plus faible ( $\Delta \approx 18.9 - 22.2\text{meV}$ ) que dans l'échantillon à petits grains Sr113-TBP ( $\Delta \approx 25 - 57.4\text{meV}$ ) (voir partie 1.2.3). On remarque aussi que le lavage à l'acide semble avoir augmenté le gap à haute température de l'échantillon Sr113-TBP et que pour chaque échantillon, on observe un faible changement de régime aux alentours de  $T=220\text{K}$  dont l'origine n'est pas expliquée.

### Mesure d'aimantation

L'équipe d'Ortega-San-Martin *et al.*[43] a montré que, selon la pression de synthèse, une certaine proportion de la phase cubique non-magnétique transite vers une phase tétragonale AFM à  $T_{Néel} = 40\text{K}$ . Nous avons tout d'abord mesuré les échantillons synthétisés à basse pression (Sr113-BP et Sr113-TBP). Sur ces mesures (Figure 1.3.16), on ne constate

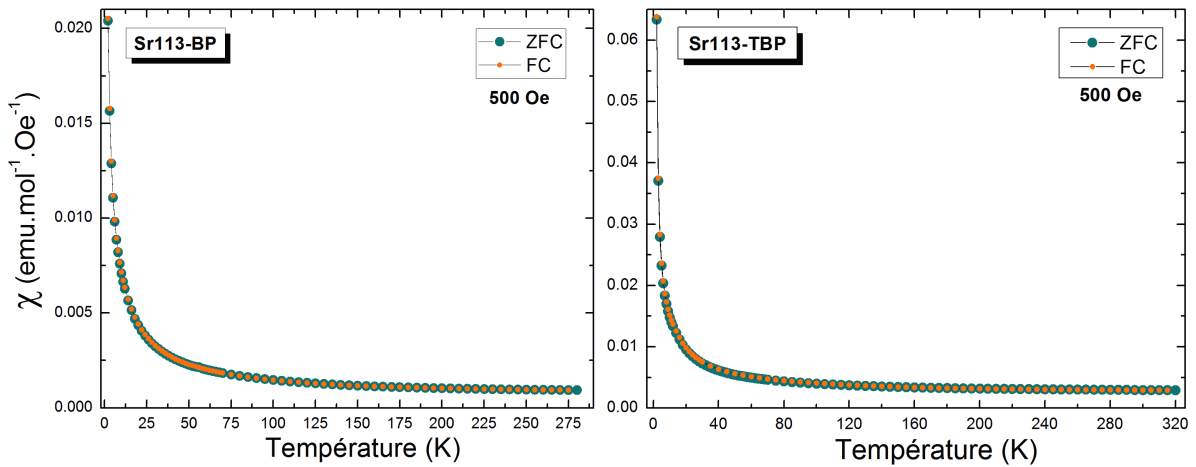


FIGURE 1.3.16 – Dépendance en température de l'aimantation de la phase  $SrCrO_3$  pour les échantillons Sr113-BP (à gauche) et Sr113-TBP (à droite) sous un champ de 500Oe.

aucune signature de l'ordre AFM, juste une forte remontée de l'aimantation à basse température. Par contre, l'échantillon Sr113-HP synthétisé à plus haute pression (6 GPa) présente une anomalie AFM vers  $T_{Néel} = 50\text{K}$ , température similaire à celle mesurée par l'équipe de Ortega-San-Martin *et al.*[43]. Il semble bien que la pression de synthèse joue un rôle quant à l'apparition de la transition de la phase  $SrCrO_3$  cubique paramagnétique vers une phase  $SrCrO_3$  tétragonale AFM. De plus, on extrait par un ajustement de Curie-Weiss au-dessus de 50K, une valeur de  $\theta_c = -82\text{K}$  (Figure 1.3.17) assez proche de la  $T_{Néel} = 50\text{K}$  et confirmant ainsi l'instauration d'un ordre AFM.

### Mesure de DRX en température

Nous avons aussi réalisé une étude de diffraction de rayons X en température sur nos échantillons pour constater ou non l'apparition des pics de Bragg relatifs à l'instauration de la phase tétragonale observée par Ortega-San-Martin *et al.*[43]. Actuellement, les mesures ont été réalisées seulement sur l'échantillon Sr113-BP paramagnétique (Figure 1.3.18). On peut constater que le pic cristallographique caractéristique (002) baisse d'intensité entre 40 et 20K et on peut observer un épaulement de chaque côté du pic (flèches vertes sur la Figure 1.3.18(a)). Nous observons peut-être ici la distorsion tétragonale remarquée par Ortega-San-Martin *et al.*[43], mais notre dispositif expérimental manque de

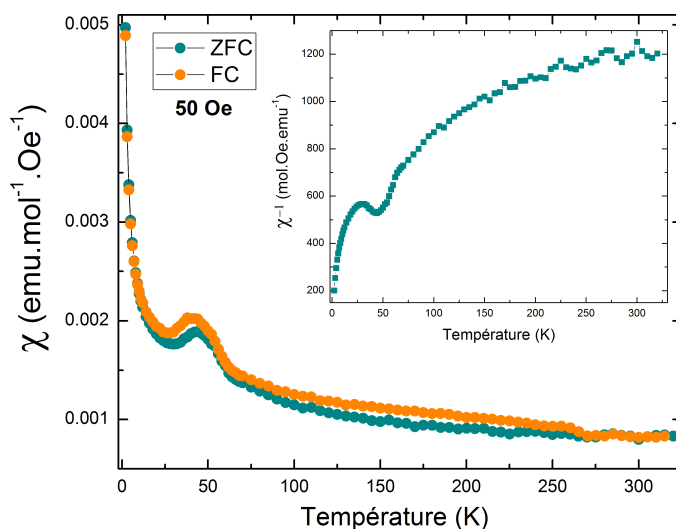


FIGURE 1.3.17 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $SrCrO_3$  pour l'échantillon Sr113-HP sous un champ de 50Oe. Insert : inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

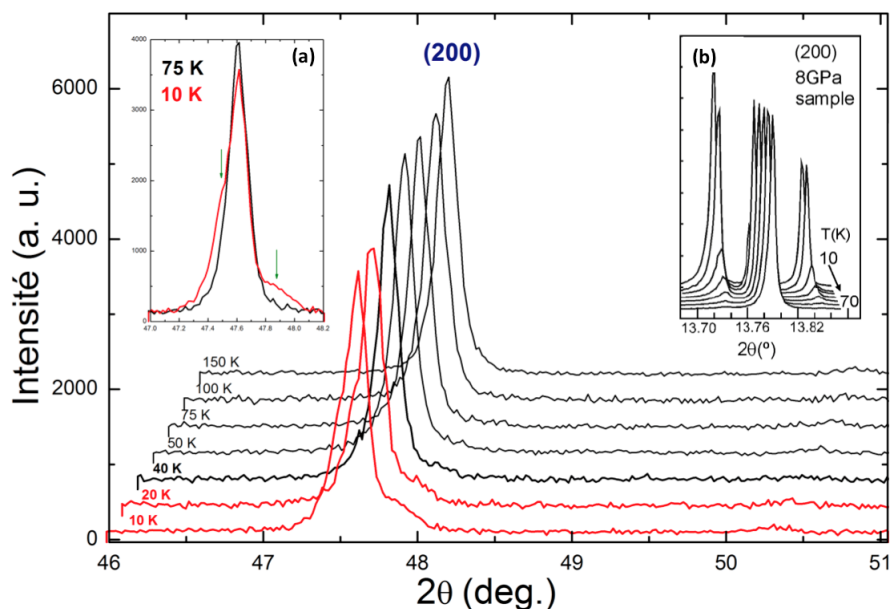


FIGURE 1.3.18 – Diffractogrammes de RX ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) à différentes températures de la phase  $SrCrO_3$  (échantillon Sr113-BP, paramagnétique) avec (a) zoom sur le pic cristallographique (002) et (b) les diffractogrammes de l'équipe d'Ortega-San-Martin *et al.*[43].

résolution pour observer distinctement les nouveaux pics de la phase tétragonale comparé aux mesures d'Ortega-San-Martin et al.[43] réalisées en synchrotron (Figure 1.3.18(b)). Pour autant, cet échantillon n'a pas été observé AFM. Il faudra, à l'avenir, réaliser cette étude sur l'échantillon Sr113-HP qui a été mesuré AFM à  $T_{Néel} = 50K$ .

### 1.3.4 Phase $Sr_4Cr_3O_{10}$ (n=4)

#### Mesure électrique

Bien que notre échantillon contienne seulement 23% de  $Sr_4Cr_3O_{10}$  (77% de Sr113), nous avons mesuré son comportement électrique en fonction de la température et l'avons comparé à la mesure de la phase Sr113-BP (Figure 1.3.19). On peut noter le comportement

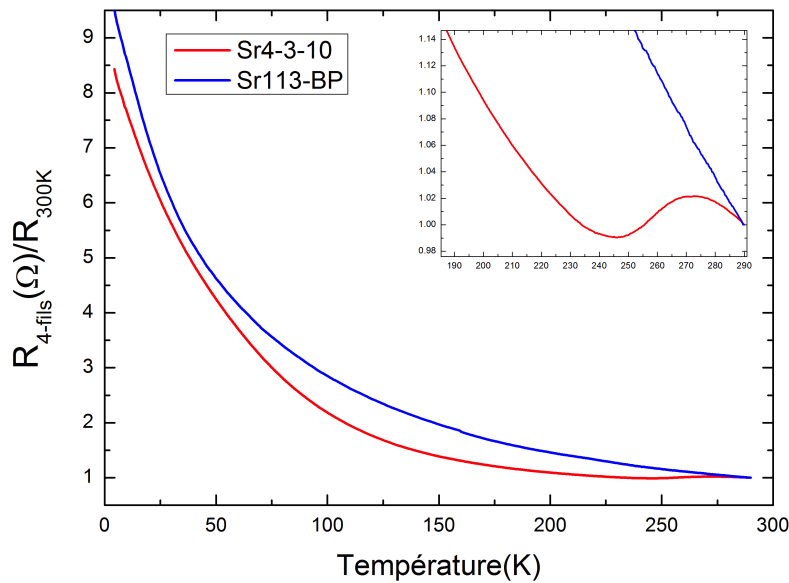


FIGURE 1.3.19 – Dépendance en température de la résistance électrique (normalisée à la valeur de résistance à 300K) de l'échantillon de la phase  $Sr_4Cr_3O_{10}$  et de l'échantillon de  $SrCrO_3$  (Sr113-BP) de 300 à 4K.

isolant de notre échantillon, pratiquement similaire à celui de la phase Sr113-BP. Toutefois, on remarque une différence à haute température entre 240 et 290K (Insert Figure 1.3.19), où deux régimes isolants semblent se croiser.

#### Mesure d'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été réalisées à plusieurs champs : 10Oe, 1kOe, 10kOe. Premièrement, la mesure d'aimantation (Figure 1.3.20) de la phase  $Sr_4Cr_3O_{10}$  est très similaire à celle de l'échantillon pérovskite Sr113-BP, ce qui était attendu étant donné que notre échantillon de  $Sr_4Cr_3O_{10}$  contient en majorité de la Sr113 (77%). La seule différence que l'on constate, par rapport à la phase Sr113 pure, est un plateau entre 230K et 200K (voir Insert Figure 1.3.20) ainsi que de l'hystérésis jusqu'à environ 180K. Ce phénomène se produit juste après le croisement des deux régimes isolants (entre 240 et 290K) observé précédemment en résistance électrique (Partie 1.3.2). Comme on peut le voir sur la Figure 1.3.21b, le plateau observé entre 230K et 200K (à  $H=10kOe$ ) semble dépendant du champs appliqué, où on l'observe à  $T=250K$  à  $H=1kOe$  et à  $T=280K$  à

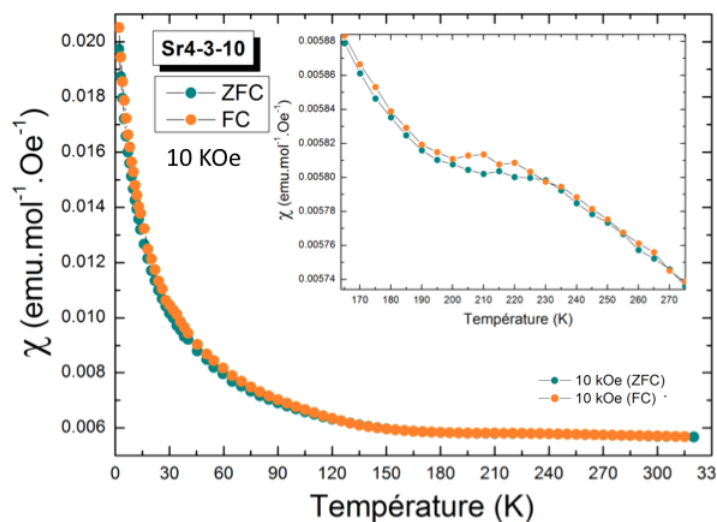


FIGURE 1.3.20 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $Sr_4Cr_3O_{10}$  sous un champ de 10kOe. Insert : zoom sur l’hystérésis.

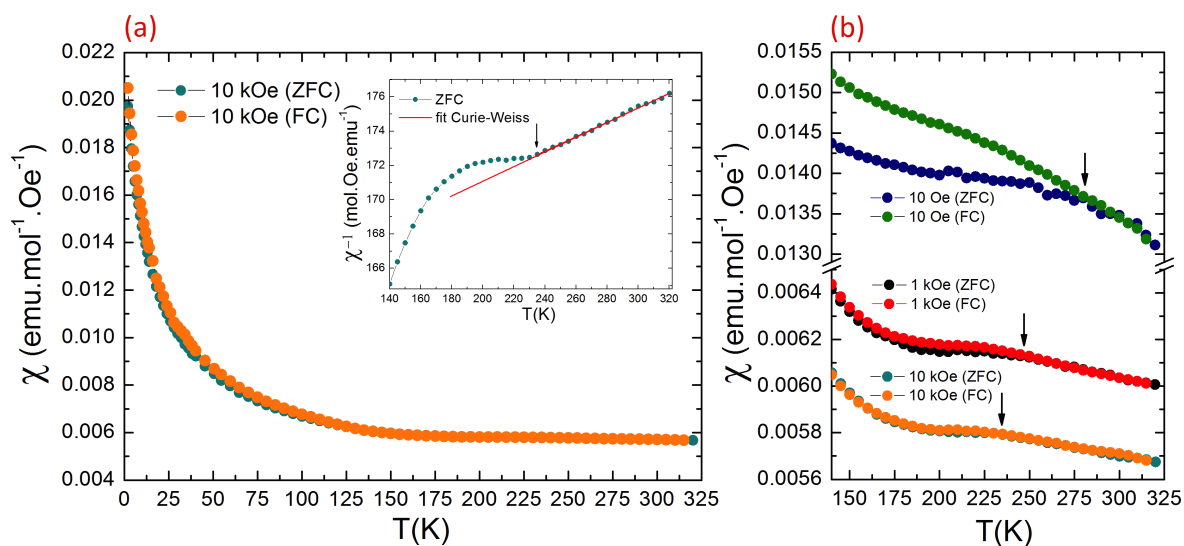


FIGURE 1.3.21 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $Sr_4Cr_3O_{10}$  sous différents champs manétiques. Insert : fit de Curie-Weiss sur l’inverse de la susceptibilité magnétique.

$H=100e$ . Un fit de Curie-Weiss sur l'inverse de la susceptibilité au-dessus de 230K (Insert Figure 1.3.21a) donne une température de Curie de  $\theta_c=-3866K$ , valeur négative suggérant une transition AFM à  $T_{N\acute{e}el}=230K$  mais, comme pour Sr214 et Sr327, de valeur absolue trop élevée.

## 1.4 Etude de diffraction de neutrons sur les phases $Sr_2CrO_4$ et $Sr_3Cr_2O_7$

Nous avons réalisé pour la première fois sur les phases  $Sr_2CrO_4$  et  $Sr_3Cr_2O_7$  deux séries d'expériences de diffraction de neutrons sur poudre (DNP) à pression ambiante à l'ILL. Nous avons utilisé les mélanges d'échantillons présentés et caractérisés précédemment dans la partie 1.2. La première étude a été faite sur D1B ( $\lambda = 2.52\text{\AA}$ ), instrument permettant de mieux détecter les pics magnétiques grâce à son excellente résolution à bas angle de diffraction. La seconde étude a eu lieu sur D2B ( $\lambda = 1.56\text{\AA}$ ), instrument présentant une meilleure résolution à grand angle et donc mieux adapté pour affiner la structure cristallographique et notamment pour déterminer plus précisément la position des atomes d'oxygène. Entre les deux études, effectuées à un mois d'intervalle, les mélanges de poudre ont été stockés sous argon à l'ILL.

### 1.4.1 Phase $Sr_2CrO_4$

#### Diffractogrammes

Ci-dessous sont présentés les diffractogrammes de poudre de la phase  $Sr_2CrO_4$  (mélange des échantillons n°1-2-3, voir 1.2.1) en fonction de la température et à pression ambiante réalisés sur D1B et D2B (Figure 1.4.1). Concernant les mesures sur D1B, après avoir

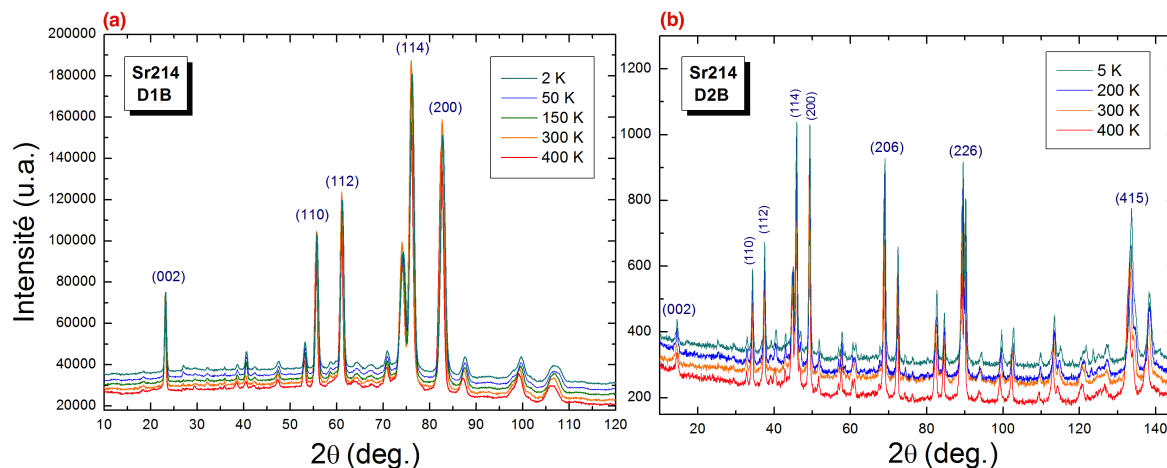


FIGURE 1.4.1 – Diffractogrammes de neutrons sur poudre en fonction de la température de la phase  $Sr_2CrO_4$  sur les instruments (a) D1B ( $\lambda = 2.52\text{\AA}$ ) et (b) D2B ( $\lambda = 1.56\text{\AA}$ ). Quelques réflexions caractéristiques ont été indiquées dans la maille  $I4/mmm$ .

effectué la mesure à température ambiante (2h30 d'acquisition), l'échantillon a été refroidi jusqu'à 2K (5h48mn d'acquisition) puis réchauffé à 50K (5h48mn d'acquisition), 150K (5h48mn d'acquisition) et finalement 400K (4h d'acquisition). Par la suite, les clichés ont



été normalisés à une durée d'acquisition équivalente pour comparaison. Dans la limite de résolution de l'instrument, aucun dédoublement de pic de Bragg ou d'apparition de pics de surstructure n'ont été observés sur les diffractogrammes, témoignant a priori d'aucun abaissement de symétrie dans la phase Sr214.

### Structure magnétique

Sur les diffractogrammes présentés en Figure 1.4.2(a), on remarque trois pics qui augmentent en intensité (numérotés entre crochets rouges) à partir d'une certaine température. Les pics numéro [2] et [3] (ce dernier se superposant au pic nucléaire (101) de la phase principale Sr214 et au pic nucléaire (012) de l'impureté  $Cr_2O_3$ ) augmentent entre 300K et 150K pour le pic [2] et entre 400 et 300K pour le pic [3]. Comme nous le verrons

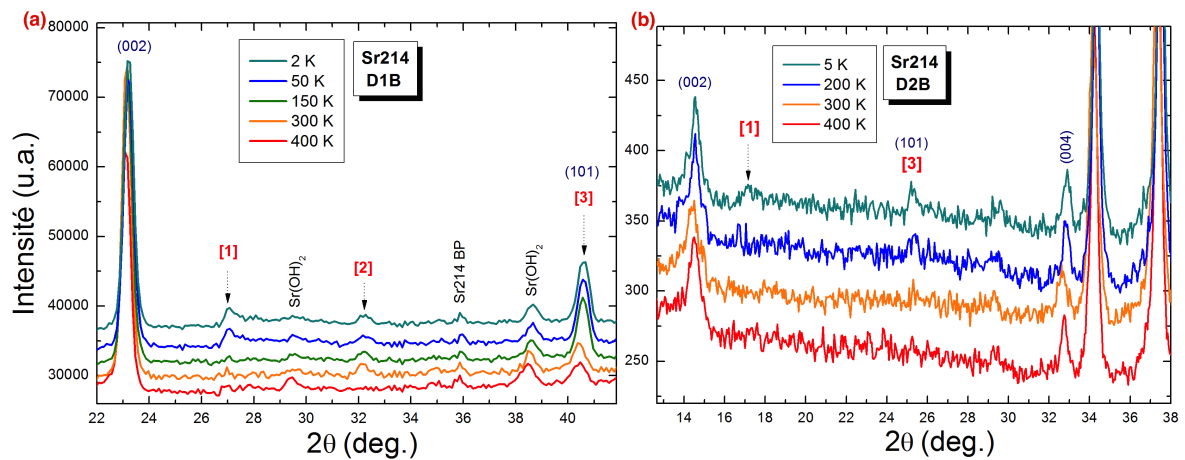


FIGURE 1.4.2 – Diffractogrammes de DNP sur (a) D1B et (b) D2B de la phase  $Sr_2CrO_4$  à différentes températures. Les nombres entre crochets en rouge indiquent l'emplacement des pics magnétiques.

plus tard, ces contributions magnétiques [2] et [3] sont associées à l'instauration de l'ordre AFM de l'impureté  $Cr_2O_3$  présente dans nos échantillons et n'est donc pas attribuable à la phase Sr214. Par contre, nous pouvons associer à la phase principale le pic magnétique [1] qui apparaît entre 150K et 50K. Il semble donc qu'un ordre magnétique s'établisse dans la phase Sr214 entre 150 et 50K. Cet intervalle de température correspond bien aux anomalies AFM observées à  $T=150K$  aussi bien en aimantation (voir partie 1.3.1) qu'en chaleur spécifique (voir partie 1.3.1). En effectuant une différence entre les clichés à  $T=150K$  et 50K (Figure 1.4.4(a)), on peut remarquer une autre contribution magnétique, notée [1bis], à la base du pic magnétique de la phase  $Cr_2O_3$  à  $2\theta=40.7^\circ$ . En basant notre travail de recherche de structure magnétique sur ces deux pics magnétiques [1] et [1bis], nous trouvons un modèle présentant un vecteur de propagation de  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{8})$ . Nous avons essayé des modèles simples (pas de combinaison linéaire) mais nous avons rencontré des problèmes d'intensité (Figure 1.4.4(b)). La structure magnétique qui ressort est de groupe d'espace  $I_bmma$  (n°74). De plus, on remarque qu'il résulte de ces modèles une onde de densité de spin sur les intensités de périodicité 8 selon l'axe  $c$  (Figure 1.4.5). Concernant l'expérience sur D2B, la mesure à température ambiante a été réalisée (3h d'acquisition) à l'extérieur du cryostat pendant que la phase Sr327 refroidissait dans le cryofour, puis l'échantillon a été refroidi jusqu'à 5K (4h d'acquisition), ensuite réchauffé à 200K (4h d'acquisition) et enfin 400K (4h d'acquisition). Les clichés ont été également normalisés

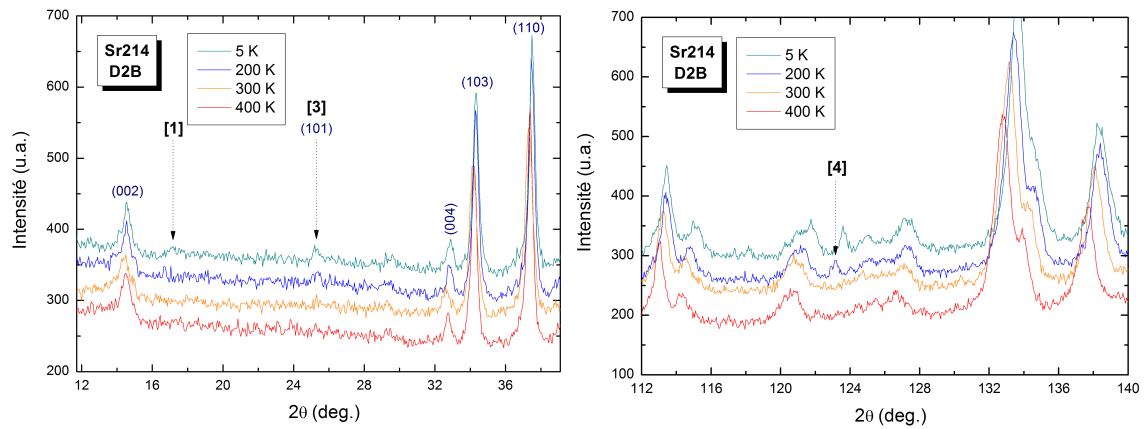


FIGURE 1.4.3 – Diffractogrammes de DNP sur D2B de la phase  $Sr_2CrO_4$  à différentes températures. Les nombres entre crochets indiquent l'emplacement des pics dont l'intensité augmente.

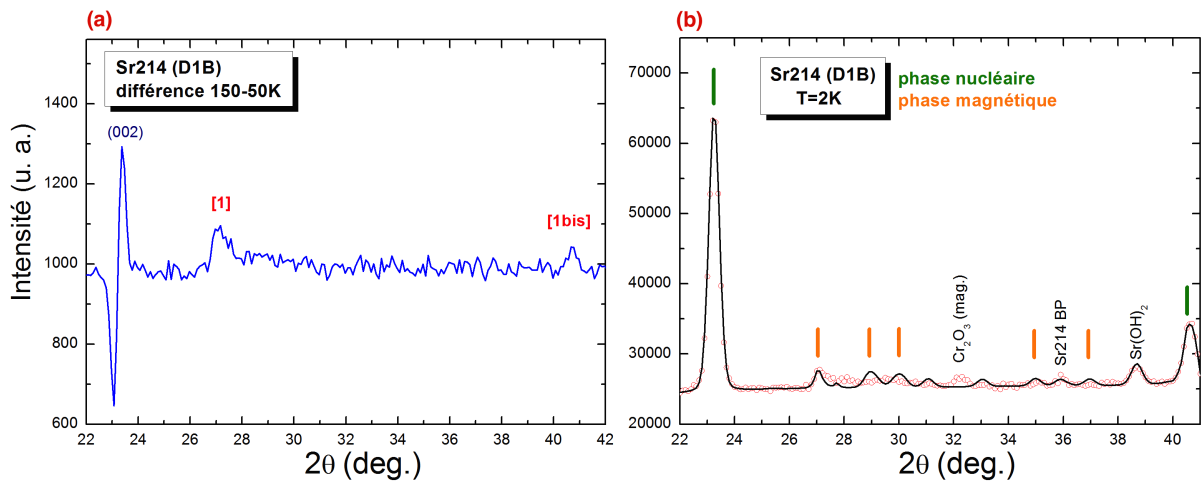


FIGURE 1.4.4 – (a) Différence entre les diffractogrammes acquis à 150K et 50K de la phase Sr214 sur l'instrument D1B (b) Affinement de type Rietveld prenant en compte la phase nucléaire (traits verts) et le modèle magnétique (trait orange) de Sr214, ainsi que les phases nucléaire et magnétique de l'impureté  $Cr_2O_3$ , et les phases Sr214 basse pression et  $Sr(OH)_2$ .

à une durée d'acquisition équivalente. Sur ces mesures D2B (Figure 1.4.3), on n'observe que difficilement les pics [1] et [3], et le pic [2] n'est pas visible (statistique de comptage

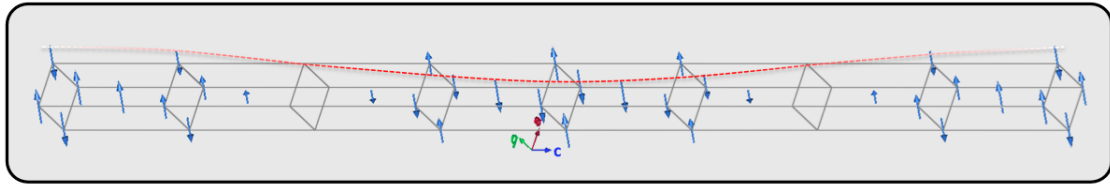


FIGURE 1.4.5 – Modèle de structure magnétique à  $T=5K$  de la phase  $Sr_2CrO_4$  calculée après affinement de type Rietveld. En rouge est représentée l'onde de densité de spin.

faible). On peut quand même observer que le pic [1] apparaît entre 200 et 5K, ce qui est en accord avec les mesures D1B. De même pour le pic [3] qui croît entre 300 et 200K. A grands angles, on observe l'apparition d'un nouveau pic [4] (plage angulaire non accessible sur D1B) qui apparaît entre 300K et 200K, et qui correspond à un pic magnétique de la structure AFM de l'impureté  $Cr_2O_3$ .

### Paramètres cristallographiques

A partir des diffractogrammes (acquisitions longues et intermédiaires de chauffage et refroidissement), on effectue un affinement de type Rietveld (Figure 1.4.6) afin de détermi-

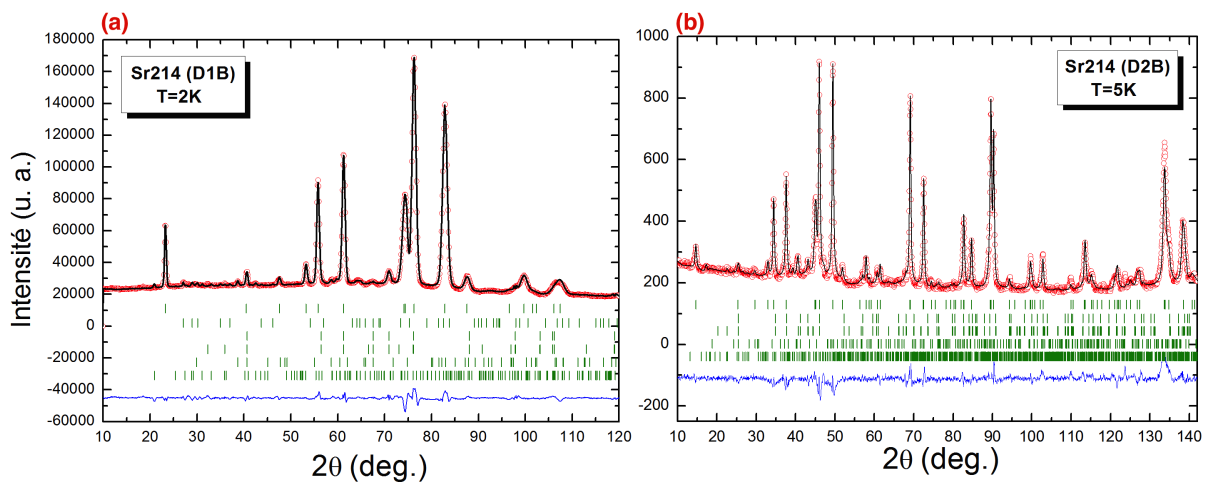


FIGURE 1.4.6 – Profil de diffraction de neutrons sur poudre à basse température de la phase  $Sr_2CrO_4$  sur (a) D1B et (b) D2B. En rouge le profil observé, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Sr_2CrO_4$ , de la phase magnétique de Sr214 (seulement pour D1B), de la phase nucléaire ( $R\bar{3}c$ ) et magnétique de  $Cr_2O_3$ , de la phase  $Sr(OH)_2$  ( $Pnma$ ) et Sr214 BP ( $Pna2_1$ ).

ner les paramètres de maille et positions atomiques de la phase Sr214. Les paramètres de maille ainsi extraits sont tracés en Figure 1.4.7(a). On peut remarquer deux changements de régime. Après avoir diminué de façon monotone avec la température, le paramètre  $a$

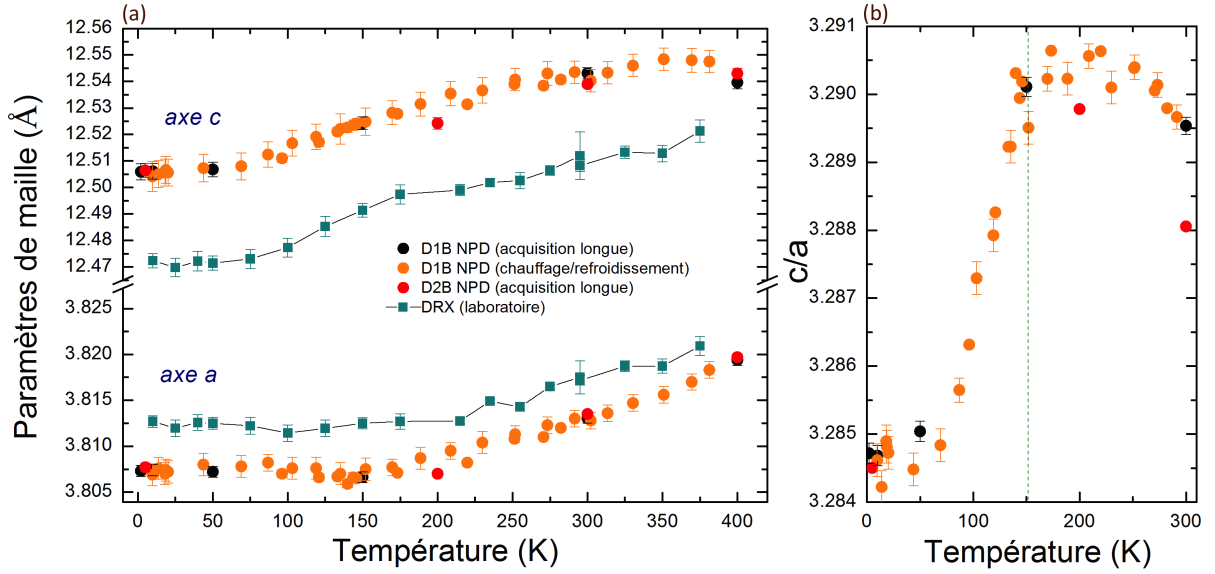


FIGURE 1.4.7 – Dépendance en température (a) des paramètres de maille  $a$  et  $c$  et (b) du rapport  $c/a$  (mesure D1B) de la phase  $Sr_2CrO_4$ .

semble rester constant à partir de  $T=150K$ , température en accord avec l'apparition des pics [1] et [1bis] et de l'anomalie observée en aimantation (Partie 1.3.1). Ces corrélations indiquent un possible couplage magnéto-structural au sein de la phase  $Sr_{214}$ , plus nettement visible sur l'évolution du rapport  $c/a$  (Figure 1.4.7(b)) en fonction de la température qui chute d'environ  $\Delta(c/a) \approx -0.2\%$  à  $T=150K$ . Le paramètre  $c$  reste quant à lui constant à plus basse température, aux alentours de  $T=75K$ . On ne constate pas de transition de

Sr214 ( $I4/mmm$ )	Température			
	5K	200K	300K	400K
Groupe d'espace magnétique	$I_b m m a$ (74) ?			
paramètre $a$ (Å)	3.8077(12)	3.807(08)	3.8135(14)	3.8197(3)
paramètre $c$ (Å)	12.5064(11)	12.5242(10)	12.5390(13)	12.543(10)
$z$ (Sr)	0.3529(5)	0.3530(26)	0.3540(17)	0.3547(22)
$z$ (O2)	0.1528(35)	0.1532(5)	0.1545(22)	0.1572(27)

TABLE 1.5 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir du cliché de DNP sur poudre de la phase  $Sr_2CrO_4$  sur l'instrument D2B

phase vers une structure orthorhombique comme observée dans le composé  $Sr_2VO_4$ [34]. Aucun abaissement de symétrie n'est observé dans la limite de résolution, la structure RP semble rester de symétrie  $I4/mmm$ .

Les neutrons permettant de mieux déterminer la position des oxygènes, nous avons pu mettre en évidence un phénomène surprenant au sein de l'octaèdre  $CrO_6$  (Figure 1.4.8). A température ambiante l'octaèdre est distordu selon l'axe  $c$ , tandis qu'à basse température, il devient symétrique (distances Cr-O planaires et apicales identiques). Ce

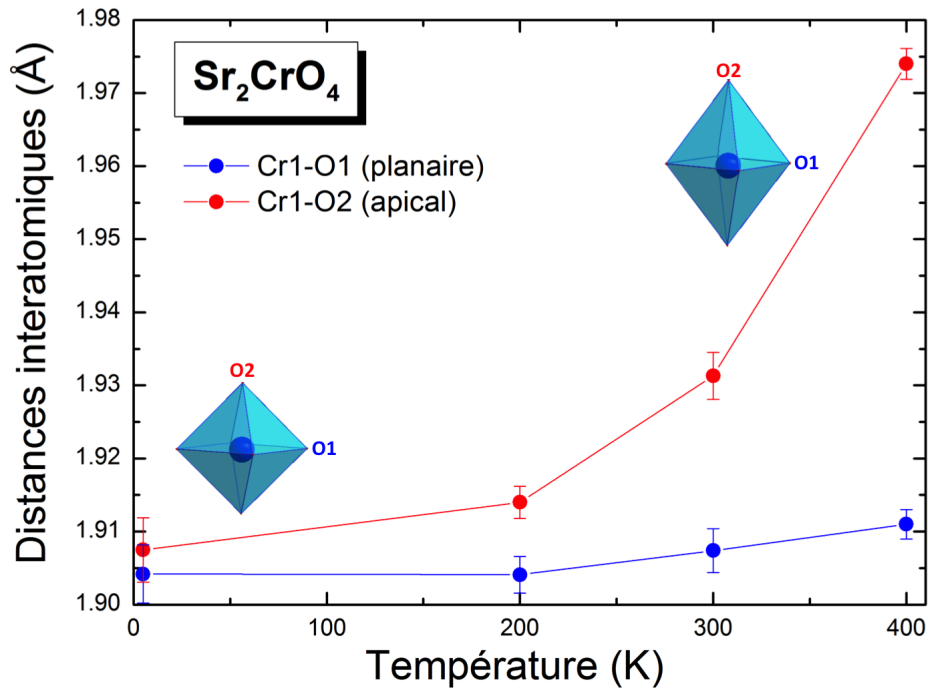


FIGURE 1.4.8 – Dépendance en température des distances Cr-O au sein de l’octaèdre  $CrO_6$  dans la phase  $Sr_2CrO_4$

comportement ne correspond pas à celui attendu. En effet, la symétrie est généralement réduite en abaissant la température. Dans beaucoup de systèmes, ceci se traduit par un effet Jahn-Teller. Un octaèdre régulier donne lieu à une dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$  (Figure 1.1.2), et si l’occupation des orbitales le permet, une déformation de l’octaèdre lève cette dégénérescence et conduit à un gain d’énergie du système. Dans  $Sr_2CrO_4$ , il semble que nous rencontrons un effet « anti-Jahn-Teller » avec dégénérescence des niveaux à basse température. Cependant, comme décrit par Ishikawa et al. [55], du fait des liaisons covalentes Cr-O, notre système présente une inversion du champ cristallin, laquelle pourrait expliquer cette anomalie. Cette idée vient d’être confirmée par notre collaborateur Ruben Weht par des calculs de DFT. Il montre que la dégénérescence des niveaux  $t_{2g}$  apparaît pour une contraction des distances apicales Cr-O2. De ce fait, nous n’avons pas de gain d’énergie dans le cas de l’octaèdre régulier, expliquant le phénomène observé ici dans la phase  $Sr_2CrO_4$ .

## 1.4.2 Phase $Sr_3Cr_2O_7$

### Diffractogrammes

Ci-dessous sont représentés les diffractogrammes de neutrons sur poudre de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (mélange des échantillons n°1 et n°2) à différentes températures et réalisés sur D1B et D2B (Figure 1.4.9). Pour les mesures sur D1B (Figure 1.4.9a), après avoir

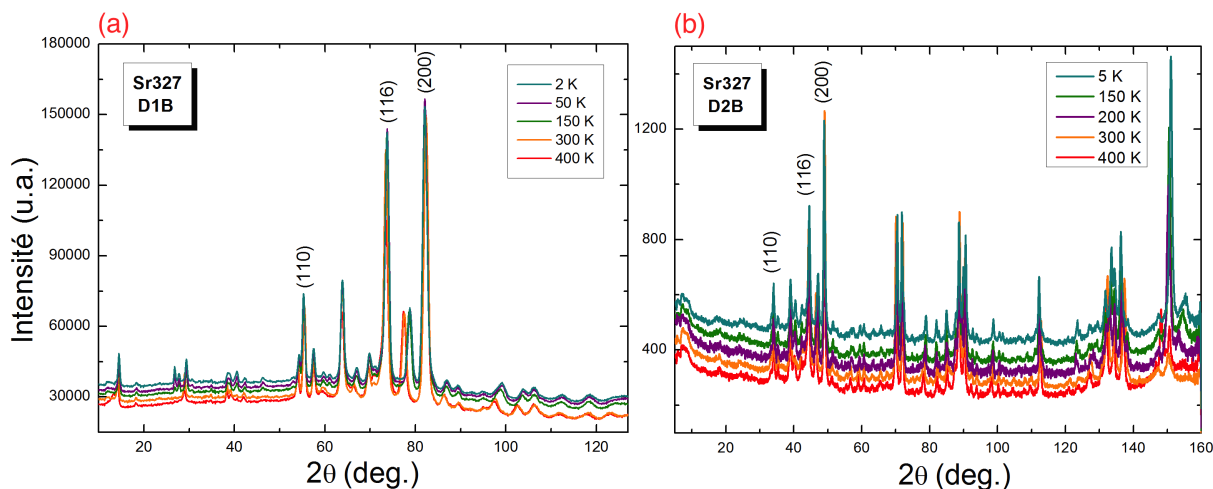


FIGURE 1.4.9 – Clichés de diffraction de neutrons sur poudre à différentes températures de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  sur les instruments (a) D1B ( $\lambda = 2.52\text{\AA}$ ) et (b) D2B ( $\lambda = 1.596\text{\AA}$ ). Quelques réflexions caractéristiques ont été indexées dans la maille  $I4/mmm$ .

effectué la série à 300K (5h50mn d'acquisition), nous avons refroidi l'échantillon jusqu'à 2K (7h15mn d'acquisition) puis réchauffé à 50K (6h48mn d'acquisition), 150K (6h48mn d'acquisition) et finalement 400K (6h48mn d'acquisition). Les clichés ont été normalisés à une durée d'acquisition équivalente pour leur comparaison. Sur le zoom des clichés à différentes températures de D1B (Figure 1.4.10a), on observe au total 5 pics (numérotés entre crochets rouges) qui apparaissent tous entre  $T=300\text{K}$  et  $150\text{K}$ , les plus intenses étant par ordre décroissant les pics [1] et [2]. Cet intervalle de température est en accord avec la  $T_{Néel} = 210\text{K}$  observée précédemment en aimantation et en chaleur spécifique (Partie 1.3.2 et 1.3.12). On peut alors supposer que l'apparition de ces pics magnétiques est dû à l'instauration d'un ordre AFM à longue portée à  $T_{Néel} = 210\text{K}$ . De plus, le pic [1] se développe encore plus à basse température, entre  $T=150\text{K}$  et  $50\text{K}$  jusqu'à devenir le pic magnétique le plus intense à  $T= 2\text{K}$ . Nous reviendrons sur ce phénomène plus tard lors de la résolution de la structure magnétique. On peut aussi constater la présence d'impureté telles que  $Cr_2O_3$  et le carbonate  $SrCO_3$ , déjà identifiées en DRX (Partie 1.2.2). D'ailleurs, on remarque facilement le pic magnétique de  $Cr_2O_3$  qui se développe entre 300 et 150K, composé transitant vers une phase AFM à  $T_{Néel} = 305\text{K}$ . Sa structure magnétique sera prise en compte plus tard lors de l'affinement.

Concernant l'étude sur D2B (Figure 1.4.9b), la mesure à 300K (3h d'acquisition) a été réalisée à l'extérieur du cryostat pendant que l'autre phase  $Sr_2CrO_4$  refroidissait dans le cryofour, puis l'échantillon a été refroidi jusqu'à 5K (7h30mn d'acquisition), puis réchauffé à 150K (7h30mn d'acquisition), 200K (1h) et enfin 400K (7h30mn d'acquisition). Les clichés ont été normalisés à une durée d'acquisition équivalente pour leur comparaison. Sur ces mesures (Figure 1.4.10b), nous n'observons aucun des pics magnétiques identifiés

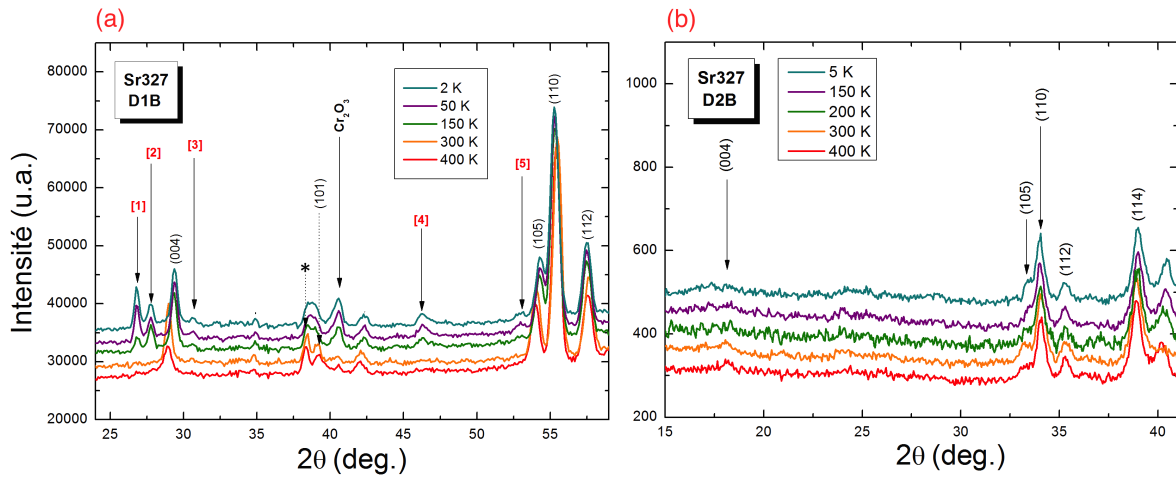


FIGURE 1.4.10 – Clichés de diffraction de neutrons sur poudre à différentes températures de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  sur les instruments (a) D1B ( $\lambda = 2.52\text{\AA}$ ) et (b) D2B ( $\lambda = 1.596\text{\AA}$ ). Les numéros entre crochets rouges indiquent la position des pics magnétiques. Quelques réflexions caractéristiques ont été indexées dans la maille  $I4/mmm$ . L'étoile noire indique la position des pics de la phase pérovskite  $SrCrO_3$

lors de la mesure sur D1B. Nous pouvons peut-être attribuer cela à la moins bonne statistique de comptage de D2B par rapport à celle de D1B, ou la possible dégradation de l'échantillon lors du chauffage de la première étude sur D1B ou lors du stockage entre les deux études (environ 1 mois), même si aucun pic de diffraction d'impureté supplémentaire n'est détecté sur le diffractogramme.

### Structure magnétique

Nous avons alors réalisé une recherche de structure magnétique en indexant les pics magnétiques observés sur les différents diffractogrammes lors de l'étude sur l'instrument D1B. Les affinements prenant en compte les phases magnétiques de la phase principale Sr327 et de l'impureté  $Cr_2O_3$  ont tous été réalisés sur les diffractogrammes D1B (Figure 1.4.11a). Nous constatons que la symétrie de la structure magnétique évolue avec la température. A partir de  $T_{Néel} = 210K$ , l'ordre AFM s'instaure selon des spins colinéaires à l'axe  $c$  (Figure 1.4.12b). On trouve une structure AFM de symétrie  $C_{Amca}$  (groupe d'espace 64). Les spins sont ordonnés ferromagnétiquement selon la direction de l'axe  $c$  et antiferromagnétiquement dans la plan  $ab$ . Cette structure AFM est en accord avec celle trouvée la plus stable énergétiquement par nos calculs de DFT (Figure 1.4.13). A plus basse température, comme on peut le voir sur les clichés de DNP (Figure 1.4.14), le pic magnétique (000) croît de manière significative entre  $T=150$  et  $50K$ . Cette poussée de pic peut s'expliquer par un basculement des spins (Figure 1.4.15) suivant les composantes du plan  $ab$ . La structure AFM devient de symétrie  $P_A2_1/c$  (groupe d'espace n°14). De plus, l'intervalle de température auquel ce changement d'orientation de spin se produit semble en accord avec la légère remontée d'aimantation observée vers  $T=100K$  (Partie 1.3.2). En résumé (Figure 1.4.16), un ordre AFM s'instaure dans la phase Sr327 à  $T_{Néel} = 210K$ , les spins colinéaires à l'axe  $c$ , puis à partir de  $T=100K$  basculent légèrement dans le plan  $ab$ . Le moment porté par le chrome à  $T=2K$  est de  $1.34 \mu_b$ .

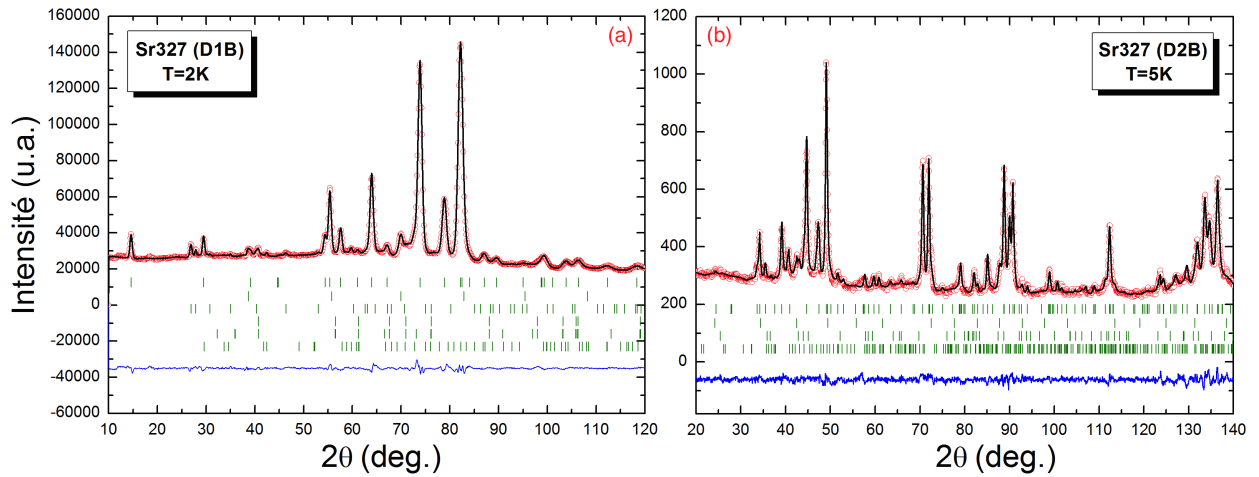


FIGURE 1.4.11 – Affinements de type Rietveld des profils de diffraction de neutrons sur poudre à basse température de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  sur (a) D1B et (b) D2B. En rouge le profil observé, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ , de la pérovskite  $SrCrO_3$ , de la phase magnétique de Sr327 (non présente dans (b)), de la phase nucléaire et magnétique de  $Cr_2O_3$  (non présente dans (b)) et enfin de la phase  $SrCO_3$ .

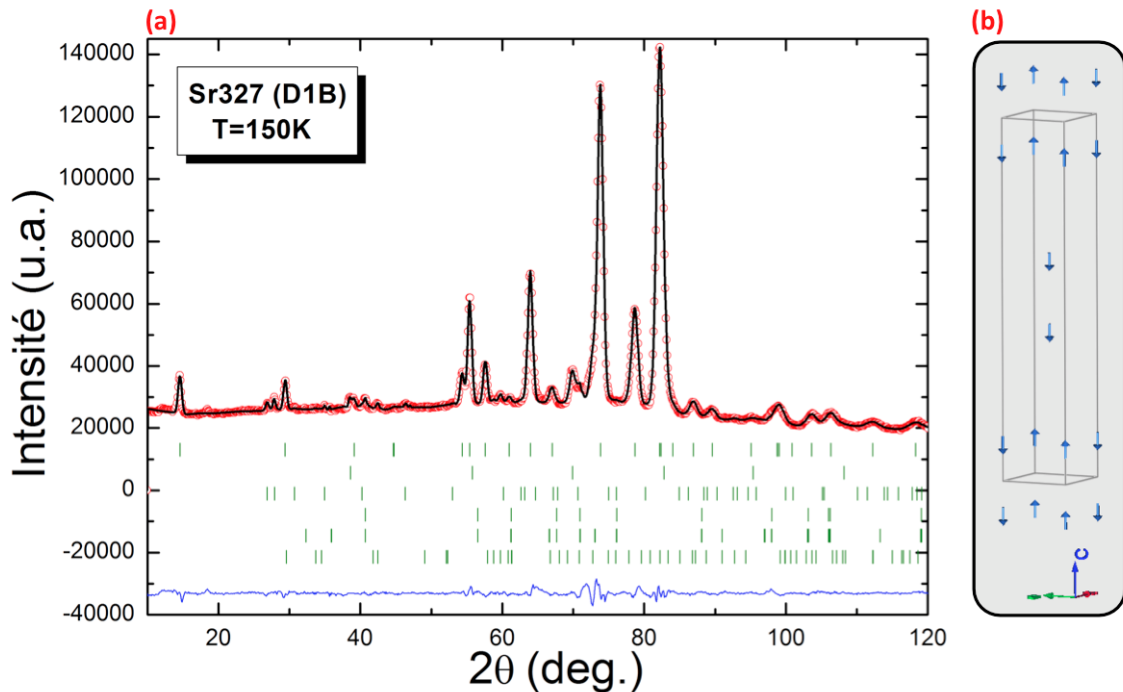


FIGURE 1.4.12 – (a) Affinement de type Rietveld du profil de diffraction de neutrons sur poudre à  $T=150K$  de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  sur l'instrument D1B (b) Structure magnétique à  $T=150K$  calculée après affinement de type Rietveld.



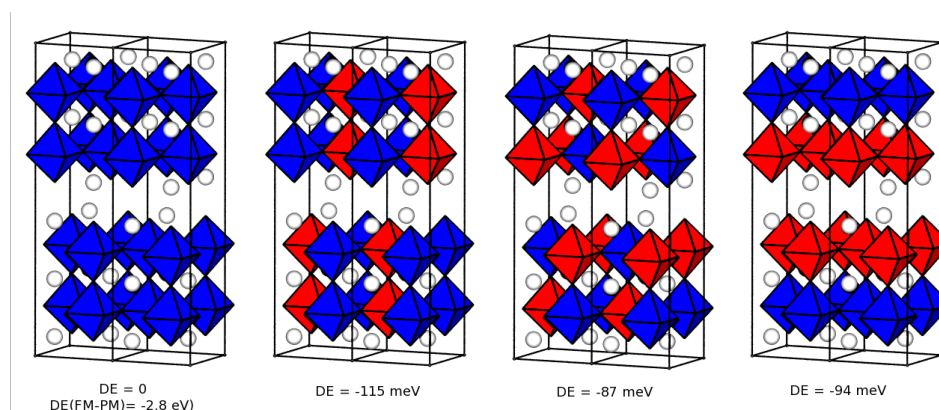


FIGURE 1.4.13 – Energies de différentes configurations magnétiques calculées par DFT. Une couleur correspond à une orientation de spin de l'atome de Cr au sein de l'octaèdre.

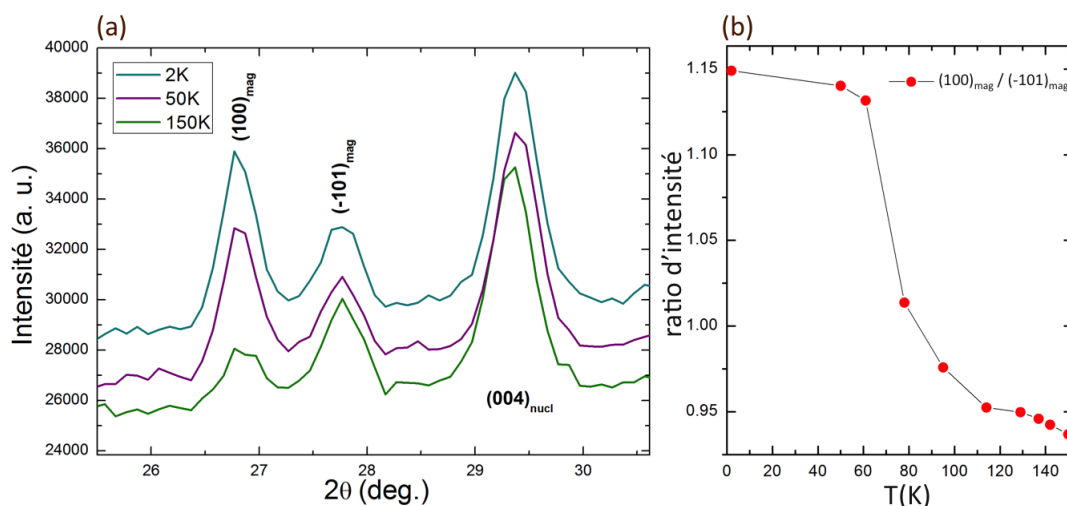


FIGURE 1.4.14 – (a) Zoom sur les deux principaux pics magnétiques observés sur les diffractogrammes de neutrons sur poudre de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  sur l'instrument D1B à différentes températures (b) Dépendance en température du ratio des intensités de ces deux pics magnétiques.

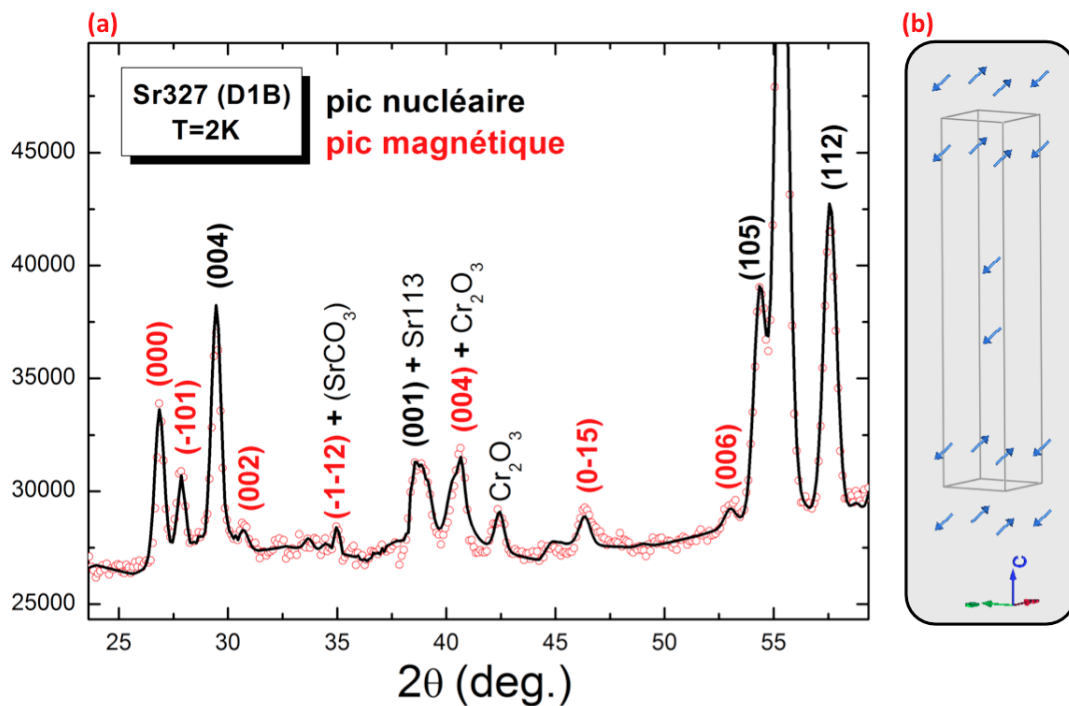


FIGURE 1.4.15 – (a) Profil de diffraction de neutrons sur poudre à  $T=2K$  de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  sur l'instrument D1B (b) Structure magnétique  $T=2K$  calculée après affinement de type Rietveld.

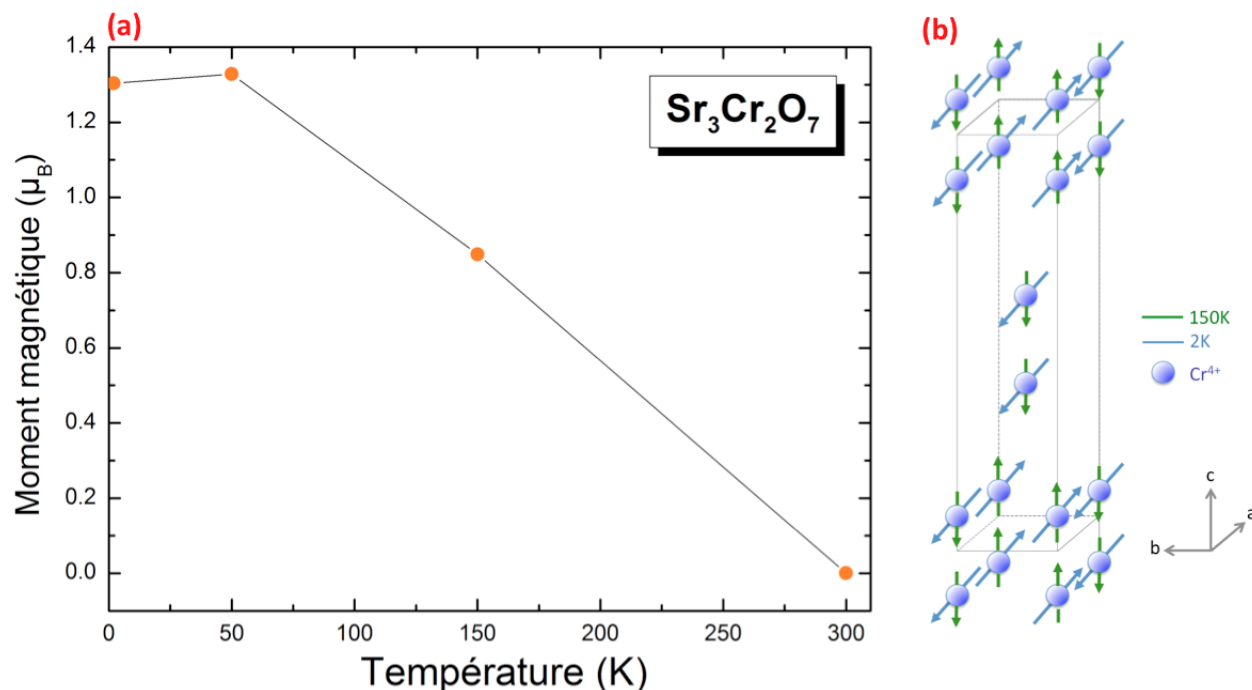


FIGURE 1.4.16 – (a) Dépendance en température du moment magnétique  $\mu_B$  du  $Cr^{4+}$  extrait des affinements Rietveld (b) Récapitulatif de la structure magnétique et de l'orientation des spins à  $T=150K$  (en vert) et  $T=2K$  (en bleu).

## Paramètres cristallographiques

A partir des affinements de type Rietveld réalisés précédemment sur chaque diffractogramme (acquisitions longues et points intermédiaires de chauffage/refroidissement) et en prenant en compte les phases magnétiques de la phase principale  $Sr_3Cr_2O_7$  et de l'impureté  $Cr_2O_3$ , on peut déterminer l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température (Figure 1.4.17a). On constate une brusque variation des paramètres de maille à la

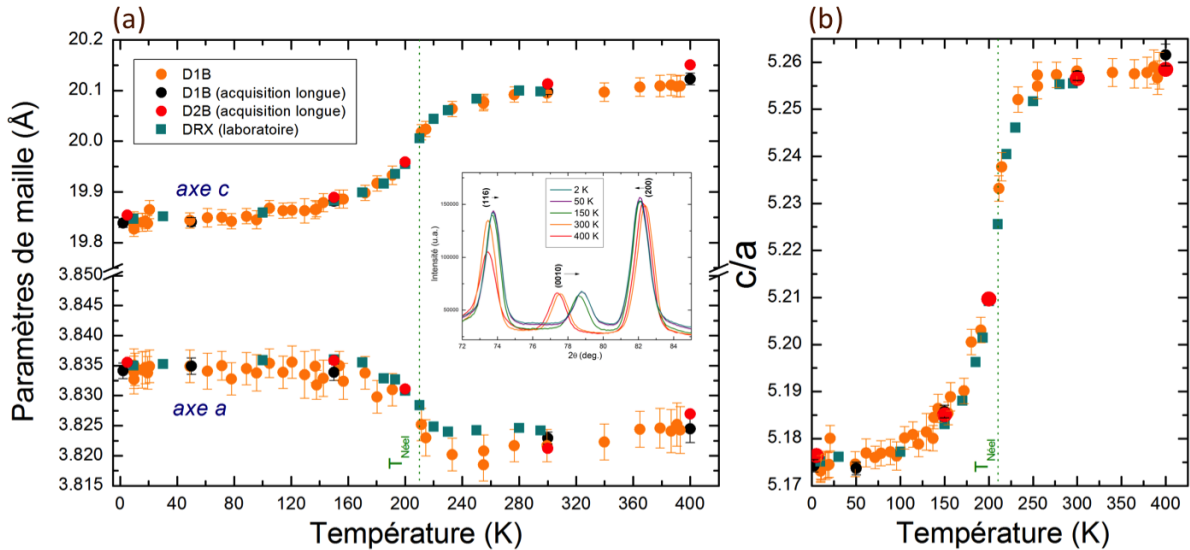


FIGURE 1.4.17 – Dépendance en température des paramètres de maille et du rapport  $c/a$  de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ . Insertion : zoom sur les diffractogrammes de D1B.

température de transition AFM  $T_{Néel} = 210K$ , témoignant d'un fort couplage magnéto-structural au sein de cette phase. En effet le paramètre  $c$  chute de  $\sim 20.1\text{\AA}$  (300K) à  $\sim 19.84\text{\AA}$  (2K) soit une variation de  $\frac{\Delta c}{c_0} = -1.33\%$  tandis que le paramètre  $a$  augmente de  $\sim 3.82\text{\AA}$  (300K) à  $\sim 3.835\text{\AA}$  (2K), soit une variation de  $\frac{\Delta a}{a_0} = +0.3\%$ . Cette forte variation est facilement visible sur certains pics cristallographiques (Insertion Figure 1.4.17a), où on peut voir par exemple le pic (0010) se décaler nettement vers les grands angles ( $c$  diminuant) entre  $T=300K$  et  $150K$  et le pic (200) se décaler légèrement vers les bas angles ( $a$  augmentant). Ce phénomène est encore plus visible sur le rapport  $c/a$  (Figure 1.4.17b) qui chute de  $\Delta(c/a) = -1.7\%$ , soit une variation beaucoup plus importante que celle observée dans la phase  $Sr_{214}$  (Figure 1.4.18b). Les paramètres de maille sont obtenus par affinement Rietveld avec une maille de symétrie  $I4/mmm$  à toutes températures. Aucun abaissement de symétrie n'a été observé par l'apparition de pics supplémentaires sur les diffractogrammes ou d'élargissement significatifs (dans la limite de résolution). Finalement, on note une légère augmentation du volume à  $T_{Néel} = 210K$  (Figure 1.4.18a). A titre de comparaison, une étude de NPD[56] sur l'oxyde  $LaMnO_3$  (pérovskite distordue, groupe d'espace orthorhombique  $Pbnm$ ) montre à la transition AFM ( $T_{Néel} = 141K$ ) une augmentation soudaine du paramètre  $a$  de  $+0.8\%$  entre  $T=300K$  et  $40K$ , ainsi qu'une chute du paramètre  $b$  de  $-0.05\%$ , alors que le paramètre  $c$  ainsi que le volume diminuent en montrant seulement une légère anomalie à la transition magnétique.

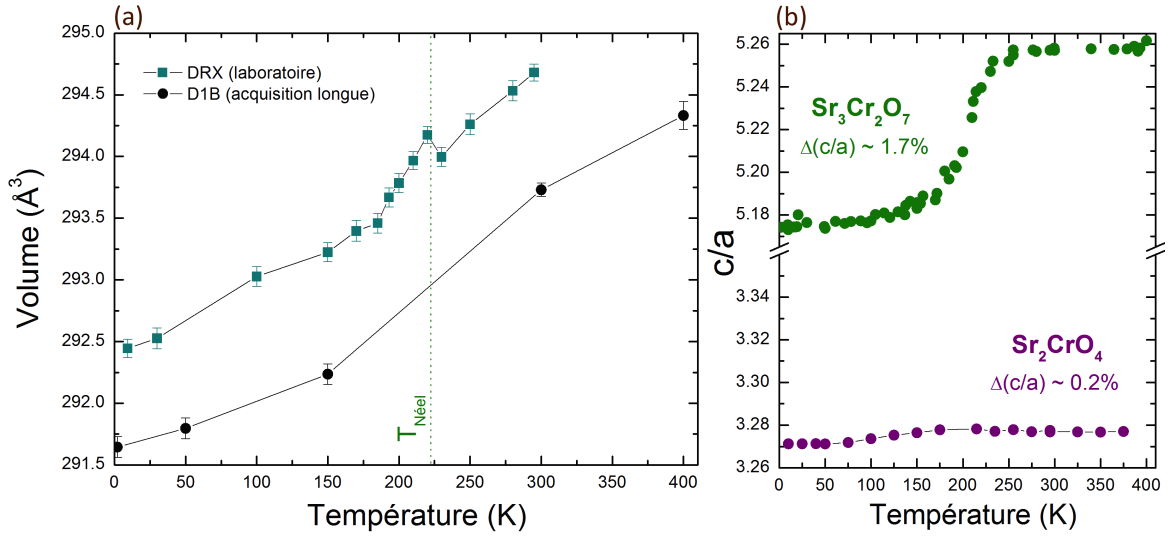


FIGURE 1.4.18 – (a) Dépendance en température du volume de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (b) Comparaison (même échelle) du rapport  $c/a$  en fonction de la température des phase  $Sr_2CrO_4$  et  $Sr_3Cr_2O_7$

 $Sr_3Cr_2O_7$  ( $I4/mmm$ )

D1B ( $\lambda = 2.52\text{\AA}$ )	2K		50K		150K		300K	
magnetic space group	$P_42_1/c$		$P_42_1/c$		$C_{Amca}$			
magnetic moment ( $\mu_B$ )	1.30		1.32		0.85			
<b>a</b> ( $\text{\AA}$ )	3.835(1)		3.835(1)		3.834(2)		3.823(1)	
<b>c</b> ( $\text{\AA}$ )	19.839(9)		19.840(8)		19.883(9)		20.098(5)	
<b>z(Cr)</b> $B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	0.0988(6)	0.22(8)	0.0987(7)	0.32(9)	0.0985(6)	0.38(9)	0.0957(5)	0.57(9)
<b>z(Sr2)</b> $B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	0.3146(4)	0.22(7)	0.3154(3)	0.26(8)	0.3171(4)	0.32(9)	0.3133(3)	0.48(8)
<b>z(O2)</b> $B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	0.1921(4)	0.37(6)	0.1925(5)	0.43(5)	0.1935(6)	0.58(7)	0.1911(4)	0.76(8)
<b>z(O3)</b> $B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	0.0952(3)	0.32(5)	0.0957(4)	0.41(6)	0.0968(6)	0.50(6)	0.0965(6)	0.73(7)
$R_p$ (%)	2.13		3.64		4.83		2.74	
$R_{wp}$ (%)	2.72		4.99		6.67		3.65	
$R_{exp}$ (%)	1.95		2.81		3.10		1.86	
$\chi^2$	1.96		3.16		4.61		3.85	

TABLE 1.6 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir des diffractogrammes de neutrons sur poudre de l'instrument D1B ( $\lambda = 2.52\text{\AA}$ ) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  ( $I4/mmm$ ) obtenus par affinements de type Rietveld.

$Sr_3Cr_2O_7$  ( $I4/mmm$ )

D2B ( $\lambda = 1.56\text{\AA}$ )	5K		150K		200K		300K	
<b>a</b> ( $\text{\AA}$ )	3.835(1)		3.836(1)		3.831(1)		3.821(1)	
<b>c</b> ( $\text{\AA}$ )	19.854(4)		19.889(3)		19.959(4)		20.113(3)	
<b>z(Cr)</b> $B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	0.0989(5)	0.17(6)	0.0984(5)	0.24(8)	0.0957(6)	0.30(9)	0.0956(4)	0.50(6)
<b>z(Sr2)</b> $B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	0.3146(3)	0.13(6)	0.3171(2)	0.12(5)	0.3138(4)	0.26(6)	0.3131(2)	0.44(4)
<b>z(O2)</b> $B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	0.1921(3)	0.30(3)	0.1935(3)	0.39(6)	0.1918(4)	0.51(9)	0.1910(3)	0.73(6)
<b>z(O3)</b> $B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	0.0952(2)	0.26(3)	0.0968(2)	0.34(5)	0.0958(4)	0.40(5)	0.0963(2)	0.70(4)
$R_p$ (%)	2.14		2.79		2.36		3.39	
$R_{wp}$ (%)	2.87		3.81		3.23		4.38	
$R_{exp}$ (%)	1.78		1.83		1.89		3.66	
$\chi^2$	2.58		4.35		2.93		1.43	

TABLE 1.7 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir des diffractogrammes de neutrons sur poudre de l'instrument D2B ( $\lambda = 1.56\text{\AA}$ ) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  ( $I4/mmm$ ) obtenus par affinements de type Rietveld.

Une autre étude réalisée par Komarek *et al.*[41] sur l'oxyde  $CaCrO_3$  (pérovskite avec  $Cr^{4+}$ , groupe d'espace orthorhombique  $Pbnm$ , structure avec des octaèdres  $CrO_6$  inclinés par rapport aux axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ ) a montré une chute de -0.5% du paramètre  $c$  à la transition magnétique  $T_{Néel} = 90K$ , alors que  $a$  et  $b$  n'augmentent que légèrement, « aplatisant » ainsi la structure pérovskite. Dans le composé  $SrCrO_3$ , Ortega-San-Martin *et al.*[43] ont observé, au passage de la phase cubique à la phase quadratique et à la transition AFM, une déformation tétragonale de 0.8%, avec une augmentation du paramètre  $a$  et une diminution de  $c$ . La distorsion du réseau observée dans la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  témoigne donc d'un couplage magnéto-structural d'une intensité assez inhabituelle. Cette brusque variation de la maille nous rappelle le phénomène observé sur le composé  $Sr_2VO_4$ [34] (discuté précédemment dans la partie NPD Sr214) à la transition de la phase tétragonale vers la phase orthorhombique intermédiaire. En considérant notre résolution expérimentale, nous ne constatons pas d'élargissement significatif de pics (hk0) caractéristiques d'une distorsion orthorhombique. Le système semble rester de symétrie  $I4/mmm$  sur toute la gamme de température.

De plus, un autre phénomène surprenant a été constaté au sein de l'octaèdre  $CrO_6$ . Dans cet octaèdre, on peut noter trois distances interatomiques différentes (Figure 1.4.19) : deux distances apicales (Cr-O1 et Cr-O2) et quatre distances planaires équivalentes (Cr-O3). Les distances interatomiques présentées en Figure 1.4.19 ont été extraites des affinements de type Rietveld effectués précédemment à partir des diffractogrammes de D2B (meilleure résolution à grand angle). On constate que l'octaèdre  $CrO_6$ , quasi-idéal à température ambiante, va se déformer asymétriquement suivant l'axe  $c$  à partir de la température  $T_{Néel} = 210K$  : il « s'applatit » suivant la distance Cr-O2 ( $\Delta \sim -3.6\%$ ) et s'allonge suivant la distance Cr-O1 ( $\Delta \sim +2\%$ ), alors que la distance planaire Cr-O3 n'augmente que

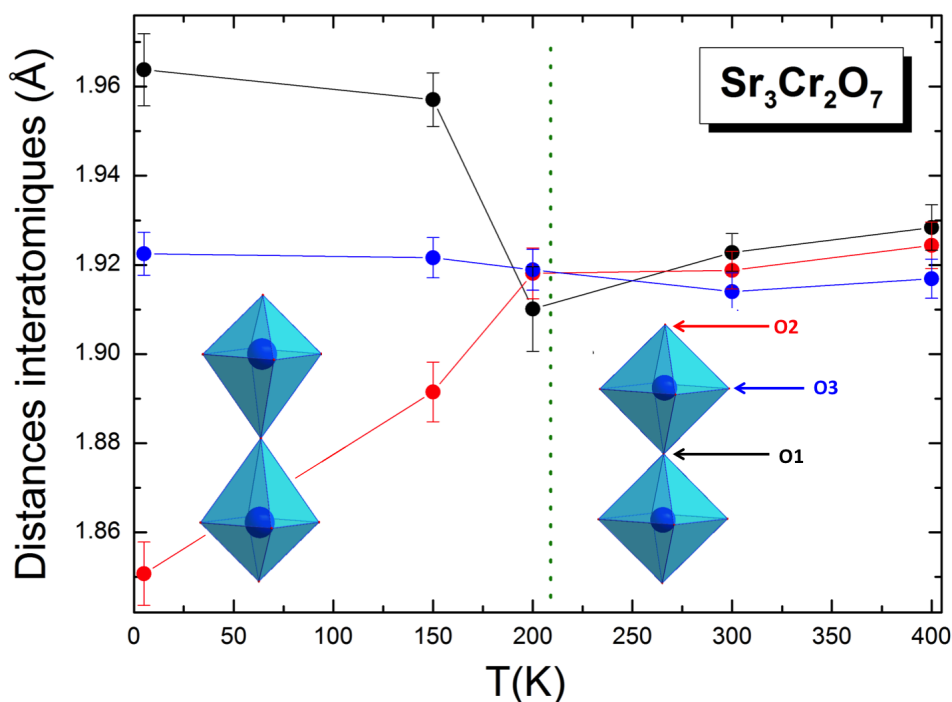


FIGURE 1.4.19 – Dépendance en température des distances inter-atomiques au sein de l'octaèdre  $CrO_6$ . Les atomes de strontium sont représentés en jaune et les atomes d'oxygène en rouge.

très légèrement. Curieusement, la transition magnétique se produit exactement lorsque les distances Cr-O deviennent presque égales (effet Jahn-Teller nul). Pour confirmer cette distorsion asymétrique de l'octaèdre, deux études ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne BM25 (Eduardo Salas Colera, beamline SpLine). La première est une étude EXAFS pour sonder l'environnement local de cation  $Cr^{4+}$ . La deuxième est une étude de DRX en température pour vérifier un possible affaiblissement de symétrie ( $a \neq b$ ). Concernant l'étude d'EXAFS, l'échantillon n°3 Sr327 a été broyé puis mélangé avec du BN pour diminuer l'absorption du strontium (ratio  $\frac{\text{échantillon}}{\text{solvant}} \sim 20\%$ ). Nous avons pu acquérir plusieurs spectres d'absorption à différentes températures (Figure 1.4.20). On peut déjà constater visuellement que les différents spectres sont similaires, signifiant que la symétrie (octaédrique) de l'environnement du Cr ainsi que sa valence ne changent pas jusqu'à  $T=10K$ . Le traitement des données étant toujours en cours, seulement deux affinements sont présentés ci-dessous : celui des spectres à  $T=300K$  et  $T=10K$ . Les structures atomiques déterminées en DNP à  $T=300K$  et  $T=2K$  (Tableau 1.7) ont été utilisées pour les affinements à  $T=300K$  et  $T=10K$ . Uniquement les premiers voisins du chrome ont été pris en compte dans les affinements, soient les deux oxygènes apicaux (O1 et O2) et les quatre oxygènes planaires équivalents (O3). De bons facteurs de mérite sont obtenus pour les affinements prenant en compte les structures obtenues par DNP (Figure 1.4.21a-c). Les distances interatomiques affinées ne varient quasiment pas par rapport à celles extraites de DNP ( $\Delta = \pm 0.004\text{\AA}$ ). On peut voir sur la Figure 1.4.21b la mauvaise qualité d'un autre affinement (à  $T=10K$ ) prenant en compte un modèle de distorsion symétrique des distances Cr-O apicales ( $Cr-O1=Cr-O2$ ). Cette distorsion asymétrique de l'octaèdre  $CrO_6$  nous fait penser à l'instauration, en plus de l'ordre magnétique, d'un ordre orbital. La forte valeur d'entropie, calculée en mesure de chaleur spécifique, avait déjà laissé supposer une mise

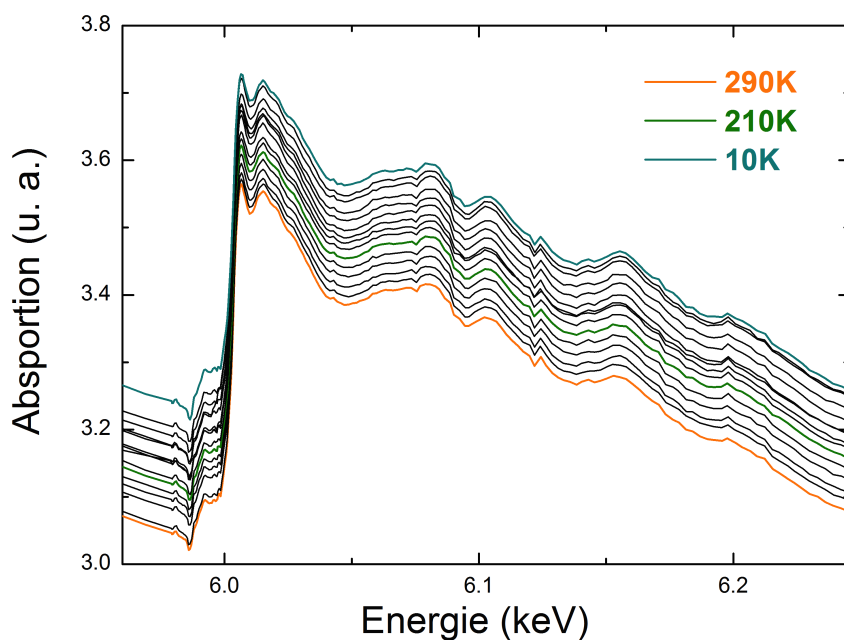


FIGURE 1.4.20 – Dépendance en température des spectres EXAFS de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$

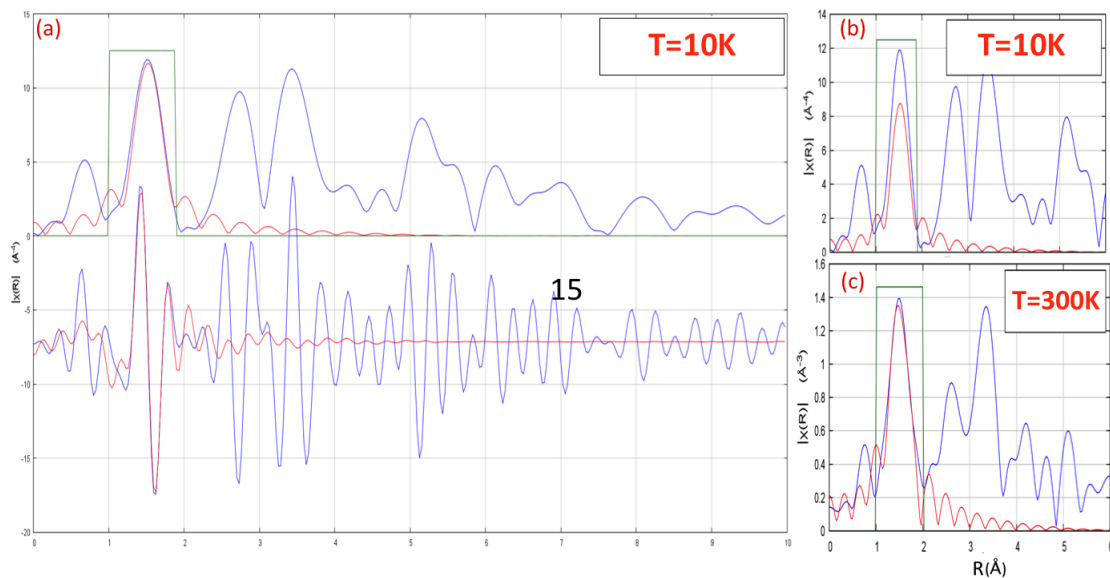


FIGURE 1.4.21 – Affinement des transformées de Fourier des spectres EXAFS à  $T=10K$  prenant en compte la structure déterminée en DNP à (a)  $T=2K$  et (c)  $T=300K$  ( $CrO_6$  asymétriquement distordu selon les oxygènes apicaux) et (b) avec une distorsion de l'octaèdre  $CrO_6$  symétrique (distances Cr-O apicales égales).

en ordre simultanée des degrés de liberté des spins et des orbitales.

Nous avons vu en Introduction, que la phase cubique  $SrCrO_3$  (calculée métallique[47] mais mesurée isolante[28, 40] en polycristal), va en partie transiter vers une phase tétragonale AFM à  $T_{Néel}=40K$ [49] dans laquelle un ordre orbital partiel s'instaure (confirmé par des calculs LDA+U[47]). Concernant la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ , des calculs de DFT[57] ont comparés les énergies de plusieurs configurations magnétiques : une ferromagnétique et trois antiferromagnétiques (Figure 1.4.13). La configuration calculée la plus stable énergé-

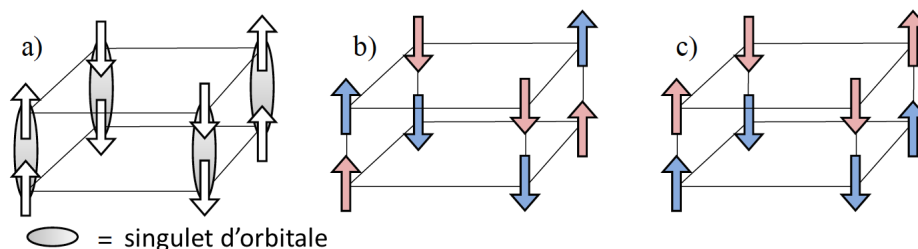


FIGURE 1.4.22 – Les trois différentes phases compatibles avec la structure de spin (flèches) observée expérimentalement : antiferromagnétique dans le plan et ferromagnétique entre les plans. La couleur des flèches distinguent les orbitales. Les pseudo-spins d'orbitale sont (a) appariés en singulets (ovales gris) entre les plans, (b) ont les mêmes corrélations dans et en dehors des plans et (c) sont ferromagnétiques dans les plans et antiferromagnétiques entre les plans.

tiquement est antiferromagnétique dans le plan et ferromagnétique entre les plans (Figure 1.4.13b), résultat en accord avec la structure déterminée expérimentalement. De plus, des calculs de DFT+U (paramètre de Hubbard) convergent vers une solution isolante, comme dans le cas de la pérovskite, mais de paramètre critique  $U$  plus petit : environ 2eV (contre 4 eV pour la pérovskite [47]). Selon les calculs *ab initio*, l'orbitale  $d_{xy}$  se place juste en-dessous des orbitales dégénérées  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  de quelques meV. Pour expliquer l'anormale distorsion asymétrique observée en DNP (Figure 1.4.19), des calculs ont été réalisés[57] en se basant sur un hamiltonien de type Kugel-Khomski sur deux plans voisins  $CrO_2$  prenant en compte les interactions de spins et d'orbitales. Parmi les possibles phases obtenues, trois possèdent une structure d'ordre de spin compatible avec la structure déterminée expérimentalement (Figure 1.4.22). De ces trois phases, seules les phases a et b (Figure 1.4.22a-b) peuvent expliquer l'écartement des plans  $CrO_2$  à la transition magnétique et cela à une certaine valeur critique du champs cristallin. La phase b (Figure 1.4.22b) amène à une distorsion dans le plan, les quatre oxygènes planaires n'étant plus équivalents. Or, l'étude de DRX en température réalisée en synchrotron (ESRF, ligne BM25) ne montre, dans la limite de la résolution, qu'aucun abaissement de symétrie ne semble avoir lieu : aucuns pics supplémentaires, élargissements ou épaulements significatifs ne sont observés jusqu'à  $T=10K$  (Figure 1.4.23), ce qui est en accord avec les études de DNP, d'EXAFS et de DRX de laboratoire. La structure semble rester de symétrie  $I4/mmm$ , il n'y a pas de distorsion dans le plan, les quatre oxygènes planaires restant équivalents. Ces observations expérimentales vont donc en faveur de la phase de singulets d'orbitale (Figure 1.4.22a). Les calculs de distribution de charge (Figure 1.3.7), penchent aussi vers un état de singulets. En effet, les bandes occupées admettent soit une symétrie  $xy$  bien définie (observée dans les lobes correspondants) soit un mélange de  $zx - yz$  (distribution de charge toroïdale des bandes  $d_{zx} - d_{yz}$ ). Il semble donc qu'on ait affaire à un mélange d'orbitales, comme



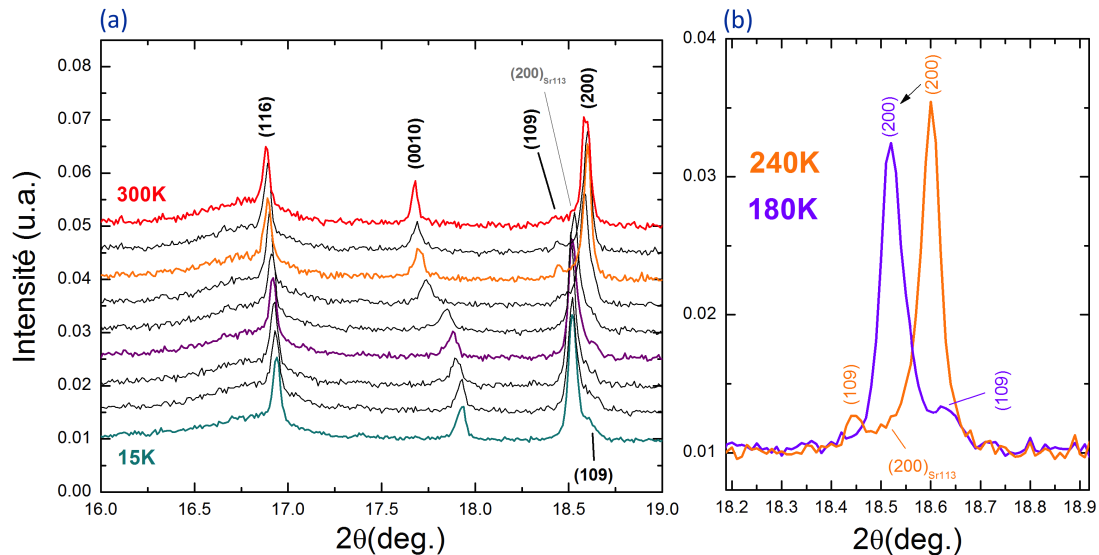


FIGURE 1.4.23 – (a) Diffractogrammes de RX à différentes températures de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  réalisés à l’ESRF (ligne BM25,  $\lambda = 0.61888\text{\AA}$ ) (b) zoom sur le pic de Bragg (200).

attendu avec la phase de singulets.

## 1.5 Conclusion

Les synthèses d’oxydes de chrome ( $Cr^{4+}$ ,  $3d^2$ ) de la famille Ruddlesden-Popper  $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$  ont été réalisées pour les membres  $n = 1, 2, 3, \infty$ . Aucune supraconductivité ne sera mesurée dans ces composés. Par ailleurs, les mesures de résistivité montrent un comportement isolant pour toutes les phases, qui tend à s’affaiblir avec  $n$  croissant et avec la taille des grains. Plus les grains sont gros, moins la valeur de la résistance à basse température est importante au sein d’une même phase (constaté pour  $SrCrO_3$  et  $Sr_3Cr_2O_7$ ). Le comportement isolant à basse température mesuré en résistivité semble donc principalement gouverné par les joints de grains. Les mesures de chaleur spécifique, sondant le caractère intrinsèque du matériau, donnent la phase  $Sr_2CrO_4$  métallique et la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  isolante.

Une étude de diffraction de neutrons sur poudre a tout d’abord permis de déterminer la structure magnétique de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ . On retrouve bien un ordre AFM comme suggéré par les mesures d’aimantation et de chaleur spécifique. Lors de cette étude de DNP, nous avons pu découvrir de surprenants phénomènes physiques. En plus de l’instauration de l’ordre AFM, la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  présente l’instauration d’un ordre orbital ainsi qu’un fort couplage magnéto-structural. L’ordre orbital explique la distorsion asymétrique de l’octaèdre  $CrO_6$  à basse température par la formation de singulets d’orbitales.

La phase  $Sr_2CrO_4$  présente quant à elle un surprenant effet « anti-Jahn-Teller » à basse température au sein des octaèdres  $CrO_6$ . Ce résultat expérimental est appuyé par des calculs de DFT (de notre collaborateur Ruben Weht) démontrant que le système présente une inversion du champ cristallin à basse température.

## Chapitre 2

# Etude du diagramme de phase P,T des phases $SrCrO_3$ , $Sr_2CrO_4$ et $Sr_3Cr_2O_7$ par Diffraction de Rayons X et de transport sous pression.

Deux campagnes d'expériences de diffraction de RX sous pression ont été effectuées au synchrotron SOLEIL ( $\lambda = 0.37598\text{\AA}$ ), sur la ligne PISCHE. La première étude s'est déroulée à température ambiante, et a permis d'étudier les trois phases  $SrCrO_3$ ,  $Sr_2CrO_4$  et  $Sr_3Cr_2O_7$  sous pression en Cellule à Enclumes de Diamant (CED) de type Chervin avec deux milieux transmetteurs de pression (MTP) différents : un chargement d'alcool (methanol-ethanol 4 :1) et d'argon (chargement cryogénique). La deuxième étude n'a concerné que  $Sr_3Cr_2O_7$  (MTP : néon) et a permis d'atteindre les basses températures. Les résultats suivants sont présentés par phase, regroupant les deux études. Finalement, dans l'objectif d'induire un régime métallique, voire supraconducteur au sein de nos phases, des mesures de transport sous pression ont été réalisées sur les phases  $Sr_2CrO_4$  et  $Sr_3Cr_2O_7$ , ainsi que sur la perovskite  $SrCrO_3$ . Concernant cette dernière, nous avons voulu vérifier sur nos échantillons les deux phénomènes observés par Zhou et al.[40], c'est à dire la transition métal-isolant à  $P=10$  GPa et l'anomalie sur la variation de volume à  $P=5$  GPa (Partie 1.1). Enfin, le signal des phonons de ces phases en spectroscopie Raman étant trop faible (à cause de phases parasites ou de la surface détériorée avec le temps), aucune expérience de spectroscopie Raman sous pression en CED n'a été envisagée.

### 2.1 Phase $Sr_3Cr_2O_7$

L'échantillon n°3 a été utilisé pour les deux études de DRX sous pression réalisées sur la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ , car seul échantillon dont il nous restait des morceaux non broyés, les échantillons n°1-2 ayant été mélangés pour l'étude de DNP (Partie 1.4). Nous avons utilisés des CED de type Chervin. La détermination de la pression s'est faite par la mesure de la raie de fluorescence du rubis. Divers milieux transmetteurs de pression ont été utilisés (du moins au plus hydrostatiques) : alcool, argon, néon (Figure 2.1.2)

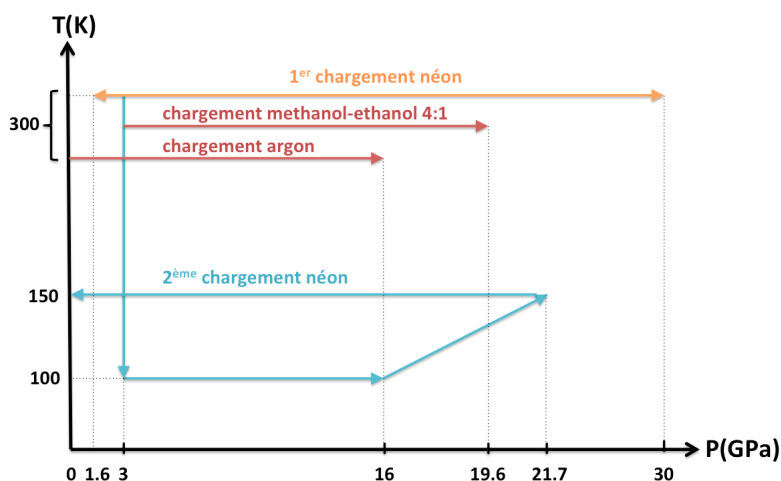


FIGURE 2.1.1 – Vision schématique des différentes études de DRX sous pression et en fonction de la température de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$

### 2.1.1 DRX sous pression à température ambiante

Pour les mesures à température ambiante, nous avons pu réaliser trois expériences de DRX sous pression avec trois milieux transmetteurs de pression (MTP) différents : alcool, argon et néon. La limite d'hydrostaticité de chaque fluide milieu transmetteur [58] (Figure 2.1.2) est à prendre en compte afin d'éviter d'interpréter certaines anomalies sur les paramètres physiques non intrinsèques à l'échantillon mais dues à une transmission non-homogène de la pression au sein de la chambre de compression. La Figure 2.1.2 montre l'évolution de  $\sigma$ , la différence de pression mesurée entre plusieurs rubis répartis dans la chambre de compression, en fonction de la pression et avec différents MTP.

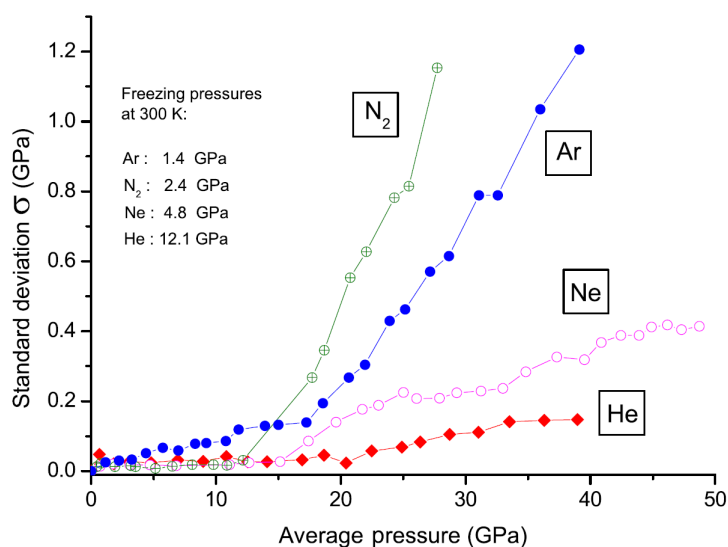


FIGURE 2.1.2 – Dépendance en pression de la déviation standard  $\sigma$  de différents MTP [58] :  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $Ne$  et  $He$ . En insert, la pression de solidification à 300K.

### 2.1.1.1 Chargement alcool

Le premier chargement à l'alcool, mélange de ratio 4 :1 de méthanol-éthanol, est hydrostatique jusqu'à environ 10 GPa. Au-delà, l'alcool cristallise et la pression ne s'applique plus de manière homogène sur l'échantillon. Au cours de ces mesures à température ambiante, nous n'observons pas de transition de phase jusqu'à 15.6 GPa, la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  reste de symétrie  $I4/mmm$ . En effet, les pics de Bragg de la phase Sr327 se décalent vers les hauts thétas de manière monotone avec la pression et aucun pics supplémentaires ne sont observés sur les diffractogrammes (Figure 2.1.3). On peut extraire, à partir des dif-

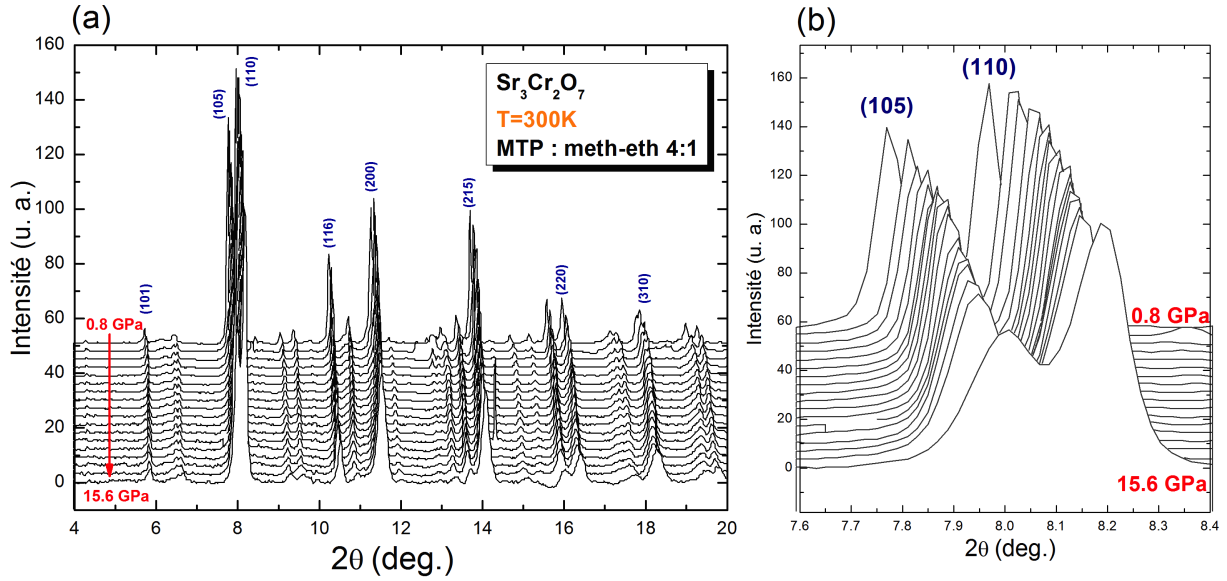


FIGURE 2.1.3 – (a) Diffractogrammes de RX de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression avec un chargement à l'alcool (b) zoom sur les pics caractéristiques les plus intenses (105) et (110).

fractogrammes et via un affinement de type Rietveld, les paramètres de maille de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  et suivre leur évolution en fonction de la pression. Des fits d'équation d'état de Murnaghan  $V(P) = V_0 \left[ 1 + P \left( \frac{K'_0}{K_0} \right) \right]^{-1/K'_0}$  (avec  $K_0$  le module d'incompressibilité exprimé en Pa et  $K'_0$  sa dérivée) ont été réalisés sur les trois chargements. Sur la Figure 2.1.4 sont tracées les évolutions des paramètres de maille  $a$  et  $c$  ainsi que le rapport  $c/a$  et le volume de la maille en fonction de la pression et pour chaque type de chargement (alcool, argon et néon).

Tout d'abord, sur la mesure en chargement alcool, on observe une anomalie nettement visible sur les paramètres de maille  $a$  et  $c$  vers  $P=8$  GPa (Figure 2.1.4). Cette variation, mieux visible sur l'évolution du rapport  $c/a$  pourrait s'expliquer par le fait que l'on approche la pression limite d'hydrostaticité du MTP. Toutefois, on remarque aussi une anomalie à 8 GPa en chargement argon et néon : le rapport  $c/a$  augmente jusqu'à environ 8 GPa puis diminue légèrement avant de rester quasiment constant avec la pression. La transition observée à  $P=8$  GPa avec le chargement alcool est donc réelle et non due à la limite d'hydrostaticité du mélange 4 :1 méth-éth. En revanche, on remarque clairement cette limite à  $P=10$  GPa, aussi bien sur le ratio  $c/a$  qui chute drastiquement comparé aux autres chargements que sur les fits réalisés (Figure 2.1.5) sur le paramètre  $c$  et sur le

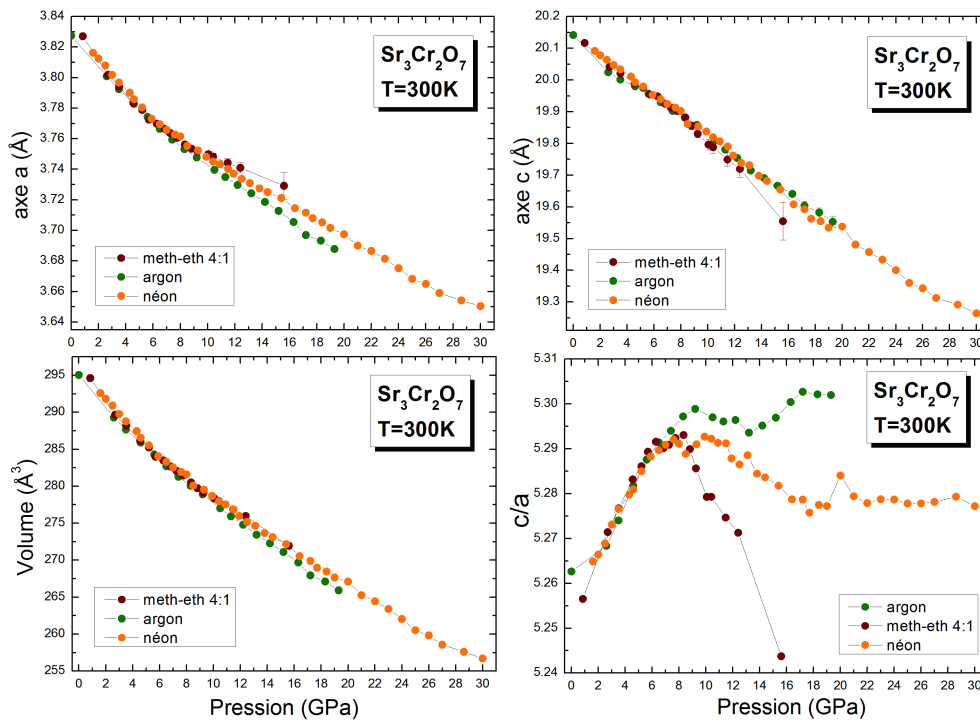


FIGURE 2.1.4 – Evolution des paramètres de maille et du volume de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression et à température ambiante et pour les trois types de MTP (alcool, argon et néon). Paramètres extraits par affinements de type Rietveld.

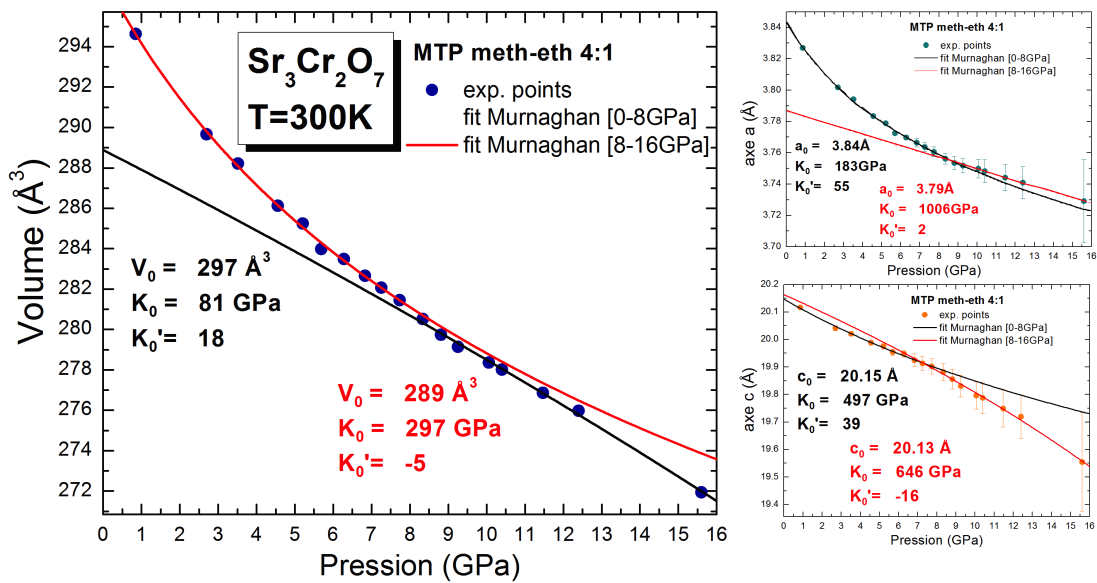


FIGURE 2.1.5 – Evolution des paramètres de maille et du volume (MTP : alcool) en fonction de la pression de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  à température ambiante.

volume ( $K'_0 < 0$ ).

### 2.1.1.2 Chargement argon

Bien que cristallisant à basse pression ( $P=1.4$  GPa à température ambiante), l'argon, en tant que milieu transmetteur de pression, permet d'obtenir des résultats fiables jusqu'à une pression maximale de 20 GPa. Nous n'observons pas non plus de variation brutale des pics de Bragg ou d'apparition de pics supplémentaires lors de cette expérience menée jusqu'à  $P=19.3$  GPa. En examinant l'évolution des paramètres de maille et du volume

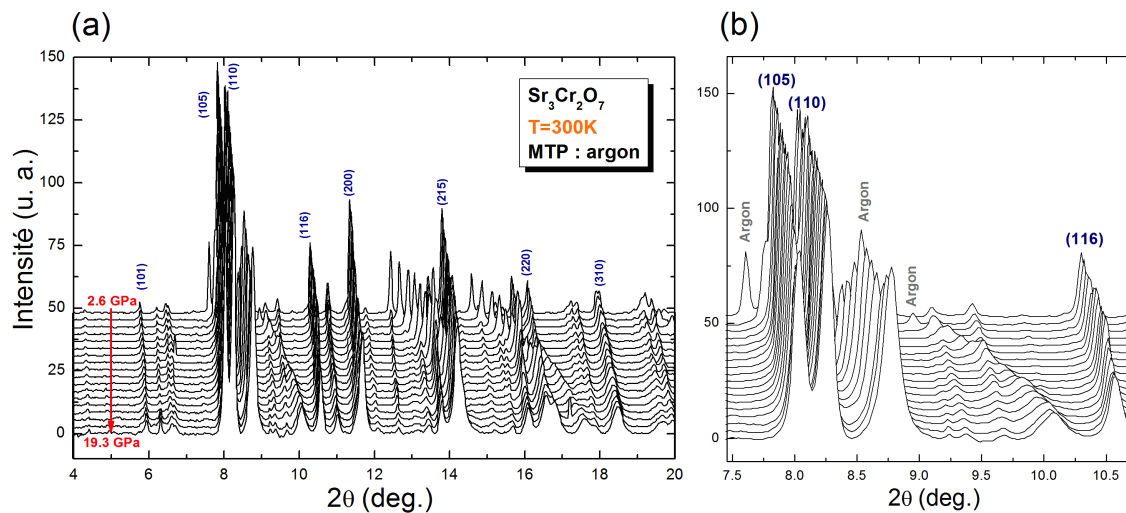


FIGURE 2.1.6 – (a) Diffractogrammes de RX de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression avec un chargement cryogénique à l'argon (b) zoom sur les pics caractéristiques les plus intenses (105), (110) et (106) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ .

(Figure 2.1.7), on observe, comme dans l'étude en chargement alcool, facilement deux régimes : un de  $P=0$  jusqu'à  $P=8$  GPa et un autre de  $P=9$  à  $P=19.6$  GPa (Figures 2.1.4 et 2.1.7). On remarque sur cette étude que la phase Sr327 semble plus compressible dans le plan ( $K_0=350$  GPa) que selon l'axe  $c$  ( $K_0=451$  GPa) avant  $P_c=8$  GPa. Ensuite, à  $P>P_c=8$  GPa, la phase Sr327 va drastiquement se « durcir » dans le plan ( $K_0=704$  GPa) alors que, selon l'axe  $c$ , la phase devient plus compressible ( $K_0=313$  GPa). Cette évolution du paramètre  $c$  dans le deuxième régime ( $P>P_c=8$  GPa) n'est pas physiquement logique, le matériau semble devenir plus mou à haute pression suivant cette direction. On peut se demander si ce phénomène est intrinsèque à notre phase.

### 2.1.1.3 Chargement néon

Le néon cristallise à basse pression ( $P=4.8$  GPa à température ambiante) mais possède une meilleure hydrostaticité que l'argon et permet d'obtenir une bonne transmission de pression jusqu'à 50 GPa (Figure 2.1.2). A l'instar des études en chargement alcool et argon, aucune variation brutale des pics de Bragg ou apparition de pics supplémentaires ne sont remarquées jusqu'à  $P=30$  GPa. L'étude en chargement néon (Figure 2.1.9) confirme le phénomène observé en chargements alcool et argon, c'est-à-dire un changement de variation des paramètres de maille à la pression  $P_c=8$  GPa. Comme dans les mesures précédentes, la phase Sr327 semble d'abord, à  $P<P_c$ , davantage se comprimer dans le plan

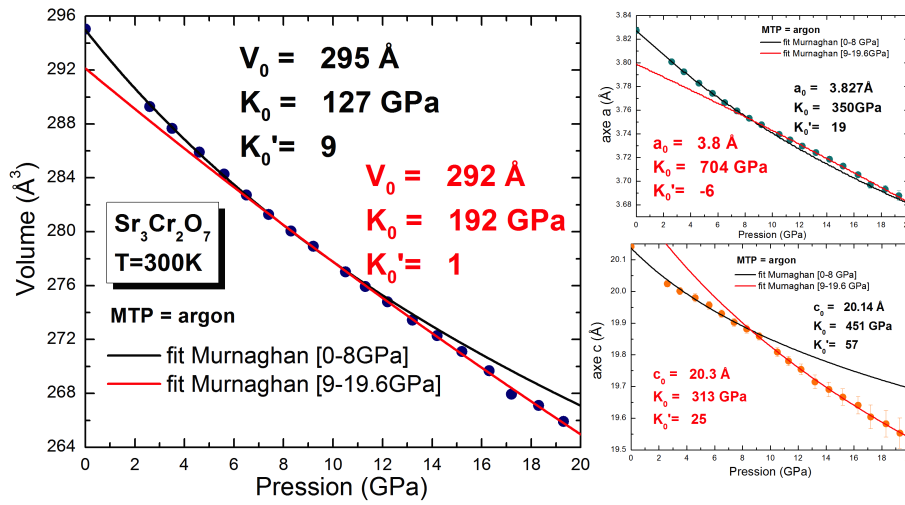


FIGURE 2.1.7 – Evolution des paramètres de maille et du volume (MTP : argon) en fonction de la pression de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  à température ambiante et fits d'équation Murnaghan

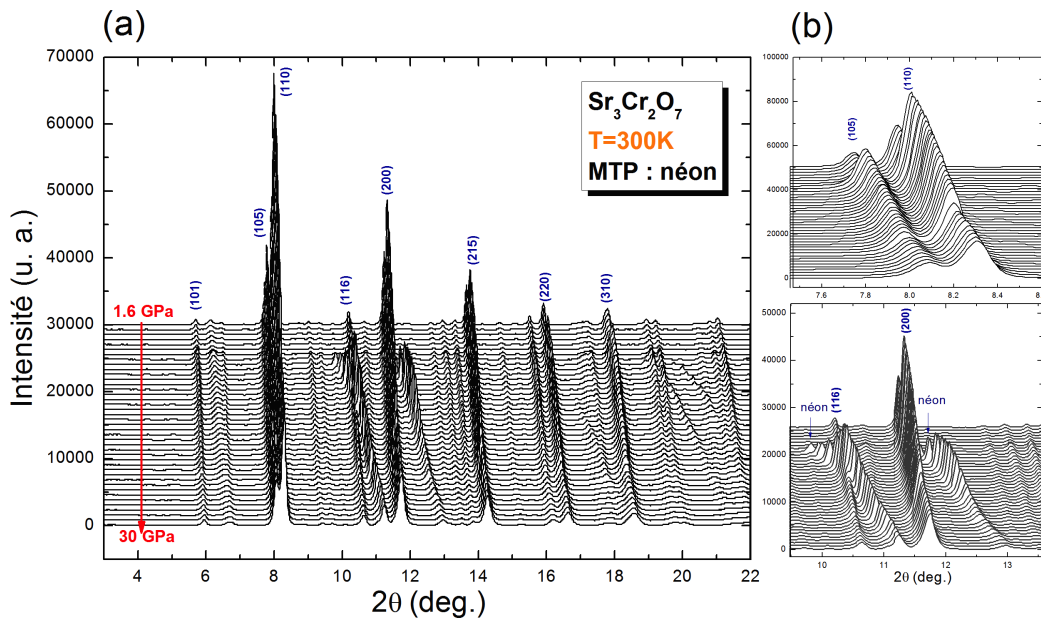


FIGURE 2.1.8 – (a) Diffractogrammes de RX de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression (MTP : néon) À  $T=300K$  (b) zoom sur les pics caractéristiques les plus intenses (105), (110), (106) et (200) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ .

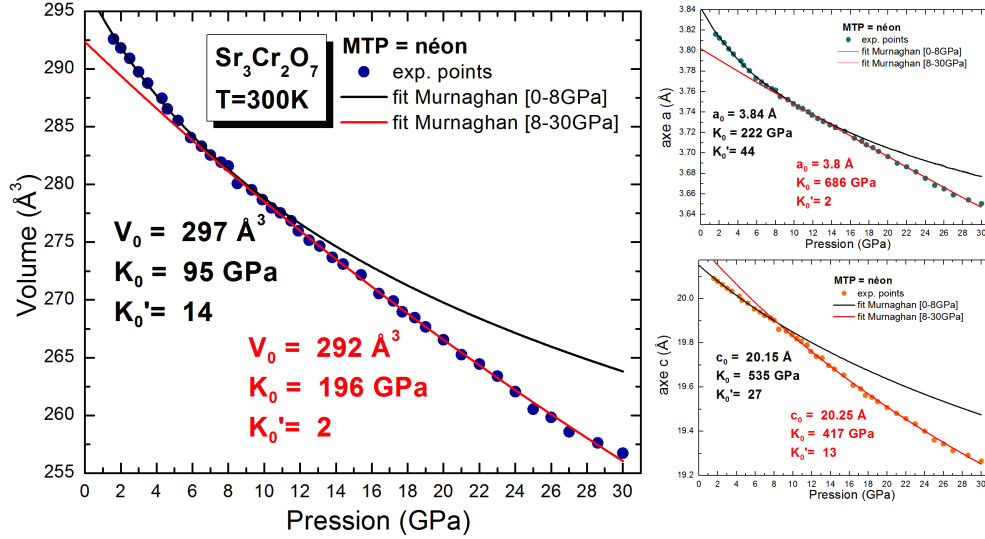


FIGURE 2.1.9 – Evolution des paramètres de maille et du volume (MTP : néon) en fonction de la pression de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  à température ambiante.

( $K_0=222$  GPa) que suivant l'axe  $c$  ( $K_0=535$  GPa). A  $P>P_c$  la phase devient plus dure selon l'axe  $a$  où le module d'incompressibilité  $K_0$  triple de valeur ( $K_0=686$  GPa), alors qu'il ne diminue que légèrement suivant l'axe  $c$  ( $K_0=417$  GPa). L'évolution contre-intuitive du paramètre  $c$  avec la pression pour une phase 2D, questionnée à l'étude en chargement argon, semble donc bien intrinsèque à la phase Sr327 (le néon étant hydrostatique au moins jusqu'à 50 GPa). Enfin on peut considérer que les fits réalisés sur le chargement au néon sont plus fiables car la mesure comporte plus de pas en pression et une gamme de pression plus importante.

### 2.1.1.4 Conclusion

Lors de ces trois études de DRX sous pression à température ambiante (voir Tableau 2.1), la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  semble à  $P<P_c=8$  GPa davantage se comprimer dans le plan ( $\frac{\Delta a}{a_0} \approx -2\%$ ) que suivant l'axe  $c$  ( $\frac{\Delta c}{c_0} \approx -1.5\%$ ).

MTP	Volume				a				c			
	$P<P_c$		$P>P_c$		$P<P_c$		$P>P_c$		$P<P_c$		$P>P_c$	
	$K_0$	$K_0'$	$K_0$	$K_0'$	$K_0$	$K_0'$	$K_0$	$K_0'$	$K_0$	$K_0'$	$K_0$	$K_0'$
4 :1 méth-éth	81(8)	18	297(32)	-5	183(11)	55	1006(423)	2	497(11)	39	646(347)	-16
Argon	127(4)	9	192(14)	1	350(8)	19	704(29)	-6	451(7)	57	313(14)	25
Néon	95(4)	14	196(4)	2	222(5)	44	686(7)	2	535(6)	27	417(4)	13

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des modules d'incompressibilité et leur dérivée, selon différents milieux transmetteurs de pression (MTP) utilisés, avant et après la pression critique de changement de régime ( $P_c$ ).



Un comportement opposé, où la phase se comprime davantage suivant l'axe  $c$ , est plutôt attendu de la part d'une phase 2D et lamellaire. On ne retrouve ce comportement qu'à partir de  $P > P_c$ , pressions auxquelles le chromate se durcit de façon drastique dans le plan où  $K_0$  double au minimum de valeur (aussi bien dans l'étude en argon que néon), la phase se comprimant alors plus selon l'axe  $c$  ( $\frac{\Delta c}{c_0} \approx -3\%$ ) que dans le plan ( $\frac{\Delta a}{a_0} \approx -2.6\%$ ). Tout au long de la compression, la phase semble rester de symétrie  $I4/mmm$ , aucun

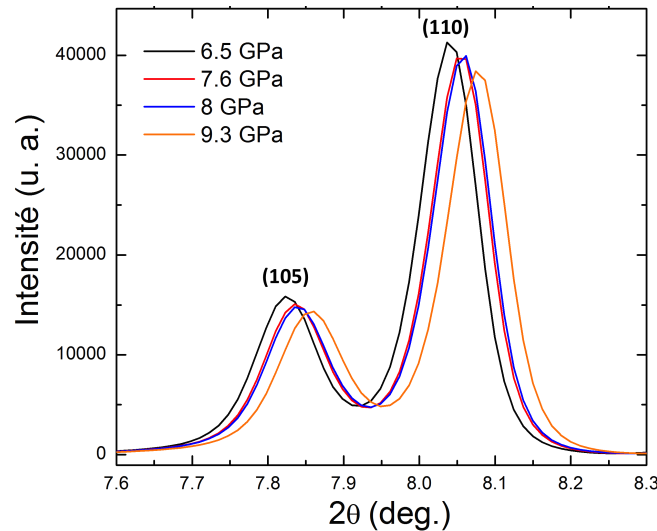


FIGURE 2.1.10 – Zoom sur les pics (105) et (110) des diffractogrammes en fonction de la pression (en chargement néon) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  à  $T=300K$

élargissement significatif ou apparition de pics ne sont constatés, notamment sur les pics les plus intenses (105) et (110) (Figure 2.1.9) contrairement aux mesures suivantes à basse températures.

## 2.1.2 DRX sous pression à basse température

### 2.1.2.1 Chargement néon

Un deuxième chargement au néon a permis d'atteindre cette fois-ci les basses températures, sur le même échantillon n°3 de la phase Sr327. La cellule a été refroidie jusqu'à  $T=100K$  et à pression quasi-constante ( $P \sim 3$  GPa). Lors de cette descente en température, nous avons pu faire quelques acquisitions à différentes températures (Figure 2.1.11) et constater la même variation des paramètres de maille à la  $T_{Néel} = 210K$ . En effet, nous avons observé à pression ambiante une variation des paramètres de maille de  $\Delta(a) = +0.3\%$  et  $\Delta(c) = -1.33\%$  (voir Partie 1.4.2). Ici, à  $P=3$  GPa, nous obtenons  $\Delta(a) = +0.7\%$  et  $\Delta(c) = -0.8\%$ . Cette distorsion, comparée à celle à pression ambiante, est mieux répartie selon les axes  $a$  et  $c$ , bien que la variation du rapport  $c/a$  soit exactement la même dans les deux cas ( $\Delta(c/a) = -1.7\%$ ). Nous nommerons, dans la suite, la phase non distordue (température et pression ambiantes,  $I4/mmm$ ) la phase1 et la phase distordue (de même symétrie  $I4/mmm$ ) la phase1' ( $a' > a$  et  $c' < c$ ). Les résultats suivants sont toujours en cours d'analyse.

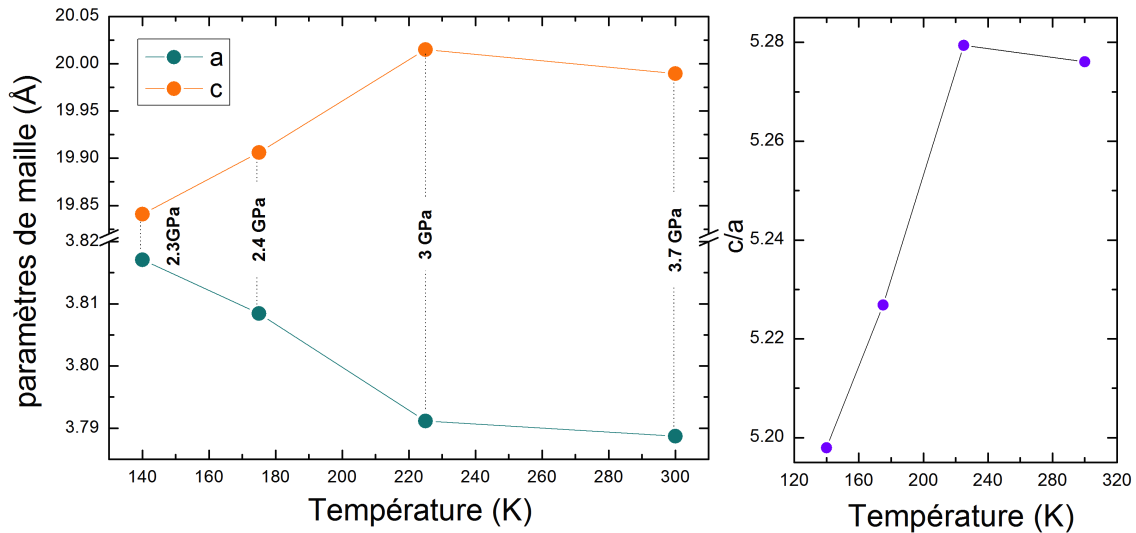


FIGURE 2.1.11 – Evolution en température des paramètres de maille de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  lors de la descente en température du deuxième chargement au néon en cellule à enclumes de diamant.

### Compression à $T=100K$

Une fois l'échantillon refroidi à  $T=100K$  (et ayant transité vers la phase1'), les diffractogrammes ont été acquis tous les 0.5 GPa jusqu'à  $P=16.3$  GPa (Figure 2.1.12). Plusieurs phénomènes sont constatés.

Premièrement, à une pression  $P < 4GPa$  (en vert), la phase Sr327 s'indexe parfaitement dans une maille RP  $n=2 I4/mmm$  de la phase1' ( $a' > a$  et  $c' < c$ ) dont les paramètres de maille évoluent de façon monotone avec la pression.

Pour  $4GPa \leq P \leq 8.6GPa$ , un épaulement du pic (110) (flèche verte Figure 2.1.15) va, au fur et à mesure de la compression, se développer jusqu'à observer un dédoublement du pic (110) bien distinct (flèches bleues sur la Figure 2.1.15). Suite à ce dédoublement du pic (110), on nommera le pic orienté du côté des grands  $\theta$  « GT » et le pic orienté vers les bas  $\theta$  « BT ». On observe aussi à cette pression un dédoublement du pic (11 10) (Figure 2.1.16). Le même phénomène est remarqué à plus hauts  $\theta$  sur les pics (20-10) et (220) (Figure 2.1.16). A noter aussi l'apparition d'un pic large (symbole [2] Figure 2.1.13a). Une première transition structurale semble donc avoir lieu à  $P=4GPa$  au sein de la phase Sr327 quadratique.

Pour  $8.6 < P < 11GPa$ , le pic « BT » redevient relativement plus intense par rapport au pic « GT ».

Enfin, à  $P \geq 11GPa$ , on constate de nouveau un changement relatif d'intensités, le pic « GT » redevient plus intense que le pic « BT ». De plus, à cette même pression  $P=11GPa$ , un dédoublement est observé sur le pic (200) (Figure 2.1.17a), ainsi qu'un décalage vers les hauts  $\theta$  des pics (11-10) et (215) (Figure 2.1.16 et Figure 2.1.17). Une deuxième transition structurale semble donc se passer à  $P=11$  GPa.

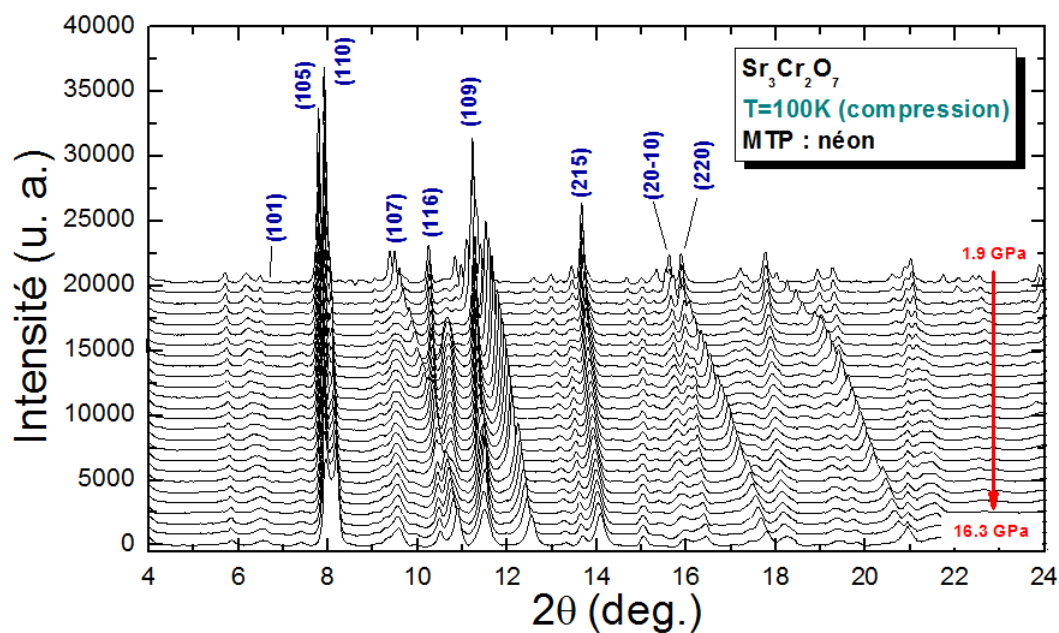


FIGURE 2.1.12 – Diffractogrammes de RX ( $\lambda = 0.37598\text{\AA}$ ) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression (compression, MTP : néon) à  $T=100\text{K}$

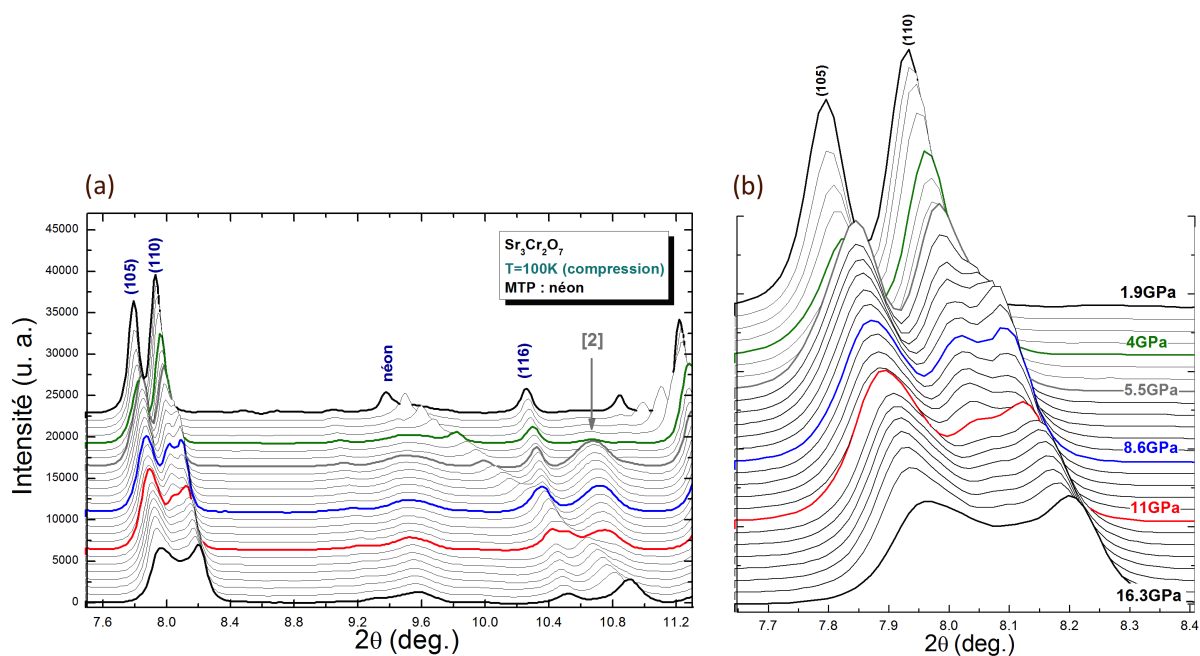


FIGURE 2.1.13 – Zoom sur les diffractogrammes de RX de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression (compression, MTP : néon) à  $T=100\text{K}$

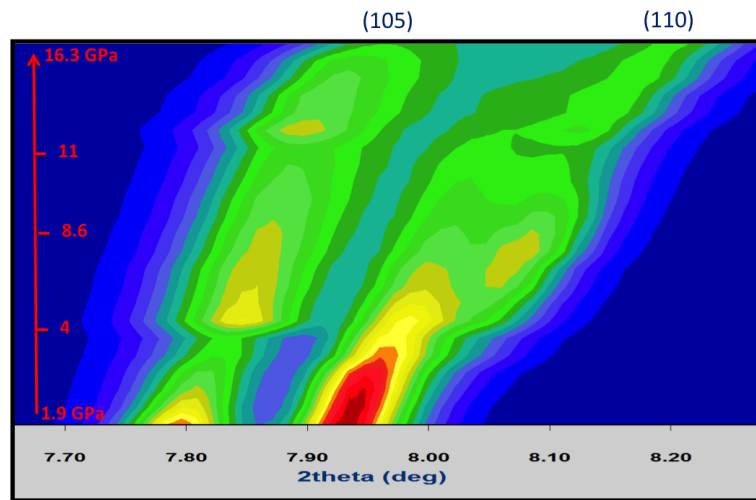


FIGURE 2.1.14 – Intensité des pics (105) et (110) en fonction de la pression à  $T=100K$  de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$

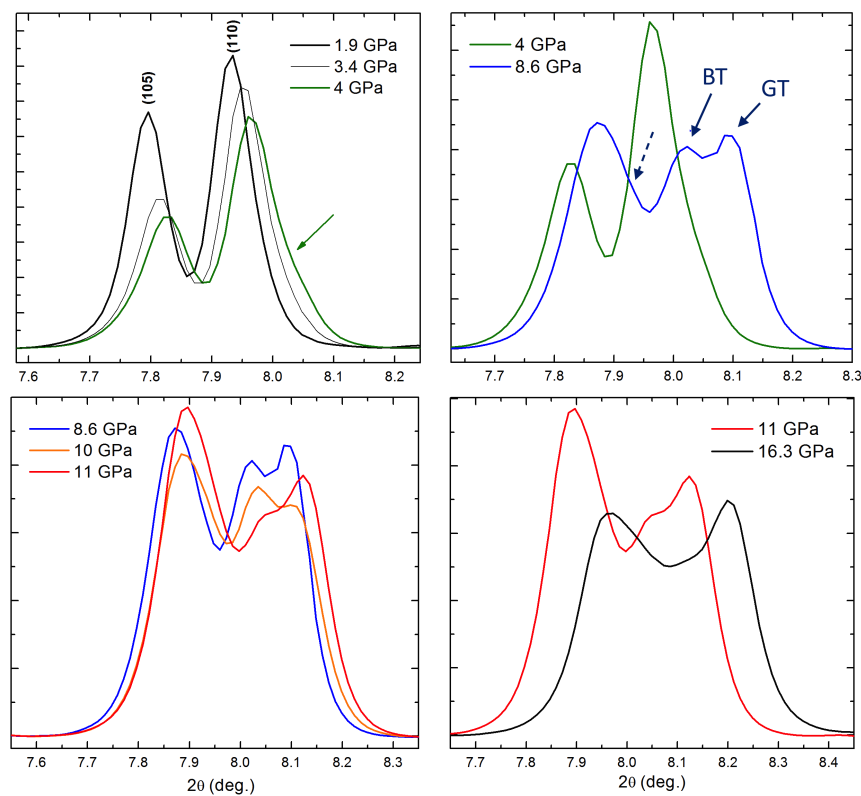


FIGURE 2.1.15 – Evolution des pics de Bragg (105) et (110) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression (compression, MTP : néon) à  $T=100K$

On a d'abord supposé qu'à partir de 4GPa, la phase1' transite de nouveau vers la phase1. Dans ce scénario, le pic « GT » serait alors du à la phase1 ( $a$  diminuant), comme

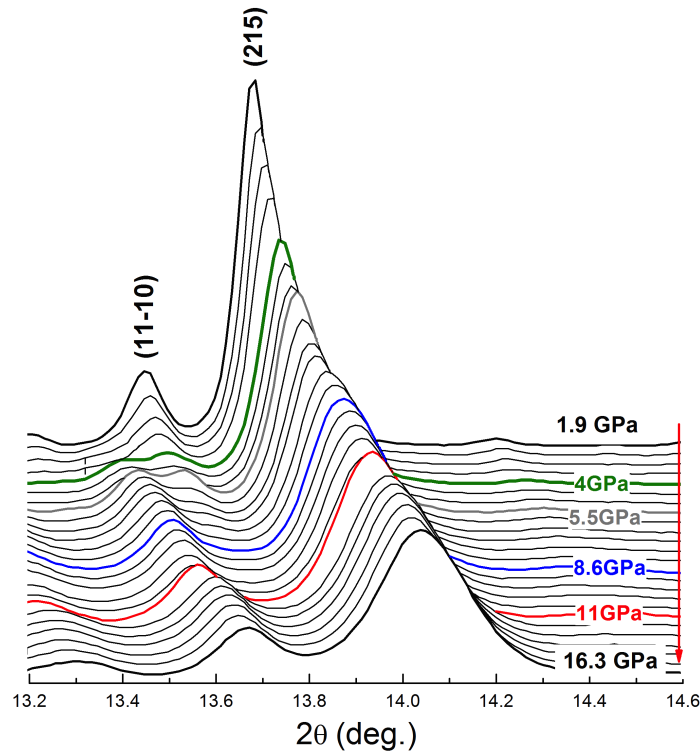


FIGURE 2.1.16 – Zoom sur les diffractogrammes de RX de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression (compression, chargement au néon) à  $T=100K$

pourrait le suggérer le dédoublement du pic (11-10) (Figure 2.1.16) vers un pic de plus petits thétas ( $c$  plus grand). Il y aurait coexistence de ces deux phases jusqu'à  $P=8.6GPa$ , pression à laquelle le pic (11-10) de la phase 1' disparaît signifiant que tout l'échantillon aurait transité vers la phase1. Mais dans ce cas, on devrait aussi constater la disparition du pic « BT », correspondant (dans cette hypothèse) au pic (110) de la phase1'. Or on peut voir que les deux pics « BT » et « GT » sont présents jusqu'à  $P=16.3GPa$  (Figure 2.1.15 et 2.1.13). Cette hypothèse, de coexistence de deux phases quadratiques (phase1'+phase1) ne semble donc pas possible.

Ce genre de dédoublement n'a pas été observé (dans la limite de résolution) lors de la descente en température à  $P=0$ , aussi bien en mesures de DRX de laboratoire (Brüker D8, Figure 2.1.18) qu'en synchrotron à l'ESRF (BM25, Figure 1.4.23) . Il semble que la phase quadratique  $I4/mmm$  transite à  $P=4GPa$  vers une structure probablement de plus basse symétrie.

### Décompression à $T=150K$

Après avoir atteint la pression de  $P=16.3 GPa$  à  $T=100K$ , l'échantillon a été réchauffé à  $T=150K$  pour ensuite réaliser une décompression (Figure 2.1.20). Lors du chauffage, la pression a atteint  $P=23 GPa$  (Figure 2.1.19a), et on peut constater que le dédoublement observé sur les pics (105) et (110) à  $T=100K$  est toujours présent bien qu'affaiblit (Figure 2.1.19b).

En effet, on retrouve à hautes pressions (Figure 2.1.21 et 2.1.22) le profil très large des pics de Bragg (105) et (110). Le pic large [2] observé à  $T=100K$  n'est plus visible. Pour les

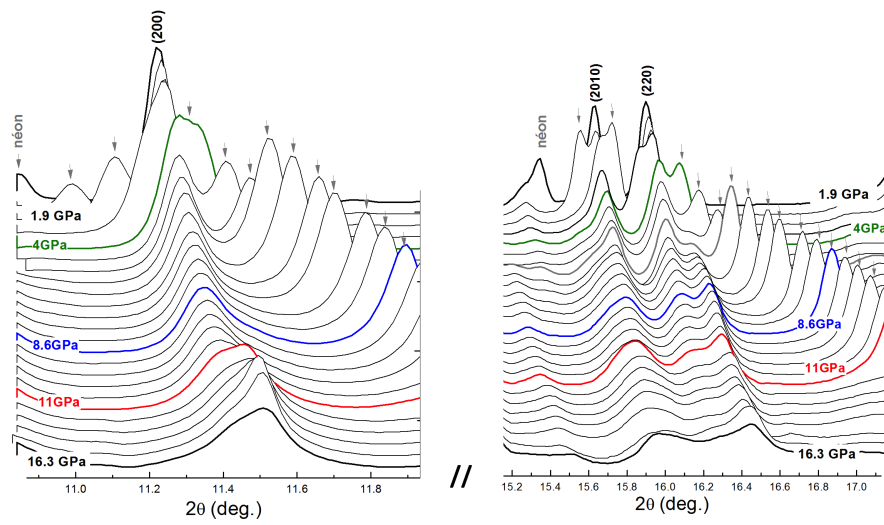


FIGURE 2.1.17 – Zoom sur les diffractogrammes de RX de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression (compression, MTP : néon) à  $T=100K$

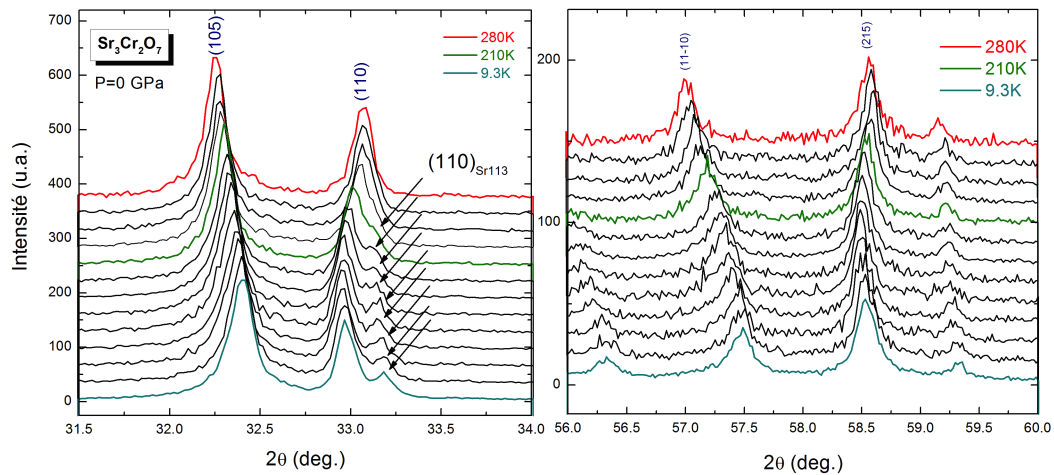


FIGURE 2.1.18 – Diffractogrammes réalisés en laboratoire (Bruker D8) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la température à pression ambiante

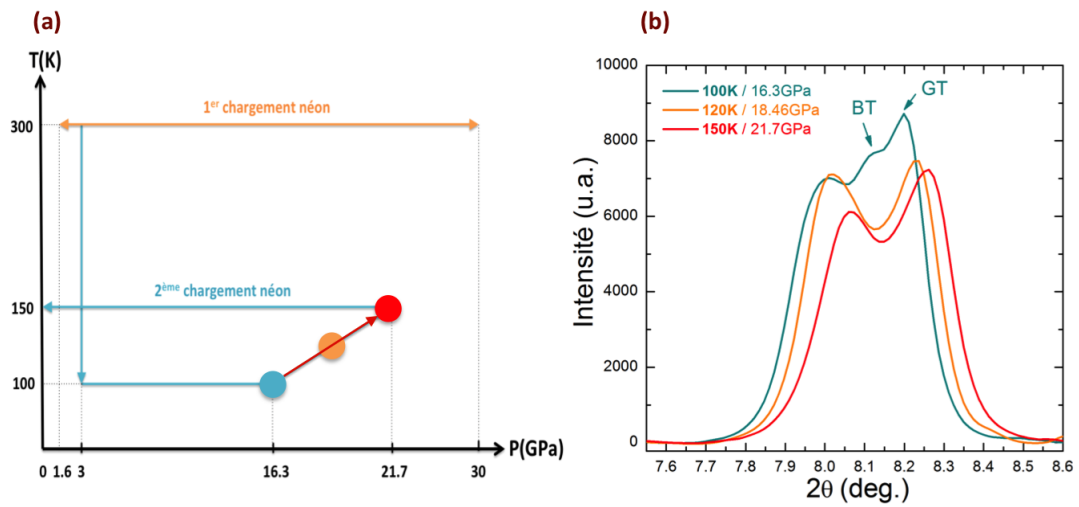


FIGURE 2.1.19 – (a) Parcours schématique de l'étude de DRX sous pression à basse température (MTP : néon) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ . Le chauffage de 100K à 150K est indiqué par la flèche rouge. (b) Evolution des pics de Bragg (105) et (110) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  lors du chauffage de 100K à 150K.

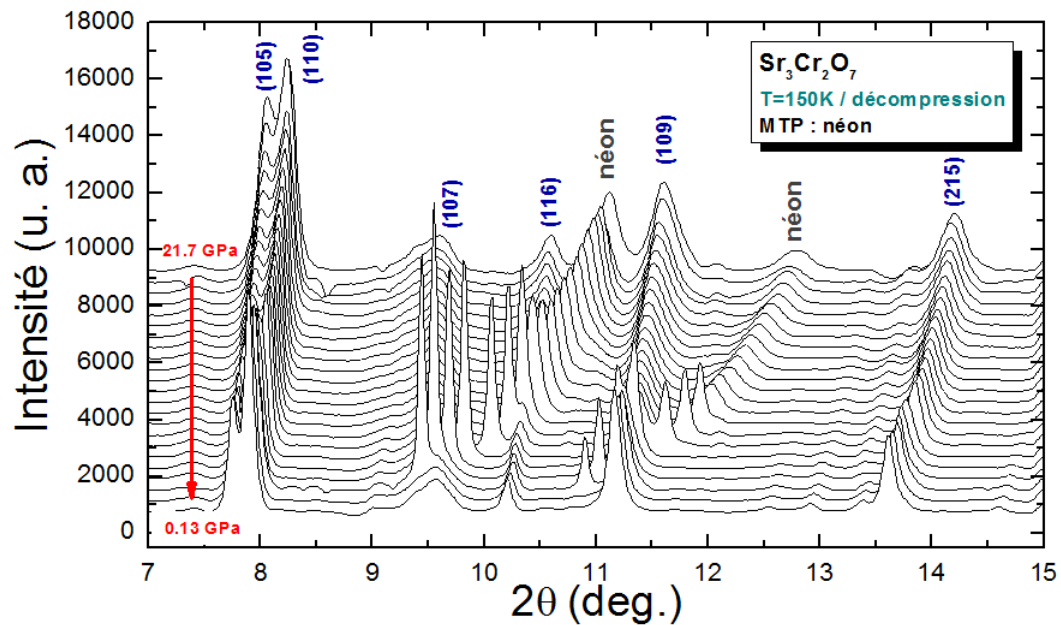


FIGURE 2.1.20 – Diffractogrammes de RX de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression (décompression, MTP : néon) à  $T=150K$

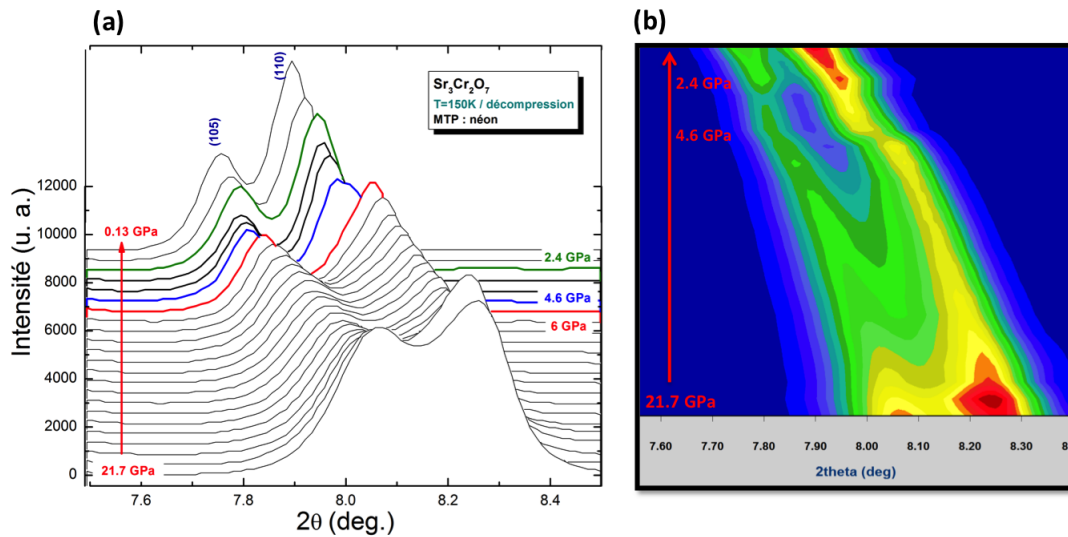


FIGURE 2.1.21 – (a) Zoom sur les pics de Bragg (105) et (110) de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  lors de la décompression à  $T=150K$  (b) Intensité des pics de Bragg (105) et (110) en fonction de la pression à  $T=150K$ .

analyses suivantes, nous irons dans le sens des basses pressions vers les hautes pressions.

A  $P \leq 2.4GPa$  (en vert), la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  s'indexe parfaitement dans une maille RP  $n=2$   $I4/mmm$  de la phase 1' ( $a' > a$  et  $c' < c$ ). Les pics évoluent de façon monotone vers les hauts  $\theta$  (Figure 2.1.21b et Figure 2.1.22a).

Entre  $2.4GPa < P \leq 4.6GPa$ , les pics s'élargissent légèrement et évoluent cette fois vers les bas  $\theta$  (Figure 2.1.21b et Figure 2.1.22a). On retrouve le décalage vers les bas  $\theta$  du pic (11-10) en Figure 2.1.22b.

Enfin, à  $P \geq 6GPa$ , on observe un décalage assez intense des pics de Bragg vers les hauts  $\theta$  (Figure 2.1.21b). Ceux-ci évoluent ensuite de façon monotone avec la pression jusqu'à  $P=21.7 GPa$ .



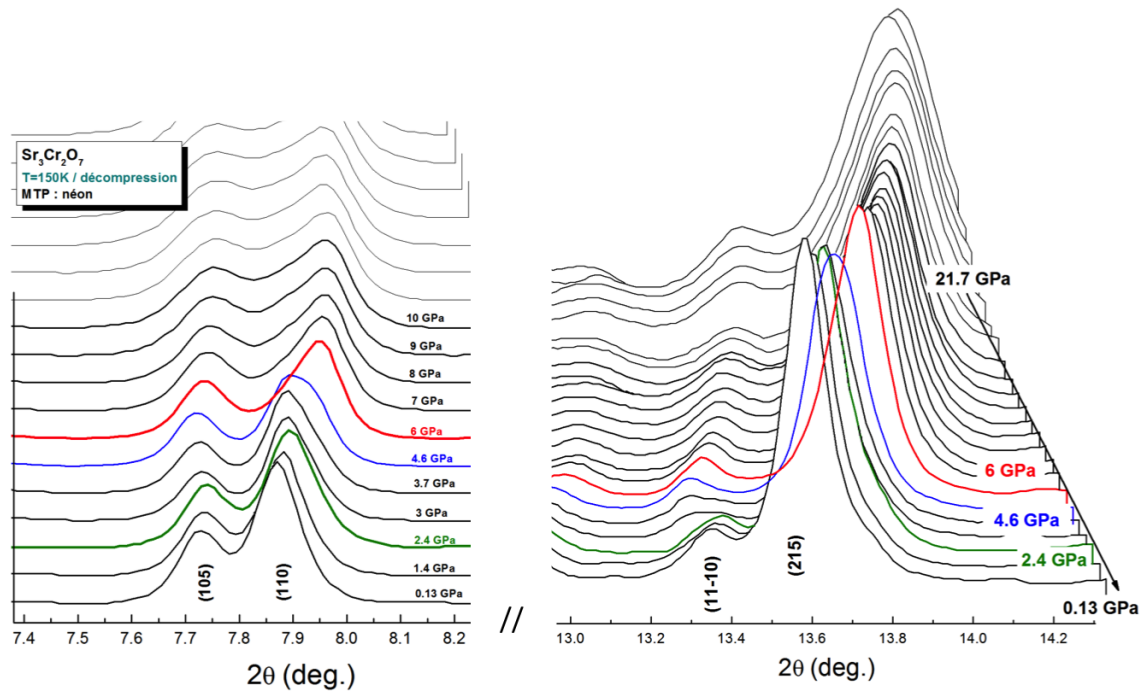


FIGURE 2.1.22 – Zoom sur les diffractogrammes de RX de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la pression (décompression, MTP : néon) à  $T=150K$

## Discussion

Nous observons aussi bien lors de la compression à  $T=100K$  que de la décompression à  $T=150K$ , les signes d'au moins une transition structurale au sein de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ . La phase 1' semble en effet transiter vers une structure de plus basse symétrie justifiée par l'élargissement ou le dédoublement de pics de Bragg. On peut penser à une transition vers une phase orthorhombique ( $a \neq b$ ), les pics de type  $(hk0)$  semblant plus sensibles aux transitions observées. Un travail de recherche de structure est en cours. Pour cela, nous pouvons observer ce qu'il se passe dans d'autres composés RP  $n=2$ .

Dans le composé  $La_2SrCr_2O_7$ [59], une étude DNP et des calculs de DFT montrent que la phase  $n=2$  RP adopte une structure orthorhombique de groupe d'espace  $A2/a$  ( $a = 5.492\text{\AA}$ ,  $b = 5.479\text{\AA}$  et  $c = 20.182\text{\AA}$ ). Cette distorsion de la maille (Figure 2.1.23a) est due au couplage entre un arrangement inhabituel des cations en site cationique A et une rotation des octaèdres  $CrO_6$  différente selon les axes cartésiens  $(x,y,z)$ .

Il a été récemment confirmé, par une expérience de DRX à haute résolution[34] (sur un échantillon de grande pureté), que la phase  $Sr_2VO_4$  subit deux transitions de phase en température (Figure 2.1.23b). Une première, de la phase quadratique  $I4/mmm$  vers une structure orthorhombique à  $T=136K$ , et la deuxième à  $T=100K$  (juste après  $T_{Néel}=105K$ ) vers (de nouveau) une structure quadratique  $I4/mmm$  (de paramètre  $c$  plus grand). Teysier et al. [34] expliquent que durant l'intervalle de température  $[100-136K]$ , il y a compétition entre un couplage spin-orbite et un ordre orbital nématique, induisant une distorsion structurale orthorhombique. Mais à  $T_{Néel}$ , le couplage spin-orbite prend le dessus et la symétrie quadratique est retrouvée.

A pression ambiante, nous n'observons pas de distorsion dans le plan  $ab$  à basse température (voir Chapitre I). Mais il semble, d'après ces premières analyses de l'expérience de DRX sous pression, que la maille quadratique  $I4/mmm$  se distorde à basse pression

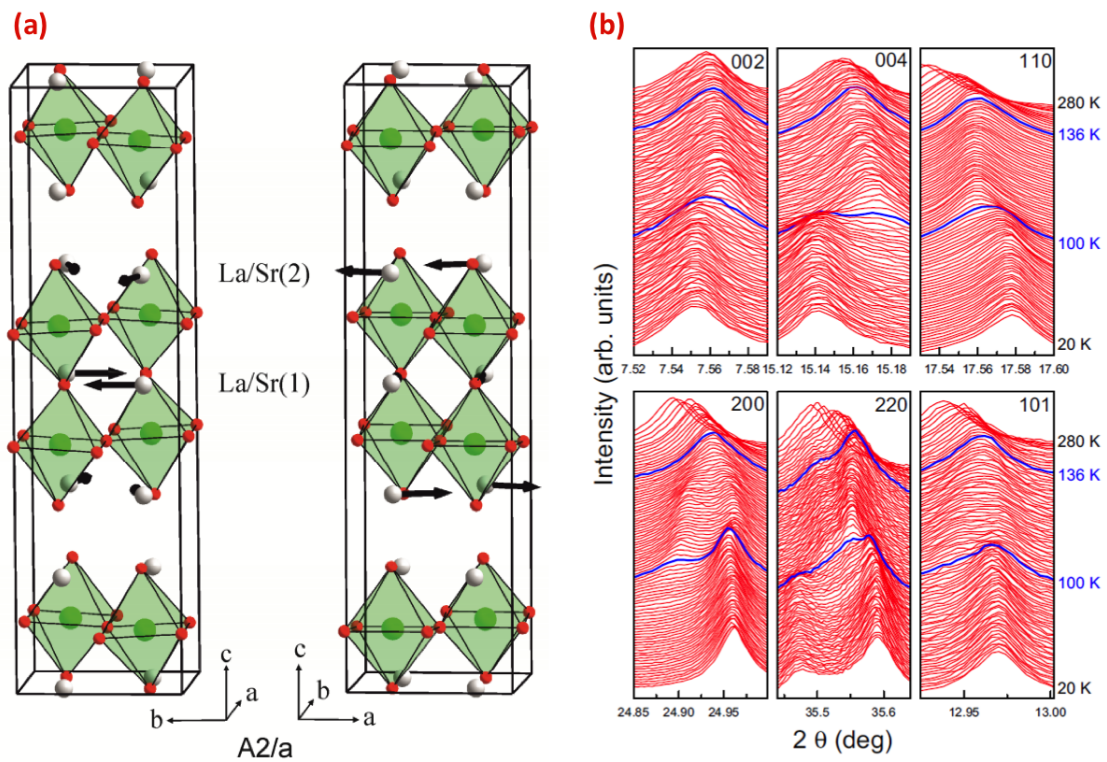


FIGURE 2.1.23 – (a) Structure de la phase  $La_2SrCr_2O_7$ [59] affinée dans le groupe d'espace  $A2/a$ . Les flèches indiquent le déplacement depuis la position de haute symétrie  $I4/mmm$  des cations (La/Sr) en site A (b) Evolution en température de certaines réflexions de Bragg de la phase  $Sr_2VO_4$  (DRX haute résolution)[34]

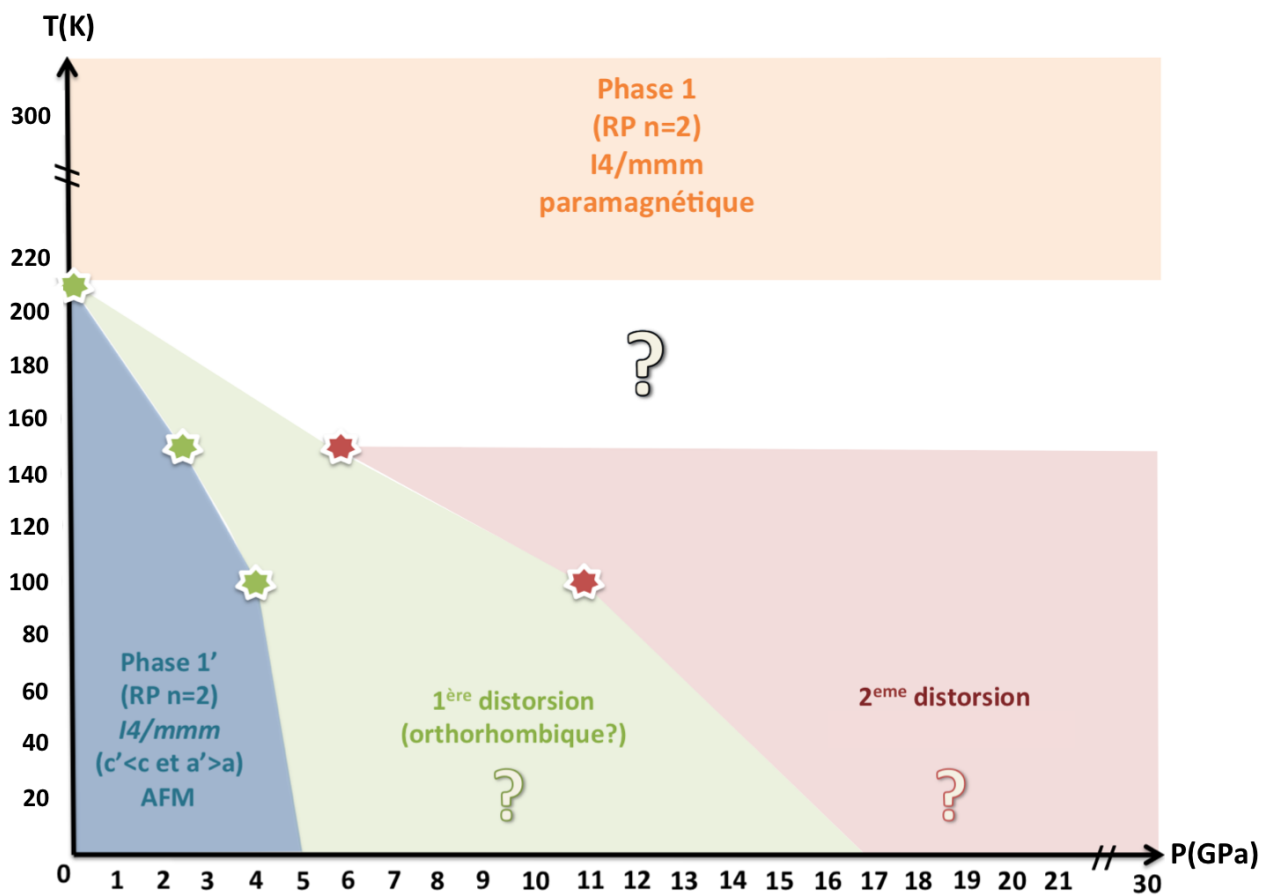


FIGURE 2.1.24 – Diagramme de phase P-T hypothétique de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ . Les étoiles vertes (resp. rouges) indiquent la position de la 1<sup>ère</sup> (resp. la deuxième) transition observée lors de l'étude de DRX sous pression.

vers une supposée structure orthorhombique. Un premier (hypothétique) diagramme de phase P-T peut alors être construit (Figure 2.1.24).

### 2.1.3 Mesure de transport sous pression

Des mesures de transport sous pression ont été réalisées (Figure 2.1.25) avant mon arrivée sur un échantillon Sr327 de pureté similaire aux échantillons présentés dans cette thèse. Un morceau polycristallin a été compressé dans une cellule de type Bridgman et contacté par cinq fils de platine. L'échantillon a été ensuite refroidi à la température de l'hélium liquide. Aucune transition métal-isolant n'est observée jusqu'à 20 GPa et 4K

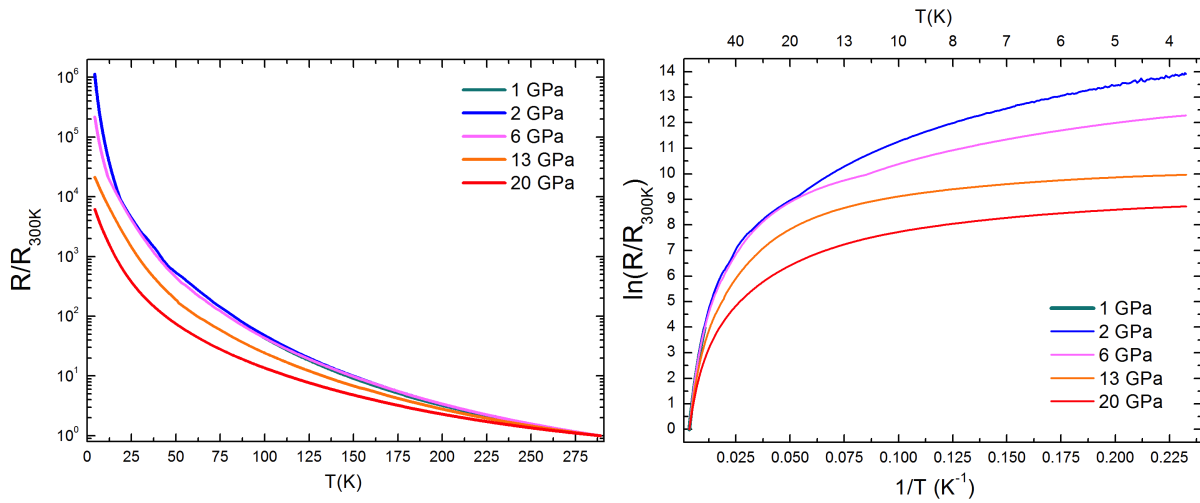


FIGURE 2.1.25 – Courbes de transport sous pression de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  en fonction de la température.

(Figure 2.1.25). Le gap extrait des mesures dans la gamme haute température  $T > T_{Néel}$  (Figure 2.1.26) est d'ordre constant jusqu'à 6 GPa puis diminue. Cette pression est proche de celle où un changement de comportement des paramètres de maille a été remarqué ( $P_c=8$ GPa) lors de la mesure de DRX sous haute pression à température ambiante (vue précédemment). On peut extraire les gaps avant et après la première transition structurale observée par DRX/HP : à 100K/4GPa et à 150K/2.4GPa. Les pressions les plus proches en mesure de transport sont  $P=1$ GPa,  $P=2$ GPa et  $P=6$ GPa. A ces deux pressions, on observe effectivement un léger changement de variation de la courbe de transport (Figure 2.1.27) et une diminution de gap à  $T=182$ K pour la courbe de transport à  $P=1$  GPa, à  $T=163$ K pour la courbe de transport à  $P=2$  GPa et à  $T=69$ K pour la courbe à  $P=6$  GPa. Nous pouvons ainsi compléter le diagramme de phase de la phase Sr327 en ajoutant les points de transition observés en transport (Figure 2.1.28). Les points à  $P=1$ GPa et 2GPa s'accordent avec la frontière du domaine d'existence de la phase 1'. Toutefois, on peut s'interroger sur la précision de la détermination de ces gaps étant donné les faibles variations de régime constatées sur ces intervalles de températures. En supposant ces variations de gap réelles, la phase 1' transite vers une phase de plus basse symétrie et de gap plus faible.

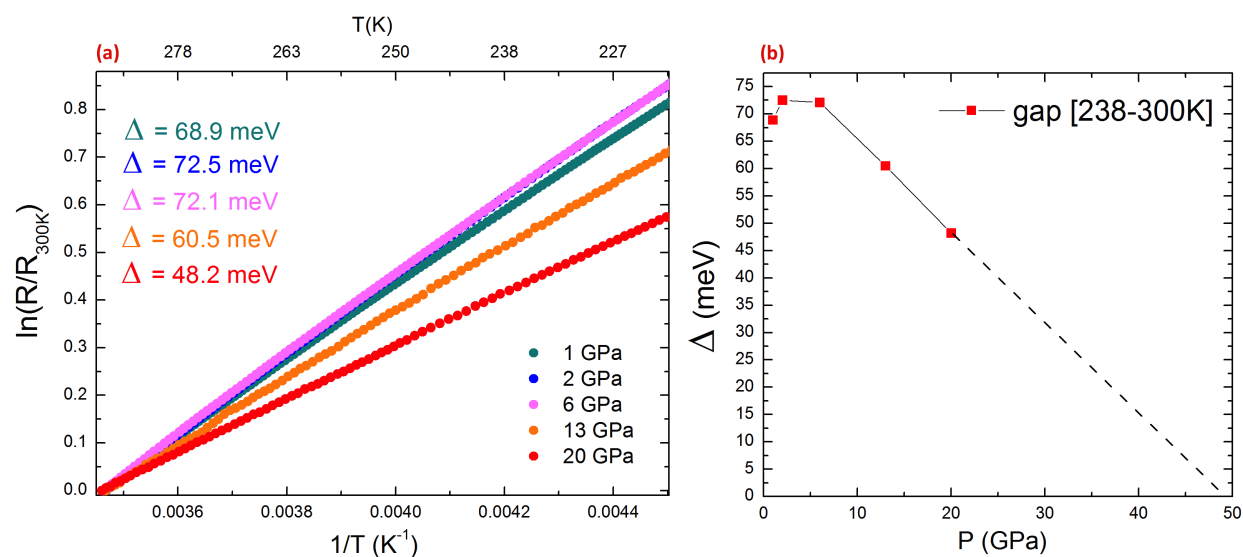


FIGURE 2.1.26 – (a) Fit des courbes de transport sous pression de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  à haute température (b) Dépendance en pression du gap extrait à haute température [238-300K]

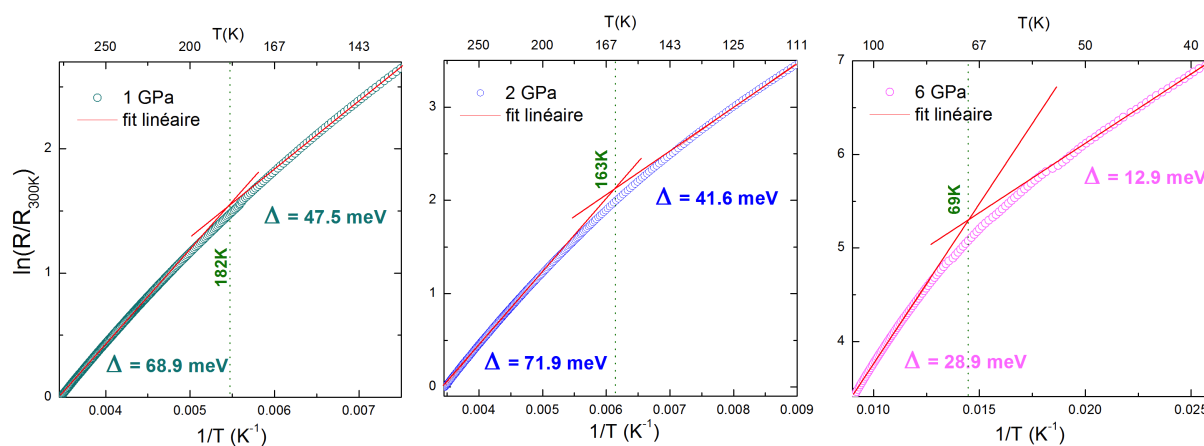


FIGURE 2.1.27 – Fits des courbes de transport de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  à  $P=1$ GPa,  $P=2$ GPa et  $P=6$ GPa par une loi d'activation thermique

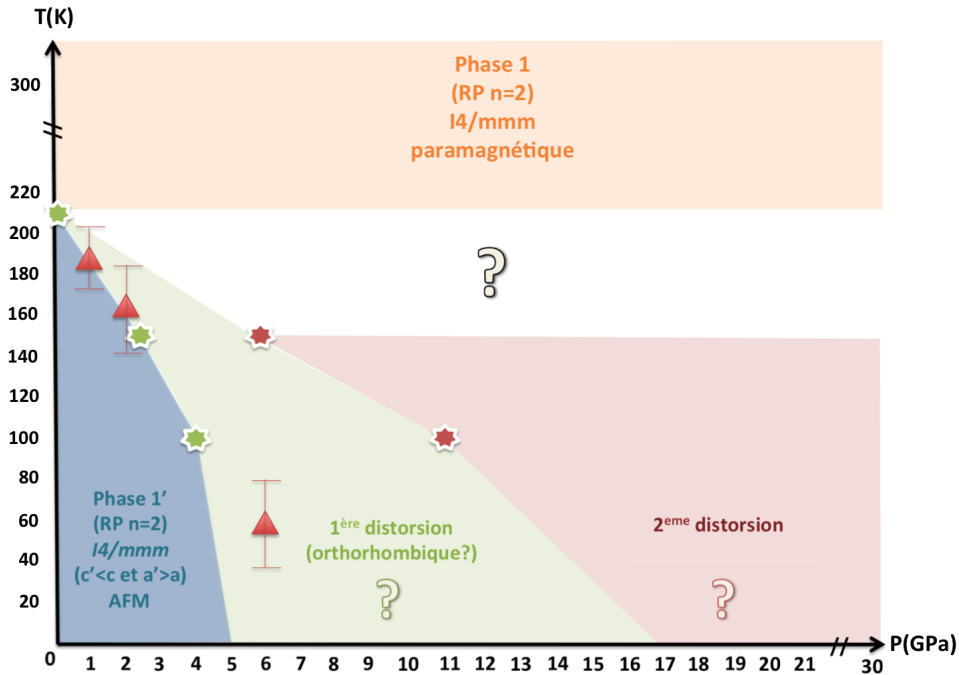


FIGURE 2.1.28 – Diagramme de phase P-T hypothétique de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ . Les étoiles vertes (resp. rouges) indiquent la position de la 1ère (resp. la deuxième) transition observée lors de l'étude de DRX sous pression. Les triangles rouges correspondent à la diminution de gap observée en transport sous pression.

## 2.2 Phase $Sr_2CrO_4$

Pour l'étude DRX sous pression et à température ambiante réalisée sur la phase  $Sr_2CrO_4$  à SOLEIL (ligne PSICHE), nous avons aussi utilisé un échantillon synthétisé avant mon arrivée, de pureté et propriétés identiques aux échantillons introduits dans cette thèse. Comme pour Sr327, cet échantillon était le seul dont il nous restait des morceaux purs, les échantillons n°1-2-3 ayant été mélangés pour l'étude de DNP (Partie 1.4). Nous avons utilisé les mêmes cellules à enclumes de diamant que lors de l'étude la phase Sr327. Deux milieux transmetteurs de pression ont été utilisés : alcool et argon. Les résultats de l'étude en chargement alcool ne sont pas présentés par faute d'un nombre de points en pression insuffisant.

### 2.2.1 DRX sous pression à température ambiante

#### 2.2.1.1 Chargement argon

Le chargement cryogénique à l'argon permet d'appliquer une pression hydrostatique au sein de l'échantillon jusqu'à 20 GPa. Nous n'observons pas de distorsion ou transition de phase jusqu'à 35 GPa (Figure 2.2.1). De la même manière que pour la phase Sr327, on peut extraire, à partir des diffractogrammes et via un affinement de type Rietveld, les paramètres de maille de la phase Sr214 en fonction de la pression. Des fits d'équation Murnaghan ont aussi été réalisés. La Figure 2.2.2 présente les évolutions des paramètres

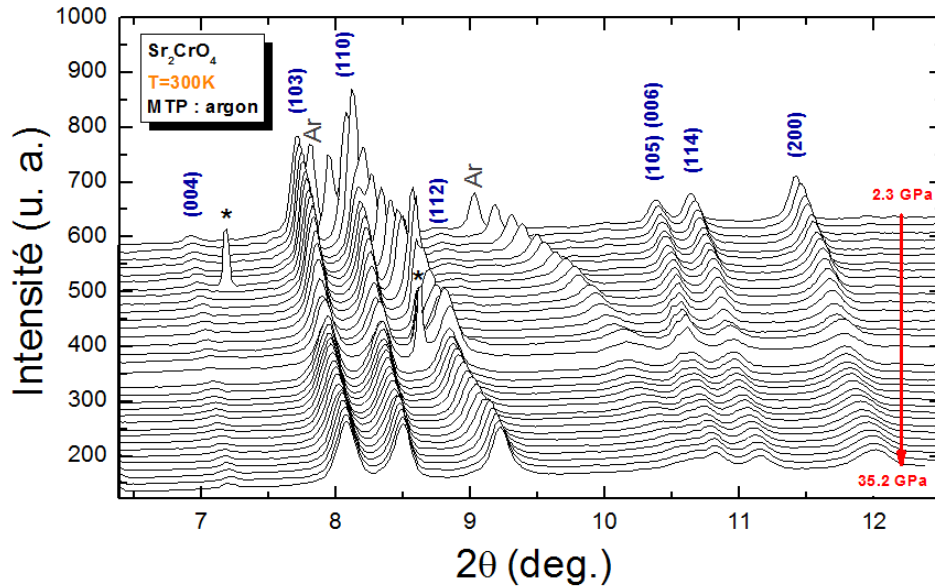


FIGURE 2.2.1 – Diffractogrammes de RX de la phase  $Sr_2CrO_4$  en fonction de la pression (compression, chargement à l’argon) à température ambiante. Les étoiles noires indiquent la position des pics de Bragg du diamant de l’enclume et les « Ar » ceux de l’argon.

de maille  $a$  et  $c$  ainsi que le volume de la maille en fonction de la pression. A  $P_c=22$  GPa, on observe un léger changement de régime dans la variation des paramètres de maille. Avant cette pression, le matériau semble davantage se compresser selon l’axe  $a$  ( $K_0=363$  GPa) avec  $\frac{\Delta a}{a_0} \approx -3.9\%$ , que l’axe  $c$  ( $K_0=723$  GPa) avec  $\frac{\Delta c}{c_0} \approx -2.8\%$ . Ce comportement en pression, à  $P < P_c$ , est semblable à celui observé pour la phase Sr327. Au-delà de  $P_c=22$  GPa, le module d’incompressibilité de l’axe  $c$  diminue drastiquement ( $K_0=225$  GPa) alors que celui de l’axe  $a$  ne varie quasiment pas ( $K_0=353$  GPa), le matériau se comprime alors de manière homogène :  $\frac{\Delta a}{a_0} \approx \frac{\Delta c}{c_0} \approx -1.7\%$ . Toutefois, on peut s’interroger sur l’origine de cette variation sur les paramètres de maille observée à  $P_c=22$  GPa. Phénomène intrinsèque ou non à la phase Sr214, cette valeur de pression est proche de la limite d’hydrostaticité de l’argon (20 GPa).

## 2.2.2 Mesure de transport sous pression

Comme pour la phase Sr327, des mesures de transport sous pression ont été réalisées avant mon arrivée sur le même échantillon utilisé lors de l’étude de DRX sous pression. Phase isolante à pression ambiante, aucune transition métal-isolant n’a été observée jusqu’à 20 GPa. Contrairement à la phase Sr327 où la valeur du gap à haute température diminue qu’à partir de  $P=6$  GPa, le gap à haute température de la phase Sr214 diminue de manière monotone avec la pression (Figure 2.2.3). En extrapolant la courbe, la phase Sr214 deviendrait métallique aux alentours de  $P=70$  GPa, soit 20 GPa plus haut qu’extrapolé sur la phases Sr327.

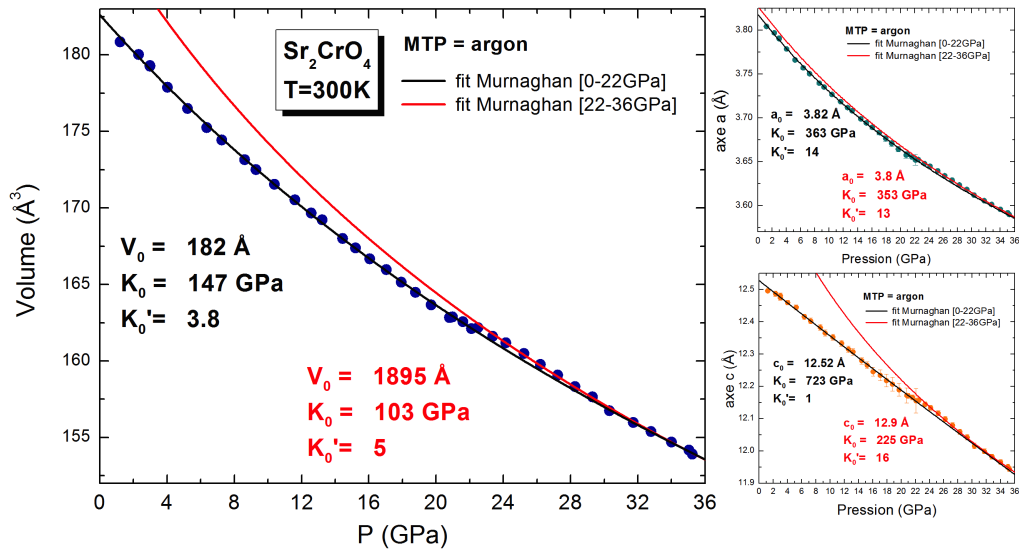


FIGURE 2.2.2 – Evolution des paramètres de maille et du volume (MTP : argon) en fonction de la pression de la phase  $Sr_2CrO_4$  à température ambiante et fits d'équation Murnaghan.

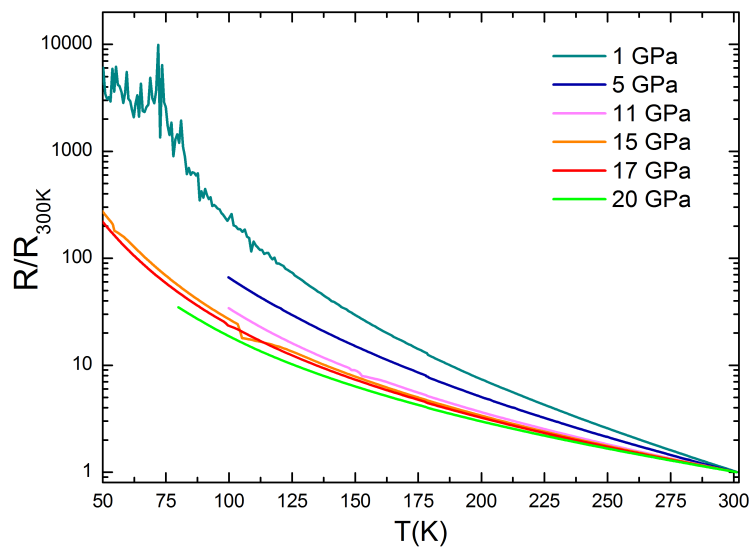


FIGURE 2.2.3 – Dépendance en température de la résistance (normalisée à la valeur à température ambiante) à différentes pressions de la phase  $Sr_2CrO_4$



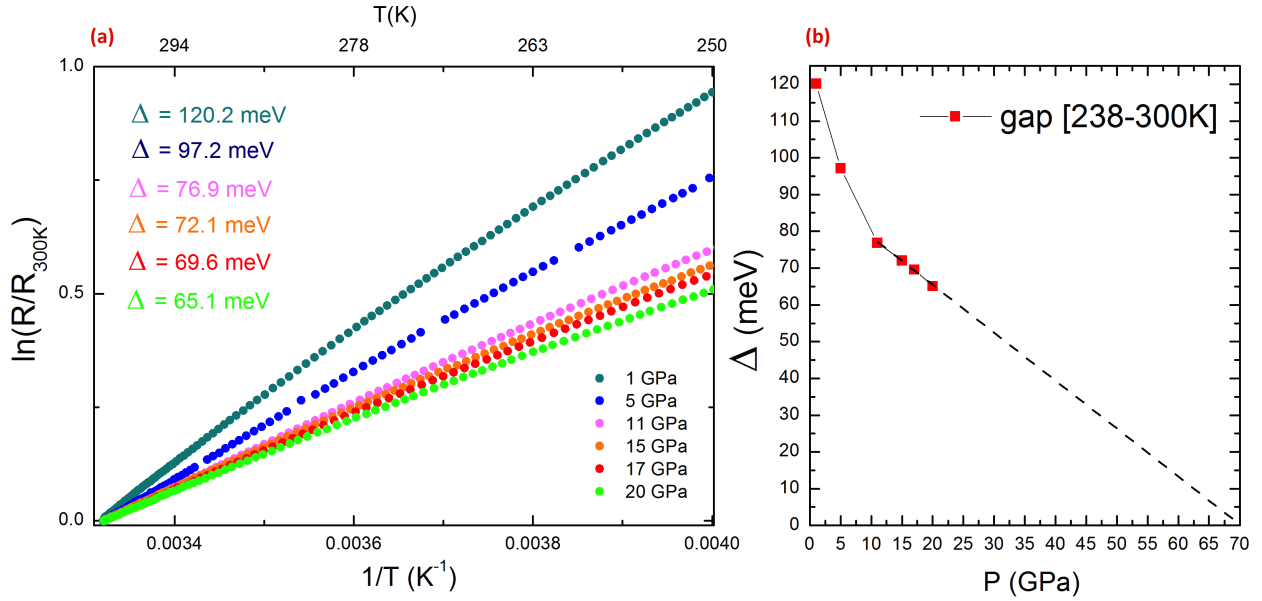


FIGURE 2.2.4 – (a) Fit des courbes de transport sous pression de la phase  $Sr_2CrO_4$  à haute température (b) Dépendance en pression du gap extrait à haute température [238-300K]

## 2.3 Phase $SrCrO_3$

Nous avons, lors de ces études de DRX et transport sous pression, voulu vérifier sur nos échantillons les deux phénomènes observés par Zhou et al.[40], c'est à dire la transition métal-isolant à  $P=10$  GPa et l'anomalie sur la variation de volume à  $P=5$  GPa (Partie 1.1). Ces deux études ont été réalisées sur l'échantillon Sr113-BP. Nous avons utilisé les mêmes cellules à enclumes de diamant que lors de l'étude la phase Sr327 et Sr214 pour l'étude de DRX/HP à SOLEIL. Deux milieux transmetteurs de pression ont été utilisés : alcool et argon.

### 2.3.1 DRX sous pression à température ambiante

#### 2.3.1.1 Chargement alcool

Sur cette mesure en chargement alcool, aucune transition de phase n'est observée jusqu'à 15 GPa (Figure 2.3.1). On peut remarquer un changement de régime sur la variation du volume à 10 GPa, ce qui est sûrement attribuable au changement d'hydrostaticité du milieu transmetteur.

#### 2.3.1.2 Chargement argon

Concernant l'étude en chargement cryogénique (argon), on n'observe pas non plus de transition de phase de la phase Sr113 jusqu'à 20 GPa (Figure 2.3.2). Par ailleurs, on peut constater sur l'évolution du volume de la maille en fonction de la pression (Figure 2.3.3), un changement de régime entre  $P=8$  et 10 GPa. Zhou et al.[40] avait observé ce changement de régime à une pression de 5 GPa. Et contrairement à leur étude, notre échantillon Sr113-BP semble, à partir de 8 GPa, devenir plus dur, le module d'incompressibilité passant

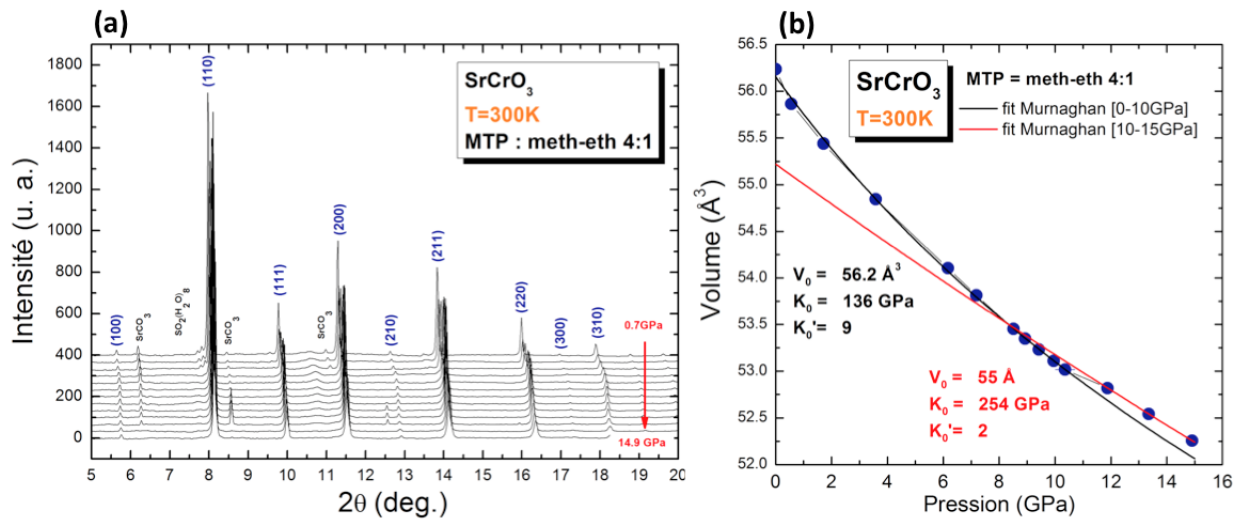


FIGURE 2.3.1 – (a) Diffractogrammes de RX de la phase  $SrCrO_3$  en fonction de la pression (compression, MTP : alcool) à température ambiante. (b) Fit d'équation Murnaghan sur le volume.

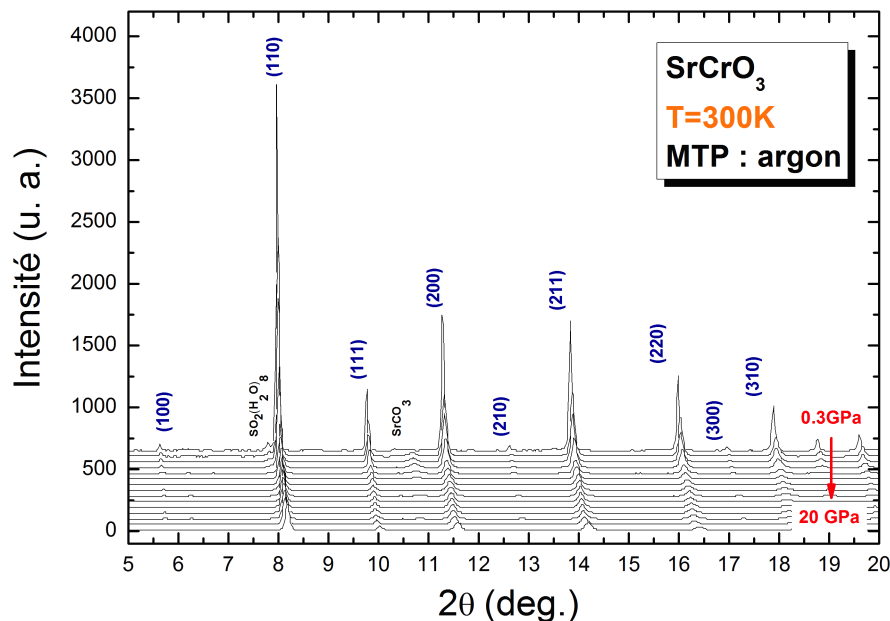


FIGURE 2.3.2 – Diffractogrammes de RX de la phase  $SrCrO_3$  en fonction de la pression (compression, MTP : argon) à température ambiante.

de  $K_0 = 159 \pm 6$  GPa à  $K_0 = 254 \pm 5$  GPa. Ces différences de variation du module

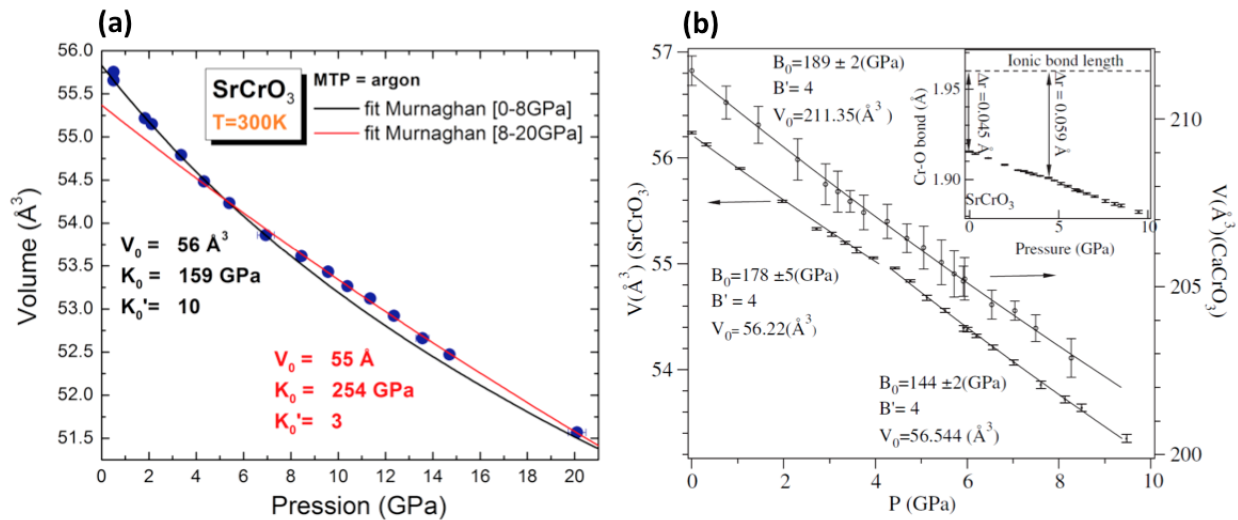


FIGURE 2.3.3 – Evolution du volume en fonction de la pression de la phase  $SrCrO_3$  à température ambiante de (a) notre étude (MTP : argon) et (b) de Zhou et al.[40] (MTP :  $CaF_2$ )

d'incompressibilité entre les deux études sont peut-être explicables par les deux milieux transmetteurs différents utilisés, soit l'argon pour notre étude et  $CaF_2$  pour l'étude de Zhou et al.[40], dont le module d'incompressibilité  $K_0=81 \pm 11.2$  GPa[60] est quasiment du même ordre de grandeur que celui de l'échantillon Sr113.

## 2.3.2 Mesure de transport sous pression

Pour vérifier le deuxième phénomène observé par Zhou et al.[40], c'est à dire un régime métallique sur 20K (260-280K) à  $P=10$  GPa, nous avons mesuré la résistance électrique de l'échantillon Sr113-BP sous pression (cellule Bridgman). La Figure 2.3.4 montre les courbes de la résistance électrique (normalisées à la résistance à température ambiante) en fonction de la température et à différentes pressions. Premièrement, on remarque que le comportement isolant de la phase Sr113 s'affaiblit avec la pression. Ensuite, on observe une transition partielle métal-isolant à une température proche de l'ambiante entre  $P=15$  et 18 GPa (Figure 2.3.4b), c'est à dire entre 5 et 8 GPa plus haut en pression que celle observée par Zhou et al.[40] (Figure 1.1.7). Les deux échantillons, Sr113-BP et celui de Zhou et al.[40], sont purs et de paramètre de maille  $a$  équivalents (voir Partie 1.2.3). La seule différence que l'on peut constater est celle de la pression de synthèse : 4.3 GPa pour Sr113-BP et 6.5 GPa pour l'échantillon de Zhou et al. [40]. On peut aussi supposer une stoechiométrie différente en oxygène qui affecterait le comportement électronique sous pression. En traçant le rapport de la résistance à température ambiante et celle mesurée à basse température (4K)  $\frac{R(4K)}{R(300K)}$  en fonction de la pression (Figure 2.3.5), on peut premièrement constater une variation importante entre  $P=8.5$  et 10.5 GPa. Cette pression est proche de celle du changement de régime sur l'évolution du volume à 8-10 GPa sur les mesures de DRX sous pression. Il semble qu'à partir de  $P=8$  GPa, notre échantillon de pérovskite Sr113-BP transite vers une phase (de même symétrie) plus « dure » et plus conductrice. De plus, si on extrapole (fit linéaire en rouge) le comportement à haute pression du rapport  $\frac{R(4K)}{R(300K)}$ , l'échantillon transiterait vers un comportement métallique

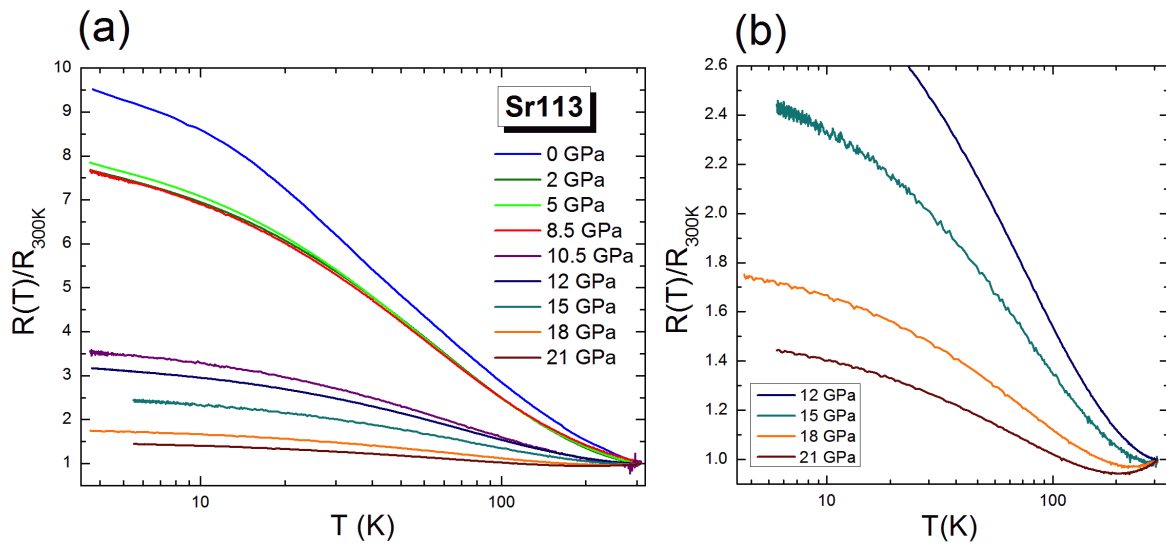


FIGURE 2.3.4 – (a) Dépendance en température de la résistance électrique (normalisée à température ambiante) en fonction de la pression (b) zoom sur les courbes hautes pressions

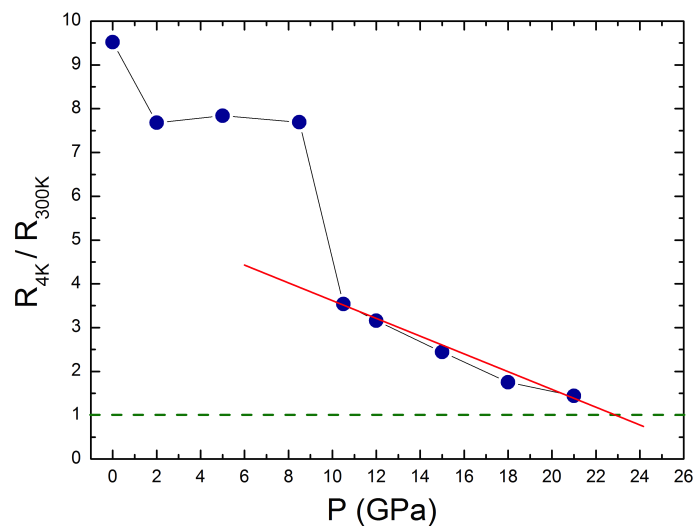


FIGURE 2.3.5 – Rapport de la résistance de la phase  $SrCrO_3$  (échantillon Sr113-BP) mesurée à 300K et 4K en fonction de la pression. Le trait rouge représente un fit linéaire de 10 à 21GPa.

total à environ  $P=23$  GPa. Des mesures sur l'échantillon Sr113-HP (pression de synthèse 6 GPa) en cellule 30 GPa ont été réalisées mais n'ont malheureusement pas abouti (perte de contacts avec l'échantillon, fils cassés).

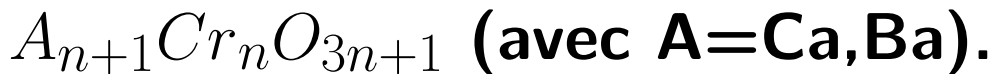
## 2.4 Conclusion

Les études de Diffraction des Rayons X sous pression et à température ambiante des phase  $n=1$  et  $n=2$  ne montrent pas de phénomènes particuliers. Aucune transition structurale n'est observée dans les phases  $Sr_2CrO_4$  et  $SrCrO_3$ . Par ailleurs, les analyses préliminaires de l'étude de DRX sous pression à basse température montrent une possible transition de la phase  $n=2$  quadratique ( $I4/mmm$ ) vers une phase probablement orthorhombique à  $P=4$ GPa à 100K et  $P=2.4$  GPa à  $T=150$ K. Un premier diagramme P-T de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  est alors proposé. Des mesures en laboratoire de résistance électrique sous pression viendront compléter ce diagramme de phase. En effet, bien qu'aucun régime métallique ne soit induit par la pression, ces mesures de résistances semblent montrer une faible diminution du gap à la frontière du domaine d'existence de la phase quadratique.

Par ailleurs, nous avons pu confirmer une transition métal-isolant partielle au sein de la phase pérovskite  $SrCrO_3$  ( $n = \infty$ ), mesurée ici à une pression plus élevée que celle de la littérature.

## Chapitre 3

# Synthèse et caractérisation de nouvelles phases Ruddlesden-Popper



Pour explorer de nouveaux composés où la supraconductivité pourrait potentiellement être induite en changeant les interactions Cr-Cr dans les phases Ruddlesden-Popper  $Sr_2CrO_4$  et  $Sr_3Cr_2O_7$ , de nouveaux chromates ont été synthétisés par substitution de l'ion  $Sr^{2+}$  par un autre élément alcalino-terreux dans le but de « jouer » avec l'effet de taille du cation.

### 3.0.1 Phases $Ca_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$

Le cation  $Ca^{2+}$  (100pm) ayant un rayon ionique plus petit que celui de  $Sr^{2+}$  (118pm), le but de ces synthèses est de simuler un effet de pression mécanique au sein de la phase en remplaçant le strontium par du calcium et, de plus, de synthétiser de nouveaux chromates jamais répertoriés jusqu'à présent.

#### 3.0.1.1 Phase n=1 $Ca_2CrO_4$

##### Synthèse HP et HT

La méthode de synthèse pour les phases substituées suivantes est la même que celle utilisée pour la phase RP n=1  $Sr_2CrO_4$  étudiée précédemment, c'est-à-dire une réaction à l'état solide sous pression de deux précurseurs,  $CrO_2$  (Aldrich 98%) et  $CaO$  (Aldrich 97%), mélangés en proportion stoechiométrique (sous environnement contrôlé d'argon). Le  $CaO$  a été préalablement calciné à 1000°C pendant 60h pour éliminer toute trace d'hydroxide  $Ca(OH)_2$ . Deux échantillons, polycristallins, seront présentés dans la suite : un synthétisé à 4GPa (échantillon-a) et un autre à 6 GPa (échantillon-b), dans la presse Belt à 1100°C pendant 30mn. Sur les diffractogrammes (Figure 3.0.1), on peut facilement indexer la phase principale par une Sr214-type quadratique ( $I4/mmm$ ), soit une nouvelle phase RP n=1 à base de calcium. On peut observer que les échantillons obtenus sont quasiment purs. L'échantillon-a possède quelques impuretés (Figure 3.0.2(a)) basse pression telles que  $Ca(OH)_2$ , ( $CaCr_2O_4$ ), et une phase orthorhombique nommée K1 (avec  $a = 16.7\text{\AA}$ ,  $b = 9.5\text{\AA}$  et  $c = 7\text{\AA}$ , de ratio  $\frac{Ca}{Cr} \approx 2.3$ ) observée en TEM. En augmentant la pression de synthèse, comme pour l'échantillon-b, ces impuretés vont disparaître mais on constate

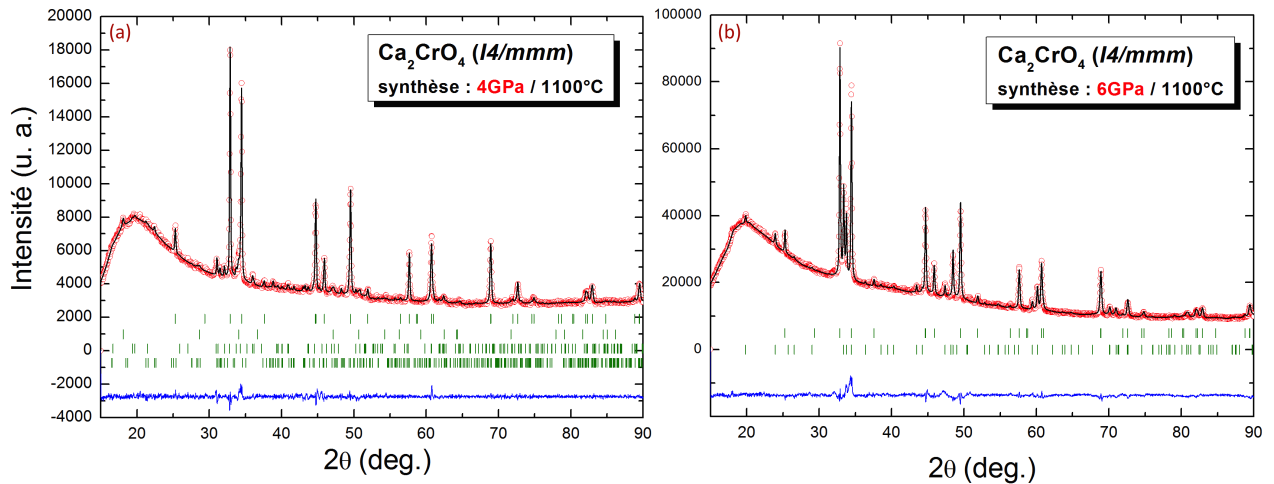


FIGURE 3.0.1 – Profil de diffraction de rayons X à température et pression ambiantes ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase  $Ca_2CrO_4$  avec (a) l'échantillon synthétisé à 4 GPa et (b) à 6 GPa. En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Pour (a) du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Ca_2CrO_4$  quadratique ( $I4/mmm$ ), de  $Ca(OH)_2$  ( $P\bar{3}m1$ ), de  $CaCr_2O_4$  orthorhombique ( $Pnma$ ), et d'une phase orthorhombique ( $Cmmm$ ). Pour (b) du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Ca_2CrO_4$  quadratique ( $I4/mmm$ ), et de  $Ca_4Cr_3O_{10}$  quadratique ( $I4/mmm$ ).

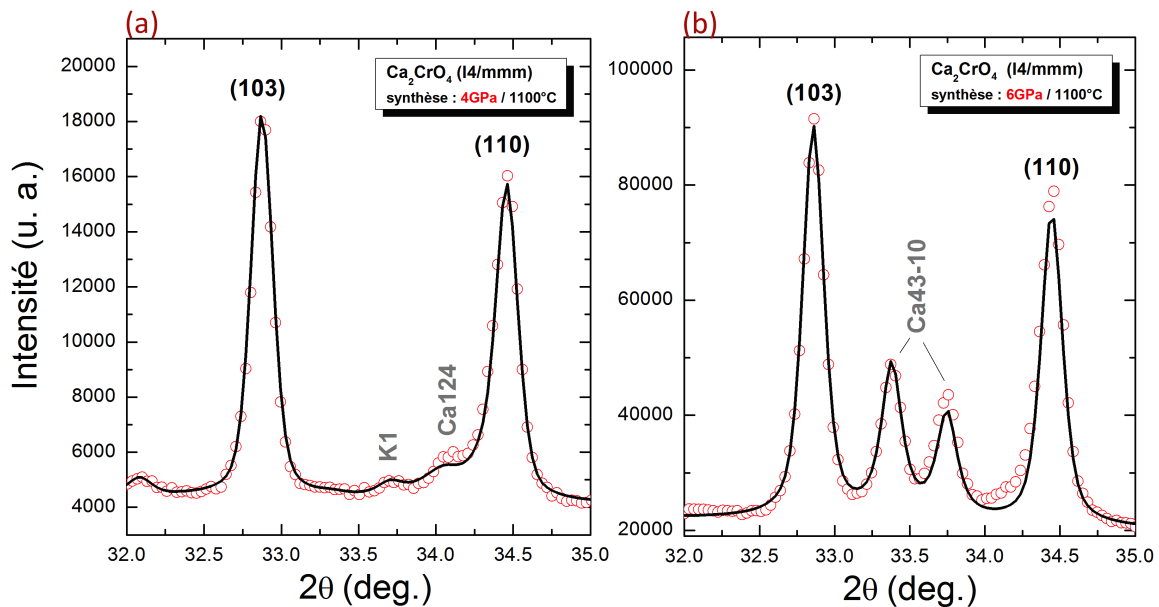


FIGURE 3.0.2 – Zoom sur les profils de diffraction de la phase  $Ca_2CrO_4$  avec (a) l'échantillon synthétisé à 4 GPa et (b) à 6 GPa.

l'apparition d'une autre phase (Figure 3.0.2(b)) que l'on peut indexer par une Sr4310-type quadratique ( $I4/mmm$ ), qui est en elle-même une deuxième nouvelle phase à RP n=3 à base de calcium. Après affinement de type Rietveld, on peut constater que les paramètres de maille des phases Ca214 sont bien inférieurs à ceux à base de strontium Sr214 et Sr43-10 (Tableau 3.1).

$I4/mmm$ (n°139) synthèse :	échantillons		
	Ca214 (éch- a) Belt 4GPa/1100°C	Ca214 (éch- b) Belt 6GPa/1100°C	Sr214 Conac28 6GPa/1020°C
<b>paramètre a (Å)</b>	3.6777(1)	3.6789(2)	3.81367
<b>paramètre c (Å)</b>	12.1496(5)	12.1533(7)	12.53464
<b>z(Ca/Sr)</b>	0.3366(5)	0.3398(5)	0.35474
<b>z(O2)</b>	0.1844(10)	0.1840(12)	0.15661
<b>impuretés</b>	7% $Ca(OH)_2$ 5% $CaCr_2O_4$	27% $Ca_4Cr_3O_{10}$	2% $Cr_2O_3$
<b>impuretés non quantifiées</b>	phase K1		$SrO_2(H_2O)_8$ $Sr(OH)2(H_2O)$ $Sr(OH)_2$ $SrCO_3$ $Sr214$ BP
<b>Distances (Å)</b>			
Cr-O1 (planaire)	1.8555(12)	1.8396(17)	1.9069
Cr-O2 (apicale)	1.9555(23)	1.9554(15)	1.9456

TABLE 3.1 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir du cliché de DRX sur poudre de la phase  $Ca_2CrO_4$  des échantillons a/b avec  $R_p(\%) = 1.60/2.19$ ,  $R_{wp}(\%) = 2.42/3.62$ ,  $R_{exp}(\%) = 1.56/0.75$ ,  $\chi^2 = 2.47/23.3$ . Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes).

Cette substitution forme donc une phase RP n=1 stable et l'effet de taille du cation  $Ca^{2+}$  semble bien diminuer les paramètres de maille. En comparaison avec la phase Sr214, l'octaèdre  $CrO_6$  (Figure 3.0.3) est encore plus allongé selon l'axe  $c$  et plus contracté dans le plan  $ab$  (Tableau 3.1). Durant l'écriture de ce manuscrit, l'équipe de Cao et al.[61] a publié un article concernant la synthèse d'une nouvelle phase  $Ca_2CrO_4$  synthétisé sous HP-HT (5.5GPa-1000°C). Dans leurs travaux, ils indexent la phase non pas en  $I4/mmm$  comme une RP classique, mais en  $I4_1/acd$ . Dans cette symétrie, les octaèdres  $CrO_6$  admettent une rotation de  $9^\circ$  selon l'axe  $c$ , l'angle Cr-O2-Cr alors égal à  $161.9^\circ$  et non plus à  $180^\circ$  avec une symétrie  $I4/mmm$ , formant ainsi une surstructure  $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times 2c$ . Nous avons donc réalisé des affinements Rietveld sur nos échantillons en prenant en compte cette symétrie (Figure 3.0.4). Les deux affinements obtenus avec une symétrie  $I4/mmm$  et une symétrie  $I4_1/acd$  sont équivalents. Nous supposons qu'il n'y a donc pas de rotation des octaèdres dans nos échantillons de Ca214 et que la phase est bien de plus haute symétrie  $I4/mmm$ , même si d'après Shaked et al.[62], la phase Ca214 devrait être trouvée distordue. Nos mesures de diffraction électronique effectuées au TEM montrent clairement une phase quadratique  $Ca_2CrO_4$  de paramètres  $a = 3.8\text{Å}$  et  $c = 12.5\text{Å}$ . Cette phase est



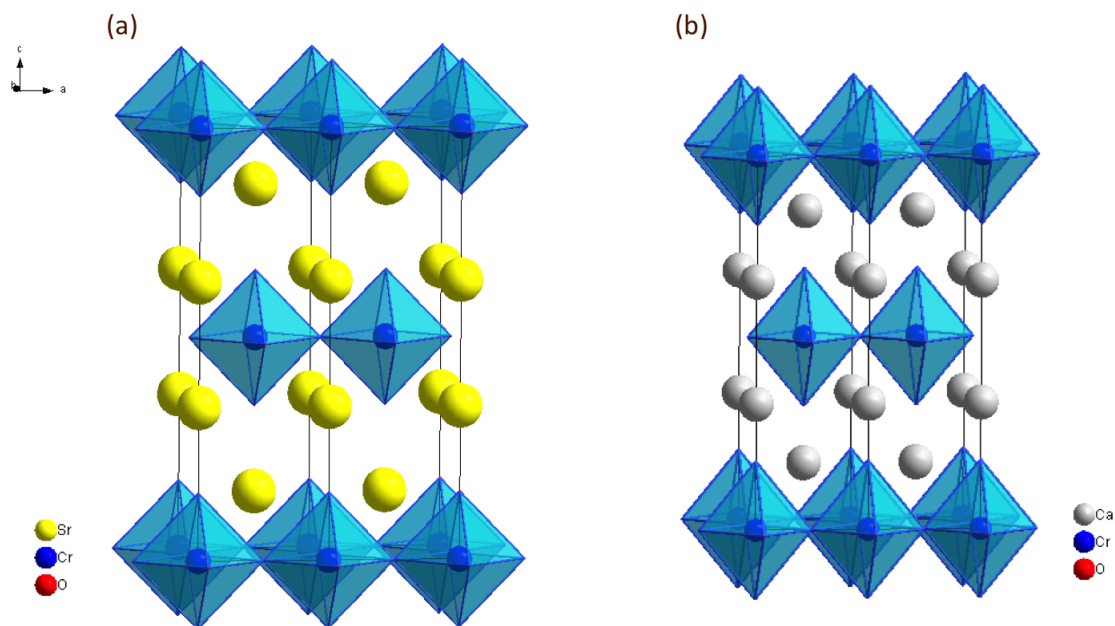


FIGURE 3.0.3 – Structure cristallographique de la phase (a)  $Sr_2CrO_4$  comparée à (b)  $Ca_2CrO_4$  (échantillon-a)

Ca214	$I4/mmm$ (n°139)		$I4_1/acd$ (n°142)		
	éch. a	éch. b	éch. a	éch. b	éch. Cao et al.[61]
synthèse (Belt) :	4GPa/1100°C	6GPa/1100°C	4GPa/1100°C	6GPa/1100°C	6GPa/1100°C
paramètre a (Å)	3.6776710	3.67912(30)	5.201(14)	5.203(08)	5.2055(1)
paramètre c (Å)	12.145(41)	12.15284(72)	24.292(80)	24.305(065)	24.3288(2)
Distance (Å)					
Cr-O2 (planaire)	1.8388(12)	1.8396(17)	1.8546(24)	1.8627(20)	1.8636(6)
Cr-O1 (apicale)	1.9578(23)	1.9554(15)	1.9482(42)	1.9201(31)	2.076(4)
angle Cr-O2-Cr	180°	180°	164.6°	161.9°	161.9°

TABLE 3.2 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir du cliché de DRX sur poudre de la phase  $Ca_2CrO_4$  des échantillons a/b affinés selon deux groupes d'espaces différents :  $I4/mmm$  et  $I4_1/acd$ .

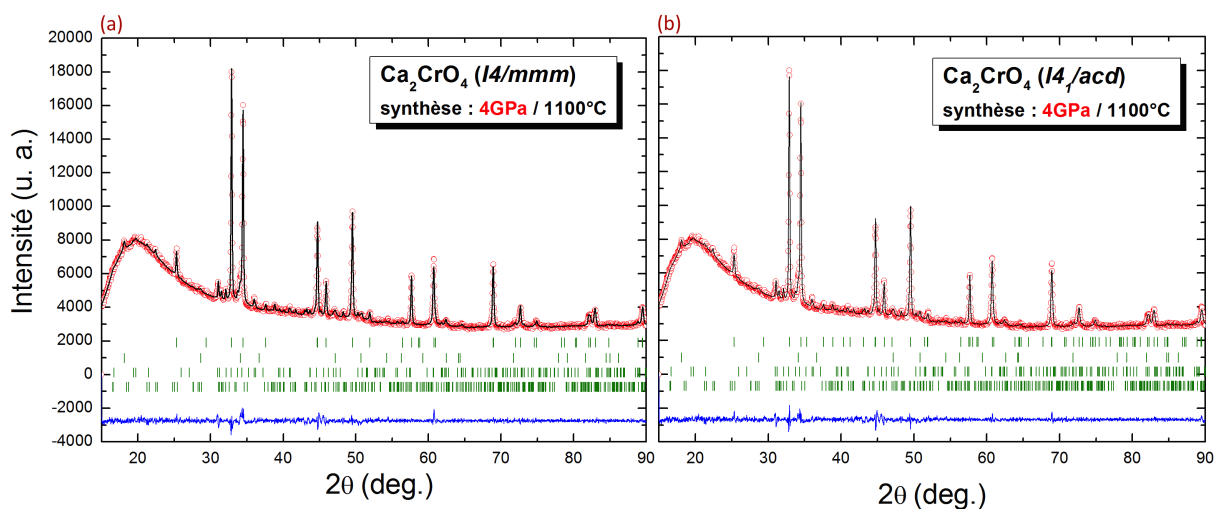


FIGURE 3.0.4 – Profil de diffraction de rayons X à température et pression ambiantes ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase  $Ca_2CrO_4$  avec comme symétrie utilisée lors de l’affinement Rietveld (a)  $I4/mmm$  (groupe d’espace n°139) et (b)  $I4_1/acd$  (groupe d’espace 142).

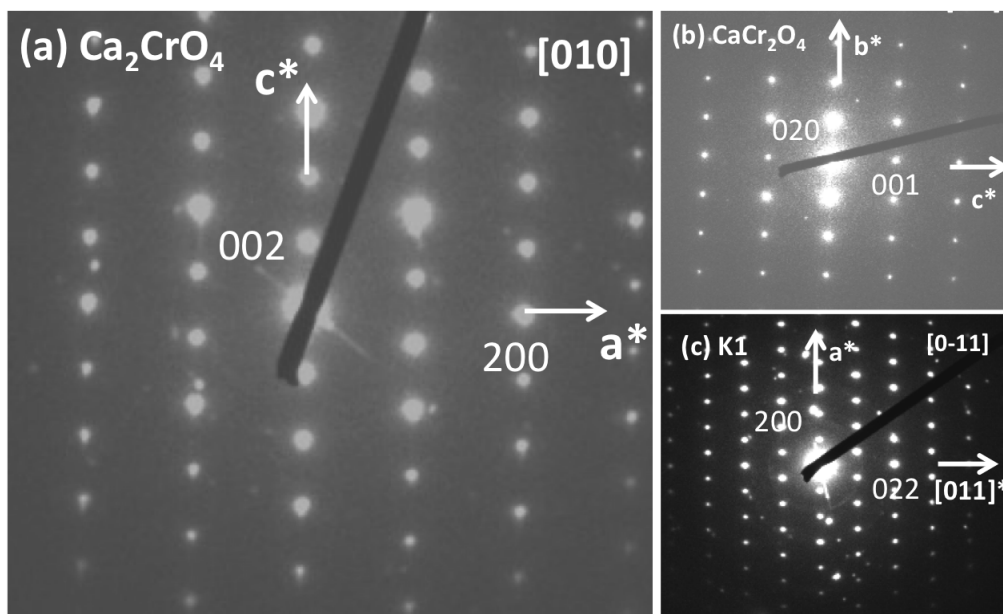


FIGURE 3.0.5 – Clichés de diffraction électronique en TEM sur l’échantillon-a de Ca214 avec en (a) la phase  $Ca_2CrO_4$  ( $I4/mmm$ ) (b) la phase  $CaCr_2O_4$  ( $Pnma$ ) et (c) la phase K1 ( $Cmmm$ )

observée à plusieurs reprises (Figure 3.0.5a), ainsi que les phases d'impureté Ca124 (Figure 3.0.5b) et K1 (Figure 3.0.5c). Nous ne trouvons aucunes traces d'une phase quadratique de surstructure  $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times 2c$ .

### Caractérisation électrique et magnétique

Nous avons donc tout d'abord réalisé, seulement sur l'échantillon-a, la mesure de résistance électrique (Figure 3.0.6(a)) sur toute la gamme de température 33-300K. Plus bas en température, les valeurs de résistance sont trop élevées pour le dispositif expérimentale. On constate que même si cette nouvelle phase Ca214 n'est toujours pas métallique, son

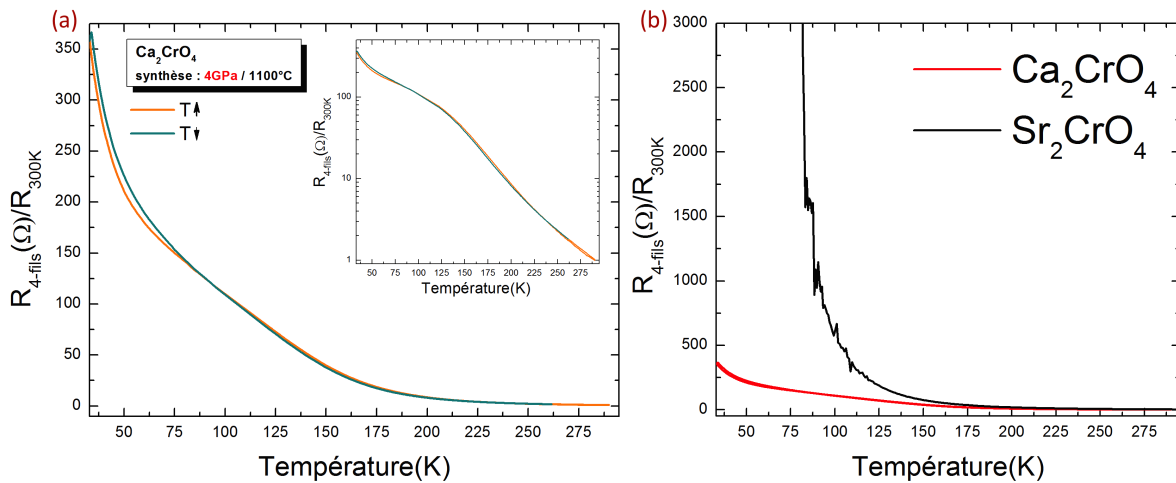


FIGURE 3.0.6 – (a) Dépendance en température de la résistance électrique normalisée à la valeur de résistance à 300K de la phase  $Ca_2CrO_4$  (échantillon-a) de 300 à 4K. Insert : courbe en logarithme (base 10) (b) Comparaison des courbes en température de la résistance électrique normalisée à la valeur de résistance à 300K de la phase  $Ca_2CrO_4$  (en rouge, échantillon-a) et phase  $Sr_2CrO_4$  (en noir, échantillon 1).

comportement isolant à basse température est beaucoup moins prononcé comparé à la phase à base de strontium Sr214 (Figure 3.0.6(b)). On peut remarquer que la résistance augmente quasi-linéairement jusqu'à  $T=125K$  (insert Figure 3.0.6) puis va changer de régime jusqu'à  $T=75K$  où la résistance augmente plus lentement, pour ensuite, en dessous de cette température, retrouver un régime plus rapide comme celui à haute température. On peut voir sur la Figure 3.0.7 que le gap à haute température est quasiment le même dans les deux phases Ca214 ( $\Delta \approx 111meV$ ) et Sr214 ( $\Delta \approx 115meV$ ). Mais à basse température, le gap de la phase Ca214 ( $\Delta \approx 4.3meV$ ) est environ dix fois plus petit que celui de la phase Sr214 ( $\Delta \approx 50meV$ ). L'effet de cette substitution au calcium semble bien changer les interactions Cr-Cr et affaiblir le régime semi-conducteur à basse température. Comme dans le cas des phases à base de strontium, on peut supposer le rôle important des joints de grains sur le comportement en température de la résistance électrique de ces phases (voir mesure de chaleur spécifique). Les mesures d'aimantation ont été réalisées à  $H=1kOe$  et  $1T$  sur les échantillons-a et b de la phase Ca214. Premièrement, sur les mesures d'aimantation de l'échantillon-a (Figure 3.0.8), on peut constater un faible maximum local à environ  $T = 100K$  (flèches rouges et bleus dans Insert Figure 3.0.8) indiquant l'instauration possible d'un ordre AFM des cations  $Cr^{4+}$ . Cette température

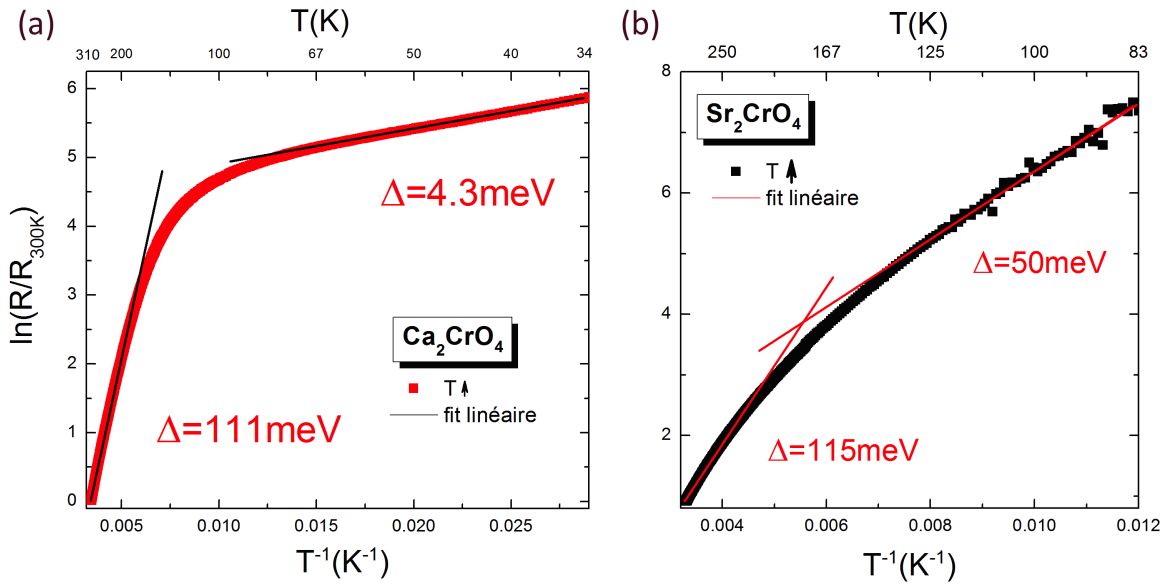


FIGURE 3.0.7 – Dépendance en  $T^{-1}(K^{-1})$  du logarithme de la résistance électrique normalisée à la résistance à 300K de la phase (a)  $Ca_2CrO_4$  (échantillon-a) et (b)  $Sr_2CrO_4$  (échantillon 1)

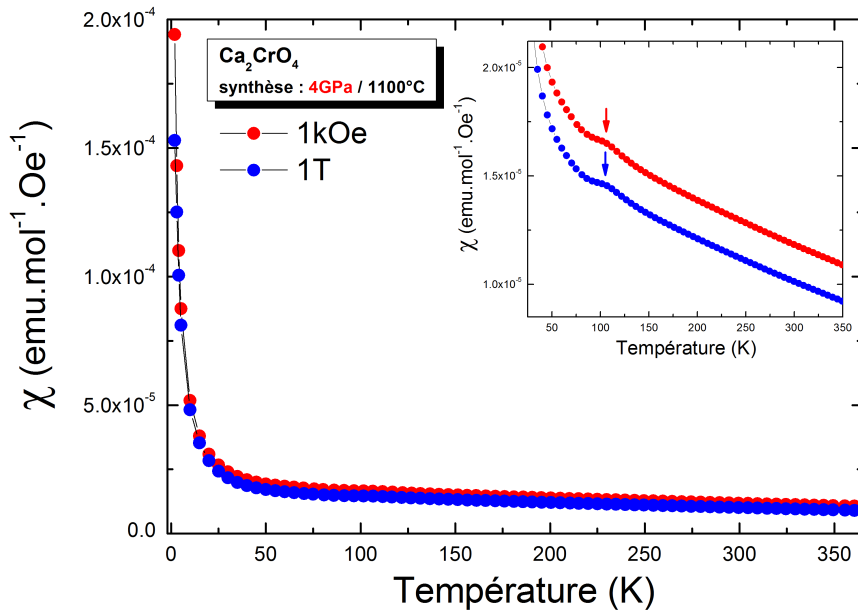


FIGURE 3.0.8 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $Ca_2CrO_4$  (échantillon a) sous un champ de 1kOe (rouge) et 1T (bleu). Insert : zoom sur l'anomalie à  $T=100\text{K}$

se situe dans le changement de régime observé précédemment en transport entre  $T=75$  et  $125K$ . Deuxièmement, on remarque sur la mesure d'aimantation de l'échantillon-b (Figure 3.0.9) deux anomalies AFM. La première, la plus importante, se situe à environ

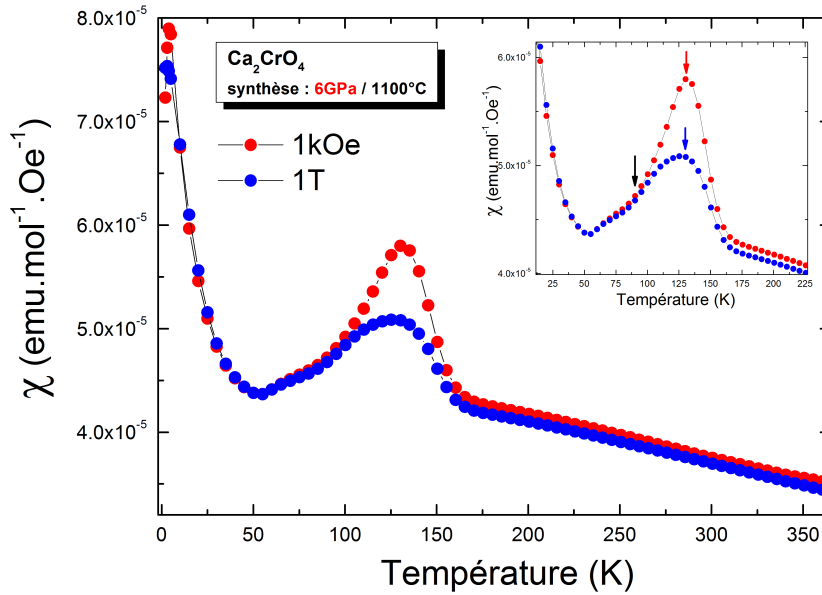


FIGURE 3.0.9 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $Ca_2CrO_4$  (échantillon b) sous un champ de 1kOe (rouge) et 1T (bleu). Insert : zoom sur l'anomalie à  $T=130K$

$T=130K$  (flèches rouges et bleus Insert Figure 3.0.9) et la seconde à environ  $T=100K$  (flèche noire). Cet échantillon-b étant multi-phasique, environ 2/3 de  $Ca_{214}$  et 1/3 de  $Ca_{4-3-10}$ , on peut attribuer l'anomalie AFM observée à  $100K$  à la phase  $Ca_{214}$  (car aussi observée lors de la mesure de l'échantillon-a) et celle à  $T=130K$  à la phase  $Ca_{4-3-10}$  (voir 3.0.1.2). L'ordre AFM de la phase  $Ca_{214}$  observé à  $T_{Néel} = 100K$  semble donc affaibli par la substitution au calcium, car  $50K$  en-dessous de l'instauration AFM de la phase  $Sr_{214}$  ( $T_{Néel} = 150K$ ). Dans leurs mesures de transport et d'aimantation, Cao et al.[61] n'observent aucune anomalie. Ils modélisent le comportement de leur courbe par une loi de VRH (Mott variable-range hopping)  $\rho = \rho_0 \exp(\frac{T_0}{T})^{1/(n+1)}$  ( $n$  étant relié à la dimensionnalité du mécanisme de conduction). Ce modèle affine mieux leur données qu'avec une loi d'activation classique, ce qui peut témoigner d'un certain désordre au sein de leur échantillon. Ce modèle ne fonctionne pas sur nos mesures ( $n=3$  et  $4$  testés). Bien que synthétisées à des pressions équivalentes, nos échantillons et ceux de Cao et al.[61] semblent différer, en plus de leur structures cristallographiques, sur leurs propriétés électriques et magnétiques. Si leur modèle structural est correct, une rotation de  $9^\circ$  des octaèdres suppriment l'ordre magnétique à longue portée et mène à un état de verre de spin.

### Chaleur spécifique

Sur la courbe de chaleur spécifique (Figure 3.0.10) de la phase  $Ca_2CrO_4$  (échantillon-a), on peut observer une légère anomalie AFM, précédemment repérée sur la mesure d'aimantation, à  $T_{Néel} = 100K$ . En traçant le graphe de  $C/T$  en fonction de  $T^2$ , on extrait un coefficient de Sommerfeld  $\gamma \simeq 0.02$ , signifiant que notre échantillon de la phase  $Ca_2CrO_4$  est intrinsèquement métallique, et égal à celui de la phase  $Sr_{214}$  (voir

1.3.1). Comme pour les échantillons à base de Sr, cette phase Ca214 est intrinsèquement

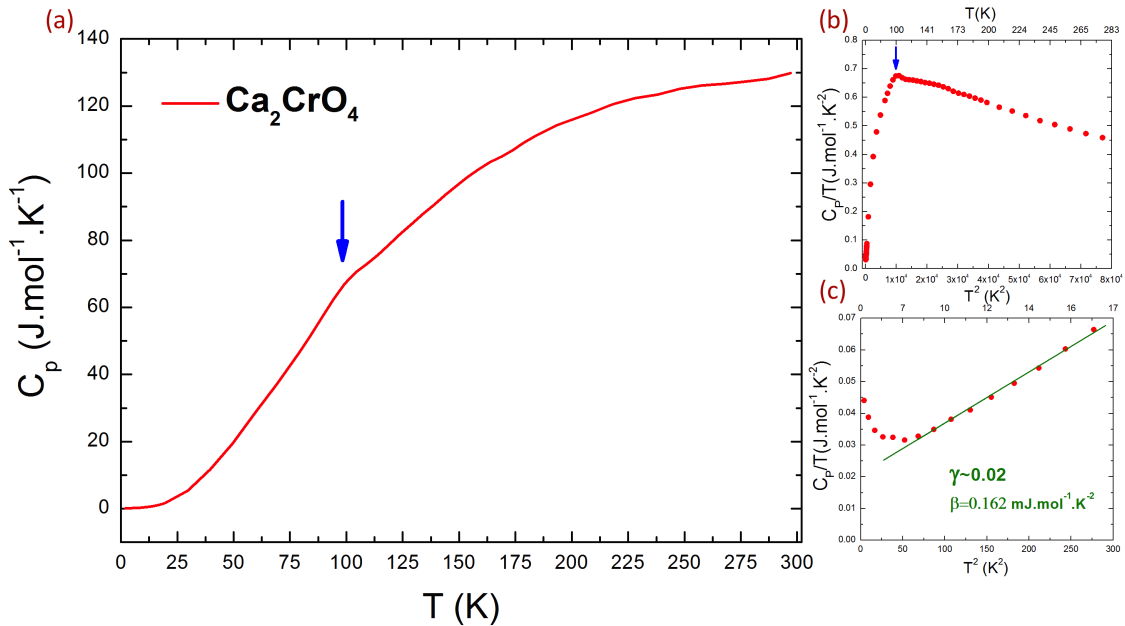


FIGURE 3.0.10 – (a) Dépendance en température de la chaleur spécifique de la phase  $Ca_2CrO_4$  (b) Evolution en température du rapport  $C_p/T$  en fonction de  $T^2$  et (c) fit linéaire (en vert) à basse température.

métallique mais mesurée isolante. D'un point de vue morphologique, les échantillons à base de Ca sont similaires à ceux de Sr, on peut donc supposer que les joints de grains jouent aussi un rôle sur le comportement isolant à basse température mesuré en transport.

### 3.0.1.2 Phase n=3 $Ca_4Cr_3O_{10}$

#### Synthèse HP et HT

Suite au succès de la synthèse de la nouvelle phase Ca214, nous avons voulu synthétiser la phase n=2 à base de calcium. De la même manière que pour la phase Ca214, on réalise une réaction à l'état solide sous pression de deux précurseurs,  $CrO_2$  et  $CaO$ , mélangés en proportions stoechiométriques (sous environnement contrôlé d'argon). Le CaO a été préalablement recuit à 1000°C pendant 60h. Deux échantillons, polycristallins, seront présentés dans la suite : un premier synthétisé à 4GPa (échantillon c) et un deuxième à 6 GPa (échantillon-d), dans la presse Belt à 1100°C pendant 30mn. En examinant les diffractogrammes (Figure 3.0.12), nous pensions tout d'abord avoir obtenu la phase Ca327 en phase principale, les pics principaux ayant tous été indexés par une maille  $I4/mmm$  avec de plus petits paramètres de maille que la phase Sr327. Quelques pics d'impuretés semblent présents (Figure 3.0.12). Mais grâce à des observations au TEM (Figure 3.0.5), on ne retrouve pas en phase principale la phase attendue Ca327 mais la phase n=3  $Ca_4Cr_3O_{10}$  (quadratique  $I4/mmm$ ). On retrouve en effet des paramètres de maille caractéristiques de la phase n=3 :  $a \approx 3.8\text{\AA}$  et  $c \approx 27\text{\AA}$ . De plus, nous ne constatons aucune trace de la phase n=2 Ca327. Après affinement de type Rietveld en prenant une structure type Sr4-3-10 avec des atomes de Ca, il s'avère que l'échantillon-c (synthétisé à 4GPa) contient environ 85% de Ca4-3-10 et 15% de  $Ca(OH)_2$  (Figure 3.0.14a). En augmentant la pression de synthèse, échantillon-d (synthétisé à 6GPa), la phase n=1

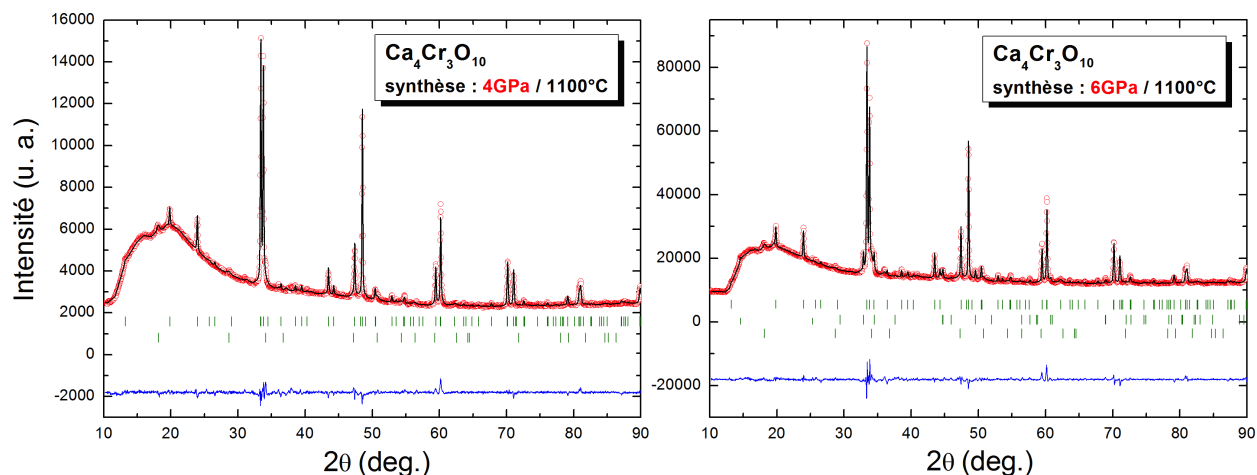


FIGURE 3.0.11 – Profil de diffraction de rayons X à température et pression ambiantes ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  avec (a) l'échantillon synthétisé à 4 GPa et (b) à 6 GPa. En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Pour (a) du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  quadratique ( $I4/mmm$ ) et de  $Ca(OH)_2$  ( $P\bar{3}m1$ ). Pour (b) du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  ( $I4/mmm$ ), de  $Ca_2CrO_4$  quadratique ( $I4/mmm$ ), et de  $Ca(OH)_2$  ( $P\bar{3}m1$ )

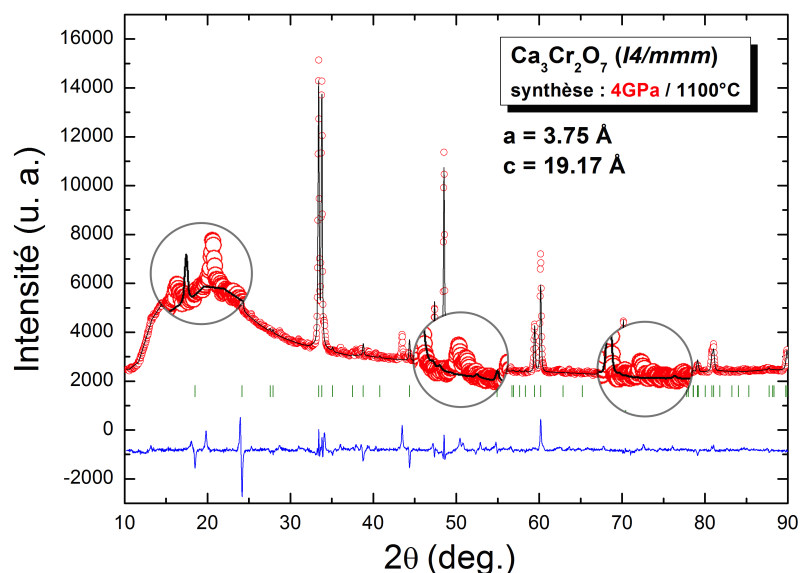


FIGURE 3.0.12 – Profil de diffraction de rayons X à température et pression ambiantes ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  synthétisé à 4 GPa. En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Ca_3Cr_2O_7$  quadratique ( $I4/mmm$ )

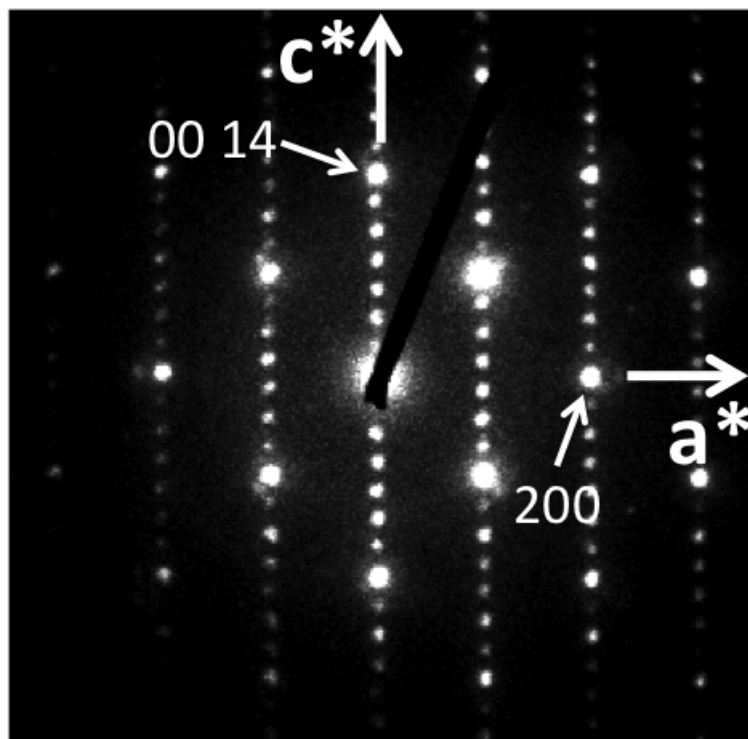


FIGURE 3.0.13 – Clichés de diffraction électronique en transmission de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  de l'échantillon-c.

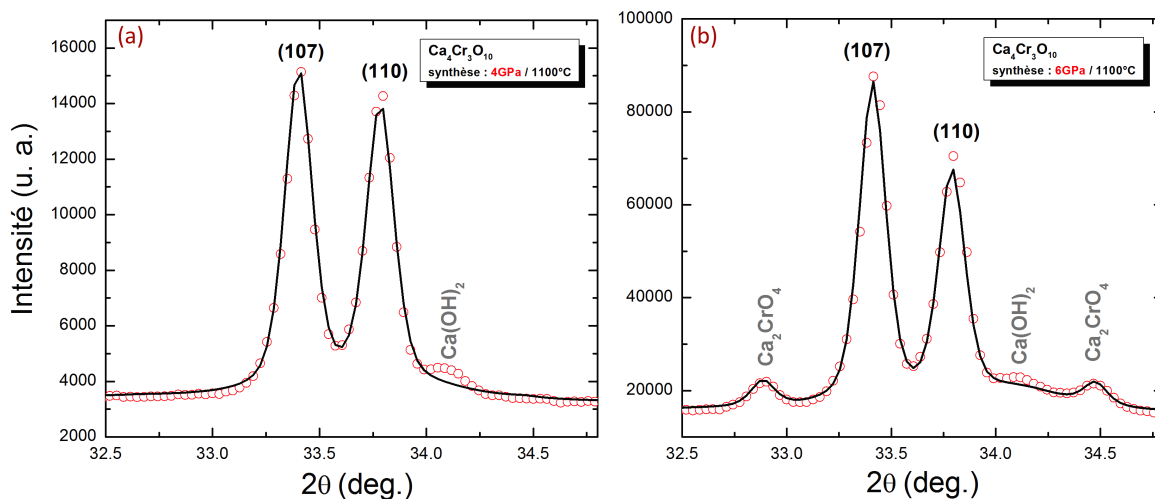


FIGURE 3.0.14 – Zoom sur les profils de diffraction aux RX de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  avec (a) l'échantillon-c synthétisé à 4 GPa et (b) l'échantillon-d synthétisé à 6 GPa.



Ca214 apparaît, et on est alors en présence de 79% de Ca4-3-10, 11% de Ca214 et 10% de  $Ca(OH)_2$  (Figure 3.0.14b). Après affinement de type Rietveld, on peut constater que les

$I4/mmm$ (n°139) synthèse :	échantillons		
	Ca4-3-10 (éch-c) Belt 4GPa/1100°C	Ca4-3-10 (éch-d) Belt 6GPa/1100°C	Sr4-3-10 Conac28 6GPa/1050°C
paramètre a (Å)	3.7490(7)	3.7484(6)	3.8278(2)
paramètre c (Å)	26.836(52)	26.825(5)	27.79(3)
z(Ca1/Sr1)	0.56800(29)	0.56683(25)	0.57134(53)
z(Ca2/Sr2)	0.70699(20)	0.70603(17)	0.70285(37)
z(Cr2)	0.85842(22)	0.85830(18)	0.86136(95)
z(O2)	0.94011(49)	0.94106(54)	0.93106
z(O3)	0.36124(42)	0.36226(37)	0.36569
z(O4)	0.77999(60)	0.78061(63)	0.79127
impuretés	15% $Ca(OH)_2$	11% $Ca_2CrO_4$ 10% $Ca(OH)_2$	77.08% $SrCrO_3$
<b>Distances (Å)</b>			
Cr2-O2 (apical)	2.193(14)	2.220(5)	1.94(3)
Cr2-O4 (apical)	2.107(17)	2.084(5)	1.95(3)
Cr2-O3 (planaire)	1.8759(5)	1.8772(3)	1.9178(18)
Cr1-O2 (apical)	1.607(13)	1.58110(2)	1.9161(2)
Cr1-O1 (planaire)	1.87452(7)	1.87400(15)	1.91390(10)

TABLE 3.3 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir du cliché de DRX sur poudre de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  des échantillons c/d avec  $R_p(\%) = 24.8/22.7$ ,  $R_{wp}(\%) = 13/14$ ,  $R_{exp}(\%) = 12.31/5.08$ ,  $\chi^2 = 1.14/7.59$ . Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes).

paramètres de maille des phases Ca4-3-10 sont bien inférieurs à ceux à base de strontium Sr43-10 (Tableau 3.3). Concernant les distances Cr-O (Tableau 3.3) au sein de l'octaèdre  $CrO_6$  (Figure 3.0.15) on remarque que, comparé à la phase à base de strontium, l'octaèdre du Cr2 s'allonge asymétriquement suivant l'axe  $c$  ( $Cr2-O4 < Cr2-O2$ ) alors que l'octaèdre du Cr1 (au milieu de la tri-couche) est beaucoup plus comprimé suivant l'axe  $c$  que dans la phase au strontium.

Plusieurs synthèses ont été réalisées pour tenter de faire apparaître la phase Ca327 et sont résumées dans le diagramme récapitulatif (Figure 3.0.16). Nous avons aussi utilisé la presse Conac40 lors de ces synthèses et avons atteint au maximum une pression de 6 GPa et une température de 1300°C (au-delà, l'or de la capsule risque de diffuser et fondre). Pour certaines synthèses, nous avons ajouté un excès de 2.5% ou 5% (en masse) du précurseur  $CaO$  pour favoriser les phases RP de petit indice  $n$ . Cela semble en effet favoriser la Ca214 ( $n = 1$ ) au détriment de la Ca4-3-10 ( $n = 3$ ) mais toujours aucun signe de la Ca327 ( $n = 2$ ). Une pression de synthèse supérieure à  $P=6$  GPa est peut-être nécessaire pour le composé  $n = 2$  à base de calcium, bien que celui à base de strontium se forme à la même pression que le composé  $n = 1$ . Une température plus élevée pourrait aussi être nécessaire, mais il faudrait passer en capsule de platine pour éviter la fusion

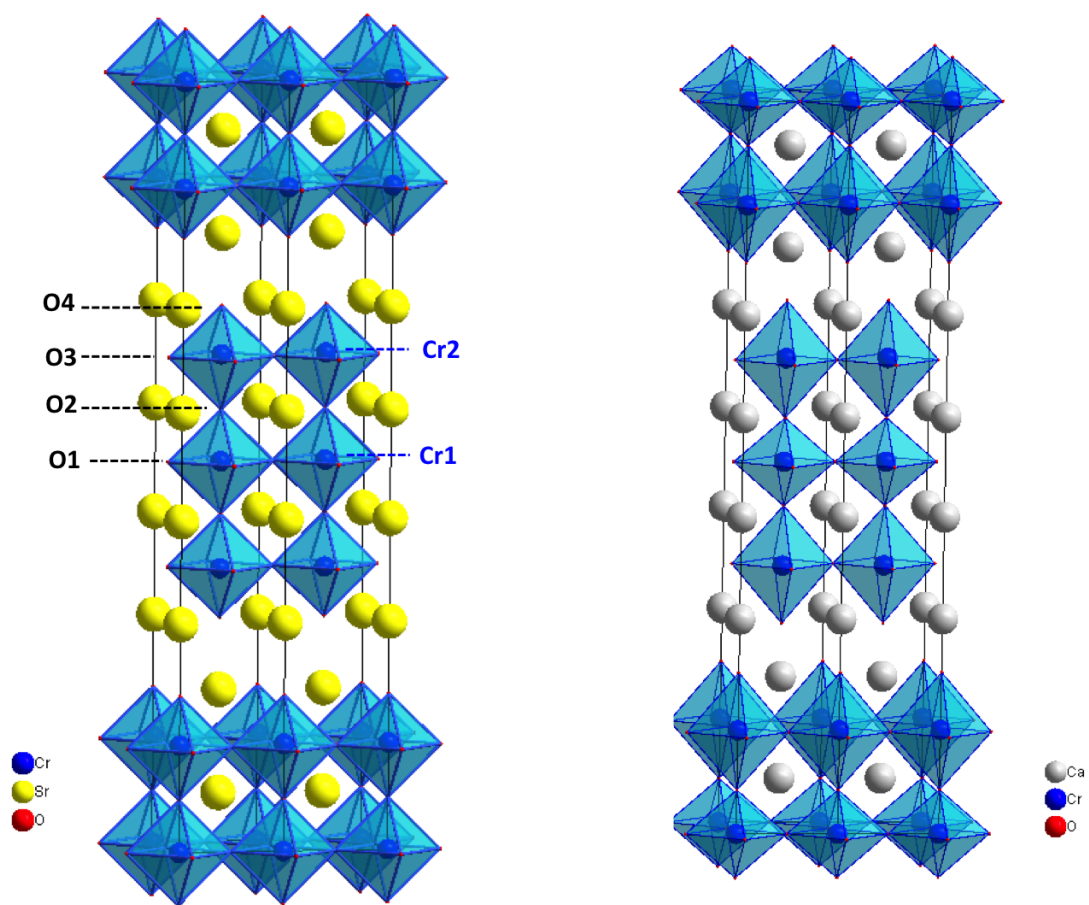


FIGURE 3.0.15 – Structure cristallographique de la phase (a)  $Sr_4Cr_3O_{10}$  comparée à (b)  $Ca_4Cr_3O_{10}$  (échantillon-c)

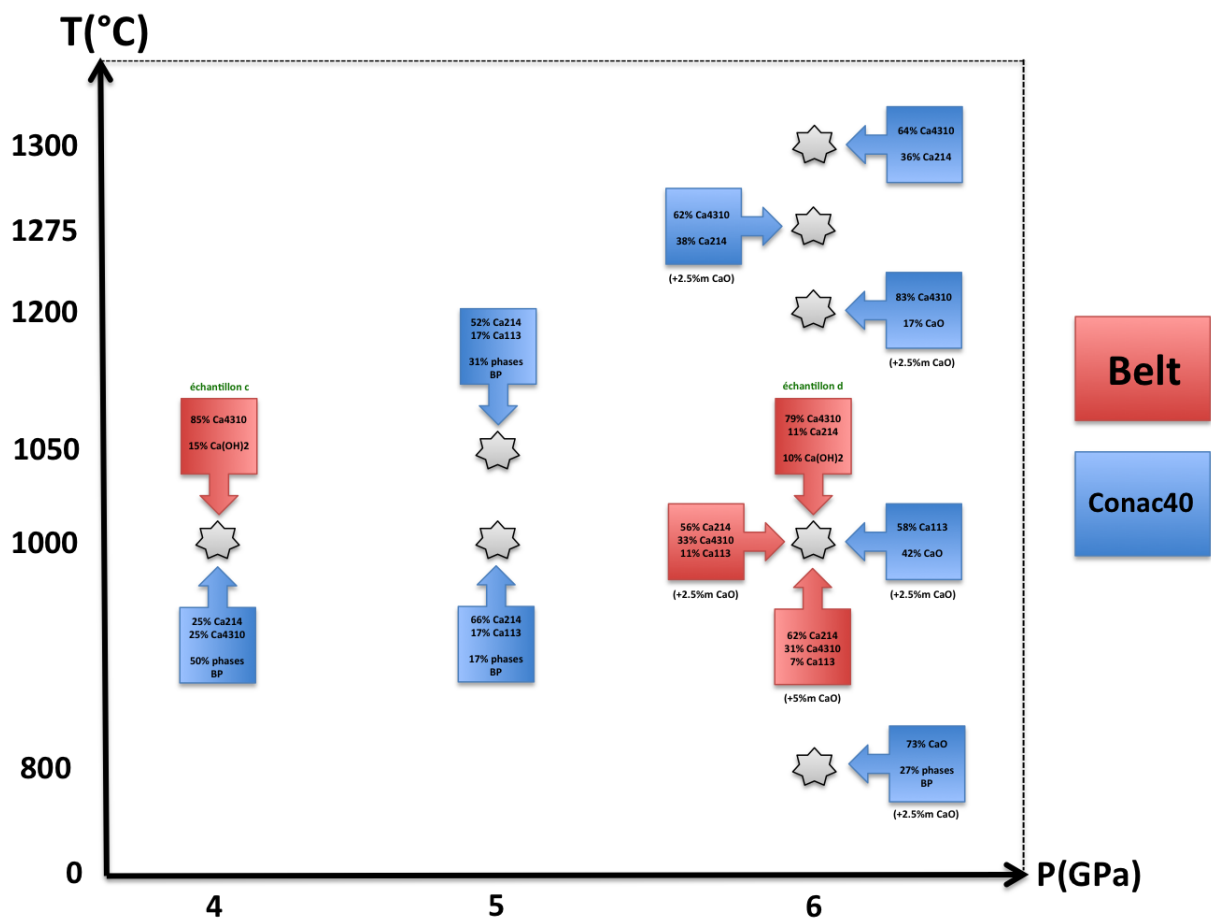


FIGURE 3.0.16 – Diagramme récapitulatif des essais de synthèse de la phase  $Ca_3Cr_2O_7$ . En bleu, les synthèses réalisées en Conac40 et en rouge en Belt.

de l'or. Des temps de palier en température plus longs (30mn à 3h) ont permis d'obtenir des cristaux légèrement plus gros mais n'ont eu quasiment aucun effet sur la composition finale de l'échantillon.

## Caractérisations électrique et magnétique

Pensant avoir obtenu la phase Ca327, nous avons réalisé la mesure de résistance électrique (Figure 3.0.17(a)) sur toute la gamme de température 50-300K. Plus bas en température, les valeurs de résistance sont trop élevées pour le dispositif expérimental. Comme

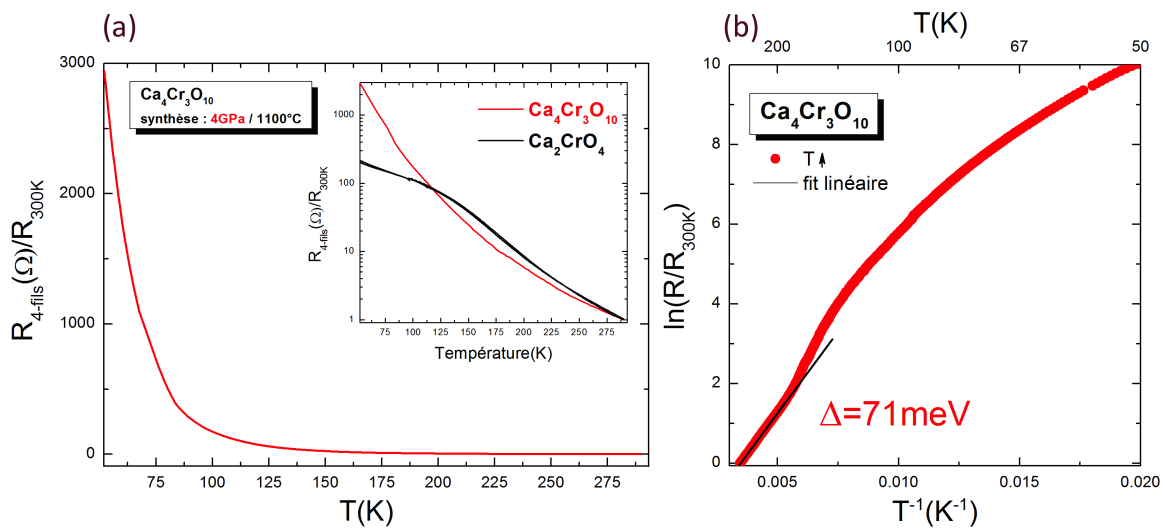


FIGURE 3.0.17 – (a) Dépendance en température de la résistance électrique normalisée à la valeur de résistance à 300K de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  (échantillon-c) de 300 à 50K. Insert : comparaison avec la phase  $Ca_2CrO_4$ . (b) Dépendance en inverse de la température du logarithme de la résistance normalisée.

attendu pour une phase plus 3D (cristallographiquement parlant), la phase Ca4-3-10 est plus isolante à basse température d'environ un ordre de grandeur (à  $T=50K$ ) que la phase Ca214. Pour autant, le gap extrait à haute température ( $\Delta \approx 71meV$ ) est plus faible que la phase  $n=1$  ( $\Delta \approx 111meV$ ). On ne retrouve pas d'anomalie similaire à celle observée en transport sur la phase Sr4-3-10 entre  $T=240$  et  $290K$ . Les mesures d'aimantation ont été réalisées à  $H=1kOe$  sur les échantillons-c et d de la phase Ca4310. Dans les deux cas, on peut noter une forte anomalie AFM à  $T_{Néel}=140K(FC)-150K(ZFC)$  pour l'échantillon-c synthétisé à 4 GPa et à  $T_{Néel}=131K(FC)-143K(ZFC)$  pour l'échantillon-d synthétisé à 6 GPa. On retrouve bien la même valeur de  $T_{Néel}$  observée sur la mesure d'aimantation de l'échantillon-b de la phase Ca214 qui contient environ 33% de Ca4-3-10 (Figure 3.0.19). Un fit de l'inverse de la susceptibilité par une loi de Curie-Weiss (Figure 3.0.19) nous donne une température encore trop haute en valeur absolue, mais bien négative :  $\theta_C=-594K$ . Si on compare à la phase à base de strontium Sr4-3-10, où l'on supposait un ordre AFM à  $T_{Néel}=230K$ , la substitution par le calcium semble affaiblir l'ordre magnétique et, comme dans Ca214, abaisse la  $T_{Néel}$  (ici d'environ 80K).

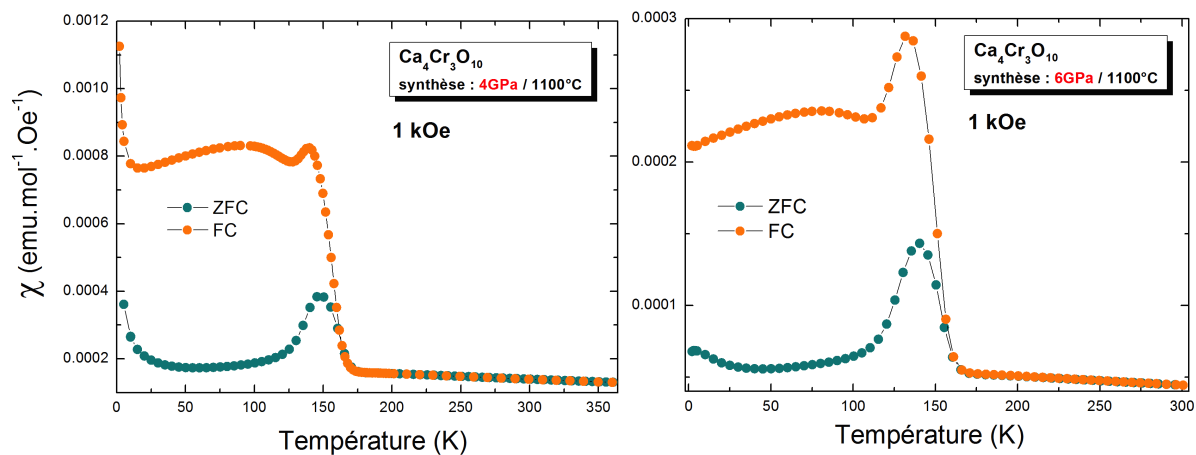


FIGURE 3.0.18 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  de (a) l'échantillon-c et (b) l'échantillon-d sous un champ de 1kOe

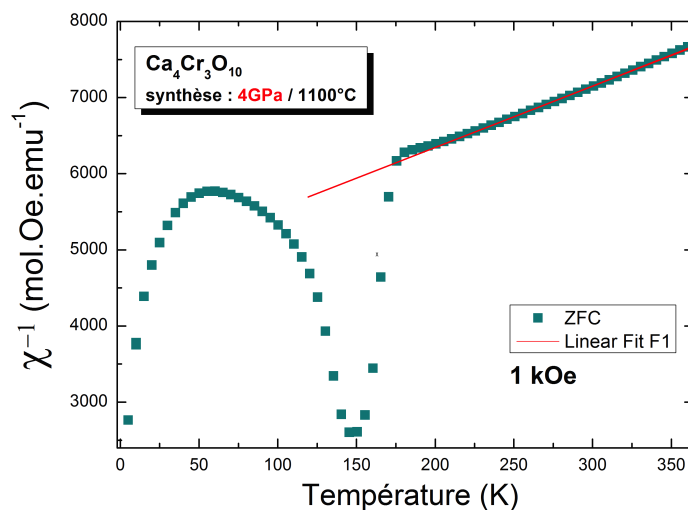


FIGURE 3.0.19 – Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  (échantillon-b) sous un champ de 1kOe (rouge) et 1T (bleu)

## Chaleur spécifique

Sur la courbe de chaleur spécifique (Figure 3.0.20) de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  (échantillon-c, synthèse 4 GPa), on retrouve l'anomalie AFM précédemment repérée sur la mesure

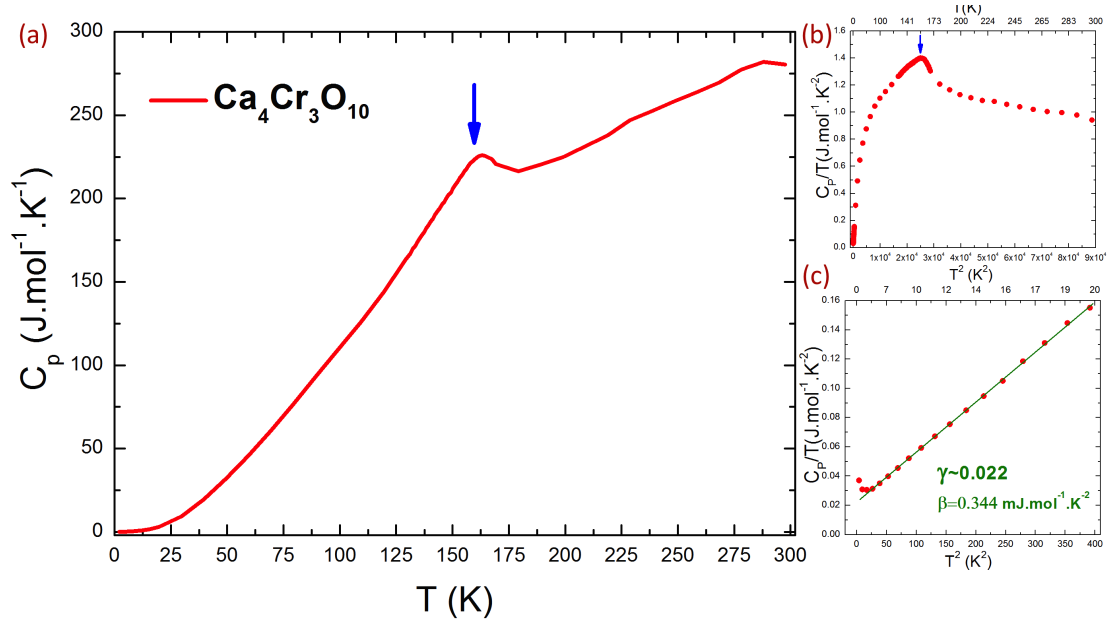


FIGURE 3.0.20 – (a) Dépendance en température de la chaleur spécifique de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  (b) Evolution en température du rapport  $C_p/T$  en fonction de  $T^2$  et (c) fit linéaire (en vert) à basse température.

d'aimantation à  $T_{Néel} = 150 K$ . A partir de cette mesure, on peut tracer le graphe de  $C/T$  en fonction de  $T^2$ , et remarquer qu'en extrapolant le comportement à basse température, on obtient un coefficient de Sommerfeld  $\gamma \simeq 0.022$ , signifiant que cet échantillon de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  est intrinsèquement métallique, comme la phase Ca214.

## DRX en température et dilatation thermique

Comme nous pensions au départ être en possession de la phase Ca327, nous avons réalisé une étude de DRX en température pour constater ou non le même genre de variation des paramètres de maille que l'on observait à la  $T_{Néel} = 210 K$  (voir Partie 1.4.17) et reflétant un fort couplage magnéto-structural au sein de la phase Sr327. Après l'étude au TEM et la confirmation de la phase Ca4-3-10, nous avons réalisé les affinements de type Rietveld en prenant en compte la structure de la phase  $n=3$ . Sur la Figure 3.0.21 on peut constater le même phénomène observé dans la phase Sr327, c'est-à-dire une importante variation des paramètres de maille à la  $T_{Néel} = 165 K$  avec une augmentation de l'axe  $a$  ( $\frac{\Delta a}{a_0} \approx +0.2\%$ ) et une diminution de l'axe  $c$  ( $\frac{\Delta c}{c_0} \approx -1.5\%$ ). Cette forte variation des paramètres de maille se ressent nettement sur le rapport  $c/a$  (Figure 3.0.22) qui chute brutalement à la  $T_{Néel}$  ( $\Delta(c/a) \approx -1.8\%$ ). Ce fort couplage magnéto-structural est donc aussi présent dans la phase  $n=3$  de la famille RP (ici à base de Ca) et semble être présent dès que la phase possède une bicouche ( $n \geq 2$ ). Des mesures de dilatation thermique ont aussi été réalisées sur l'échantillon-c de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  (Figure 3.0.23). Comme pour la phase Sr327 ( $n=2$ ), on peut constater une anomalie de forte amplitude et assez large en température (peut-être due à des conflits de déformation entre grains) et admettant une

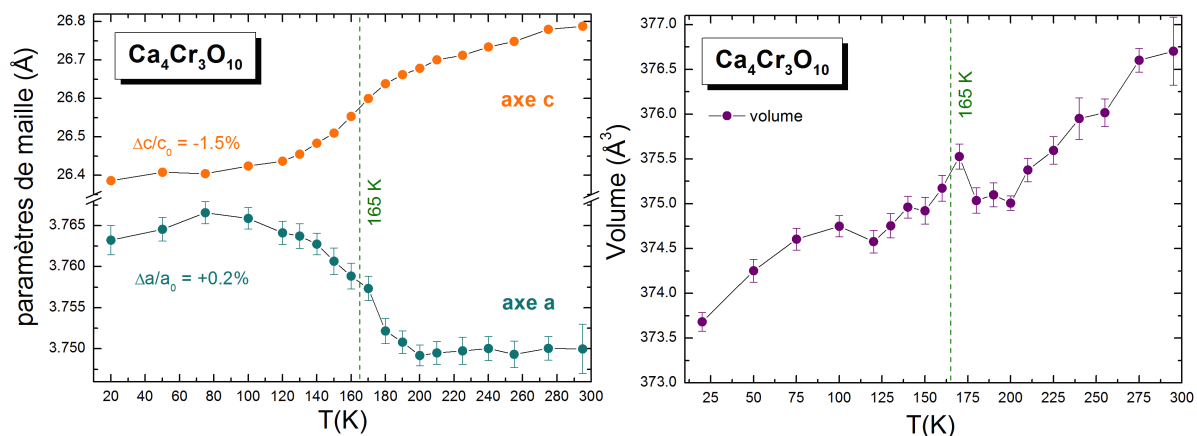


FIGURE 3.0.21 – Dépendance en température des paramètres de maille et du volume de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  extraits par affinements Rietveld. Les traits en pointillés vert indiquent la  $T_{Néel}$

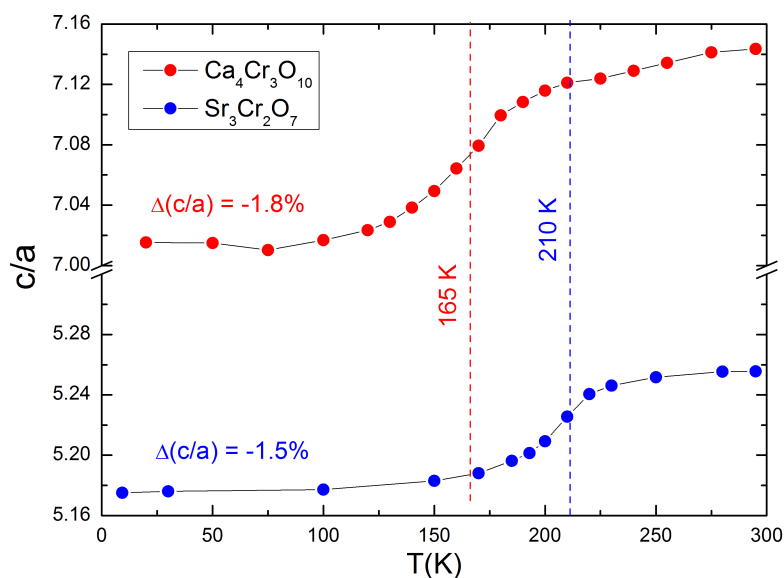


FIGURE 3.0.22 – Dépendance en température du rapport  $c/a$  de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  (rouge) et  $Sr_3Cr_2O_7$  (bleu)

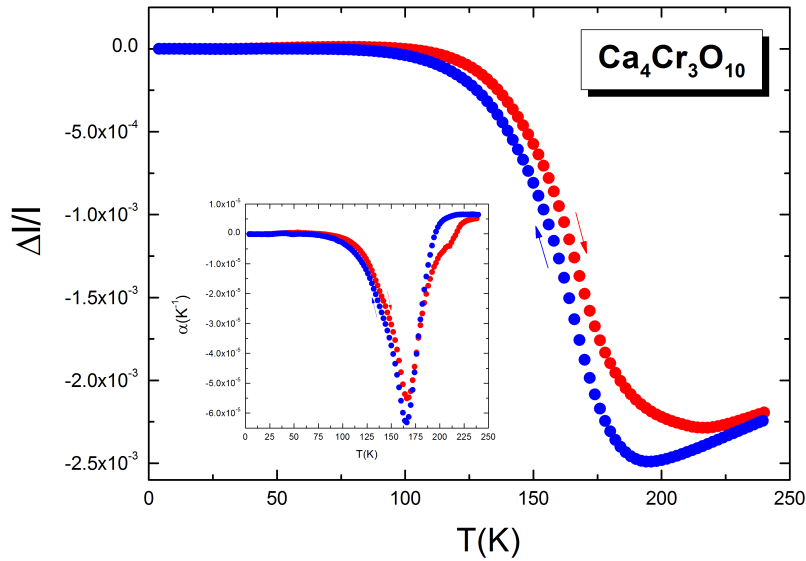


FIGURE 3.0.23 – Evolution de la dilatation thermique (normalisée à 4K) de la phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$ . En insert. : dépendance en température du coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ . En rouge la montée en température et en bleu la descente (0.5K/mn).

certaine hystérésis. La tendance des transitions magnétiques est d'aller vers un plus petit volume dans l'état ordonné (raccourcir les distances entre paires augmente généralement le couplage). Ici, c'est l'effet contraire (invar) qui compense la dilatation thermique entre 4K et 100K.

### 3.0.2 Phase $Ba_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$

Après avoir synthétisé des phases substituées avec un cation plus petit que le strontium, nous avons essayé avec un plus gros cation : le  $Ba^{2+}$  (135pm).

#### 3.0.2.1 Phase n=1 $Ba_2CrO_4$

##### Synthèse HP et HT

Pour obtenir la phase RP n=1 à base de baryum (Ba214), nous avons tout d'abord synthétisé la phase basse pression orthorhombique déjà répertoriée dans la littérature[25]. Pour cela, nous avons mélangé en proportion stoechiométrique les précurseurs  $BaCO_3$  (Aldrich, 99%) et  $Cr_2O_3$  (Aldrich, 99.9%) puis nous avons mis en forme de pastille le mélange pour ensuite traiter l'échantillon dans un four sous flux d'argon à 1000°C pendant 12h. Comme le montre le diffractogramme (Figure 3.0.24), la phase obtenue est pure :  $Ba_2CrO_4$  orthorhombique ( $Pnma$ , groupe d'espace n°62)[63, 26]. Cet échantillon a ensuite été broyé puis placé dans une capsule en or pour le traitement HP-HT (presse Belt) : P=6GPa et T=1000°C pendant 30mn. Nous avons tout d'abord essayé une indexation par une maille quadratique RP n=1 ( $I4/mmm$ ), qui donne comme paramètres de maille :  $a \sim 4.44\text{\AA}$ . et  $c \sim 13.31\text{\AA}$ . Ces paramètres sont plutôt cohérents comparés à ceux du composé au strontium ( $a \sim 3.81\text{\AA}$ . et  $c \sim 12.51\text{\AA}$ ), étant donné le plus grand rayon ionique du  $Ba^{2+}$ . Comme nous pouvons le constater sur l'affinement du diffractogramme (Figure



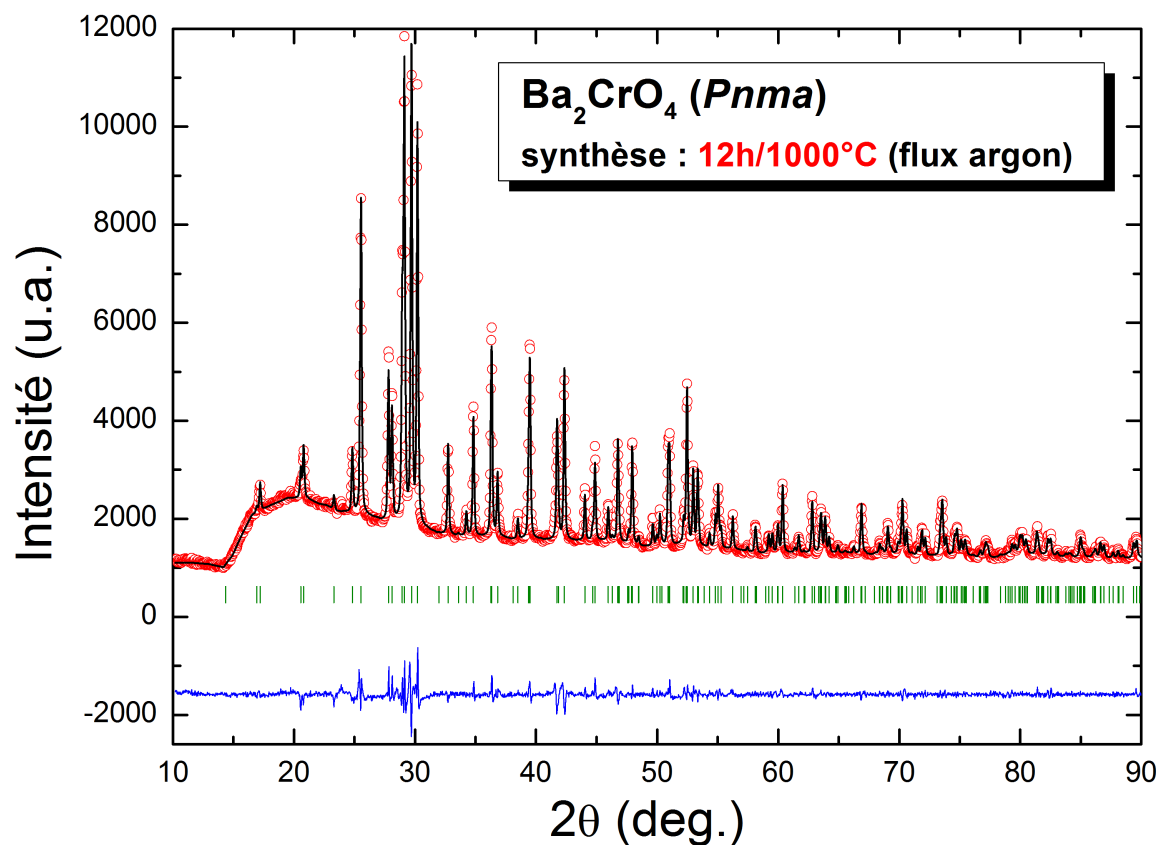


FIGURE 3.0.24 – Profil de diffraction de rayons X à température et pression ambiantes ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase  $Ba_2CrO_4$  orthorhombique ( $Pnma$ , groupe d'espace n°62). En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils.

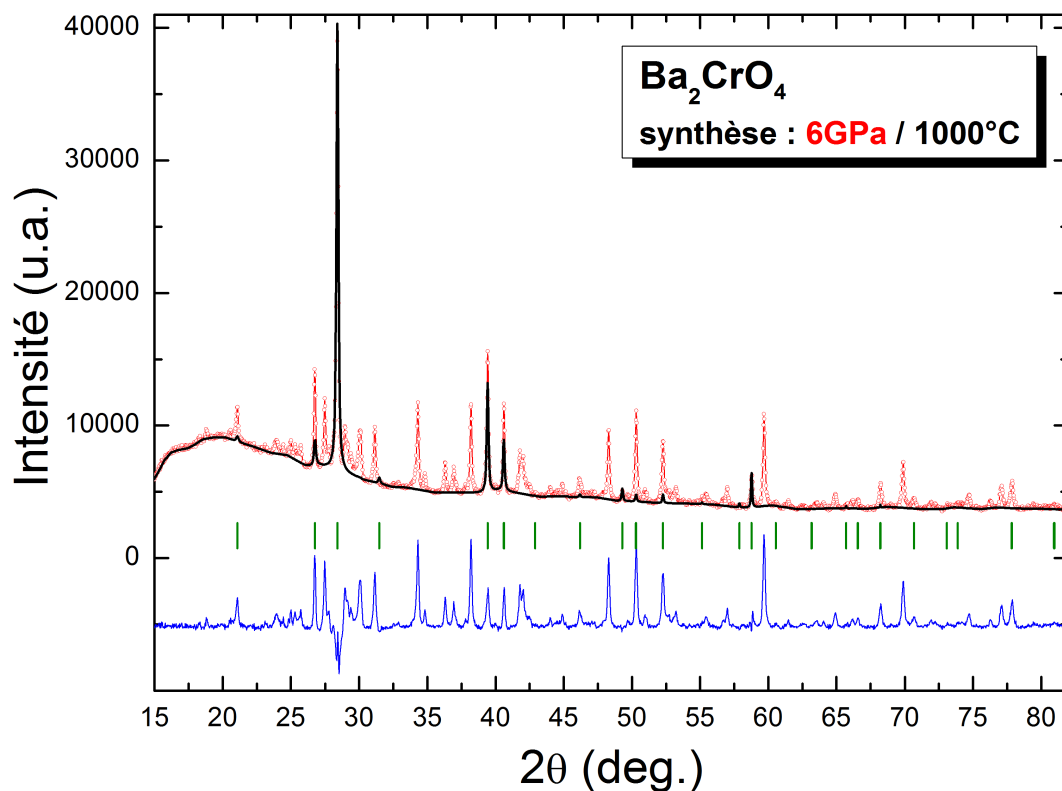


FIGURE 3.0.25 – Profil de diffraction de rayons X à température et pression ambiantes ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase  $Ba_2CrO_4$  synthétisé sous HP-HT. En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg estimés de la phase de type  $Sr_2CrO_4$  quadratique ( $I4/mmm$ ).

3.0.25), les deux pics les plus intenses sont indexés par cette maille, mais encore beaucoup de pics sont encore inexpliqués par cet indexation. A ce stade, nous pouvons supposer que l'échantillon est multi-phasique et contient une part de phase RP  $n=1$  à base de baryum  $Ba_2CrO_4$ . Afin de valider cette hypothèse, et également identifier les potentielles

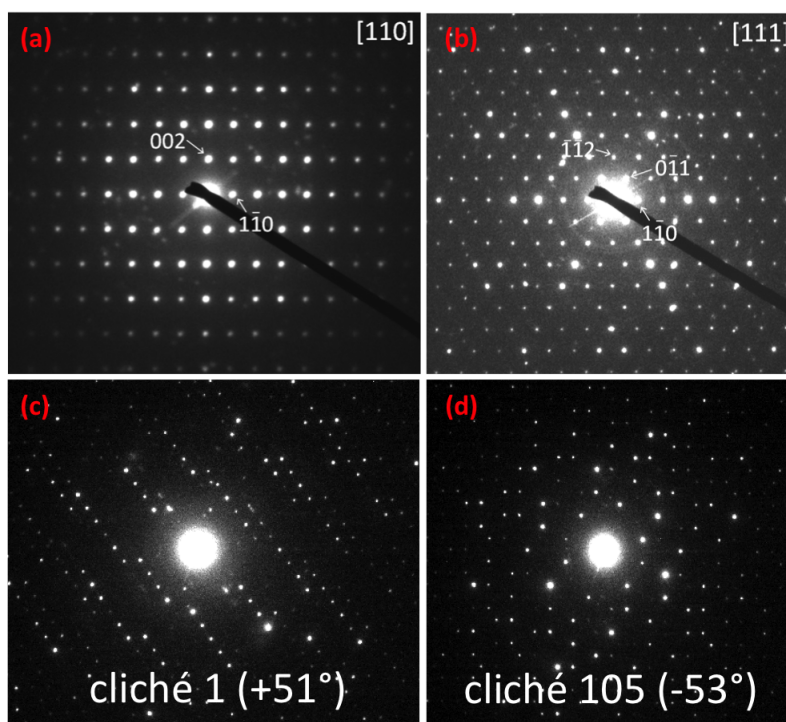


FIGURE 3.0.26 – Clichés de diffraction aux électrons réalisés en TEM orientés selon la direction (a) [110] et (b) [111]. En (c) (respectivement en (d)), le premier (respectivement le dernier) cliché acquis en en étude de tomographie.

impuretés pouvant expliquer les pics de diffraction non indexés sur le diagramme de RX sur poudre, une étude au microscope électronique en transmission a été menée. Il a été mis en évidence que la phase quadratique  $Ba_2CrO_4$  n'est pas présente dans l'échantillon, et à la place, une phase majoritaire inconnue n'appartenant pas à la famille des Ruddlesden-Popper a été révélée. L'étude de cette phase en diffraction électronique en sélection d'aire a permis d'identifier une maille cubique, de paramètre  $a \sim 13.5\text{\AA}$  et dont les conditions d'extinctions sur les réflexions  $hkl$  sont compatibles avec un centrage I (Figure 3.0.26a-b). L'analyse EDS réalisée sur une dizaine de particules révèle un rapport cationique  $Cr/Ba \sim 0.55 \pm 0.15$ . Aucune phase dans la littérature ne correspondant à ces caractéristiques, une étude de tomographie en diffraction électronique a été réalisée afin de résoudre la structure. Pour cela, 105 clichés ont été enregistrés tous les degrés, en tiltant le porte-échantillon entre ses deux limites de tilt, ce qui correspond à une rotation de  $+51^\circ$  à  $-53^\circ$  dans l'expérience réalisée (Figure 3.0.26(c-d)). Les réflexions de chaque cliché de diffraction individuel sont extraites à l'aide du logiciel PETS[64] permettant ainsi la reconstruction tridimensionnelle du réseau réciproque, ce qui d'une part conduit à la détermination de la maille, puis d'autre part à la création d'une matrice de transformation qui est appliquée par la suite à chaque cliché de diffraction électronique pour y extraire les intensités des taches de diffraction. La reconstruction 3D du réseau réciproque (Figure 3.0.27a) confirme l'existence d'une maille cubique de paramètre  $a \sim 13.4\text{\AA}$ . Les intensités ainsi extraites (Figure 3.0.27b) sont exploitées par le logiciel SIR2011 à travers l'interface JANA2006[65]

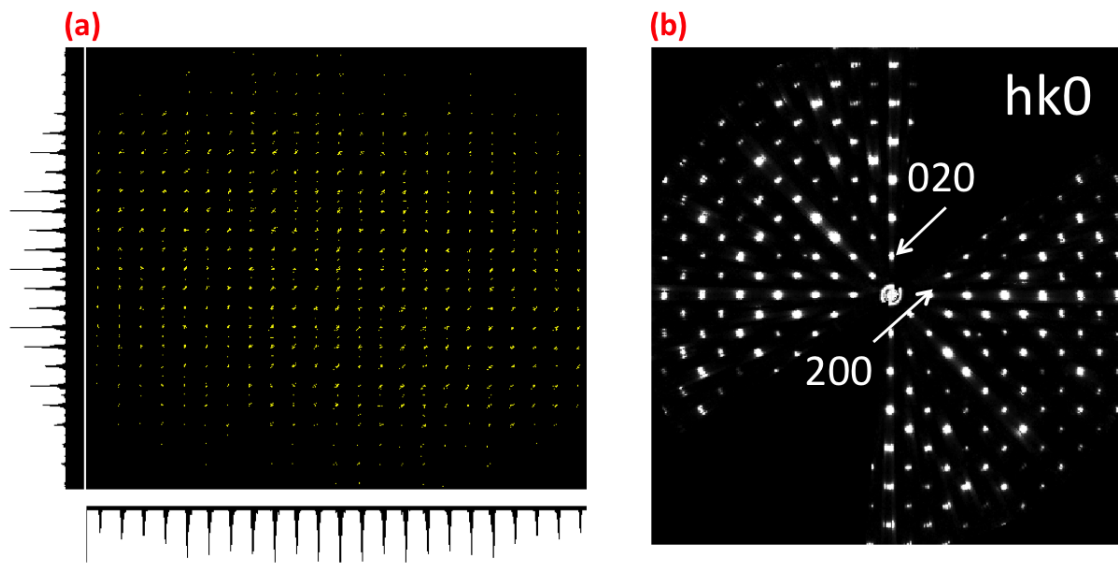


FIGURE 3.0.27 – (a) Reconstruction de l'espace réciproque en 3D et (b) des taches de diffraction.

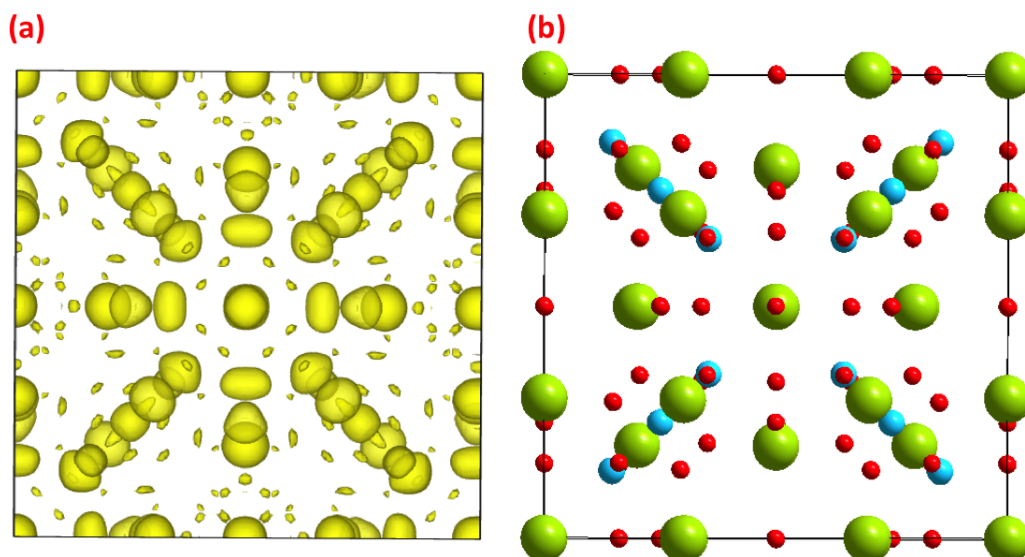


FIGURE 3.0.28 – (a) Carte de densité électronique (b) modèle structural calculé pour l'échantillon  $Ba_2CrO_4$

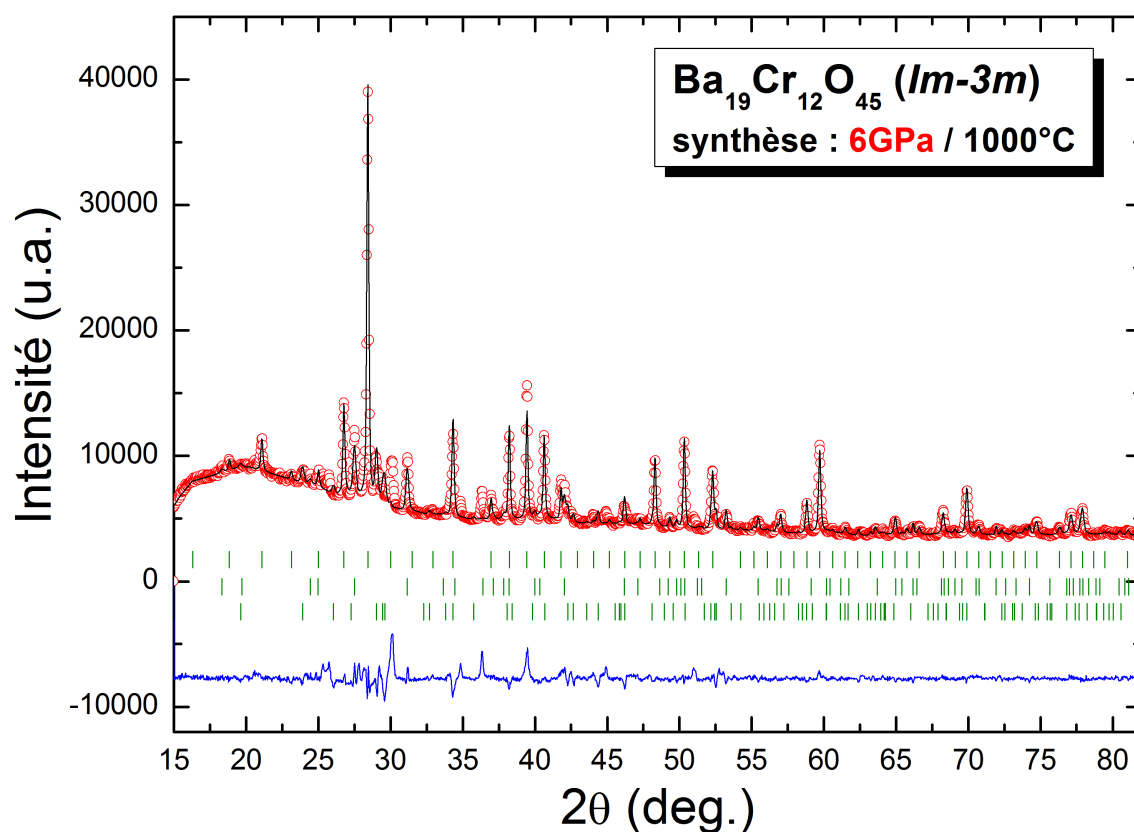


FIGURE 3.0.29 – Profil de diffraction de rayons X à température et pression ambiantes ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  synthétisé sous HP-HT. En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. De haut en bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  cubique ( $Im\bar{3}m$ ), la phase  $Ba_3(CrO_4)_2$  ( $R\bar{3}m$ ), la phase basse pression orthorhombique  $Ba_2CrO_4$  ( $Pnma$ ) et une impureté hexagonale au baryum (détecté au TEM).

par les méthodes dites « directes » afin de résoudre la structure ab-initio. Une carte de densités électroniques est calculée (Figure 3.0.28a) et SIR2011 y attribue les atomes en fonction des amplitudes des maxima de potentiels électrostatiques, ce qui conduit au modèle structural en Figure 3.0.28(b). La Figure 3.0.30 présente cette même structure avec les polyèdres de coordination du chrome. Ces atomes sont tous en environnement octaédrique et se joignent entre eux soit par les sommets, soit par les faces. Cette structure cubique de symétrie  $Im\bar{3}m$  admet une formulation chimique  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$ , ce qui est proche de la formulation Ba214, mais déficitaire en Ba ( $Ba_{1.69}Cr_{1.07}O_4$ ). Par conséquent

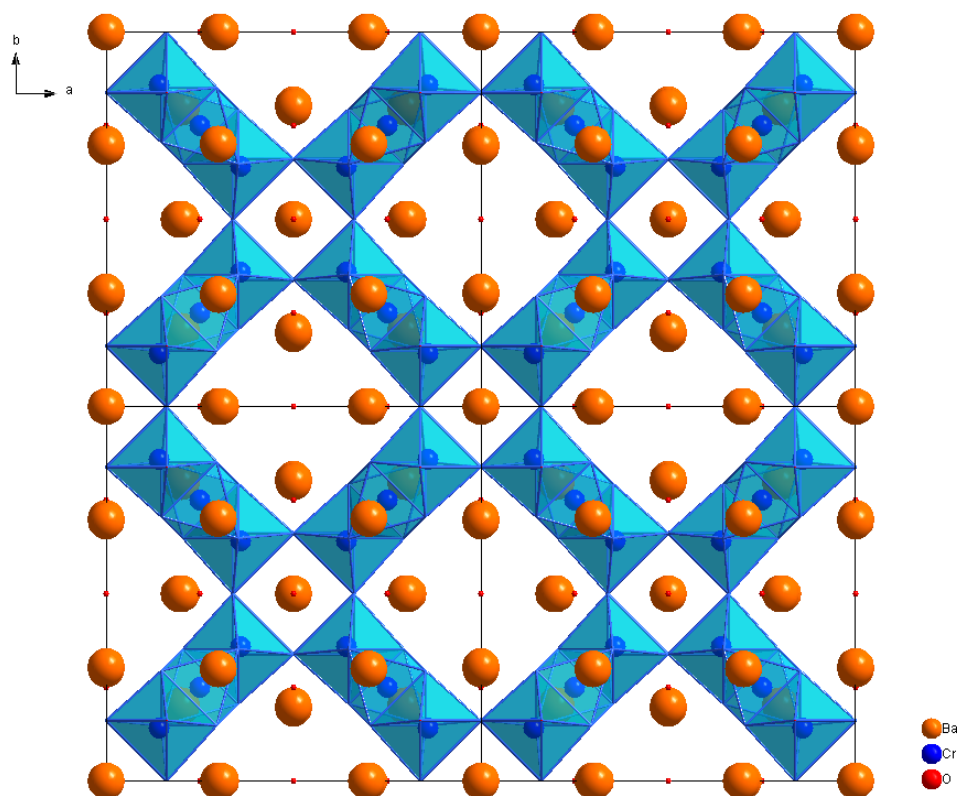


FIGURE 3.0.30 – Structure de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  après affinement de type Rietveld sur le diffractogramme de RX.

il est parfaitement logique de trouver à côté de cette phase des impuretés au Ba dans l'échantillon. Cette composition suggère un état de valence moyen du chrome égal à  $4.33+$ , conduisant à une valence mixte  $Cr^{4+}$  et  $Cr^{5+}$ . D'après les positions atomiques présentes dans le Tableau 3.4, Cr1 (multiplicité 8) est à l'état de valence  $+5$  et Cr2 (multiplicité 16) est à l'état de valence  $+4$ . La dernière étape fut de réaliser un affinement de type Rietveld sur le diffractogramme de rayons X sur poudre à partir de ce modèle structural. Comme le montre la Figure 3.0.29, l'affinement Rietveld de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  converge, avec un diagramme différence satisfaisant, en prenant toutefois compte les phases secondaires suivantes : la phase  $Ba_3(CrO_4)_2$  ( $R\bar{3}m$ ), une impureté hexagonale au baryum (détectée au TEM), ainsi qu'une autre impureté inconnue non identifiée.

En réalisant un deuxième diffractogramme de RX sur cet échantillon (7 mois plus tard que le premier), principalement pour vérifier une transition magnétique observée en mesure d'aimantation (voir Partie 3.0.2.1), nous avons constaté que l'échantillon s'était

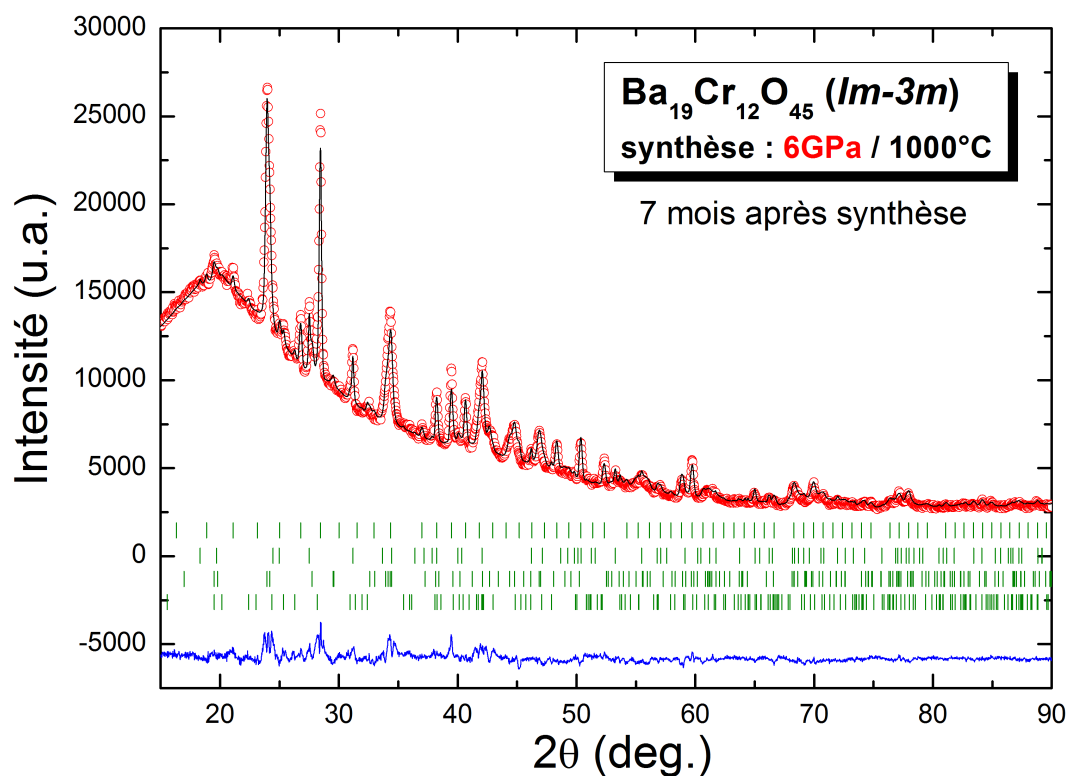


FIGURE 3.0.31 – Profil de diffraction de RX ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) 7 mois après la synthèse sous HP-HT de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$ . En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. De haut en bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  cubique ( $Im\bar{3}m$ ), la phase  $Ba_3(CrO_4)_2$  ( $R\bar{3}m$ ), le carbonate  $BaCO_3$  et la phase  $CaCrO_4$ .

partiellement transformé (Figure 3.0.31). En effet, on constate tout d'abord l'apparition

<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>			<i>Ba<sub>19</sub>Cr<sub>12</sub>O<sub>45</sub></i>				
temps après synthèse	<b>t=0</b>			<b>t=+7 mois</b>			
paramètre a (Å)	13.310(3)			13.3039(10)			
Belt 6GPa/1000°C	x	y	z	x	y	z	site de Wickoff
<b>Ba1</b>	0.2992(6)	0.2992(6)		0.30197(76)	0.30197(76)		24h
<b>Ba2</b>	0.30559(87)			0.30192(188)			12e
<b>Ba3</b>	0	0	0	0	0	0	2a
<b>Cr1</b>	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	8c
<b>Cr2</b>	0.14127(71)	0.14127(71)	0.14127(71)	0.14201(143)	0.14201(143)	0.14201(143)	16f
<b>O1</b>	0.16178(161)	0	0.16178(161)	0.14900(638)	0	0.14900(638)	24h
<b>O2</b>	0.5	0.25	0	0.5	0.25	0	12d
<b>O3</b>	0.5	0	0	0.5	0	0	6b
<b>O4</b>	0.70565(115)	0.1481(403)	0.1481(403)	0.746(3)	0.157(4)	0.157(4)	48k
<b>impuretés</b>	16% <i>Ba<sub>3</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></i>			55% <i>BaCO<sub>3</sub></i>			
	phase hexagonale Ba (non quantifiée)			8% <i>Ba<sub>3</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></i>			
	phase inconnue (non quantifiée)			8% <i>CaCrO<sub>4</sub></i>			

TABLE 3.4 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir des diffractogrammes de DRX sur poudre de la phase *Ba<sub>19</sub>Cr<sub>12</sub>O<sub>45</sub>* à t=0 et t=+7 mois après synthèse.  $R_p(\%) = 24.8/22.7$ ,  $R_{wp}(\%) = 13/14$ ,  $R_{exp}(\%) = 12.31/5.08$ ,  $\chi^2 = 1.14/7.59$ . Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes).

d'une forte proportion de carbonate *BaCO<sub>3</sub>* ( $\sim 55\%$ ) qui n'était pas présent sur le premier cliché, ainsi que la diminution de moitié de la phase cubique *Ba<sub>19</sub>Cr<sub>12</sub>O<sub>45</sub>* présente maintenant à seulement  $\sim 29\%$ . La phase *Ba<sub>3</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>* a légèrement baissé en proportion (Figure 3.0.33), la phase *CaCrO<sub>4</sub>* apparaît et nous n'observons plus la phase hexagonale (repérée au TEM) ainsi que la phase inconnue du premier diffractogramme (étoiles oranges Figure 3.0.33). La phase cubique semble donc instable et se décomposer. Pourtant, des diffractogrammes de RX pris récemment (t=+15 mois après synthèse, non présentés ici) ne montrent plus d'évolution de l'échantillon, les proportions n'ont pas évolué par rapport au 2ème diffractogramme. Le baryum du carbonate *BaCO<sub>3</sub>* peut provenir de la décomposition de la phase hexagonale et de la phase inconnue. Le carbone a alors pu être capté de l'environnement ambiant. Quant au chrome de la phase *BaCrO<sub>4</sub>*, il peut provenir aussi de la décomposition de la phase inconnue dont on ignore la composition.

### Caractérisation électrique et magnétique

Aucune mesure de transport en température n'est présentée à cause de la résistance déjà trop élevée à température ambiante. Des mesures d'aimantation ont par contre pu être réalisées sur cet échantillon. La première mesure présentée (Figures 3.0.34 et 3.0.35) a été effectuée juste après la synthèse. Les mesures d'aimantation ont été réalisées à



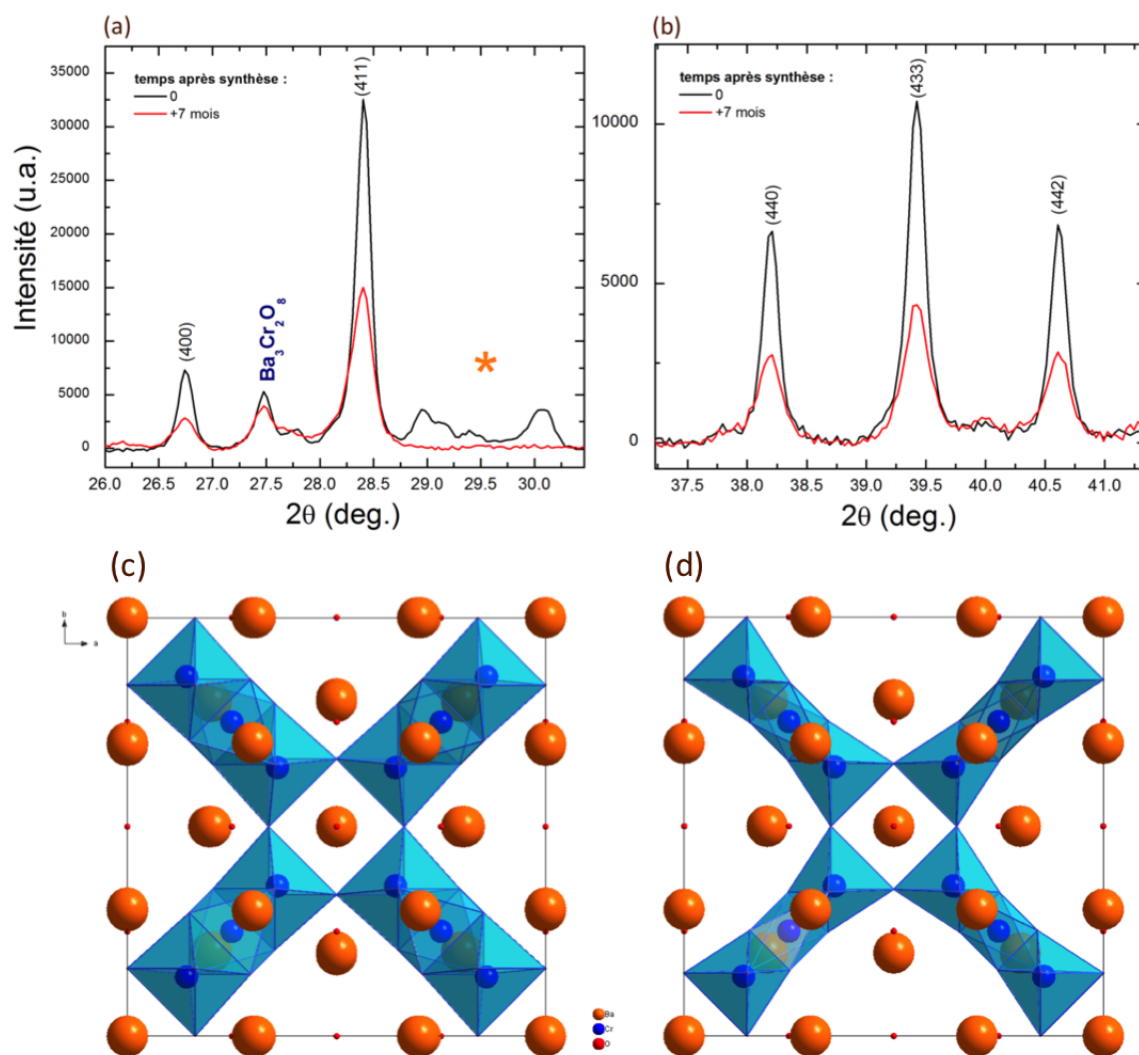


FIGURE 3.0.32 – (a-b) Zoom sur les deux diffractogrammes aux RX réalisés à  $t=0$  et  $t=+7$  mois après synthèse. Structure cristallographique de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  à (c)  $t=0$  et (d)  $t=+7$  mois après synthèse.

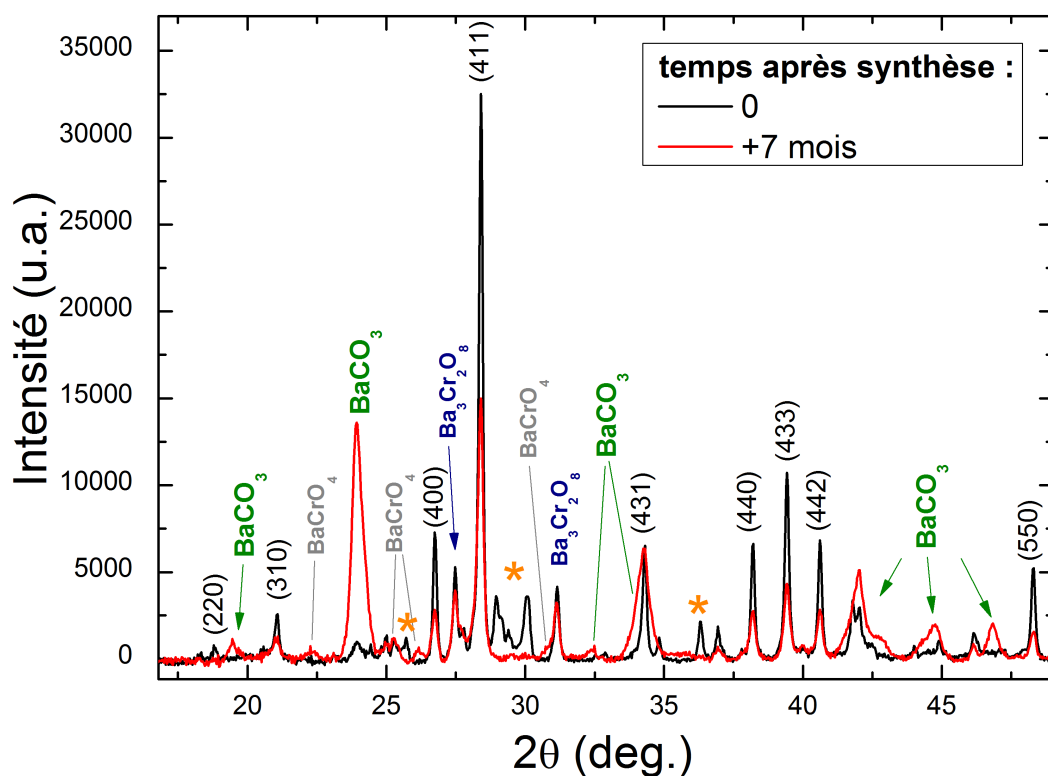


FIGURE 3.0.33 – Comparaison des profils de diffraction de rayons X ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) juste après la synthèse (noir) et 7 mois après la synthèse (rouge) de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  synthétisée sous HP-HT.

$Im - 3m$ (groupe d'espace n°13)	$Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$		multiplicité
temps après synthèse	t=0	t=+7 mois	
Distances ( $\text{\AA}$ )			
Ba1-O1	2.58804(9)	2.8886(6)	1
Ba1-O2	2.75106(12)	2.7235(9)	2
Ba1-O4	2.81756(9)	2.91(5)	6
Ba2-O1	2.84609(9)	2.84(3)	4
Ba2-O3	2.64074(12)	2.6342(9)	1
Ba2-O4	2.78943(7)	3.02(5)	4
Ba3-O1	3.04526(8)	2.80(9)	12
Cr1-O4	2.00688	1.751(4)	6
Cr2-O1	1.96226(9)	1.893(3)	3
Cr2-O4	1.97976(9)	1.52(8)	3

TABLE 3.5 – Distances interatomiques affinées à partir du diffractogramme de DRX sur poudre de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  à t=0 et t=+7 mois après synthèse.

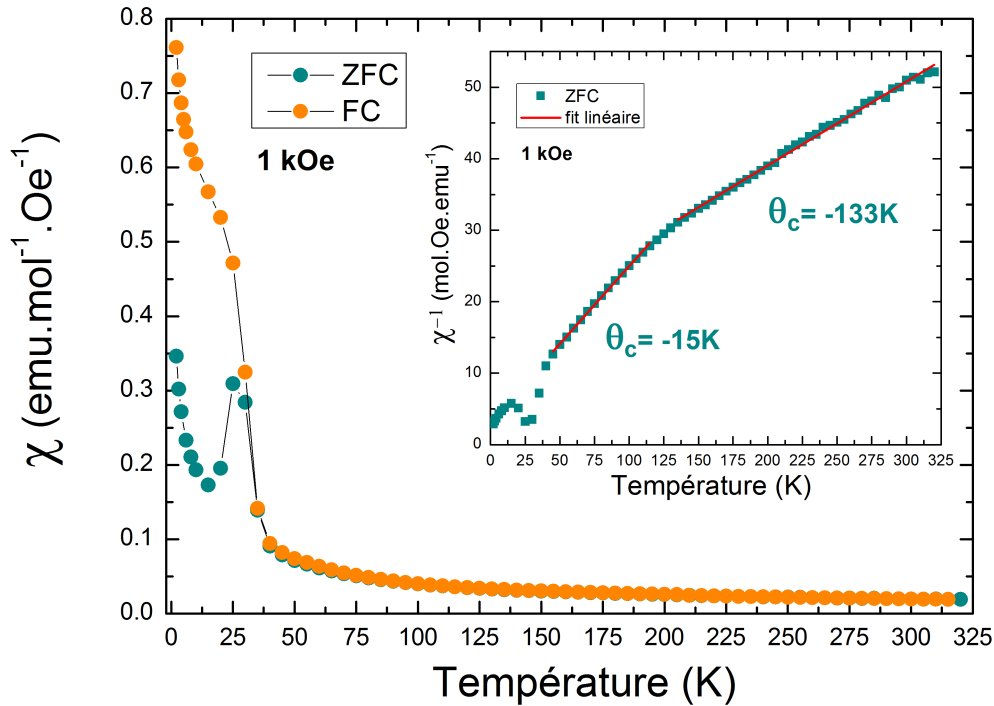


FIGURE 3.0.34 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  sous un champ de 1kOe (première mesure, juste après synthèse). Insert : fit de Curie-Weiss sur l'inverse de la susceptibilité.

$H=1\text{kOe}$  (Figure 3.0.34) et 1T (Figure 3.0.35). Dans les deux cas, on peut noter une anomalie AFM à  $T_{Néel} \approx 30\text{K}$ . On peut aussi noter un changement de régime à environ  $T \approx 150\text{K}$ . Un fit de l'inverse de la susceptibilité par une loi de Curie-Weiss nous donne des températures de Curie négatives :  $\theta_C = -15\text{K}$  (1kOe) /  $-9.9\text{K}$  (1T) entre  $T=50\text{K}$  et  $140\text{K}$ , et  $\theta_C = -133\text{K}$  (1kOe) /  $-44\text{K}$  (1T) entre  $T=160$  et  $200\text{K}$ . Désirant effectuer une mesure plus précise au niveau de la transition magnétique, une deuxième mesure d'aimantation a été réalisée 7 mois plus tard sur ce même morceau d'échantillon (Figure 3.0.36). On peut constater sur cette deuxième mesure un comportement totalement différent de celui observé à la première mesure. En effet, on ne constate plus d'anomalie AFM à  $T_{Néel} = 30\text{K}$ . Ce comportement ressemble plus à un ferrimagnétique avec une  $\theta_C = -26\text{K}$  (1kOe) /  $-29\text{K}$  (1T). Ce comportement très différent entre les deux mesures d'aimantation effectuées sur un même morceau d'échantillon est la raison pour laquelle nous avons réalisé un deuxième diffractogramme de RX sur ce morceau. Pour expliquer l'origine de l'anomalie observée à  $T_{Néel} = 30\text{K}$  sur la première mesure, il faut se pencher sur les diffractogrammes vus précédemment (voir résumé Figure 3.0.38). Si la phase cubique  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  était responsable de l'anomalie AFM à  $T_{Néel} = 30\text{K}$ , on devrait toujours l'observer lors de la deuxième mesure d'aimantation. La phase  $Ba_3(CrO_4)_2$  est présente en proportions équivalentes dans les deux cas et est connue pour être AFM à  $T_{Néel} = 15\text{K}$  [66]. Mais le saut d'aimantation (AFM) estimée par cette phase à  $H=1\text{kOe}$  est trop petit [66] pour être détecté sur nos mesures. La phase hexagonale observée au TEM ne contenant que du baryum, celle-ci ne peut être non plus responsable d'un signal AFM. La seule phase restante est la phase inconnue qui n'est d'ailleurs plus présente dans le deuxième diffractogramme. On peut supposer que cette phase, contenant sûrement du chrome, est responsable de l'anomalie

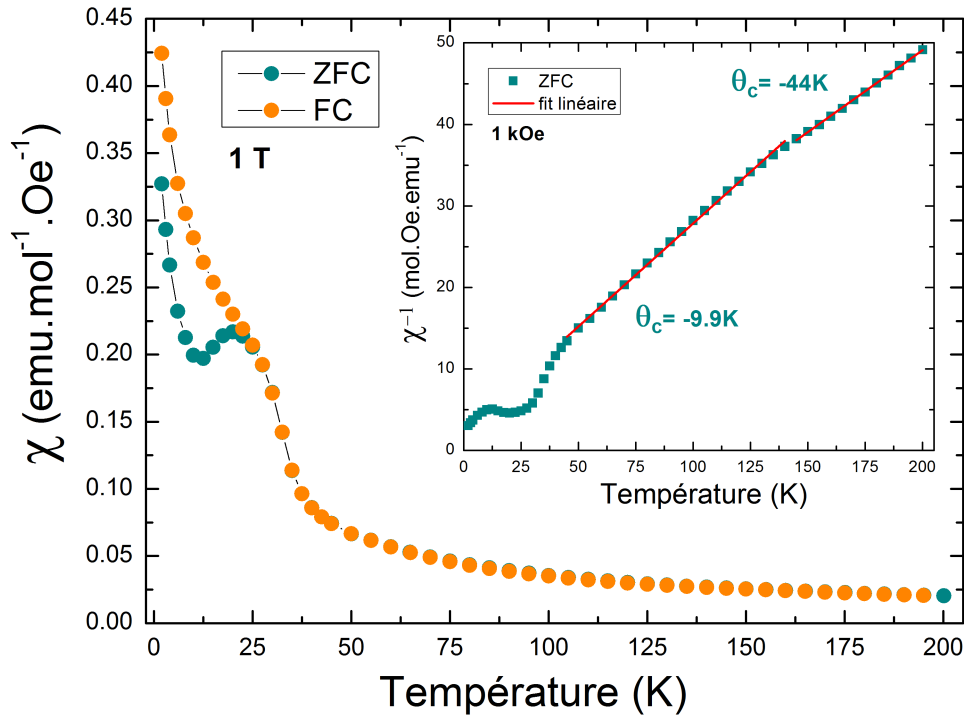


FIGURE 3.0.35 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  sous un champ de 1T (première mesure, juste après synthèse). Insert : fit de Curie-Weiss sur l'inverse de la susceptibilité.

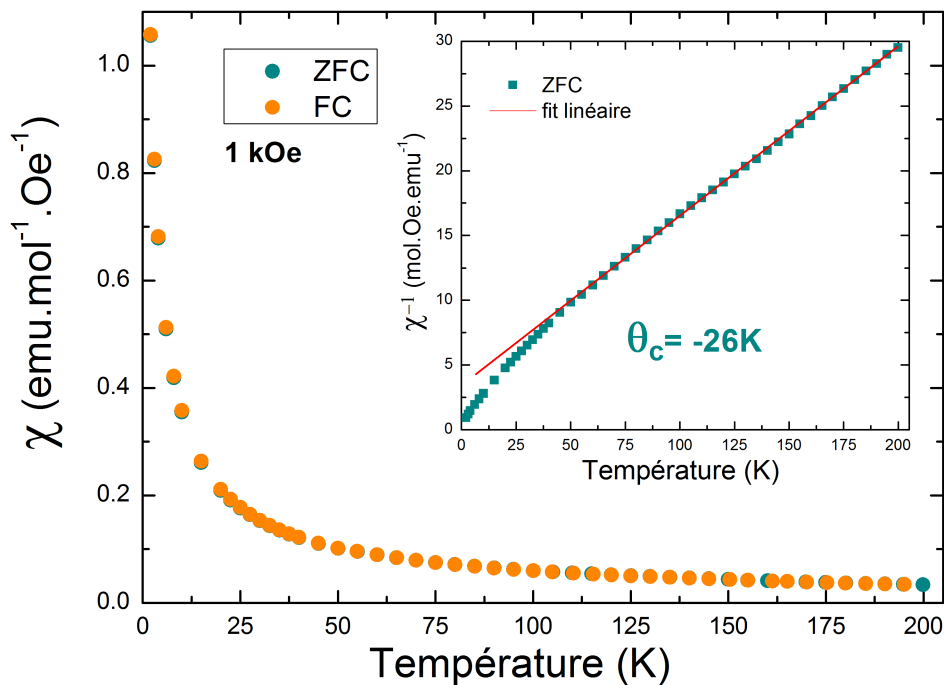


FIGURE 3.0.36 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique sous un champ de 1kOe de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  (7 mois après synthèse). Insert : fit de Curie-Weiss sur l'inverse de la susceptibilité.

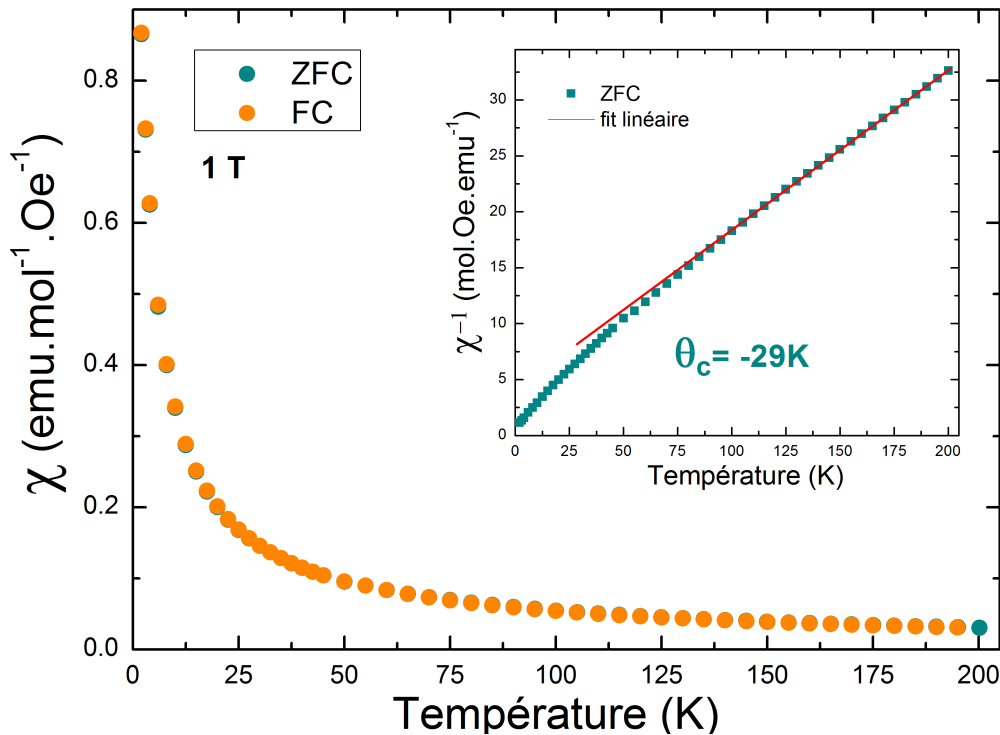


FIGURE 3.0.37 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique sous un champ de 1T de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  (7 mois après synthèse). Insert : fit de Curie-Weiss sur l'inverse de la susceptibilité.

AFM à  $T_{Néel}=30K$ . Dans la littérature, on ne trouve qu'une seule phase dont la  $T_{Néel}$  est proche de 30K, la phase  $BaCr_2O_4$ [67], antiferromagnétique à  $T_{Néel}=39.5K$ , mais non repérée dans le diffractogramme après synthèse. Si on suppose que la phase  $BaCrO_4$  (structure magnétique non trouvée dans la littérature) ne contribue que très faiblement (comme  $Ba_3(CrO_4)_2$ ) à la mesure d'aimantation, on peut extraire à partir de la deuxième mesure en aimantation (qu'on suppose alors propre à la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$ ), un moment porté par le Cr de  $2.12\mu_b$ , ce qui correspond à environ 48% de  $Cr^{4+}$  et 52% de  $Cr^{5+}$ . Ce ratio  $\frac{Cr^{4+}}{Cr^{5+}}$  est proche de l'état de valence moyen 4.33+ du chrome calculé à partir de la composition de la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$ .

### 3.1 Conclusion

Deux études de substitution en site de strontium  $Sr^{2+}$  ont été entreprises sur les membres  $n=1$  et  $n=2$  de la famille Ruddlesden-Popper à base de chrome  $A_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$  (avec  $A=Ca,Ba$ ). L'objectif de ces substitutions par un autre élément alcalino-terreux de rayon ionique plus petit ( $Ca^{2+}$ ) ou plus grand ( $Ba^{2+}$ ) est de modifier les interactions Cr-Cr dans les phases Ruddlesden-Popper  $Sr_2CrO_4$  et  $Sr_3Cr_2O_7$  en jouant avec l'effet de taille du cation.

La première étude de substitution, par le cation  $Ca^{2+}$ , a mené à la synthèse sous haute pression et haute température de deux nouvelles phases :  $Ca_2CrO_4$  ( $n=1$ ) et  $Ca_4Cr_3O_{10}$  ( $n=3$ ). Par des études de diffraction aux RX et électronique, ces nouvelles phases sont confirmées isostructurales aux RP à base de strontium et de paramètres de maille infé-

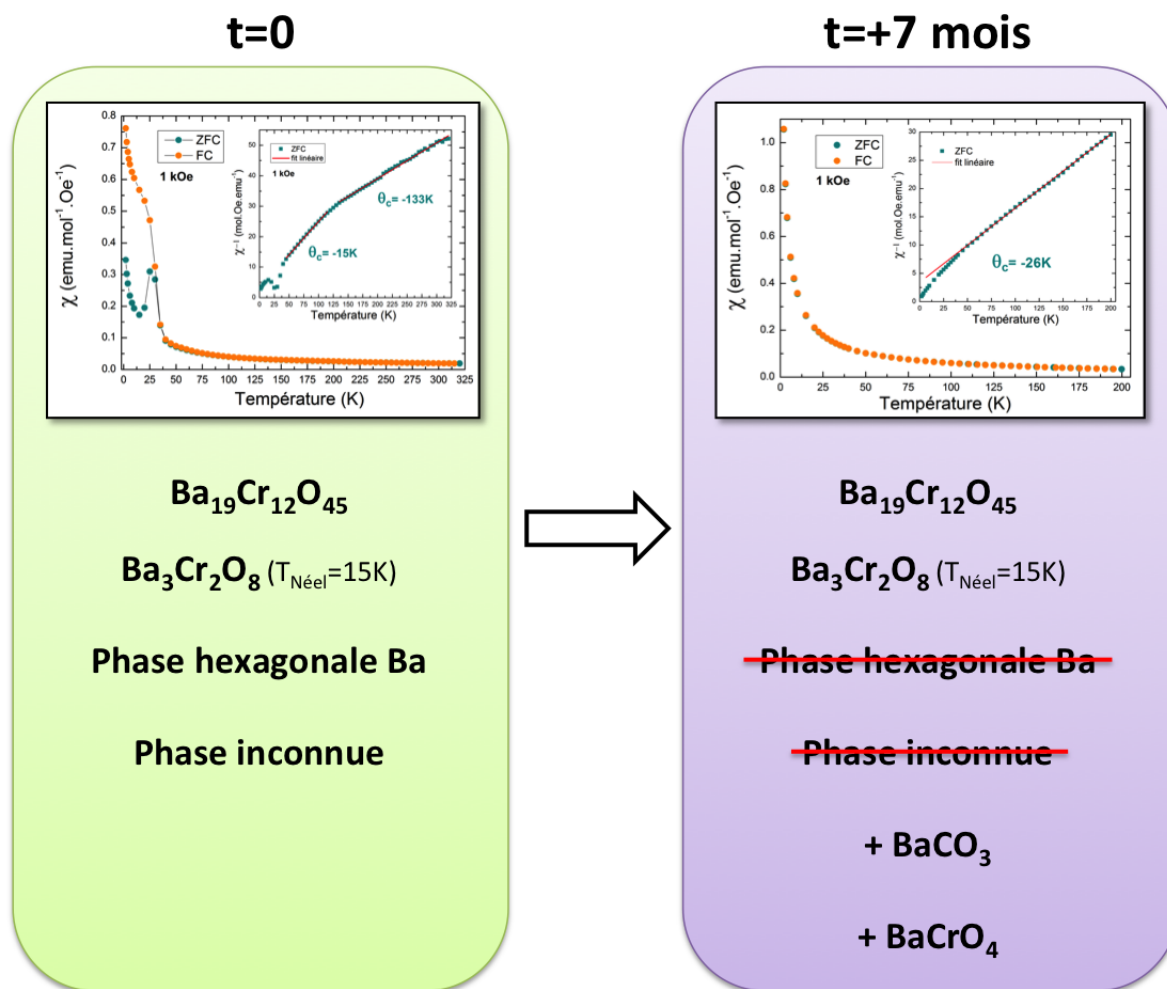


FIGURE 3.0.38 – Résumé schématique de l'évolution de l'échantillon  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  juste après sa synthèse et 7 mois plus tard.

rieurs.

Concernant la phase  $Ca_2CrO_4$ , l'octaèdre  $CrO_6$  est (comparé à  $Sr_2CrO_4$ ) encore plus allongé suivant la direction de l'axe  $c$  mais rétrécit dans le plan  $ab$  (diminution de la distance Cr-Cr). Bien que montrée intrinsèquement métallique par mesure de chaleur spécifique, la phase est mesurée isolante jusqu'à 4K (influence des joints de grains). Par ailleurs, le rapprochement des atomes de chrome semble, comparé à  $Sr_2CrO_4$ , affaiblir le comportement isolant à basse température et ainsi que l'ordre AFM observé à  $T_{Néel} = 100K$  (contre  $T_{Néel} = 150K$  pour Sr214).

La phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  ( $n=3$ ) a été obtenue alors que la phase  $Ca_3Cr_2O_7$  ( $n=2$ ) était attendue (mélange initial stoechiométrique). Cette dernière n'a pas réussi à être synthétisée lors de nos essais, les échantillons contenant soit de la Ca4-3-10 soit de la Ca214. Des pressions de synthèse plus élevées sont peut-être nécessaires ou son domaine de stabilité est peut-être très fin ( $<1GPa$ ). Des synthèses à pressions intermédiaires (entre 5 et 6 GPa) devront être tentées. La phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  s'avère être plus isolante que la phase  $Ca_2CrO_4$  et montre une transition AFM ( $T_{Néel}=100K$ ) à plus basse température que  $Sr_4Cr_3O_{10}$  ( $T_{Néel}=150K$ ). Un fort couplage magnéto-structural est aussi observée au sein de cette phase (comme observé dans Sr327).

La deuxième étude de substitution, par le  $Ba^{2+}$ , a permis la découverte d'une nouvelle phase. Désirant à l'origine synthétiser une phase RP  $n=1$   $Ba_2CrO_4$ , la phase finalement obtenue n'a pas pu être identifiée en DRX. Une étude de tomographie en diffraction électronique a alors été entreprise afin de résoudre sa structure. La nouvelle phase s'avère être de symétrie cubique ( $Im\bar{3}m$ ) à grand paramètre de maille ( $a \sim 13.3\text{\AA}$ ) et de composition  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$ . La valence moyenne du chrome au sein de cette phase est de 4.33+, soit un mélange de  $Cr^{4+}$  et de  $Cr^{5+}$ . Totalement isolante à température ambiante, la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  semble ferrimagnétique avec une  $\theta_C \approx -25K$ .

En conclusion, les substitutions au calcium modifient bien les interactions entre les atomes de chrome, rendant ces nouvelles phases moins isolantes et diminuant la température d'ordre AFM, tandis que la substitution au baryum brise la configuration structurale Ruddlesden-Popper quadratique et mène vers une nouvelle phase de symétrie cubique à grand paramètre  $a$ .

## Chapitre 4

# Substitutions $Sr_{n+1}(Cr_{1-x}M_x)_nO_{3n+1}$ (M=V,Ti)

Dans l'optique de trouver de nouvelles phases supraconductrices à haute  $T_c$ , et suite aux différentes caractérisations physiques effectuées sur les phases  $n = 1, 2, 3, \infty$  de la famille Ruddlesden-Popper  $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$ , des premières substitutions ont été réalisées sur les phases  $Sr_3Cr_2O_7$  et  $SrCrO_3$  dans le but d'affaiblir le comportement isolant et d'induire un possible régime métallique.

### 4.0.1 Phases $Sr_3(Cr_{1-x}M_x)_2O_7$ (M=V,Ti)

#### 4.0.1.1 Substitution vanadium

Une première série de substitution en site de  $Cr^{4+}$  (configuration électronique  $[Ar]3d^2$ ) a été réalisée avec du  $V^{4+}$  (configuration électronique  $[Ar]3d^1$ ) dans l'optique d'affaiblir l'ordre AFM et de dopé en trous le composé. De plus, Fukushima N. *et al.*[68] ont montré que le composé  $x=1$   $Sr_3V_2O_7$ , métallique, transite vers un état isolant à partir d'un certain taux de substitution (3.5%) de V par du Cr. On espère donc dans notre cas inverse, en substituant le Cr par du V, affaiblir le régime isolant de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ .

### Synthèse sous HP et HT

La méthode de synthèse pour les phases substituées suivantes est la même que celle utilisée pour la phase RP  $Sr_3Cr_2O_7$  ( $n=2$ ) étudiée précédemment, c'est-à-dire une réaction à l'état solide sous pression de précurseurs ( $CrO_2$  Aldrich 98%,  $SrO$  Alfa Aesar 99.5% et  $VO_2$  Aldrich 99.2%) mélangés en proportion stoechiométrique (sous environnement contrôlé d'argon). Trois échantillons seront présentés dans la suite :  $x=0.05$ ,  $x=0.1$  et  $x=0.15$ . Ces phases ont été synthétisées dans la presse Conac28 à 6GPa et à 1100°C pendant 30mn, soit exactement les mêmes conditions de synthèse que nos échantillons n°1 et n°2 de la phase Sr327 (voir Chapitre 1.2.2). L'échantillon n°1 sera utilisé pour comparaison ainsi que la phase  $Sr_3V_2O_7$  de Fukushima N. *et al.*[68]. Sur les diffractogrammes (Figure 4.0.1), on peut voir que les échantillons obtenus sont quasiment purs, mais comme dans le cas Sr327, nous n'avons pas réussi à nous affranchir de la phase pérovskite  $SrCrO_3$  présente en différentes proportions (de 8 à 14%) selon les échantillons (voir Tableau 4.1). On constate aussi une faible présence de l'impureté  $Sr(OH)_2$ . Après affinement de type Rietveld, on peut constater sur l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution (Figure 4.0.2) une nette augmentation des paramètres  $a$  et  $c$  de la phase



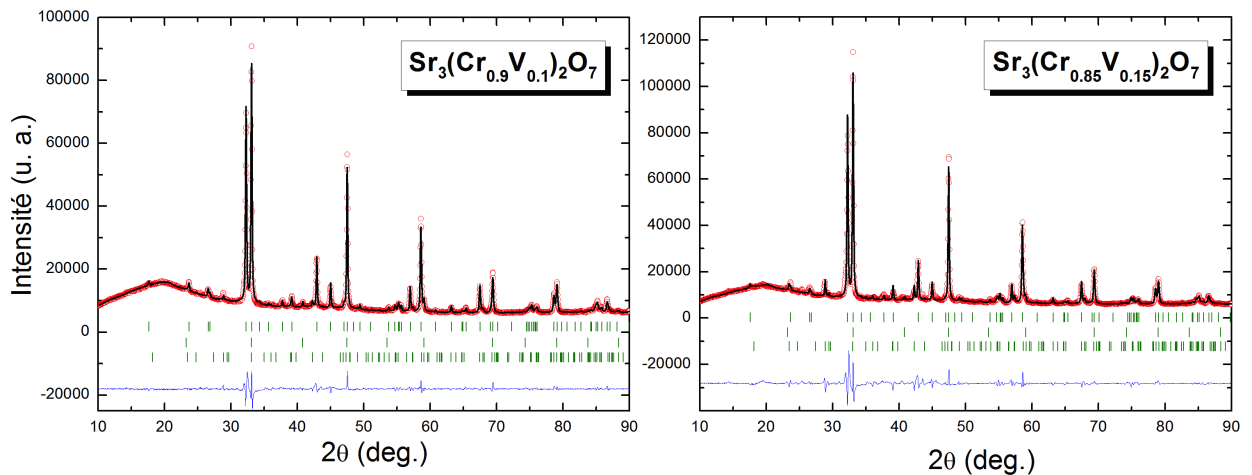


FIGURE 4.0.1 – Diffractogrammes de RX ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase (a)  $x=0.1$  et (b)  $x=0.15$ . En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  quadratique ( $I4/mmm$ ), de  $SrCrO_3$  cubique ( $Pm\bar{3}m$ ), et de  $Sr(OH)_2$  ( $Pnma$ ).

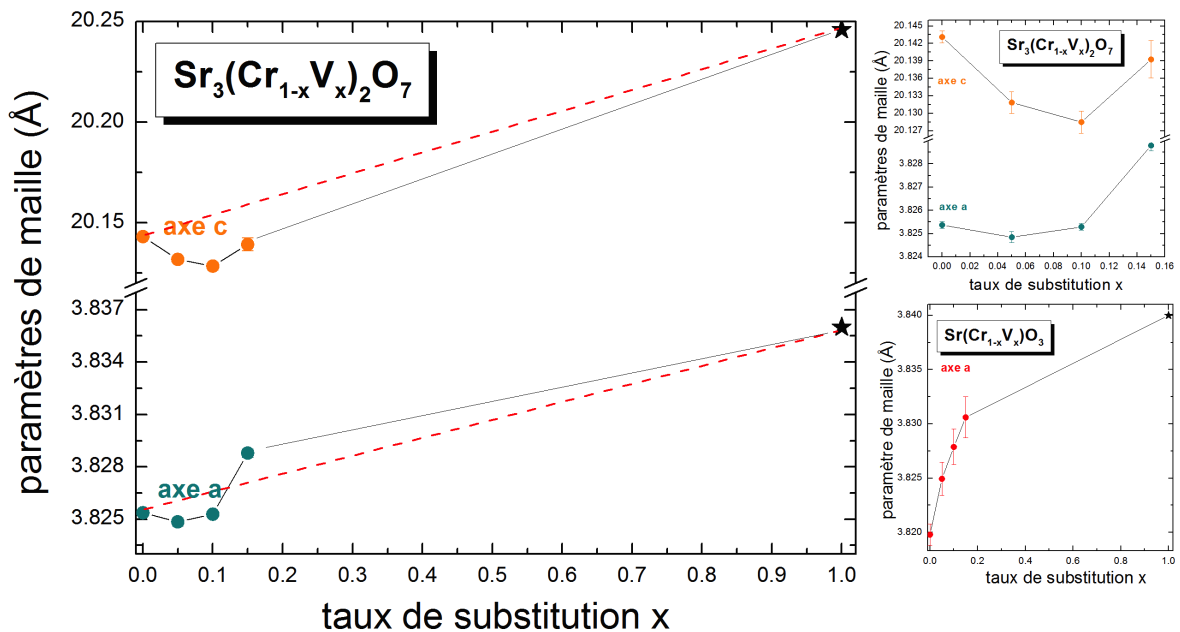


FIGURE 4.0.2 – Evolution de paramètres de maille en fonction du taux de substitution du chrome par le vanadium au sein de (a,b) la phase principale  $Sr_3(Cr_{1-x}V_x)_2O_7$  et (c) de l'impureté  $SrCr_{1-x}V_xO_3$ . L'étoile noire à  $x=1$  correspond à la phase  $Sr_3V_2O_7$ [68].

principale Sr327 à partir de x=0.1. On remarque un écart à la loi de Végard pour les échantillons x<0.1, ce qui suggère que le vanadium se substitue d'abord dans la pérovskite. En effet, si on analyse la variation du paramètre *a* de l'impureté pérovskite, on constate que la substitution se produit dès le taux de x=0.05. La présence de la phase Sr113 est donc problématique car l'atome de vanadium a l'air de plus facilement s'y substituer à l'atome de chrome que dans la phase principale. Le fait que l'axe *c* de la phase Sr327 diminue pour des substitutions x<0.1 est peut-être du à la formation de lacunes (supposées en oxygène). D'autres synthèses (excès/déficit de SrO, pression/température différentes), non présentées ici, ont été réalisées dans le but de diminuer cette présence de Sr113 mais sans succès.

$Sr_3(Cr_{1-x}V_x)_2O_7$ ( <i>I4/mmm</i> ) Conac28 (6GPa/1100°C)	échantillons				
	x=0	x=0.05	x=0.1	x=0.15	x=1
<b>paramètre a (Å)</b>	3.82590	3.82485	3.82529	3.82879	3.836
<b>paramètre c (Å)</b>	20.14259	20.13195	20.12848	20.13926	20.244
<b>z(Cr)</b>	0.09724	0.09563	0.0969	0.09741	
<b>z(Sr2)</b>	0.31498	0.31542	0.31484	0.31176	
<b>z(O2) apicale</b>	0.18668	0.18685	0.18504	0.16506	
<b>z(O3) planaire</b>	0.09532	0.09499	0.09497	0.09485	
<b>impuretés</b>	4% $SrCrO_3$ 2% $Cr_2O_3$	14% $SrCrO_3$	10.5% $SrCrO_3$	8% $SrCrO_3$	
<b>impuretés non quantifiées</b>	$Sr(OH)2(H_2O)$ $Sr(OH)_2$ $SrCO_3$ $SrCr_2O_7$	$Sr(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	

TABLE 4.1 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés des phases  $Sr_3(Cr_{1-x}V_x)_2O_7$  (*I4/mmm*) à partir des diffractogrammes de RX sur poudre. Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes).

## Caractérisation électrique et magnétique

La mesure de résistance électrique (Figure 4.0.3) montre un comportement isolant pour les quatre phases :  $Sr_3Cr_2O_7$  (échantillon n°2) et les phases de substitutions x=0.05/0.1/0.15 sur toute la gamme de température 25-300K. En-dessous de 25K, les mesures de phases substituées en V saturent, les valeurs de résistances dépassant la limite du dispositif de mesure. Plus le taux de substitution augmente, plus la valeur de la résistance à basse température est importante, augmentant d'environ un ordre de grandeur à x=0.15 par rapport à Sr327 (x=0). Par contre, les énergies d'activation à haute température [300-200K] extraites (via un modèle thermiquement activé  $R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ ) affirment le contraire : on obtient  $\Delta \approx 81.5 meV$  pour  $Sr_3Cr_2O_7$  et  $\Delta \approx 58 meV$  pour  $Sr_3(Cr_{0.85}V_{0.15})_2O_7$ . La mesure de cette dernière phase peut d'ailleurs être mieux modélisée par une loi VRH

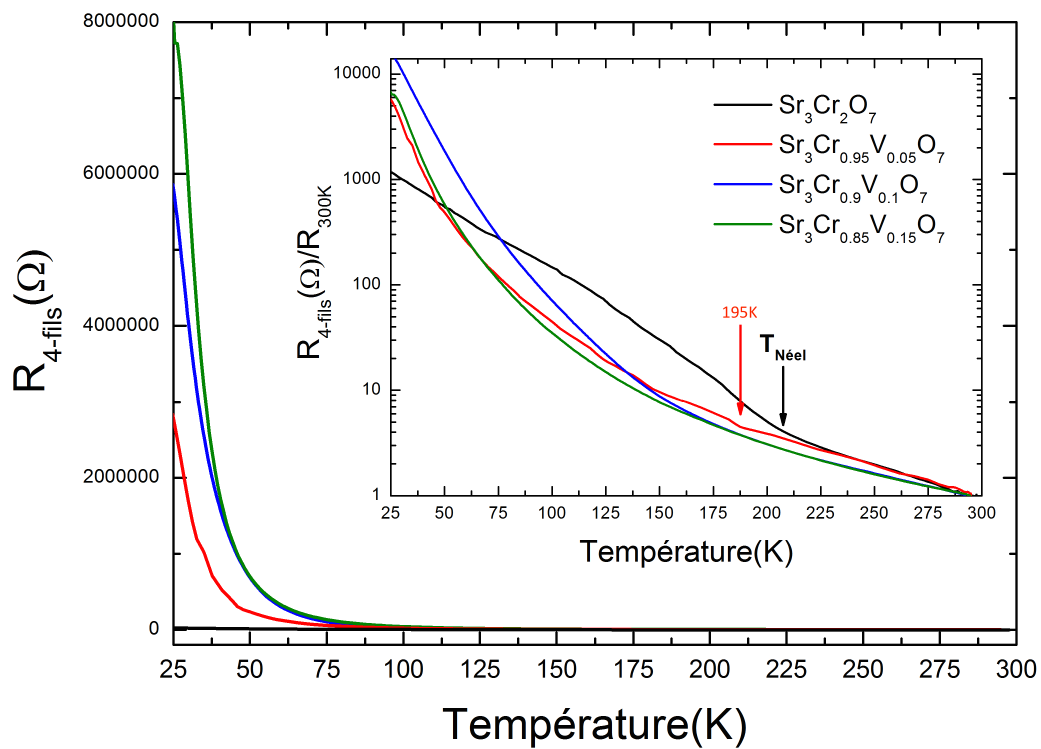


FIGURE 4.0.3 – Dépendance en température de la résistivité électrique des phases  $Sr_3(Cr_{1-x}V_x)_2O_7$  avec  $x=0$  (noir),  $x=0.05$  (rouge),  $x=0.1$  (bleu) et  $x=0.15$  (vert).

$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}$  sur une large gamme de température (Figure 4.0.5). Ce modèle peut aussi être appliqué sur la phase  $x=0.1$  sur une gamme de température plus restreinte (flèche bleue Figure 4.0.5a). Pour les phases  $x=0$  et  $x=0.05$ , ce modèle ne s'applique pas. La substitution en vanadium semble donc avoir une influence sur les propriétés électriques intrinsèques de la phase Sr327 dès un taux de substitution de  $x \geq 0.1$  (taux auxquels la substitution semble avoir lieu, Partie 4.0.1.1), même si les valeurs de résistance à basse température augmentent (possible effet de joint de grain).

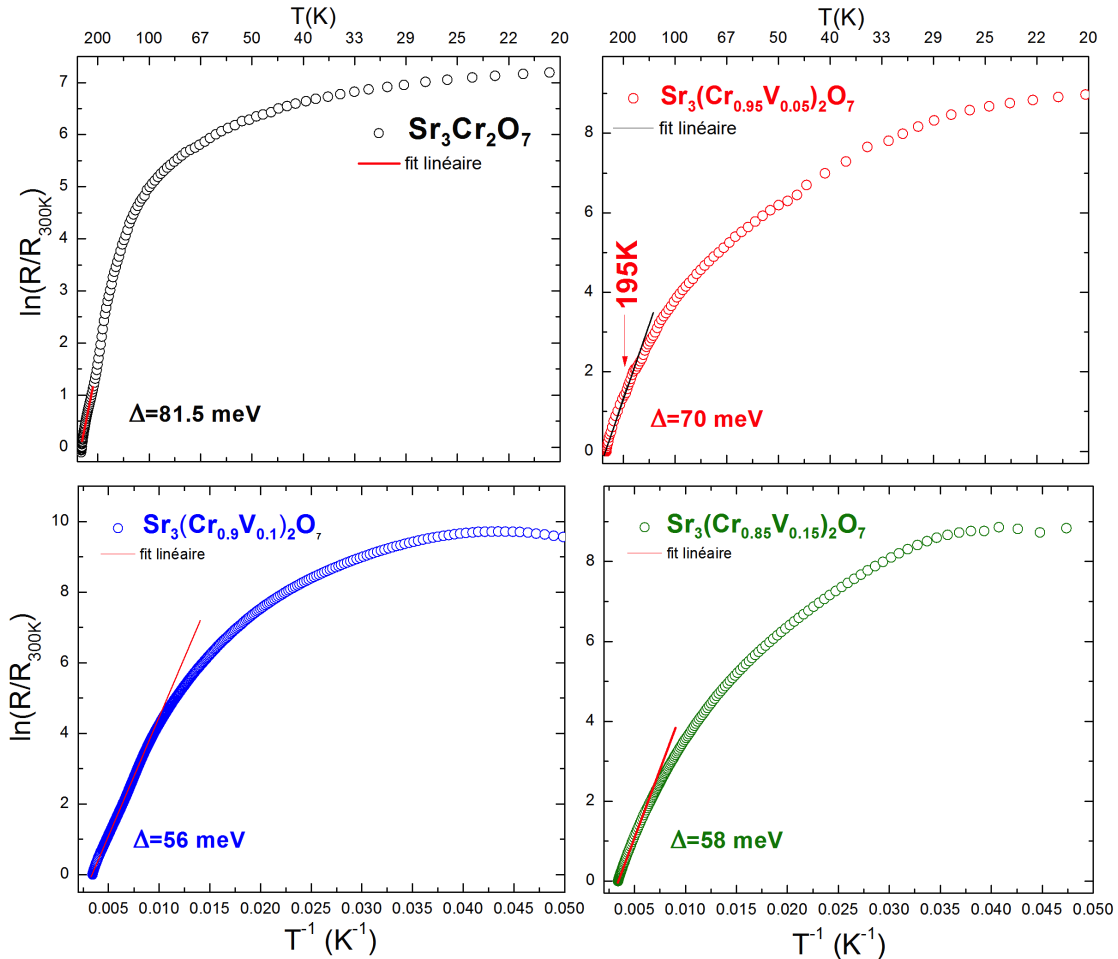


FIGURE 4.0.4 – Evolution en fonction de l'inverse de la température du logarithme de la résistance électrique des phases  $Sr_3(Cr_{1-x}V_x)_2O_7$  avec  $x=0$  (noir),  $x=0.05$  (rouge),  $x=0.1$  (bleu) et  $x=0.15$  (vert). Les fit sont réalisés par un modèle activé thermiquement  $R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta}{K_B T}\right)$ .

Finalement, sur la courbe de transport de la phase  $x=0.05$ , on note un léger changement de régime vers 195K (flèche rouge Figure 4.0.3 et 4.0.4), du même ordre de grandeur que celui observé sur la courbe de Sr327 à la  $T_{Néel}$  de 210K. Aucune anomalie n'est observée sur la courbe des phases  $x=0.1$  et  $x=0.15$ .

Ci-dessous sont représentées les mesures d'aimantation (Figure 4.0.6) effectuées sur les phases  $x=0.1$  et  $x=0.15$ . On peut facilement remarquer une anomalie AFM sur la courbe de la phase  $Sr_3(Cr_{0.9}V_{0.1})O_7$  ( $x=0.1$ ) à  $T=185K$ , similaire à celle observée sur la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  à  $T_{Néel} = 210K$ . Si on suppose que l'anomalie observée sur la mesure

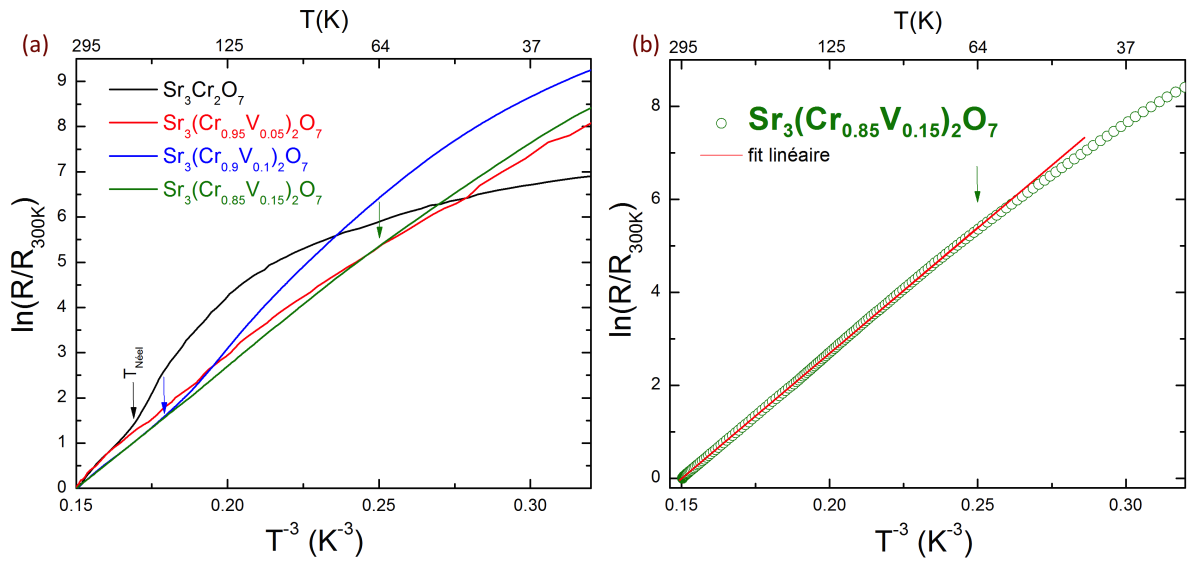


FIGURE 4.0.5 – (a) Evolution en fonction de  $T^{-3}$  du logarithme la résistance électrique des phases  $Sr_3(Cr_{1-x}V_x)_2O_7$  avec  $x=0$  (noir),  $x=0.05$  (rouge),  $x=0.1$  (bleu) et  $x=0.15$  (vert). (b) Fit par un modèle VRH  $R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/3}$  de la mesure de la phase  $Sr_3(Cr_{0.85}V_{0.15})_2O_7$  ( $x=0.15$ ).

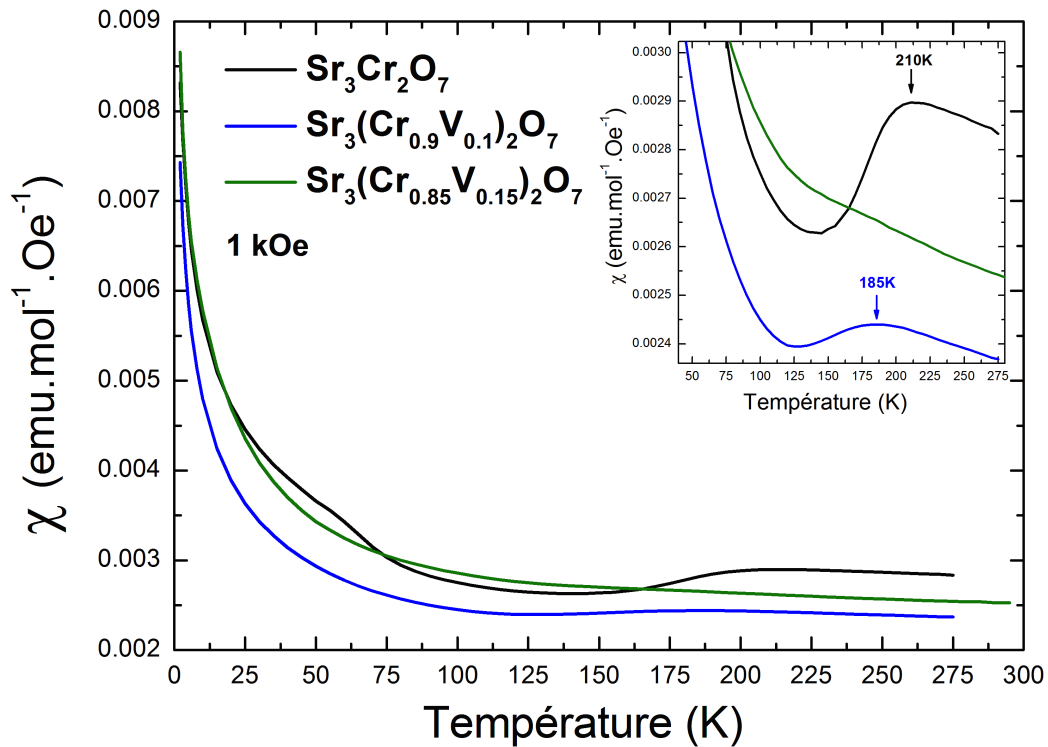


FIGURE 4.0.6 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique à 1kOe des phases  $Sr_3(Cr_{1-x}V_x)_2O_7$  avec  $x=0$  (noir),  $x=0.1$  (bleu) et  $x=0.15$  (vert).

de transport à  $T=190\text{K}$  sur la phase  $Sr_3(Cr_{0.95}V_{0.05})O_7$  ( $x=0.05$ ) est liée à l'instauration d'un ordre AFM, la substitution en vanadium affaiblit l'ordre AFM :  $T_{Néel}(x=0)=210\text{K}$ ,  $T_{Néel}(x=0.05)=190\text{K}$ ,  $T_{Néel}(x=0.1)=185\text{K}$  jusqu'à ne plus l'observer à partir de 15% de substitution. D'autrepart, un fit de la courbe de l'inverse de la susceptibilité (Figure 4.0.7)

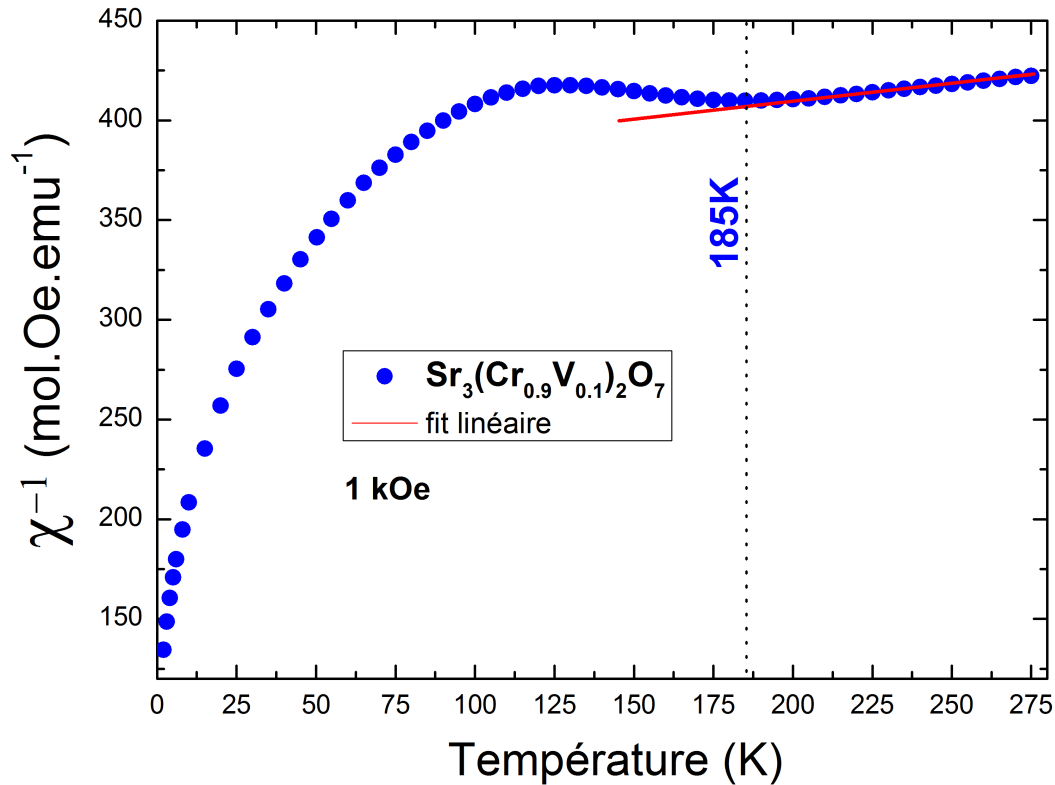


FIGURE 4.0.7 – Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique de la phase  $Sr_3(Cr_{0.9}V_{0.1})_2O_7$  ( $x=0.1$ ) sous un champ de 1kOe.

donne une température de Curie toujours négative (ordre AFM) mais, comme pour la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ , anormalement haute :  $\theta_c = -2360\text{K}(1\text{kOe})$ . On remarque tout de même que cette valeur de  $\theta_c$  est très proche de celle de  $Sr_3Cr_2O_7$  ( $\theta_c = -2400\text{K}$  à 1kOe).

#### 4.0.1.2 Substitution titane

Une deuxième série de substitution a été réalisée avec du  $Ti^{4+}$  (configuration électronique  $[Ar]3d^0$ ) :  $Sr_3(Cr_{1-x}Ti_x)_2O_7$ .

#### Synthèse sous HP et HT

Pour les phases substituées en titane suivantes, deux types de synthèse ont été réalisées. Les échantillons  $Sr_3(Cr_{0.95}Ti_{0.05})O_7$  ( $x=0.05$ ),  $Sr_3(Cr_{0.9}Ti_{0.1})O_7$  ( $x=0.1$ ),  $Sr_3(Cr_{0.7}Ti_{0.3})O_7$  ( $x=0.15$ ) ont été synthétisés sous HP-HT, de la même manière que les phases substituées en vanadium étudiées précédemment, c'est-à-dire une réaction à l'état solide sous pression de précurseurs ( $CrO_2$  Aldrich 98%,  $SrO$  Alfa Aesar 99.5% et  $TiO_2$  Aldrich 99%) mélangés en proportions stoechiométriques (sous environnement contrôlé d'argon). Seule

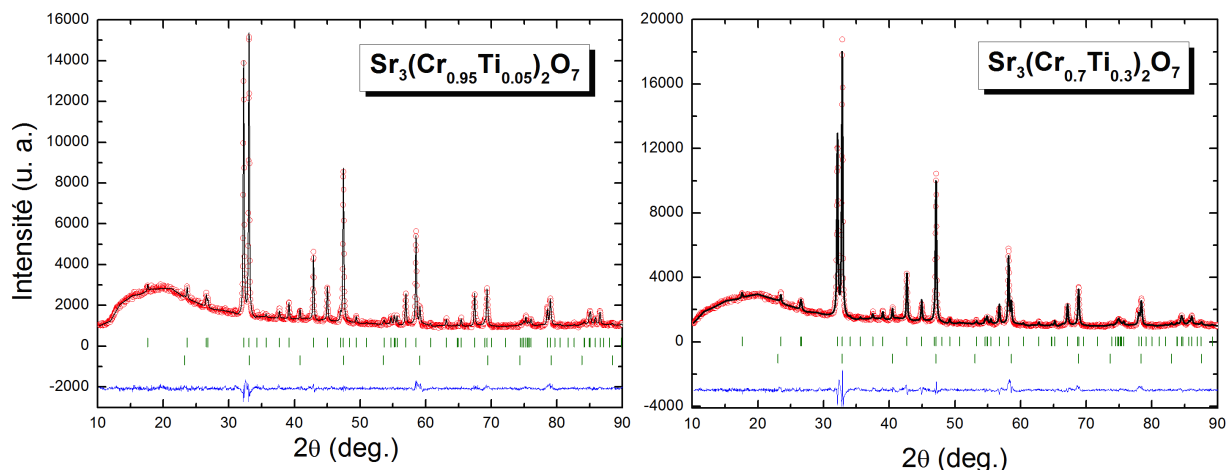


FIGURE 4.0.8 – Diffractogrammes de RX ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase  $Sr_3(Cr_{1-x}Ti_x)_2O_7$  avec (a)  $x=0.05$  et (b)  $x=0.3$ . En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase «  $Sr_3Cr_2O_7$  » quadratique ( $I4/mmm$ ), de  $SrCrO_3$  cubique ( $Pm\bar{3}m$ ).

différence, nous avons utilisé la presse Belt : 6GPa et 1100°C pendant 30mn, soit exactement les mêmes conditions de synthèse que l'échantillon n°3 de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  (voir Chapitre 1.2.2), échantillon  $x=0$ .

Deux autres échantillons riche en titane ont été synthétisés à pression ambiante :  $Sr_3(Cr_{0.1}Ti_{0.9})_2O_7$  ( $x=0.9$ ) et  $Sr_3Ti_2O_7$  ( $x=1$ ). Ceux-ci ont été synthétisés par réaction à l'état solide d'un mélange en proportions stoechiométriques de  $CrO_2$  (Aldrich 98%),  $SrCO_3$  (Aldrich 99.5%) et  $SrTiO_3$  (Aldrich 99%) chauffés à 1400°C pendant 60h. Les diffractogrammes (Figure 4.0.8) montrent que les phases synthétisées sous HP-HT et celles à pression ambiante sont quasiment pures. Mais comme dans le cas  $Sr_3Cr_2O_7$  et des synthèses en substitution vanadium, nous n'avons pas réussi à nous affranchir de la phase pérovskite  $SrCrO_3$ , présente en différentes proportions selon les échantillons (de 2 à 20%, voir Tableau 4.1), sauf pour le cas  $x=1$ . Par contre, on ne constate plus la présence de l'impureté  $Sr(OH)_2$ . Après affinement de type Rietveld (taux d'occupation de Ti non affiné), on observe sur l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution (Figure 4.0.10) une augmentation quasi-linéaire du paramètre  $a$  alors que le paramètre  $c$  ne semble augmenter qu'à partir de  $x=0.3$ . L'échantillon  $x=0.05$  présente un paramètre  $c$  particulièrement bas, tout comme pour le paramètre  $a$  de l'impureté pérovskite. On est peut-être ici en présence d'un échantillon plus ou moins riche en oxygène que les cinq autres échantillons. Finalement, comme dans le cas de la substitution au vanadium, la substitution au sein de la phase pérovskite se produit dès le taux de  $x=0.05$ .

### Caractérisation électrique et magnétique

Les mesures de résistance électrique (Figure 4.0.11) montrent le comportement isolant des quatre phases :  $Sr_3Cr_2O_7$  (échantillon n°2) et  $x=0.05/0.1/0.3$  sur toute la gamme de température 40-300K. Les mesures de phases substituées en Ti saturent en dessous

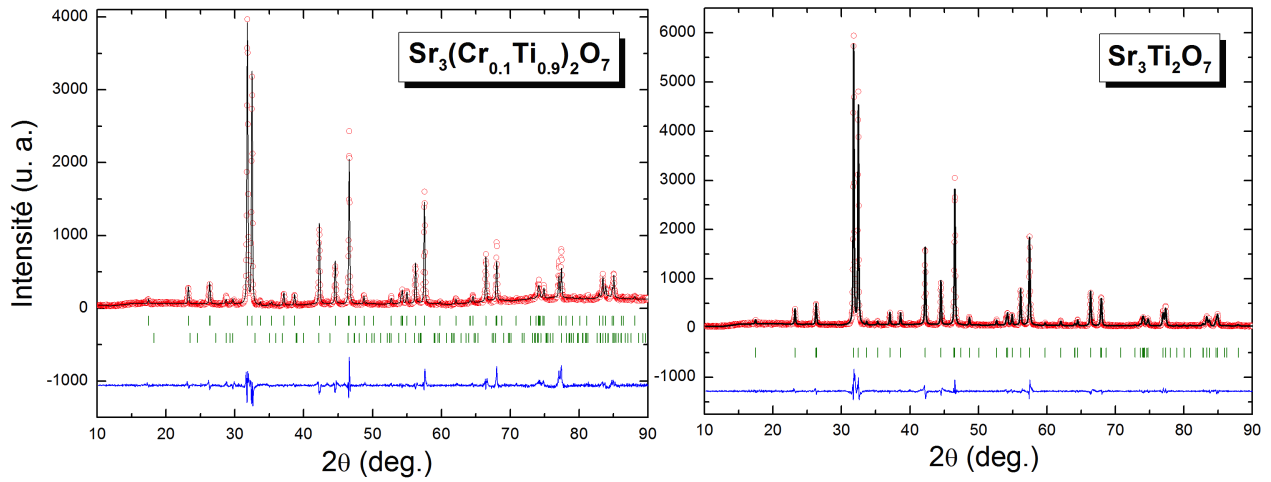


FIGURE 4.0.9 – Diffractogrammes de RX ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase  $Sr_3(Cr_{1-x}Ti_x)O_7$  avec (a)  $x=0.9$  et (b)  $x=1$ . En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Du haut vers le bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $Sr_3Ti_2O_7$  quadratique ( $I4/mmm$ ), de  $SrCrO_3$  cubique ( $Pm\bar{3}m$ ).

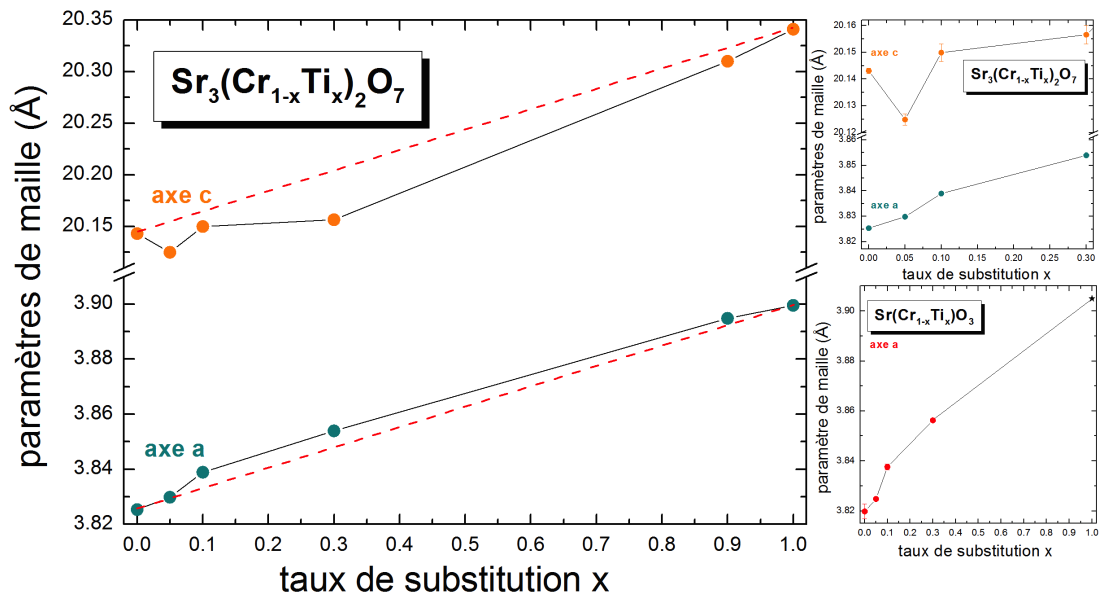


FIGURE 4.0.10 – Evolution de paramètres de maille en fonction du taux de substitution du chrome par le titane au sein de (a,b) la phase principale  $Sr_3(Cr_{1-x}Ti_x)_2O_7$  et (c) de l'impureté  $Sr_3Cr_{1-x}Ti_xO_3$ .



$Sr_3(Cr_{1-x}Ti_x)_2O_7$ ( $I4/mmm$ )	échantillons					
	$x=0$	$x=0.05$	$x=0.1$	$x=0.3$	$x=0.9$	$x=1$
conditions de synthèse :		Belt (6GPa/1100°C)			1400°C/60h	
<b>paramètre a (Å)</b>	3.82711	3.82987	3.83895	3.85395	3.89475	3.89952
<b>paramètre c (Å)</b>	20.13893	20.12489	20.14991	20.15652	20.30927	20.349102
<b>z(Cr)</b>	0.09636	0.09621	0.09484	0.09626	(Ti) : 0.90226	(Ti) : 0.90267
<b>z(Sr2)</b>	0.31638	0.31638	0.31534	0.31559	0.68558	0.68518
<b>z(O2) apicale</b>	0.18942	0.19221	0.18115	0.18216	0.19256	0.19113
<b>z(O3) planaire</b>	0.09498	0.09598	0.09444	0.09646	0.09803	0.09654
<b>impuretés</b>	2% $SrCrO_3$ 1% $Cr_2O_3$	11% $SrCrO_3$	13% $SrCrO_3$	20% $SrCrO_3$		
<b>impuretés non quantifiées</b>	$Sr(OH)_2$  $SrCO_3$				$Sr(OH)_2$	

TABLE 4.2 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés des phases  $Sr_3(Cr_{1-x}Ti_x)_2O_7$  ( $I4/mmm$ ) à partir des diffractogrammes de RX sur poudre. Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes). Taux de substitution de Ti non affiné.

de 25K pour  $x=0.1$  et dès 40K pour  $x=0.3$ , les valeurs de résistances dépassant la limite du dispositif de mesures « 4-fils ». Plus le taux de substitution augmente, plus la valeur

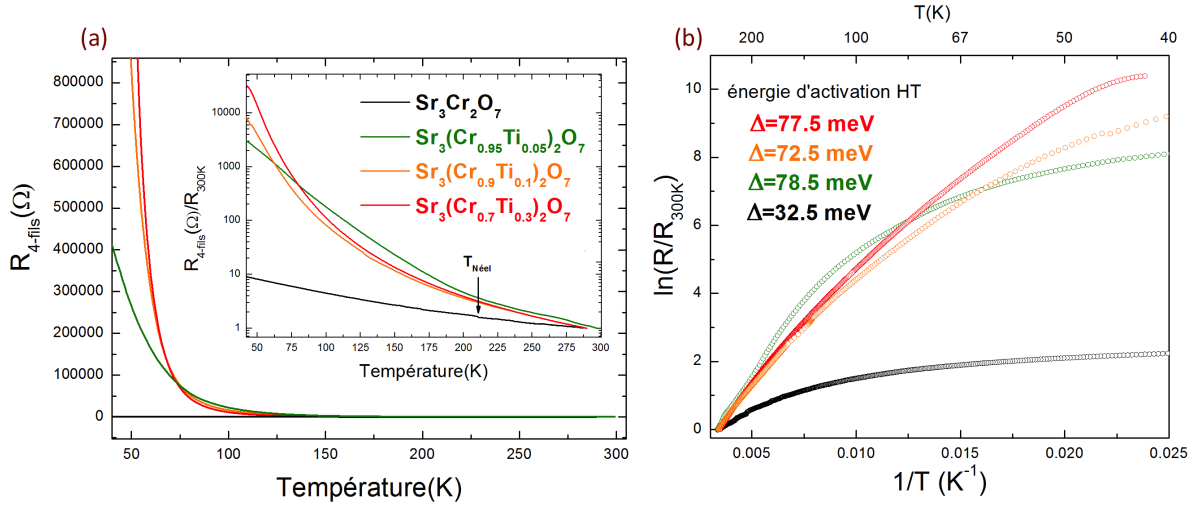


FIGURE 4.0.11 – Dépendance (a) en température et (b) en inverse de la température de la résistance électrique des phases  $\text{Sr}_3(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  avec  $x=0$  (noir),  $x=0.05$  (vert),  $x=0.1$  (orange) et  $x=0.3$  (rouge).

de la résistance à basse température est importante, augmentant d'environ trois ordres de grandeur par rapport à  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $x=0$ ) dès  $x=0.05$  (pour des tailles d'échantillons similaires). Les énergies d'activation  $\Delta$  des phases substituées sont plus importantes dès la première substitution de 5% (Figure 4.0.11), mais restent quasiment constantes avec le taux de substitution. La substitution en titane semble donc être très sensible et rendre le régime isolant encore plus important dès une faible substitution. Aucune anomalie n'est observée sur les courbes aux environs de  $T_{\text{Néel}}=210\text{K}$  de  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$  sur les phases substituées contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des substitutions au vanadium.

Ci-dessous sont présentées les mesures d'aimantation (Figure 4.0.12) à  $H=1\text{kOe}$  effectuées sur les phases  $x=0.05$ ,  $x=0.1$  et  $x=0.3$ . Une anomalie AFM est observée sur la courbe de la phase  $\text{Sr}_3(\text{Cr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_2\text{O}_7$  ( $x=0.05$ ) à  $T=220\text{K}$ , similaire à celle observée sur la phase  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$  à  $T_{\text{Néel}}=210\text{K}$ . Aucune anomalie n'avait été observée sur la mesure de transport à  $T=220\text{K}$  sur la phase  $\text{Sr}_3(\text{Cr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_2\text{O}_7$  ( $x=0.05$ ). La substitution en titane semble donc renforcer l'ordre AFM :  $T_{\text{Néel}}(x=0)=210\text{K}$  et  $T_{\text{Néel}}(x=0.05)=220\text{K}$ . Aucune autre anomalie n'est plus visible à partir de 10% de substitution. D'autre part, un fit sur l'inverse de la susceptibilité (Figure 4.0.13) donne une température de Curie toujours négative (ordre AFM) mais, à l'instar de la phase  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$  et des phases  $\text{Sr}_3(\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ , anormalement haute :  $\theta_c = -1560\text{K}$  (1kOe).

## 4.0.2 Phase pérovskite $\text{Sr}(\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{V},\text{Ti}$ )

### 4.0.2.1 Synthèse sous HP et HT

La méthode de synthèse pour les phases substituées suivantes est la même que celle utilisée pour la phase  $\text{SrCrO}_3$  (échantillon Sr113-HP, voir Partie 1.2.3), soit une réaction à l'état solide sous pression de précurseurs ( $\text{CrO}_2$  Aldrich 98%,  $\text{SrO}$  Aldrich 99.5%,  $\text{VO}_2$  Aldrich 99% ou  $\text{TiO}_2$  Aldrich 99%) mélangés en proportions stoechiométriques (sous

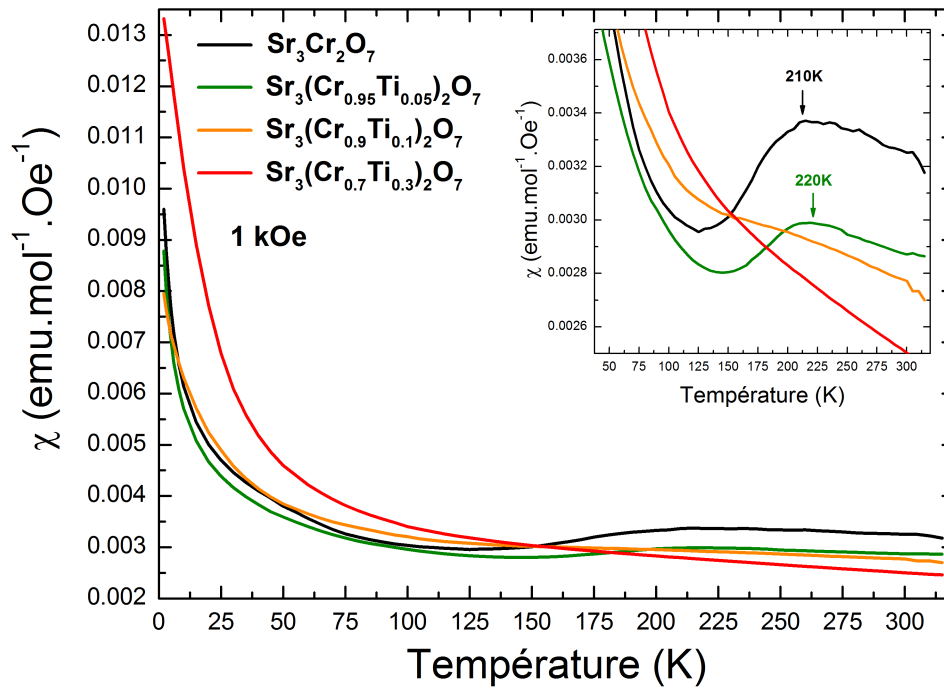


FIGURE 4.0.12 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique à 1kOe des phases  $Sr_3(Cr_{1-x}Ti_x)_2O_7$  avec  $x=0$  (noir),  $x=0.05$  (vert),  $x=0.1$  (orange) et  $x=0.3$  (rouge).

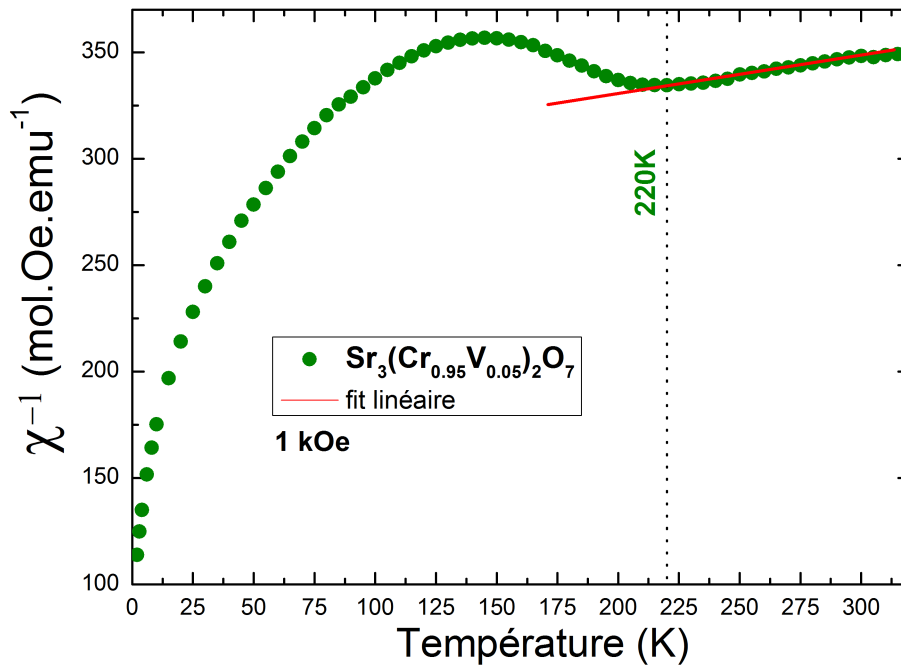


FIGURE 4.0.13 – Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique de la phase  $Sr_3(Cr_{0.95}Ti_{0.05})_2O_7$  ( $x=0.05$ ) sous un champ de 1kOe.

environnement contrôlé d'argon). Ces phases ont été synthétisées dans la presse Belt à 6GPa et 1100°C pendant 30mn. L'échantillon Sr113-HP sera cité pour comparaison.

## Substitution vanadium

Cinq échantillons substitués au vanadium ont été synthétisés ( $x=0.1$ ,  $x=0.12$ ,  $x=0.15$ ,  $x=0.2$  et  $x=0.3$ ). En examinant les diffractogrammes en Figure 4.0.14, on peut voir que les

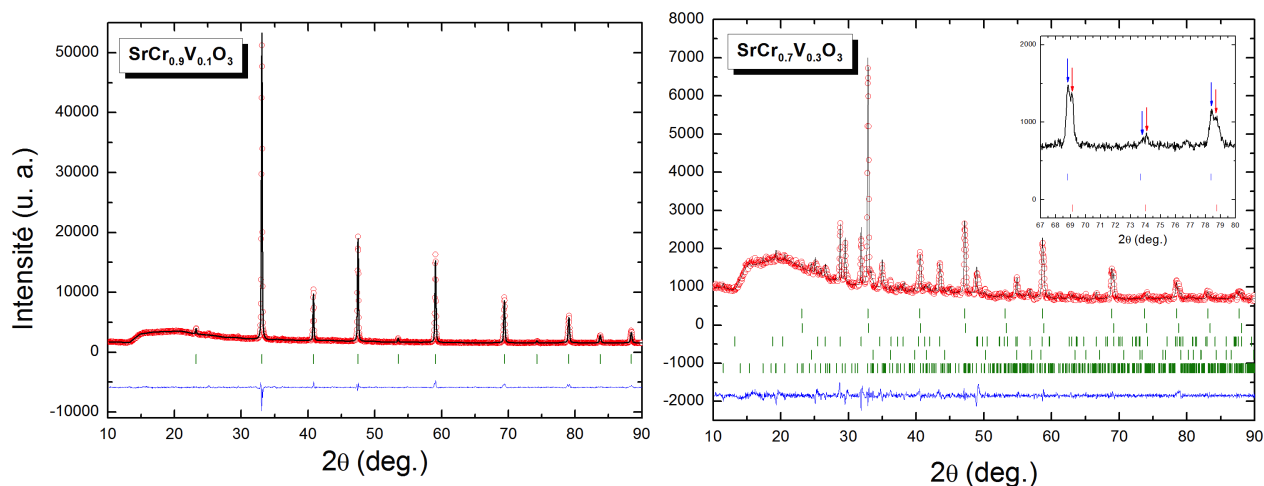


FIGURE 4.0.14 – Diffractogrammes de RX ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) des phases (a)  $SrCr_{0.9}V_{0.1}O_3$  (b)  $SrCr_{0.7}V_{0.3}O_3$ . En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase de  $SrCrO_3$  cubique ( $Pm\bar{3}m$ ). En plus, pour le diffractogramme (b)  $SrCr_{0.7}V_{0.3}O_3$ , les traits verts supplémentaires correspondent, du haut vers le bas, aux positions des pics de Bragg de deux phases  $SrCrO_3$  (Sr113-r en rouge et Sr113-b en bleu) cubiques ( $Pm\bar{3}m$ ), de la phase  $Sr_3(CrO_4)_2$  quadratique ( $R\bar{3}m$ ), de  $Cr_2O_3$  ( $R\bar{3}c$ ) et de  $VO_{1.8}$  triclinique ( $P\bar{1}$ ).

phases obtenues sont pures, sauf pour le cas de la phase  $Sr(Cr_{0.7}V_{0.3})O_3$  (Figure 4.0.14b). En effet, de cette synthèse avec un taux de substitution de 30% de vanadium résulte un échantillon multi-phasique. En plus d'impuretés telles que la phase  $Sr_3(CrO_4)_2$ ,  $VO_{1.27}$  et  $Cr_2O_3$ , on constate aussi la présence de deux phases pérovskite Sr113 de paramètres de maille légèrement différents (Figure 4.0.14 insert). On nommera la pérovskite de plus petit paramètre de maille Sr113-r (pour rouge) et de plus grand paramètre Sr113-b (pour bleu). En effet, sur la Figure 4.0.15, on peut constater (après affinement de type Rietveld) que le paramètre de la pérovskite Sr113-r est plus petit ( $a = 3.839\text{\AA}$ , point rouge) que celui de la pérovskite Sr113-b ( $a = 3.851\text{\AA}$ , point bleu). Le paramètre de maille de la phase Sr113-r est assez proche de celui de la phase  $x=1$   $SrVO_3$  (cubique  $Pm - 3m$ ) de Chamberland et al.[69]. Celui de la phase Sr113-b est plutôt proche du composé  $SrVO_{2.5}$  (cubique  $Pm\bar{3}m$ ) de l'équipe de Kestigian et al.[70], aussi  $x=1$  mais lacunaire en oxygène. De plus, on peut se demander si le chrome est aussi substitué dans la phase d'impureté  $Sr_3(CrO_4)_2$  par le vanadium. En affinant les paramètres de maille de cette phase, on observe qu'une importante partie du chrome y a été substituée par du vanadium. En effet, si on suppose que la substitution dans cette phase suit une loi de Végard idéale (Figure

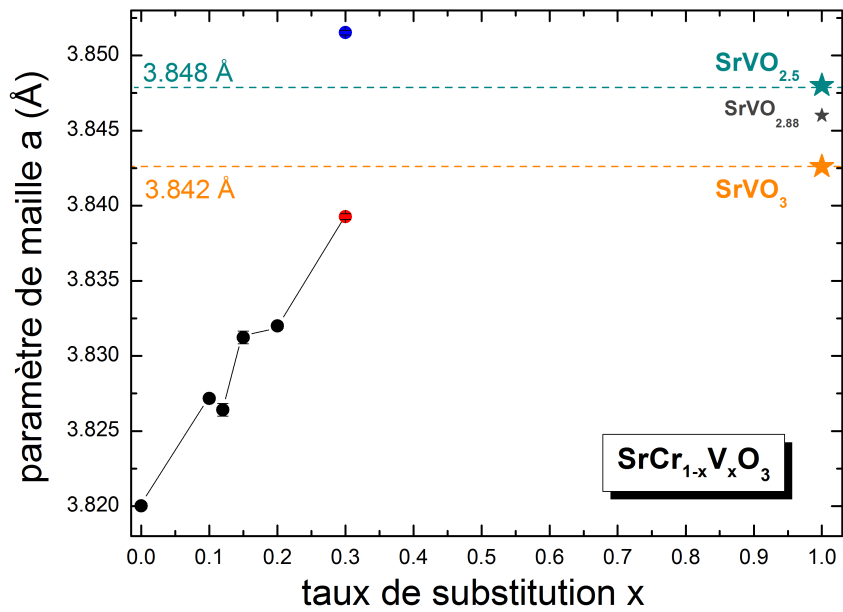


FIGURE 4.0.15 – Evolution des paramètres de maille des phases  $SrCr_{1-x}V_xO_3$  en fonction du taux de substitution. L'étoile noire correspond au composé  $SrVO_{2.88}$  synthétisé par M.J.Rey et al.[50]

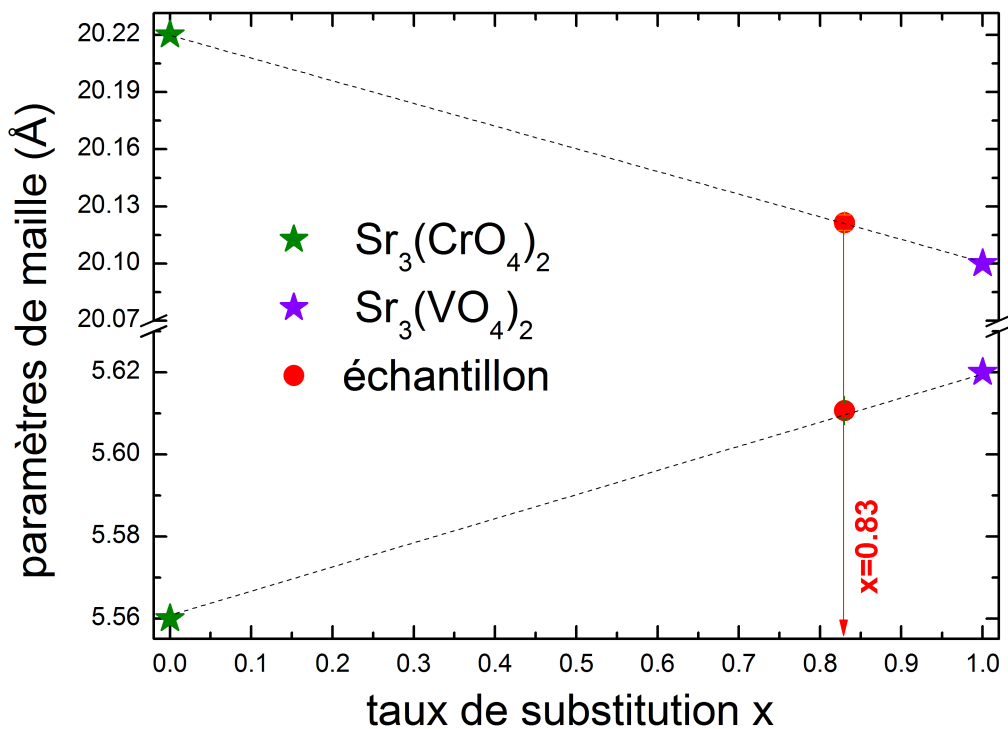


FIGURE 4.0.16 – Evolution des paramètres de maille de la phase d'impureté  $Sr_3(Cr_{1-x}V_xO_4)_2$  en fonction du taux de substitution. Les étoiles vertes correspondent au composé  $x=0$   $Sr_3(CrO_4)_2$  et les étoiles mauves au composé  $x=1$   $Sr_3(VO_4)_2$ .

4.0.16), on peut y reporter nos paramètres de maille et constater qu'on obtient une phase substituée à environ 83%, soit  $Sr_3(Cr_{0.17}V_{0.83}O_4)_2$ . En conclusion de cette synthèse, on observe probablement une démixion entre une phase pérovskite 100% vanadium (présente à 55.2%) mais fortement lacunaire en oxygène  $SrVO_{2.5-\delta}$  (Sr113-b) et une phase partiellement substituée (présente à 33.7%) mais moins lacunaire en oxygène  $SrCr_{0.7}V_{0.3}O_{3-\delta}$  (Sr113-r). Un affinement de type Rietveld prenant en compte une phase orthorhombique ( $Pnma$ ) au lieu de deux phases cubiques a été réalisé et présente de plus mauvais facteurs de mérite.

## Substitution titane

Deux échantillons substitués Ti ( $x=0.1$  et  $x=0.2$ ) ont été synthétisés. Ces échantillons

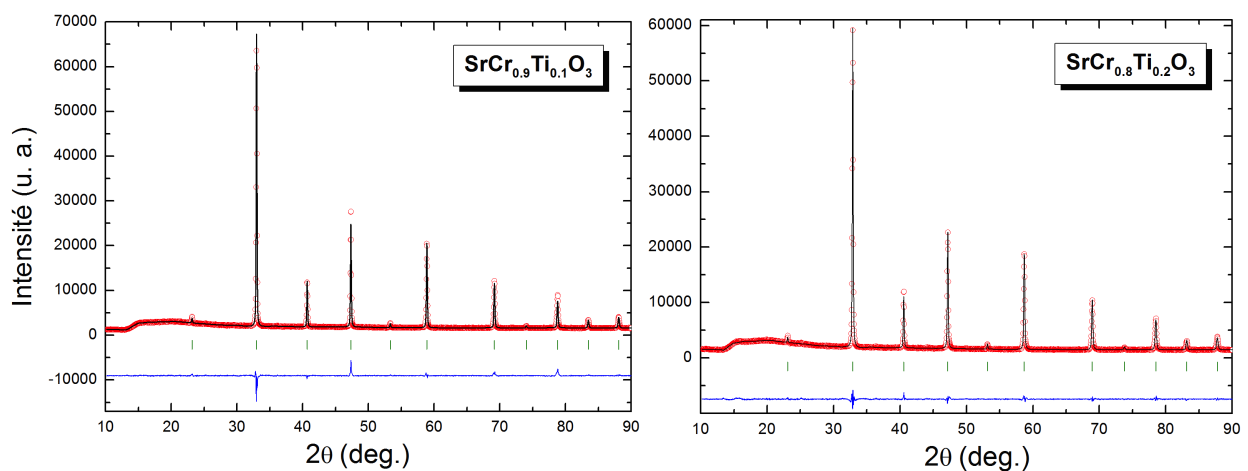


FIGURE 4.0.17 – Diffractogrammes de RX ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) des phases (a)  $SrCr_{0.9}Ti_{0.1}O_3$  et (b)  $SrCr_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ . En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase de  $SrCrO_3$  cubique ( $Pm\bar{3}m$ ).

sont purs (Figure 4.0.17) et les paramètres de maille semblent évoluer linéairement avec le taux de substitution et ainsi suivre une loi de Végard (Figure 4.0.18).

### 4.0.2.2 Caractérisation électrique

Les mesures de résistance électrique (Figure 4.0.19) montrent un comportement isolant des quatre phases :  $SrCrO_3$  (échantillon Sr113-HP), une phase substituée Ti ( $Sr(Cr_{0.9}Ti_{0.1})O_3$ ) et deux phases substituées V ( $Sr(Cr_{0.9}V_{0.1})O_3$  et  $Sr(Cr_{0.8}V_{0.2})O_3$ ) sur toute la gamme de température 4-300K. Concernant les phases  $Sr(Cr_{1-x}V_x)O_3$ , on remarque que même si les deux phases  $x(V)=0.1$  et  $x(V)=0.2$  sont plus isolantes que la phase pure  $SrCrO_3$ , le comportement isolant de la phase  $x=0.2$  semble moins prononcé que celui de la phase  $x(V)=0.1$ . C'est pour cette raison qu'une synthèse  $x(V)=0.3$  a été tentée pour confirmer ou non cet affaiblissement du régime isolant des phases de la série  $Sr(Cr_{1-x}V_x)O_3$ , mais non mesurée car multiphasique. La phase  $SrCr_{0.9}Ti_{0.1}O_3$  étant plus isolante que la phase pure Sr113 et connaissant le comportement fortement isolant de la phase  $SrTiO_3$ , l'échantillon  $SrCr_{0.8}Ti_{0.2}O_3$  n'a pas été mesuré en résistance électrique.

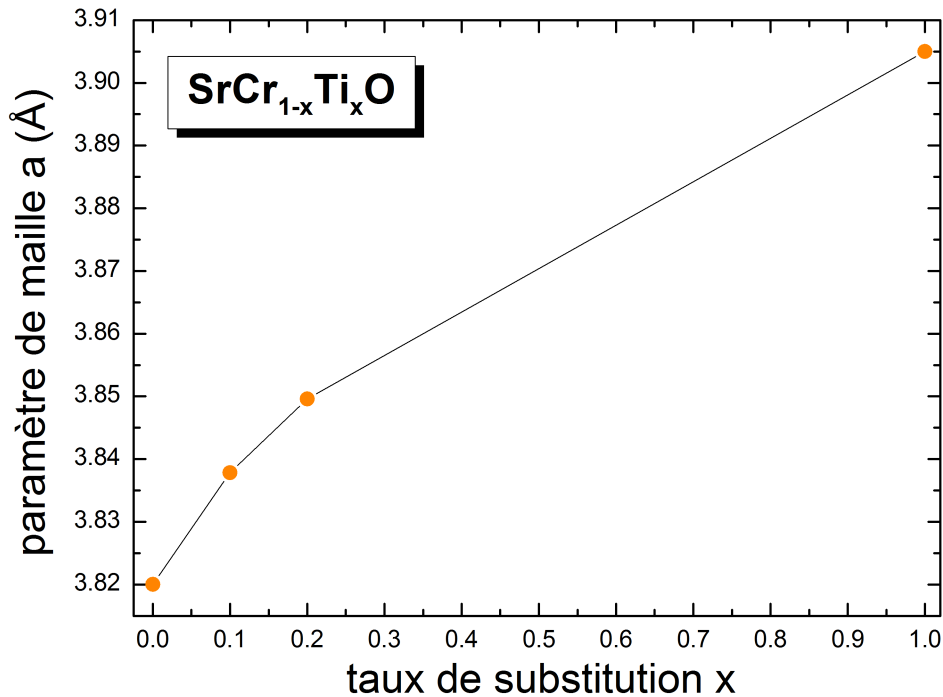


FIGURE 4.0.18 – Evolution des paramètres de maille des phases  $SrCr_{1-x}Ti_xO_3$  en fonction du taux de substitution.

### 4.0.3 Conclusion

Les substitutions par du titane ou du vanadium en site de chrome n'ont jamais permis d'atteindre un régime métallique ou même d'affaiblir le caractère isolant des phases  $Sr_3Cr_2O_7$  et  $SrCrO_3$  à basse température. Ces substitutions sont à réaliser sur la phase  $Sr_2CrO_4$ . Par ailleurs, on peut observer un effet sur les propriétés magnétiques, l'ordre AFM semble affecté pour les substitutions inférieures à 30%. A l'avenir, des substitutions par des éléments alcalins comme le potassium en site de strontium sont à envisager mais ces synthèses sont relativement plus compliquées à réaliser.

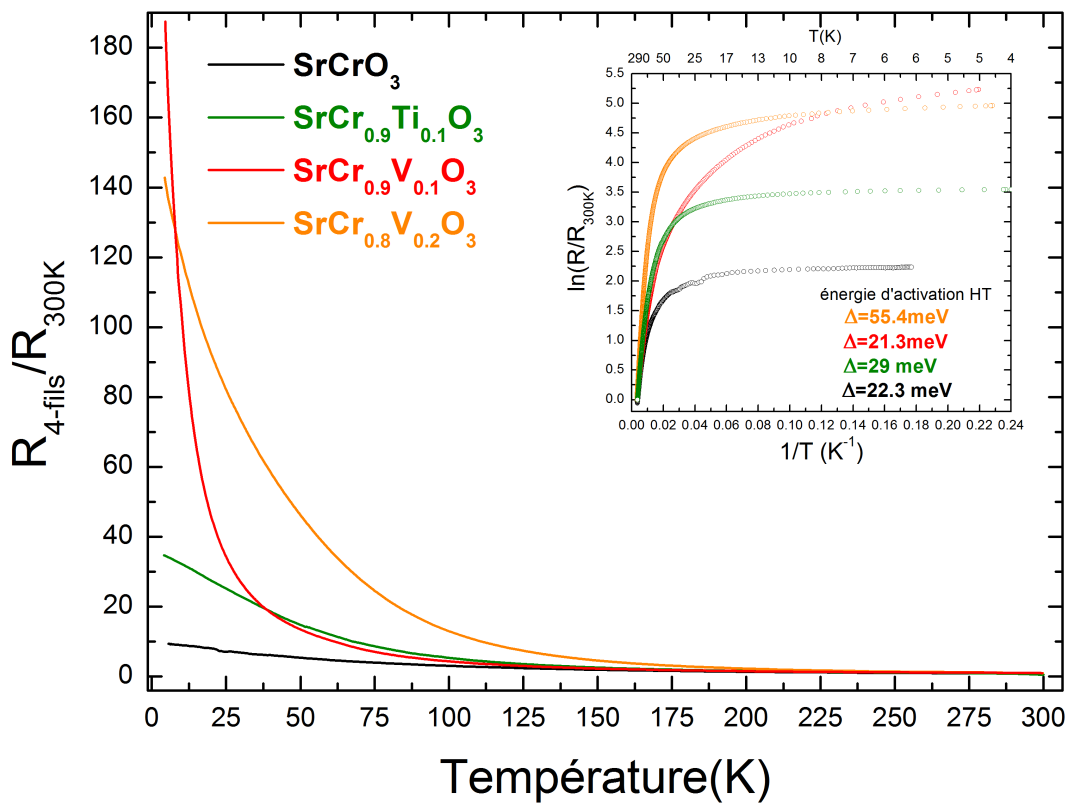


FIGURE 4.0.19 – Dépendance en température de la résistance électrique des phases  $Sr_3(Cr_{1-x}V_x)_2O_7$  avec  $x=0$  (noir),  $x=0.05$  (rouge),  $x=0.1$  (bleu) et  $x=0.15$  (vert).





# Chapitre 5

## Synthèse et études sous pression du composé $CrSb_2$

### 5.1 Introduction

En Juin 2014, l'équipe de Wu et al.[71] découvre (confirmé en juillet par Kotegawa H. et al.[72]) que le composé CrAs est supraconducteur sous pression :  $T_{c-max}=2.2K$  à  $P=0.9$  GPa. C'est la première fois qu'on observe la supraconductivité dans un composé à base de chrome. De structure orthorhombique 3D de type MnP, la phase CrAs est antiferromagné-

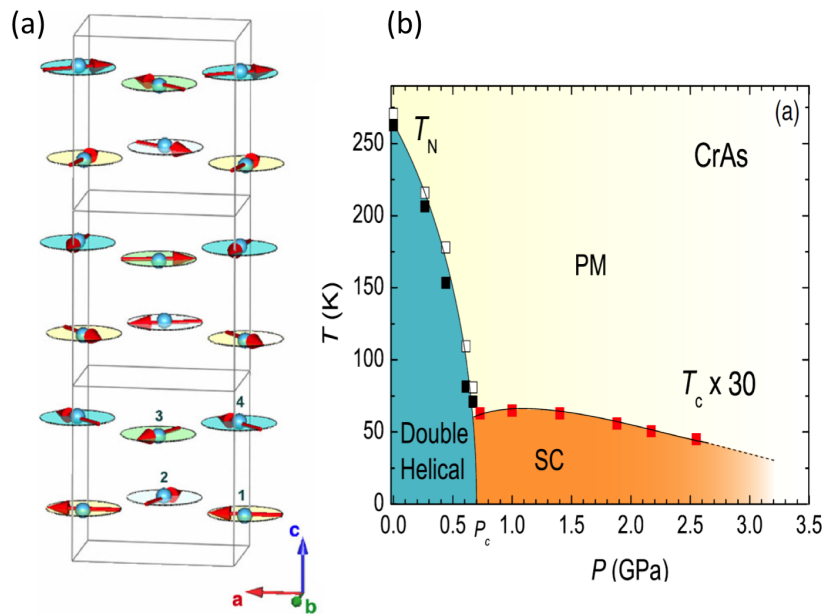


FIGURE 5.1.1 – (a) Structure magnétique à double hélices de CrAs[73] (b) Diagramme de phase P-T de CrAs[72]

tique à  $T_{N\acute{e}el}=265K$ . Des mesures de diffraction de neutrons[73] mettent en évidence une structure magnétique à double hélices se propageant suivant l'axe orthorhombique  $c$  (Figure 5.1.1a) avec un moment porté par le Cr de  $1.7\mu_b$  essentiellement dans le plan  $ab$ . Les travaux de Shen et al.[74] montrent que CrAs admet une réorientation de spin du plan  $ab$  vers le plan  $ac$  avec une chute abrupte du vecteur de propagation magnétique à la pression critique de  $P_c=0.6$  GPa (Figure 5.1.2a). Cette transition coïncide avec l'émergence de la

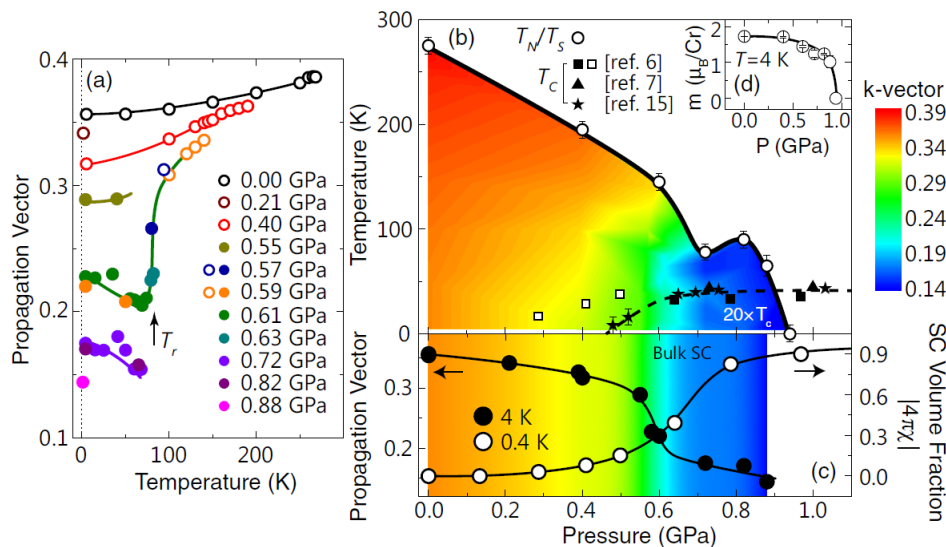


FIGURE 5.1.2 – (a) Dépendance en pression et température du vecteur de propagation magnétique (b) Diagramme de phase structural et magnétique de CrAs[74]

supraconductivité (Figure 5.1.2b), une preuve directe de la connection entre magnétisme et supraconductivité. En augmentant la pression, l'ordre magnétique disparaît totalement à une température proche de la  $T_C$  ( $P=0.94$  GPa). De plus, les auteurs montrent que les moments magnétiques du Cr entre proches voisins tendent à s'aligner antiparallèlement en augmentant la pression vers la pression optimale du régime supraconducteur, suggérant que les fluctuations AFM sont cruciales quant à l'apparition de la supraconductivité. Dans ce contexte, nous avons cherché d'autres composés AFM à base de chrome avec une  $T_{Néel}$  relativement haute et de moment magnétique modéré. Nous avons choisi de travailler sur le composé  $CrSb_2$ . Le diagramme de phase de Cr-Sb[75] montre deux composés définis : CrSb (de type NiAs) et  $CrSb_2$  (de type marcasite). Dans la phase  $CrSb_2$  de type marcasite (orthorhombique,  $Pnmm$ ) les atomes de  $Cr^{4+}$  sont en environnement octaédrique distordu, entourés de six atomes d'antimoine (Figure 5.1.3a). Cette phase

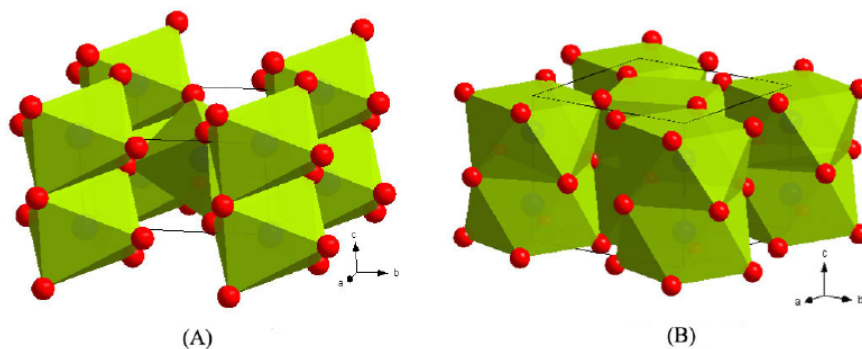


FIGURE 5.1.3 – (a) Structure cristallographique de type marcasite ( $Pnmm$ ) et (b) de type  $CuAl_2$  ( $I4/mcm$ )[76]

appartient à la catégorie des marcasites dites « ordinaires » (ratio  $c/a \sim 0.53 - 0.57$  et  $c/b \sim 0.48$ ), différenciées des marcasites dites « irrégulières » (ratio  $c/a \sim 0.73 - 0.75$  et  $c/b \sim 0.62$ ) et de configuration haut-spin  $3d^2$ . C'est aussi une phase 3D d'un point de

vue cristallographique (groupe d'espace  $Pn\bar{1}m$ ) mais, comme pour CrAs, elle possède une structure de bande quasi-2D, calculée par Kuhn et al.[77] et par nos calculs de DFT[78, 79] (Figure 5.1.4). Beaucoup d'études ont été réalisées sur un composé de structure similaire  $FeSb_2$ [80, 76, 81, 82, 77, 43] mais très peu sur  $CrSb_2$ . Ces deux composés sont connus

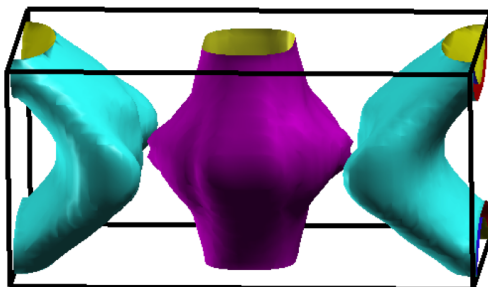


FIGURE 5.1.4 – Structure de bande quasi-2D de  $CrSb_2$  (de type marcasite) calculée par DFT (Wien2k[83])

pour être des semiconducteurs à faible gap à conditions ambiantes ( $E_g \approx 0.1$  eV). La phase  $CrSb_2$  s'ordonne magnétiquement[84, 85] à  $T_{N\acute{e}el}=273$ K (de moment magnétique  $\sim 1.9\mu_B$ [84, 85]) avec une structure magnétique doublée selon les axes  $b$  et  $c$  par rapport à la maille nucléaire (Figure 5.1.5), au contraire de  $FeSb_2$  non magnétique à basse température. Concernant  $FeSb_2$ , des calculs *ab initio* prédisent une transition de la phase marcasite vers une phase tétragonale de type  $CuAl_2$  (Figure 5.1.3b) à  $P=38$  GPa[76] accompagnée d'une transition métal-isolant. Même si cette transition métal-isolant a été obtenue par des substitutions chimiques[86, 87, 88, 89, 90] elle a été observée expérimentalement pour la première fois dans le composé pur par Mani et al.[80] à  $P=8.8$  GPa par des mesures de transport sous pression. Aucune transition vers une phase tétragonale (de

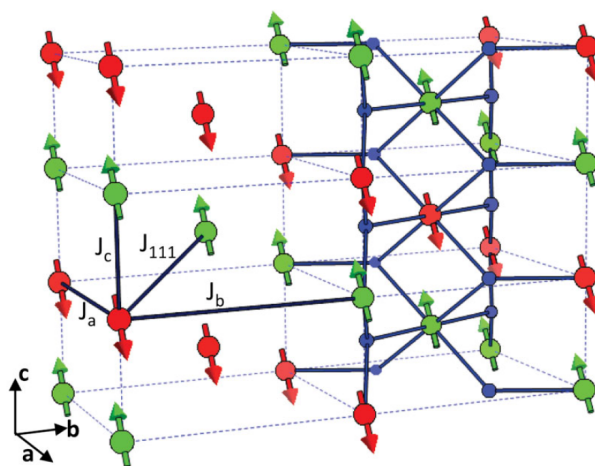


FIGURE 5.1.5 – Structure nucléaire et magnétique de  $CrSb_2$  (type marcasite)[85]. Les sphères rouges/vertes représentent les atomes de Cr et les bleues les atomes de Sb (présents que pour les trois mailles unitaires de droite) et les flèches les spins. Constantes d'échange  $J_c \approx 36$ meV,  $J_a \approx -1.3$ meV(ferromagnétique),  $J_b \approx 1.5$ meV et  $J_{111} \approx 0$ .

type  $CuAl_2$ ) n'a été observée expérimentalement jusqu'à  $P=7\text{GPa}$ [91], même si récemment, une étude de DRX et de Raman sous pression[81] semble apercevoir la présence de la phase tétragonale dès  $P=14.3\text{ GPa}$  au sein d'un échantillon nanostructuré (synthèse ball-milling).

Pour revenir à la phase  $CrSb_2$ , le caractère 1D de la structure magnétique a été démontré par Stone et al.[85] par une expérience de diffusion inélastique de neutrons. Les fortes interactions magnétiques quasi-1D (chaînes AFM parallèles à l'axe  $c$ ) sont inattendues pour un semi-conducteur intermétallique (Figure 5.1.5). Cette structure magnétique a été confirmée par les calculs (GGA[77] et LSDA[85]), et prédisent, comme pour  $FeSb_2$ , une transition vers une phase de type  $CuAl_2$  métallique[77]. Finalement, Takizawa et al.[92] ont réussi à synthétiser sous haute pression et haute température une phase tétragonale  $CrSb_2$  (de type  $CuAl_2$ ). Cette phase, prédite par les calculs, se forme dès  $P=5.5\text{ GPa}$  et  $T=700^\circ\text{C}$ , est métallique et ferromagnétique à la température de Curie de  $160\text{K}$ . Nous avons donc entrepris des études de transport et de DRX sous pression sur la phase  $CrSb_2$  ce qui, contrairement à  $FeSb_2$ [80], n'avait pas encore été réalisé jusqu'à présent.

## 5.2 Synthèse et caractérisations de la phase $CrSb_2$ (*marcasite-type*)

Cinq échantillons sont présentés ci-dessous (compositions nominales) : trois composés  $CrSb_2$  (deux polycristaux et un monocristal), un composé déficient en antimoine  $CrSb_{1.8}$  (polycristal), un composé déficient en chrome  $Cr_{0.857}Sb_2$  (polycristal).

### 5.2.1 Synthèse

#### Polycristal

Pour ces deux synthèses, nous avons suivi le même procédé reporté par Holseth H. et al[84]. Nous avons pastillé un mélange de chrome et d'antimoine métalliques en proportions stoechiométriques puis placé la pastille en tube scellé sous vide. L'échantillon a été chauffé pendant 70h à  $600^\circ\text{C}$ . Vérifiés une première fois en DRX, les échantillons quasi-purs ont été re-broyés, re-pastillés et de nouveau scellés en tube sous vide pour subir un deuxième traitement à  $600^\circ\text{C}$  pendant 48h. L'échantillon1 est obtenu pur alors que l'échantillon2 présente  $\sim 7\%$  de phase  $CrSb$  ( $P6_3/mmc$ ) (Figure 5.2.1). Par ailleurs, une analyse au MEB (Figure 5.2.2) sur l'échantillon1 donne une composition proche de  $CrSb_2$  (ratio  $Cr/Sb \sim 0.54$ ). Déficience en Sb confirmée par l'affinement des taux d'occupation (Tableau 5.1), alors que l'échantillon2 est quant à lui, d'après l'affinement des taux d'occupation, plutôt déficitaire en Cr.

#### Monocristal

Pour synthétiser la phase  $CrSb_2$  sous forme monocristalline, nous avons suivi le même procédé reporté par Venkatraman M. et al[75] sans l'étape de la centrifugation (le tube a été retournée à HT pour séparer les cristaux du flux). L'échantillon est obtenu sous forme de cristaux englobés dans une gangue d'antimoine. Des cristaux millimétriques ont pu être extraits et caractérisés par DRX (après avoir été broyés, Figure 5.2.3), par MEB (Figure 5.2.5) et par diffraction de Laue (Figure 5.2.4). On peut remarquer sur l'analyse EDX en MEB (Figure 5.2.5) que des concentrations plus importantes en Sb (couleur bleue)

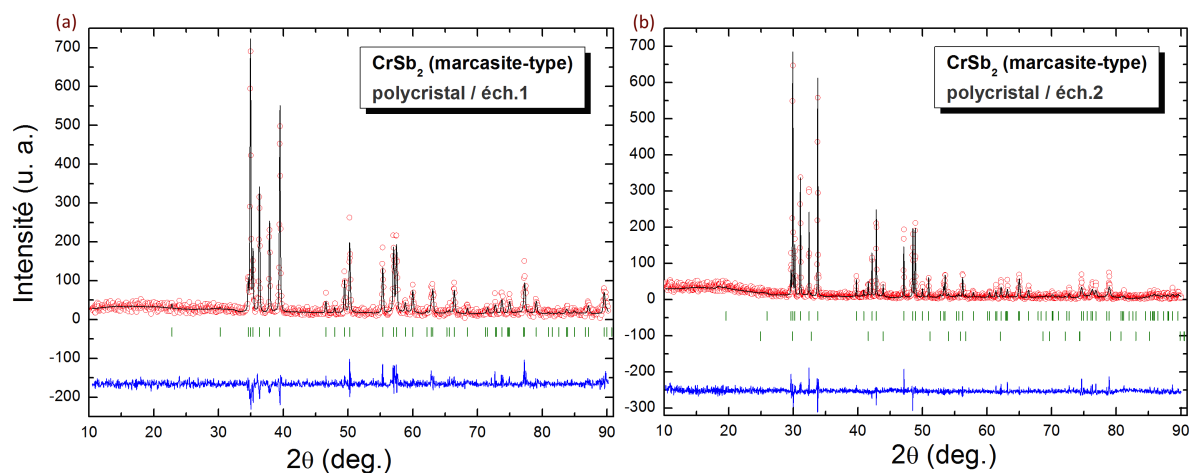


FIGURE 5.2.1 – Diffractogrammes de RX de la phase  $CrSb_2$  (polycristal) de (a) l'échantillon1 ( $\lambda = 1.78919\text{\AA}$ ) et (b) l'échantillon2 ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ). En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. De haut en bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $CrSb_2$  orthorhombique (Marcasite-type,  $Pnnm$ ) et de la phase  $CrSb$  ( $P6_3/mmc$ ).

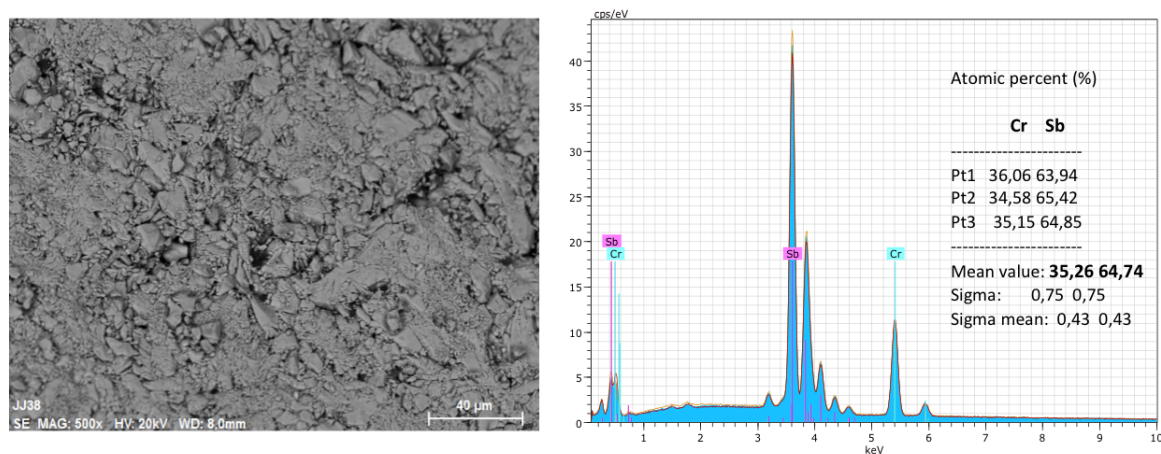


FIGURE 5.2.2 – Image en électrons secondaires et analyse EDX du polycristal de  $CrSb_2$  (échantillon1)

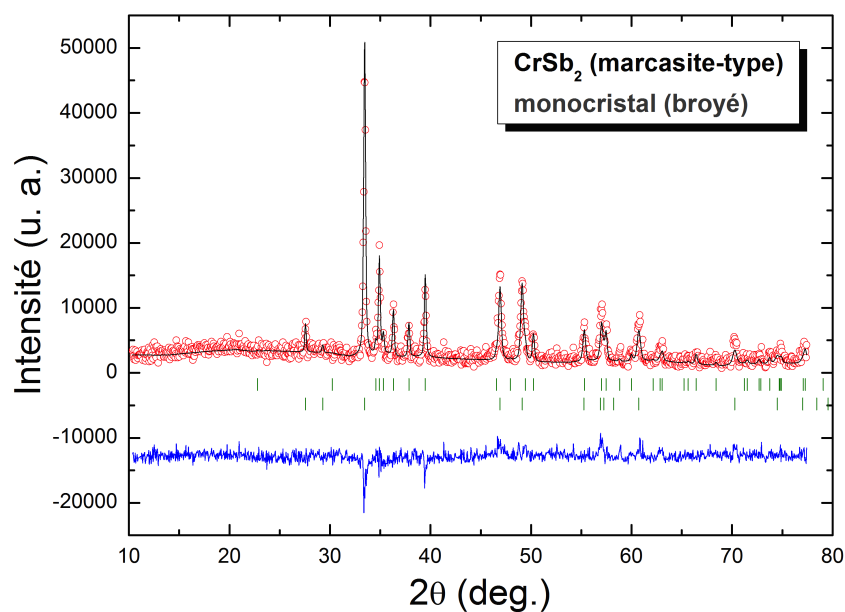


FIGURE 5.2.3 – Diffractogrammes de RX ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de la phase  $CrSb_2$  (monocristal broyé). En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $CrSb_2$  orthorhombique (Marcasite-type,  $Pnnm$ ) et d'antimoine Sb ( $R\bar{3}mH$ ).

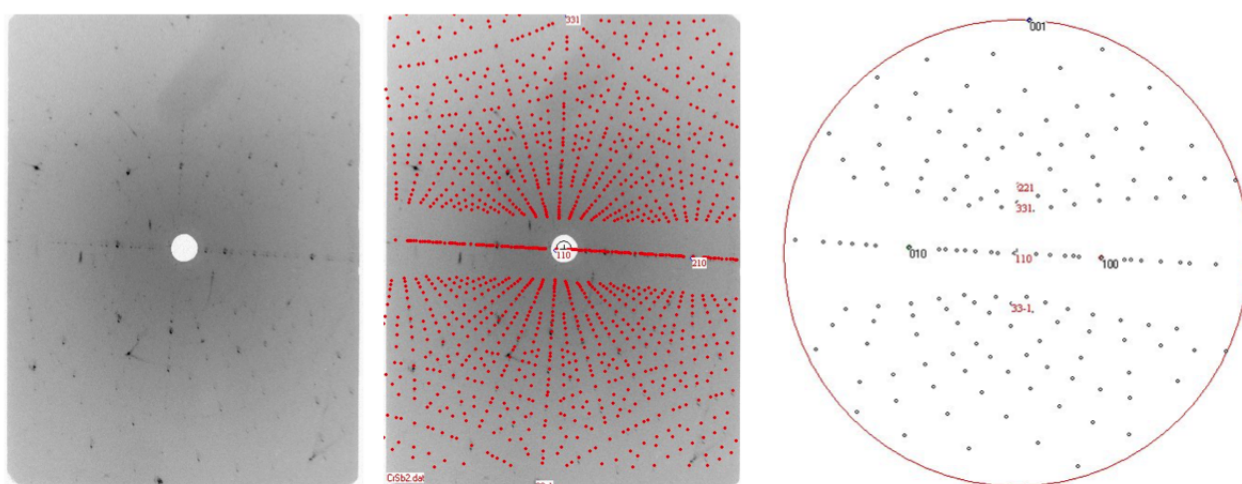


FIGURE 5.2.4 – Clichés de diffraction de Laue et indexations sur un monocristal de  $CrSb_2$

sont présentes sur les cristaux de  $CrSb_2$ , ce qui explique la présence d'antimoine sur le diffractogramme de RX sur poudre (Figure 5.2.3). Le ratio  $Cr/Sb \sim 0.47$  de la mesure EDX suggère une légère déficience en Cr alors que les taux d'occupation affinés en RX suggèrent plutôt un déficit en Sb dans le monocristal mais compte-tenu de la qualité du

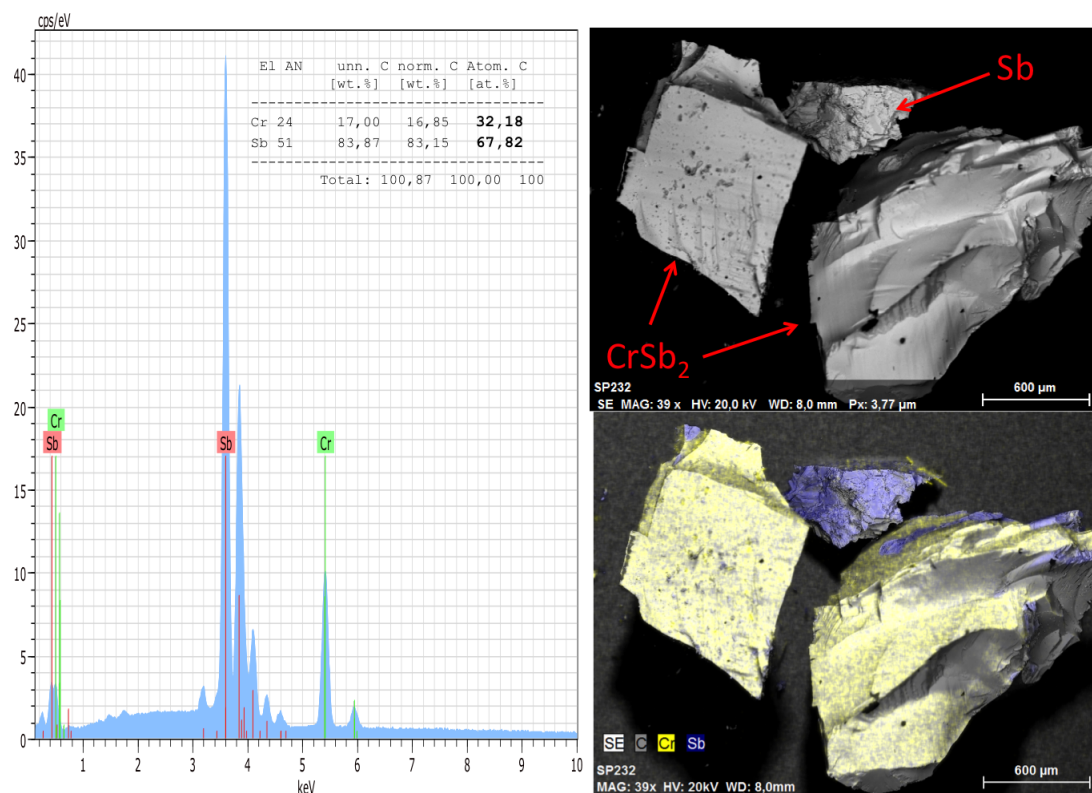


FIGURE 5.2.5 – Analyse EDX de deux cristaux de  $CrSb_2$  et d'un morceau de la gangue d'antimoine.

diffractogramme, nous retiendrons le ratio de l'analyse EDX et donc une déficience en Cr.

### 5.2.1.1 $CrSb_{1.8}$ et $Cr_{0.857}Sb_2$

Ces deux synthèses ont été réalisées de la même manière que pour les échantillons polycristallins  $CrSb_2$  vu précédemment[84], en adaptant les proportions stoechiométriques pour obtenir un premier composé de composition nominale  $CrSb_{1.8}$  et un deuxième de composition nominale  $Cr_{0.857}Sb_2$  ( $Cr_5Sb_7$ ). Les deux échantillons finalement obtenus sont purs ( $\sim 1\%$  de Sb pour l'échantillon  $Cr_{0.857}Sb_2$ ) et restent de même symétrie que les composés non déficitaires en antimoine et en chrome (Figure 5.2.6). Une analyse EDX au MEB (Figure 5.2.7) sur l'échantillon  $CrSb_{1.8}$  et l'affinement des taux d'occupation montrent bien une composition relativement moins riche en antimoine (ratio  $Cr/Sb \sim 0.57$ ) alors que les RX ne départagent pas nettement les taux d'occupation. Pour l'échantillon  $Cr_{0.857}Sb_2$ , l'affinement des taux d'occupation montre clairement une déficience en Cr.

### 5.2.1.2 Résumé

Les paramètres de maille de nos cinq échantillons (en rouge) de structure type marcasite sont comparés à ceux de la littérature (en noir) en Figure 5.2.8. Pour les composés



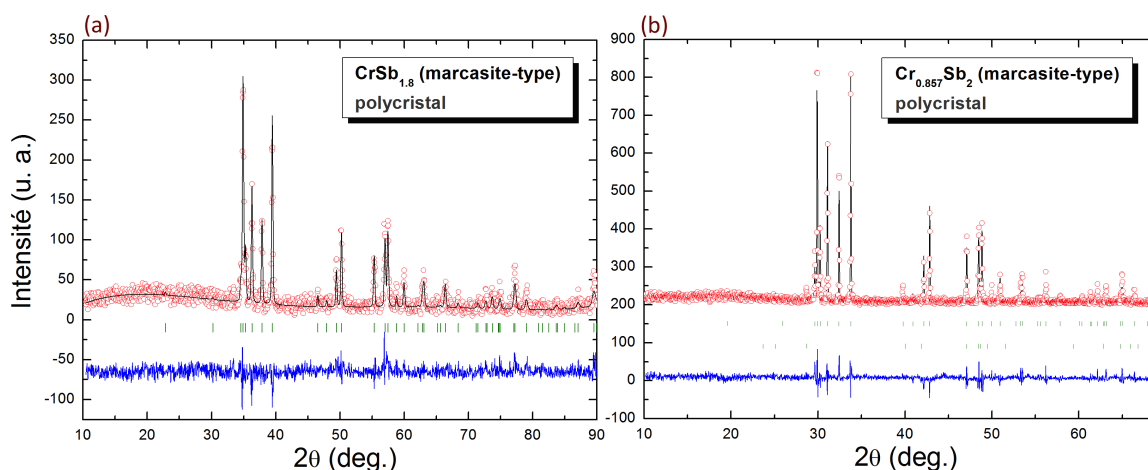


FIGURE 5.2.6 – Diffractogrammes de RX des échantillons polycristallins (a)  $CrSb_{1.8}$  ( $\lambda = 1.78919\text{\AA}$ ) et (b)  $Cr_{0.857}Sb_2$  ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ). En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. De haut en bas, les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $CrSb_2$  orthorhombique (Marcasite-type,  $Pn\bar{m}$ ) et de la phase  $Sb$  ( $R\bar{3}mH$ ).

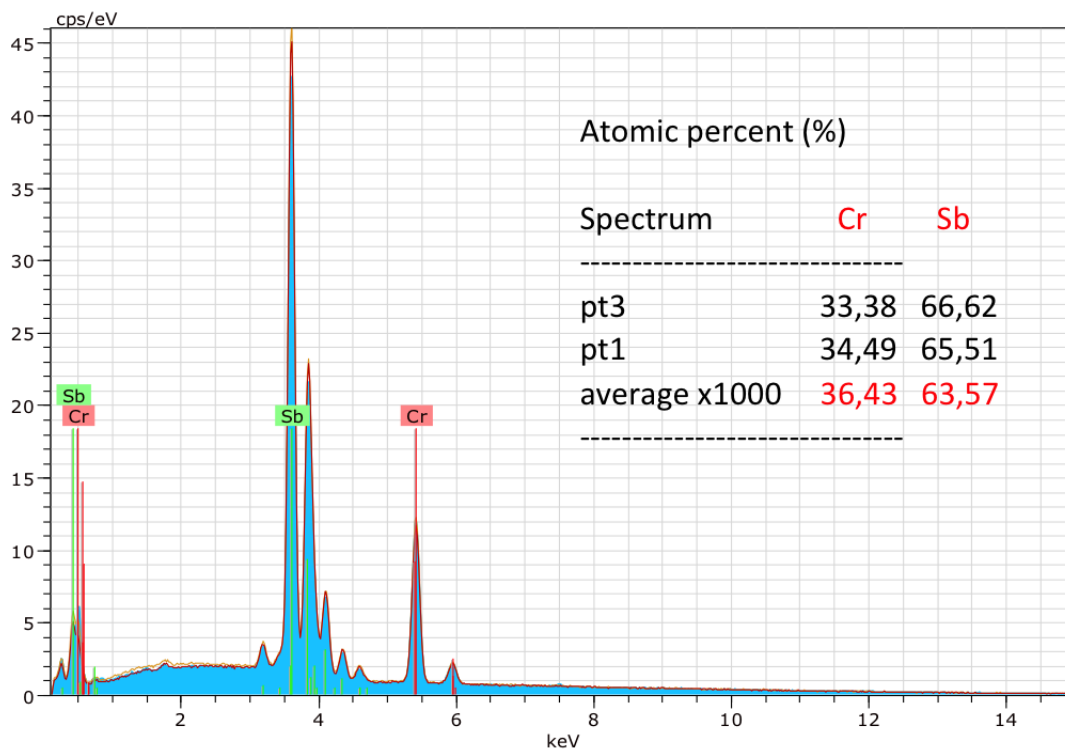


FIGURE 5.2.7 – Analyse EDX en MEB de l'échantillon polycristallin  $CrSb_{1.8}$

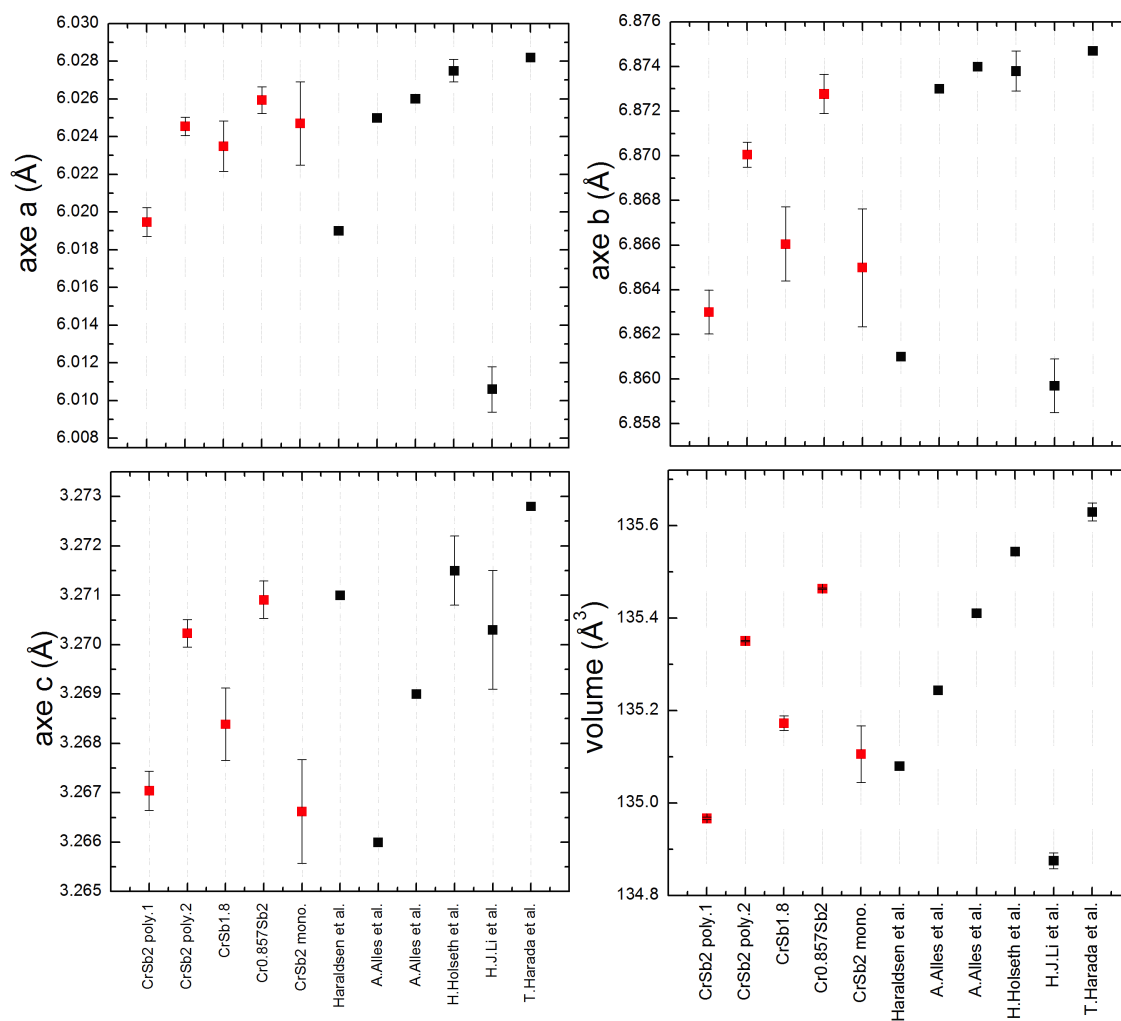


FIGURE 5.2.8 – Comparaison des paramètres de maille et volume de nos échantillons (en rouge) et de ceux de la littérature : Harada et al.[93], H.J.Li et al.[94], Holseth H. et al[84], Alles A. et al.[95] et Haraldsen et al.[96]

stoechiométriques, le paramètre  $a$  est semblable à ceux de la littérature[93, 94, 84, 95, 96] alors que les paramètres  $b$  et  $c$  ainsi que le volume de la maille sont en général légèrement plus faibles. Ceci est peut-être dû à une composition en Sb légèrement déficitaire parmi nos échantillons. Parmi ces derniers, on remarque premièrement que l'échantillon2  $CrSb_2$  présente de plus grands paramètres que l'échantillon1, se rapprochant plus de ceux des composés non stoechiométriques (qui possèdent des volumes de maille les plus importants) et notamment de  $Cr_{0.857}Sb_2$  déficitaire en Cr (montré en EDX), ce qui confirme les résultats observés en analyse EDX et sur les taux d'occupation affinés sur le diffractogramme de RX. On peut donc supposer que l'échantillon2 est en réalité lacunaire en chrome. Deuxièmement, concernant le monocristal, on constate que ses paramètres de

$Pnmm$ (n°58)	échantillons					H. Holseth et al.[84]
	$CrSb_2$		$CrSb_{1.8}$	$Cr_{0.857}Sb_2$	$CrSb_2$	
	poly.1	poly.2	monocristal	poly.	poly.	poly.
<b>a</b> (Å)	6.0195(8)	6.0245(5)	6.0244(219)	6.02349(133)	6.02594(7)	6.0275(6)
<b>b</b> (Å)	6.8630(9)	6.8700(6)	6.8645(270)	6.86605(166)	6.87277(9)	6.8738(9)
<b>c</b> (Å)	3.2670(4)	3.2702(3)	3.2664(103)	3.26839(73)	3.27091(4)	3.2715(7)
<b>x</b> (Sb)	0.1794(9)	0.1779(9)	0.1800(250)	0.1764(129)	0.1777(103)	0.1797(2)
<b>y</b> (Sb)	0.3634(9)	0.3614(8)	0.3578(265)	0.3647(124)	0.3651(109)	0.3662(2)
<b>impuretés</b>	6% $CrSb$			1% Sb		
<b>occ. Cr</b>	0.2498	0.2351	0.2828	0.2499	0.231	0.25
<b>occ. Sb</b>	0.47	0.4996	0.45077	0.44	0.5	0.5
<b>ratio <math>\frac{Cr}{Sb}</math> (EDX)</b>	0.54		0.47	0.57		

TABLE 5.1 – Tableau récapitulatif des paramètres de maille et positions atomiques des synthèses de la phase  $CrSb_2$  (de type marcasite) extraits des affinements de type Rietveld. Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$  ( $B_{iso}=1$  pour les oxygènes).

maille et son volume sont proches de ceux de l'échantillon  $CrSb_{1.8}$  et de l'échantillon1  $CrSb_2$  polycristallin, tous deux observés déficients en Sb d'après les études d'EDX. On pourrait supposer que le monocristal est alors déficient en Sb, mais celui-ci est mesuré déficient en Cr par analyse EDX. Cette ambiguïté est aussi ressentie sur les taux d'occupation affinés. En conclusion, nos échantillons de la phase  $CrSb_2$  de type marcasite sont en général tous plus ou moins déficients en Sb. Cette déficience en Sb tend à diminuer les paramètres de maille (comparaison à la littérature) alors qu'une déficience en Cr va plutôt avoir tendance à augmenter les paramètres de maille.

## 5.2.2 Caractérisations électrique et magnétique

Des mesures de transport électrique ont été réalisées sur les quatre échantillons introduits précédemment. On peut constater sur les mesures de résistance électrique des trois échantillons (Fig.5.2.9a) le comportement isolant attendu[97] de la phase  $CrSb_2$  (de type marcasite) sur toute la gamme de température 4-300K. On retrouve le même comportement que l'échantillon monocristallin de Sales et al.[97] avec notamment le plateau entre 50K et 80K mieux visible sur notre échantillon monocristallin. Ce plateau pourrait

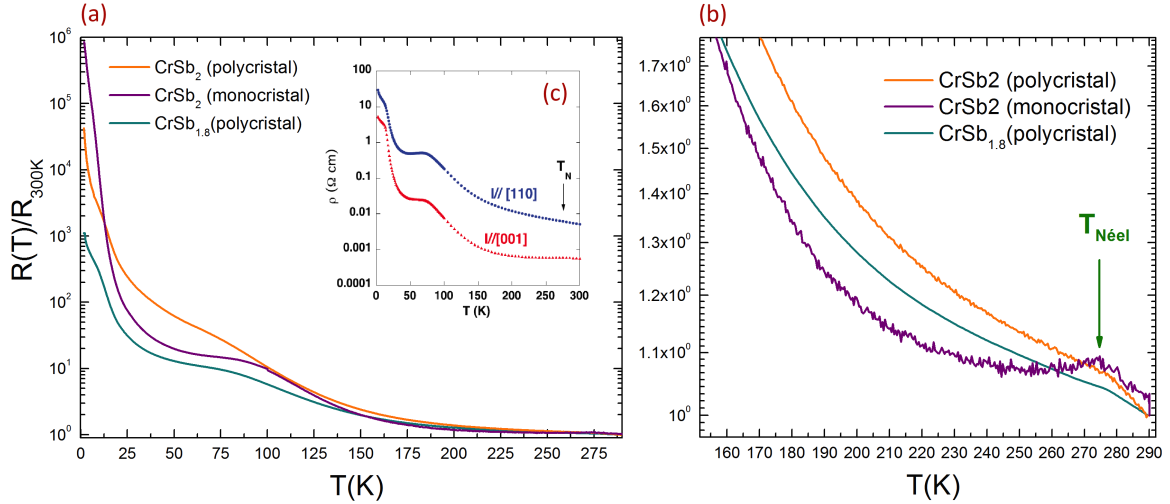


FIGURE 5.2.9 – Dépendance en température de 300 à 4K de la résistance électrique normalisée à l’ambiante de (a-b) nos échantillons et (c) de celui de Sales et al[97] (en insert)

être attribué à une transition de phase mais rien n’est observé en DRX, en neutron ou en chaleur spécifique[95, 85]. Selon Sales et al.[97], les mesures d’effet Hall et de coefficient de Seebeck suggèrent plutôt une dépopulation thermique des porteurs de la bande de conduction vers une bande d’impureté de basse-mobilité placée énergétiquement juste en-dessous ( $\sim 16meV$ ) de la bande de conduction. Ce plateau est aussi observé dans les polycristaux de  $CrSb_2$ [98, 94, 99] et monocristaux de  $FeSb_2$ [100, 82] ainsi que dans d’autres semiconducteurs tels que le Ge. L’origine de ce phénomène reste encore inconnue, mais peut être du à des impuretés des précurseurs chimiques utilisés. Concernant nos trois échantillons, on remarque que l’échantillon déficitaire en antimoine  $CrSb_{1.8}$  est moins résistif à basse température que les échantillons  $CrSb_2$  : d’un ordre de grandeur comparé au polycristal  $CrSb_2$  et de presque trois ordres de grandeur comparé au monocristal  $CrSb_2$ . Ce dernier n’a pas été mesuré selon un axe cristallographique particulier contrairement aux mesures de Sales et al.[97] qui montrent une certaine anisotropie (Fig.5.2.9c) qui peut être expliquée[85] par la forte anisotropie magnétique (quasi-1D) de la phase  $CrSb_2$ . Les données peuvent être modélisées par une loi d’activation classique  $R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)$  et les gaps ainsi extraits (Figure 5.2.10a-b-c) sont en accord avec ceux de Sales et al.[97] (Figure 5.2.10d). On remarque aussi que le composé  $CrSb_{1.8}$  possède des gaps à haute et basse température plus faibles que les composés non déficitaires en antimoine. Une déficience en antimoine semble donc favoriser le régime métallique. On peut aussi voir une petite anomalie sur les courbes (Figure 5.2.9b) à la  $T_{Néel}$ , qu’on remarque plus facilement sur le monocristal ( $T_{Néel} \approx 273K$ ) que sur les polycristaux  $CrSb_2$  ( $T_{Néel} \approx 277K$ ) et  $CrSb_{1.8}$  ( $T_{Néel} \approx 275K$ ).

Ci-dessous sont présentées les mesures d’aimantation effectuées sur les échantillons polycristallins (échantillon1 et 2, Figure 5.2.11) et monocristallin (Figure 5.2.14). Les mesures sont en accord avec celles de Sales et al[97], excepté pour les basses températures où on remarque une remontée de la susceptibilité dans les échantillons polycristallins (Figure 5.2.11), moins marquée dans l’échantillon2 : effet des lacunes supposées en Cr ou attribuable à une impureté non détectée en DRX. Sur la courbe FC du polycristal (Figure 5.2.11) on peut remarquer une très faible anomalie à  $T=55K$  comme celle observée par

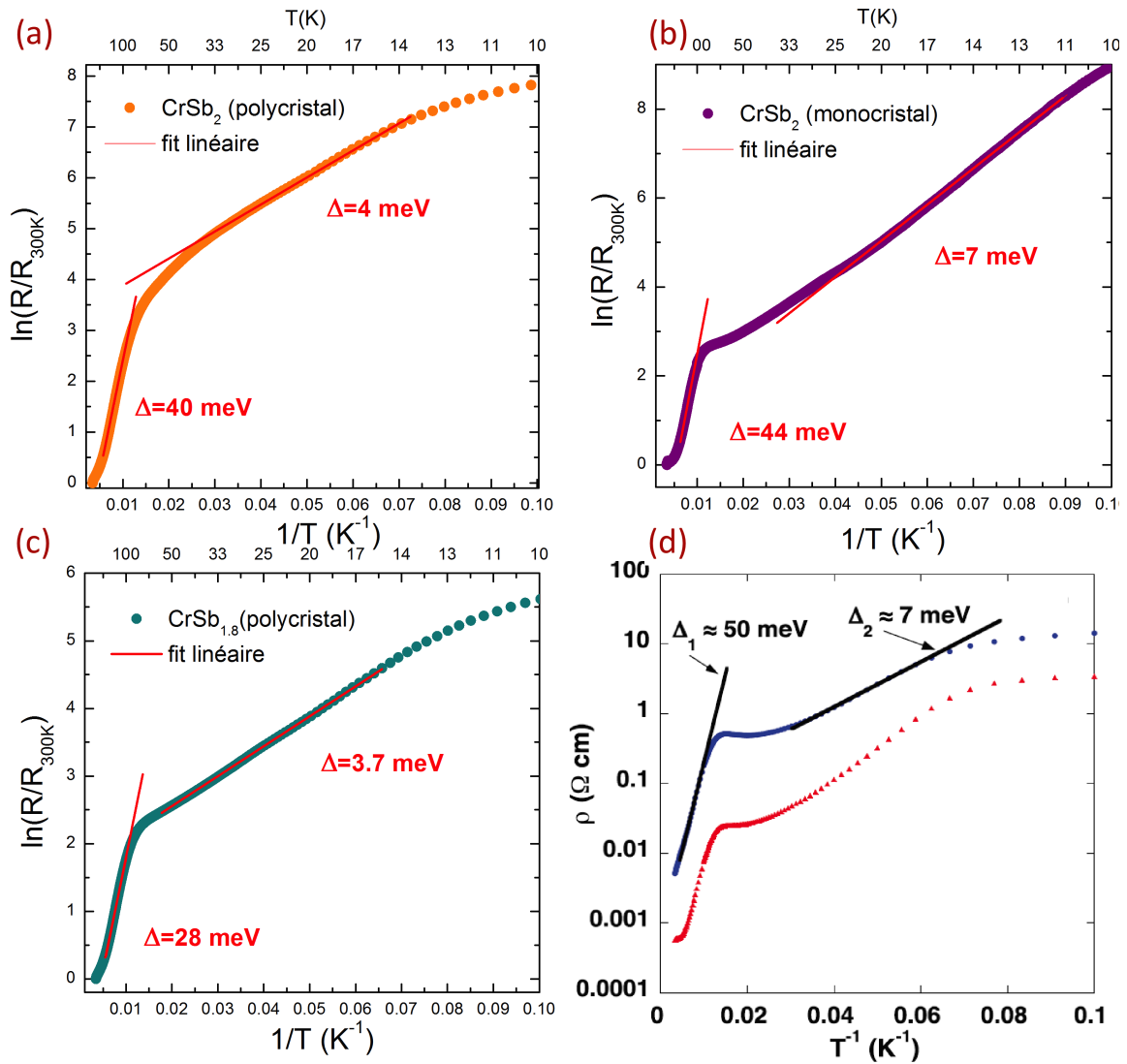


FIGURE 5.2.10 – Dépendance en température de 300 à 4K de la résistance électrique normalisée à l'ambiante des échantillons (a)  $CrSb_2$  polycristallin (b)  $CrSb_2$  monocristallin (c)  $CrSb_{1.8}$  polycristallin et (d)  $CrSb_2$  monocristallin de Sales et al.[97] de 300 à 4K

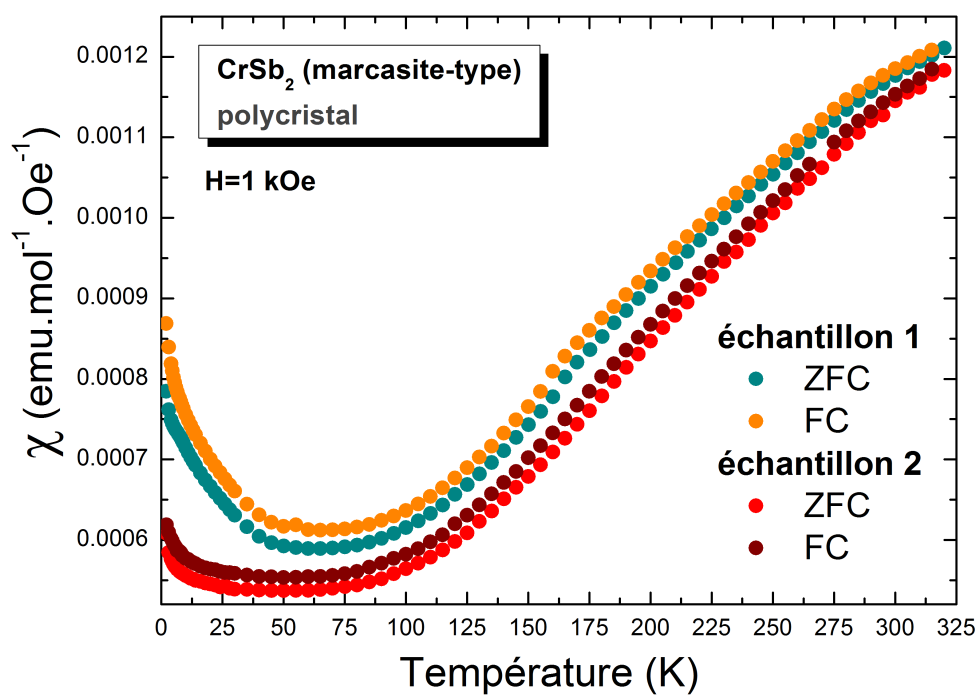


FIGURE 5.2.11 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique à 1kOe des échantillons polycristallins 1 et 2 de la phase  $CrSb_2$

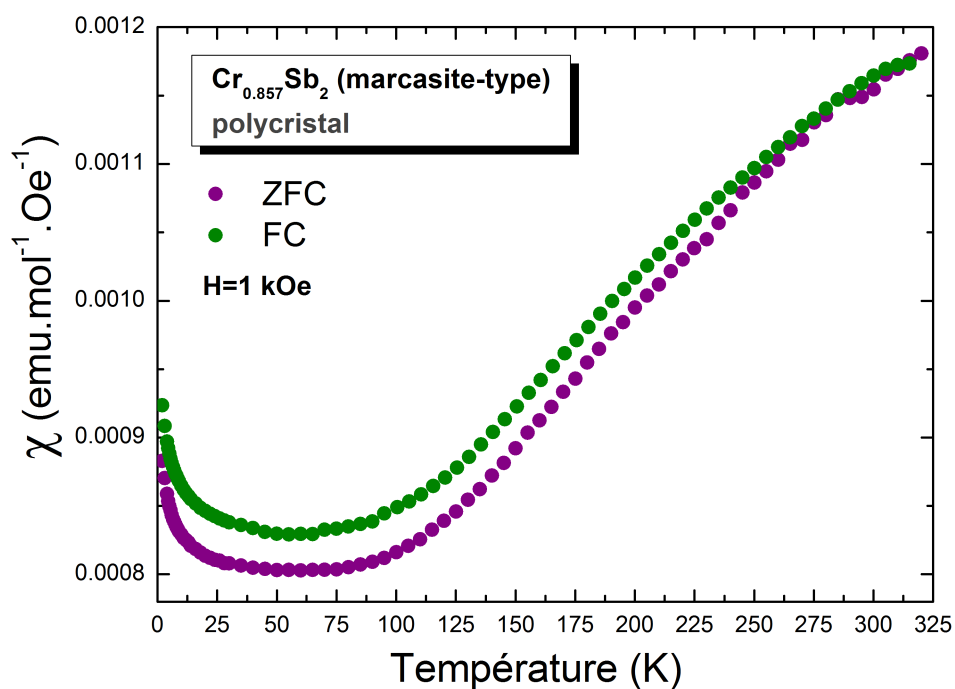


FIGURE 5.2.12 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique à 1kOe de l'échantillon  $Cr_{0.857}Sb_2$  polycristallin.

Takahashi Y. et al.[101], et expliquée[77] par des fluctuations des moments magnétiques du Cr cassant l'ordre AFM le long de l'axe  $b$  vers une phase AFM orientée que selon

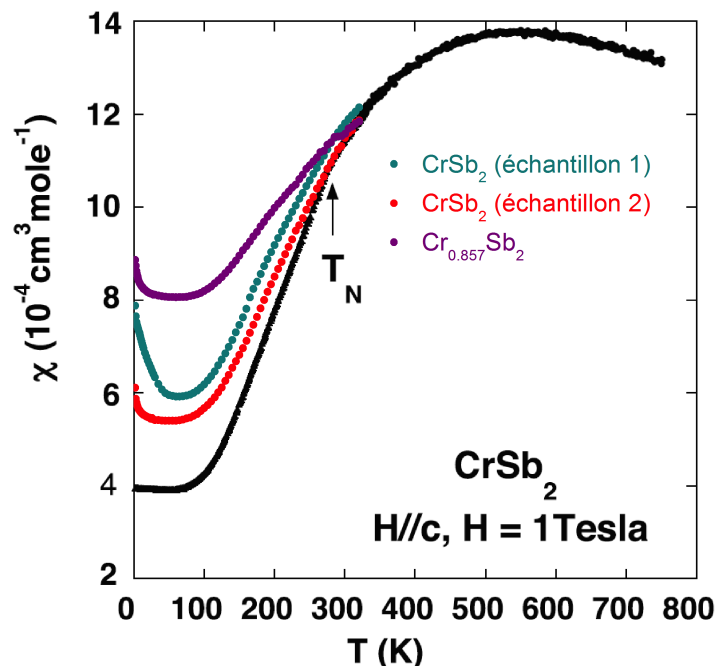


FIGURE 5.2.13 – Comparaison des mesures de susceptibilité magnétique des échantillons  $CrSb_2$  et  $Cr_{0.857}Sb_2$  avec la mesure de l'échantillon monocristallin de Sales et al.[97] (en noir)

l'axe  $c$ . Compte tenu d'un nombre insuffisant de points de mesure, nous ne pouvons pas affirmer son existence réelle. La mesure de l'échantillon  $Cr_{0.857}Sb_2$  est similaire à l'échantillon 2  $CrSb_2$  (remontée moins importante de la susceptibilité que l'échantillon 1) mais semble légèrement plus magnétique à basse température (Figure 5.2.13). D'autre part, on observe un phénomène étrange sur la mesure du monocristal, dont le champ a été appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'échantillon (non orienté par rapport à une direction cristallographique). Les comportements des deux mesures à basse température sont similaires à la mesure de Sales et al.[97] avec un plateau dès 100K avec, comme dans le cas du polycristal, et une légère augmentation de la susceptibilité en dessous de 20K. Les deux courbes augmentent ensuite jusqu'à atteindre un maximum à  $T=250\text{K}$  pour la mesure en champ parallèle à l'échantillon, à  $T=350\text{K}$  pour la mesure en champ perpendiculaire et à  $T=550\text{K}$  pour la mesure de Sales et al.[97]. Phénomène étrange, pour la mesure en champ perpendiculaire, la susceptibilité devient négative à  $T < 250\text{K}$ . L'antimoine pur étant diamagnétique, on peut supposer qu'un morceau de la gangue d'antimoine, dans laquelle se sont formés les cristaux, était présent sur l'échantillon (comme observé au MEB). Mais la contribution diamagnétique de Sb ( $-99 \times 10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1}$ ) est sûrement masquée par le signal de la susceptibilité du monocristal  $CrSb_2$ .

### 5.2.3 Mesure de DRX en température

Une étude de DRX en fonction de la température a été réalisée sur l'échantillon 2 polycristallin  $CrSb_2$  (de type marcasite). Des affinements de type Rietveld ont pu être réalisés et les paramètres ainsi extraits sont présentés en Figure 5.2.15. Premièrement,

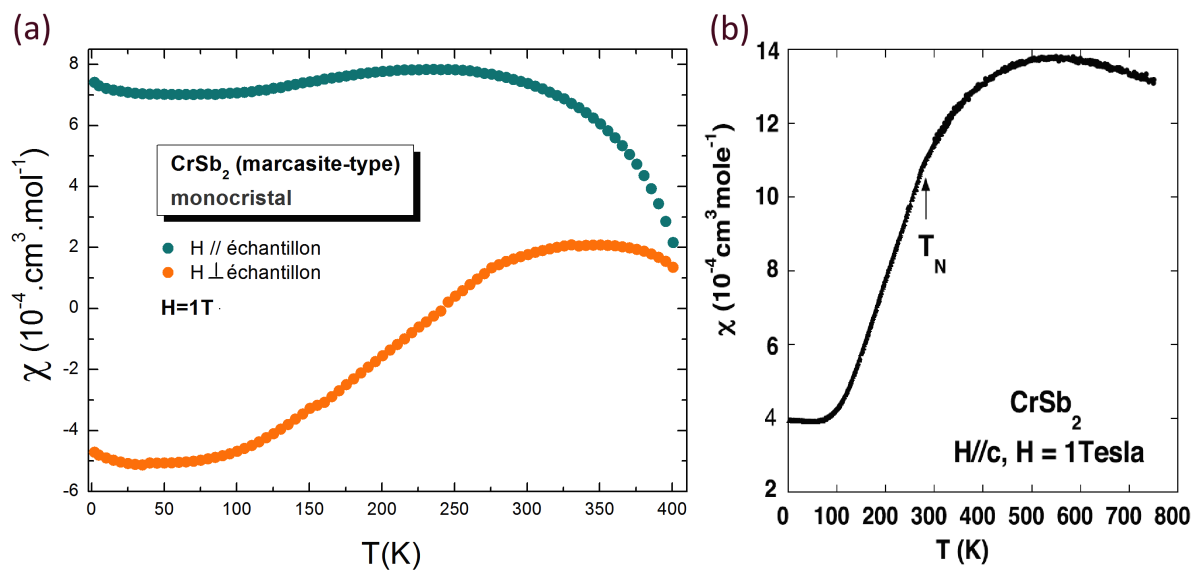


FIGURE 5.2.14 – (a) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique à 1T de l'échantillon  $CrSb_2$  monocristallin (b) Comparaison avec la mesure de l'échantillon monocristallin de Sales et al.[97] (en noir)

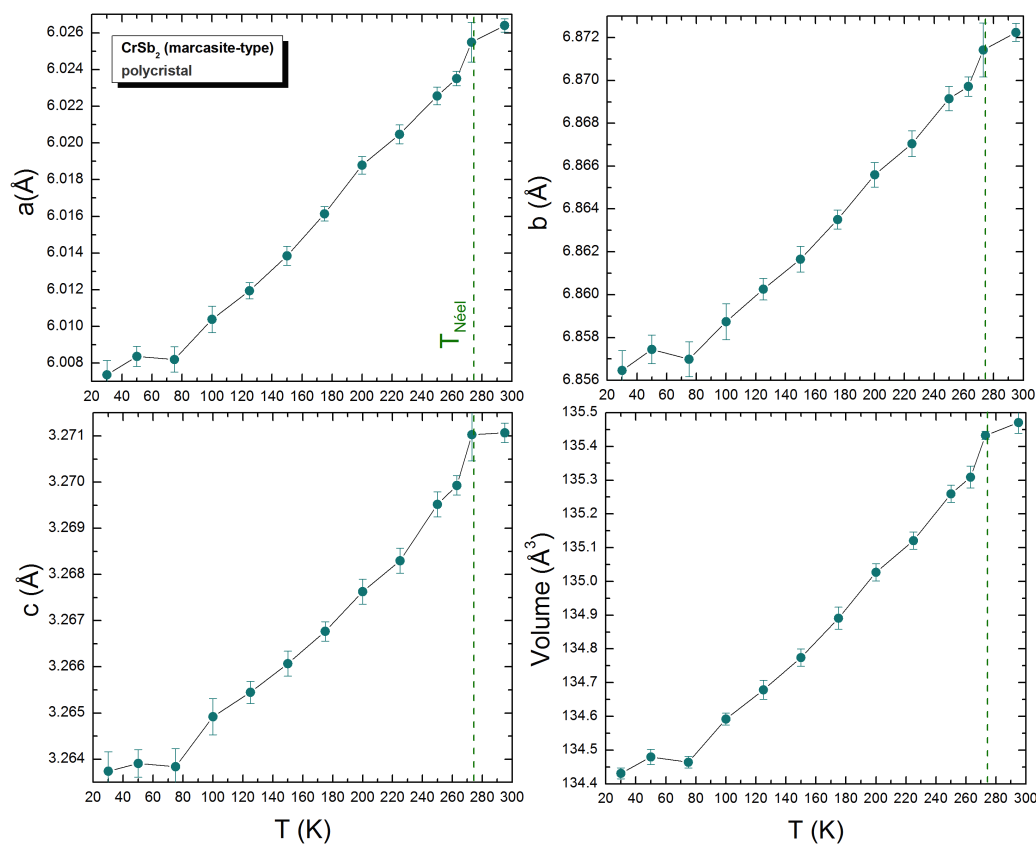


FIGURE 5.2.15 – Dépendance en température des paramètres de maille de la phase  $CrSb_2$  de type marcasite (échantillon2)



on peut remarquer une légère variation des paramètres de maille ainsi que du volume à la  $T_{Néel}=275K$ . Ceux-ci diminuent ensuite de façon monotone jusqu'à  $T=80K$  où les paramètres semblent rester constants pour former un plateau jusqu'à 20K et rediminuer ensuite. Ce plateau de température [20-80K] est peut-être à relier aux variations du transport électrique où une dépopulation des porteurs est observée.

### 5.2.4 Mesure de transport sous pression

Pour la première fois, des mesures de transport électrique sous haute pression ont été réalisées sur les échantillons  $CrSb_2$  (polycristallin et monocristallin) et sur l'échantillon déficient en antimoine  $CrSb_{1.8}$ . Les mesures reportées dans la littérature ne dépassaient pas la pression de 1 GPa[102]. Pour chaque échantillon, un morceau du composé a été comprimé dans une cellule de type Bridgman et contacté par cinq fils de platine (voir Partie Méthodes Expérimentales). L'échantillon a été ensuite refroidi jusqu'à la température de l'hélium liquide. Sur les trois échantillons, on peut observer une transition métal-isolant aux environs de  $P=10$  GPa. Les échantillons deviennent complètement métalliques entre 10.3 et 16 GPa pour  $CrSb_2$  polycristallin (Figure 5.2.16), entre 8 et 10 GPa pour le monocristal (Figure 5.2.18) et entre 10 et 12 GPa pour  $CrSb_{1.8}$  polycristallin (Figure 5.2.17). Sur les échantillons polycristallins on peut remarquer un croisement entre les deux régimes non visible sur la mesure du monocristal. Ensuite, le comportement métallique n'évolue quasiment plus en pression jusqu'à 20 GPa. Aucune supraconductivité n'est observée

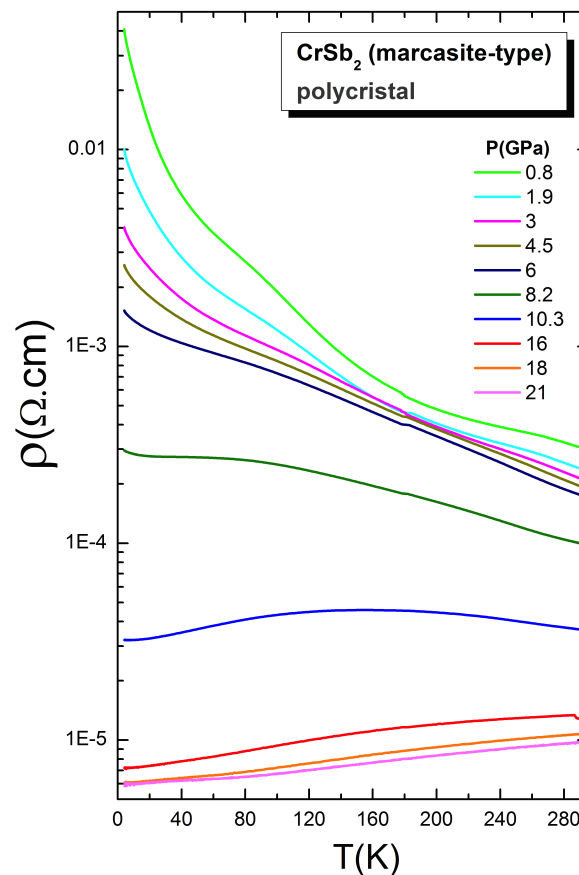


FIGURE 5.2.16 – Dépendance en température de la résistivité sous pression de la phase  $CrSb_2$  polycristal (marcasite-type)

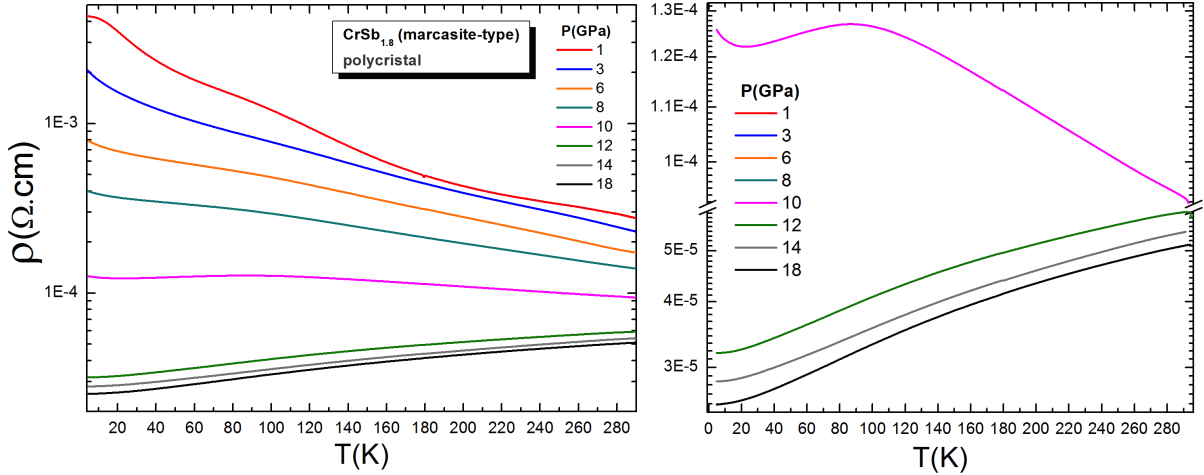


FIGURE 5.2.17 – Dépendance en température de la résistivité sous pression de la phase  $CrSb_{1.8}$  (marcasite-type)

jusqu'à 20 GPa et 4K.

Sur la Figure 5.2.18 sont représentées les courbes de la mesure du monocristal  $CrSb_2$ . En augmentant la pression, le comportement isolant est de plus en plus affaibli jusqu'à observer une transition totale métal-isolant entre 8 et 10 GPa. On ne constate plus le croisement de régime observé sur les deux échantillons polycristallins. Aucune supraconductivité n'est mesurée jusqu'à 20 GPa et 4K. Sur les trois études, on peut extraire la  $T_{Néel}$  avant la transition métal-isolant. Plus la pression augmente, plus il est difficile de la déterminer. En effet, le plateau observé entre 50 et 80K à pression ambiante se décale vers les hautes températures avec la pression jusqu'à gêner l'observation de la  $T_{Néel}$ . On peut voir sur la Figure 5.2.19 comment est déterminée  $T_{Néel}$  sur la dérivée de la résistivité et les énergies d'activation  $\Delta$  ( $\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ ). L'évolution en pression de la  $T_{Néel}$  ainsi extraite des trois mesures est tracée en Figure 5.2.21c. On peut voir que le monocristal présente des  $T_{Néel}$  légèrement plus hautes que les échantillons polycristallins. Bien qu'ayant un impact sur le transport électrique, une déficience en antimoine ne semble avoir qu'une faible incidence sur l'évolution de l'ordre AFM avec la pression. En extrapolant les courbes, on peut supposer une destruction totale de l'ordre AFM à une pression proche des 16 GPa. L'évolution des énergies d'activation est tracée en Figure 5.2.21b. Premièrement, les gaps  $\Delta$  augmentent avec la pression jusqu'à une pression limite  $P_l$  où le gap est maximal. Au-delà de cette pression  $P_l$ , le gap diminue et en extrapolant les comportements, on obtient une pression de transition vers un état métallique  $P_t \approx 12$  GPa pour les polycristaux et  $P_t \approx 14$  GPa pour le monocristal. Cette augmentation du gap en pression a aussi été observée expérimentalement dans le composé  $FeSb_2$  par Mani et al.[80] (Figure 5.2.20a) dans le lequel le gap  $\Delta$  augmente aussi avec la pression avant de commencer à diminuer, comme pour nos échantillons  $CrSb_2$ , 2 GPa avant la transition métallique complète mesurée dans ce composé  $FeSb_2$  à  $P=8.8$  GPa. Cette variation non monotone du gap avait aussi été démontrée par calculs de structure de bande par Wu et al.[76] (Figure 5.2.20) dans trois pnictures de fer. On remarque que la pression limite  $P_l$  est plus basse pour l'échantillon  $CrSb_{1.8}$  ( $P_l=4$  GPa) comparé au monocristal  $CrSb_2$  ( $P_l=6$ GPa). Le manque de points intermédiaires pour l'échantillon polycristallin  $CrSb_2$  ne peut permettre d'affirmer si sa pression limite  $P_l$  est plus proche du monocristal ou de celle du composé déficitaire en Sb.

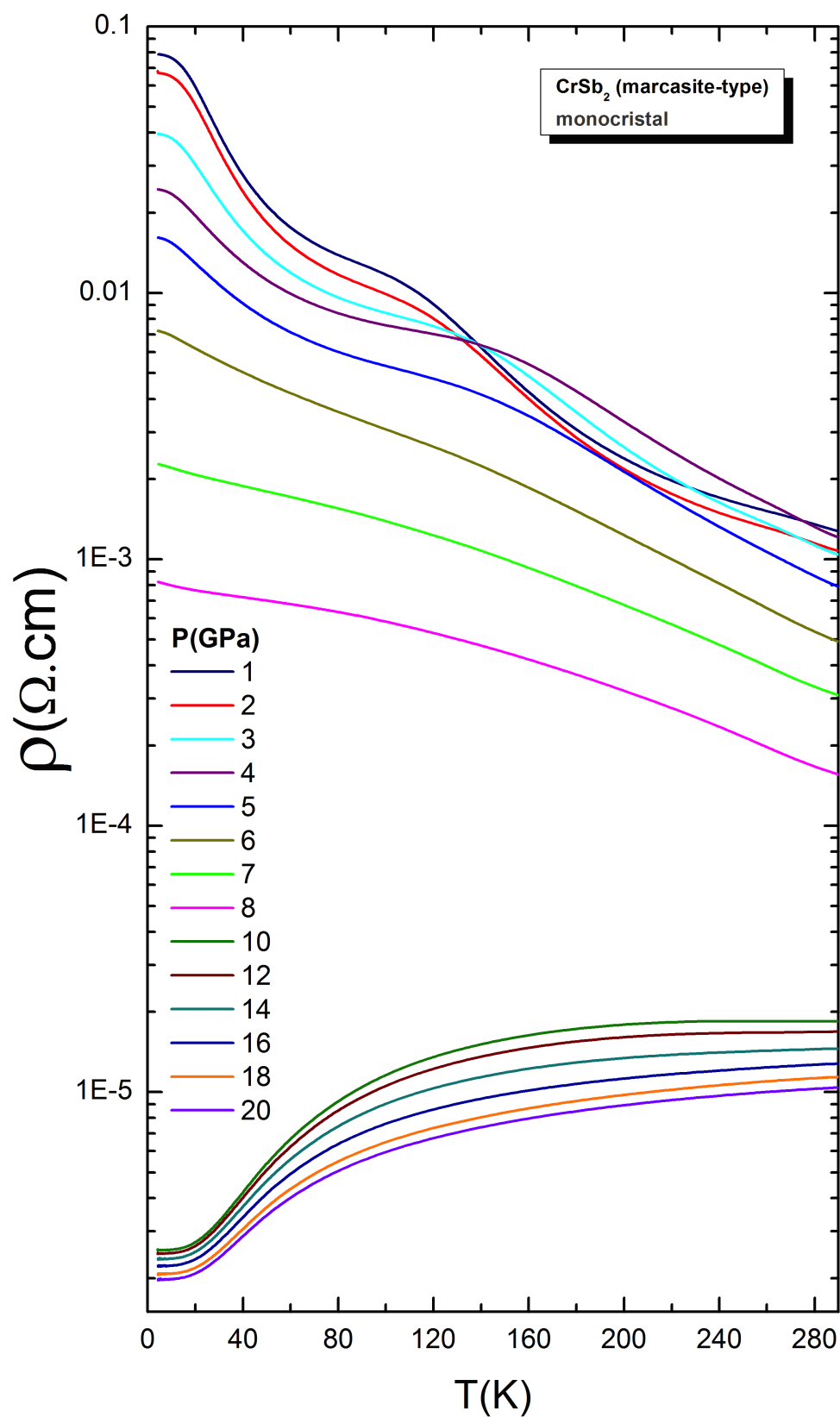


FIGURE 5.2.18 – Dépendance en température de la résistivité sous pression du monocristal  $CrSb_2$  (marcasite-type)

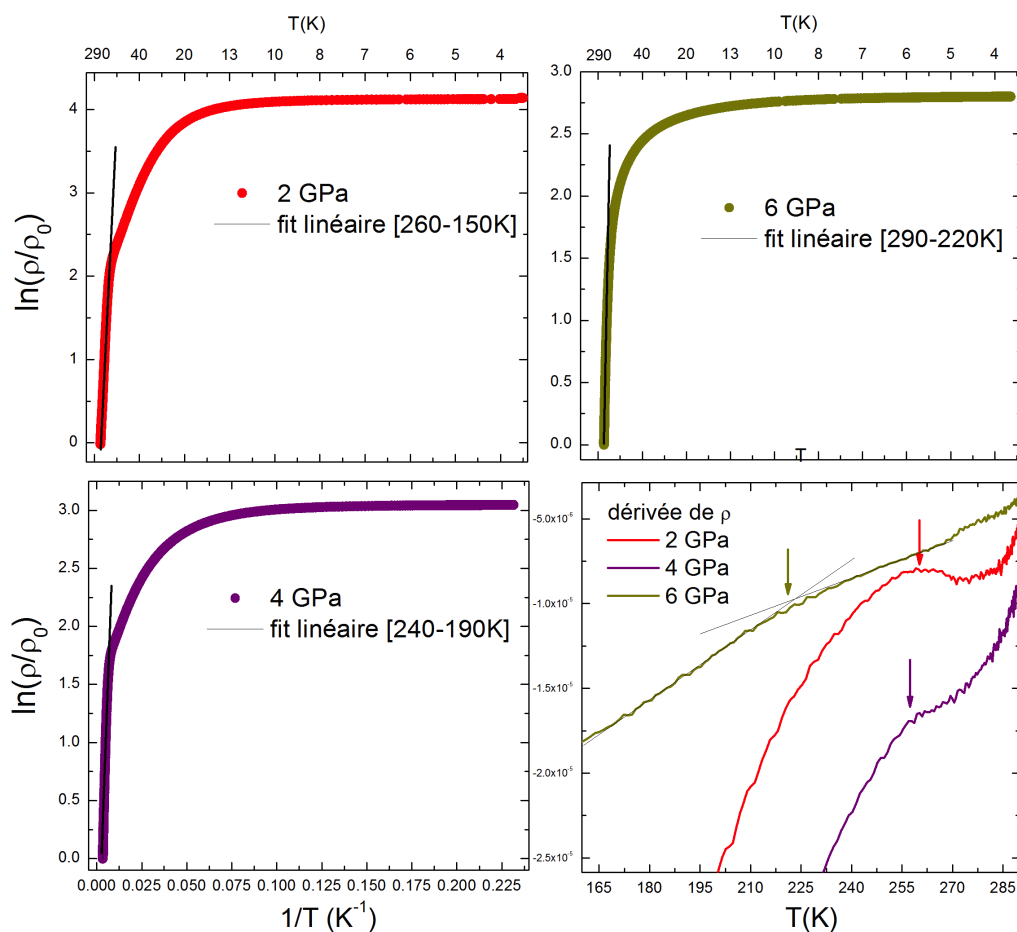


FIGURE 5.2.19 – Courbes en logarithme népérien de la résistivité du monocristal de  $CrSb_2$  en fonction de l'inverse de la température à (a)  $P=2$  GPa (b)  $P=4$  GPa et (c)  $P=6$  GPa. (d) Méthode de détermination de  $T_{Néel}$  sur la dérivée de la résistivité.

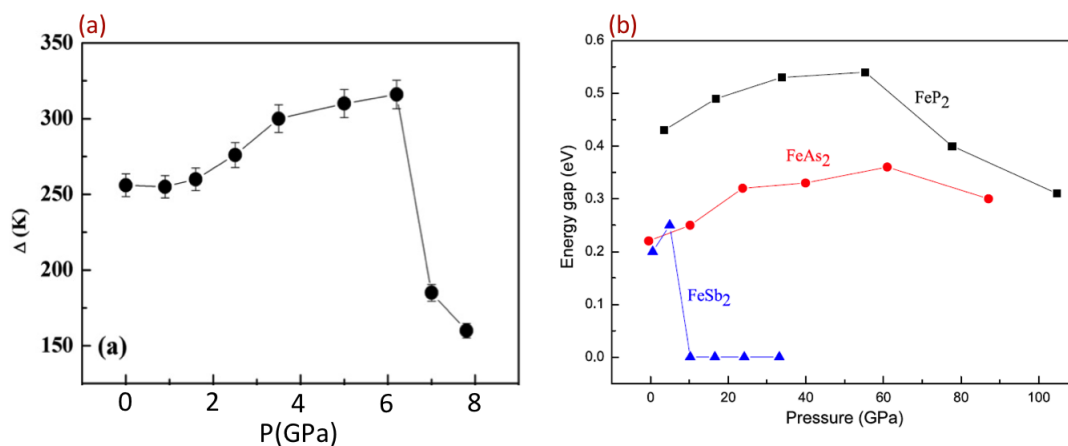


FIGURE 5.2.20 – Variation en pression de l'énergie du gap du composé  $FeSb_2$  déterminée par (a) des mesures de transport sous pression[80] (b) par calculs *ab initio*[76]

On peut supposer à ce stade, et par analogie avec  $FeSb_2$ , que la phase  $CrSb_2$  de type marcasite transite à  $P_t=12-14$  GPa vers la phase de type  $CuAl_2$  (synthétisée à HP-HT par Takizawa et al.[92]) qui est mesurée métallique et ferromagnétique. En supposant avoir

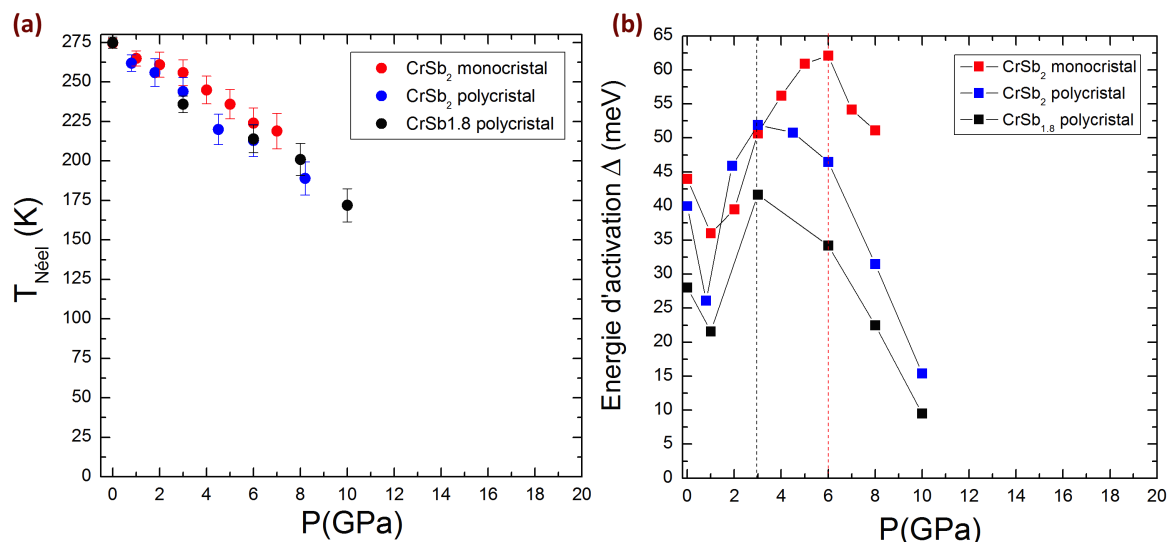


FIGURE 5.2.21 – Dépendance en pression de (a)  $T_{Néel}$  et (b) des énergies d'activation  $\Delta$  pour les échantillons  $CrSb_2$  (mono et polycristallin) et  $CrSb_{1.8}$

transité vers cette phase HP et que cette transition est irréversible, nous avons récupéré le monocrystal après décompression à la fin de l'expérience de transport sous pression pour l'étudier en aimantation. Nous ne constatons pas de signal ferromagnétique propre à la phase de type  $CuAl_2$ . Donc soit la phase de type  $CuAl_2$  n'est pas stable suite à une transformation sous pression à température ambiante, soit l'échantillon a re-transité vers la phase basse pression (marcasite), scénario le plus probable.

## 5.3 Etudes de diffraction de neutrons et de RX sous pression

Suite à la découverte de la transition métal-isolant de la phase  $CrSb_2$  (marcasite-type) observée vers  $P=10$  GPa en transport sous pression, deux études complémentaires aux Grands Instruments ont été réalisées. La première est une étude de diffraction de neutrons sur poudre en fonction de la pression et de la température pour suivre l'ordre AFM en pression. La deuxième est une étude de diffraction de rayons X sous pression à température ambiante pour déterminer la structure cristallographique de la phase haute pression métallique (collaboration G. Garbarino, id27/ESRF).

### 5.3.1 Diffraction de neutrons sur poudre sous pression

L'étude de DNP sous pression et en température a été réalisée à l'ILL (Grenoble, France) sur la ligne D1B. Pour cela, un morceau de  $CrSb_2$  polycristallin a été broyé et placé dans un joint de TiZr (ne donnant aucun pics de Bragg) en presse Paris-Edimbourg VX (enclumes de WC). Du plomb a été utilisé en tant que calibrant de pression et un mélange 4 :1 méthanol-éthanol en tant que milieu transmetteur de pression. La presse a

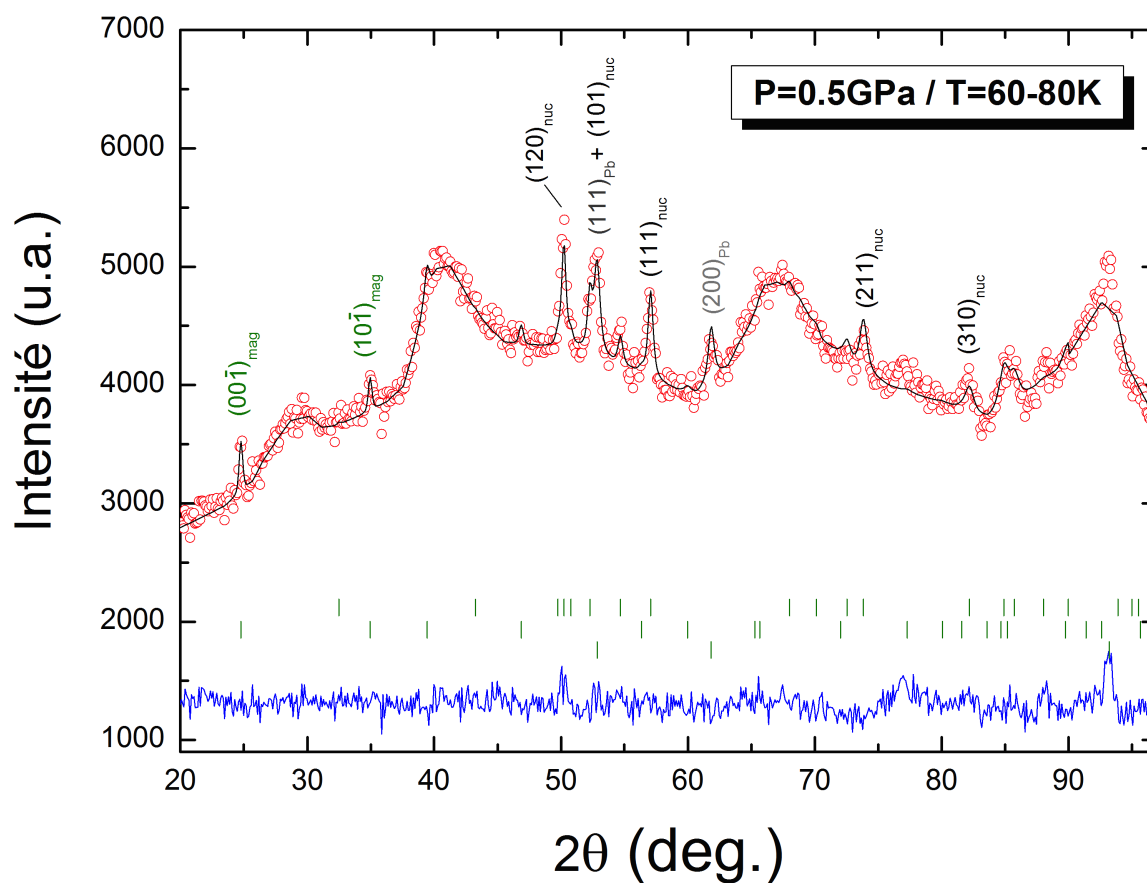


FIGURE 5.3.1 – Diffractogramme de neutrons sur poudre en presse Paris-Edimbourg à  $P=0.5\text{GPa}$  et à  $T=60\text{-}80\text{K}$ . En vert sont indiqués les pics magnétiques les plus intenses, en noir ceux de la phase nucléaire  $\text{CrSb}_2$  et en gris les pics de Bragg du plomb.

ensuite été insérée dans un cryostat Orange. Le modèle magnétique de la phase  $CrSb_2$  de type marcasite étant connue[84, 85], nous avons pu déterminer visuellement à quelle température apparaissent les deux pics magnétiques les plus intenses : les pics (00-1) et (10-1). Nous avons réalisé au total quatre séries d'acquisitions « au vol » durant le refroidissement

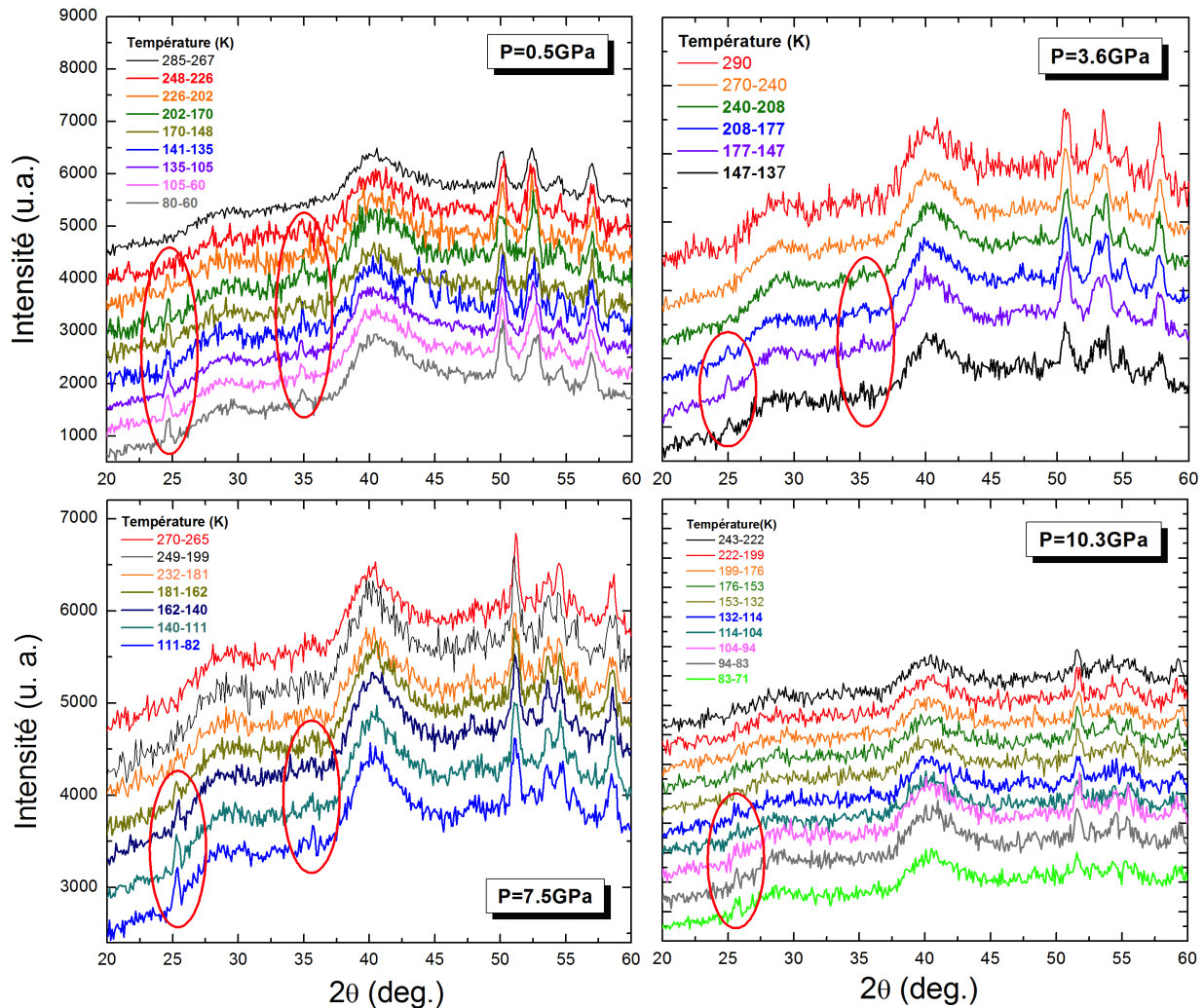


FIGURE 5.3.2 – Dépendance en température des diffractogrammes de DNP à différentes pressions. Les cercles rouges indiquent l'apparition des pics magnétiques.

dissement à pression quasiment fixe : 0.5, 3.8, 7.5 et 10.3 GPa. Les diffractogrammes ont été sommés par intervalles de températures (indiqués sur la Figure 5.3.2) pour améliorer le rapport signal/bruit. On peut voir sur le diffractogramme en Figure 5.3.1, réalisé à  $P=0.5$  GPa et collecté entre 60 et 80 K, la position et l'intensité des pics magnétiques (en vert). Les paramètres de maille du plomb et son équation d'état nous permettent de connaître la pression appliquée au sein de l'échantillon. Nous avons réalisé pour chaque diffractogramme un affinement de type Rietveld. La variation de pression durant chaque intervalle de température ne nous permet pas de détecter  $T_{Néel}$  via la faible anomalie sur les paramètres de maille, comme remarquée sur l'étude à pression ambiante (voir Partie 5.2.3). On se base donc sur l'apparition des pics magnétiques pour détecter la  $T_{Néel}$  (Figure 5.3.2) et tracer ainsi sa dépendance en pression (Figure 5.3.3). On constate que la diminution de  $T_{Néel}$ , déterminée par les mesures DNP sous pression, est plus rapide que

celle déterminée à l'aide des mesures de transport sous pression (Partie 5.2.4). Cette mé-

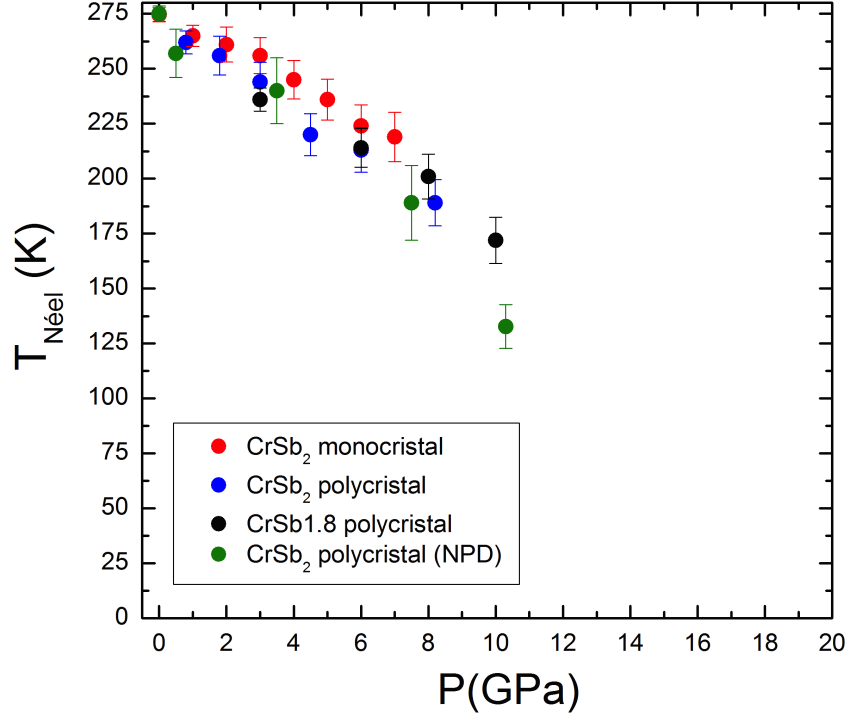


FIGURE 5.3.3 – Dépendance en pression de la  $T_{Néel}$  extrait des mesures de transport électrique sous pression et de DNP sous pression.

thode sous-estime un peu  $T_{Néel}$  car la DNP n'est vraiment sensible à un ordre magnétique à longue portée qu'à partir de  $m > 0.4 - 0.5\mu_B$ . L'accord avec les mesures de transport est tout de même bon. Une extrapolation donne une disparition de l'ordre AFM vers 18 GPa. D'autres mesures permettent de voir si un autre ordre n'apparaît pas au-delà de 10 GPa, mais cet ordre AFM ne survit probablement pas à  $P > 10$  GPa. En effet, une transition structurale accompagne la transition métallique observée en transport (voir Partie 5.3.2 suivante). L'ordre AFM semble être détruit à environ 18 GPa et paraît donc plus fort que celui des composés hélicoïdaux  $CrAs$ [72, 71] ou  $MnP$ [103]. Le moment magnétique extrait des affinements Rietveld à basse température et à faible pression,  $P=0.5$  GPa, est de  $2.03\mu_b$ , soit exactement la valeur calculée par Kuhn et al. [77]. Des fits d'équation Murnaghan ont été réalisés (Figures 5.3.4 et 5.3.5) sur le volume de la maille (à partir des paramètres extraits des affinements Rietveld) à trois températures (290K, 140K et 90K) communes aux séries d'acquisitions en pression. On extrait ainsi un module d'incompressibilité  $K_0 = 75 \pm 4$  GPa à  $T=290$ K, qui semble (peu de points de mesure) augmenter à plus basse température :  $K_0=81(5)$  GPa à  $T=90$ K. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celle du module d'incompressibilité de  $FeSb_2$ , calculé par Wu et al.[76] ( $K_0=94$  GPa) et ceux déterminés expérimentalement par Petrovic et al.[91] ( $K_0=84$  GPa) et Poffo et al.[81] ( $K_0=75.5$  GPa). Cependant, on remarque que les dérivées  $K'_0$  obtenues sur les fit de l'évolution des paramètres de maille  $a$  et  $b$  sont trop élevés (Tableau 5.2). On observe, dans les pnictures de fer de type  $AX_2$ , une dépendance inversement proportionnelle au volume de la maille (à température ambiante) du module d'incompressibilité[104]. Plus le volume de la maille est grand ( $V_0(FeSb_2) = 121.7\text{\AA}^3$ [91] et  $V_0(FeP_2) = 76.88\text{\AA}^3$ [104]), plus le module d'incompressibilité est faible ( $K_0(FeSb_2)=84$  GPa[91] et  $K_0(FeP_2) = 235$  GPa[104]). Nos



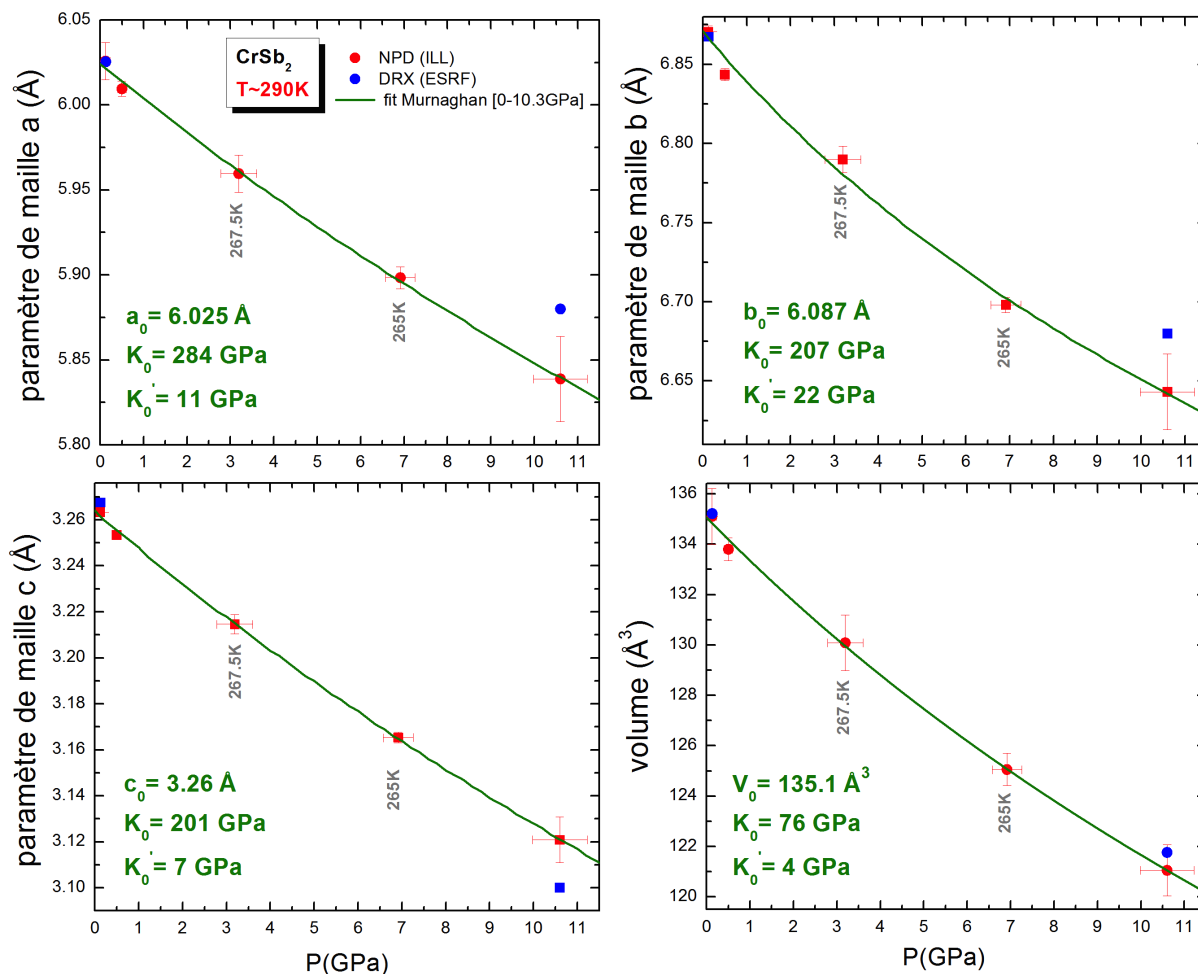


FIGURE 5.3.4 – Dépendance en pression des paramètres de maille et du volume de la phase  $CrSb_2$  (type marcasite) à  $T \approx 290K$ .

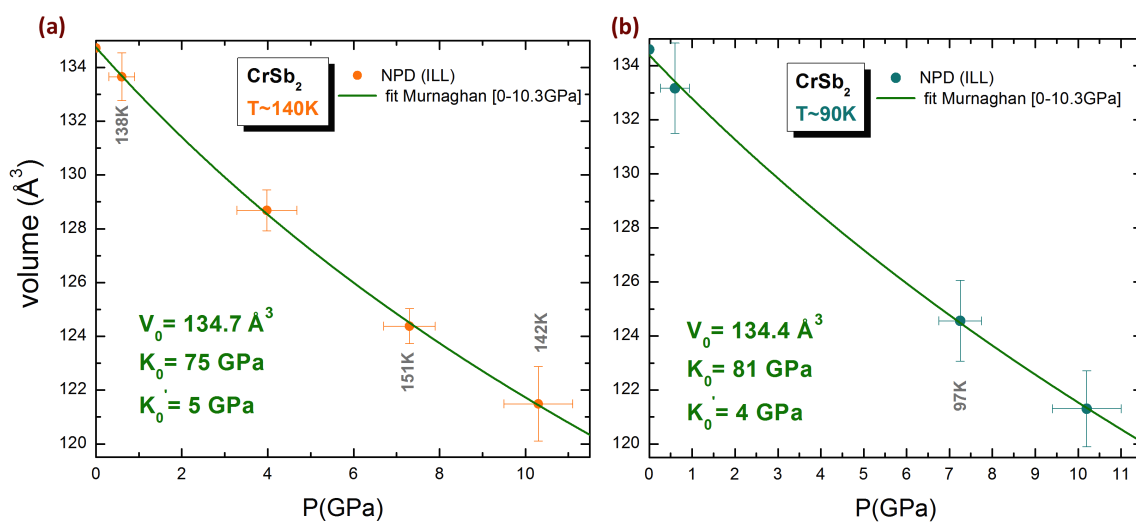


FIGURE 5.3.5 – Dépendance en pression des paramètres de maille et du volume de la phase  $CrSb_2$  (type marcasite) à (a)  $T \approx 140K$  et (b)  $T \approx 90K$

mesures semblent montrer que cette tendance est aussi effective dans le composé à base de chrome  $CrSb_2$ . L'étude de Wu et al.[104] montre aussi une anisotropie de compression dans la phase marcasite, dans laquelle le module d'incompressibilité est significativement plus important selon l'axe  $a$  que selon l'axe  $c$  (ratio  $\frac{B_a}{B_c} \sim 1.9$ ). A titre d'exemple il est mesuré dans  $FeSb_2$ [76] :  $B_a=133$  GPa,  $B_b=124$  GPa et  $B_c=76$  GPa (ratio  $\frac{B_a}{B_c} \sim 1.75$ ). Alors que dans les composés de structure type  $CuAl_2$ , les modules d'incompressibilité sont plus homogènes entre eux, comme dans  $TiSb_2$ [105] ou  $CuAl_2$ [106]. Dans notre cas, à T=290K (Figure 5.3.4), nous observons que  $K_a > K_b \approx K_c$ , et un ratio  $\frac{B_a}{B_c} \sim 1.4$ , témoignant d'une plus faible anisotropie d'incompressibilité selon les axes cristallins. Les modules d'incompressibilités aux différentes températures sont résumés en Tableau 5.2.

$CrSb_2$ (type marcasite)	volume		axe a		axe b		axe c	
	$K_0$ (GPa)	$K'_0$	$K_a$ (GPa)	$K'_a$	$K_b$ (GPa)	$K'_b$	$K_c$ (GPa)	$K'_c$
$Pnnm$								
<b>290K</b>	75(4)	4	284(14)	11	207(10)	22	201(11)	7
<b>140K</b>	75(4)	5	218(11)	42	244(9)	14	196(13)	7
<b>90K</b>	81(5)	4	143(17)	68	250(16)	16	245(12)	4

TABLE 5.2 – Modules d'incompressibilité K (et dérivée K') du volume et axiaux de la phase  $CrSb_2$  de type marcasite en fonction de la température

Bien que nos mesures ne comportent que peu de points en pression, on remarque tout de même que l'anisotropie de compressibilité de  $CrSb_2$  à température ambiante ( $K_a > K_b \approx K_c$ ) va s'inverser à basse température à 90K ( $K_a < K_b \approx K_c$ ).

### 5.3.2 Diffraction de RX sous pression à température ambiante

Dans le but de déterminer si la transition métal-isolant observée en transport sous pression à P=10 GPa correspond à une transition de phase ou à une reconfiguration électronique (sans changement de structure cristallographique), nous avons pu effectuer (en collaboration avec G. Garbarino) une compression jusqu'à P=20 GPa en CED de l'échantillon polycristallin  $CrSb_2$  à température ambiante sur la ligne id27 du synchrotron ESRF (Grenoble, France). De l'hélium en tant que milieu transmetteur de pression a été utilisé. Lors de cette compression, on observe une évolution continue en pression de la phase marcasite jusqu'à P=10.6 GPa (Figure 5.3.6 et 5.3.9). Des affinements de type Rietveld et Le Bail des diffractogrammes à P=0.31GPa et P=10.6 GPa sont présentés en Figure 5.3.7 et 5.3.8. Les paramètres de maille ainsi extraits sont présentés en Tableau 5.3. Une difficulté à ajuster les intensités en affinement de type Rietveld est rencontrée même si tous les paramètres sont libérés et que l'affinement converge (Figure 5.3.7 et 5.3.8). L'affinement Le Bail est meilleur. A P>10.6 GPa, de nouveaux pics de Bragg apparaissent en plus de ceux de la phase  $CrSb_2$  de type marcasite (Figure 5.3.10, 5.3.11 et 5.3.12). Cette valeur de pression coïncide avec la transition métal-isolant mesurée en transport (MTP : stéatite) à P=10GPa. Une coexistence (non présentée ici) se déroule alors entre ces deux phases jusqu'à la pression de 12.2 GPa où ne reste ensuite que la phase inconnue.

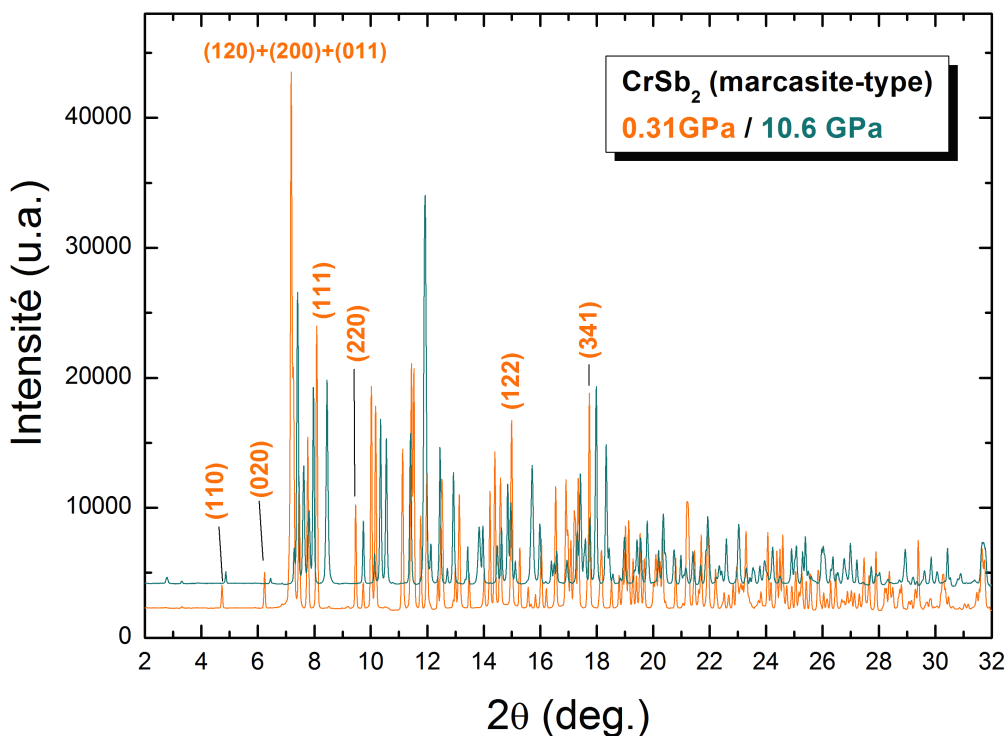


FIGURE 5.3.6 – Diffractogrammes de RX (ESRF,  $\lambda = 0.3738\text{\AA}$ ) de la phase  $CrSb_2$  (de type marcasite) à  $P=0.31$  GPa et  $P=10.6$  GPa

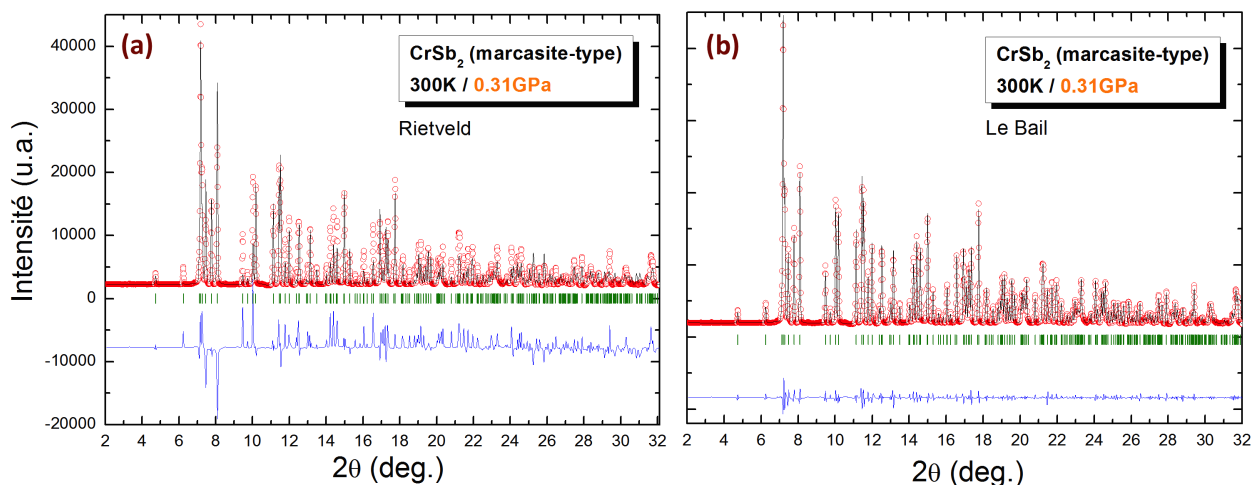


FIGURE 5.3.7 – Affinement de type (a) Rietveld et (b) Le Bail des diffractogrammes de RX (synchrotron ESRF,  $\lambda = 0.3738\text{\AA}$ ) de l'échantillon  $CrSb_2$  (de type marcasite,  $Pn\bar{m}$ ) à  $P=0.31$  GPa

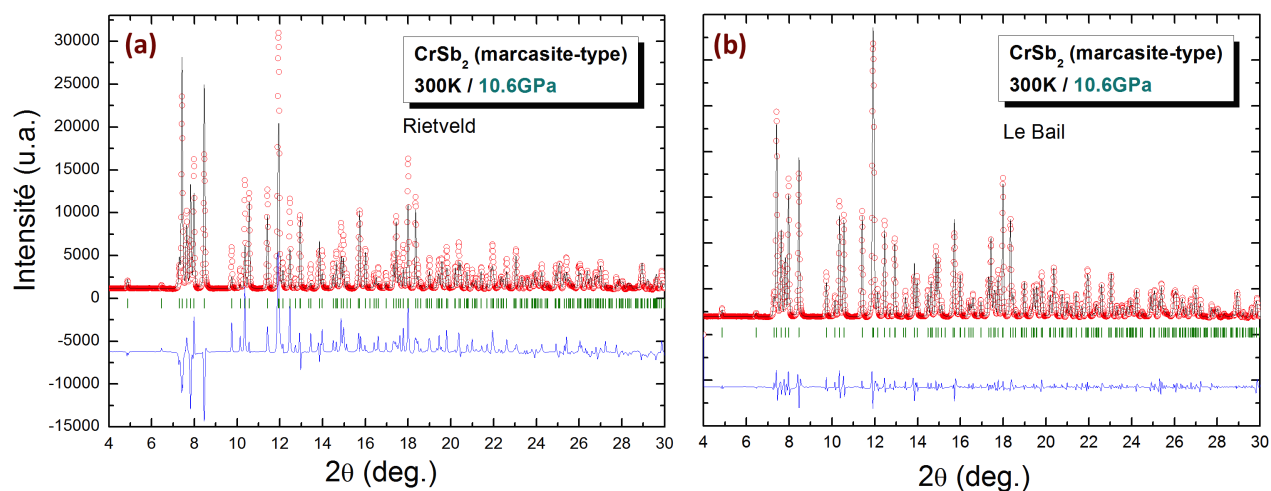


FIGURE 5.3.8 – Affinement de type (a) Rietveld et (b) Le Bail des diffractogrammes de RX (synchrotron ESRF,  $\lambda = 0.3738\text{\AA}$ ) de l'échantillon  $CrSb_2$  (de type marcasite,  $Pn\bar{m}$ ) à  $P=10.6$  GPa

$CrSb_2$ $Pn\bar{m}$ (n°58)	Rietveld			Le Bail	
affinement de type :	0	0.31	10.6	0.31	10.6
Pression (GPa)	0	0.31	10.6	0.31	10.6
paramètre a ( $\text{\AA}$ )	6.0245(5)	6.0225(5)	5.8797(6)	6.0215(1)	5.8824(1)
paramètre b ( $\text{\AA}$ )	6.8700(6)	6.8631(6)	6.6375(7)	6.8633(16)	6.6422(1)
paramètre c ( $\text{\AA}$ )	3.2702(3)	3.2657(3)	3.1005(28)	3.2653(7)	3.1016(6)
x(Sb)	0.1779(9)	0.17874(55)	0.17622(56)		
y(Sb)	0.3614(8)	0.3672(52)	0.36260(54)		
$R_P$	9.66	40.1	40.5		
$R_{wp}$	7.83	43.5	44.4		
$R_{exp}$	3.58	3.2	3.57		
$\chi^2$	4.8	185	155		

TABLE 5.3 – Tableau récapitulatif des paramètres de maille et positions atomiques lors de l'étude de DRX sous pression à température ambiante de la phase  $CrSb_2$  (de type marcasite), extraits des affinements de type Rietveld et Le Bail

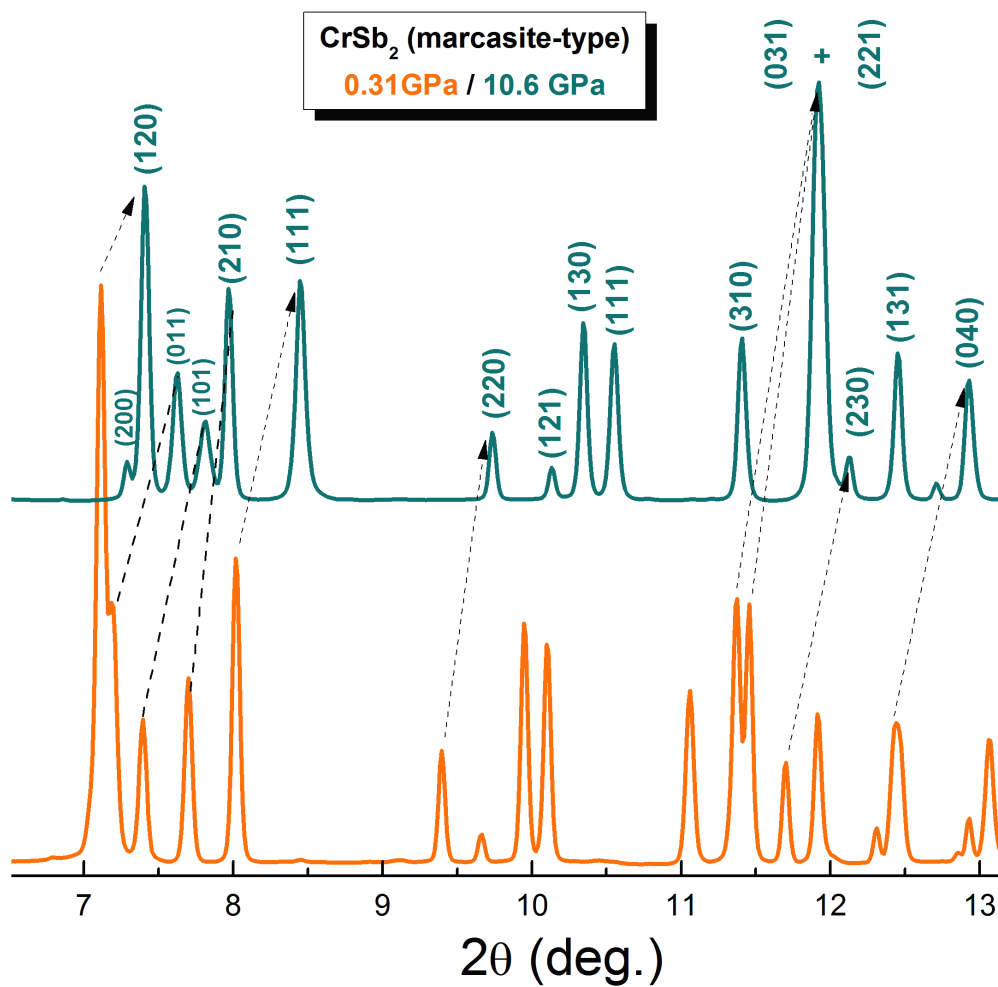


FIGURE 5.3.9 – Zoom sur les diffractogrammes de RX (ESRF,  $\lambda = 0.3738\text{\AA}$ ) de la phase  $CrSb_2$  (de type marcasite) à  $P=0.31$  GPa et  $P=10.6$  GPa

Cette phase évolue ensuite de manière continue avec la pression, aucun autre phénomène

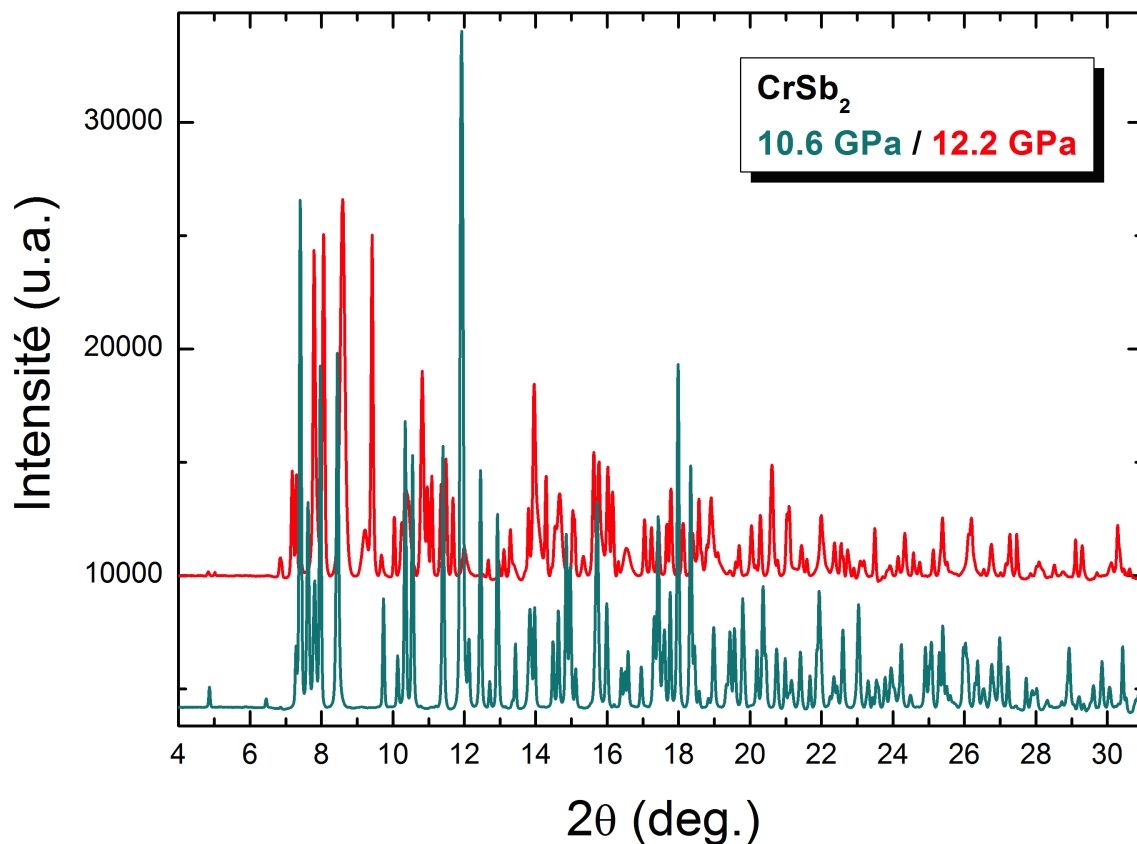


FIGURE 5.3.10 – Diffractogrammes de RX (ESRF,  $\lambda = 0.3738\text{\AA}$ ) de l'échantillon de  $CrSb_2$  à  $P=10.6$  GPa et  $P= 12.2$  GPa

n'est observée jusqu'à la pression finale de 20 GPa. Pour déterminer la structure de cette nouvelle phase, nous avons essayé plusieurs structures proposées dans la littérature. La première, la plus intuitive, est celle de type  $CuAl_2$  synthétisée sous haute pression et haute température par Takizawa et al.[92]. Des calculs de DFT suggèrent d'ailleurs une transition de la phase de type marcasite vers celle de type  $CuAl_2$  dans le composé  $FeSb_2$  à  $P=38$  GPa[76]. Calculs partiellement confirmés par des études de DRX et de Raman sous pression[81] dans laquelle a été observée à  $P=14.3$  GPa la phase tétragonale  $CuAl_2$ -type, mais de signature très faible en DRX et sur des échantillons  $FeSb_2$  au départ nanométriques. Dans notre cas, la nouvelle phase à  $P=12.2$  GPa ne semble pas être de type  $CuAl_2$ . La Figure 5.3.13 compare le diffractogramme obtenu à 12.2 GPa (en rouge) au diffractogramme simulé de la phase  $CrSb_2$  de type  $CuAl_2$  (de paramètres de maille 10% inférieurs à ceux de la phase  $CuAl_2$  de Takizawa et al.[107]). On peut facilement remarquer que les pics de Bragg de cette phase quadratique n'expliquent quasiment aucun pic de Bragg du diffractogramme à 12.2 GPa. Nous avons alors essayé avec d'autres phases présentées dans la revue de Takizawa et al.[107] (Figure 5.3.14), mais sans succès. Après une analyse avec le logiciel Divcol, nous avons pu déterminer une structure indexant les pics de cette nouvelle phase à 12.2 GPa. Nous obtenons une phase monoclinique de paramètres de maille :  $a = 9.1088\text{\AA}$ ,  $b = 6.2103\text{\AA}$  et  $c = 6.3671\text{\AA}$  ( $\alpha = 90.000$   $\beta = 106.975$   $\gamma = 90.000$ ). L'affinement de Le Bail réalisé avec cette phase monoclinique n'est toujours

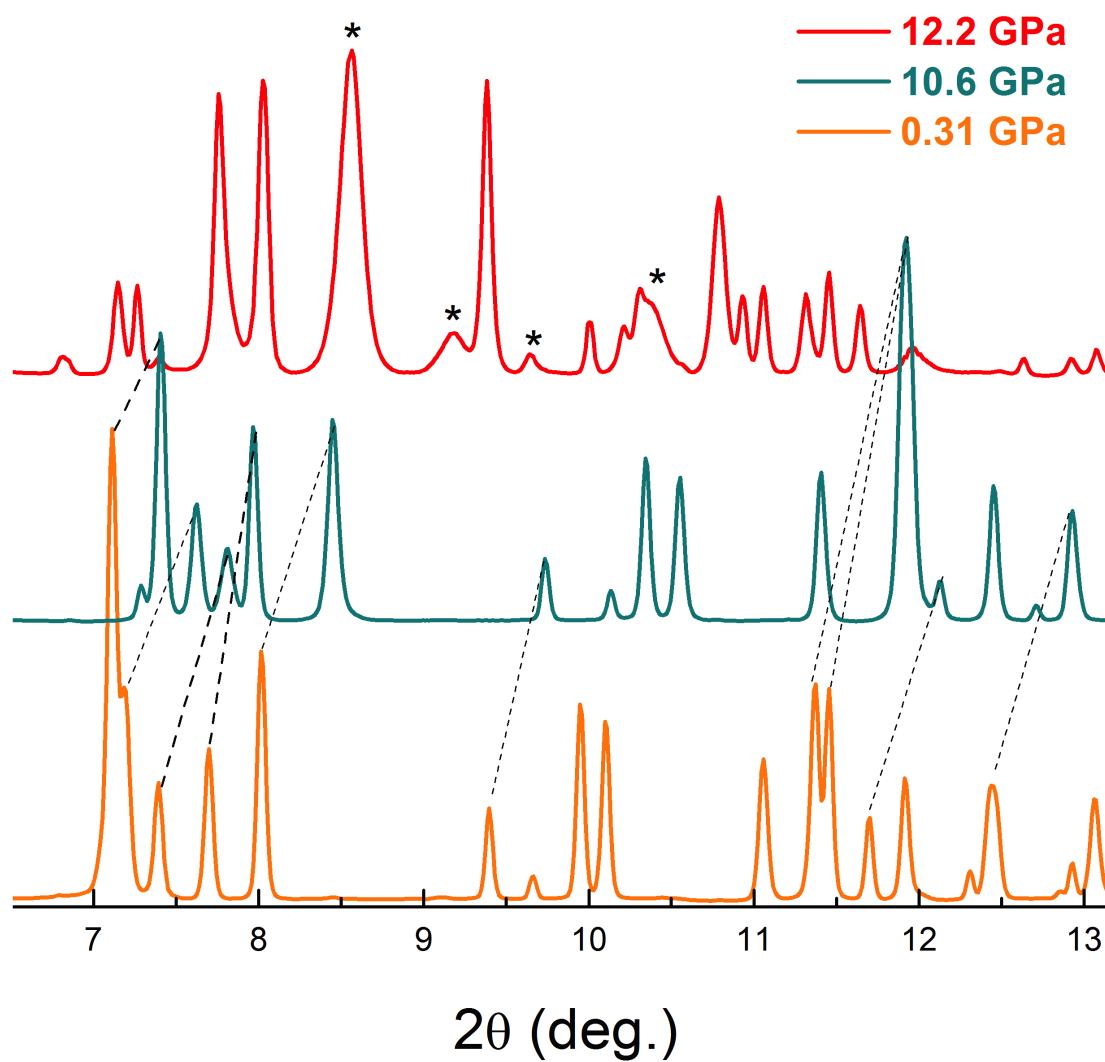


FIGURE 5.3.11 – Zoom sur les diffractogrammes de RX (ESRF,  $\lambda = 0.3738\text{\AA}$ ) de l'échantillon de  $CrSb_2$  à  $P=0.31$  GPa,  $P=10.6$  GPa et  $P=12.2$  GPa. Les étoiles noires indiquent la position des pics larges.

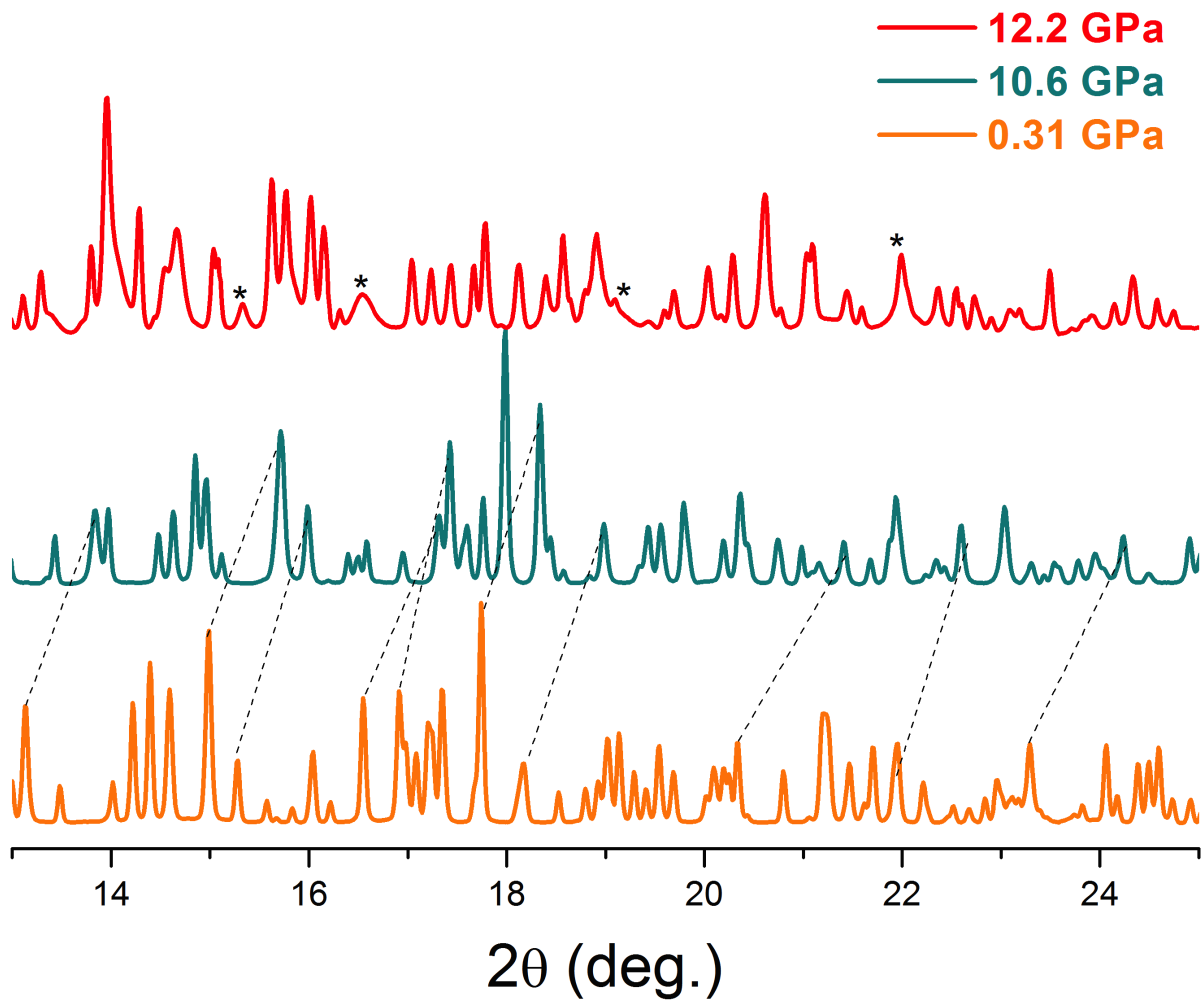


FIGURE 5.3.12 – Zoom sur les diffractogrammes de RX (ESRF,  $\lambda = 0.3738\text{\AA}$ ) de l'échantillon de  $CrSb_2$  à  $P=0.31$  GPa,  $P=10.6$  GPa et  $P=12.2$  GPa. Les étoiles noires indiquent la position des pics larges.



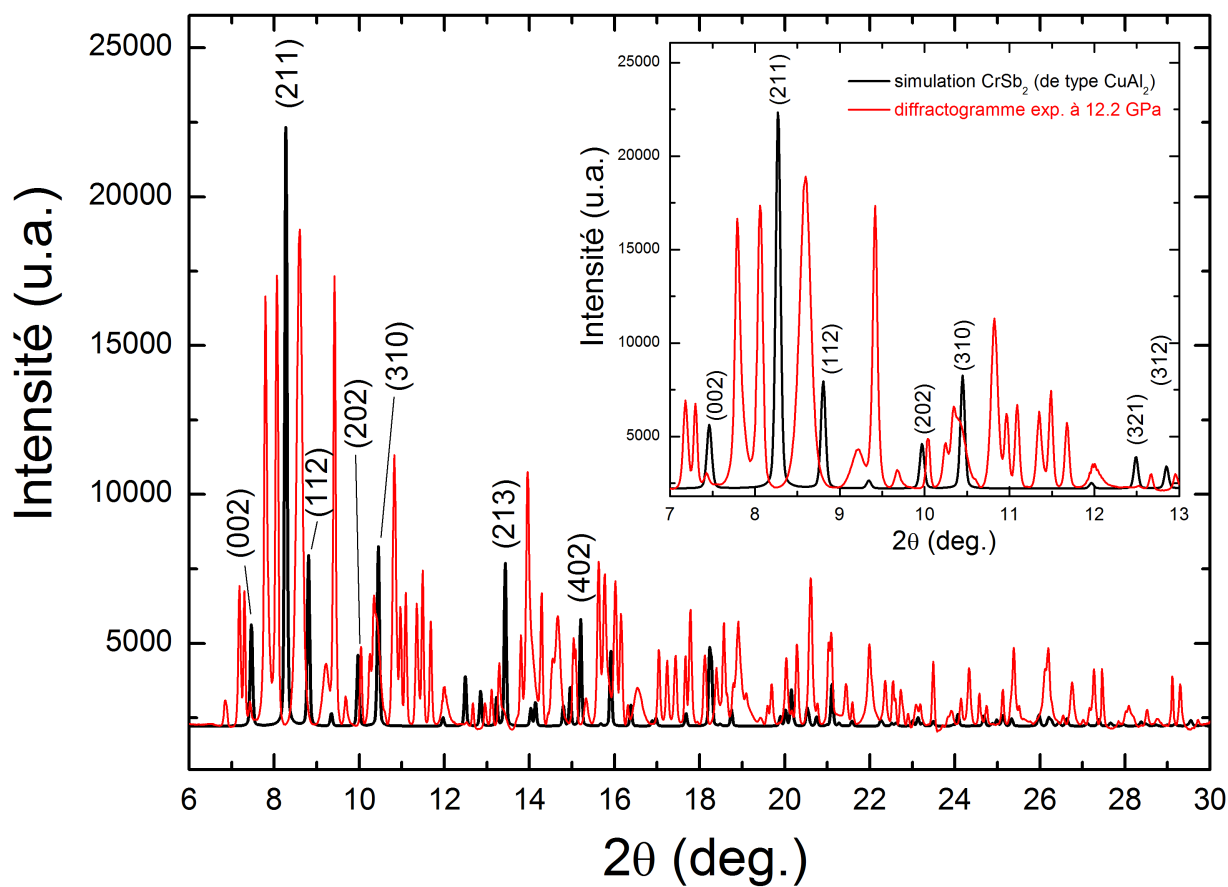


FIGURE 5.3.13 – Comparaison du diffractogramme obtenu à  $P=12.2$  GPa (en rouge) et du diffractogramme simulé de la phase  $CrSb_2$  de type  $CuAl_2$ [107].

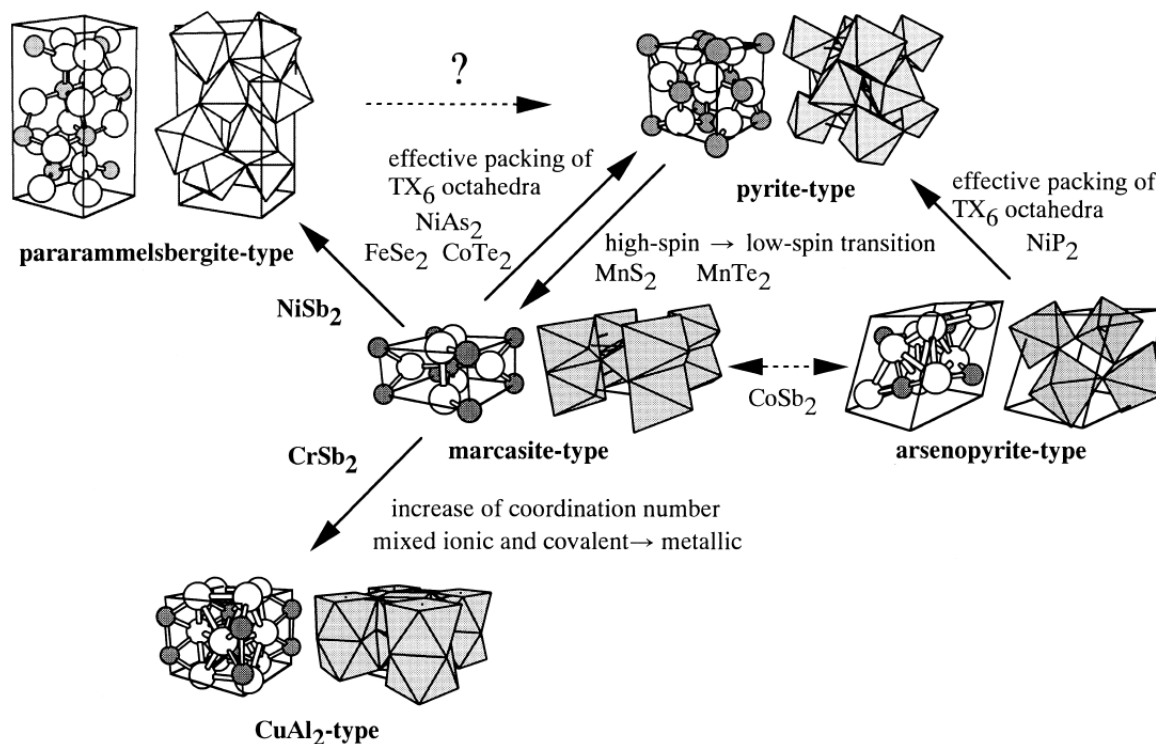


FIGURE 5.3.14 – Transitions de phase à haute pression de dipnictures et dichalcogénures[107]

pas satisfaisant (non présenté ici). Notamment à cause de pics assez larges observés dans cette nouvelle phase (étoiles noires sur la Figure 5.3.11 et 5.3.12). Dans l'étude de DRX sous pression du composé  $FeSb_2$  par Poffo et al.[81], un halo diffus est observé sur les diffractogrammes dont l'importance augmente lorsque la phase de type  $CuAl_2$  est détectée à  $P > 14.3$  GPa, et est attribué à une phase amorphe. Cependant, Poffo et al.[81] partent d'un échantillon fabriqué par broyage mécanique (ball milling) qui contient déjà une part de phase amorphe avant pressurisation. Leur mesure de spectroscopie Raman détecte aussi un mode de réseau propre à une phase tétragonale[81]. Concernant notre étude, nous ne constatons pas de halo sur nos diffractogrammes, seulement la présence de pics plus larges que d'autres. Nous pouvons conclure, pour le moment, que la phase monoclinique coexiste avec une fraction amorphe (ou mal cristallisée) de quantité non négligeable. Le comportement métallique en transport à  $P = 10$  GPa dans le monocristal est probablement dû à la phase monoclinique et non à la phase amorphe.

La coexistence de la phase marcasite et monoclinique pourrait justifier le croisement des deux régimes métallique et isolant observé lors des mesures de transport sous pression sur les polycristaux (Figure 5.2.16). La gamme de pression de cette coexistence est alors peut-être beaucoup plus faible en pression dans le monocristal, expliquant le fait qu'on n'observe pas ce croisement sur un même intervalle de pression sur le monocristal.

## 5.4 Phase de $CrSb_2$ (type $CuAl_2$ ) synthétisée sous HP-HT

### 5.4.1 Synthèse HP-HT

Takizawa H. et al.[92] ont montré que la phase  $CrSb_2$  tétragonale ( $CuAl_2$ -type) ne se forme qu'à partir de  $P=5.5$  GPa à HT (Figure 5.4.1). Une première synthèse (non

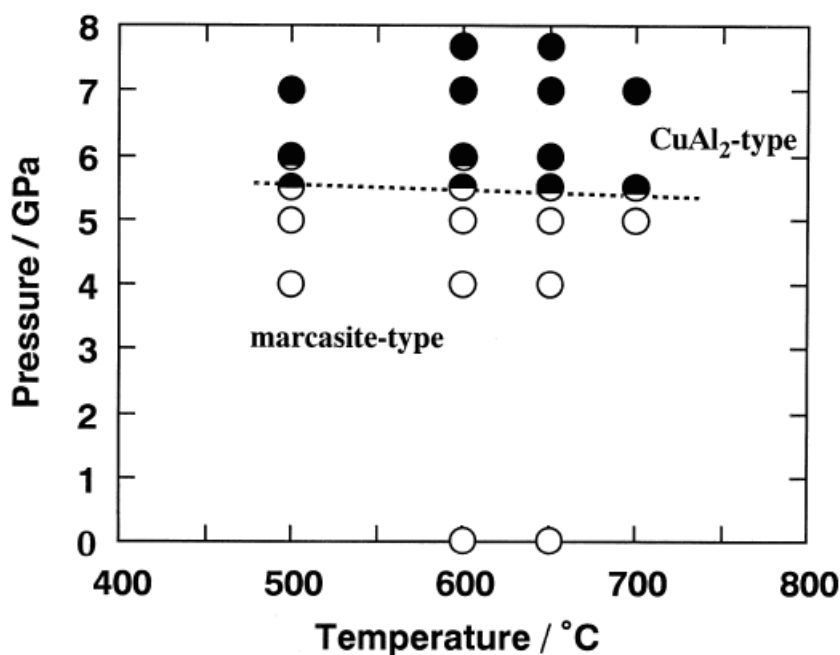


FIGURE 5.4.1 – Diagramme de phase P-T de la phase  $CrSb_2$ [92]

présentée ici) a été faite à  $P=6$  GPa (en Belt) et  $T=700^\circ\text{C}$  à partir d'un mélange stoechiométrique  $Cr + 2Sb$ . Dans cet échantillon, la phase  $CrSb_2$  de type  $CuAl_2$  était en proportion minoritaire, l'échantillon contenait en effet principalement de l'antimoine et un peu de phase basse pression marcasite  $CrSb_2$ . L'échantillon présenté ici a donc été synthétisé à plus haute pression (pression maximale de la Belt) à  $P=7$  GPa et  $T=700^\circ\text{C}$  pendant 30mn. Nous obtenons un échantillon multiphasique contenant 56% de phase HP  $CrSb_2$ , environ 33% d'antimoine et 11% de phase basse pression (type marcasite)  $CrSb_2$ , soit loin de la pureté de l'équipe de Takizawa H. et al.[92]. Notre échantillon montre de plus grands paramètres de maille (Tableau 5.4). Il semble donc que la pression ressentie au sein de l'échantillon lors de notre synthèse ne soit pas exactement la même que celle de Takizawa H. et al.[92].

### 5.4.2 Caractérisations électrique et magnétique

Les mesures de transport électrique en fonction du champ magnétique de la phase haute pression  $CrSb_2$  ( $CuAl_2$ -type) sont présentées en Figure 5.4.3. On retrouve le comportement métallique reporté par Takizawa et al.[92] et on peut observer une forte magnétorésistance attribuable à l'impureté d'antimoine pur présent à environ 30% dans l'échantillon. Nous n'observons pas d'anomalie à  $T=160\text{K}$  comme observée par Takizawa et al.[92] (insert Figure 5.4.3). On mesure en réalité essentiellement de l'antimoine qui est beaucoup

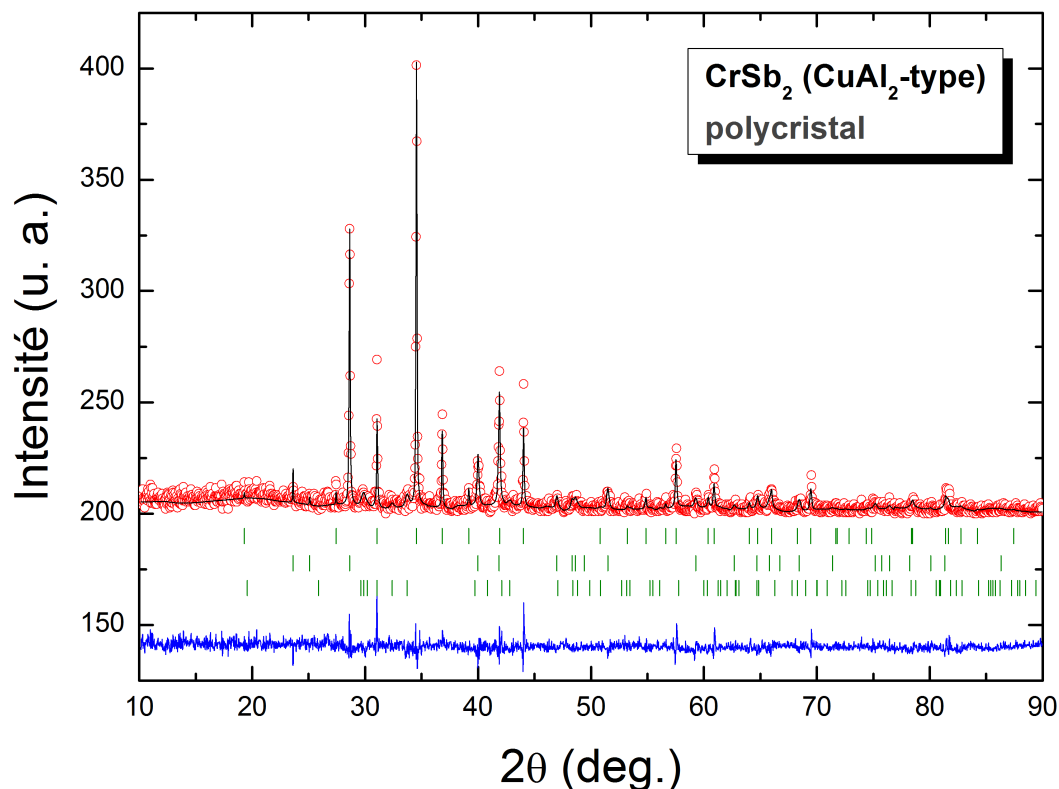


FIGURE 5.4.2 – Diffractogrammes de RX ( $\lambda = 1.54059\text{\AA}$ ) de l'échantillon  $CrSb_2$  de type  $CuAl_2$ . En rouge le profil observé au diffractomètre D-5000T, en noir le profil calculé par affinement Rietveld, en bleu la différence de ces deux profils. Les traits verts correspondent aux positions des pics de Bragg de la phase  $CrSb_2$  tétragonale ( $CuAl_2$ -type,  $Pn\bar{1}m$ ), de la phase  $Sb$  ( $R\bar{3}mH$ ) et de la phase  $CrSb_2$  orthorhombique (marcasite-type,  $Pn\bar{1}m$ )

$I4/mcm$ (n°140)		$CrSb_2$ ( $CuAl_2$ - type)					
	échantillon	Takizawa et al.[92]					
paramètre a (Å)	6.4979(8)	6.4913(3)					
paramètre c (Å)	5.7529(9)	5.7440(4)					
Synthèse	7GPa/700°C	7GPa/700°C					
	x	y	z	x	y	z	site de Wickoff
Cr	0	0	0.25	0	0	0.25	4a
Sb	0.1581(48)	0.6581(48)	0	0.1587(5)	0.6587(5)	0	8h
impuretés	33% $Sb$ 11% $CrSb_2$ (marcasite-type)						

TABLE 5.4 – Paramètres de maille et positions atomiques affinés à partir du diffractogramme de RX sur poudre de la phase  $CrSb_2$  ( $CuAl_2$  - type) de notre échantillon et de celui de Takizawa et al.[92].  $R_p(\%) = 62.7$ ,  $R_{wp}(\%) = 27.2$ ,  $R_{exp}(\%) = 19.5$ ,  $\chi^2 = 0.22$ . Facteurs d'agitation thermique fixes  $B_{iso}=0.5$ .

moins résistif. Concernant la mesure magnétique, on constate à haute température une composante de type ferromagnétique très forte (Figure 5.4.5). Les courbes de l'inverse de la susceptibilité sont bien linéaires à haute température pour tous les champs (Figure 5.4.5), et on trouve une température de Curie autour de  $\theta_c = 200$  K ( $\theta_c = 160$  K pour Takizawa et al.[92]), qui correspond bien à du ferromagnétisme. L'équipe de Takizawa[92] n'avait réalisé la mesure d'aimantation de leur échantillon que jusqu'à une température minimale de 77K (Figure 5.4.4). Nous constatons sur nos mesures une chute de la susceptibilité en dessous de 125K, ce qui n'est pas observé dans la mesure de Takizawa[92]. Cette diminution ne peut pas être attribuable à la phase de type Marcasite  $CrSb_2$  présente à 11% au sein de l'échantillon, son signal ( $\chi \sim 10^{-4} emu.mol^{-1}.Oe^{-1}$ ) est largement masqué par le signal de la phase HP. De même que l'antimoine qui ne donne qu'un faible signal diamagnétique. On observe donc vraiment la phase HP (de type  $CuAl_2$ ) qui transite d'un état ferromagnétique à haute température vers un état probablement antiferromagnétique à  $T < 125$ K. Ce comportement ressemble à celui mesuré dans  $MnAu_2$ [108] (spirale de spin) et dans  $MnP$ [103]. Ce dernier est mesuré supraconducteur à la température  $T_c=1$ K sous une pression de  $P=8$ GPa et présente aussi plusieurs transitions magnétiques (Figure 5.4.6) : d'un état paramagnétique à haute température vers un état ferromagnétique puis vers un état hélicoïdal à basse température.

## 5.5 Conclusion

Les premiers résultats obtenus à propos de la phase  $CrSb_2$  de type marcasite sont très motivants. En effet, nous avons mis en évidence une transition métal-isolant à 10 GPa par mesure de transport sous pression, aussi bien sur un échantillon polycristallin que mono-

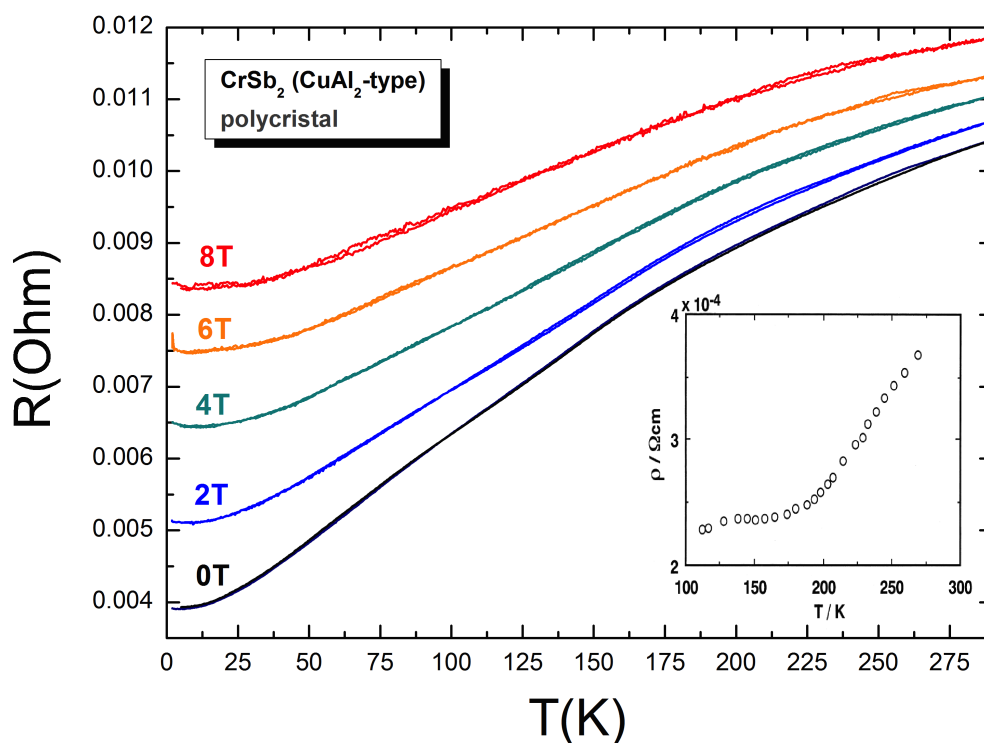


FIGURE 5.4.3 – Dépendance en température de 300 à 4K de la résistance électrique à différents champs magnétiques de l'échantillon synthétisé sous haute pression  $\text{CrSb}_2$  ( $\text{CuAl}_2$ -type). En insertion, la mesure de Takizawa H. et al.[92].

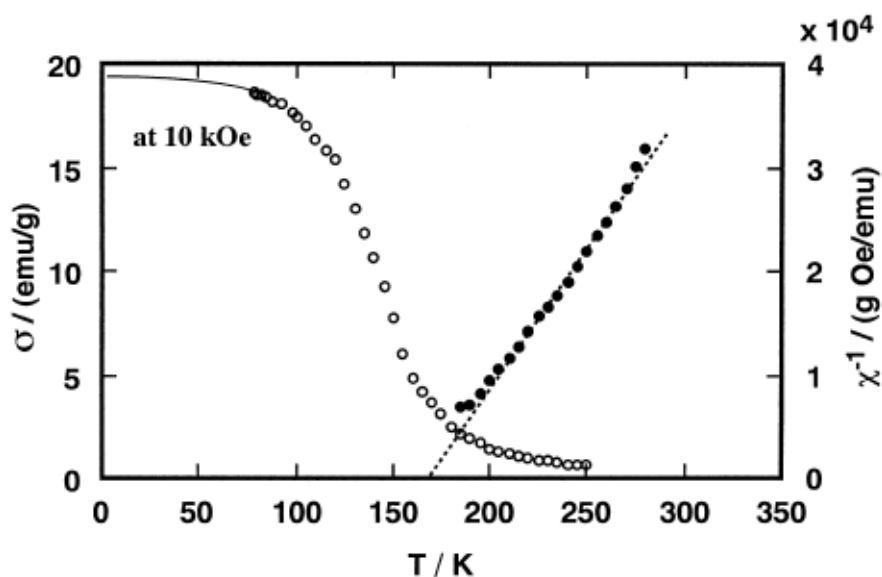


FIGURE 5.4.4 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique à 10kOe de la phase HP  $\text{CrSb}_2$  ( $\text{CuAl}_2$  - type) de Takizawa et al.[92]

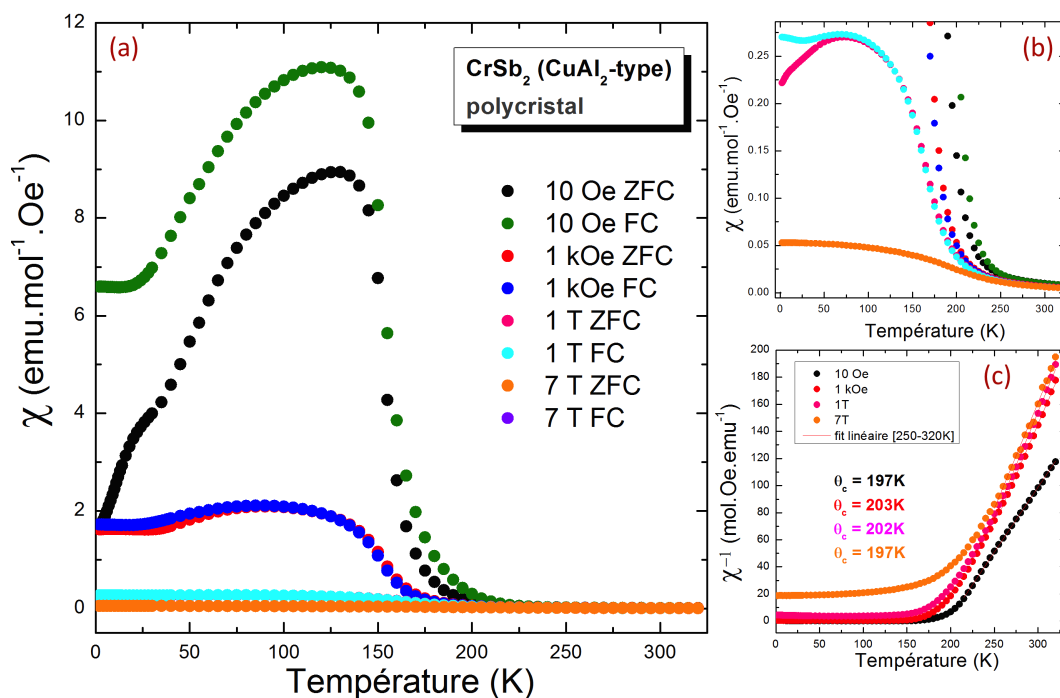


FIGURE 5.4.5 – (a) Dépendance en température de la susceptibilité à différents champs magnétiques de l'échantillon haute pression  $CrSb_2$  ( $CuAl_2$ -type) polycristallin (b) Zoom sur les courbes à forts champs magnétiques (c) Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité à différents champs magnétique et fit Curie-Weiss.

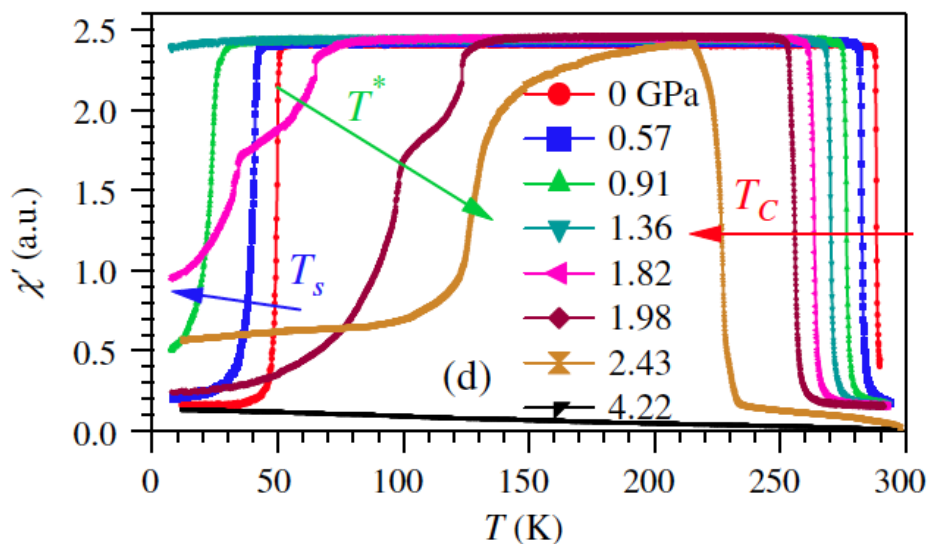


FIGURE 5.4.6 – Dépendance en température et en pression de la susceptibilité magnétique de la phase MnP[103]

cristallin. Aucune supraconductivité n'est cependant mesurée jusqu'à 4K et 20 GPa. Par ailleurs, on retrouve le comportement particulier du gap qui augmente avec la pression avant de chuter rapidement. Cette évolution non monotone avait été démontrée pour le composé  $FeSb_2$  par calculs de DFT[76] et retrouvée expérimentalement par transport sous pression[80]. Il est aussi calculé que ces composés semiconducteurs de structure marcasite  $FeSb_2$  et  $CrSb_2$  transitent vers une phase métallique de structure de type  $CuAl_2$  (quadratique). Notre étude de DRX sous pression montre en effet une transition de la phase marcasite  $CrSb_2$  à la même pression de 10 GPa que la transition métal-isolant. Mais cette phase n'est pas expliquée par la phase de type  $CuAl_2$  et semble plus correspondre (d'après notre récente analyse) à une phase monoclinique associée à une phase mal cristallisée.

Par ailleurs, nous avons réussi à obtenir la phase quadratique  $CrSb_2$  (de type  $CuAl_2$ ) par une synthèse sous HP-HT décrite par Takizawa et al.[92]. Cette phase HP présente d'intéressantes propriétés magnétiques. Nos mesures magnétiques montrent en effet plusieurs transitions magnétiques qui n'avaient pas été observées par Takizawa et al.[92] (mesures à  $T > 77K$ ) et qui sont semblables à celles observées dans le composé supraconducteur  $MnP$  [103] et dans  $MnAu_2$ [108].





# Conclusion et perspectives

Les synthèses d'oxydes de chrome ( $Cr^{4+}$ ,  $3d^2$ ) de la famille Ruddlesden-Popper  $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$  ont été réalisées pour les membres  $n = 1, 2, 3, \infty$ . Un important effet de joint de grains est suspecté au sein de ces phases synthétisées sous haute pression et haute température. En effet, la phase  $Sr_2CrO_4$  est calculée et mesurée en chaleur spécifique métallique alors que la mesure de résistivité montre un comportement isolant très fort. L'influence des différences de taille de grains a été constatée aussi bien pour la phase 2D  $Sr_3Cr_2O_7$  que pour la pérovskite cubique  $SrCrO_3$ . Cette phase pérovskite montre d'ailleurs le comportement isolant le moins prononcé parmi les autres membres RP  $n=1$  et  $n=2$ . Il faudra essayer à l'avenir de faire croître de plus gros cristaux afin de réellement caractériser leurs propriétés intrinsèques.

Bien qu'aucune supraconductivité n'ait été mesurée dans ces composés, nous avons pu découvrir d'intéressants phénomènes physiques dans les phases RP  $n=1$  et  $n=2$ . En plus de l'instauration de l'ordre AFM (dont nous avons déterminé la structure magnétique) et d'un fort couplage magnéto-structural au sein de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$ , on constate l'instauration d'un ordre orbital. Cet ordre orbital explique la distorsion asymétrique de l'octaèdre  $CrO_6$  à basse température par la formation de singulets d'orbitales. La phase  $Sr_2CrO_4$  présente quant à elle un surprenant effet « anti-Jahn-Teller » à basse température au sein des octaèdres  $CrO_6$ . Ce résultat expérimental est appuyé par des calculs de DFT (par notre collaborateur Ruben Weht) démontrant que le système présente une inversion du champ cristallin à basse température.

L'étude structurale et de résistivité sous pression de la phase  $Sr_3Cr_2O_7$  montre notamment une possible transition de phase à basse température de la phase quadratique ( $I4/mmm$ ) vers une supposée phase orthorhombique à haute pression (résultats préliminaires). Après avoir déterminé la structure de cette nouvelle phase, il serait intéressant de compléter son diagramme de phase par des mesures de DRX à haute résolution.

Les tentatives de dopages par du titane et du vanadium n'ont pas abouti. Il semble que les phases RP soient sensibles au désordre que ces substitutions en site de Cr induisent dans les plans  $CrO_2$  (comme chez les cuprates). Il faudra alors tenter des substitutions en site de strontium, notamment par du potassium pour augmenter la valence du chrome et doper en trous les plans  $CrO_2$ . Ces synthèses sont relativement difficiles à réaliser à cause du précurseur  $KO_2$  (excès d'oxygène).

La première étude de substitution, par le cation  $Ca^{2+}$ , a mené à la synthèse sous haute pression et haute température de deux nouvelles phases :  $Ca_2CrO_4$  ( $n=1$ ) et  $Ca_4Cr_3O_{10}$  ( $n=3$ ). Par des études de diffraction aux RX et électronique, ces nouvelles phases sont confirmées isostructurales aux RP à base de strontium et de paramètres de maille inférieurs. Concernant la phase  $Ca_2CrO_4$ , l'octaèdre  $CrO_6$  est (comparé à  $Sr_2CrO_4$ ) encore plus allongé suivant la direction de l'axe  $c$  mais contracté dans le plan  $ab$  (diminution de la distance Cr-Cr). Bien que montrée intrinsèquement métallique par mesure de chaleur

spécifique, la phase est mesurée isolante jusqu'à 4K (influence des joints de grains). Par ailleurs, le rapprochement des atomes de chrome semble, comparé à  $Sr_2CrO_4$ , affaiblir le comportement isolant à basse température ainsi que l'ordre AFM observé à  $T_{Néel} = 100K$  (contre  $T_{Néel} = 150K$  pour Sr214). Des mesures de transport sous pression sont à envisager sur cette phase qui montre un gap à basse température beaucoup plus faible que le composé à base de strontium.

La phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  (n=3) a été obtenue alors que la phase  $Ca_3Cr_2O_7$  (n=2) était attendue (mélange initial stoechiométrique). Cette dernière n'a pas réussi à être synthétisée lors de nos essais, les échantillons contenant soit de la Ca4-3-10 soit de la Ca214. Des synthèses à pression plus élevée ou plus faible sont à essayer. Des synthèses à pressions intermédiaires (entre 5 et 6 GPa) devront aussi être tentées. La phase  $Ca_4Cr_3O_{10}$  s'avère être plus isolante que la phase  $Ca_2CrO_4$  et montre une transition AFM ( $T_{Néel}=100K$ ) à plus basse température que  $Sr_4Cr_3O_{10}$  ( $T_{Néel}=150K$ ). Un fort couplage magnéto-structural est aussi observée au sein de cette phase (comme observé dans Sr327).

La deuxième étude de substitution, par le  $Ba^{2+}$ , a permis la découverte d'une nouvelle phase. Désirant à l'origine synthétiser une phase RP n=1  $Ba_2CrO_4$ , la phase finalement obtenue n'a pas pu être identifiée en DRX. Une étude de tomographie en diffraction électronique a alors été entreprise afin de résoudre sa structure. La nouvelle phase s'avère être de symétrie cubique ( $Im\bar{3}m$ ) à grand paramètre de maille ( $a \sim 13.3\text{\AA}$ ) et de composition  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$ . La valence moyenne du chrome au sein de cette phase est de  $4.33+$ , soit un mélange de  $Cr^{4+}$  et de  $Cr^{5+}$ . Totalement isolante à température ambiante, la phase  $Ba_{19}Cr_{12}O_{45}$  semble ferrimagnétique avec une  $\theta_C \approx -25K$ . Il faudra à l'avenir tenter de synthétiser la RP n=1 à base de baryum directement sous pression, sans passer par une phase basse pression. Des solutions solides  $(Ba_xSr_{1-x})_2CrO_4$  sont aussi à prévoir.

Les premiers résultats obtenus sur le composé  $CrSb_2$  de type marcasite sont très motivants. En effet, nous avons mis en évidence une transition métal-isolant à 10 GPa par mesure de transport sous pression, aussi bien sur échantillon polycristallin que monocristallin. Aucune supraconductivité n'est cependant mesurée jusqu'à 4K et 20 GPa. Par ailleurs, on retrouve le comportement particulier du gap qui augmente avec la pression avant de chuter rapidement. Il est aussi calculé que ces composés semiconducteurs de structure marcasite,  $FeSb_2$  et  $CrSb_2$ , transitent vers une phase métallique de structure de type  $CuAl_2$  (quadratique). Notre étude de DRX sous pression montre en effet une transition de la phase marcasite  $CrSb_2$  à la même pression de 10 GPa que la transition métal-isolant. Mais cette phase n'est pas expliquée par la phase de type  $CuAl_2$  et semble plus correspondre (d'après notre récente analyse) à une phase monoclinique associée à une phase mal cristallisée.

Par ailleurs, nous avons réussi à obtenir la phase quadratique  $CrSb_2$  (de type  $CuAl_2$ ) par une synthèse sous HP-HT décrite dans la littérature. Cette phase HP présente d'intéressantes propriétés magnétiques. Nos mesures magnétiques montrent en effet plusieurs transitions magnétiques qui n'avaient pas été observées jusqu'à présent et semblables au composé supraconducteur MnP. A l'avenir, il serait intéressant de réaliser une étude de transport sur un échantillon de meilleure pureté ainsi que d'étudier ses propriétés magnétiques en diffraction de neutrons sur poudre.

# Bibliographie

- [1] H.K. Onnes. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leide*, 12 :120, 1911.
- [2] J George Bednorz and K Alex Müller. Possible high Tc superconductivity in the Ba—La—Cu—O system. In *Ten Years of Superconductivity : 1980–1990*, pages 267–271. Springer, 1986.
- [3] CW Chu, Li Gao, F Chen, ZJ Huang, RL Meng, and YY Xue. Superconductivity above 150 K in  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$  at high pressures. 1993.
- [4] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-based layered superconductor  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  with Tc = 26 K. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) :3296–3297, 2008.
- [5] Cristina Buzea and Tsutomu Yamashita. Review of the superconducting properties of  $MgB_2$ . *Superconductor Science and Technology*, 14(11) :R115, 2001.
- [6] Hideto Fukazawa, Nao Takeshita, Takehiro Yamazaki, Kenji Kondo, Kenji Hirayama, Yoh Kohori, Kiichi Miyazawa, Hijiri Kito, Hiroshi Eisaki, and Akira Iyo. Suppression of magnetic order by pressure in  $BaFe_2As_2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(105004), 2008.
- [7] Gaston Garbarino, Amadou Sow, Pascal Lejay, André Sulpice, Pierre Toulemonde, Mohamed Mezouar, and Manuel Nunez-Regueiro. High-temperature superconductivity Tc onset at 34 K in the high-pressure orthorhombic phase of FeSe. *EPL (Europhysics Letters)*, 86(2) :27001, 2009.
- [8] H Okabe, N Takeshita, K Horigane, T Muranaka, and J Akimitsu. Pressure-induced high Tc superconducting phase in FeSe : Correlation between anion height and Tc. *Physical Review B*, 81(20) :205119, 2010.
- [9] Jiangang Guo, Shifeng Jin, Gang Wang, Shunchong Wang, Kaixing Zhu, Tingting Zhou, Meng He, and Xiaolong Chen. Superconductivity in the iron selenide  $K_xFe_2Se_2$ . *Physical Review B*, 82(18) :180520, 2010.
- [10] Liling Sun, Xiao-Jia Chen, Jing Guo, Peiwen Gao, Qing-Zhen Huang, Hangdong Wang, Minghu Fang, Xiaolong Chen, Genfu Chen, Qi Wu, et al. Re-emerging superconductivity at 48 K in iron chalcogenides. *Nature*, 483(7387) :67–69, 2012.
- [11] Patrick M Woodward. Octahedral tilting in perovskites. i. geometrical considerations. *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 53(1) :32–43, 1997.
- [12] B Bireckoven and J Wittig. A diamond anvil cell for the investigation of superconductivity under pressures of up to 50 GPa : Pb as a low temperature manometer. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 21(9) :841, 1988.
- [13] Leopoldo B Valdes. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2) :420–427, 1954.

- [14] Juan Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B : Condensed Matter*, 192(1) :55–69, 1993.
- [15] Armel Le Bail, H Duroy, and JL Fourquet. Ab-initio structure determination of  $LiSbWO_6$  by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin*, 23(3) :447–452, 1988.
- [16] HaM Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2) :65–71, 1969.
- [17] LB McCusker, RB Von Dreele, DE Cox, D Louer, and P Scardi. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1) :36–50, 1999.
- [18] Juan Rodríguez-Carvajal. Recent developments of the program FULLPROF. *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter*, 26 :12–19, 2001.
- [19] Carmelo Giacovazzo. *Fundamentals of crystallography*, volume 7. Oxford University Press, USA, 2002.
- [20] <https://www.esrf.eu/usersandscience/experiments/crg/bm25>.
- [21] <https://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/>.
- [22] K Yamaura, DP Young, and RJ Cava. Thermally induced variable-range-hopping crossover and ferromagnetism in the layered cobalt oxide  $Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Co_2O_7$ . *Physical Review B*, 63(6) :064401, 2001.
- [23] Y Moritomo, A Asamitsu, H Kuwahara, Y Tokura, et al. Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure. *Nature*, 380(6570) :141–144, 1996.
- [24] JA Kafalas and JM Longo. High pressure synthesis of  $(ABX_3)(AX)_n$  compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 4(1) :55–59, 1972.
- [25] R Scholder and G Sperka. Über chromate (IV). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 285(1-2) :49–60, 1956.
- [26] BL Chamberland, MP Herrero-Fernandez, and TA Hewston. Magnetic behavior of tetrahedral  $Cr^{4+}$  compounds :  $Sr_2CrO_4$ ,  $Ba_2CrO_4$ , and  $Ba_3CrO_5$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 59(1) :111–115, 1985.
- [27] J Matsuno, Y Okimoto, M Kawasaki, and Y Tokura. Variation of the electronic structure in systematically synthesized  $Sr_2MO_4$  (M= Ti, V, Cr, Mn, and Co). *Physical review letters*, 95(17) :176404, 2005.
- [28] Elizabeth Castillo-Martínez and Miguel Ángel Alario-Franco. Revisiting the  $Sr - Cr(IV) - O$  system at high pressure and temperature with special reference to  $Sr_3Cr_2O_7$ . *Solid state sciences*, 9(7) :564–573, 2007.
- [29] Hiroya Sakurai. Synthesis conditions and magnetic properties of  $Sr_2CrO_4$  with the  $K_2NiF_4$ -type structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 83(12) :123701, 2014.
- [30] Tom Baikie, Zahara Ahmad, Madhavi Srinivasan, Antoine Maignan, Stevin S Pramanana, and TJ White. The crystallographic and magnetic characteristics of  $Sr_2CrO_4$  ( $K_2NiF_4$ -type) and  $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$  (apatite-type). *Journal of Solid State Chemistry*, 180(5) :1538–1546, 2007.
- [31] HD Zhou, BS Conner, L Balicas, and CR Wiebe. Orbital-ordering transition in  $Sr_2VO_4$ . *Physical review letters*, 99(13) :136403, 2007.

- [32] S Karmakar and Pallavi S Malavi. Novel P-T phase diagram of the multiorbital Mott Insulator  $Sr_2VO_4$ . *Physical review letters*, 114(16) :166402, 2015.
- [33] Ichihiko Yamauchi, Kazuhiro Nawa, Masatoshi Hiraishi, Masanori Miyazaki, Akihiro Koda, Kenji M Kojima, Ryosuke Kadono, Hironori Nakao, Reiji Kumai, Youichi Murakami, et al. Structural anomalies and short-range magnetic correlations in the orbitally degenerate system  $Sr_2VO_4$ . *Physical Review B*, 92(6) :064408, 2015.
- [34] Jérémie Teyssier, Enrico Giannini, Adrien Stucky, R Černý, MV Eremin, and Dirk Van Der Marel. Jahn-Teller induced nematic orbital order in tetragonal  $Sr_2VO_4$ . *Physical Review B*, 93(12) :125138, 2016.
- [35] Hiroya Sakurai. Phase transitions of  $\alpha$  -  $Sr_2VO_4$  with  $K_2NiF_4$  -type structure. *Physics Procedia*, 75 :829–836, 2015.
- [36] C Chaillout, SW Cheong, Z Fisk, MS Lehmann, M Marezio, B Morosin, and JE Schirber. The crystal structure of superconducting  $La_2CuO_4$  by neutron diffraction. *Physica Scripta*, 1989(T29) :97, 1989.
- [37] LJ Gillie, AJ Wright, J Hadermann, G Van Tendeloo, and C Greaves. Synthesis and characterization of the reduced double-layer manganite  $Sr_3Mn_2O_{6+x}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 175(2) :188–196, 2003.
- [38] Z Zhang, M Greenblatt, and JB Goodenough. Synthesis, structure, and properties of the layered perovskite  $La_3Ni_2O_{7-d}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 108(2) :402–409, 1994.
- [39] BL Chamberland. Preparation and properties of  $SrCrO_3$ . *Solid State Communications*, 5(8) :663–666, 1967.
- [40] J-S Zhou, C-Q Jin, Y-W Long, L-X Yang, and JB Goodenough. Anomalous electronic state in  $CaCrO_3$  and  $SrCrO_3$ . *Physical review letters*, 96(4) :046408, 2006.
- [41] AC Komarek, SV Streltsov, M Isobe, T Möller, M Hoelzel, A Senyshyn, D Trots, MT Fernández-Díaz, T Hansen, H Gotou, et al.  $CaCrO_3$  : An anomalous antiferromagnetic metallic oxide. *Physical review letters*, 101(16) :167204, 2008.
- [42] LP Cao, LQ Pan, WM Li, XC Wang, QQ Liu, YW Long, CZ Gu, and CQ Jin. High pressure growth and characterization of  $SrCrO_3$  single crystal. *International Journal of Modern Physics B*, 29(25n26) :1542025, 2015.
- [43] Microstrain sensitivity of orbital and electronic phase separation in  $SrCrO_3$ .
- [44] AC Komarek, T Möller, M Isobe, Y Drees, H Ulbrich, M Azuma, MT Fernández-Díaz, A Senyshyn, M Hoelzel, G André, et al. Magnetic order, transport and infrared optical properties in the  $ACrO_3$  system ( $A = Ca, Sr, and Pb$ ). *Physical Review B*, 84(12) :125114, 2011.
- [45] JF Weiher, BL Chamberland, and JL Gillson. Magnetic and electrical transport properties of  $CaCrO_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4) :529–532, 1971.
- [46] JMD Coey and M Venkatesan. Half-metallic ferromagnetism : Example of  $CrO_2$ . *Journal of Applied Physics*, 91(10) :8345–8350, 2002.
- [47] K-W Lee and WE Pickett. Orbital-ordering driven structural distortion in metallic  $SrCrO_3$ . *Physical Review B*, 80(12) :125133, 2009.
- [48] Identification of electronic state in perovskite  $CaCrO_3$ .
- [49] AJ Williams, A Gillies, JP Attfield, G Heymann, H Huppertz, MJ Martinez-Lope, and JA Alonso. Charge transfer and antiferromagnetic insulator phase in

- SrRu<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>* perovskites : Solid solutions between two itinerant electron oxides. *Physical Review B*, 73(10) :104409, 2006.
- [50] MJ Rey, Ph Dehaudt, JC Joubert, B Lambert-Andron, M Cyrot, and F Cyrot-Lackmann. Preparation and structure of the compounds *SrVO<sub>3</sub>* and *Sr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>*. *Journal of Solid State Chemistry*, 86(1) :101–108, 1990.
- [51] Xiaolin Wang, H Sakurai, and E Takayama-Muromachi. Synthesis, structures, and magnetic properties of novel Ruddlesden-Popper homologous series *Sr<sub>n+1</sub>Co<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>*. 2005.
- [52] N Suzuki, T Noritake, N Yamamoto, and T Hioki. Crystal structure and physical properties of layered perovskite compound *Sr<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*. *Materials research bulletin*, 26(1) :1–9, 1991.
- [53] SE Dann, MT Weller, and DB Currie. Structure and oxygen stoichiometry in *Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7-y</sub>*. *Journal of Solid State Chemistry*, 97(1) :179–185, 1992.
- [54] Jianbiao Dai, Jinke Tang, Huiping Xu, Leonard Spinu, Wendong Wang, Kaiying Wang, Amar Kumbhar, Min Li, and Ulrike Diebold. Characterization of the natural barriers of intergranular tunnel junctions : *Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* surface layers on *CrO<sub>2</sub>* nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 77(18) :2840–2842, 2000.
- [55] Yoshikazu Ishikawa and Yashuhiko Syono. Giant magnetostriction due to Jahn-Teller distortion in *Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>*. *Physical Review Letters*, 26(21) :1335, 1971.
- [56] Tapan Chatterji, Paul F Henry, and Bachir Ouladdiaf. Neutron diffraction investigation of the magneto-elastic effect in *LaMnO<sub>3</sub>*. *Physical Review B*, 77(21) :212403, 2008.
- [57] Claudine Lacroix Armando A. Aligia Clement Fevrier, Arnaud Ralko.
- [58] S Klotz, JC Chervin, P Munsch, and G Le Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(7) :075413, 2009.
- [59] Ronghuan Zhang, Brian M Abbett, Gareth Read, Franz Lang, Tom Lancaster, T Thao Tran, P Shiv Halasyamani, Stephen J Blundell, Nicole A Benedek, and Michael A Hayward. *La<sub>2</sub>SrCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* : Controlling the tilting distortions of n= 2 Ruddlesden-Popper phases through A-site cation order. *Inorganic Chemistry*, 55(17) :8951–8960, 2016.
- [60] Ross J Angel. The high-pressure, high-temperature equation of state of calcium fluoride, *CaF<sub>2</sub>*. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 5(11) :L141, 1993.
- [61] LP Cao, ML Jin, WM Li, XC Wang, QQ Liu, YL Xu, LQ Pan, and CQ Jin. High-pressure and high-temperature synthesis and physical properties of *Ca<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>* solid. *AIP Advances*, 6(5) :055010, 2016.
- [62] H Shaked, JD Jorgensen, O Chmaissem, S Ikeda, and Y Maeno. Neutron diffraction study of the structural distortions in *Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*. *Journal of Solid State Chemistry*, 154(2) :361–367, 2000.
- [63] Hj Mattausch and Hk Müller-Buschbaum. Zur kristallstruktur von *Ba<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 407(2) :129–134, 1974.
- [64] L.Palatinus. PETS-program for analysis electron diffraction data. *Institute of Physics of the AS CR*, pages Prague, Czechia, 2011.
- [65] Patrick V. ; Dusek M. ; Palatines L. JANA2006 : Structure determination software programs. *Institute of Physics*, pages Prague, Czechia, 2006.

- [66] Tomohiko Nakajima, Hiroyuki Mitamura, and Yutaka Ueda. Singlet ground state and magnetic interactions in new spin dimer system  $Ba_3Cr_2O_8$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(5) :054706, 2006.
- [67] Li Zhao, Tian-Wey Lan, Kuen-Jen Wang, Chia-Hua Chien, Tsu-Lien Hung, Jiu-Yong Luo, Wei-Hsiang Chao, Chung-Chieh Chang, Yang-Yuan Chen, Maw-Kuen Wu, et al. Multiferroicity in geometrically frustrated  $\alpha$ - $MCr_2O_4$  systems ( $M = Ca, Sr, Ba$ ). *Physical Review B*, 86(6) :064408, 2012.
- [68] Noburu Fukushima, Shigenori Tanaka, Hiromi Niu, and Ken Ando. Metal-insulator transition in layered-perovskite  $Sr_3V_2O_7$ . *Japanese journal of applied physics*, 29(12A) :L2190, 1990.
- [69] BL Chamberland and PS Danielson. Alkaline-earth vanadium (IV) oxides having the  $AVO_3$  composition. *Journal of solid state chemistry*, 3(2) :243–247, 1971.
- [70] Michael Kestigian, John G Dickinson, and Roland Ward. Ion-deficient phases in titanium and vanadium compounds of the perovskite type1, 2. *Journal of the American Chemical Society*, 79(21) :5598–5601, 1957.
- [71] Wei Wu, Jinguang Cheng, Kazuyuki Matsubayashi, Panpan Kong, Fukun Lin, Changqing Jin, Nanlin Wang, Yoshiya Uwatoko, and Jianlin Luo. Superconductivity in the vicinity of antiferromagnetic order in CrAs. *Nature communications*, 5, 2014.
- [72] Hisashi Kotegawa, Shingo Nakahara, Hideki Tou, and Hitoshi Sugawara. Superconductivity of 2.2 K under pressure in helimagnet CrAs. *Journal of the Physical Society of Japan*, 83(9) :093702, 2014.
- [73] L Keller, JS White, M Frontzek, P Babkevich, MA Susner, ZC Sims, AS Sefat, Henrik M Rønnow, and Ch Rüegg. Pressure dependence of the magnetic order in CrAs : A neutron diffraction investigation. *Physical Review B*, 91(2) :020409, 2015.
- [74] Yao Shen, Qisi Wang, Yiqing Hao, Bingying Pan, Yu Feng, Qingzhen Huang, LW Harriger, JB Leao, Yang Zhao, RM Chisnell, et al. Structural and magnetic phase diagram of CrAs and its relationship with pressure-induced superconductivity. *Physical Review B*, 93(6) :060503, 2016.
- [75] M Venkatraman and JP Neumann. The  $Cr - Sb$  (*Chromium - Antimony*) system. *Journal of Phase Equilibria*, 11(5) :435–440, 1990.
- [76] X Wu, G Steinle-Neumann, S Qin, M Kanzaki, and L Dubrovinsky. Pressure-induced phase transitions of  $AX_2$  -type iron pnictides : an ab initio study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(18) :185403, 2009.
- [77] G Kuhn, S Mankovsky, H Ebert, M Regus, and Wolfgang Bensch. Electronic structure and magnetic properties of  $CrSb_2$  and  $FeSb_2$  investigated via ab initio calculations. *Physical Review B*, 87(8) :085113, 2013.
- [78] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [79] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [80] Awadhesh Mani, J Janaki, AT Satya, T Geetha Kumary, and A Bharathi. The pressure induced insulator to metal transition in  $FeSb_2$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(7) :075601, 2012.



- [81] Claudio Michel Poffo, SM Souza, Daniela Menegon Trichês, João Cardoso de Lima, Tarciso Antonio Grandi, Alain Polian, and Mélanie Gauthier. Structural and optical studies of  $FeSb_2$  under high pressure. *Physica B : Condensed Matter*, 407(24) :4686–4694, 2012.
- [82] Cedomir Petrovic, Jong Woo Kim, Sergey L Bud’ko, AI Goldman, Paul C Canfield, Wonyoung Choe, and Gordon J Miller. Anisotropy and large magnetoresistance in the narrow-gap semiconductor  $FeSb_2$ . *Physical Review B*, 67(15) :155205, 2003.
- [83] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, GKH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz. wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [84] HANS Holseth, ARNE Kjekshus, and ARNE F ANDRESEN. Compounds with the marcasite type crystal structure. *Acta. Chem. Scand*, 22 :3273–3283, 1968.
- [85] Matthew B Stone, Mark D Lumsden, Stephen E Nagler, David J Singh, Jian He, BC Sales, and D Mandrus. Quasi-one-dimensional magnons in an intermetallic marcasite. *Physical review letters*, 108(16) :167202, 2012.
- [86] Anders Bentiën, Georg Kent Hellerup Madsen, Simon Johnsen, and Bo Brummertedt Iversen. Experimental and theoretical investigations of strongly correlated  $FeSb_{2-x}Sn_x$ . *Physical Review B*, 74(20) :205105, 2006.
- [87] JF DiTusa, K Friemelt, E Bucher, G Aeppli, and AP Ramirez. Metal-insulator transitions in the Kondo insulator FeSi and classic semiconductors are similar. *Physical review letters*, 78(14) :2831, 1997.
- [88] Rongwei Hu, VF Mitrović, and C Petrovic. Magnetism and metal-insulator transition in  $Fe(Sb_{1-x}Te_x)_2$ . *Physical Review B*, 79(6) :064510, 2009.
- [89] Rongwei Hu, VF Mitrović, and C Petrovic. Anisotropy in the magnetic and transport properties of  $Fe_{1-x}Co_xSb_2$ . *Physical Review B*, 74(19) :195130, 2006.
- [90] Rongwei Hu, RP Hermann, F Grandjean, Y Lee, JB Warren, VF Mitrović, and C Petrovic. Weak ferromagnetism in  $Fe_{1-x}Co_xSb_2$ . *Physical Review B*, 76(22) :224422, 2007.
- [91] C Petrovic, Y Lee, T Vogt, N Dj Lazarov, SL Budíko, and PC Canfield. Kondo insulator description of spin state transition in  $FeSb_2$ . *Physical Review B*, 72(4) :045103, 2005.
- [92] Hirotsugu Takizawa, Kyota Uheda, and Tadashi Endo. A new ferromagnetic polymorph of  $CrSb_2$  synthesized under high pressure. *Journal of alloys and compounds*, 287(1) :145–149, 1999.
- [93] T Harada, T Kanomata, Y Takahashi, O Nashima, H Yoshida, and T Kaneko. Structural and electrical properties of  $Cr_{1-x}Ru_xSb_2$ . *Journal of alloys and compounds*, 383(1) :200–204, 2004.
- [94] HJ Li, XY Qin, D Li, and HX Xin. The effect of Sn substitution for Sb on transport and thermoelectric properties of  $CrSb_2$  at low temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1) :400–405, 2009.
- [95] A Alles, Bengt Falk, Edgar F Westrum, and Fredrik Grønvold. Heat capacity and thermodynamic properties of  $CrSb_2$  from 5 to 1050 K. Magnetic transition and enthalpy of decomposition. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 10(2) :103–116, 1978.

- [96] Haakon Haraldsen, Fredrik Grønvold, and Terkel Rosenqvist. *The System Chromium-Antimony and Its Relations to Some Similar Systems*. Cammermeyer, 1949.
- [97] Brian C Sales, Andrew F May, Michael A McGuire, Matthew B Stone, David J Singh, and David Mandrus. Transport, thermal, and magnetic properties of the narrow-gap semiconductor  $CrSb_2$ . *Physical Review B*, 86(23) :235136, 2012.
- [98] HJ Li, XY Qin, and D Li. Transport and thermoelectric properties of  $CrSb_{2-x}Te_x$  at low temperatures. *Materials Science and Engineering : B*, 149(1) :53–57, 2008.
- [99] Hidefumi Takahashi, Yukio Yasui, Ichiro Terasaki, and Masatoshi Sato. Effects of ppm-level imperfection on the transport properties of  $FeSb_2$  single crystals. *Journal of the physical society of Japan*, 80(5) :054708, 2011.
- [100] A Bentien, S Johnsen, GKH Madsen, BB Iversen, and F Steglich. Colossal seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor  $FeSb_2$ . *EPL (Europhysics Letters)*, 80(1) :17008, 2007.
- [101] Y Takahashi, T Harada, T Kanomata, K Koyama, H Yoshida, T Kaneko, M Motokawa, and M Kataoka. Magnetoresistance effect of pseudobinary compounds  $Cr_{1-x}Ru_xSb_2$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 459(1) :78–82, 2008.
- [102] T Harada, T Kanomata, H Yoshida, and T Kaneko. Pressure effect on magnetic transitions of  $CrSb_2$  and  $Cr_{0.8}Fe_{0.2}Sb_2$ . *The Review of High Pressure Science and Technology*, 7 :685–687, 1998.
- [103] J-G Cheng, K Matsubayashi, W Wu, JP Sun, FK Lin, JL Luo, and Y Uwatoko. Pressure induced superconductivity on the border of magnetic order in MnP. *Physical review letters*, 114(11) :117001, 2015.
- [104] X Wu, M Kanzaki, S Qin, G Steinle-Neumann, and L Dubrovinsky. Structural study of  $FeP_2$  at high pressure. *High Pressure Research*, 29(2) :235–244, 2009.
- [105] Marc Armbrüster, Walter Schnelle, Ulrich Schwarz, and Yuri Grin. Chemical bonding in  $TiSb_2$  and  $VSb_2$  : A quantum chemical and experimental study. *Inorganic chemistry*, 46(16) :6319–6328, 2007.
- [106] Yuri Grin, Frank R Wagner, Marc Armbrüster, Miroslav Kohout, Andreas Leithe-Jasper, Ulrich Schwarz, Ulrich Wedig, and Hans Georg von Schnering.  $CuAl_2$  revisited : Composition, crystal structure, chemical bonding, compressibility and Raman spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(6) :1707–1719, 2006.
- [107] H Takizawa, T Yamashita, K Uheda, and T Endo. High pressure crystal chemistry of transition metal diantimonides. *physica status solidi (b)*, 223(1) :35–39, 2001.
- [108] JK Glasbrenner, KM Bussmann, and II Mazin. Magnetic spiral induced by strong correlations in  $MnAu_2$ . *Physical Review B*, 90(14) :144421, 2014.