



HAL
open science

Cristallochimie des composés de terres rares à anions mixtes. Propriétés d'absorption uv-visible

Damien Pauwels

► **To cite this version:**

Damien Pauwels. Cristallochimie des composés de terres rares à anions mixtes. Propriétés d'absorption uv-visible. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2003. Français. NNT : . tel-00011917

HAL Id: tel-00011917

<https://theses.hal.science/tel-00011917>

Submitted on 10 Mar 2006

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.

N° d'ordre :

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Damien Pauwels**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE**

CRISTALLOCHIMIE DES COMPOSES DE TERRES RARES A ANION MIXTES.
PROPRIETES D'ABSORPTION UV-VISIBLE.

Soutenue le 24 octobre 2003

Après avis de :

MM. Daniel VIVIEN, Professeur, Université de Paris VI
Jean-Claude BOIVIN, Professeur, Université de Lille I

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. Jean ETOURNEAU, Professeur, Université de Bordeaux
Daniel VIVIEN, Professeur, Université de Paris VI
Jean-Claude BOIVIN, Professeur, Université de Lille I
Thierry LEMERCIER, Ingénieur de recherche, Rhodia
Stephane JOBIC, Chargé de recherche, IMN
Alain DEMOURGUES, Chargé de recherche, ICMCB
Alain TRESSAUD, Directeur de recherche, ICMCB

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux grâce au soutien du CNRS et de la société Rhodia que je tiens vivement à remercier.

Je remercie Mr. le Professeur J. Etourneau, Directeur de l'Institut de Chimie de la matière condensée, pour l'accueil qu'il m'a réservé et l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr. le Professeur D. Vivien qui m'a fait l'honneur de juger ce manuscrit et de participer au jury de thèse. Je le remercie également de m'avoir accueilli dans son Laboratoire de Chimie Appliqué de l'Etat Solide où j'ai pu effectuer mes premiers pas dans le domaine de la recherche au cours de mes stages de Magistère de Chimie et de DEA.

Mr. le Professeur J. C. Boivin, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille a accepté de juger ce manuscrit et m'a fait l'honneur de participer au jury de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Je tiens à remercier Mr. T. LeMercier, Ingénieur de Recherche de la société Rhodia, qui a accepté de porter un regard critique sur ce travail.

J'exprime ma sincère reconnaissance au Mr. S. Jobic, Directeur de Recherche à l'Institut Jean Rouxel des Matériaux de Nantes, pour son aide précieuse dans les calculs de structures électroniques et d'indices optiques, et qui m'accorde la faveur de participer à ce jury.

MM. A. Tressaud et A. Demourgues ont assuré la direction scientifique de ce travail avec attention et efficacité. Je tiens à leur exprimer mes plus sincères remerciements et ma profonde estime.

J'adresse ma sincère reconnaissance à Mr. F. Weill, Chargé de Recherche au CNRS, dont les grandes compétences en microscopie électronique ainsi que sur les structures à N dimensions m'ont été très précieuses.

Je tiens à remercier Mme D. Gonbeau, Directeur de Recherche, et Mr. R. Dedryvère, Maître de Conférence, tous deux du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Pau pour les études XPS réalisées sur nos composés.

Mes remerciements s'adressent également à F. Goubin et X. Rocquefelte pour les calculs de structures de bandes, O. Isnard pour la diffraction neutronique, J. C. Trombe pour les premières expériences de sulfuration, J. Darriet pour les discussions sur les structures incommensurables, P. Gravereau pour les études sur monocristaux, F. Guillen pour les mesures de réflexion diffuse, A. Garcia et C. Fouassier pour les mesures de luminescence, E. Lebraud pour les mesures de diffraction des rayons X, S. Toulon toujours prêt à rendre service et F. Lastère toujours disponible pour nos problèmes de missions.

Je remercie également les ingénieurs de recherche de la sociétés Rhodia qui ont suivi ce travail de thèse : J. Y. Kempf, Y. Montardi et T. LeMercier.

MM. A. Tressaud, A. Demourgues et E. Durand, membres permanents du groupe des matériaux fluorés de l'ICMCB, ont su créer une cohésion et une convivialité exceptionnelle au sein de cette équipe. J'ai ainsi passé à leurs cotés trois superbes années (« elle est pas belle la vie ? ») et pour cela je tiens à leur exprimer toute ma gratitude.

M. Tressaud, je tiens à vous dire que votre façon d'être et de diriger une équipe resteront un exemple pour moi.

Alain je te remercie pour ton enthousiasme, ta gentillesse et ta générosité quotidiennes. Reste cool et ne te laisse pas entraîner du coté obscur.

Enfin Etienne, merci pour : les manips, les discussions sur le foot, ta bonne humeur, tes bougonneries ...et allez les girondins (même si Marseille a une meilleure équipe).

Merci à vous

Je voudrais également remercier le reste du groupe fluor : le p'ti Lolo, excellent cuisinier jusque dans la salle de chimie avec ces fameuses « synthèses en papillotes », le américano-marocain Ilias, Hoummad un sportif complet (karateka-footballeur) dont la discrétion n'a d'égale que la gentillesse, Nicolas le plus costaud d'entre nous mais aussi le plus zen, Clément qui a supporté d'être mon stagiaire pendant six mois, bravo à lui, Nadia qui nous a tous impressionné par son goût pour les piments, Catherine et ses gâteaux au chocolat et Sylvain pour m'avoir tenu informé en direct des résultats de Roland-Garros pendant la rédaction de mon manuscrit.

La vie d'un doctorant ne se cantonne pas seulement au laboratoire, c'est pour cela que je voudrais remercier les personnes que j'ai pu rencontrer durant cette période aux cours de moments de détente : Guillaume (« I have booked two rooms »), Mayalen, David (« on ne vit qu'une fois »), Hélène, Laurence, Vincent, Christophe, Valérie, l'équipe de tennis du labo (bob, jf, david, cyril, fabrice).

Je tiens à remercier ma famille, en particulier mes parents, qui m'ont toujours soutenu et laissé libre de mes choix même si cela n'a pas toujours été facile.

Et enfin, je remercie tout particulièrement celle qui tous les jours met du soleil dans ma vie. Agnès merci de m'apporter tant de bonheur...

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.	3
<u>CHAPITRE1</u> : LES OXYSULFURES ET FLUOROSULFURES DE TERRES RARES.	7
I Introduction.	8
II Synthèse.	9
III Les composés ternaires.	9
III.1 Les structures à couches de type Sillen.	10
III.1.1 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La-Yb, Y}$).	10
III.1.2 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La, Pr et Nd}$).	12
III.1.3 $\alpha\text{-LnSF}$ ($\text{Ln} = \text{La-Er, Y}$).	13
III.1.4 Caractéristiques structurales.	15
III.2 Autres types structuraux.	16
III.2.1 $\beta\text{-LnSF}$ ($\text{Ln} = \text{Ho-Lu, Y}$).	17
III.2.2 Ln_2OS_2 ($\text{Ln} = \text{Sm, Tb, Dy, Er-Yb, Y}$).	18
IV Les oxysulfures et fluorosulfures de terres rares quaternaires.	19
IV.1 Introduction.	19
IV.2 Les oxysulfures de cérium à valence mixte et les phases $\text{U}_2\text{Ln}_{2n-2}\text{O}_{2n}\text{S}_{n+1}$.	19
IV.3 Les oxysulfures de terres rares quaternaires à couches.	22
IV.4 Les fluorosulfures quaternaires de terres rares.	26
IV.5 Comparaison entre oxysulfures et fluorosulfures : Formation des feuillets.	29
V Réflexion sur les propriétés physiques des oxysulfures et fluorosulfures de terres rares.	31
V.1 La conduction ionique.	31
V.2 Propriétés optiques.	31
VI Conclusions.	33
<u>CHAPITRE 2</u> : CRISTALLOCHIMIE DES (OXY)FLUOROSULFURES DE TERRES RARES.	34
I Introduction.	35
II Synthèse des (oxy)fluorosulfures de terres rares.	36
II.1 Produits de départ.	36
II.1.1 Les fluorures.	36
II.1.2 Les sulfures.	37
II.1.3 Les oxydes.	37
II.2 Préparation des (oxy)fluorosulfures par voie solide.	38
II.3 Sulfuration de précurseurs oxyfluorés.	39
III Résolution structurale des phases $\text{La}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ ($\text{A} = \text{Ca, Sr}$).	40
III.1 Affinements structuraux.	40
III.2 Description des structures et discussion.	44
IV Les oxyfluorosulfures de formulation $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce}$).	47
IV.1 Détermination structurale sur monocristal de $\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$.	47
IV.2 Etude par diffraction X sur poudre du composé $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$.	52
IV.3 Description de la structure des oxyfluorosulfures $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$.	54

V	Les oxysulfures de composition $\text{Ln}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$).	59
V.1	Introduction.	59
V.2	Détermination structurale.	60
V.3	Caractéristiques structurales de la phase $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$.	65
VI	$\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$: une structure polymorphe.	67
VI.1	Introduction.	67
VI.2	Notions de bases sur les structures modulées.	68
VI.3	Diffraction électronique.	71
VI.3.1	Détermination des paramètres de mailles et du groupe d'espace dans l'espace 4D.	72
VI.4	Détermination structurale de la phase $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.	73
VI.4.1	Diffractogrammes X à basse température.	73
VI.4.2	Affinement structural.	74
VI.4.3	Discussion.	80
VI.5	Description structurale et discussion.	81
VI.5.1	Description dans l'espace 3D d'une surstructure de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.	81
VI.5.2	Filiation structurale $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} - \text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3 - \text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$.	85
VI.5.3	Affinement et description des phases $\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.	89
VII	Conclusions.	93
 CHAPITRE 3 : PROPRIETES D'ABSORPTION DANS LA GAMME UV-VISIBLE : CORRELATIONS STRUCTURES-PROPRIETES.		94
I	Introduction.	95
II	Principales techniques expérimentales et calculatoires.	97
II.1	Les calculs de structures électroniques et de la constante diélectrique.	97
II.2	La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).	98
II.3	La spectrométrie des Photoélectrons induits par Rayons X (XPS).	99
III	Etudes expérimentale et théorique des propriétés d'absorption des composés $\alpha\text{-LnSF}$.	100
III.1	Structures électroniques des matériaux.	100
III.1.1	Calculs de structures de bandes.	100
III.1.2	Etude des bandes de valence par XPS.	104
III.1.3	Discussion.	109
III.2	Evaluation des indices optiques n et k.	111
IV	Propriétés optiques de composés à anions mixtes à base de lanthane. Corrélations structure-propriétés.	115
IV.1	Introduction.	115
IV.2	Mesures du seuil d'absorption (λ_c).	116
IV.3	Corrélations structure-propriétés.	118
IV.3.1	Rappels structuraux.	118
IV.3.2	Discussion.	120
IV.3.3	Etude XPS.	123
V	Influence des voies de synthèse sur les propriétés optiques.	124
V.1	L'amplitude du bord d'absorption : vue intrinsèque.	124
V.2	Influence des voies de synthèse sur les propriétés d'absorption.	126
VI	Conclusion.	130
 CONCLUSION GENERALE.		131
 ANNEXES.		135

Introduction Générale.

Introduction générale.

Les matériaux inorganiques absorbant les radiations lumineuses dans des domaines spécifiques de longueurs d'ondes constituent à l'heure actuelle un champ d'investigation important tant du point de vue académique que sur le plan des applications industrielles. On peut distinguer autour du spectre UV-visible deux grands axes de recherche :

- Les absorbeurs UV, pour des applications dans les domaines de la protection des matériaux à dominante organique et polymères ou encore de la cosmétique. Du fait de leur grande stabilité chimique et thermique, les composés minéraux recherchés, pour ce type d'applications doivent absorber toutes les radiations UV ($\lambda \leq 400$ nm) et être transparents dans le domaine visible ($400 \leq \lambda \leq 800$ nm). La variation du coefficient d'absorption à la frontière UV-visible doit être la plus importante possible. Leur indice optique ainsi que leur granulométrie doivent être compatibles avec le milieu dans lequel ces particules seront dispersées (lasure, crème, films polymères...) pour éviter un effet de blanchiment du produit. Ils doivent ainsi présenter une bonne interaction avec le milieu organique et il faut éviter toutes réactions chimiques néfastes.

- Nouveaux pigments colorants inorganiques : il s'agit d'identifier de nouveaux composés aux propriétés chromatiques remarquables, susceptibles de remplacer les pigments actuels contenant des éléments chimiques toxiques tels que le mercure ou le cadmium. De même que pour les absorbeurs UV, la transition optique, dans le spectre visible, la plus intense possible doit se produire sur une faible plage de longueur d'onde pour accroître la pureté de la couleur. La granulométrie ainsi que l'indice de ces matériaux sont également deux paramètres importants pour obtenir un fort pouvoir opacifiant et une coloration intense.

De même à plus grandes longueurs d'onde, les absorbeurs microondes en hyperfréquence suscitent de nombreuses études fondamentales pour diverses applications. Il est enfin raisonnable de considérer qu'à des énergies intermédiaires à celles du spectre visible et des microondes, l'infra-rouge représente aussi un domaine digne d'intérêt.

La connaissance précise de la structure de ces solides est déterminante pour mieux comprendre l'origine de leurs propriétés d'absorption et concevoir de nouveaux matériaux.

L'absorption optique des solides est due aux transitions électroniques entre les niveaux ou bandes dans la structure. La position de ces niveaux est fonction de paramètres énergétiques

tels que par exemple l'effet néphélauxétique (ou la réduction de l'interaction électrostatique) ou encore le champ cristallin. L'allure du spectre d'absorption (seuil de coupure et amplitude de la transition) qui est la signature du matériau absorbeur dans la gamme UV-visible dépend alors d'un point de vue intrinsèque de la position des niveaux et bandes d'énergies ainsi que de la nature de la transition optique. La connaissance de la structure du matériau est essentielle pour bien appréhender tous ces paramètres, notamment par l'étude de l'environnement des atomes. Enfin ces propriétés sont aussi largement influencées par la morphologie et la granulométrie des poudres. L'optimisation des conditions de synthèse s'avère déterminante dans la finalisation du produit en vue d'une application.

La plupart des matériaux tels que TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ... qui présentent des propriétés d'absorption tout à fait remarquables sont des oxydes. Toutefois, les sulfures de terres rares possèdent également des colorations marquées. Nous nous sommes intéressés à la modulation des propriétés de ces derniers matériaux par l'introduction de plusieurs anions autour du cation. Outre les éléments de transitions cités plus haut, les terres rares de par leur configuration électronique sont en effet susceptibles de posséder des propriétés d'absorption intéressante dans la gamme UV-visible.

Notre étude qui s'intègre dans le cadre d'une collaboration entre l'ICMCB et la société Rhodia, s'est donc orientée vers l'étude des propriétés d'absorption UV-visible de composés à anions mixtes à base de terres rares.

L'intérêt principal de ces composés réside dans la grande variété des environnements de la terre rare du fait de la présence de différents anions. Les différences physico-chimiques de ces anions, telles que l'électronégativité et la polarisabilité, induisent ainsi autour du cation une variation de densité de charge. Dans une description de type schéma de bandes, ceci induit entre autre une modification de la position des bandes de valence et de conduction, responsables en partie des propriétés d'absorption du solide.

Les oxysulfures et oxyfluorures et fluorosulfures de terres rares qui présentent des propriétés optiques intéressantes constituent les grandes familles structurales à la base de notre étude. Le chapitre 1 de ce manuscrit est une synthèse bibliographique concernant le réseau cristallin de ces composés et leurs différentes applications.

Dans une deuxième partie nous nous sommes intéressés à la stabilisation de composés à base de terres rares contenant les trois anions oxygène, soufre et fluor. Trois nouvelles formulations oxyfluorosulfurées y seront présentées. Les structures de ces composés ont été

résolues en utilisant les différentes techniques de diffraction (rayons-X, neutrons, électrons). L'un des ces composés adopte une structure modulée et a fait l'objet d'un affinement spécifique, sa filiation avec des structures non modulées étant également présentée. Une discussion globale du point de vue de la liaison chimique a été entreprise afin de mieux appréhender l'agencement de ces réseaux.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous avons cherché à corréler la structure de ces composés à leurs propriétés optiques d'absorption. Pour cela un ensemble de mesures expérimentales (absorption par réflexion diffuse, XPS, EELS) et de calculs théoriques (DFT, n , k) ont été réalisées sur des composés de base. Un schéma des niveaux électroniques des fluorosulfures issu de l'expérience et du calcul a été proposé et sert de référence à l'étude des nouveaux composés. L'évolution des propriétés d'absorption dans le domaine UV des oxyfluorosulfures et fluorosulfures a été interprétée en fonction du réseau cristallin et des liaisons chimiques mises en jeu.

Chapitre 1

Les Oxysulfures et Fluorosulfures de Terres Rares.

Les recherches relatives aux composés à anions mixtes à base de terres rares sont peu nombreuses. Parmi ces familles on peut néanmoins mentionner les oxyfluorures et oxysulfures de terres rares qui sont abondamment citées dans la littérature. Dans ce premier chapitre, sur la base de concepts de chimie du solide, nous avons choisi de décrire les études sur les oxysulfures et fluorosulfures de terres rares issues de la bibliographie en essayant de mettre en évidence les filiations structurales.

Ces études nous serviront par la suite pour imaginer et décrire les oxyfluorosulfures de terres rares, nouvelles structures à anions mixtes, présentées au chapitre 2. Les caractéristiques nous seront également utiles au chapitre 3, où les propriétés d'absorption UV-visible de ces composés seront corrélées à leurs structures.

I Introduction.

W. H. Zachariasen a été le premier, dans les années 50, à s'intéresser aux composés de terres rares à anions mixtes (soufre et oxygène). L'étude de ces composés a débuté par l'analyse d'un échantillon de poudre^[1], synthétisé par L. Brewer, celui-ci indiquant que ce produit préparé était probablement un oxysulfure de cérium. L'analyse par diffraction X de l'échantillon révéla en fait la présence de 15 % de CeS, 35 % de CeO₂ et 50 % d'une phase inconnue. Zachariasen émit alors l'hypothèse, confirmée par la suite, que cette nouvelle phase était de symétrie hexagonale et de formule Ce₂O₂S. L. Brewer pu préparer ainsi une phase pure de ce nouveau composé en vue d'une analyse structurale plus précise. La découverte du premier oxysulfure comme composante d'un mélange de phases illustre bien la difficulté de synthèse des composés de terres rares à anions mixtes, la stabilisation de ces phases entrant souvent en compétition avec les oxydes et les sulfures simples.

Aujourd'hui les oxysulfures de terres rares de formule Ln₂O₂S sont une classe importante de matériaux pour l'optique, avec de nombreuses applications potentielles en tant que luminophores^[2] et matériaux lasers^[3]. Dans le but de moduler les propriétés de ces matériaux, plusieurs composés oxysulfurés comprenant une terre rare et un second cation ont été préparés depuis la découverte de CeOBiS₂ en 1976^[4]. Parmi ceux-ci, LaOAgS est un composé très intéressant car il présente de bonnes propriétés de conduction ionique^[5].

¹ W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* 2 (1949) 60.

² M. D. M. Klaassen, C. M. G. Van Leuken, K. M. H. Maessen, *J. Lumin.* 40-41 (1988) 696.

³ R. V. Alves, R. A. Buchanan, K. A. Wickersheim, E. A. C. Yates, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 3043.

⁴ R. Céolin, N. Rodier, *Acta Cryst.* B32 (1976) 1476.

⁵ M Palazzi, C. Carcaly, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* 35 (1980) 150.

Les fluorosulfures de terres rares de formulation LnSF ont été signalés pour la première fois en 1965^[6], et en 1971 Dagron et Thevet publièrent une étude cristallographique complète de ces structures^[7]. Ensuite ces composés ne furent étudiés que très récemment par H. Laronze à l'ICMCB et T. Schleid de l'Université de Stuttgart. Les caractéristiques structurales des fluorosulfures ont ainsi été affinées^[8,9] par ces deux équipes et de nouveaux fluorosulfures de terres rare, à valence mixte^[10] ou avec un cation associé à la terre rare^[11], furent identifiés. L'étude des propriétés chromatiques de ces composés fluorosulfurés permet notamment d'envisager leur utilisation comme pigment colorant non toxique pour les peintures et les plastiques^[12].

L'intérêt des composés à anions mixtes du point de vue des applications sera discuté à la fin de ce chapitre.

II Synthèse.

Les composés détaillés dans ce chapitre, ont été synthétisés généralement par voie solide classique. Dans la plupart des cas, les préparations sont effectuées à partir des fluorures, sulfures et oxydes correspondants. Les mélanges sont placés dans des tubes de quartz scellés sous vide. Les traitements thermiques sont réalisés dans un intervalle de température entre 600°C et 1200°C. Le traitement thermique est parfois répété plusieurs fois, avec un broyage de la poudre entre les recuits.

III Les composés ternaires.

Il existe 5 types principaux de structures ternaires dans lesquels la terre rare est associée au soufre et à un « petit anion ». Par le terme « petit anion » nous désignons les anions oxygène et fluor moins polarisable que le soufre qui ont un rayon ionique nettement inférieur à celui du soufre ($r(\text{S}^{2-}) = 1,84 \text{ \AA}$, $r(\text{O}^{2-}) = 1,4 \text{ \AA}$, $r(\text{F}^-) = 1,33 \text{ \AA}$, en coordinence 6^[13]). Parmi ces cinq types structuraux il y a 3 oxysulfures de terres rares, Ln₂O₂S, Ln₂O₂S₂ et

⁶ H. Hahn, R. Schmid, *Naturwiss.* 16 (1965) 475.

⁷ C. Dagron, F. Thevet, *Ann. Chem.* 6 (1971) 67.

⁸ H. Laronze, Thèse de l'Université de Bordeaux I (1999).

⁹ T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1700.

¹⁰ T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 2429.

¹¹ A. Demourgues, A. Tressaud, H. Laronze, P. Gravereau, P. Macaudière, *J. Fluor. Chem.* 107 (2001) 215.

¹² A. Demourgues, A. Tressaud, H. Laronze, P. Macaudière, *J. Alloys Comp.* 323-324 (2001) 223.

¹³ R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.

Ln_2OS_2 et les 2 formes cristallines α et β des fluorosulfures de terres rares de formule LnSF . Les structures $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ et $\alpha\text{-LnSF}$ sont des structures à couches de type Sillen, et consistent en un empilement de feuillets, constitués par la terre rare et le « petit anion » d'une part et de plusieurs couches d'atomes de soufre d'autre part. Les formes cristallines Ln_2OS_2 et $\beta\text{-LnSF}$ présentent des arrangements structuraux différents.

Il est à noter que les fluorosulfures et oxysulfures de terres rares à valence mixte, bien qu'étant des compositions ternaires, seront présentés dans la partie concernant les structures quaternaires en raison de leurs similitudes avec certaines de ces structures.

III.1 Les structures à couches de type Sillen.

Les composés de type Sillen^[14] de formulation $\text{M}_2\text{O}_2\text{X}_n$ sont formés par l'intercroissance de couches de type $[\text{M}_2\text{O}_2]^{n+}$ et de monocouches d'anions $[\text{X}_n]^{p-}$. Les structures Sillen sont notées $[\text{X}_1]^{p-}$, $[\text{X}_2]^{p-}$ ou $[\text{X}_3]^{p-}$ selon le nombre de couche d'anions, simple, double voire même triple. Ce type d'arrangement correspond à celui rencontré dans les structures à couches $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ et $\alpha\text{-LnSF}$. Il est important de remarquer que pour les structures contenant trois couches d'anions successives des cations sont susceptibles de s'y insérer.

III.1.1 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (Ln = La-Yb, Y).

Les oxysulfures de ce type ont une symétrie hexagonale et cristallisent dans le groupe d'espace $\bar{P}3m1$ ^[15] avec $a = 4,04 \text{ \AA}$ et $c = 6,90 \text{ \AA}$ pour $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Leur structure s'apparente à celle de l'oxyde de lanthane La_2O_3 dans sa forme α ^[16]. Dans cette structure tous les atomes sont situés sur des axes ternaires. L'oxygène et la terre rare occupent des positions cristallographiques en $(1/3, 2/3, z)$ et forment un feuillet de formulation $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ perpendiculairement à l'axe c , deux feuillets consécutifs étant séparés par un plan d'anions S^{2-} (figure 1).

¹⁴ L. Sillen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 246 (1941) 331.

¹⁵ B. Morosin, D. J. Newman, *Acta Cryst.* B29 (1973) 2647.

¹⁶ P. Aldebert, J. P. Traverse, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 303.

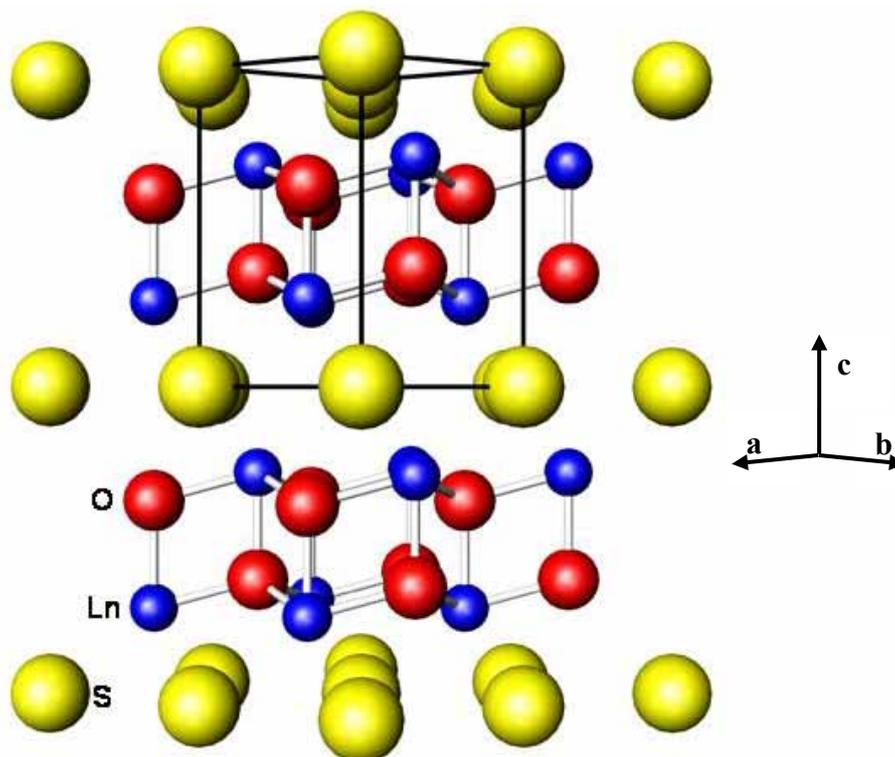


Figure 1 : Représentation des différentes couches de la structure $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, parallèlement à l'axe c.

L'empilement des atomes de terre rare crée des sites octaédriques et tétraédriques. Ces sites sont situés selon des couches qui alternent le long de l'axe c. Chaque site tétraédrique est occupé par un atome d'oxygène, tandis que chaque site octaédrique est occupé par un atome de soufre. Dans cette structure la terre rare se situe dans un site de coordination 7, avec trois atomes de soufre et quatre atomes d'oxygène qui forment ainsi un antiprisme triangulaire monocapé (figure 2).

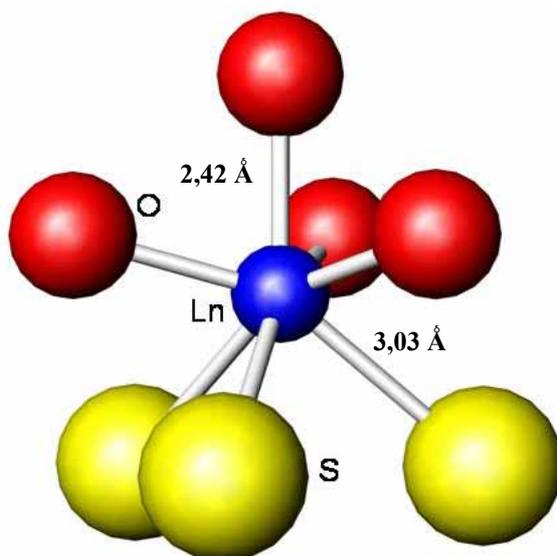


Figure 2 : Polyèdre de coordination de la terre rare dans le composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

III.1.2 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Pr}$ et Nd).

Au cours de la synthèse de cristaux de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, il se forme, à basse température, de petits cristaux de couleur jaune^[17]. Ces cristaux furent identifiés comme étant de composition $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$. La structure cristalline de ce type d'oxysulfures de terres rares fit l'objet de nombreuses études^[18,19,20,21] plus ou moins incomplètes jusqu'en 1990 avec les travaux d'Ostoréro^[22]. $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ cristallise en symétrie orthorhombique, avec le groupe d'espace Cmca ($a \approx 13,2 \text{ \AA}$, $b \approx 5,9 \text{ \AA}$ et $c \approx 5,9 \text{ \AA}$ pour $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$).

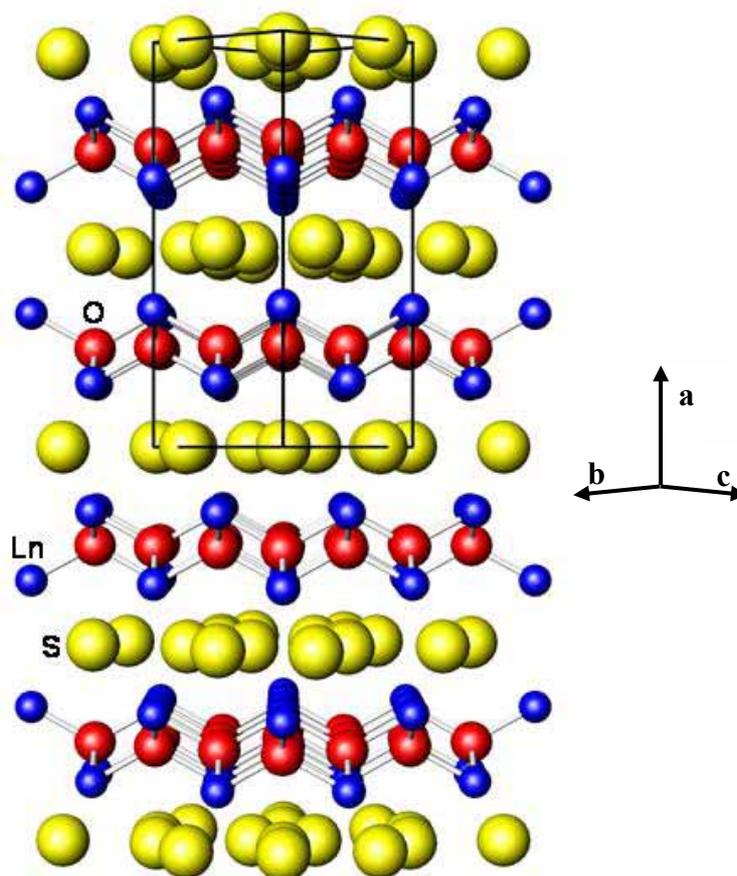


Figure 3 : Structure à couche de $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$.

¹⁷ J. Ostoréro, M. A. Fadly, H. Makram, *Proc 12th Rare Earth Research Conference* Vol 2 (1976) 943.

¹⁸ P. Khodadad, Tat Tek, J. Flahaut, L. Domange, *C. R. Acad. Sci.* 260 (1965) 2235.

¹⁹ R. Ballestracci, *Mater. Res. Bull.* 2 (1967) 473.

²⁰ W. Wichelhaus, *Naturwiss.* 65 (1978) 593.

²¹ G. P. Bodorulenko, A. A. Eliseev, G. M. Kuz'micheva, I. V. Perepelkin, N. M. Ponomarev, *Zh. Neorg. Khim.* 29 (1984) 198.

²² J. Ostoréro, M. Leblanc, *Acta Cryst.* C46 (1990) 1376.

Le composé se présente sous la forme d'une structure à couches, un feuillet $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ alternant avec une couche de paires disulfures $[\text{S}_2]^{2-}$ (figure 3). La terre rare adopte un environnement de coordination 8. Elle est entourée par quatre atomes d'oxygène et quatre atomes de soufre qui forment un antiprisme d'Archimède à base carrée légèrement distordu. L'environnement anionique de la terre rare est représenté sur la figure 4. Ces antiprismes sont à arêtes communes dans le plan bc et le long de l'axe a.

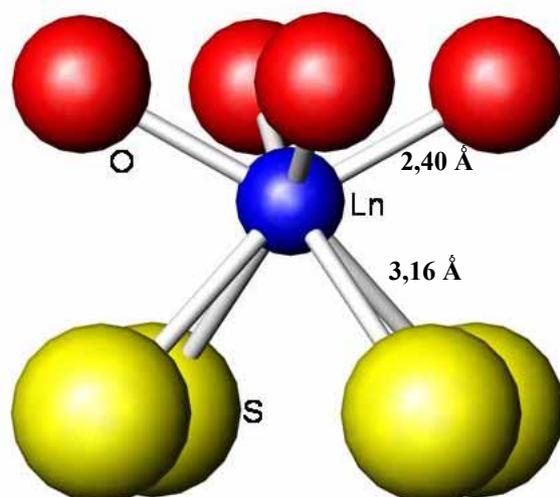


Figure 4 : Environnement anionique de la terre rare dans la structure $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$.

III.1.3 α -LnSF (Ln = La-Er, Y).

Les composés α -LnSF cristallisent en symétrie quadratique dans le type structural de la matlockite $\text{PbFCl}^{[23]}$, avec le groupe d'espace $P4/nmm$ ($a = 4,04 \text{ \AA}$ et $c = 7 \text{ \AA}$ pour LaSF). La structure α -LnSF peut être décrite comme une succession de couches d'atomes de terre rare, de fluor et de soufre le long de l'axe c selon la séquence $[\text{S-Ln-F-Ln-S}]-[\text{S-Ln-F-Ln-S}]$ (figure 5).

Dans ces composés, les couches de terres rares et de fluor constituent les feuillets $[\text{Ln}_2\text{F}_2]^{4+}$, séparés par des doubles couches d'atomes de soufre $[\text{S}_2]^{4-}$.

Les feuillets $[\text{Ln}_2\text{F}_2]^{4+}$ sont constitués de tétraèdres $[\text{Ln}_4\text{F}]$ mettant en commun leurs arêtes de telle façon qu'un même atome de terre rare soit partagé entre quatre tétraèdres voisins. Ces tétraèdres sont disposés côte à côte avec une symétrie quadratique. Cinq atomes de terre rare forment une pyramide à base carrée au centre de laquelle se trouve un atome de soufre. Ces pyramides orientées selon l'axe c ont leurs arêtes en commun.

²³ M. Sieskind, J. Morel, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 339.

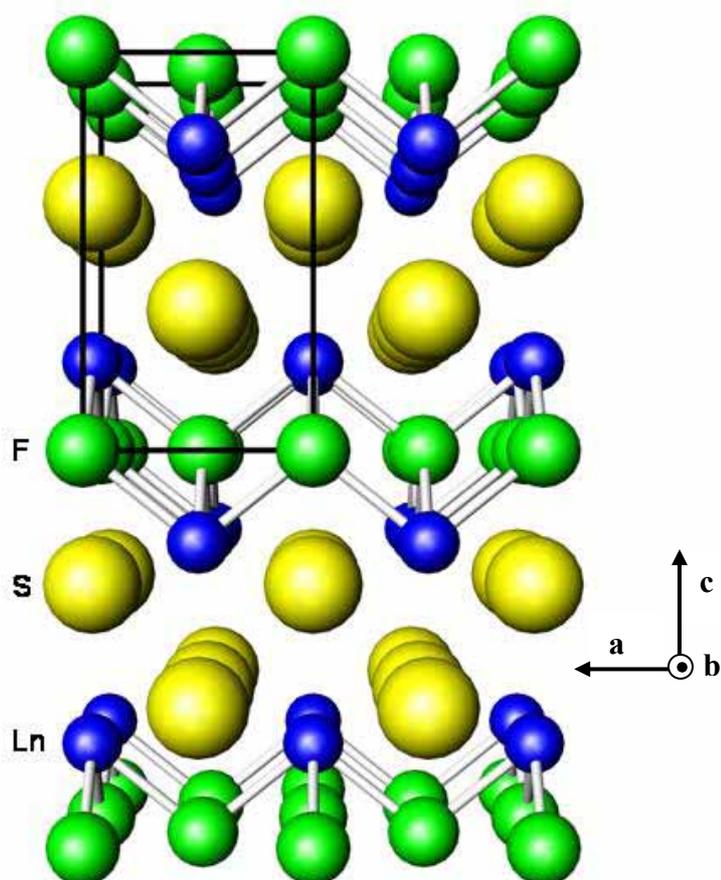


Figure 5 : Représentation de la structure α -LnSF.

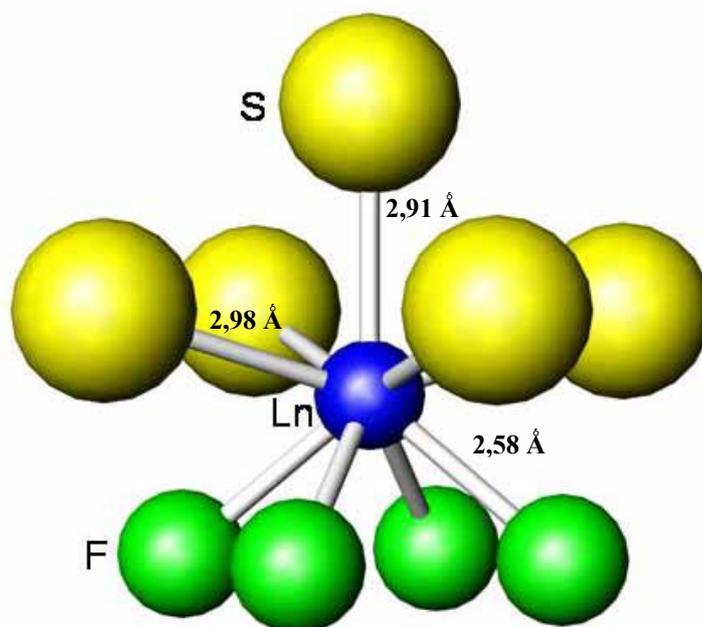


Figure 6 : Polyèdre de coordination de la terre rare dans les composés α -LaSF.

La terre rare occupe un site en coordinence 9. Elle est entourée de quatre atomes de fluor et de cinq atomes de soufre, un à une distance plus courte et quatre plus longues. Les quatre atomes de fluor et les quatre atomes de soufre à longue distance forment un antiprisme d'Archimède à base carrée coiffé par l'atome de soufre le moins éloigné (figure 6).

III.1.4 Caractéristiques structurales.

La caractéristique structurale majeure des trois structures qui viennent d'être décrites est la présence d'empilements de couches atomiques. Ce type d'arrangement peut s'expliquer en partie par la grande disparité de taille et de polarisabilité des deux anions constituant la structure (soufre et oxygène ou soufre et fluor). En effet de nombreux composés ternaires à deux anions se présentent sous forme de structures en feuillets si la taille des deux anions diffère. C'est le cas de nombreux composés halogénés particulièrement les halogénohydrures, fluorohalogénures, oxyhalogénures et halogénonitrures^[24] métalliques.

Il semblerait que la formation et l'empilement de couches d'atomes aux caractéristiques physico-chimiques variées permettent au cation de se retrouver dans un environnement atomique régulier, cette régularité s'accompagnant d'une stabilisation de la structure. Toutefois pour que ces couches puissent se former d'autres conditions sont nécessaires. Le pourcentage molaire de chaque ion dans la formule du composé ainsi que la taille du cation et sa coordinence anionique ont également une influence sur la formation des feuillets. Il convient de souligner que dans les trois classes de composés $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ou encore $\alpha\text{-LnSF}$, la deuxième règle de Pauling reste vérifiée.

Un autre aspect structural intéressant des trois formulations (oxysulfures et fluorosulfures) présentées est le changement de géométrie du feuillet contenant la terre rare en fonction de la composition. Deux géométries sont observées, soit la terre rare et l'anion « le plus petit » se situent approximativement sur le même plan perpendiculaire à l'axe c ou alors les deux atomes forment des plans distincts toujours perpendiculaires à l'axe c. La première géométrie se retrouve dans les composés $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ alors que $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ et $\alpha\text{-LnSF}$ présentent l'autre type d'arrangement. Ces deux configurations sont semblables à celle observées dans les deux formes allotropiques des oxychlorures de terres rares LnOCl ^[25].

²⁴ J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* 9 (1974) 124.

²⁵ J. Hölsa, M. Lahtinen, M. Lastusaari, J. Valkonen, J. Viljanen, *J. Solid State Chem.* 165 (2002) 48.

La forme hexagonale des oxy-sulfures $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ correspond à une structure dans laquelle l'empilement du bloc $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ est le plus compact. Cette forte compacité du feuillet terre rare est envisageable car les tensions au sein de la couche de soufre sont faibles. En effet pour $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ les distances soufre-soufre sont d'environ 4 Å au sein de la monocouche, ce qui est largement supérieur à la somme des rayons ioniques des deux atomes de soufre ($r(\text{S}^{2-}) = 1,84$ Å). Ainsi la monocouche de soufre demeure relaxée et n'impose pas de contraintes au feuillet terre rare qui adopte alors un empilement compact. Dans les structures $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ et $\alpha\text{-LnSF}$, il y a diminution des distances entre les atomes de soufre au sein des mêmes couches pour le premier composé et dans deux couches adjacentes pour LnSF et par conséquent augmentation des tensions dans les plans soufrés. Les distances entre les atomes de soufre appartenant à la sphère de coordination de la terre rare diminuent ainsi considérablement jusqu'à 3,3 Å dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (3,5 Å pour $\alpha\text{-LaSF}$). Les tensions augmentent dans les couches de soufre et ces tensions contribuent à relaxer le feuillet $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$. Ce bloc devient alors moins compact. Son épaisseur, de respectivement 2,3 et 3,2 Å dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ et $\alpha\text{-LaSF}$, est beaucoup plus importante que celle des feuillets présents dans les oxy-sulfures $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (environ 1,8 Å).

Le raccourcissement des distances entre les atomes de soufre contribue à la stabilisation de paires disulfures $[\text{S}_2]^{2-}$ au sein de monocouches dans $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ et de doubles couches de soufre $[\text{S}_2]^{4-}$ dans $\alpha\text{-LnSF}$ à la place du simple feuillet d'atomes de soufre S^{2-} dans la structure $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

Le phénomène de contraction-relaxation des différentes couches des oxy-sulfures et fluoro-sulfures de terres rares explique également la modification de la sphère de coordination du cation, qui passe d'un antiprisme triangulaire monocapé dans $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (coordination 7) à un antiprisme carré simple dans $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (coordination 8) ou coiffé dans $\alpha\text{-LnSF}$ (coordination 9).

III.2 Autres types structuraux.

Les composés ternaires oxy-sulfurés et fluoro-sulfurés de terre rare présentent deux autres types d'arrangement structuraux en plus du type Sillen précédemment décrit. Ces deux types cristallins ne se rencontrent qu'avec les terres rares de petite taille. Le faible rayon ionique du cation contribue à le stabiliser en coordination 6 au sein des couches de soufre comme dans les composés $\beta\text{-LnSF}$. Le premier type d'ion terre rare est alors environné principalement d'atomes de soufre et cette caractéristique se retrouve également dans les

composés de formulation Ln_2OS_2 . Dans ces deux composés, le cation occupe deux sites cristallographiques différents où la répartition des anions (O, S, F) est variable. Dans la suite de notre étude nous ne nous intéresserons qu'aux lanthanides de taille importante (La-Gd) et c'est pourquoi la description des structures cristallines de $\beta\text{-LnSF}$ et Ln_2OS_2 sera volontairement limitée.

III.2.1 $\beta\text{-LnSF}$ (Ln = Ho-Lu, Y).

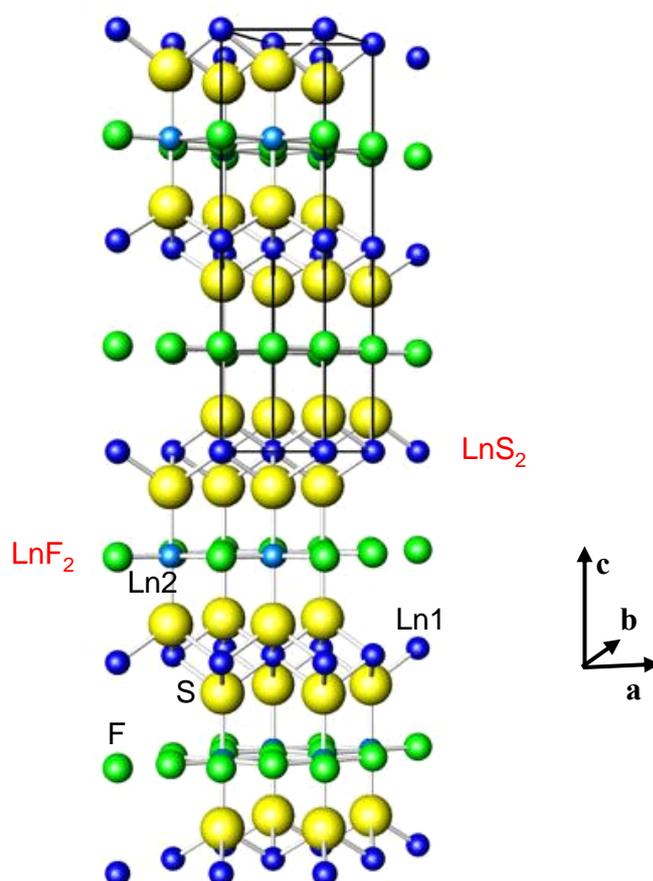


Figure 7 : Structure cristalline des composés $\beta\text{-LnSF}$.

Dagron et Thévet^[6] furent les premiers à étudier la variété β des fluorosulfures. Ces composés cristallisent en symétrie hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec $a = 4,06 \text{ \AA}$ et $c = 16,69 \text{ \AA}$, pour $\beta\text{-YSF}$). La forme β des fluorosulfures de terres rares est une structure en feuillets. Sur la figure 7, on observe l'alternance de couches planes $[\text{LnF}_2]^+$ et de feuillets $[\text{LnS}_2]^-$. Dans la couche $[\text{LnF}_2]^+$, Ln est au centre d'un hexagone régulier formé par les atomes de fluor. Cet hexagone est coiffé par deux atomes de soufre. Au sein des feuillets $[\text{LnS}_2]^-$, les

atomes de soufre forment un arrangement du type hexagonal compact. La terre rare occupe les sites octaédriques.

Dans cette structure les doubles couches de soufre sont compactes du fait de la présence d'ions Ln^{3+} en coordination 6. Le feuillet fluoré contenant l'autre cation, lui-même coiffé de deux atomes de soufre demeure quant à lui plus relaxé.

III.2.2 Ln_2OS_2 (Ln = Sm, Tb, Dy, Er-Yb, Y).

Ce type d'oxysulfure est assez peu courant car on ne le rencontre qu'avec six terres rares différentes. De plus, les composés à l'erbium au thulium et à l'ytterbium ont seulement été obtenus sous haute pression^[26]. Les composés Ln_2OS_2 sont de symétrie monoclinique et cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/c$ ($a \approx 8,2 \text{ \AA}$, $b \approx 6,8 \text{ \AA}$, $c \approx 6,8 \text{ \AA}$ et $\beta \approx 99^\circ$ pour Y_2OS_2).

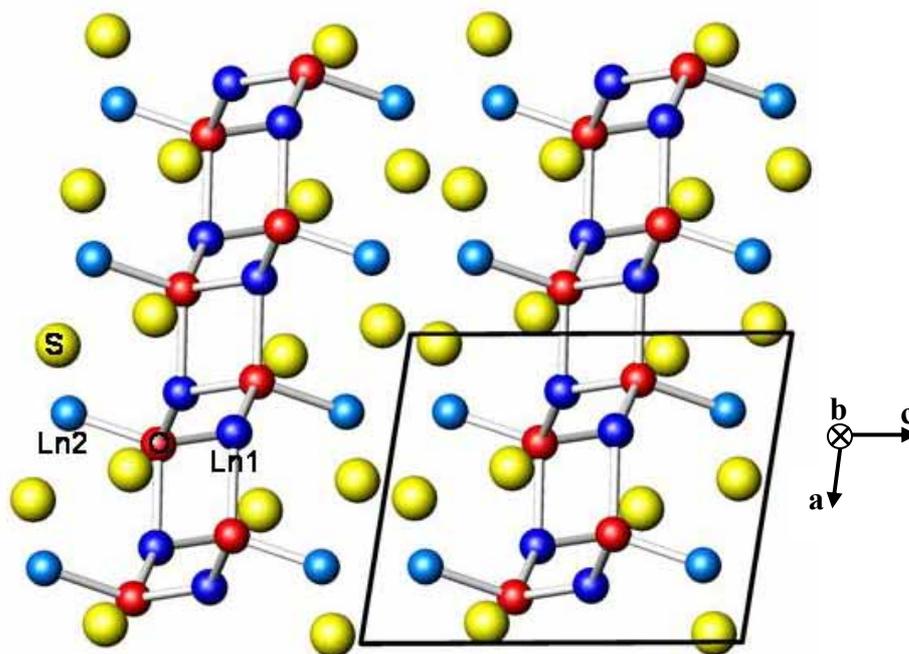


Figure 8 : Projection de la structure Ln_2OS_2 sur le plan ac .

La structure contient deux types d'environnements pour les cations Ln^{3+} , chacun en coordination 7 au sein d'un prisme triangulaire distordu monocapé. $\text{Ln}^{3+}(1)$ est entouré de trois atomes d'oxygène et de quatre atomes de soufre et $\text{Ln}^{3+}(2)$ de six atomes de soufre et d'un d'oxygène. La figure 8 montre une projection de la structure cristalline dans le plan ac . On peut observer la présence de chaînes infinies bidimensionnelles $[\text{Ln}(1)\text{Ln}(2)\text{O}]^{4+}$ où $\text{Ln}(2)$

²⁶ K. J. Range, K. G. Lange, A. Gietl, *J. Less Common Met.* 158 (1990) 137.

occupe une position terminale. Ces feuillets alternent avec deux types différents d'atomes de soufre constituant quatre couches de part et d'autres des chaînes oxygénées compactes. Ces couches sont dès lors plus relaxées les unes par rapport aux autres.

IV Les oxysulfures et fluorosulfures de terres rares quaternaires.

IV.1 Introduction.

Les oxysulfures et fluorosulfures de terres rares ternaires présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes, notamment de stabilité chimique et thermique. C'est pourquoi des recherches ont été développées en introduisant d'autres cations à l'origine des propriétés optiques ou de conduction ionique par exemple. Dans ces matrices fut ainsi envisagée l'insertion d'un second cation.

De nouveaux composés oxysulfurés mixtes constitués par des terres rares et un second cation trivalent ou tétravalent: Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , As^{3+} et Cr^{3+} ont été préparés. Les premières structures résolues CeOBiS_2 ^[3] et $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ ^[27] peuvent être décrites à partir de feuillets. Dans ces structures, des blocs terre rare-oxygène analogues à ceux que l'on retrouve dans $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$, alternent avec des couches de soufre au sein desquelles s'insère le second cation en coordinence octaédrique. A l'heure actuelle, un nombre très important d'oxysulfures quaternaire a été synthétisé et la majorité de ces composés présente des structures à couches ou à rubans. Nous commençons notre présentation des oxysulfures de terres rares quaternaires par les composés $\text{Ce}_{2n-2}^{\text{III}}\text{Ce}_2^{\text{IV}}\text{O}_{2n}\text{S}_{n+1}$ et $\text{U}_2\text{Ln}_{2n-2}\text{O}_{2n}\text{S}_{n+1}$ qui ont une structure proche de $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

IV.2 Les oxysulfures de cérium à valence mixte et les phases $\text{U}_2\text{Ln}_{2n-2}\text{O}_{2n}\text{S}_{n+1}$.

Les composés de formule $\text{Ce}_{2n-2}^{\text{III}}\text{Ce}_2^{\text{IV}}\text{O}_{2n}\text{S}_{n+1}$ ($n = 2, 3$) et $\text{U}_2\text{Ln}_{2n-2}\text{O}_{2n}\text{S}_{n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La}, n = 2 \text{ à } 6$; $\text{Ln} = \text{Ce-Tb}, n = 2, 3$) ont été étudiés par l'équipe de M. Guittard et J. Flahaut^[28,29,30].

²⁷ S. Jaulmes, M. Palazzi, E. Godlewski, J. Etienne, *Acta Cryst.* B38 (1982) 1707.

²⁸ J. Dugué, D. Carré, M. Guittard, *Acta Cryst.* B34 (1978) 3564.

²⁹ J. Dugué, D. Carré, M. Guittard, *Acta Cryst.* B35 (1979) 1550.

Les structures cristallines des composés $U_2Ln_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$ se rattachent directement à celles des oxysulfures de cérium de compositions $Ce_4O_4S_3$ et $Ce_6O_6S_4$. Pour $Ce_4O_4S_3$ qui présente une symétrie orthorhombique de groupe spatial $Pbam$, les paramètres cristallins ont pour valeurs $a = 6,851 \text{ \AA}$, $b = 14,529 \text{ \AA}$ et $c = 3,958 \text{ \AA}$. Pour $Ce_6O_6S_4$, de symétrie orthorhombique de groupe spatial $Pnam$, les paramètres cristallins ont pour valeurs $a = 6,856 \text{ \AA}$, $b = 21,491 \text{ \AA}$ et $c = 3,97 \text{ \AA}$. Les paramètres a et c de ces deux réseaux sont quasi-identiques et correspondent respectivement aux paramètres c et a de la maille hexagonale de Ce_2O_2S .

Les structures de Ce_2O_2S , $Ce_4O_4S_3$ et $Ce_6O_6S_4$ peuvent être comparées en prenant comme unité de base les motifs $[Ce_2O_2]^{m+}$ ($2 \leq m \leq 3$) qui sont présents dans les trois cas. Comme il est montré à la figure 9, dans Ce_2O_2S ces motifs s'associent pour former un feuillet plan de formule $[Ce_2O_2]_n^{2n+}$. Dans $Ce_4O_4S_3$ et $Ce_6O_6S_4$, ces motifs de base se réunissent par 2 ou 3 en formant des rubans de formule $[Ce_4O_4]_n^{6n+}$ et $[Ce_6O_6]_n^{8n+}$, séparés les uns des autres par des atomes de soufre. Le nombre excédentaire d'atomes de soufre par rapport à la formule Ce_2O_2S rend compte de l'oxydation d'une partie du cérium (III) en cérium (IV), les deux compositions pouvant s'écrire : $(Ce^{III})_2(Ce^{IV})_2O_4S_3$ et $(Ce^{III})_4(Ce^{IV})_2O_6S_4$.

Les structures cristallines de $Ce_4O_4S_3$ et $Ce_6O_6S_4$ peuvent se déduire de la structure de type Ln_2O_2S par un mécanisme de cisaillement périodique. Ce cisaillement intervient perpendiculairement au plan 110 de la maille hexagonale de Ln_2O_2S . Pour ne pas surcharger le manuscrit, ce mécanisme ne sera pas exposé en détail. Toutefois, le lecteur pourra se référer aux publications correspondantes^[28,29,31].

Les composés $U_2Ln_2O_4S_3$ et $U_2Ln_4O_6S_4$ ($Ln = La-Tb$) sont isostructuraux des composés $(Ce^{III})_2(Ce^{IV})_2O_4S_3$ et $(Ce^{III})_4(Ce^{IV})_2O_6S_4$, l'uranium se substituant au cérium IV. La série des composés de formule générale $U_2La_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$ a été étudiée pour des valeurs de n allant jusqu'à 6. Ces structures cristallisent toutes en symétrie orthorhombique, avec des paramètres a et c sensiblement identiques et avec un paramètre b qui augmente très fortement avec n ^[30]. Toutes ces structures peuvent se déduire de La_2O_2S en appliquant le mécanisme de cisaillement signalé précédemment.

³⁰ Vo Van Tien, M. Guittard, J. Dugué, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 11.

³¹ M. Guittard, J. Dugué, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 287 (1978) 173.

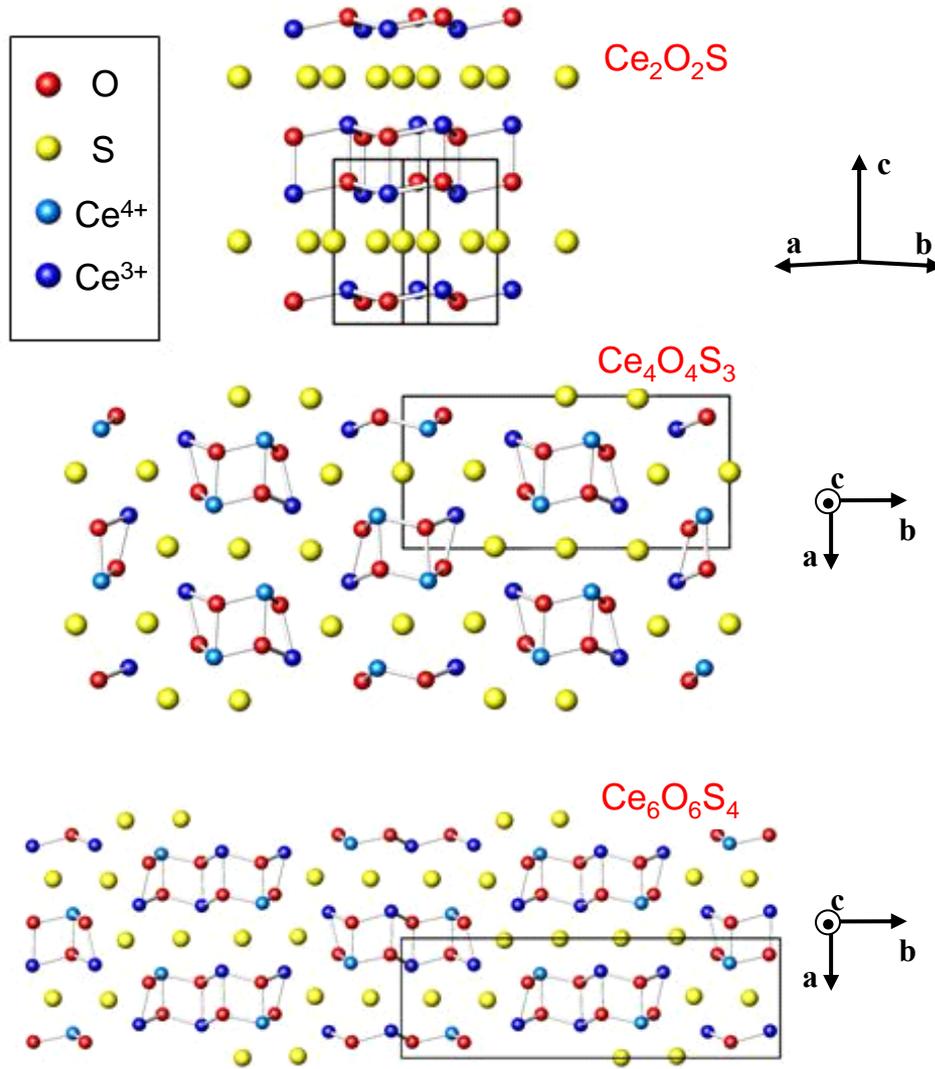


Figure 9 : Représentation des structures Ce_2O_2S , $Ce_4O_4S_3$ et $Ce_6O_6S_4$.

Les rubans d'oxydes des structures de type $U_2Ln_{2n-2}O_{2n}S_{n+1}$ et $Ce_{2n-2}^{III}Ce_2^{IV}O_{2n}S_{n+1}$ présentent deux particularités qui font leur originalité. Tout d'abord les deux cations interviennent dans le ruban d'oxydes, ensuite ce ruban adopte la géométrie d'un feuillet terre rare-oxygène semblable au feuillet présent dans Ln_2O_2S (voir paragraphe III.1.1). Nous verrons dans le prochain paragraphe que généralement les oxysulfures de terres rares contenant un second type de cations sont la plupart du temps des structures à feuillets (ou rubans) dans lesquelles le bloc oxygéné adopte une géométrie semblable à celle de $Ln_2O_2S_2$. De plus, dans ces composés le second cation s'associe aux atomes de soufre pour former un feuillet sulfuré.

IV.3 Les oxysulfures de terres rares quaternaires à couches.

La plupart des oxysulfures contenant deux métaux, dont une terre rare, présentent une structure à couche. Ces structures sont composées de feuillets de type Ln_2O_2 qui alternent avec des feuillets de formule générale M_xS_y ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$). Ces composés ont fait l'objet de très nombreuses publications. Une étude globale de cette famille à base de lanthanide de petite taille (La, Ce, Nd) a notamment été effectuée par M. Guittard et al^[32]. A notre connaissance aucune étude sur les oxysulfures quaternaires contenant des lanthanides lourds n'a été entreprise à ce jour.

Le tableau 1 rassemble les données cristallographiques des oxysulfures quaternaires à base de lanthanides légers présentant des structures en feuillets. Les différents types structuraux de ces oxysulfures sont représentés sur les figures 10 et 11.

Type structural	Symétrie, groupe d'espace	Couches de soufre	Composés (Ln)
$\text{LaOAgS}^{[33]}$	Quadratique, P4/nmm	2	LaOAgS , LaOCuS
$\text{Nd}_4\text{O}_4\text{Ga}_2\text{S}_5^{[34]}$	Orthorhombique, Pbc	2	$\text{Ln}_4\text{O}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (Pr-Sm) $\text{Ln}_4\text{O}_4\text{Ge}_{1,5}\text{S}_5$ (La-Nd)
$\text{La}_4\text{O}_4\text{Ga}_{1,72}\text{S}_{4,58}^{[35]}$	Quadratique, P4/mmm	3	$\text{Ln}_4\text{O}_4\text{Ga}_{1,72}\text{S}_{4,58}$ (La-Ce)
$\text{Ce}_4\text{O}_4\text{Ga}_2\text{S}_5^{[27]}$	Quadratique, I4/mmm	3	$\text{Ce}_4\text{O}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ $\text{La}_4\text{O}_4\text{As}_2\text{S}_5$
$\text{La}_2\text{O}_2\text{SnS}_3^{[36]}$	Orthorhombique, Pbnm	3	$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SnS}_3$ (La-Nd)
$\text{CeOBiS}_2^{[3]}$	Quadratique, P4/nmm	4	LnOBiS_2 (La-Nd) NdOSbS_2
$\text{LaOGaSe}_2^{[37]}$	Orthorhombique, P2 ₁ ab	4	LaOGaS_2 - α (basse temp.)

Tableau 1 : Types structuraux des oxysulfures quaternaires à base de terres rares.

³² M. Guittard, S. Benazeth, J. Dugué, S. Jaulmes, M. Palazzi, P. Laruelle, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* 51 (1984) 227.

³³ M. Palazzi, S. Jaulmes, *Acta Cryst.* B37 (1981) 1337.

³⁴ J. Dugué, M. Guittard, *Acta Cryst.* B38 (1982) 2368.

³⁵ S. Jaulmes, D. Carré, D. Palazzi, M. Guittard, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* 301 (1985) 259.

³⁶ P. Laruelle, M. Guittard, S. Benazeth, *Acta Cryst.* C41 (1985) 649.

³⁷ S. Benazeth, M. Guittard, P. Laruelle, *Acta Cryst.* C40 (1984) 345.

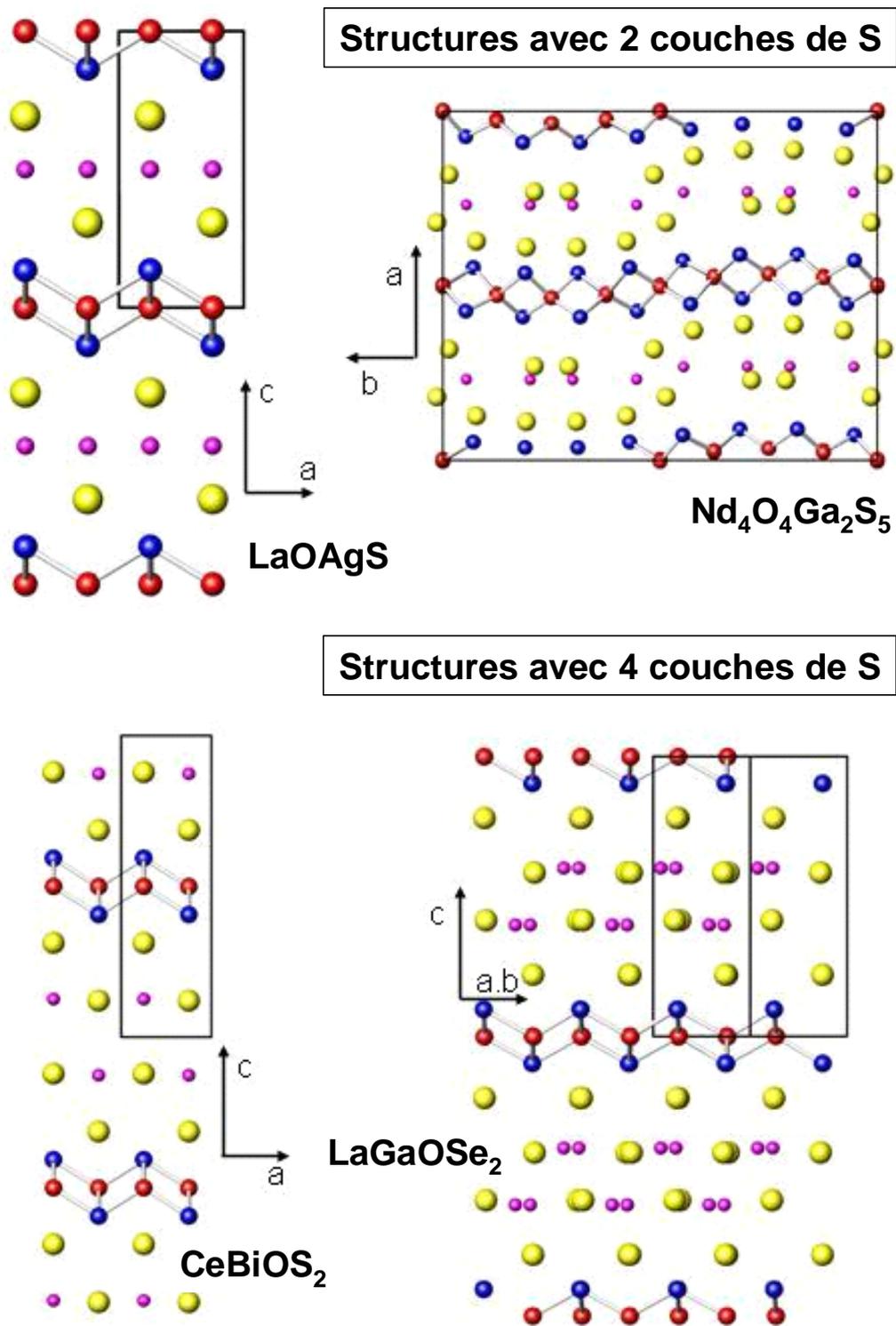


Figure 10 : Représentation des structures d'oxysulfures quaternaires de terres rares, avec 2 et 4 couches d'atomes de soufre.

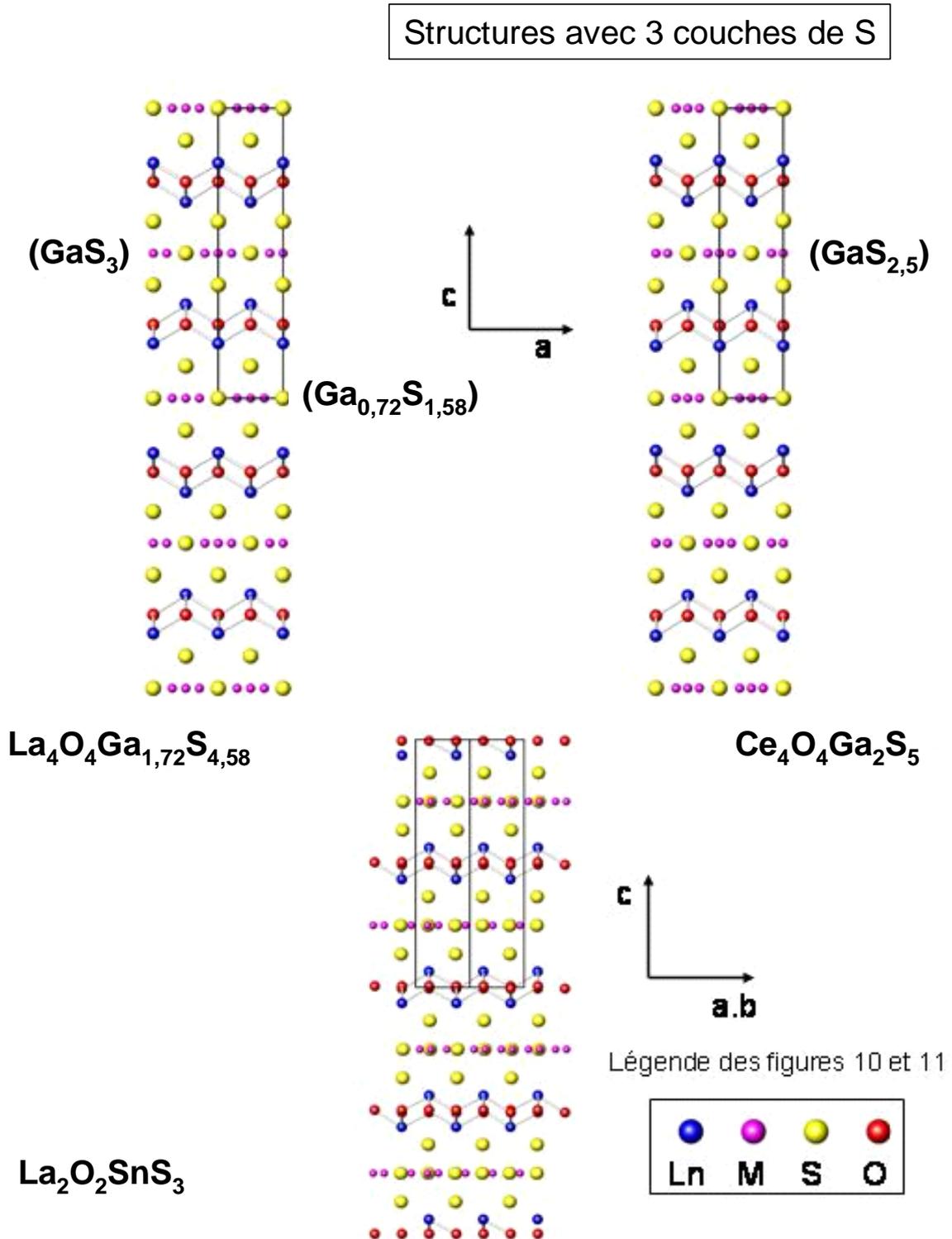


Figure 11 : Représentation des structures d'oxy-sulfures quaternaires de terres rares, avec 3 couches d'atomes de soufre.

Nous constatons que tous les composés énumérés dans le tableau 1 présentent des caractéristiques structurales communes.

Dans tous les cas, l'oxygène est lié exclusivement à la terre rare dans un feuillet de type $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$. Le second cation, quant à lui est uniquement lié à des atomes de soufre dans la couche de formule M_xS_y .

Toutes ces structures n'existent que pour les lanthanides légers, et souvent seulement avec le lanthane. Il semble donc que le rayon ionique de la terre rare soit un élément déterminant dans la construction de tels édifices cristallins.

Les feuillets terre rare - oxygène sont formés par des tétraèdres Ln_4O qui mettent en commun quatre de leurs six arrêtes. Les feuillets $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ sont toujours constitués de plans de cations et d'anions, excepté dans la structure $\text{Nd}_4\text{O}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ qui possède une structure très particulière en forme de vagues.

La géométrie des feuillets lanthanide - « petit anion » est celle que l'on retrouve dans les composés $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ et $\alpha\text{-LnSF}$. Cela n'est pas surprenant au vu des multiples couches sulfurées présentes dans ces structures (2, 3 ou 4). Il en résulte alors un nombre très important de tensions dans les feuillets M_xS_y aboutissant à un accroissement de la compacité des blocs sulfurés. Ainsi, le feuillet $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ est plus relaxé et s'organise selon un empilement que l'on retrouve dans les structures de type $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$.

Les feuillets M_xS_y sont formés par 2, 3 ou 4 couches d'atomes de soufre, avec des géométries compactes de type quadratique. Une simple couche de soufre dans ces composés n'est pas envisageable, le second cation M n'ayant pas suffisamment d'atomes de soufre autour de lui.

Le second cation M est entouré par 4 à 6 atomes de soufre. Seul dans le type structural CeOBiS_2 , le bismuth est présent dans un environnement octaédrique. Dans tous les autres cas, on constate l'existence de tétraèdres MS_4 . L'arrangement de ces tétraèdres en relation avec le feuillet (Ln_2O_2) est sensiblement le même dans toutes les structures qui possèdent un nombre identique de couches de soufre dans le feuillet (M_xS_y).

Finalement, nous pouvons remarquer que dans tous ces composés le nombre d'atomes d'oxygène est égal au nombre d'atomes de lanthanide. Si cette règle n'est pas respectée, il semble y avoir un réarrangement des structures. Par exemple, les composés $\text{La}_4\text{O}_3\text{As}_2\text{S}_6$ ^[38], $\text{La}_{10}\text{O}_6\text{In}_6\text{S}_{17}$ ^[39] et La_3OGaS_5 ^[40] se présentent sous forme de structures à rubans.

³⁸ M. Palazzi, S. Jaulmes, *Acta Cryst.* B37 (1981) 1340.

³⁹ L. Gastaldi, D. Carré, M. P. Pardo, *Acta Cryst.* B38 (1982) 2365.

⁴⁰ S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Guittard, *Acta Cryst.* C39 (1983) 1594.

Nous avons fait le choix de parler dans ce chapitre uniquement des oxysulfures de terres rares quaternaires, toutefois nous pouvons signaler qu'un nombre très important d'oxyséléniures de terres rares s'apparentent aux structures qui viennent d'être décrites.

IV.4 Les fluorosulfures quaternaires de terres rares.

Contrairement au nombre important de travaux sur les oxysulfures quaternaires, les fluorosulfures quaternaires à base de terres rares n'ont fait l'objet que de deux publications^[10,11]. Ces recherches, effectuées dans le groupe des matériaux fluorés à l'ICMCB ont donné lieu à la thèse de H. Laronze^[7]. L'objectif de ce travail était de moduler la géométrie des blocs $[\text{Ln}_2\text{F}_2]^{4+}$ des fluorosulfures $\alpha\text{-LnSF}$, comme dans les oxysulfures de terre rare, par l'insertion d'un second cation. La similitude des feuillets terre rare - « petit anion » présents dans les structures $\alpha\text{-LnSF}$ et oxysulfures quaternaires à couches, permettait en effet d'envisager la formation de fluorosulfures quaternaires semblables aux oxysulfures. Au cours de cette étude il ne fut trouvé aucun composé présentant une structure cristalline proche des structures des oxysulfures quaternaires à base de terre rare. Les fluorosulfures synthétisés présentent une structure originale en feuillets dérivée du type structural PbFCl et ont pour formule générale $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ avec $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$ et $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$.

Description de la structure de $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$)

La structure $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ est de symétrie quadratique (groupe d'espace $I4/mmm$, avec $a = 3,91 \text{ \AA}$ et $c = 19,25 \text{ \AA}$ pour $\text{Sm}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$). Cette structure présente un désordre cationique. En effet, le site de la terre rare peut être occupé jusqu'à 20 % par le cation divalent et le site cristallographique de ce dernier cation peut être rempli jusqu'à 40 % par Ln^{3+} . Il est également intéressant de noter que la position cristallographique dans laquelle est située l'ion F^- est occupée statistiquement à 50 %.

Nous venons de voir que dans les oxysulfures quaternaires de terre rare, le second cation s'insère au sein des couches de soufre pour former des feuillets (M_xS_y) , alors que le feuillet principal (Ln_2O_2) demeure lui inchangé. La phase $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ ne s'identifie pas à ce modèle. La structure conserve un caractère lamellaire, mais la modification ne se situe pas au niveau des couches de soufre mais dans le feuillet cationique lui-même. Ainsi, au bloc fluoré $[\text{Ln}_2\text{F}_2]^{4+}$ se substitue un feuillet beaucoup plus complexe de formule $[\text{Ln}_2\text{AF}_4]^{4+}$. Ces entités sont séparées comme dans le cas de la structure $\alpha\text{-LnSF}$ par des doubles couches d'atomes de

soufre $[S_2]^{4-}$. Contrairement à la structure α -LnSF, les feuillets $[Ln_2AF_4]^{4+}$ sont translattés les uns par rapport aux autres de $(\frac{1}{2} a + \frac{1}{2} b)$. Ce décalage est représenté sur la figure 12, où par souci de clarté l'atome de fluor a été placé sur un site à 8 équivalents $(0; \frac{1}{2}; z)$ bien qu'en réalité ces atomes occupent statistiquement à 50 % un site à 16 équivalents $(0; y; z)$. Les feuillets sont constitués de couches successives d'atomes de terre rare, d'alcalino-terreux, séparées les unes des autres par des couches d'atomes de fluor suivant la séquence Ln(A)-F-A(Ln)-F-Ln(A).

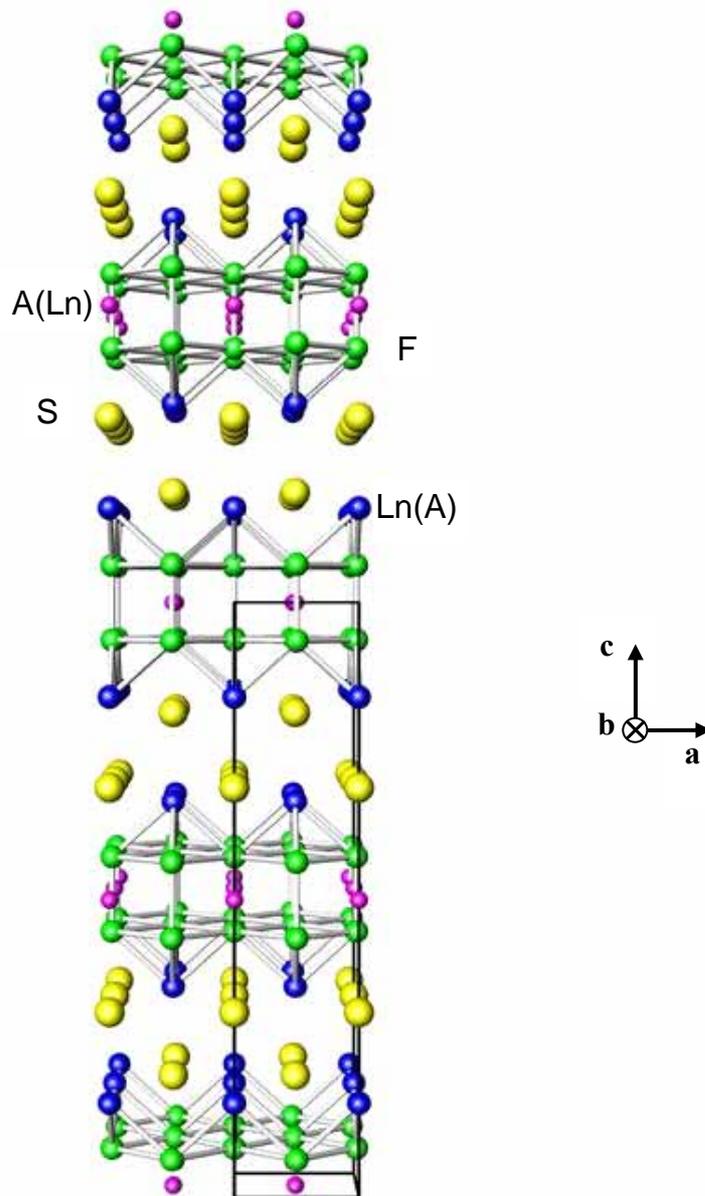


Figure 12 : Représentation de la structure lamellaire $Ln_2AF_4S_2$.

Dans ces feuillets, les sous couches Ln(A)-F, qui constituent les parties inférieures et supérieures du feuillet chargé positivement, forment des pyramides distordues dont la base est composée par les atomes de fluor et les sommets par les atomes de terres rares. Ces pyramides s'enchaînent par leur base en mettant en commun leurs quatre cotés. Chaque atome de fluor est lié à 2 atomes de terre rare et à deux atomes d'alcalino-terreux, au sein d'un tétraèdre distordu.

Dans cette structure, les atomes de soufre viennent se placer, comme dans α -LnSF, au sein de cavités créées par l'accolement des pyramides. Chaque atome de soufre est entouré par cinq atomes de terre rare (ou d'alcalino-terreux, taux maximum de 20 %).

Les atomes de terre rare (ou alcalino-terreux) se placent dans un site de coordinence 9 (position 4e), ou en coordinence 8 (position 2b). Le cation situé en position 4e, majoritairement la terre rare, est entouré par quatre atomes de fluor et par cinq atomes de soufre. L'environnement des cations est représenté à la figure 13. Dans ce site, l'environnement à (8 + 1) anions forme un antiprisme d'Archimède monocapé. La base de l'antiprisme, constituée par les quatre atomes de fluor, constitue un carré. Ce carré est plus ou moins distordu du fait de la position statistique occupée par les atomes de fluor. Le cation situé en position 2b, majoritairement occupé par l'alcalino-terreux est entouré par huit atomes de fluor qui forment un site cubique plus ou moins distordu.

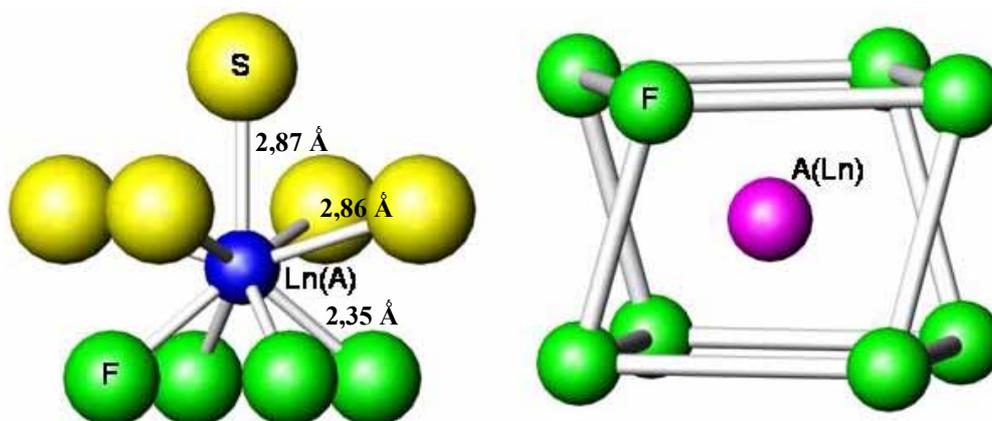


Figure 13 : Polyèdres de coordination de la terre rare et de l'alcalino-terreux dans les composés $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$.

Récemment T. Schleid^[9] a publié des travaux sur la résolution de la structure cristalline de $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$. Il s'agit du premier fluorosulfure de terres rares à valence mixte avec la formule $\text{Yb}_2^{\text{III}}\text{Yb}^{\text{II}}\text{F}_4\text{S}_2$. Selon l'auteur, ce composé est isostructural des composés de formule $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$. Cependant dans l'affinement de cette structure, celui-ci place les atomes de fluor dans une position à 8 équivalents $8g(0, \frac{1}{2}, z)$. Les distances Yb-F sont alors de l'ordre de 2,44 Å. Dans YbOF ^[41] et YbF_3 ^[42] les distances Yb-F se situent dans la gamme 2,22-2,36 Å pour un ytterbium de valence III L'ytterbium II a un rayon ionique semblable à celui du calcium. Nous pensons donc que les distances $\text{Yb}^{\text{II}}\text{-F}$ doivent être proches des distances Ca-F. (2,36 Å^[43], dans CaF_2). Ainsi étant donné le taux d'ytterbium divalent et trivalent, on s'attend plutôt à une distance Yb-F moyenne voisine de 2,30 Å. Nous pensons qu'en fait il est plus logique de positionner les atomes de fluor dans la position à 16 équivalents, proposée par H. Laronze, ce qui permet d'obtenir une solution plus satisfaisante avec des distances Ln-F cohérentes.

IV.5 Comparaison entre oxysulfures et fluorosulfures : Formation des feuillets.

Les structures quaternaires en feuillets des oxysulfures et des fluorosulfures à base de terre rare ne présentent pas le même arrangement du bloc cationique. Dans ces derniers la terre rare et le second cation sont entourés d'atomes de fluor dans leur première sphère de coordination, alors que dans les oxysulfures la terre rare est environnée d'abord d'atomes d'oxygène et le second cation est lié exclusivement aux atomes de soufre.

Deux différences de composition existent entre les oxysulfures et les fluorosulfures quaternaires à base de terres rares : la nature du second cation et la présence soit d'oxygène soit de fluor. Nous n'attribuons pas la différence d'empilement à la présence d'oxygène ou de fluor. En effet, les feuillets de type $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ des oxysulfures quaternaires sont similaires aux feuillets $[\text{Ln}_2\text{F}_2]^{4+}$ des fluorosulfures. La substitution oxygène-fluor n'a donc probablement aucune influence sur l'insertion du second cation, que ce soit dans la couche de soufre ou dans le feuillet terre rare.

Nous avons comparé les électronégativités de Pauling des différents types de cations (hors terre rare) présents dans les compositions quaternaires (tableau 2).

⁴¹ A. Taoudi, J. P. Laval, B. Frit, *Mat. Res. Bull.* 29 (1994) 1137.

⁴² B. V. Bukvetskii, L. S. Garashina, *Koord. Khim.* 3 (1977) 791

⁴³ F. Hund, K. Z. Lieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1952) 17.

	Cu(I)	Ga(III)	Ge(IV)	As(III)	Ag(I)	Sn(IV)	Sb(III)	Bi(III)	Ca(II)	Sr(II)
χ_{Pauling}	1,9	1,81	2,01	2,18	1,93	1,96	2,05	2,02	1	0,95

Tableau 2 : Électronégativités de Pauling de cations présents dans les fluorosulfures et oxy-sulfures.

Les cations Ca^{2+} et Sr^{2+} se distinguent des autres cations par leur faible électronégativité et ces atomes ne sont pas liés aux atomes de soufre dans les fluorosulfures quaternaires mais aux atomes de fluor.

Les structures $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$ et $\alpha\text{-LnSF}$ sont composées d'un feuillet terre rare - « petit anion » au caractère ionique et de couches de soufre au caractère covalent marqué qui comportent des distances courtes S-S. Ces deux types de structures sont à la base (géométrie du feuillet terre rare similaire) de la majorité des structures quaternaires présentées précédemment. L'électronégativité de Pauling du soufre est de 2,58, par conséquent si l'on veut conserver le caractère covalent des couches d'anions en y insérant un cation, il faut que celui-ci ait une électronégativité proche de celle du soufre pour former des liaisons covalentes. Les cations Cu^+ , Ag^+ , Ga^{3+} , Ge^{4+} , As^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} et Bi^{3+} ont une électronégativité proche de celle du soufre et s'insèrent donc dans les couches. Au contraire les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} ont des électronégativités faibles comparées à celle du soufre. Ainsi, associés aux atomes de soufre, ces ions formeraient des liaisons ioniques plus faibles et diminueraient la cohésion des couches de soufre. C'est pour cela que Ca^{2+} et Sr^{2+} s'insèrent préférentiellement dans le feuillet terre rare qui possède un caractère ionique déjà marqué de part la différence d'électronégativité entre la terre rare et l'oxygène ou le fluor. Ainsi l'équilibre des structures basé sur l'empilement des feuillets ioniques et de couches de soufre covalentes n'est pas perturbé.

Nous pouvons donc conclure que si le cation associé à la terre rare dans les oxy-sulfures et fluorosulfures possède une électronégativité de Pauling élevée, ce cation s'insère dans les couches de soufre, sinon il s'associe au feuillet contenant la terre rare.

V Réflexion sur les propriétés physiques des oxysulfures et fluorosulfures de terres rares.

La plupart des propriétés physiques des oxysulfures et des fluorosulfures de terres rares tournent autour de la conduction ionique et des propriétés optiques (absorption, émission).

V.1 La conduction ionique.

La synthèse de conducteurs ioniques oxysulfurés a été envisagée en raison de la structure particulière en feuillet de ces composés. Palazzi et al.^[5] ont alors imaginé un composé lamellaire, LaOAgS, formés par l'alternance de feuillets $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$ et de couches de soufre dans lesquelles s'insèrent les cations Ag^+ , en coordinence tétraédrique. Cette structure présente des propriétés comparables à celles de l'alumine β , à savoir une faible énergie d'activation, une importante stabilité thermique et aucune transformation polymorphique. Les oxysulfures de terres rares ont eux-mêmes des résistivités élevées, la conduction observée dans LaOAgS découlent de la mobilité importante de l'argent dans le feuillet covalent à base d'atomes de soufre. La conductivité de ce composé, bien que plus faible que celle des superconducteurs ioniques comme $\alpha\text{-AgI}$, $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ou RbAg_4I_5 est notable : de $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ entre 25°C et 250°C. Ces résultats ont été confirmés par la suite par Wilmer et al.^[44].

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune étude portant sur les propriétés de conduction ionique d'oxysulfures de terres rares contenant un second cation de valence supérieure à I. Nous pensons que les atomes de valences élevés tels que Ga^{3+} , Ge^{4+} , Bi^{3+} interagissent plus fortement avec les couches de sulfures, que l'ion Ag^+ , à cause de leur charge élevée. Ainsi cette interaction forte entre le second cation et le réseau soufré, freine la mobilité de ce cation et par conséquent les propriétés de conduction ionique de ces composés s'avèrent moins intéressantes.

V.2 Propriétés optiques.

Les propriétés optiques des composés de terres rares à anions mixtes, oxysulfures et fluorosulfures concernent soit l'émission soit l'absorption de ces composés.

⁴⁴ D. Wilmer, J. D. Jorgensen, B. J. Wuensch, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 961.

Les oxysulfures de terres rares, de formule $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, constituent une classe importante de luminophores. $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ qui est un luminophore rouge est présent les tubes cathodiques de nos écrans de télévision et $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$, qui émet dans le vert, est utilisé dans les écrans de radiographie X. L'avantage notable de ces matériaux, en plus de leur stabilité chimique et thermique, est leur bon rendement lumineux.

Le bon rendement lumineux de ces matériaux peut être corrélé à leurs caractéristiques structurales. Les transitions de phases ainsi que les défauts de matrice qui habituellement détériorent le rendement lumineux sont peu nombreux dans ces matrices où les feuillets $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ sont très rigides et stables.

Les fluorosulfures de terres rares présentent de bonnes propriétés d'absorption dans le visible, compatibles avec une utilisation en tant que pigments colorés pour les peintures et les plastiques.

Les pigments inorganiques colorés utilisés actuellement par l'industrie, comme CdS pour le jaune, HgS pour le rouge contiennent des éléments toxiques dont l'utilisation sera bientôt interdite par la réglementation européenne. Les industries chimiques se sont alors consacrées à la recherche de nouveaux matériaux. Parmi eux Rhodia, a développé la gamme de pigments Néolor© à base de sulfures de terres rares $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$. Ces composés proposent de très bonnes propriétés chromatiques mais leur stabilité chimique et thermique est limitée.

Les fluorosulfures de terres rares du fait de leur composition mixte, fluor et soufre, sont beaucoup plus stable aussi bien chimiquement que thermiquement. Cette stabilité est attribuable à un renforcement de la liaison Ln-S, par rapport aux sulfures simples, à cause de la création d'une liaison antagoniste Ln - F. Les propriétés chromatiques des fluorosulfures de terres rares étant comparables à celles des sulfures Néolor© ces composés sont de bons candidats en vue d'utilisations industrielles. L'origine de l'absorption dans ces composés sera exposée en détail dans le chapitre 3.

Enfin, nous pouvons signaler que des études récentes^[45, 46] sur le composé LaOCuS , isotype de LaOAgS , ont montré des potentialités d'applications en optoélectronique, mélangeant conduction électronique et optique, et pouvant être utilisé comme diode électroluminescente UV ou violette.

⁴⁵ K. Ueda, H. Honoso, N. Sakura, M. Hirano, *Appl. Phys. Lett.* 78(16) (2001) 2333.

⁴⁶ K. Takase, M. Koyano, T. Shimizu, K. Makihara, Y. Takahashi, Y. Takano, K. Sekizawa, *Solid State Commun.* 123 (2002) 531.

VI Conclusions.

Dans ce chapitre ont été présentés les principaux oxy-sulfures et fluoro-sulfures de terres rares connus au début de notre étude. La très grande majorité de ces composés ternaires ou quaternaires se présentent sous forme de structures à couches.

Nous avons cherché à expliquer, la formation de ce type de structures en feuillets en nous basant sur les différences physico-chimiques des anions, notamment l'électronégativité et la polarisabilité.

La géométrie variable des feuillets contenant la terre rare, en réalité leur compacité, est liée à la relaxation des couches de soufre. Une couche simple est très relaxée et le feuillet terre rare peut ainsi se réarranger sous la forme d'un empilement compact maximum. Ce n'est pas le cas lorsque les composés sont formés de couches de soufre multiples, ou d'une couche de paires disulfures.

En se basant sur l'électronégativité des cations associés à la terre rare dans les structures quaternaires, nous avons pu expliquer l'insertion de ces cations soit au sein des couches de soufre soit dans le feuillet à base de terre rare.

Enfin les propriétés physiques des oxyfluoro-sulfures et fluoro-sulfures ont été évoquées.

Nous nous sommes alors intéressé à l'ajout d'oxygène au sein des fluoro-sulfures ou de fluor dans les oxy-sulfures afin de moduler les propriétés structurales et de les corrélérer aux propriétés optiques. Ces nouveaux composés sont décrits dans le chapitre 2.

Chapitre 2

Cristallochimie des (oxy)fluorosulfures de terres rares.

Nous avons synthétisé une série d'oxysulfures, de fluorosulfures et d'oxyfluorosulfures à base de lanthane dans le but de déterminer les structures de ces composés et de les corrélérer à leurs propriétés d'absorption UV. L'investigation structurale des phases $La_2AF_4S_2$ fait donc l'objet de la première partie de ce chapitre. La suite de ce chapitre est consacrée à la cristallochimie des oxyfluorosulfures de terres rares, nouveaux composés à anions mixtes. Les différentes structures sont détaillées et les filiations avec les oxysulfures et fluorosulfures de terres rares sont exposées. Enfin le composé $La_4O_2F_2S_3$ fait l'objet d'une étude particulière, dans la dernière partie de ce chapitre, de par le caractère incommensurable de cette phase.

I Introduction.

Les études effectuées sur les composés à anions mixtes oxygène/soufre et fluor/oxygène ont révélé leur bonne stabilité thermique ainsi qu'une inertie chimique remarquable^[1,2]. Ces propriétés de stabilité peuvent être attribuées entre autres à la composition qui associe deux anions aux propriétés physico-chimiques différentes (polarisabilité, électronégativité). Il se crée alors au sein du solide des liaisons chimiques de nature différentes. Ainsi autour du cation, la présence de plusieurs anions contribue, du fait d'une polarisation modulable et adaptable, à accroître la stabilité de l'édifice cristallin.

La synthèse de composés à base de terres rares associés à de l'oxygène du soufre et du fluor semble intéressante à plusieurs niveaux.

Premièrement un des objectifs de ce travail est d'établir des corrélations entre les propriétés d'absorption dans le domaine UV-visible de ces composés et leurs structures. L'association de soufre, d'oxygène et de fluor doit permettre de moduler les propriétés optiques des structures à anions mixtes déjà existantes et de déterminer l'influence de chaque anion sur les propriétés d'absorption.

Deuxièmement dans notre description sur les composés oxysulfurés et fluorosulfurés à base de terres rares nous avons pu remarquer que les feuillettes contenant la terre rare et le « petit anion » sont chargés uniquement 2+ ou 4+. Ainsi l'association d'oxygène et de fluor doit permettre l'obtention d'un nouveau type de bloc terre rare chargé 3+.

¹ M Palazzi, C. Carcaly, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* 35 (1980) 150.

² H. Laronze, Thèse de l'Université de Bordeaux I (1999).

Enfin le caractère, ionique, covalent ou bien iono-covalent des diverses liaisons terre rare - anion va influencer d'une part sur la stabilité de ces phases mais aussi leurs propriétés physiques.

Les composés contenant une terre rare et trois anions différents sont très peu nombreux à être référencés. Au début de notre étude seuls des nitrosulfochlorures^[3, 4, 5, 6, 7] et oxysulfochlorures^[8] ainsi qu'un oxynitrobromure^[9] avaient été caractérisés. C'est pour cette raison que nous nous sommes inspirés des fluorosulfures et oxysulfures de terres rares présentés dans le chapitre 1 pour imaginer les premières compositions oxyfluorosulfurées à base de terres rares.

II Synthèse des (oxy)fluorosulfures de terres rares.

Dans ce paragraphe, nous allons décrire dans un premier temps la préparation des produits de départ (composés fluorés, sulfurés et oxygénés) et dans un second temps, les modes de synthèse des oxyfluorosulfures.

II.1 Produits de départ.

II.1.1 Les fluorures.

L'utilisation du fluor est délicate de par la nature même de l'élément. La préparation de composés fluorés nécessite donc des précautions particulières. Les méthodes de préparation des fluorures sont rassemblées dans l'ouvrage intitulé « Inorganic Solid Fluorides, Preparative Methods »^[10].

Nous allons décrire ici la synthèse des fluorures nécessaires à la préparation des oxyfluorosulfures.

³ T. Schleid, M. Meyer, *Z. Kristallogr.* 211 (1996) 187.

⁴ F. Lissner, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 (1994) 1998.

⁵ M. Meyer, T. Schleid, *Z. Kristallogr.* 214 (1999) 23.

⁶ F. Lissner, M. Meyer, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 275.

⁷ F. Lissner, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 1747.

⁸ T. Schleid, F. Lissner, *Z. Naturforsch.* B49 (1994) 340.

⁹ M. Lulei, S. J. Steinwand, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 2671.

¹⁰ J. Grannec, L. Lozano, *Inorganic Solid Fluorides, Preparative Methods*, P. Hagemuller Ed. Academic Press. (1985).

Les trifluorures de lanthane et de néodyme.

LaF_3 et NdF_3 sont obtenus à partir de leurs oxydes respectifs La_2O_3 et Nd_2O_3 . L'oxyde est tout d'abord placé dans une nacelle en nickel puis chauffé à 500°C sous vide dynamique pendant 12h pour éliminer les traces d'eau pouvant être présentes dans le produit. A température ambiante, le produit est traité sous courant gazeux de fluor F_2 , d'abord dilué (avec de l'argon) afin d'éviter une réaction exothermique violente, le taux de fluor est progressivement augmenté, jusqu'à obtenir F_2 pur. On accroît la température simultanément avec le taux de fluor. Ce traitement est effectué durant une douzaine d'heure à 500°C .

Les trifluorures de cérium et de samarium.

Les trifluorures CeF_3 et SmF_3 sont préparés à partir de leurs oxydes respectifs CeO_2 et Sm_2O_3 . L'oxyde placé dans une coupelle de platine est traité par $\text{NH}_4\text{F.HF}$ mélangé à de l'acide fluorhydrique. Le mélange est alors chauffé à l'aide d'un bain de sable à une température entre 100 et 200°C . Après plusieurs traitements, le mélange est passé sous courant de HF à 800°C pour éliminer toute trace résiduelle d'oxydes ou d'oxyfluorures.

Les fluorures alcalino-terreux SrF_2 et CaF_2 , nécessaires à la synthèse des phases $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) sont des produits commerciaux titrant à 99,9 %. Ils sont desséchés préalablement sous vide dynamique à 150°C , afin d'éliminer toute trace d'eau.

Les fluorures sont pour un certain nombre d'entre eux hygroscopiques et parfois corrosifs, ils doivent donc être conservés en atmosphère sèche pour éviter toute dégradation.

II.1.2 Les sulfures.

Les sulfures de terres rares utilisés dans nos synthèses sont fournis par Rhodia. Il s'agit de sulfures sous la forme $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$, purs à 99,99 %. Les sulfures sont dégazés sous vide dynamique à 150°C pendant plusieurs heures pour éliminer toute trace d'humidité. Les sulfures sont ensuite conservés en boîte sèche sous atmosphère d'argon pour éviter toute réhydratation.

II.1.3 Les oxydes.

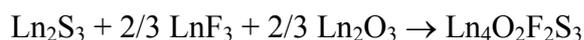
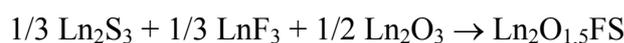
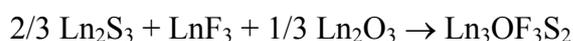
Pour la synthèse des oxyfluorosulfures nous avons utilisés des oxydes de terres rares commerciaux purs à 99,99 %. Les oxydes ont été dégazés à 800°C pendant 12h à l'air, puis

introduit en boîte sèche, certains d'entre eux se carbonatent et étant très sensible à l'humidité comme La_2O_3 .

II.2 Préparation des (oxy)fluorosulfures par voie solide.

Les (oxy)fluorosulfures de terres rares ont été synthétisés à partir de réactions à l'état solide.

Les mélanges sont réalisés dans une boîte sèche sous atmosphère d'argon. Les sulfures, fluorures et oxydes de terres rares et d'alcalino-terreux sont mélangés en quantités stoechiométriques selon les équilibres réactionnels suivants :



Le mélange est introduit dans un creuset de platine, dont l'ouverture a été simplement pincée. Le creuset est placé dans un tube de quartz, maintenu sous atmosphère d'argon à l'aide d'un caoutchouc à vide pincé qui assure l'étanchéité. Le tube est sorti de la boîte sèche ; le vide y est fait pendant 40 min et ensuite le tube de quartz est scellé sous vide statique.

Le traitement thermique des produits est le suivant :

- Montée en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Palier : $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ ($1100^\circ\text{C} / 24\text{h}$), $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ ($1200^\circ\text{C} / 24\text{h}$),
 $\text{Ln}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ ($900^\circ\text{C} / 24\text{h}$), $\text{Ln}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ ($1250^\circ\text{C} / 48\text{h}$).
- Refroidissement à $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pour que la réaction soit totale, il est parfois nécessaire d'effectuer un recuit. Le composé est alors broyé avant d'être recuit à la même température que précédemment.

Dans le but d'obtenir des monocristaux des différentes phases, nous avons effectué des traitements thermiques différents. Ainsi des monocristaux de couleur rouge de formulation $\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ ont été obtenus en chauffant lentement ($15^\circ\text{C}/\text{h}$) le mélange de départ et en

effectuant un refroidissement très lent à 5°C/h. L'oxyde de cérium Ce₂O₃ étant extrêmement difficile à stabiliser, nous avons utilisé CeO₂ comme produit de départ.

Le contrôle de la composition des différents oxyfluorosulfures synthétisés a été effectuée au moyen de différentes techniques telles que l'analyse élémentaire, la mesure de densité et la microsonde de Castaing. Pour chaque composé sont précisées la ou les techniques mises en oeuvre dans le but de déterminer sa composition chimique.

Pour les produits synthétisés sous forme de poudre, la distribution de la taille des particules, a été contrôlée au moyen d'un granulomètre Mastersizer. Pour toutes les phases la taille des particules est comprise entre 1 et 5 µm et la distribution granulaire demeure quasi-identique.

II.3 Sulfuration de précurseurs oxyfluorés.

La synthèse en tube scellé des (oxy)fluorosulfures est une synthèse délicate au niveau de sa mise en oeuvre et qui ne permet pas de contrôler la granulométrie des poudres obtenues. Ce paramètre est par ailleurs très important pour des applications dans le domaine des pigments colorés ou des absorbeurs UV.

Dans le but de diversifier nos modes de synthèse des (oxy)fluorosulfures, un appareillage de sulfuration a été mis en place par E. Durand. Il s'agit d'un four tubulaire dans lequel il est possible de créer une atmosphère sulfurante sous forme dynamique. Les gaz sulfurants à notre disposition sont H₂S et/ou CS₂.

Ce type de montage permet l'obtention de fluorosulfures de terres rares à partir de précurseurs oxyfluorés ou fluorocarbonatés par substitution de l'oxygène ou du groupement carbonate par le soufre^[11]. La taille des particules de fluorosulfures ainsi obtenues est inférieure au micron.

Au moyen de cet appareillage nous avons alors tenté de synthétiser des oxyfluorosulfures. Sur les premiers essais, nous avons obtenu un mélange de phases. Les conditions restent donc encore à optimiser pour l'obtention de composés oxyfluorosulfurés purs. Parallèlement la synthèse de fluorosulfures α-LnSF, par sulfuration d'oxyfluorures nous a permis d'étudier l'influence de la synthèse sur les propriétés d'absorption des matériaux. Cette étude est présentée dans le chapitre suivant.

¹¹ Brevet Rhodia Chimie n° WO0073210.

III Résolution structurale des phases $\text{La}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ (A = Ca, Sr).

III.1 Affinements structuraux.

Les affinements des structures de $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ et de $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ ont été entrepris à partir des diagrammes de diffraction X obtenus sur poudre selon la méthode Rietveld à l'aide du programme Rietica 1.77^[12]. L'affinement sur poudre par la méthode Rietveld est décrit en annexe. Le tableau 1 résume les conditions d'acquisition et d'affinement des diagrammes de poudre.

Dans la méthode Rietveld, le facteur de fiabilité ou de confiance de Bragg (R-Bragg) est considéré comme le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural proposé, même si le choix de la fonction de profil peut avoir un fort impact sur sa valeur^[13].

Les modèles structuraux de départ pour les affinements des diagrammes de diffraction X ont été basés sur les travaux de H. Laronze concernant les composés à base de cérium et samarium trivalents. La symétrie des phases est quadratique, groupe d'espace $I4/mmm$. Les affinements ont été conduits en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotropes. Les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans les tableaux 2 et 3. Les diagrammes de diffractions X expérimentaux et calculés ainsi que les fonctions différences sont représentés sur les figures 1 et 2.

Dans le composé $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ les atomes de lanthane et de calcium occupent simultanément les sites 4e et 2b. Le site 4e est occupé à 88 % par la terre rare et 12 % par le calcium. Le site 2b est quant à lui occupé à 25 % par le lanthane et à 75 % par le calcium. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par H. Laronze. Les atomes de soufre et de fluor se placent respectivement en position 4e et 16n. Les atomes de fluor occupent statistiquement à 50 % ce site à 16 équivalents.

¹² Hunter B. A., (2001) RIETICA Rietveld analysis using a Visual Interface, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Menai N. S. W., Australia.

¹³ J. Hölsä, M. Lastuaari, J. Valkonen, *Mater Sci. Forum.* 278-281 (1998) 38.

Conditions d'acquisitions des données		
Diffractomètre	Philips PW 1050, géométrie Bragg-Bentano	
Radiation	$\lambda_1 = 1,54051 \text{ \AA}$; $\lambda_2 = 1,5433 \text{ \AA}$	
	Monochromateur graphite	
Domaine angulaire	$5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$	
Pas et temps de comptage	0,02° - 30 s	
Programme d'affinement	Rietica 1.77 (1997)	
Affinement	La₂CaF₄S₂	La₂SrF₄S₂
Nombre de paramètres de bruit de fond	12 (polynôme de Cheybshev)	
Décalage d'origine	0,05829(2)	-0,153(3)
Facteur d'échelle	0,00084(1)	0,000590(3)
Cristal		
Symétrie	Quadratique	
Groupe d'espace	I4/mmm	
Paramètres de maille (Å)	a = 4,01377(6)	a = 4,10869(9)
	c = 19,48719(35)	c = 19,70056(48)
Volume de maille (Å ³) ; Z	313,94(8) ; 2	332,57(1) ; 2
Densité (g/cm ³)	4,686	5,193
Nombre de paramètres affinés	33	33
Profil		
Fonction	Pseudo-Voigt « classique »	
	U	0,013(3)
		0,046(4)
Fonction de Caglioti	V	0,011(2)
		-0,005(4)
	W	0,0027(6)
		0,008(1)
η		0,69(1)
		0,49(1)
Facteur d'asymétrie		0,051(1)
		0,043(2)
Facteurs de confiance	R _p = 9,53 %	R _p = 10,56 %
	R _{wp} = 14,35 %	R _{wp} = 14,29 %
	R-Bragg = 4,15 %	R-Bragg = 6,55 %
		R-Bragg (SrF₂) = 5,88 %

Tableau 1 : Conditions d'acquisition et caractéristiques des affinements des diffractogrammes de poudres des phases La₂CaF₄S₂ et La₂SrF₄S₂.

Atome	Site	x	y	z	B(Å ²)	n
La-1	4e	0	0	0,15328(4)	0,14(2)	0,88(2)
Ca-1	4e	0	0	0,15328(4)	0,14(2)	0,12(2)
La-2	2b	0	0	0,5	0,73(8)	0,25(1)
Ca-2	2b	0	0	0,5	0,73(8)	0,75(1)
S	4e	0	0	0,3048(1)	1,34(9)	1
F	16n	0	0,451(2)	0,0657(2)	0,55(15)	0,5

Tableau 2 : Positions atomiques, facteurs de déplacement atomique et taux d'occupation (n) issus de l'affinement de La₂CaF₄S₂.

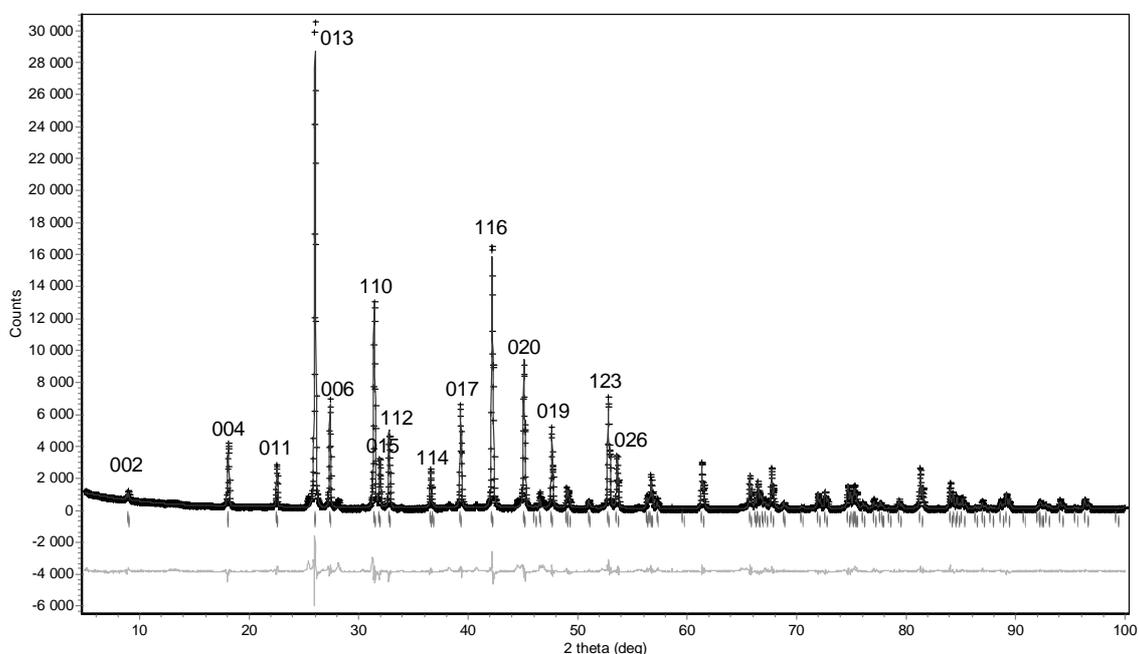


Figure 1 : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (points) et calculé (ligne) ainsi que la fonction différence (grisée) du composé La₂CaF₄S₂.

Les facteurs d'agitation thermique (B) ont tous été affinés et présentent des valeurs cohérentes. Les résultats obtenus sont très satisfaisants avec notamment un facteur de confiance R-Bragg faible de 4,15 %. Ces affinements confirment les hypothèses structurales de H. Laronze sur Sm₂CaF₄S₂. On notera néanmoins les valeurs importantes du facteur B pour le soufre et faible dans le cas du fluor.

Pour réaliser l'affinement de la structure de $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$, nous nous sommes appuyés sur les résultats obtenus lors de l'affinement de la composition $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$.

L'obtention de la phase pure $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$, s'est avérée extrêmement difficile même après de nombreux recuits. Il reste toujours dans le mélange de poudres une faible quantité de SrF_2 (5 %) que l'on peut mettre en évidence à partir d'un diagramme de diffraction X. C'est pourquoi nous avons effectué un affinement structural prenant en compte la présence de SrF_2 .

Les diffractogrammes de poudre ne permettent pas d'avoir une information précise sur les facteurs de déplacement atomique. De plus, lors d'un affinement multiphasés il est très difficile de trouver des facteurs d'agitation thermique cohérents en accord avec les taux d'occupation. Nous avons donc choisi de fixer les facteurs de déplacement atomique de l'affinement de $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ aux valeurs trouvées lors de l'affinement de $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$. Les taux d'occupation ont été quant à eux affinés.

L'affinement entrepris sur la structure $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ donne des résultats satisfaisants avec un facteur de confiance R-Bragg égal à 6,55 %. La figure 2 représente les diffractogrammes X calculé et expérimental ainsi que la fonction différence.

Atome	Site	x	y	z	$B(\text{Å}^2)^{(*)}$	n
La-1	4e	0	0	0,15837(5)	0,14	0,83 (3)
Sr-1	4e	0	0	0,15837(5)	0,14	0,17(3)
La-2	2b	0	0	0,5	0,73	0,34(2)
Sr-2	2b	0	0	0,5	0,73	0,66(2)
S	4e	0	0	0,3084(2)	1,34	1
F	16n	0	0,397(1)	0,0669(3)	0,56	0,5

Tableau 3 : Positions atomiques, facteurs de déplacement atomique et taux d'occupation (n) issus de l'affinement de $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$. ^(*) fixé aux valeurs de $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$.

Les éléments lourds, lanthane et strontium sont statistiquement distribués sur des positions 4e et 2b. L'occupation du lanthane est de 83 % dans le site 4e et de 34 % dans le site 2b. Ainsi nous pouvons écrire la formule suivante $[\text{La}_{1,66}\text{Sr}_{0,34}] [\text{La}_{0,34}\text{Sr}_{0,66}]\text{F}_4\text{S}_2$. Un autre site de type 4e est occupé par les atomes de soufre. Les atomes de fluor occupent également un site à 16 équivalents, rempli à 50 %. L'occupation de ce site 16n (0 ; 0,397 ; 0,0669) par les atomes de fluor plutôt que le site 8g (0 ; $\frac{1}{2}$; z) permet d'obtenir des distances La-F cohérentes au sein de la structure.

Dans l'affinement le rapport molaire La/Sr est égal à deux, or sur le diffractogramme on note la présence de SrF_2 . Nous pouvons donc nous demander où se trouve l'excès de lanthane. En réalité l'impureté que nous identifions comme SrF_2 est probablement un fluorure de formule $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ avec une structure cristalline similaire à celle de SrF_2 . On peut d'ailleurs remarquer que le paramètre de maille affiné est légèrement supérieur ($a = 5,8477(3)$ Å) à celui issu de la littérature relative à SrF_2 (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $a = 5,80$ Å).

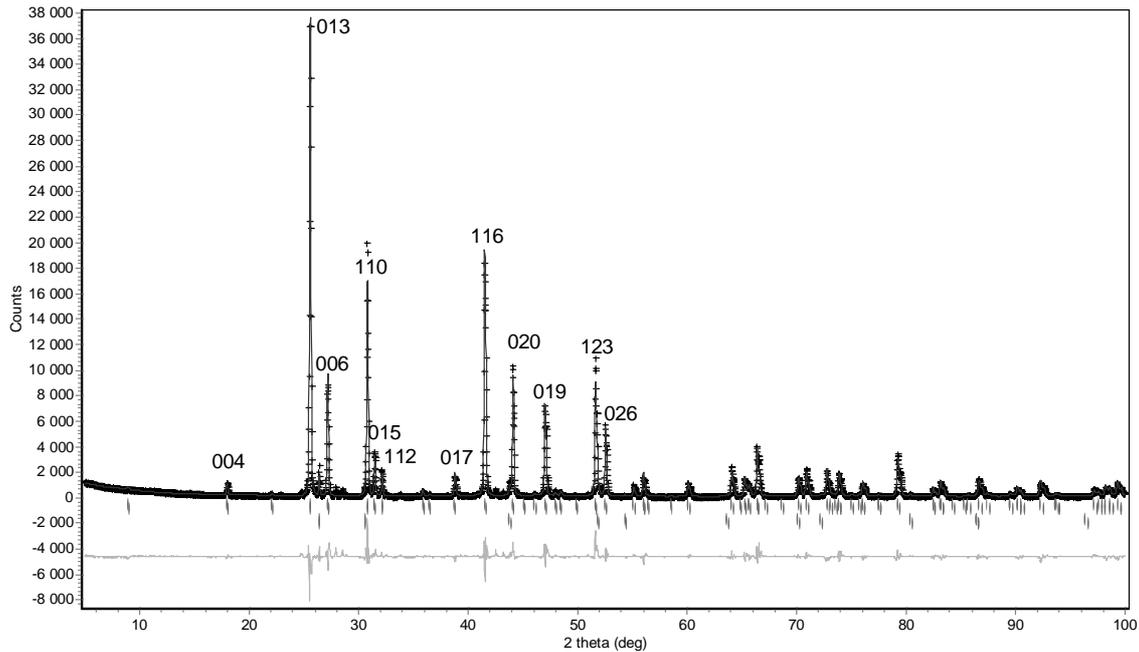


Figure 2 : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (points) et calculé (ligne) ainsi que la fonction différence (grisée) du composé $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$.

III.2 Description des structures et discussion.

Les structures $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ et $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ s'apparentent aux structures de type $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$). Elles peuvent être décrites comme un empilement le long de l'axe c de feuillets de formulation $[\text{La}_2\text{AF}_4]$ chargés $4+$ et de doubles couches d'atomes de soufre $[\text{S}_2]^{4-}$. Les feuillets $[\text{La}_2\text{AF}_4]$ montrent une géométrie que l'on retrouve dans les composés $\alpha\text{-LnSF}$ et $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, à savoir que les cations et les atomes de fluor se situent sur des plans parallèles le long de l'axe c . Dans ces structures la création d'une double couche de soufre (ou couche de paires disulfures pour $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$) est à l'origine de la géométrie observée. Généralement les couches de soufre ainsi formées sont assez compactes et empêchent la

formation d'un empilement optimum du feuillet terre rare. C'est pour cette raison que les cations et les « petits anions » se placent alors parallèlement à l'axe c mais sur des plans différents.

Les géométries de polyèdres de coordination des cations sont les mêmes que celles précédemment décrites pour les structures de type $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$. Au sein du site Ln1, les cations La^{3+} (Ca^{2+} , Sr^{2+}) se situent dans un site de coordinence 9 de type antiprisme d'Archimède monocapé. Ce polyèdre est constitué de quatre atomes de fluor et de cinq atomes de soufre. Le second cation Ca^{2+} , Sr^{2+} (ou La^{3+}) se place au sein d'un cube distordu (coordinence 8) formé par des atomes de fluor. Les distances cation - fluor dans ce polyèdre sont comparables aux distances observées dans les composés CaF_2 ^[14] et SrF_2 ^[15]. L'ensemble des distances interatomiques de plusieurs fluorosulfures de terres rares de composition $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ et $\alpha\text{-LnSF}$ est proposé dans le tableau 4.

Composé	Distances Ln(A)-S (Å)	Distances Ln(A)-F (Å)	Distances (A)Ln-F (Å)
$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	$2,953(3) \times 5$	$2,487(7) \times 4$	$2,389(2) \times 8$
$\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$	$2,978(1) \times 4$ $2,955(3) \times 1$	$2,433(5) \times 4$	$2,478(3) \times 8$
$\text{Sm}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ ^[2]	$2,863 \times 4$ $2,876 \times 1$	$2,352 \times 4$	$2,350 \times 8$
LaSF ^[16]	$2,979 \times 4$ $2,944 \times 1$	$2,585 \times 4$	-
CeSF ^[2]	$2,953 \times 4$ $2,925 \times 1$	$2,559 \times 4$	-
SmSF ^[2]	$2,875 \times 4$ $2,873 \times 1$	$2,502 \times 4$	-

Tableau 4 : Distances interatomiques cations - anions dans quelques fluorosulfures à base de terre rare.

Dans le composé $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$, le polyèdre de coordination autour de La est constitué de quatre distances La-S longues ($2,978 \text{ \AA}$) et une courte ($2,955 \text{ \AA}$) comme dans LaSF . Dans $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$, les cinq atomes de soufre se trouvent à des distances égales du lanthane comme dans $\text{Sm}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ et SmSF . Il semble que dans les composés de formule $\text{Ln}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$, les cinq

¹⁴ F. Hund, K. Z. Lieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1952) 17.

¹⁵ J. B. Forsyth, C. C. Wilson, T. M. Sabine, *Acta Cryst.* A45 (1989) 29.

¹⁶ T. Schleid, H. Grossholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 2693.

atomes de soufre du polyèdre de coordination de la terre rare, soient toujours à égale distance de Ln. Une telle géométrie n'apparaît pas dans LaSF. On note également une réduction de la disparité des distances Ln-S de LaSF à SmSF.

Ces affinements structuraux sur les composés $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ (A = Ca, Sr) à base de lanthane nous ont permis de bien définir les différents environnements anioniques de la terre rare. Ces études seront déterminantes pas la suite lors de l'analyse des propriétés d'absorption de ces composés (chapitre 3).

IV Les oxyfluorosulfures de formulation $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ (Ln = La, Ce).

Les composés de formule $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ peuvent se décrire par analogie avec les fluorosulfures $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$. Le cation divalent A^{2+} (Ca^{2+} ou Sr^{2+}) est substitué par une terre rare Ln^{3+} , un oxygène remplaçant alors à un atome de fluor pour respecter l'électroneutralité de la composition. Ces substitutions se font d'autant plus facilement que les rayons ioniques des atomes de fluor et d'oxygène sont sensiblement équivalents.

IV.1 Détermination structurale sur monocristal de $\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$.

La formule $\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ a été confirmée par une microanalyse X par sonde électronique réalisée sur plusieurs monocristaux rouges sélectionnés par microscopie optique.

Un monocristal a été sélectionné pour l'analyse par diffraction des rayons X. Une première acquisition a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre CAD Enraf-Nonius, utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène. La recherche de maille automatique indique une symétrie orthorhombique. Les paramètres de mailles obtenus sont $a = 5,743(1) \text{ \AA}$; $b = 5,725(1) \text{ \AA}$ et $c = 19,391(3) \text{ \AA}$. Nous remarquons que $a \approx a(\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2) \times \sqrt{2}$, $b \approx b(\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2) \times \sqrt{2}$ et $c \approx c(\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2)$, la maille de l'oxyfluorosulfure $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ semble donc correspondre à une distorsion orthorhombique de la maille quadratique des fluorosulfures de formule $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$.

L'analyse du fichier des intensités diffractées dans le domaine $-9 < h < 9$; $-9 < k < 9$; $0 < l < 29$ nous permet de dégager les conditions de réflexion suivantes :

$$0kl : k + l = 2n ; h0l : h + l = 2n$$

en accord avec le groupe d'espace Pnmm.

La structure de $\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ a été résolue à l'aide du programme d'affinement JANA2000^[17]. Les caractéristiques cristallographiques, les conditions d'acquisition des données et l'affinement des paramètres sont regroupés dans le tableau 5. La signification des facteurs de mérite de l'affinement utilisés par le programme JANA2000 se trouve en annexe. Les facteurs de mérite obtenus au cours de cet affinement sont tout à fait satisfaisants avec toutefois une valeur légèrement élevée pour S (goodness of fit) de 1,80, qui devrait être proche de 1. Nous attribuons ce résultat à deux facteurs différents. D'une part nous utilisons

¹⁷ Petricek, V. & Dusek, M.. Jana2000. Structure Determination Software Programs. Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2000).

dans notre affinement un schéma de correction pondéré probablement trop faible, ce qui entraîne une surestimation de S, d'autre part la qualité moyenne du cristal étudié empêche l'optimisation de ce facteur S.

Les positions des atomes de cérium (atomes les plus lourds) ont été déduites par la déconvolution des fonctions de Patterson. Les atomes de cérium occupent deux positions dans la maille qui correspondent à un site cristallographique 8h (x, y, z) et un site 4g (x, y, 0). Ces deux sites sont occupés à 100 % avec des valeurs des facteurs de déplacement atomiques isotropes cohérentes.

L'analyse des fonctions de Fourier différence nous permet ensuite de déterminer les positions des atomes. Les atomes de soufre occupent également entièrement une position 8h (x, y, z). Au début de l'affinement nous avons considéré que les atomes légers, oxygène et fluor étaient identiques (type fluor), les rayons X ne les différenciant pas. Deux positions 4e (0, 0, z) sont occupées pleinement par ces anions ainsi que deux positions 8h occupées chacune statistiquement à 50 %. Les positions 4f (0, 1/2, z) proches des positions 8h précédentes ont été écartées, le facteur déplacement thermique étant beaucoup trop élevé dans ces sites ($U \approx 0,05 \text{ \AA}^2$) pour que nous puissions les considérer.

A la fin de l'affinement nous avons introduit des facteurs de déplacement atomique anisotropes pour les atomes les plus lourds, cérium et soufre, entraînant ainsi une légère amélioration des facteurs de mérite. Les tableaux 6 et 7 regroupent les différentes positions et les facteurs de déplacement atomiques issus de l'affinement.

Les résultats de l'affinement obtenus en considérant uniquement des atomes de fluor, comme « petits anions » sont tout à fait satisfaisants. Nous avons cependant cherché à améliorer la résolution de la structure en essayant de distinguer les positions occupées préférentiellement par les atomes de fluor et ou les atomes d'oxygène. Pour cela nous avons calculé les valences électrostatiques, selon le concept de « liaison de valence », des atomes de cérium pour différentes répartitions des atomes O et F.

Données cristallographiques et physiques	
Formule	Ce ₃ OF ₃ S ₂
Couleur du cristal	Rouge
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	557,5
Symétrie	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnnm
Conditions de reflexion	0kl : k + l = 2n ; h0l : h + l = 2n
Paramètres de maille (Å)	a = 5,743(1) b = 5.725(1) c = 19,391(3)
Volume (Å ³) ; Z	637,5(2) ; 4
Densité (g/cm ³)	5,806
Conditions d'acquisitions des données	
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0,71069$ Å) Monochromateur graphite
F(000)	964
Domaine des hkl	-9 < h < 9 ; -9 < k < 9 ; 0 < l < 29
Domaine angulaire	3,71 < θ < 34,99
Coefficient linéaire d'absorption (cm ⁻¹)	21,677
Nombre de réflexions mesurées	1809
Critère d'observation des réflexions	I > 3 σ (I)
Rint(obs)	2,89 %
Programme d'affinement	JANA2000
Affinement	
Réflexions indépendantes	637
Nombre de paramètres affinés	37
Facteurs de confiance (mérite)	R(obs) = 3,20 %; Rw(obs) = 6,51 % R(all) = 4,14 %; Rw(all) = 6,76 % S = 1,80
Densité électronique résiduelle (e ⁻ /Å ³)	-3,9 ; +4,72

Tableau 5 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'acquisitions et résultats de l'affinement des données obtenues sur monocristal de Ce₃OF₃S₂.

Le concept de « liaison de valence ».

Ce concept s'est développé à partir du concept de « bond number » utilisé par Pauling pour l'étude des métaux et des intermétalliques^[18]. Les paramètres issus du concept de « bond valence » sont liés aux distances interatomiques et aux états de valence des atomes.

Le principal avantage de ce concept est que la distance interatomique est fonction de l'état de valence des atomes. Par conséquent ce modèle est très puissant dans la prédiction et l'interprétation des longueurs de liaisons dans les composés^[19, 20].

La valence, v_{ij} d'une liaison entre deux atomes i et j est définie telle que la somme de toutes les valences pour un atome donné i , avec la valence V_i , obéisse à :

$$\sum_j v_{ij} = V_i .$$

L'expression empirique utilisée alors pour définir la variation d'une distance d_{ij} d'une liaison interatomique en fonction de la valence est :

$$v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b]$$

b est une constante universelle ayant pour valeur 0,37. R_{ij} est le paramètre de « bond valence » pour une liaison entre deux atomes dans un cristal ou une molécule. R_{ij} a été calculé et tabulé pour un très grand nombre de liaisons notamment pour les halogénures et les chalcogénures^[21].

Le calcul de V_i à partir de R_{ij} (tabulé) et d_{ij} , valeur issue de l'affinement, peut donc être utile pour discriminer deux types de liaisons, comme Ln-F et Ln-O, dans les oxyfluorosulfures de terres rares.

Les valences V_i des atomes Ce(1) et Ce(2) dans le composé Ce₃OF₃S₂ ont été calculées. Pour Ce(1), $V_i = 2,73$ si l'on considère que le cérium est uniquement lié à des atomes de fluor. Si nous considérons que l'une des quatre positions cristallographiques des atomes F(O) est occupée uniquement par des atomes d'oxygène (O/F = 1/3), alors selon le site occupé nous obtenons des valeurs de V_i comprises entre 2,91 et 3,02. Ces valeurs prouvent bien la présence d'oxygène dans la sphère de coordination du cérium, mais ne permettent pas de distinguer quelle position préférentielle pourrait occuper l'oxygène.

¹⁸ L. Pauling, J Am. Chem. Soc. 69 (1947) 542.

¹⁹ I. D. Brown, Structure and Bonding in Crystals, Vol 2 M. O'Keeffe and A. Navrotsky Ed. Academic Press (1981) 1.

²⁰ M. O'Keeffe, *Struct. Bond.* (Berlin) 71 (1989) 162.

²¹ N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.* B47 (1991) 192.

Nous nous sommes alors intéressés aux facteurs de déplacement atomique et aux distances Ln-X (X = O ou F) (tableau 10). Dans le cas où X = F, la distance Ce-X la plus courte ($d = 2,34 \text{ \AA}$) concerne l'atome X qui occupe la position 8h(0, 455 ; 0,048 ; 0,431) et l'atome Ce(2). Dans ce cas le facteur U affiné est élevé et de l'ordre de $0,025 \text{ \AA}^2$. Cette distance courte Ce-X est comparable aux distances Ce-O dans $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ^[22] et CeOCl ^[23]. Si on impose X = O dans l'affinement, U diminue de façon remarquable vers une valeur cohérente ($0,0109 \text{ \AA}^2$). Nous en avons conclu que dans le composé $\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, l'oxygène occupe majoritairement le site 8h (0, 455 ; 0,048 ; 0,431). Il convient néanmoins de souligner que l'atome F3 également en position 8h engendre une valeur de U relativement élevée ($0,019 \text{ \AA}^2$) et une distance Ce(2)-F de l'ordre de $2,41 \text{ \AA}$. Cette position pourrait être éventuellement occupée par l'oxygène. L'affinement effectué dans cette configuration entraîne une augmentation des valeurs des facteurs de mérite et un accroissement important de la valeur de U ($0,031 \text{ \AA}^2$) pour l'atome occupant la position 8h(0, 455 ; 0,048 ; 0,431). La position de l'atome F3, semble donc uniquement occupée par des atomes de fluor.

Les résultats de l'affinement obtenus en plaçant l'oxygène dans un site cristallographique clairement défini sont tout à fait corrects, avec des valeurs de facteurs de mérite faibles : $R(\text{obs}) = 3,20 \%$ et $R_w(\text{obs}) = 6,51 \%$.

Atome	Site	x	y	z	$U_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$	n
Ce-1	4g	0,2544(6)	0,2633(2)	0	0,0133(2)	1
Ce-2	8h	0,7452(4)	0,2621(1)	0,1553(1)	0,0122(1)	1
S	8h	0,7462(11)	0,2612(4)	0,3058(1)	0,0103(4)	1
F-1	4e	0	0	0,429(1)	0,003(1)	1
F-2	4e	0	0	0,073(1)	0,017(2)	1
F-3	8h	0,565(3)	0,061(3)	0,060(1)	0,019(2)	0,5
O	8h	0,455(3)	0,048(3)	0,431(1)	0,010(3)	0,5

Tableau 6 : Positions atomiques, facteurs de déplacement atomique isotropes et taux d'occupation (n) issus de l'affinement du monocristal de $\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$.

²² W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* 2 (1949) 60.

²³ M. Wolczyk, L. Kepinski, *J. Solid State Chem.* 99 (1992) 409.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ce-1	0,0107(2)	0,0085(2)	0,0214(3)	0,001(1)	0	0
Ce-2	0,0099(2)	0,00117(2)	0,0131(2)	0,003(1)	0,0012(7)	-0,0021(2)
S	0,0082(4)	0,0077(7)	0,0155(7)	0,0015(5)	0,0016(2)	0,0010(8)

Tableau 7 : Facteurs de déplacements atomiques anisotropes issus de l'affinement du monocristal de Ce₃OF₃S₂.

IV.2 Etude par diffraction X sur poudre du composé La₃OF₃S₂.

Afin de confirmer cette dernière étude structurale, nous avons entrepris une analyse du diffractogramme de rayons X du composé La₃OF₃S₂ par la méthode Rietveld en utilisant le programme Rietica 1.77. Les hypothèses structurales de départ sont celles obtenues lors de l'affinement sur monocristal de Ce₃OF₃S₂.

Il est intéressant de noter que la distorsion orthorhombique de la maille de l'oxyfluorosulfure La₃OF₃S₂ apparaît très clairement sur le diffractogramme X (figure 3) du notamment pour les raies (200) et (020).

L'échantillon analysé contient une petite quantité de la phase La₂O_{1,5}FS (chapitre 2, paragraphe V) qui a été affinée simultanément avec la phase La₃OF₃S₂. Les données cristallographiques, les conditions d'affinement et d'acquisition sont rassemblées dans le tableau 8.

La présence d'une faible proportion de la phase La₂O_{1,5}FS a rendu l'affinement structural de La₃OF₃S₂ délicat. Les facteurs d'agitation thermique ont donc été fixés et les positions atomiques de l'oxygène et du fluor n'ont pas été affinées simultanément avec les autres paramètres. Certaines valeurs, notamment celles des positions atomiques, sont parfois sensiblement différentes de celles obtenues dans le cas de Ce₃OF₃S₂. Cependant les résultats de l'affinement sur poudre, à partir du diffractogramme de rayons X, du composé La₃OF₃S₂ confirment les hypothèses structurales relatives au monocristal de Ce₃OF₃S₂. Les facteurs de confiance restent très corrects. Les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le tableau 9. Les diagrammes de diffractions X expérimental et calculé ainsi que la fonction différence sont représentés sur la figure 3.

Conditions d'acquisitions des données	
Diffractomètre	Philips PW 1050, géométrie Bragg-Bentano
Radiation	$\lambda_1 = 1,54051 \text{ \AA}$; $\lambda_2 = 1,5433 \text{ \AA}$ Monochromateur graphite
Domaine angulaire	$5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$
Pas et temps de comptage	0,02° - 40 s
Programme d'affinement	Rietica 1.77 (1997)
Affinement	La₃OF₃S₂
Nombre de paramètres de bruit de fond	12 (polynôme de Cheybshev)
Décalage d'origine	-0,263(2)
Facteur d'échelle	0,000704(6)
Cristal	
Symétrie	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnnm
Paramètres de maille (Å)	a = 5,80803(12) b = 5,78656(13) c = 19,49182(42)
Volume de maille (Å ³) ; Z	655,09(2) ; 4
Densité (g/cm ³)	5,613
Nombre de paramètres affinés	47
Profil	
Fonction	Pseudo-Voigt
	U 0,028(3)
Fonction de Caglioti	V -0,005 (3)
	W 0,0057(7)
η	0,63(1)
Facteur d'asymétrie	0,0650(8)
Facteurs de confiance (mérite)	R _p = 10,16 % R _{wp} = 13,63 % R-Bragg = 5,01 % R-Bragg (La₂O_{1,5}FS) = 8,49 %

Tableau 8 : Conditions d'acquisition et caractéristiques de l'affinement du diffractogramme de rayons X de la phase La₃OF₃S₂.

Atome	Site	x	y	z	B(Å ²)	n
La-1	4g	0,2396(9)	0,251(2)	0	0,6	1
La-2	8h	0,7596(6)	0,255(2)	0,1555(1)	0,6	1
S	8h	0,765(2)	0,261(5)	0,3062(2)	0,6	1
F-1	4e	0	0	0,421 (1)	0,6	1
F-2	4e	0	0	0,072(1)	0,6	1
F-3	8h	0,569 (3)	0,056(3)	0,058(2)	0,6	0,5
O	8h	0,450(3)	0,040 (3)	0,43(1)	0,6	0,5

Tableau 9 : Positions atomiques, facteurs d'agitation thermique et taux d'occupation (n) issus de l'affinement du diffractogramme X de La₃OF₃S₂.

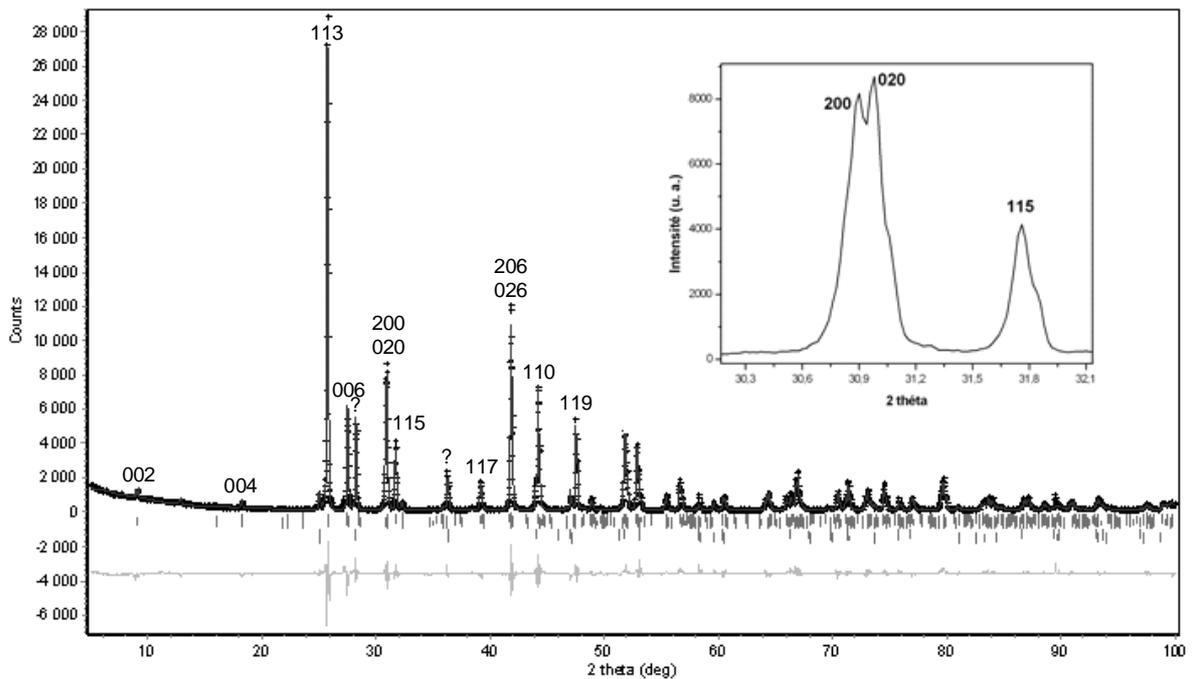


Figure 3 : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (points) et calculé (ligne) ainsi que la fonction différence (grisée) du composé La₃OF₃S₂. ? représente les raies de la phase d'impureté La₂O_{1,5}FS

IV.3 Description de la structure des oxyfluorosulfures Ln₃OF₃S₂.

Les composés de formule Ln₃OF₃S₂ sont les premiers composés du type oxyfluorosulfures de terres rares répertoriés. La caractéristique principale de ce type de composés est la présence simultanée, autour de la terre rare, des trois anions : oxygène, soufre et fluor.

La maille élémentaire du composé $Ce_3OF_3S_2$ est représentée sur la figure 4. Par souci de clarté les atomes de fluor et d'oxygène en position 8h ont été placés sur un site à 4 équivalents $4f(0; \frac{1}{2}; z)$ bien qu'en réalité ces atomes occupent statistiquement à 50 % un site à 8 équivalents. La structure $Ln_3OF_3S_2$ dérive directement des réseaux α - $LnSF$ et $Ln_2AF_4S_2$. La maille cristalline de $Ln_3OF_3S_2$ correspond à une distorsion orthorhombique de la maille quadratique des fluorosulfures $Ln_2AF_4S_2$.

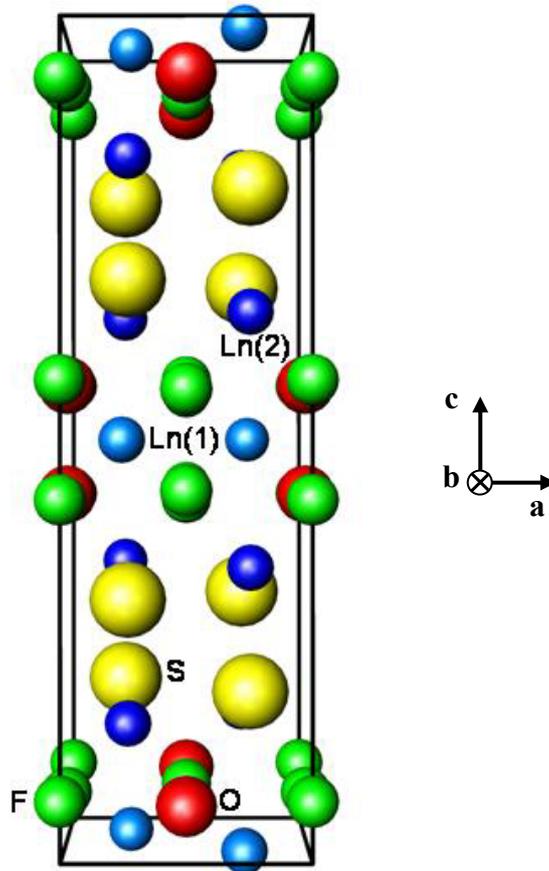


Figure 4 : Maille élémentaire de $Ce_3OF_3S_2$.

$Ln_3OF_3S_2$ se présente sous la forme d'une structure lamellaire. Des feuillets $[Ln_3OF_3]^{4+}$ alternent avec des doubles couches de soufre de formule $[S_2]^{4-}$. Les feuillets $[Ln_3OF_3]^{4+}$ présentent les mêmes caractéristiques que les feuillets $[Ln_2AF_4]^{4+}$. La terre rare trivalente se substitue au cation A^{2+} et un atome d'oxygène remplace un atome de fluor pour respecter la charge des feuillets et ainsi l'électronéutralité de la composition.

La structure des l'oxysulfures de terres rares $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ présente deux sites cristallographiques pour la terre rare, similaires aux deux sites cationiques (Ln^{3+} , A^{2+}) dans $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$.

$\text{Ln}(1)$ est lié à 8 atomes, 6 atomes de fluor et deux d'oxygène, formant un cube plus ou moins distordu en fonction du remplissage statistique, des positions 8h occupée par un atome de fluor et d'oxygène. L'atome $\text{Ln}(2)$ quant à lui se situe au sein d'un antiprisme d'Archimède monocapé distordu. Ce polyèdre est constitué de 5 atomes de soufre, 4 à longue distance et 1 à courte distance et de 3 atomes de fluor ainsi que d'un atome d'oxygène. Les quatre atomes de soufre les plus éloignés de $\text{Ln}(2)$ forment une base de l'antiprisme, l'autre base étant formée par les atomes de fluor et d'oxygène. Les différents polyèdres de coordination de la terre rare sont représentés sur la figure 6.

Les distances Ln-S dans les composés $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ sont sensiblement équivalentes aux distances Ln-S dans les composés $\alpha\text{-LnSF}$ avec notamment une distance entre la terre rare et le soufre apical assez courte ($\approx 2,92 \text{ \AA}$, pour $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$). En ce qui concerne les distances Ln-F et Ln-O, la formation d'une maille orthorhombique pour l'oxyfluorosulfure entraîne une forte dispersion des longueurs de liaison. Cette irrégularité des distances Ln-F et Ln-O se traduit par la distorsion des deux polyèdres de coordination de la terre rare. Les distances interatomiques au sein des composés $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ et $\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ sont regroupées dans le tableau 10.

Si nous considérons que les atomes $\text{Ln}(2)$ sont approximativement dans le même plan que les atomes de soufre, nous pouvons faire une description alternative de la structure de l'oxyfluorosulfure. Dans ce cas la structure peut être décrite comme un empilement le long de l'axe c de feuillets $[\text{Ln}(1)\text{OF}_3]^{2-}$ et $[\text{Ln}(2)_2\text{S}_2]^{2+}$. Ces deux types de feuillets dérivent respectivement de la structure type fluorine pour $[\text{Ln}(1)\text{OF}_3]$ et de la structure type NaCl pour $[\text{Ln}(2)_2\text{S}_2]$. Avec cette description, nous remarquons que les composés $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ présentent des caractéristiques structurales proches de celles des supraconducteurs à base de bismuth^[24].

Cette dernière façon de décrire la structure de $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ traduit les interactions bloc ionique (O/F) - bloc covalent (S) au sein du réseau. Nous préférons toutefois la première description car celle-ci rend mieux compte de la coordination globale avec les atomes O/F/S de l'atome $\text{Ln}(2)$ qui apparaît comme étant responsable des propriétés d'absorption optique de ces composés. Les différentes descriptions de la structure $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ sont représentées sur la

²⁴ C.C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Filippin, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* 38(1) (1988) 225.

figure 5 où comme pour la figure 4, les atomes de fluor et d'oxygène en position 8h ont été placés en position 4f dans un souci de clarté.

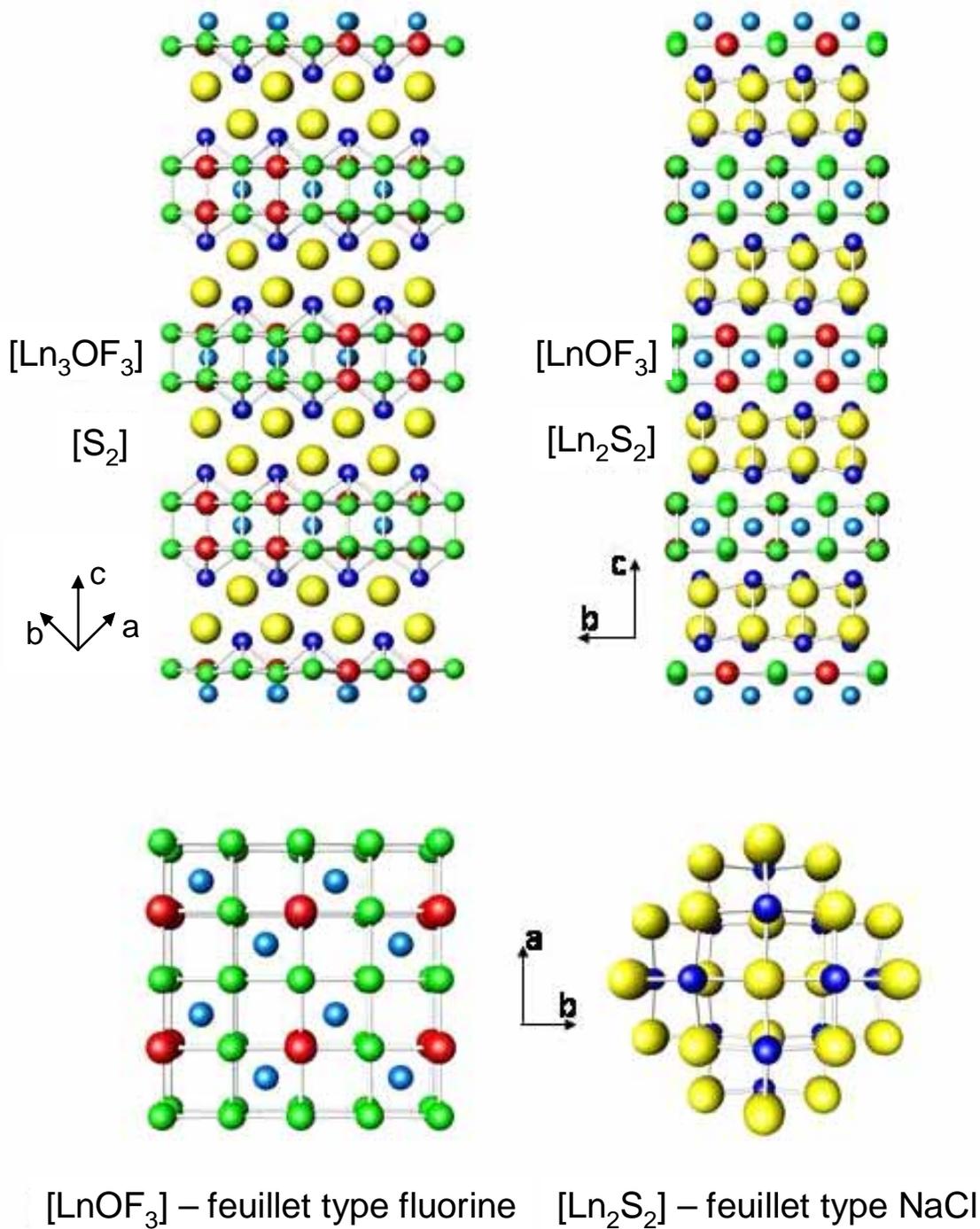
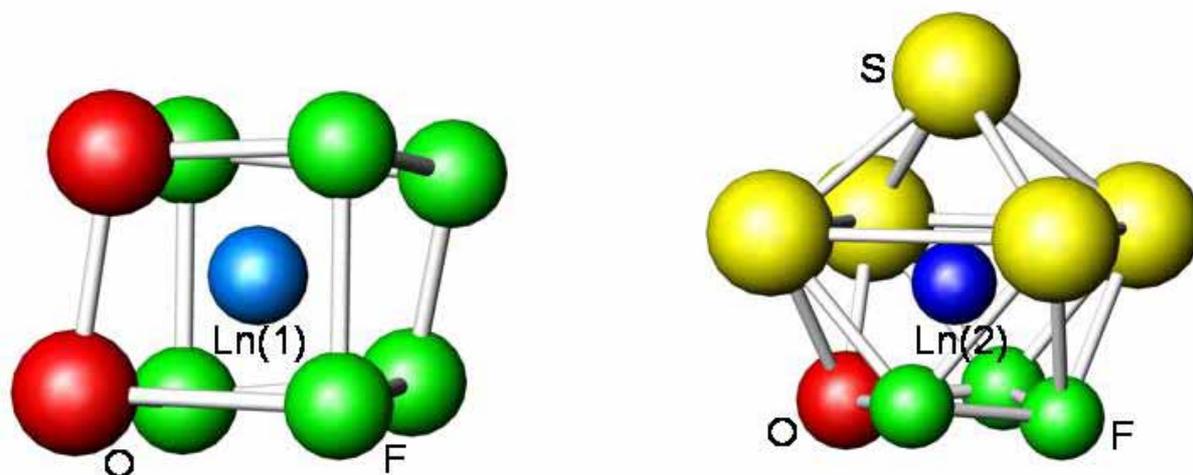


Figure 5 : Représentations de la structure en feuillet de Ln₃OF₃S₂ selon différentes descriptions.

Figure 6 : Polyèdres de coordination de la terre rare dans la structure $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$.

$\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ distances interatomiques (Å)			
La1-F1	$2,592(8) \times 2$	La2-S	$2,938(6) \times 1$
La1-F2	$2,443(13) \times 2$	La2-S	$3,029(6) \times 1$
La1-F3	$2,378(4) \times 2$	La2-S	$2,952(6) \times 1$
La1-O	$2,426(4) \times 2$	La2-S	$3,026(6) \times 1$
La2-F1	$2,556(4) \times 1$	La2-S	$2,973(6) \times 1$
La2-F2	$2,609(14) \times 1$		
La2-F3	$2,479(4) \times 1$		
La2-O	$2,325(2) \times 1$		
$\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ distances interatomiques (Å)			
Ce1-F1	$2,391(13) \times 2$	Ce2-S	$2,920(2) \times 1$
Ce1-F2	$2,529(16) \times 2$	Ce2-S	$2,965(3) \times 1$
Ce1-F3	$2,419(18) \times 2$	Ce2-S	$2,955(3) \times 1$
Ce1-O	$2,42(2) \times 2$	Ce2-S	$2,964(7) \times 1$
Ce2-F1	$2,553(14) \times 1$	Ce2-S	$2,978(7) \times 1$
Ce2-F2	$2,638(18) \times 1$		
Ce2-F3	$2,41(2) \times 1$		
Ce2-O	$2,34(2) \times 1$		

Tableau 10 : Distances interatomiques dans les composés $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ et $\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$.

Les premiers oxyfluorosulfures de terres rares synthétisés présentent donc des caractéristiques structurales que l'on retrouve dans les fluorosulfures de terres rares, la présence d'atomes d'oxygène provoquant une plus grande distorsion du réseau cristallin.

Il convient de souligner que l'incertitude concernant la position F3 dans $\text{Ce}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, à savoir l'occupation éventuelle de ce site par de l'oxygène, semble être levée grâce à l'étude du composé $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$. En effet on retrouve aussi dans ce cas une distance La-F3 moyenne autour de 2,41 Å légèrement supérieure à La-O autour de 2,39 Å.

V Les oxysulfures de composition $\text{Ln}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$).

V.1 Introduction.

La phase $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ a été découverte à partir de l'étude d'une impureté se formant fréquemment au cours de la synthèse du composé $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$.

En effet, très souvent sur les diffractogrammes de rayons X effectués pour contrôler la pureté de la phase $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, apparaissent quelques raies non indexables dans le groupe d'espace Pnmn de la phase $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$. Une recherche automatique sur la nature de l'impureté a alors été effectuée au moyen du programme d'indexation de phase DIFFRACT-AT. Ainsi la séquence des raies présente quelques similitudes avec le diffractogramme de rayons X du composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Les diffractogrammes de rayons X de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et du mélange $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ + impureté sont représentés sur la figure 7.

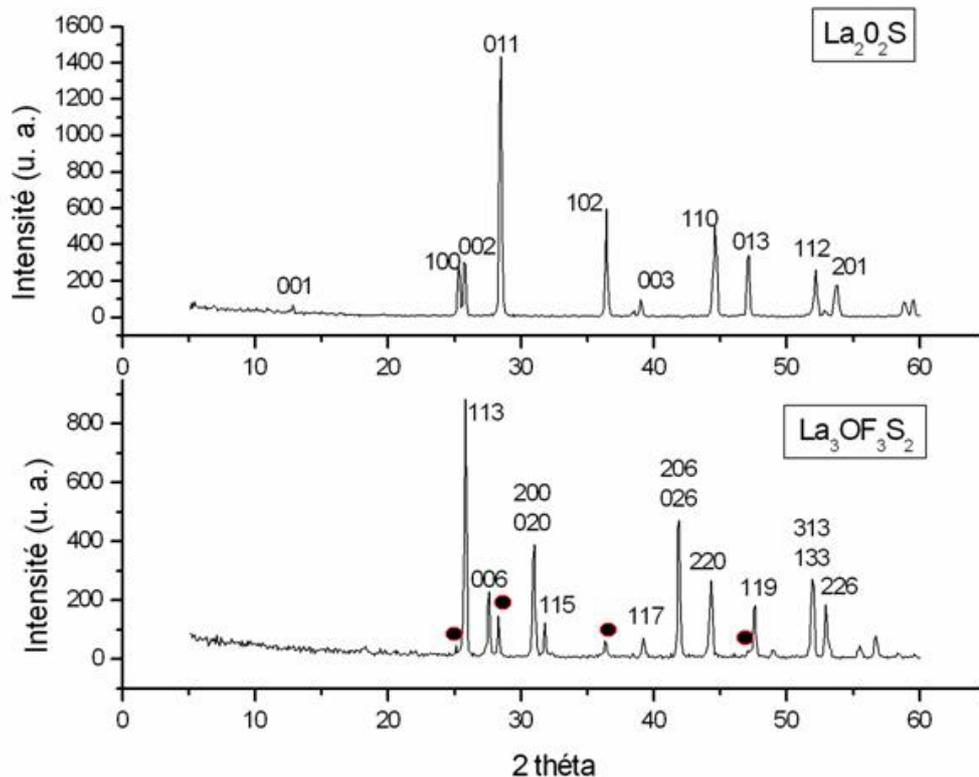


Figure 7 : Diffractogrammes de rayons X de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, et du mélange de phase $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ + impureté. Les raies correspondant à l'impureté sont repérées par les cercles noirs.

En supposant que l'impureté recherchée présente la même structure que l'oxysulfure de lanthane, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, nous avons déterminé approximativement les paramètres de maille, $a \approx 4,12 \text{ \AA}$ et $c \approx 6,89 \text{ \AA}$. Par rapport aux paramètres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ($a = 4,04 \text{ \AA}$ et $c = 6,89 \text{ \AA}$), le paramètre c est le même, alors que le paramètre a est légèrement supérieur.

A partir des informations structurales dont nous disposons au sujet de l'impureté nous avons émis l'hypothèse suivante : la phase inconnue recherchée dérive de la structure $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ où une partie de l'oxygène a été substituée par du fluor. Deux situations sont alors envisageables, soit la phase recherchée est un composé lacunaire en lanthane, afin de respecter l'électroneutralité de la composition, ou alors les « petits anions » (O/F) occupent des sites interstitiels présents dans la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

Ne connaissant pas le taux de substitution de l'oxygène par le fluor, nous avons tout d'abord pensé à une substitution 1 pour 1 et nous avons tenté de synthétiser le composé lacunaire en lanthane $\text{La}_{5/3}\text{OFS}$ et le composé présentant des anions interstitiels $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$. Ces composés ont été synthétisés par les méthodes de chimie du solide décrites précédemment.

La synthèse du composé $\text{La}_{5/3}\text{OFS}$ s'est révélée impossible, nous obtenons un mélange de phases (LaSF , $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, LaOF). Au contraire dès la première tentative de synthèse de $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ nous avons obtenu une seule phase très bien cristallisée, avec une séquence de raies de diffraction X proche de celle de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et avec des paramètres de maille $a = 4,11 \text{ \AA}$ et $c = 6,90 \text{ \AA}$.

Nous avons donc conclu que la phase d'impureté inconnue, apparaissant quelquefois au cours de la synthèse de $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, a pour formule $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ et cristallise en symétrie hexagonale.

V.2 Détermination structurale.

Nous n'avons pas réussi à obtenir des monocristaux de la phase $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ et la caractérisation structurale de ce composé a donc été réalisée à partir d'échantillons de poudre. La formule $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$, notamment le rapport O/F, a été contrôlée par une analyse chimique élémentaire, réalisée au centre d'analyse du CNRS à Vernaison.

L'affinement structural a été conduit à partir des diffractogrammes X et neutronique. Le diagramme de diffraction neutronique a été réalisé, sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laüe Langevin (Grenoble), avec l'aide de O. Isnard.

Nous nous sommes appuyés sur les données cristallographiques du composé $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ pour établir les hypothèses structurales de notre affinement. Les conditions d'acquisitions et d'affinement des diffractogrammes de rayons X et de neutrons sont rassemblées dans le tableau 11.

Les diagrammes de diffraction de $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ sont facilement indexable en symétrie hexagonale, groupe d'espace $P\bar{3}m1$ avec $a = 4,11 \text{ \AA}$ et $c = 6,91 \text{ \AA}$, l'affinement des profils des diffractogrammes donnant de très bons résultats.

L'affinement Rietveld de la phase, avec les positions atomiques de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, donne de bons résultats avec une bonne corrélation entre le diagramme calculé et le diagramme expérimental, pour le diagramme de diffraction X, mais de mauvais résultats sont obtenus avec le diffractogramme de neutrons (figure 8).

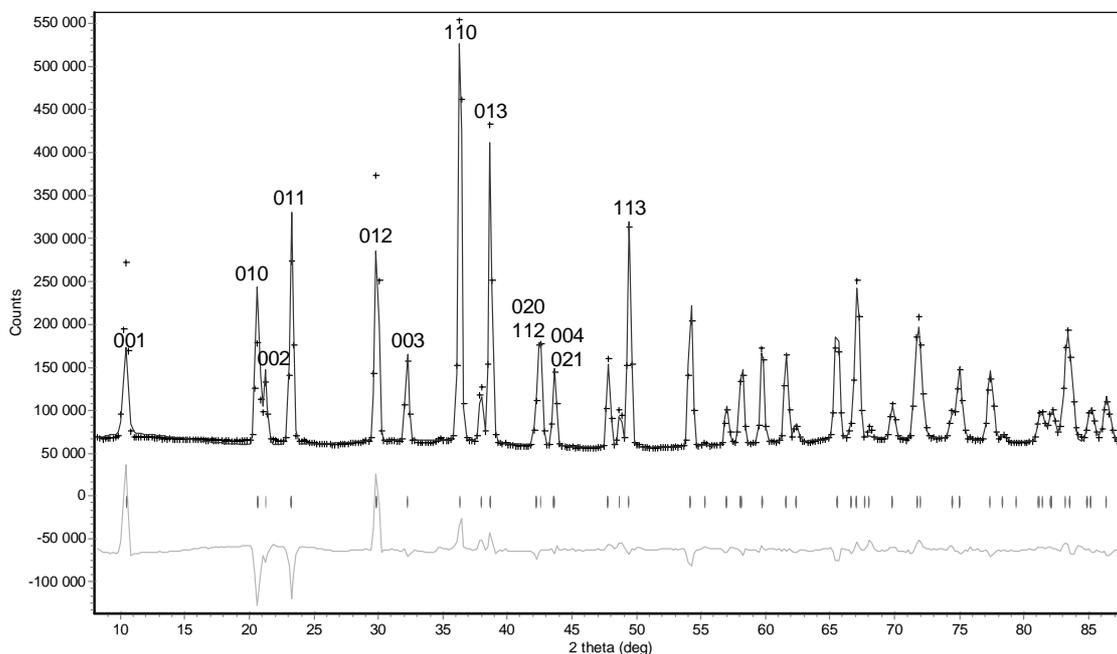


Figure 8 : Diffractogramme de neutrons de la phase $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ dans l'hypothèse « $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ » montrant la grande différence entre les diagrammes calculés et observés lorsque l'anion interstitiel (O/F) est omis.

Conditions d'acquisitions des données	Rayons X	Neutrons	
Diffractomètre	Philips PW 1050,	D1B-ILL	
Radiation	$\lambda_1 = 1,54051 \text{ \AA}$; $\lambda_2 = 1,5433 \text{ \AA}$;	$\lambda_1 = 1,28 \text{ \AA}$	
Domaine angulaire	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$	$8^\circ \leq 2\theta \leq 87,25^\circ$	
Pas et temps de comptage	0,02°- 40 s	0,02-20 s	
Programme d'affinement	Rietica 1.77 (1997)		
Affinement			
Nombre de paramètres de bruit de fond	12 (polynôme de Cheybshev)		
Déplacement de l'échantillon	-0,186(1)	-	
Décalage du zéro	-	-0,149(4)	
Facteur d'échelle	0,01872(5)	727(6)	
<i>Cristal</i>			
Symétrie, Groupe d'espace	Hexagonal ; $P\bar{3}m1$		
Paramètres de maille (Å)	a = 4,1211(7) ; c = 6,90715(14)		
Volume de maille (Å ³) ; Z	101,145(3) ; 1		
Densité (g/cm ³)	5,92		
Nombre de paramètres affinés	30		
<i>Profil</i>			
Fonction	Pseudo-Voigt		
	U	0,008(3)	0,66(4)
Fonction de Caglioti	V	-0,007(2)	-0,45(3)
	W	0,0065(6)	0,181(9)
η		0,879(17)	0,10(2)
Facteur d'asymétrie		0,0433(7)	0,059(3)
Facteurs de confiance		$R_p = 10,42 \%$	$R_p = 2,07 \%$
		$R_{wp} = 6,05 \%$	$R_{wp} = 2,81 \%$
		R-Bragg = 5,54 %	R-Bragg = 2,20 %

Tableau 11 : Conditions et caractéristiques des affinements des diffractogrammes de rayons X et de neutrons de la phase La₂O_{1,5}FS.

Cette disparité dans les résultats peut facilement s'expliquer. Les neutrons interagissent avec le noyau de l'atome tandis que les rayons X interagissent avec le nuage électronique. Les rayons X sont donc plus sensibles aux atomes lourds alors que l'interaction entre les neutrons et un atome dépend de la longueur de Fermi(b) et de sa section efficace ($4\pi b^2$). Les atomes de fluor et d'oxygène interagissent notablement et de façon équivalente avec les neutrons ($b(O) = 5,8 \text{ fm}$; $b(F) = 5,65 \text{ fm}$; $b(S) = 2,85 \text{ fm}$; $b(La) = 8,24 \text{ fm}$). Ainsi le diagramme de neutrons est très sensible au manque d'anions (O/F), ce qui n'est pas le cas du diffractogramme X.

L'insertion d'un anion (oxygène ou fluor), dans le site 1b ($0 ; 0 ; \frac{1}{2}$), avec une occupation de 50 % améliore l'affinement comme il avait été trouvé par Mauricot et al.^[25] dans l'affinement de la structure de $Ce_2O_{2,5}S$. Cependant, le facteur d'agitation thermique de cet atome est extrêmement élevé, $B \approx 15 \text{ \AA}^2$. Le choix de placer cet atome dans la position 6i ($x ; -x ; y$), avec une occupation de 1/12, donne un très bon résultat avec une diminution notable de la valeur du facteur B autour de 3 \AA^2 . Les facteurs de confiance finaux obtenus sont très satisfaisants avec $R_p = 2,07 \%$, $R_{wp} = 2,81 \%$ et $R\text{-Bragg} = 2,20 \%$ pour le diagramme de neutrons et $R_p = 10,42 \%$, $R_{wp} = 6,05 \%$ et $R\text{-Bragg} = 5,54 \%$ pour le diffractogramme de rayons X.

L'ensemble des positions cristallographiques est regroupé dans le tableau 12. La figure 9 représente les diffractogrammes X et de neutrons calculés et expérimentaux ainsi que les fonctions différences relatifs à $La_2OF_{1,5}S$.

Atome	Site	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$	n
La	2d	2/3	1/3	0,2802(3)	0,87(5)	1
S	1a	0	0	0	0,20(12)	1
O/F1	2d	2/3	1/3	0,6343(4)	1,24(7)	1
O/F2	6i	0,0741(24)	-0,0741	0,4558(45)	3,19(71)	1/12

Tableau 12 : Positions atomiques, facteurs d'agitation thermique et taux d'occupation issus de l'affinement de la structure $La_2O_{1,5}FS$.

²⁵ R. Mauricot, J. Gareh, M. Evain, Z. *Kristallogr.* 212 (1997) 24.

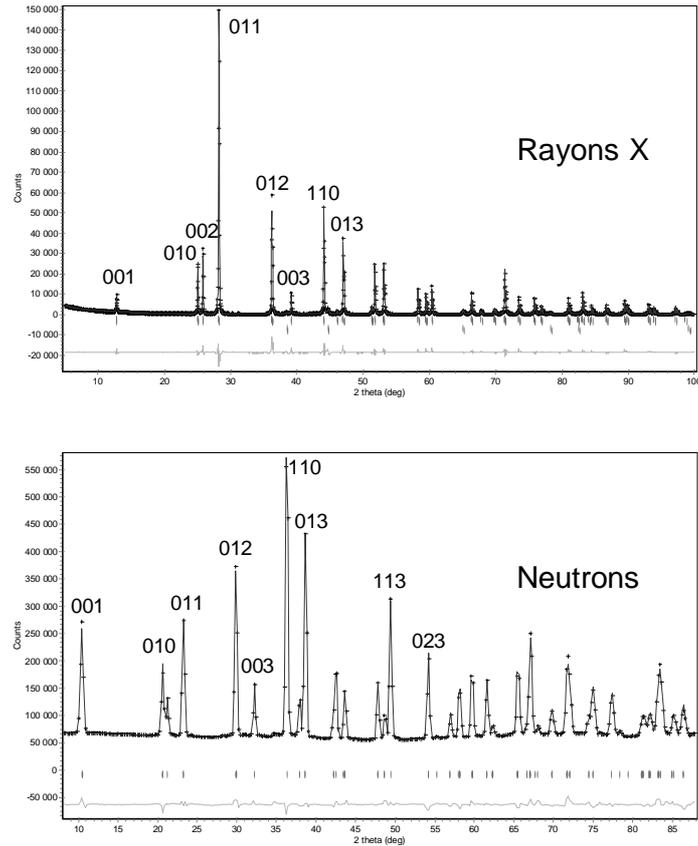


Figure 9 : Diffractogrammes de rayons X et de neutrons expérimentaux (points) et calculés (ligne) ainsi que les fonctions différences (grisée) du composé $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$.

La répartition des anions O/F présents dans les deux sites $2d(2/3 ; 1/3 ; z)$ et $6i(x, -x, z)$ n'a pu être déterminé à partir de l'affinement, ni même en utilisant le concept de « bond valence ».

Dans le but de savoir si la composition $\text{Ln}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ existait avec d'autres terres rares que le lanthane, nous avons essayé de synthétiser les phases $\text{Nd}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ et $\text{Sm}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$. Si la synthèse relative à Sm ne donne aucun résultat, au contraire la composition $\text{Nd}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ existe, ce point sera discuté dans le paragraphe suivant. Ce composé est de couleur bleu, sa structure est similaire à celle du composé $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$. Les paramètres de maille de $\text{Nd}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ ont été affinés à partir du programme Rietica et ont pour valeur, $a = 3,9891(5)$ et $c = 6,7542(9)$.

V.3 Caractéristiques structurales de la phase $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$.

La structure de $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ est semblable à celle de $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, dans laquelle des feuillets $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ alternent avec des plans de soufre (chapitre 1, paragraphe II.1.1). Dans notre cas des feuillets $[\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{F}]^{2+}$ alternent avec de simples couches de soufre. Les principales distances interatomiques calculés dans $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ sont rassemblées dans le tableau 13.

$\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ distances interatomiques (Å)			
La-S	$3,064(1) \times 3$	O/F1-O/F1	3,015(3)
La-O/F1	$2,446(1) \times 3$	O/F1-O/F2	1,97-3,17
	$2,450(2) \times 1$	S-O/F1	3,469(2)
La-O/F2	2,477(17)	S-O/F2	3,19-3,80

Tableau 13 : Distances interatomiques calculées dans le composé $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$.

Une caractéristique importante de cette structure est la présence d'une cavité formée par un prisme hexagonal bicapé, représentée sur la figure 10. Cette cavité est formée par deux hexagones distordus, constitués d'atomes de La et O/F1, coiffés chacun par un atome de soufre. Dans $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$, les positions de l'anion interstitiel, O/F2, n'occupent pas le centre de cette cavité, mais sont légèrement excentrées (figure 10). En fait, nous pouvons imaginer que cet anion occupe statistiquement une des six positions disponibles. En outre toutes les cavités ne sont pas occupées par l'anion interstitiel, la probabilité d'occupation des sites $6i$ étant de 50 %.

Cette description permet de comprendre pourquoi la phase $\text{Sm}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$, n'existe pas, car l'introduction d'anions interstitiels au sein de cette cavité dans un réseau contenant un ion terre rare de taille réduite est impossible compte tenu de la gêne stérique.

Dans la structure $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$, la terre rare est entourée de trois atomes de soufre, de quatre atomes O/F1 et d'atomes O/F2. Le nombre d'atomes O/F2 faisant parti du polyèdre de coordination de la terre rare peut varier de 0 à 3, en fonction de l'occupation statistique des cavités. Ainsi, la coordinence du lanthane peut varier de 7 à 10. L'environnement de la terre rare est représenté à la figure 10.

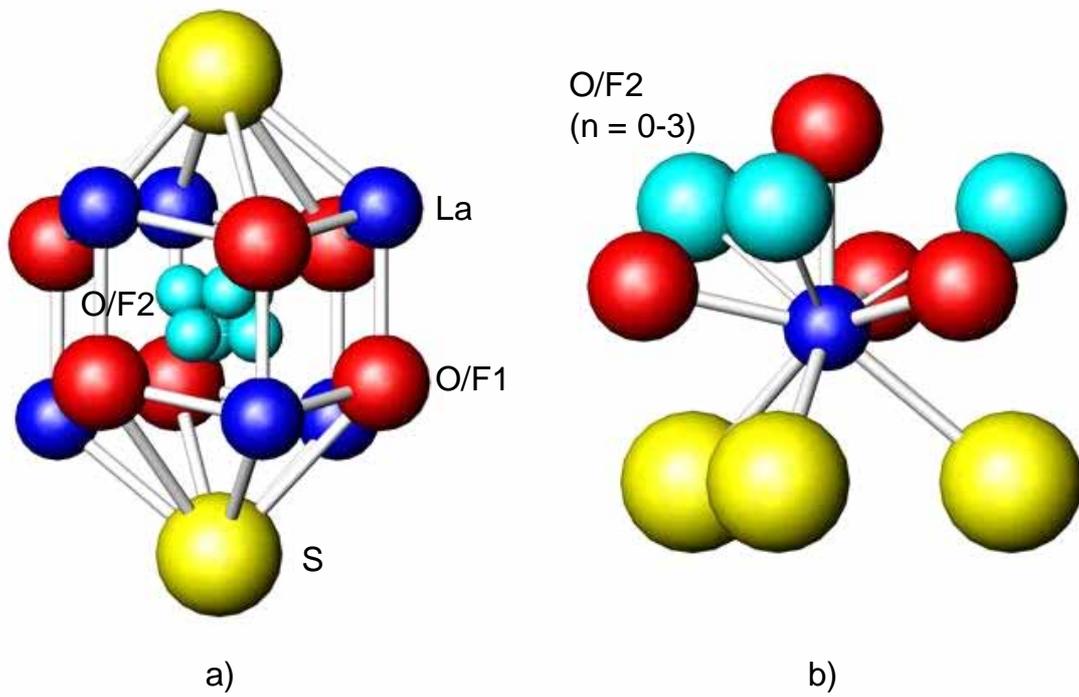


Figure 10 : a) Représentation au sein du prisme hexagonal bicapé de l'occupation statistique du site O/F2 dans $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$. b) Polyèdre de coordination de la terre rare dans la structure $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$.

VI $\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$: une structure polymorphe.

VI.1 Introduction.

Notre recherche sur les matériaux oxyfluorosulfurés nous a ainsi permis de synthétiser $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, constitué par un feuillet terre rare $[\text{La}_3\text{OF}_3]^{4+}$ et de double couches de soufre, et $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ basé sur l'empilement du feuillet $[\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{F}]^{2+}$ et de simple couches de soufre. Désireux d'étudier la modulation de ces structures, nous nous sommes également intéressés à l'existence possible d'un oxyfluorosulfure de terre rare, constitué par un feuillet terre rare chargé 3+, l'existence d'un tel bloc étant lié à quelques questions sous-jacentes :

- Quel est l'arrangement des couches de soufre : alternance de simple, double ou triple couches ?
- Quelle(s) géométrie(s) adopte le feuillet terre rare ?

Pour répondre à ces questions nous avons tenté de préparer un composé de formule $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ qui selon nos hypothèses devait être constitué d'un empilement de feuillets $[\text{La}_2\text{OF}]^{3+}$ et de simples et doubles couches de soufre. On aurait pu de même imaginer une composition plus complexe $\text{La}_6\text{O}_4\text{F}_4\text{S}_3$ correspondant à l'association de feuillet $[\text{La}_3\text{O}_2\text{F}_2]^{3+}$ et de double et simple couches de soufre.

Dès le premier essai de synthèse de ce produit, le diffractogramme de rayons X révèle une phase très bien cristallisée, non référencée par les bases de données cristallographiques. Cependant la séquence de raies du diagramme est proche de celle de la phase $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$, dont la structure a été décrite au chapitre 1 (paragraphe IV.2). Ceci peut se comprendre facilement en écrivant les formules de ces deux composés de la manière suivante : $\text{Ce}_2^{\text{III}}\text{Ce}_2^{\text{IV}}\text{O}_2\text{O}_2\text{S}_3$ et $\text{La}_2^{\text{III}}\text{La}_2^{\text{III}}\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$. Le fluor remplace partiellement l'oxygène pour compenser la substitution d'un cation tétravalent Ce^{4+} par un trivalent La^{3+} . La formulation proposée $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ a été vérifiée au moyen de l'analyse chimique élémentaire ($\text{La}_4\text{O}_{2,1}\text{F}_2\text{S}_{2,9}$) et d'une mesure de densité ($d_{\text{mesurée}} = 5,56 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{calculée}} = 5,53 \text{ g/cm}^3$ voir p73).

La filiation structurale apparente entre $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ et $\text{La}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ nous a conduit à réaliser l'affinement de profil du diffractogramme de rayons X de l'oxyfluorosulfure en prenant comme hypothèses structurales, les données cristallographiques de l'oxysulfure de cérium. Les résultats obtenus divergent notablement des hypothèses de départ. Les paramètres de maille obtenus sont $a = 7,08 \text{ \AA}$, $b = 14,46 \text{ \AA}$ et $c = 4,26 \text{ \AA}$ ($\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$, $a = 6,86 \text{ \AA}$, $b = 14,55 \text{ \AA}$ et

$c = 3,94 \text{ \AA}$). De plus certaines raies ne sont pas indexées ou présentent un décalage sensible par rapport à leur position calculée.

Une autre tentative d'indexation du diagramme de diffraction X, à partir d'une maille apparenté à la maille monoclinique proposée par Marcon^[26] pour $\text{Gd}_2\text{U}_2\text{O}_4\text{S}_3$ ($a = 16,10 \text{ \AA}$, $b = 6,85 \text{ \AA}$, $c = 3,93 \text{ \AA}$ et $\beta = 118^\circ$), ne donne aucun résultat significatif. Nous avons décidé de reprendre l'étude de cette structure sur la base d'une analyse par diffraction électronique.

VI.2 Notions de bases sur les structures modulées.

Les premières observations en microscopie électronique de la phase $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ montrent que les clichés ne s'indexent pas sur la base d'un réseau tridimensionnel classique mais nécessite l'introduction d'un quatrième vecteur dit de modulation. Nous allons revenir sur ces notions de structures modulées.

L'objectif de ce paragraphe est donc de présenter de manière simple les bases nécessaires à l'étude des structures modulées. En effet, n'étant pas nous même spécialistes de ce type d'arrangement structuraux, nous décrirons uniquement les points qui nous semblent essentiels à la compréhension et à la résolution de telles structures. Le lecteur désireux d'approfondir les notions de bases exposée dans ce paragraphe pourra, s'il le désire se référer aux publications de T. Janssen et P. M. de Wolff^[27, 28, 29].

La modulation est considérée comme une déformation périodique de la structure de base définie par un groupe d'espace. Si la périodicité de la modulation ne correspond pas aux périodicités de la structure de base alors la structure modulée est dite incommensurable. Si ces périodicités coïncident, la structure est alors commensurable. Les structures modulées sont des structures à N dimensions avec N égal à 4, 5 ou 6. Ce nombre N dépend du nombre de vecteurs de modulation indépendants. Le nombre de ces vecteurs indépendants est au maximum de 3, dans ce cas on obtient une structure modulée à 6 dimensions (3D classique + 3D modulée).

²⁶ J. P. Marcon, *C. R. Acad. Sci. Sér C* 264 (1967) 1475.

²⁷ T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, P. M. De Wolff, *Incommensurate and commensurate modulated structures*, International Tables for Crystallography, Vol C, ch 9.8, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993).

²⁸ A. Janner, T. Janssen, P. M. De Wolff, *Europhysics* 13 (12) (1982) 1.

²⁹ P. M. de Wolff, *Acta Cryst.* A30 (1974) 777.

Les modulations peuvent être de deux types :

- la modulation displacive consiste en un déplacement périodique d'un atome de la position qu'il occupe dans la structure de base.
- la modulation d'occupation est quant à elle liée à l'occupation, selon une fonction de probabilité périodique, des positions atomiques de la structure de base.

La figure 11 est un exemple d'une représentation des densités électroniques associées à la présence d'atome dans un espace 4D, R_4 . L'exemple (a) représente le cas d'une structure non modulée, les cas (b) et (c) correspondent à des structures modulées, modulation d'occupation pour (b), displacive pour (c). Il est également possible de représenter différentes données comme la position et l'occupation des atomes, les distances interatomiques ainsi que les angles en fonction d'une coordonnée t . Cette coordonnée appartient à l'espace R_4 et est associée à une direction perpendiculaire à R_3 qui est l'espace 3D. Pour chaque valeur de t , on peut réaliser une section de l'espace à $(3 + 1)$ dimensions qui donne une vue de l'espace 3D, ceci pour une structure modulée incommensurable. Seules quelques valeurs de t ont une signification pour une structure commensurable. La figure 11 donne quelques exemples de représentations en fonction de la coordonnée t .

Les structures modulées sont décrites par des groupes d'espaces spécifiques, rendant compte de la structure de base, de la modulation ainsi que des opérations de symétrie associées à la modulation. Par exemple si l'on prend le groupe d'espace $A_{mam}(00\gamma)ss0$, A_{mam} représente les éléments de symétrie de la maille de base, (00γ) définit les coordonnées du vecteur de modulation, et enfin $ss0$ symbolise les translations dans l'espace 4D associées aux éléments de symétrie 3D mam (s = translation de $\frac{1}{2}$ de c). Dans ce type de structure à N dimensions les plans cristallographiques sont définis par les 3 indices hkl ainsi que par des indices liés aux vecteurs de modulation. Ainsi pour une structure 4D les plans s'écrivent sous la forme $(hkln)$.

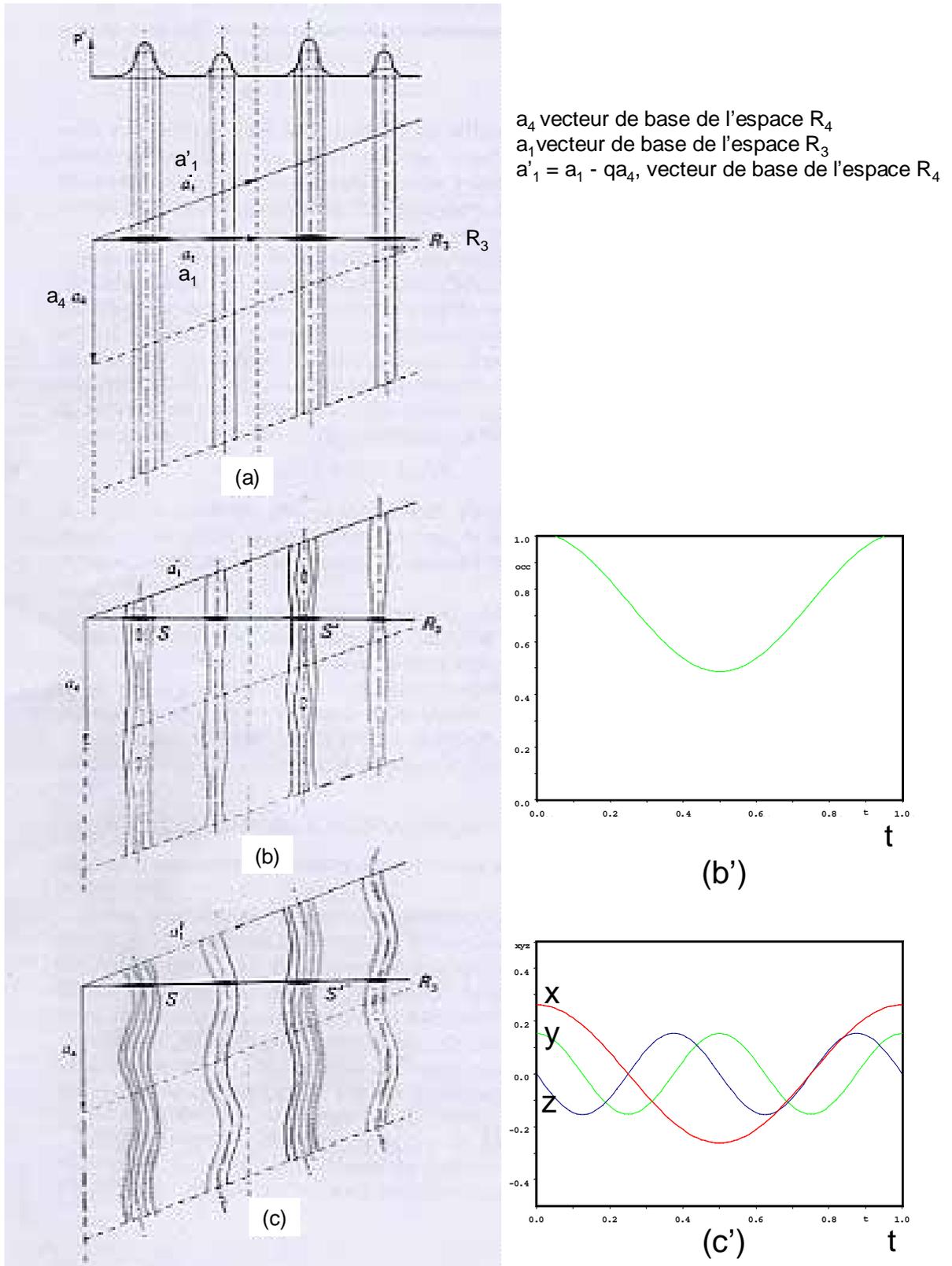


Figure 11 : A gauche : représentation des structures par les densités électroniques dans l'espace R_4 . Les atomes réels sont indiqués par un épaissement de la ligne représentant R_3 . (a) cristal 3D classique, (b) structure avec modulation d'occupation, (c) structure avec modulation displacive. A droite de la figure sont représentés les différents types de modulation en fonction de la coordonnée t selon la direction perpendiculaire à l'espace 3D. (b') modulation d'occupation, (c') modulation displacive.

VI.3 Diffraction électronique.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec F. Weill au moyen d'un microscope JEOL 2000FX. Une méthode d'indexation des clichés de diffraction électronique qui conduit à la détermination de mailles cristallines est précisée en annexe.

Nous avons entrepris une première étude des clichés de diffraction effectuée sur trois cristaux différents. La diffraction électronique nous a permis de caractériser une maille simple de symétrie orthorhombique avec les paramètres de maille suivant : $a \approx 7 \text{ \AA}$, $b \approx 7,2 \text{ \AA}$ et $c \approx 17 \text{ \AA}$. Les paramètres cristallins obtenus de cette manière ont été affinés par indexation du diagramme de diffraction X. Les paramètres obtenus sont alors : $a = 7,02 \text{ \AA}$, $b = 7,23 \text{ \AA}$ et $c = 17,07 \text{ \AA}$. On peut remarquer que ce jeu de paramètres présente des relations évidentes avec les paramètres déterminés à partir du diffractogramme X par analogie avec la maille cristalline de $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ ($a_{\text{Ce}} \approx a_{\text{La}}$; $b_{\text{Ce}} \approx 2b_{\text{La}}$; $c_{\text{Ce}} \approx c_{\text{La}}/4$).

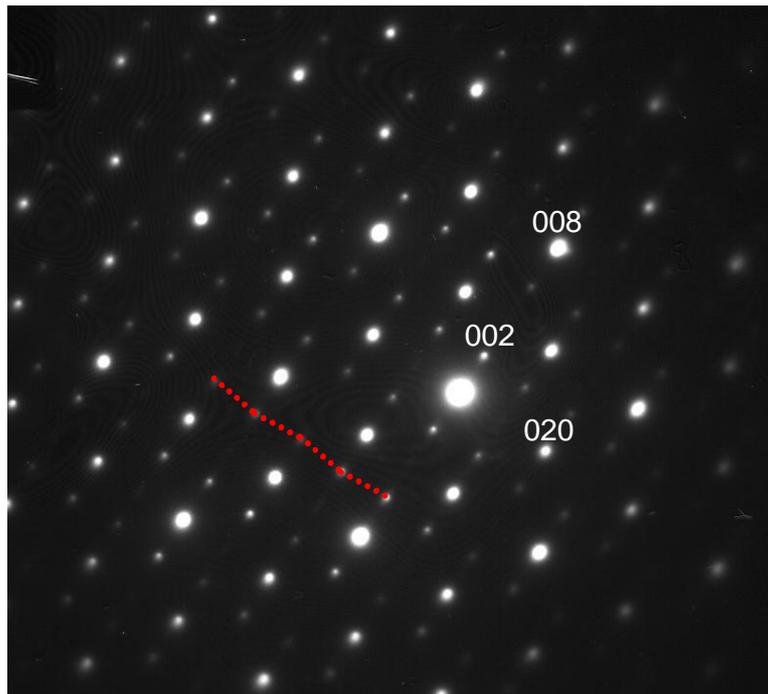


Figure 12 : Cliché de diffraction électronique de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ le long de l'axe de zone $[100]$.

Les paramètres ainsi déterminés permettent d'indexer de façon très satisfaisante les pics de Bragg les plus intenses mais de nombreux pics d'intensité moindre ne peuvent être indexés correctement. C'est en réexaminant alors attentivement les clichés de diffraction électronique que nous avons remarqué sur l'un d'eux, une disposition particulière des nœuds du réseau réciproque. Ce cliché, pris selon l'axe de zone $[100]$ est représenté à la figure 12.

Sur ce cliché nous pouvons remarquer que la distance entre les nœuds du réseau réciproque le long de la direction c^* n'est pas régulière. Cette irrégularité se distingue très bien si l'on relie les nœuds du réseau réciproque $(0n2)$ ($n \in \mathbb{Z}$), on obtient alors des lignes brisées. Une telle disposition des nœuds du réseau est caractéristique d'une structure modulée selon l'axe c^* . Nous avons donc analysé la structure du composé $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$, dans un espace à quatre dimensions.

VI.3.1 Détermination des paramètres de mailles et du groupe d'espace dans l'espace 4D.

Nous avons tout d'abord déterminé, en indexant les clichés de microscopie électronique dans un système à 4 dimensions, les paramètres approximatifs de la structure 4D. Ces paramètres ont ensuite été affinés par l'indexation du diagramme de rayons X de la poudre, à l'aide du programme JANA2000. Les paramètres de la phase modulée incommensurable $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ sont $a = 7,0250(4) \text{ \AA}$, $b = 7,2171(4) \text{ \AA}$, $c = 4,2696(3) \text{ \AA}$ et $q^* = 0,26070(5) c^*$. Les facteurs de profil du diagramme de rayons X calculés avec ces paramètres sont très satisfaisants.

Une nouvelle série de clichés de diffraction électronique a ensuite été réalisée, nous avons ainsi pu obtenir des clichés suivant différents axes de zone. L'étude des clichés des plans de base, représentés à la figure 13, nous a permis de déterminer les conditions de réflexions et les éléments de symétrie associés. :

Plan $0klm \rightarrow$ présence lorsque $k + l = 2n$ et lorsque $m = 2n \rightarrow$ mode de réseau A, plan de glissement (m/s).

Plan $kklm \rightarrow$ présence lorsque $k + l = 2n \rightarrow$ mode de réseau A.

Plan $hk0m \rightarrow$ présence lorsque $k = 2n \rightarrow$ mode de réseau A.

Plan $h0lm \rightarrow$ présence lorsque $l = 2n$ et lorsque $h + m = 2n \rightarrow$ mode de réseau A, plan de glissement (a/s).

Suivant ces différents éléments de symétrie observés, deux groupes d'espace 4D sont envisageables pour la structure $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$, $\text{Amam}(00\gamma)\text{ss}0$ (63.7) ou $\text{Ama}2(00\gamma)\text{ss}0$ (40.5).

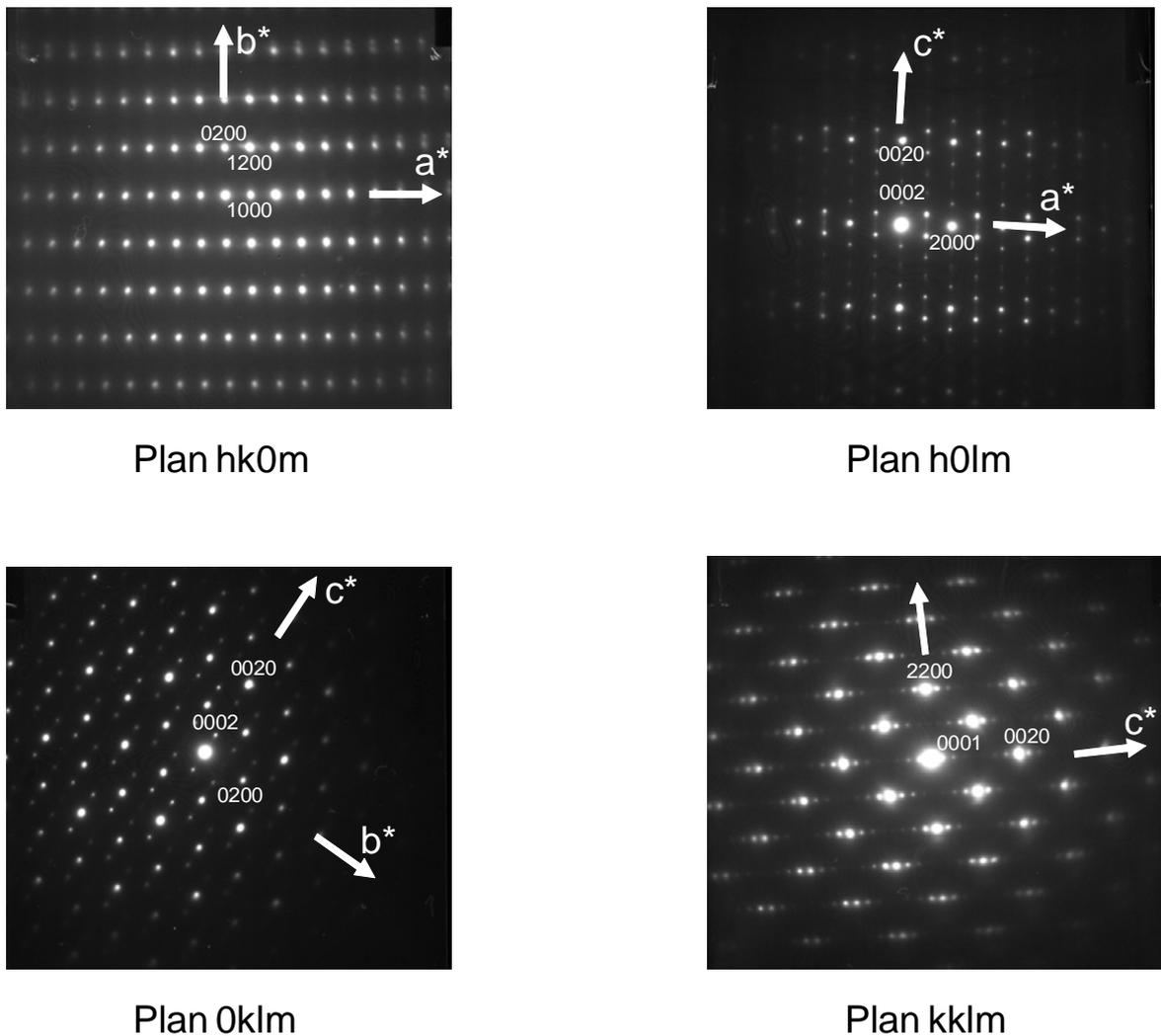


Figure 13 : Clichés de diffraction électronique relatifs aux plans de base de la structure modulée $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

VI.4 Détermination structurale de la phase $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

VI.4.1 Diffractogrammes X à basse température.

Nous avons dans un premier temps réalisé des diffractogrammes de rayons X à basse température du composé $\text{La}_4\text{O}_4\text{F}_2\text{S}_3$, dans l'objectif d'obtenir une structure commensurable. En effet il était envisageable d'abaisser le module du vecteur q^* à 0,25 et d'obtenir ainsi un réseau 3D classique. Le paramètre c de la phase incommensurable serait alors quadruplé et cette description correspondrait à une surstructure du réseau de base permettant de mieux appréhender la structure de la phase modulée.

Les mesures ont été effectuées à 293 K, 77 K et à 10 K successivement, les profils de ces diagrammes ont ensuite été affinés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 14.

Température	a (Å)	b (Å)	c (Å)	q*
293 K	7,0250(4)	7,2171(4)	4,2696(3)	0,26070(5)
77 K	7,0145(10)	7,2109(10)	4,2620(6)	0,26111(6)
10 K	7,0119(4)	7,2085(4)	4,2601(2)	0,26101(2)

Tableau 14 : Paramètres de mailles de la structure modulée $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ à différentes températures.

Si nous observons une légère diminution attendue des paramètres a, b et c de la phase avec la température, le module du vecteur de modulation quant à lui ne varie pas. Ainsi nous avons entrepris la résolution structurale de $\text{La}_4\text{O}_4\text{F}_2\text{S}_3$ dans un espace à 4 dimensions.

VI.4.2 Affinement structural.

L'affinement structural de la phase $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ a été réalisé au moyen du programme JANA2000, qui permet la détermination de structures modulées à partir de diagrammes de poudres. Ce type d'affinement est aujourd'hui fiable, toutefois, selon les auteurs du programme, il peut y avoir une perte dans la précision des paramètres par rapport à un affinement réalisé à partir des données recueillies sur monocristal^[30]. Dans notre cas le problème est d'autant plus délicat qu'il est très difficile de distinguer les atomes d'oxygène et de fluor. C'est pour cette raison que nous avons choisi de conduire cette analyse en ne distinguant pas ces deux types d'atomes et en considérant que ces atomes sont uniquement des atomes d'oxygène, la structure étudiée dérivant de $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ d'après nos premiers résultats.

Une maille de symétrie orthorhombique de groupe d'espace $\text{Amam}(00\gamma)\text{ss}0$ avec les paramètres $a = 7,0250(4) \text{ \AA}$, $b = 7,2171(4) \text{ \AA}$, $c = 4,2696(3) \text{ \AA}$ et $q^* = 0,26070(5) c^*$ a été ainsi proposée. La position de l'atome de lanthane a tout d'abord été déduite de l'étude des fonctions de Patterson ; celui-ci occupe une position à quatre équivalents $4c(0,25 ; y ; 0)$. Les positions des atomes de soufre et d'oxygène ont ensuite été déterminées par l'analyse des fonctions de Fourier différence. Les atomes de soufre occupent la position $4a(0, 0, 0)$ à quatre équivalents, nous avons fixé le taux d'occupation de ce site à 75 % pour respecter la stoechiométrie de la composition. Les atomes d'oxygène/fluor occupent quant à eux un site cristallographique à 8 équivalents $8f(x ; y ; 0)$ avec un taux d'occupation de 50 %. Les

³⁰ M. Dusek, V. Petricek, M. Wunchel, R. E. Dinnebier, S. van Smaalen, *J. Appl. Cryst.* 34 (2001) 398.

positions cristallographiques ainsi que les taux d'occupation définis ainsi décrivent de manière tout à fait correcte les pics principaux du diagramme de diffraction X, ($R(\text{all}) = 12,67 \%$ et $R_w(\text{all}) = 7,04 \%$). Les paramètres cristallographiques déterminés de cette manière, à partir des raies principales du diffractogramme, nous ont servi ensuite de modèle de départ pour l'affinement de la structure modulée dans son ensemble. Les atomes de soufre et d'oxygène occupant des positions cristallographiques de façon statistique, une fonction de modulation d'occupation de type sinusoïdale au premier ordre de ces sites a tout d'abord été envisagée.

Après quelques cycles d'affinement, donnant l'allure générale de ces fonctions d'occupation, nous avons opté pour des fonctions créneaux, plus simples, centrée en 0 pour S et 0,5 pour O (voir figure 14). L'introduction des modulations d'occupation permet d'améliorer l'affinement avec des résultats cohérents, les taux d'occupation, résultant de l'affinement de la largeur des fonctions créneaux étant proches des taux théoriques avec 74 % pour les atomes de soufre et 53 % pour les atomes d'oxygène/fluor.

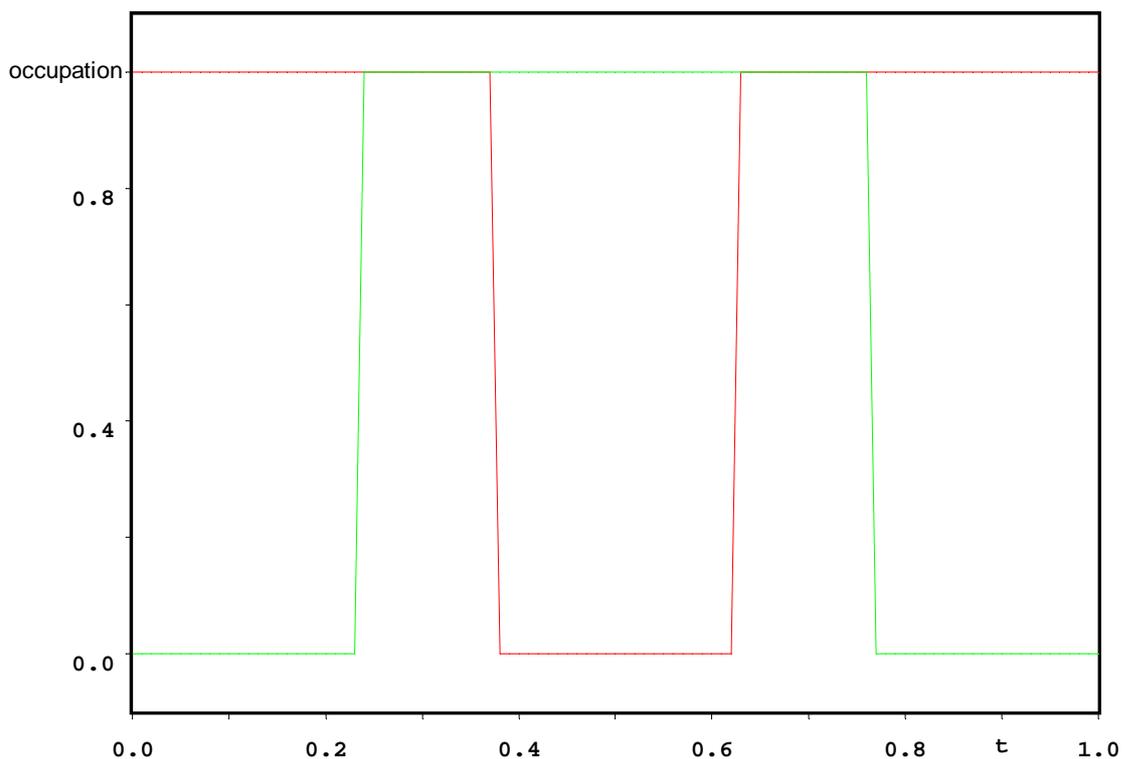


Figure 14 : Représentation des fonctions créneaux d'occupation des atomes de soufre (rouge) et d'oxygène (vert) selon la coordonnée t.

Dans le but d'améliorer l'affinement notamment pour diminuer les valeurs élevées des facteurs de déplacement atomique isotrope, une modulation displacive des positions atomiques de chaque atome a été envisagée, les paramètres de ces fonctions de modulation associées se trouvent dans le tableau 15. Ces modulations sont représentées à la figure 15.

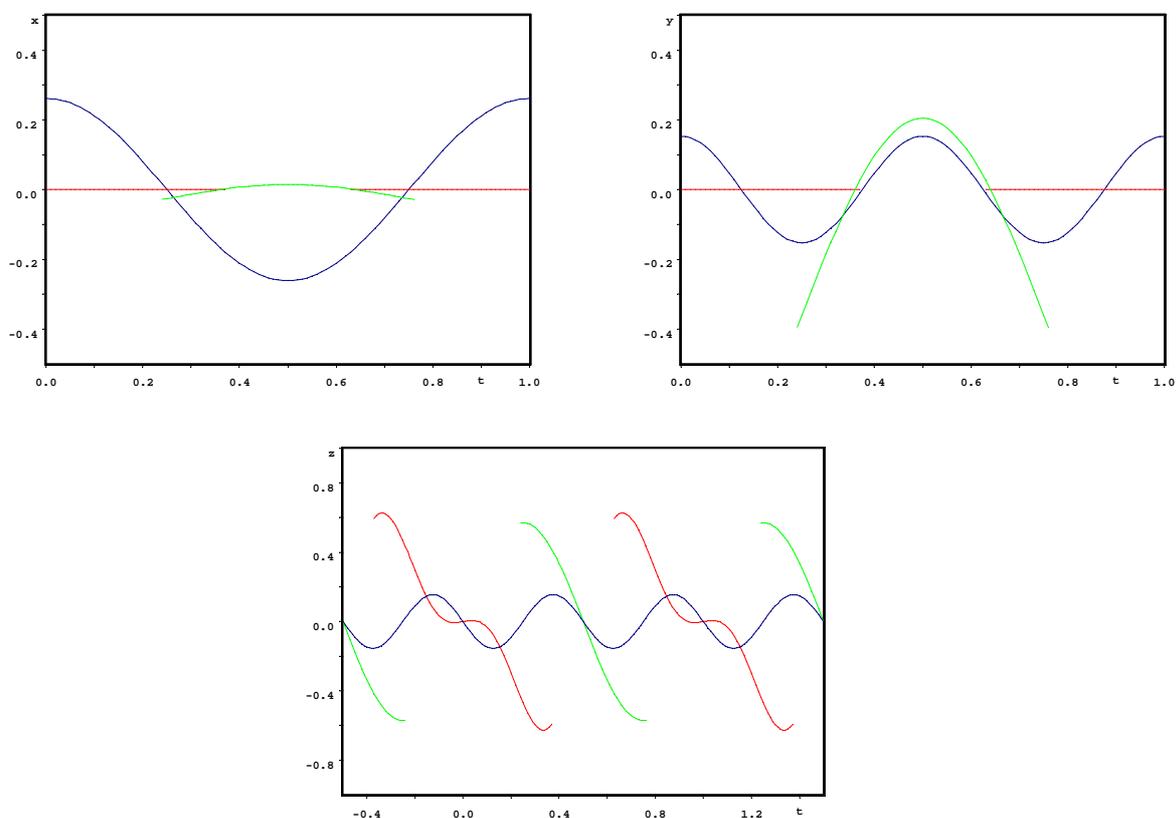


Figure 15 : Représentation des fonctions de modulation displacive de la coordonnée z des atomes de lanthane (bleu), de soufre (rouge) et d'oxygène (vert).

Au terme de plusieurs cycles d'affinement nous obtenons des facteurs de mérite très satisfaisants pour les pics principaux et les satellites ainsi que de bons facteurs de profils Rp et Rwp. Les diagrammes de diffraction X expérimentaux et calculés sont représentés figure 16, les conditions et les caractéristiques de l'affinement du diagramme de diffraction sont rassemblées dans le tableau 16.

Les données issues de l'affinement de la structure modulée (positions atomiques, taux d'occupation...) sont rassemblées dans le tableau 15.

Atome	Site	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$	n
La	4c	1/4	0,3316(3)	0	0,64(9)	1
S	4a	0	0	0	0,02(35)	0,74(1)
O/F	8f	0,1334(28)	0,6435(37)	0	0,7(7)	0,53(1)
Fonctions de modulation displacive						
<p>Atome La : fonction vectorielle classique :</p> $r^{La}(x_4) = r_0^{La} + \sum_n [u_{s,n}^{La} \sin(2\pi n x_4) + u_{c,n}^{La} \cos(2\pi n x_4)]$ <p>avec $u_{s,n}^{La} = (A_{xs,n}^{La}, A_{ys,n}^{La}, A_{zs,n}^{La})$ et $u_{c,n}^{La} = (A_{xc,n}^{La}, A_{yc,n}^{La}, A_{zc,n}^{La})$</p>						
$A_{xs,1}^{La}$	$A_{ys,1}^{La}$	$A_{zs,1}^{La}$	$A_{xc,1}^{La}$	$A_{yc,1}^{La}$	$A_{zc,1}^{La}$	
0	0	0	0,0372(4)	0	0	
$A_{xs,2}^{La}$	$A_{ys,2}^{La}$	$A_{zs,2}^{La}$	$A_{xc,2}^{La}$	$A_{yc,2}^{La}$	$A_{zc,2}^{La}$	
0	0	-0,036(1)	0	0,0211(5)	0	
<p>Atomes S et O/F : fonction orthogonalisée :</p> $r^v(x_4) = \sum_n u_n^v Ortho_n^v(x_4) \text{ avec } Ortho_i^v(x_4) = B_0^v + \sum_n [A_n^v \sin(2\pi n x_4) + B_n^v \cos(2\pi n x_4)]$ <p>Atome S : $u_{zortho,1}^S = -0,077(2)$; $u_{zortho,3}^S = 0,041(4)$</p> <p>Atome O/F : $u_{zortho,1}^{O/F} = 0,095(6)$; $u_{xortho,2}^{O/F} = -0,002(4)$; $u_{yortho,2}^{O/F} = -0,024(5)$</p>						
Atome S	B_0^S	A_1^S	B_1^S	A_2^S	B_2^S	
$Ortho_0^S$	1					
$Ortho_1^S$	0	1,284				
$Ortho_2^S$	-0,552	0	1,821			
$Ortho_3^S$	0	-0,244	0	1,442		
$Ortho_4^S$	1,016	0	-1,863	0	2,118	
Atome O/F	$B_0^{O/F}$	$A_1^{O/F}$	$B_1^{O/F}$			
$Ortho_0^{O/F}$	1					
$Ortho_1^{O/F}$	0	1,414				
$Ortho_2^{O/F}$	2,069	0	3,249			

Tableau 15 : Positions atomiques, facteurs d'agitation thermique isotropes, taux d'occupation (n) et paramètres des fonctions de modulations issus de l'affinement de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

Il y a de grandes incertitudes sur la valeur des facteurs d'agitation thermique des atomes S et O/F et nous attribuons cela à la complexité de l'affinement. En effet, les données extraites d'un diagramme de poudre étant moins précises que dans le cas d'un monocristal il est d'autant plus difficile d'affiner une structure modulée. De plus dans ce cas précis nous ne

pouvons pas discriminer l'oxygène et le fluor et ceci agit notablement sur la valeur des facteurs d'agitation thermique.

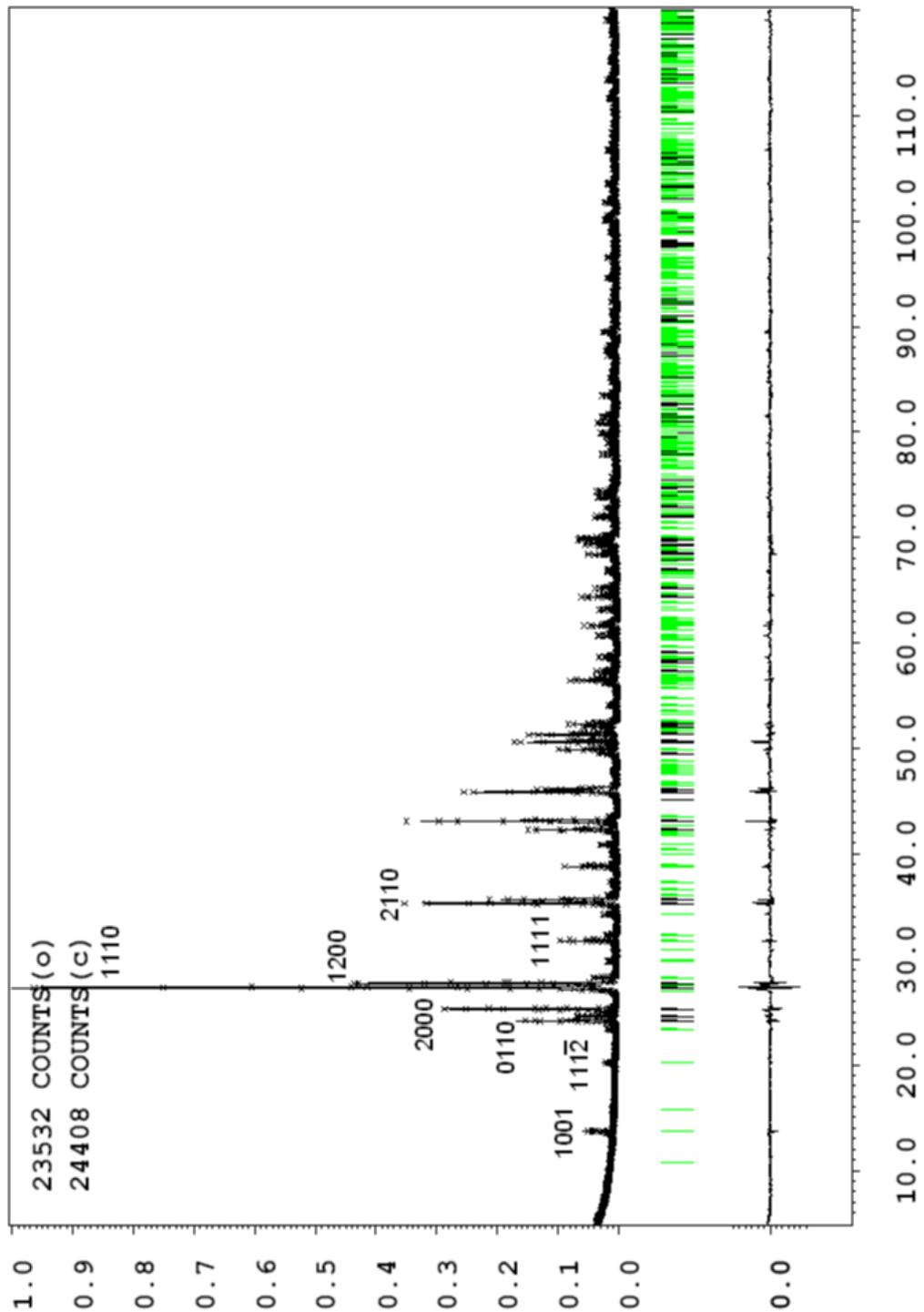


Figure 16 : Représentation des diffractogrammes de rayons X expérimental (points) et calculé (ligne) ainsi que la fonction différence du composé $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$

Conditions d'acquisitions des données	
Diffractomètre	Philips PW 1050, géométrie Bragg-Bentano
Radiation	$\lambda_1 = 1,54051 \text{ \AA}$; $\lambda_2 = 1,5433 \text{ \AA}$ Monochromateur graphite
Domaine angulaire	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
Pas et temps de comptage	0,02° - 40 s
Programme d'affinement	JANA2000
Affinement	La₄O₂F₂S₃
Nombre de paramètres de bruit de fond	10 (polynôme de Legendre)
Décalage d'origine	3,17(28)
Facteur d'échelle	0,074(3)
Cristal	
Symétrie	Orthorhombique
Groupe d'espace	Amam(00γ)ss0
Paramètres de maille	a = 7,0250(4) Å, b = 7,2171(4) Å, c = 4,2696(3) Å, q* = 0,26070(5) c*
Volume de maille (Å ³) ; Z	216,46(3) ; 1
Densité (g/cm ³) calculée	5,53
Nombre de paramètres affinés	42
Profil	
Fonction	Pseudo-Voigt
	U 41(5)
	V -35(5)
Fonction Thomson, Cox, Hastings	W 11(1)
	X 5,3(3)
	Y -2,9(9)
Facteurs de confiance	R_p = 9,33 % , R_{wp} = 12,79 % R(all) = 6,94 % (global), 4,28 % (principaux), 7,56 % (satellites) Rw(all) = 6,04 % (global), 3,50% (principaux), 7,44 % (satellites)

Tableau 16 : Conditions et caractéristiques de l'affinement du diffractogramme de rayons X de la phase La₄O₂F₂S₃.

VI.4.3 Discussion.

Afin de valider cet affinement, nous avons étudié la variation des distances interatomiques en fonction du paramètre t . Ces évolutions sont représentées sur la figure 17.

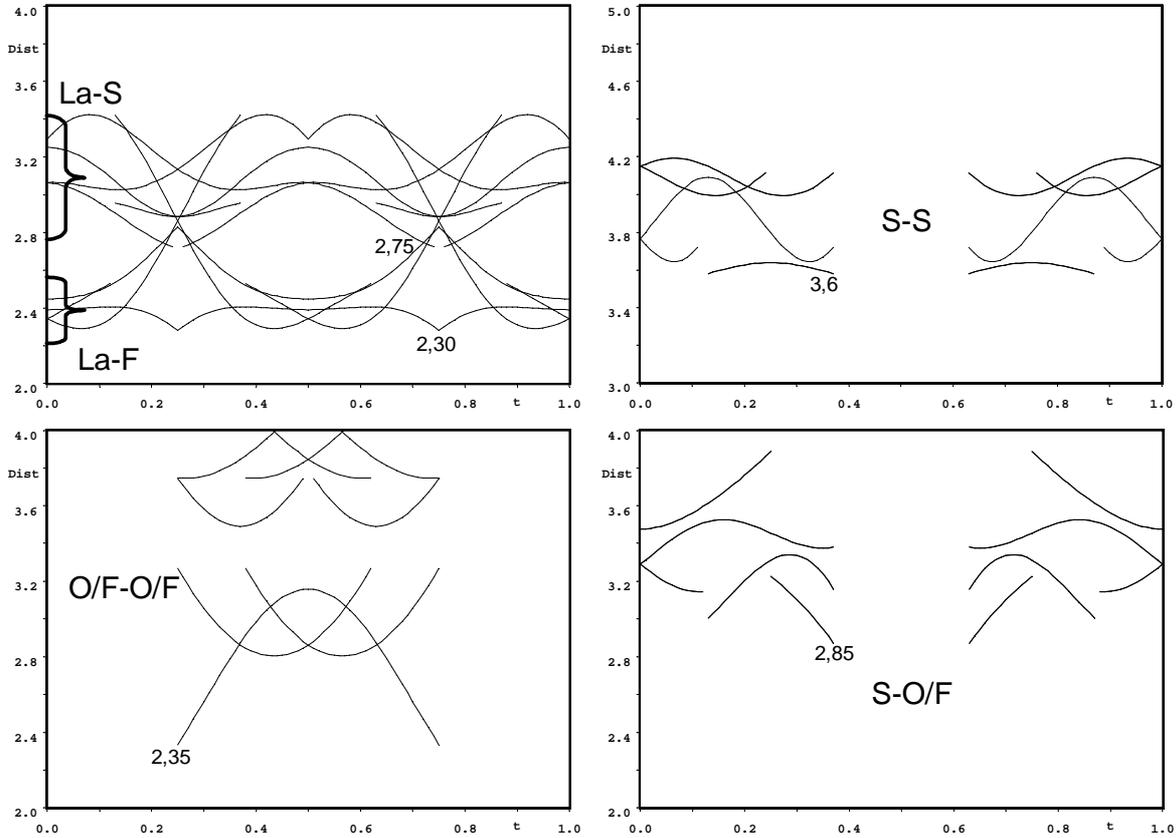


Figure 17 : Distances interatomiques calculées en fonction du paramètre t dans $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

L'étude de ces graphiques nous amène à faire plusieurs remarques :

- ces valeurs fluctuent de manière importante selon t .
- les différentes valeurs moyennes ($d_{\text{La-S}} \approx 3,05 \text{ \AA}$, $d_{\text{La-O/F}} \approx 2,45 \text{ \AA}$, $d_{\text{O/F-S}} \approx 3,25 \text{ \AA}$, $d_{\text{O/F-O/F}} \approx 2,85 \text{ \AA}$) sont comparables aux distances que l'on observe dans les oxysulfures et fluorosulfures de terres rares.
- les distances minimales entre les ions ont des valeurs faibles et nécessite des explications détaillées.

$d_{\text{min S-S}} = 3,6 \text{ \AA}$. Cette valeur est comparable à celle que l'on observe dans les fluorosulfures de terres rares, par exemple dans LaSF : $d_{\text{min S-S}} = 3,5 \text{ \AA}$.

$d_{\text{min La-S}} = 2,75 \text{ \AA}$ et $d_{\text{min La-O/F}} = 2,30 \text{ \AA}$. Ces distances sont courtes, toutefois ces valeurs se retrouvent dans les oxysulfures de cérium $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ et $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$ et $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$.

$d_{\min} \text{O/F-O/F} = 2,35 \text{ \AA}$ et $d_{\min} \text{S-O/F} = 2,85 \text{ \AA}$. Généralement dans les oxysulfures et fluorosulfures de lanthane et de cérium, on trouve des valeurs $d \text{O/F-O/F} \approx 2,8 \text{ \AA}$ et $d \text{S-O/F} \approx 3,1 \text{ \AA}$. Les distances que nous calculons apparaissent donc comme extrêmement courtes. L'estimation approximative, par l'affinement sur poudre, des paramètres liés aux atomes les plus légers (oxygène/fluor) peut être à l'origine des distances courtes calculées, d'autant plus que nous avons été obligé de considérer un seul type d'atome dans notre affinement. Toutefois, les imperfections de l'affinement, ne peuvent expliquer entièrement le décalage d'environ $0,4 \text{ \AA}$ entre les distances calculées et celles que nous observons habituellement dans les composés étudiés jusqu'à présent. Nous tenons tout d'abord à faire remarquer que dans le composé $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ une distance moyenne courte de $2,61 \text{ \AA}$ est observée entre O/F1 et O/F2 (voir paragraphe V) de par l'occupation d'un site interstitiel, de la structure $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, par O/F. Cette distance se retrouve également dans le composé isotype $\text{Ce}_2\text{O}_{2,5}\text{S}$. Une recherche bibliographique, nous révèle également l'existence de distances courtes ($d \text{F-F} = 2,34 \text{ \AA}$ et $d \text{O-F} = 2,43 \text{ \AA}$) dans le composé $\text{LaF}_{1,70}\text{O}_{0,65}$ ^[31], structure déterminée sur la base d'un diffractogramme de neutrons sur poudre. Des distances entre l'oxygène et le soufre d'environ $2,9 \text{ \AA}$ sont aussi observées dans des oxysulfures et oxychlorosulfures de lanthane et titane^[32, 33]. Il semble donc que des distances courtes anions-anions telles que nous les observons dans $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ se retrouvent dans la littérature.

VI.5 Description structurale et discussion.

VI.5.1 Description dans l'espace 3D d'une surstructure de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

La maille 4D déterminée à partir de cet affinement ne permet pas d'obtenir une vision concrète de la structure de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$. Dans le but d'accéder à une représentation tridimensionnelle, et pouvoir la comparer aux autres structures à anions mixtes, nous avons recherché une surstructure dans un espace 3D à partir de la maille incommensurable décrite dans un espace 4D. La coordonnée du vecteur de modulation suivant c^* ($q^* = 0,2607 c^*$) est égal approximativement à la fraction $6/23$. Nous avons donc choisi de représenter un réseau avec un paramètre c égal à 23 fois le paramètre c de la maille 4D. Les différents paramètres cristallographiques d'une telle surstructure ont été déterminés à l'aide du programme

³¹ J. P. Laval, A. Abaouz, B. Frit, G. Roult, W. T. A. Harrison, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* t25 (1988) 425.

³² J. A. Cody, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 406.

³³ P. Palvadeau, M. C. Boyer, A. Meerschaut, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* 139 (1998) 220.

JANA2000. Nous considérons cette surstructure comme une description approchée de la phase $\text{La}_4\text{O}_3\text{F}_2\text{S}_3$.

La structure approchée peut être représentée dans le groupe d'espace $A112/m$. Les paramètres de la maille sont les mêmes que ceux de la maille 4D pour a et b et le paramètre c est égal à 98,19 Å. Dans cette structure il y a 42 positions atomiques occupées à 100 %.

Le réseau $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ (structure approchée) est alors constitué de rubans, de géométrie complexe. Ces rubans peuvent être décrits à partir d'entités $\text{La}_4(\text{O}/\text{F})_4$ qui se répètent n fois perpendiculairement à l'axe a. Les motifs $\text{La}_4(\text{O}/\text{F})_4$ peuvent adopter deux géométries opposées (miroir perpendiculaire à a). La complexité des rubans réside dans le fait que les motifs élémentaires adoptent alternativement ces deux géométries aussi dans leur répétition le long de l'axe b. Les rubans sont séparés par des couches d'atomes de soufre, perpendiculaire à a. La structure moyenne de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ est représentée à la figure 19.

Les files d'atomes de soufre, perpendiculaires à a, ont une épaisseur correspondant à 6 ou 5 couches d'atomes de soufre le long de l'axe c, la séquence selon c étant 5 blocs à 6 atomes de soufre + 1 bloc à 5 atomes de soufre. Ce raccourcissement du nombre d'atomes de soufre s'accompagne d'un raccourcissement du ruban $[\text{La}_4(\text{O}/\text{F})_4]_n$ qui devient $[\text{La}_3(\text{O}/\text{F})_3]_n$. Ainsi la raison de la modulation de la structure $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ s'explique par la présence de files de soufre ainsi que de blocs de lanthane, de taille plus faible, selon la direction l'axe c. L'origine de la formation de ces rubans plus courts sera discutée dans le paragraphe sur la filiation structurale $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3 - \text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$.

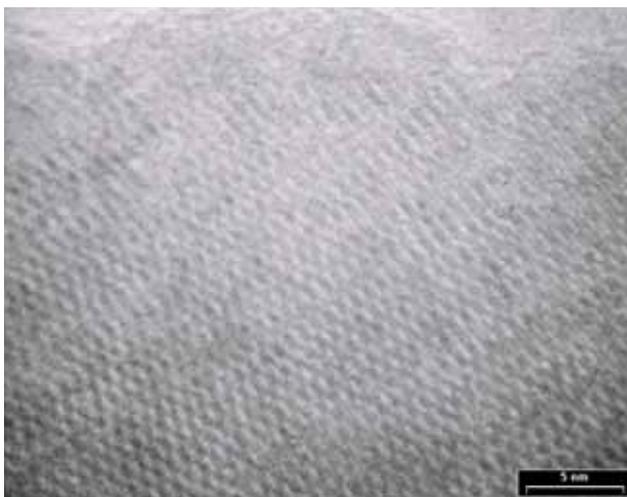


Figure 18 : Image haute résolution de la structure $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

L'image haute résolution de la structure de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ (figure 18), nous permet d'observer un empilement de blocs décalés, en accord avec la surstructure que nous venons de décrire. La faible stabilité de la phase sous le faisceau d'électrons, ne nous a malheureusement pas permis d'obtenir une meilleure résolution d'image.

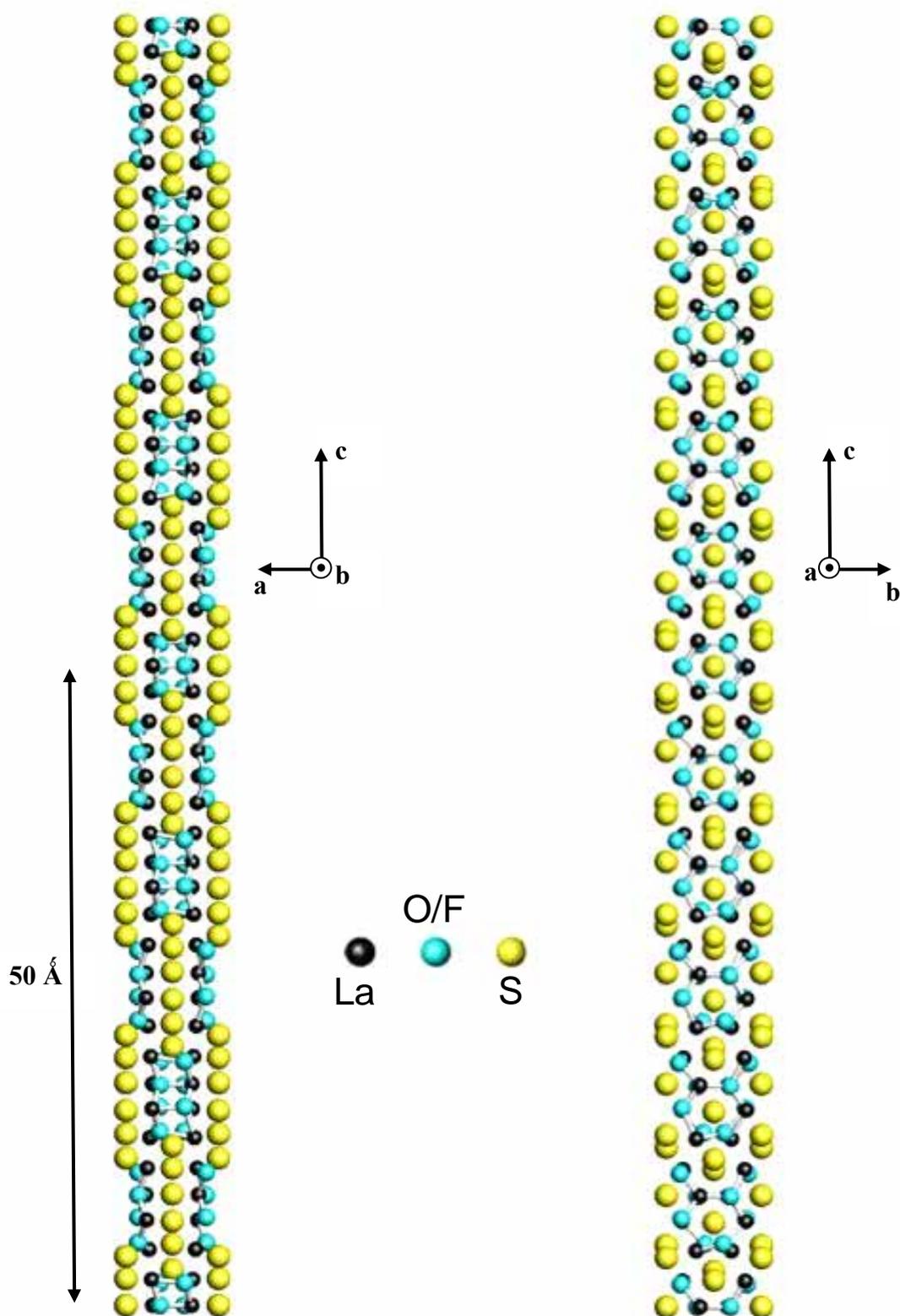


Figure 19 : Représentation de la structure 3D approchée en rubans de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

Il est difficile de décrire les environnements anioniques de la terre rare dans la structure 4D, ces environnements sont variables et cela se retrouve dans la structure approchée que nous avons représentée. Cependant on peut distinguer deux géométries principales pour le polyèdre de coordination de la terre rare.

Dans le premier site (50 %), l'atome de lanthane est entouré par quatre atomes d'oxygène/fluor et par quatre atomes de soufre. Les distances La-O/F sont de l'ordre de 2,3-2,5 Å. Les trois atomes de soufre les plus proches de l'atome de lanthane sont à des distances comprises entre 3,02 Å et 3,2 Å tandis que le quatrième atome est plus éloigné à environ 3,4 Å. En ne tenant pas compte du quatrième atome de soufre, la géométrie de ce polyèdre de coordination est semblable à celle que l'on retrouve dans les composés $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (chapitre 1, paragraphe II.1.1). Il semble donc raisonnable, dans une première approximation, de considérer que le premier type de polyèdre de coordination de la terre rare est un antiprisme triangulaire monocapé. Il ne faut toutefois pas oublier le quatrième atome de soufre, qui même s'il est plus éloigné, peut jouer un rôle sur les propriétés d'absorption du composé.

Le deuxième type d'environnement de la terre rare (50 %) est constitué de cinq atomes de soufre et de trois atomes d'oxygène/fluor. La dispersion des distances La-S et La-O/F est assez importante ($2,9 \text{ \AA} \leq d \text{ La-S} \leq 3,3 \text{ \AA}$; $2,3 \text{ \AA} \leq d \text{ La-O/F} \leq 2,8 \text{ \AA}$), et le polyèdre formé est un antiprisme d'Archimède très distordu.

Il est intéressant de noter que les deux types d'environnements anioniques de la terre rare sont proches de ceux de la terre rare dans la structure $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$.

L'environnement des atomes d'oxygène/fluor est constitué soit par quatre atomes de lanthane disposés au sommet d'un tétraèdre, soit par trois atomes de lanthane dans un plan.

Les atomes de soufre sont quant à eux hexacoordonnés et se situent au centre d'un octaèdre distordu dont les sommets sont occupés par des atomes de lanthane, quatre se situant à courtes distances du soufre, environ 3 Å et deux à plus longues distances 3,3 Å.

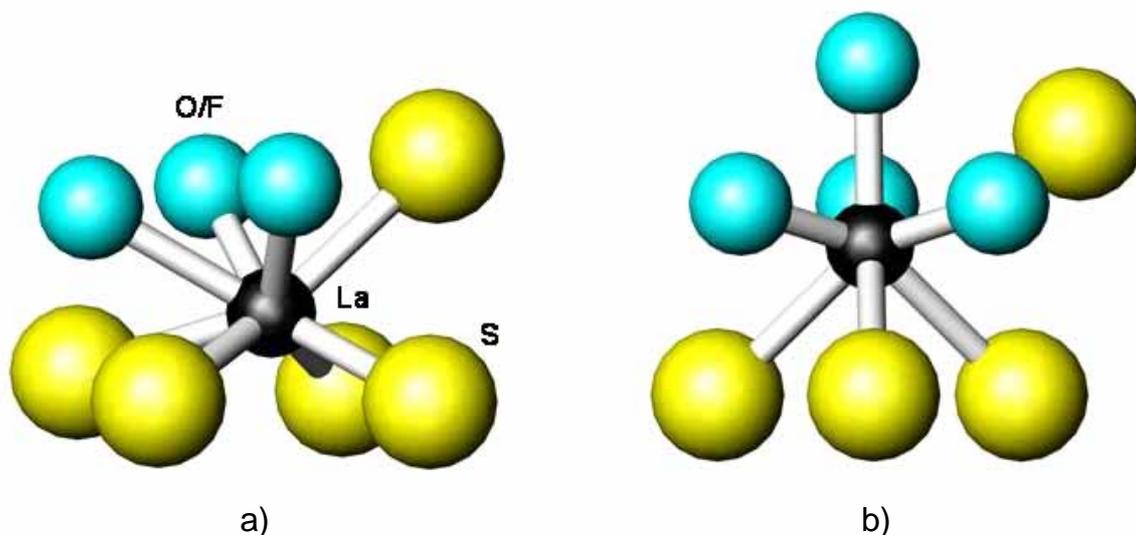


Figure 20 : Polyèdres de coordination de la terre rare dans la structure approchée $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$. a) Antiprisme d'Archimède distordu. b) Antiprisme triangulaire monocapé (type $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$).

VI.5.2 Filiation structurale $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ - $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$.

La structure du composé $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ est en étroite relation avec celle des oxysulfures $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. Il apparaît clairement sur les représentations de ces structures (figure 21), que celles-ci présentent toutes un motif hexagonal ou pseudo-hexagonal, formé par les atomes de terre rare et d'oxygène-fluor, avec un atome de soufre au centre. On peut également définir un motif de base quadratique, avec aux sommets des atomes de soufre, que l'on retrouve dans ces trois structures. Ce motif de base est représenté au moyen d'un rectangle (rose), aux bords épais, dans les différents réseaux, à la figure 21.

La filiation structurale $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ avait été étudiée par Dugué et al.^[34], ils déduisaient notamment la structure de $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ à partir d'un cisaillement périodique de la structure de $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$. Il nous est apparu intéressant de reprendre cette étude et d'expliquer la formation de la structure de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ à partir de la structure de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$

A la figure 22 est représentée une schématisation de la structure de $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ en fonction du motif de base quadratique constitué par les atomes de soufre que nous avons défini sur la figure 21. Un cisaillement de cette structure le long du plan (011) (trait pointillé rouge), en

³⁴ J. Dugué, D. Carré, M. Guittard, *Acta Cryst.* B34 (1978) 3564.

considérant une périodicité de 1 motif de base, et une translation de $\frac{1}{2} c_{(\text{hexagonal})}$, explique la formation de la structure de $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. Les atomes de soufre se dédoublent au niveau de chaque plan de cisaillement et il en résulte un petit écartement des blocs de $0,9 \text{ \AA}$.

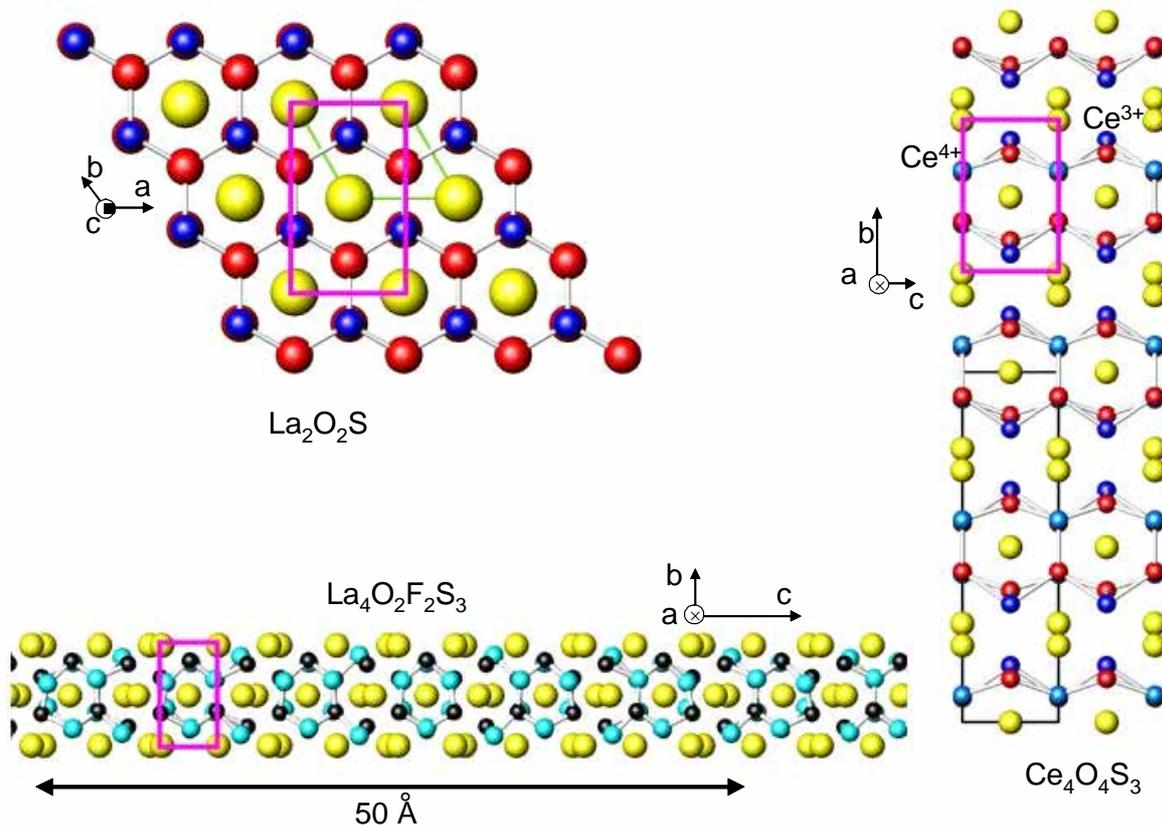


Figure 21 : Représentation des structures $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ - $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$

La structure de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ quant à elle ne se déduit pas de $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, par un simple plan de cisaillement. En fait c'est la combinaison des deux plans de cisaillement (101) et $(\bar{1}01)$ (trait pointillé bleu, figure 22) qui constitue une partie de l'opération géométrique pour obtenir la structure de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$. La périodicité de ce cisaillement particulier correspond à 2,5 motifs de base et s'accompagne d'une translation du bloc de $\frac{1}{2} c_{(\text{hexagonal})}$. Les atomes de soufre se dédoublent alors le long du « plan » de cisaillement et les blocs s'interpénètrent de $0,12 \text{ \AA}$

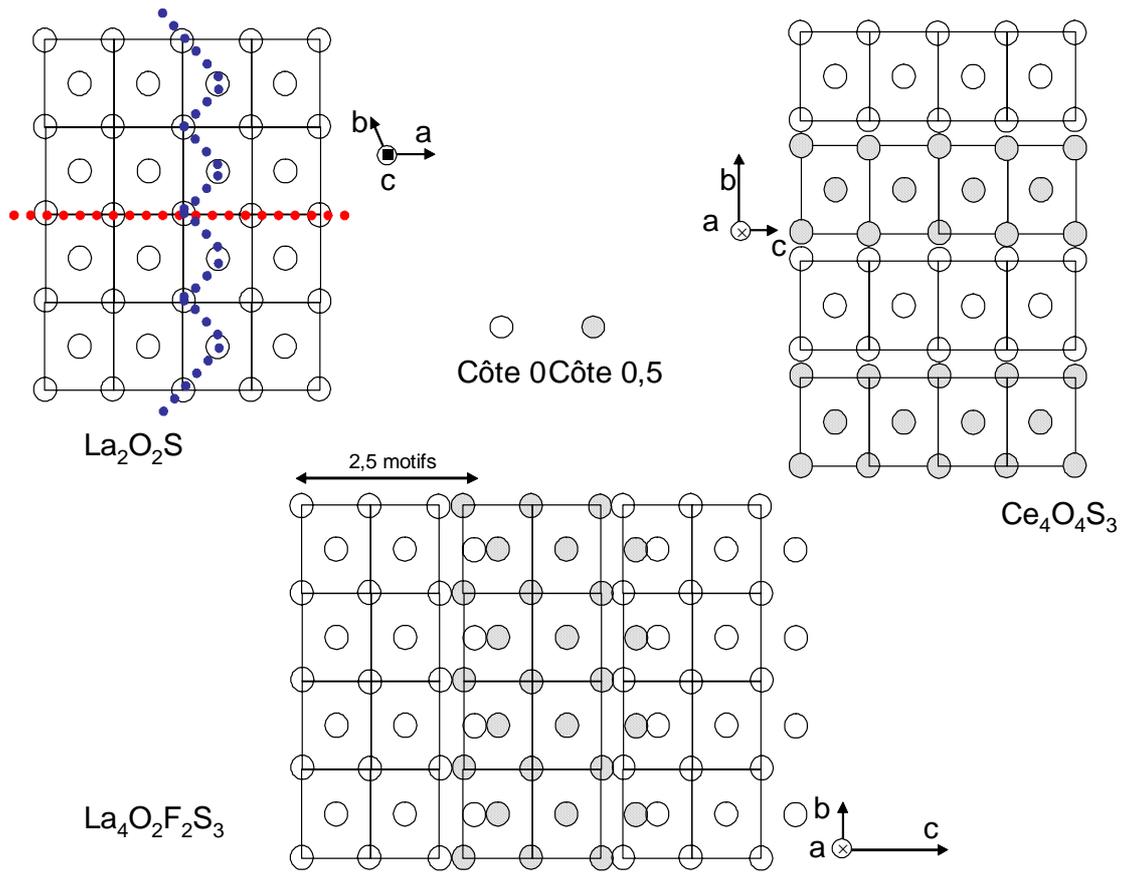


Figure 22 : Représentation schématique des atomes de soufre dans les composés $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ - $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ - $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ sur la base d'un motif quadratique.

Discussion

Une première question se pose :

Pourquoi les mécanismes de cisaillement, expliquant la filiation entre $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ et les structures $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ et $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ sont si différents, alors que les compositions $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ et $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ présentent de nombreuses analogies ?

Nous expliquons ces enchaînements différents par la présence de deux types de valences pour le cérium dans $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. Dans la structure $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ Ce(IV) et Ce(III) ont des positions cristallographiques bien distinctes, avec des distances Ce(IV)-O courtes ($\approx 2,2 \text{ \AA}$) et Ce(III)-O plus longues ($\approx 2,45 \text{ \AA}$). La différence de longueurs de liaison, associée à l'ordonnement des deux types de cérium, entraîne un cisaillement selon un plan bien défini car les liaisons Ce(III)-O ont tendance à se rompre plus facilement (figure 23), car moins covalentes.

Dans $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$, il n'y a qu'un seul type de terre rare, et le cisaillement ne peut être ordonné selon un plan précis comme dans le cas de $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. Par conséquent, il est impossible de définir une opération de cisaillement selon un seul plan. On peut ainsi imaginer que le cisaillement doit s'opérer selon deux plans qui vont partiellement s'opposer de façon à conserver autour du lanthane un nombre suffisant d'anions et une géométrie adaptée. De ce fait la succession alternée de deux plans de cisaillement va apparaître autour des atomes de terre rare. Cette succession alternée forme une ligne brisée : un « plan » de cisaillement particulier. La ligne brisée peut avoir deux directions différentes (figure 23, lignes pointillées bleu et rose), le cisaillement peut donc se faire selon 2 « plans » normalement de façon aléatoire. En réalité l'alternance de ces « plans » de cisaillement est périodique et à l'origine de la modulation de la structure. Ainsi on obtient des rubans d'oxyde et de soufre plus petits à l'endroit de la structure de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ où le changement de direction de cisaillement se produit (figure 24).

Afin de vérifier notre raisonnement, il nous est apparu intéressant de synthétiser la phase $\text{La}_2\text{Y}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$. L'yttrium (III) possède, en effet, un rayon ionique proche du cérium (IV), les distances Y-O/F sont donc très courtes comparativement aux distances La-O/F. Si le raisonnement que nous avons appliqué ci-dessus est exact, la composition $\text{La}_2\text{Y}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ doit donc présenter la même structure que $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$.

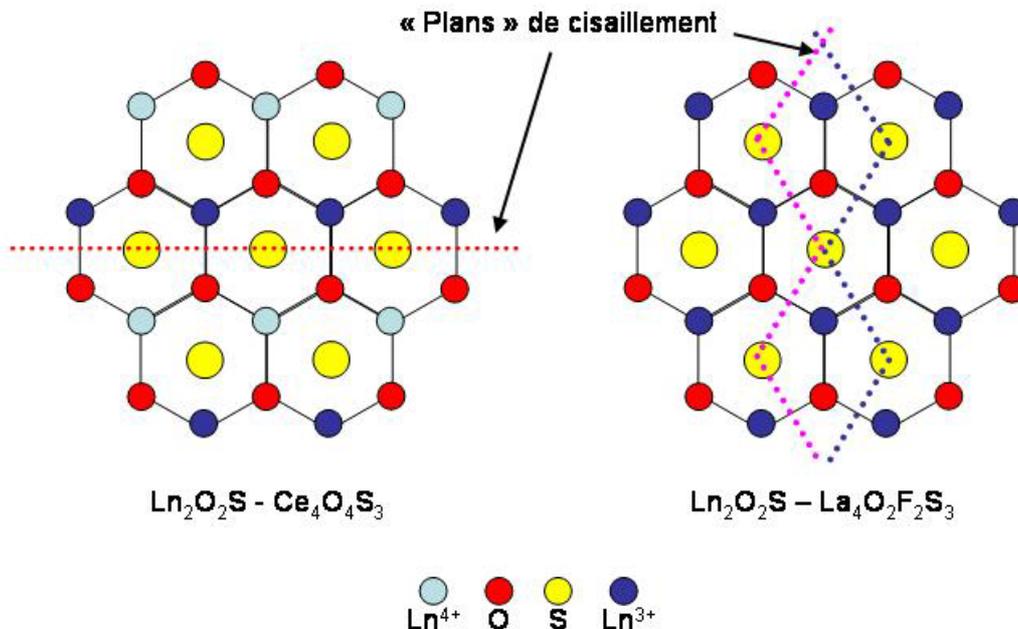


Figure 23 : Orientations des plans de cisaillements expliquant les filiations $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3 - \text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$.

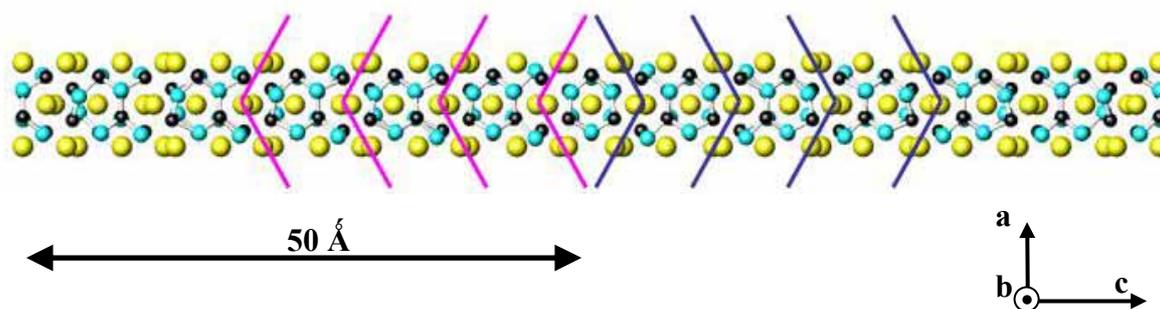


Figure 24 : Directions des « plans » de cisaillement dans $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$, origine de la modulation.

VI.5.3 Affinement et description des phases $\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

Les phases $\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ avec $x = 1 ; 2$ ont été préparées. Les diffractogrammes X de ces phases sont similaires à celui de $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. Les affinements structuraux ont été effectués à partir des diagrammes de diffraction X sur poudre, à l'aide du programme Rietica 1.77, en prenant comme hypothèses de départ les données cristallographiques de $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. L'ensemble des conditions et des caractéristiques de ces affinements est résumé dans le tableau 17. Dans les deux cas les facteurs de mérite sont tout à fait satisfaisants, même dans le cas de $\text{La}_3\text{YO}_2\text{F}_2\text{S}_3$ malgré la présence de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ comme impureté.

Il apparaît donc à la vue de ces affinements que les phases de formule générale $\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ ($x = 1 ; 2$) présentent une structure isotype de $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ (orthorhombique, groupe d'espace Pbam). Ces structures se présentent sous forme de rubans qui sont constitués à partir du motif $(\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2)^{6+}$ répété n fois le long de l'axe c de la maille orthorhombique. Il y a deux sites cristallographiques possibles pour la terre rare.

Un premier site $4g(x, y, 0)$ est occupé par la presque totalité de Y(III) présent dans la composition (jusqu'à 95 % dans $\text{La}_2\text{Y}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$) ce site correspond au site occupé par le cérium IV dans $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. Le polyèdre de coordination de la terre rare est constitué de quatre atomes de O/F et de trois atomes de soufre formant un antiprisme triangulaire monocapé. Un quatrième atome de soufre se trouve à une distance longue de la terre rare, environ $3,5 \text{ \AA}$, en dehors de polyèdre de coordination. Le deuxième site $4h(x, y, \frac{1}{2})$ est lui presque exclusivement occupé par le lanthane. La terre rare est octacoordinée avec cinq atomes de soufre et trois atomes de O/F, qui forment un antiprisme d'Archimède déformé. Nous pouvons noter que les polyèdres de coordination qui viennent d'être décrits sont semblables à ceux que nous avons déterminés pour la surstructure de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

Conditions d'acquisitions des données			
Diffractomètre	Philips PW 1050, géométrie Bragg-Bentano		
Radiation	$\lambda_1 = 1,54051 \text{ \AA} ; \lambda_2 = 1,5433 \text{ \AA}$		
	Monochromateur graphite		
Domaine angulaire	$5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$		
Pas et temps de comptage	0,02°- 30 s		
Programme d'affinement	Rietica 1.77 (1997)		
Affinement	La₃YO₂F₂S₃	La₂Y₂O₂F₂S₃	
Nombre de paramètres de bruit de fond	6 (polynôme de Cheybshev)		
Décalage d'origine	-0,170(1)	-0,091(2)	
Facteur d'échelle	0,000159(1)	0,000402(5)	
Cristal			
Symétrie	Orthorhombique		
Groupe d'espace, Z	Pbam ; 2		
Paramètres de maille (Å)	a	6,9444(1)	6,8106(1)
	b	14,9425(2)	14,8932(4)
	c	4,0614(7)	3,9571(1)
Volume de maille (Å ³)	421,44(1)	401,38(2)	
Nombre de paramètres affinés	33	30	
Profil			
Fonction	Pseudo-Voigt		
	U	0,026(3)	0,0362(4)
Fonction de Caglioti	V	-0,004(2)	-0,004(4)
	W	0,0032(9)	0,0039(8)
η		0,73(2)	0,79(2)
Facteur d'asymétrie		0,0557(7)	0,047(1)
Facteurs de confiance R _p , R _{wp}		12 %, 15,3 %	11,2 %, 14,9 %
R-Bragg		8,02 %	6,60 %
		7,22 % (Y₂O₂S)	

Tableau 17 : Conditions et caractéristiques de l'affinement des diffractogrammes de rayons X des phases La_{4-x}Y_xO₂F₂S₃.

La structure des phases $\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ ($x = 1 ; 2$) ainsi que les polyèdres de coordination de la terre rare sont représentés à la figure 25. Les tableaux 18 et 19 rassemblent, les positions atomiques ainsi que les distances interatomiques issues de l'affinement des deux composés étudiés.

L'étude des compositions $\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ ($x = 1 ; 2$), permet de valider notre explication portant sur la direction des plans de cisaillement en fonction de la composition et les filiations structurales $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} - \text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3 - \text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. C'est donc la taille de l'ion Ln^{3+} qui va orienter l'évolution structurale.

Les tentatives de synthèse des phases $\text{LaY}_3\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$, $\text{Y}_4\text{O}_4\text{F}_4\text{S}_2$ n'ont donné aucun résultat, ce type de structure n'existant probablement pas pour les petites terres rares comme l'yttrium à cause de l'encombrement stérique défavorable autour du cation.

Positions atomiques $\text{La}_3\text{YO}_2\text{F}_2\text{S}_3$						
Atomes	site	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	n
La1		0,2219(3)	0,1660(1)	0,5	1,00(7)	0,92(2)
Y1		0,2219(3)	0,1660(1)	0,5	1,00(7)	0,08(2)
La2		0,2767(3)	0,4225(2)	0	0,92(8)	0,58(1)
Y2		0,2767(3)	0,4225(2)	0	0,92(8)	0,42(1)
S1		0,0096(9)	0,2805(4)	0	0,4	1
S2		0	0,5	0,5	0,4	1
O/F1		0,131(1)	0,074(1)	0	1	1
O/F2		0,401(2)	0,3807(9)	0,5	1	1
Positions atomiques $\text{La}_2\text{Y}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$						
La1		0,2278(2)	0,1633(1)	0,5	0,34(5)	0,95(2)
Y1		0,2278(2)	0,1633(1)	0,5	0,34(5)	0,05(2)
La2		0,2803(3)	0,4295(1)	0	0,36(8)	0,05(1)
Y2		0,2803(3)	0,4295(1)	0	0,36(8)	0,95(1)
S1		0,0299(1)	0,2828(3)	0	0,4	1
S2		0	0,5	0,5	0,4	1
O/F1		0,113(2)	0,0692(7)	0	1	1
O/F2		0,366(1)	0,3671(9)	0,5	1	1

Tableau 18 : Postions atomiques, facteurs d'agitation thermique et taux d'occupation issus de l'affinement des structures $\text{La}_3\text{YO}_2\text{F}_2\text{S}_3$ et $\text{La}_2\text{Y}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$.

La₃YO₂F₂S₃ distances interatomiques			
La1/Y1-S1	3,037(6) × 2	La2/Y2-S1	2,818(6) × 1
La1/Y1-S1	2,958(6) × 2	La2/Y2-S2	3,026(5) × 2
La1/Y1-S2	3,1439(1) × 1	La2/Y2-O/F1	2,35(1) × 1
La1/Y1-O/F1	2,522(9) × 2	La2/Y2-O/F1	2,46(1) × 1
La1/Y1-O/F2	2,33(1) × 1	La2/Y2-O/F2	2,294(6) × 2
La₂Y₂O₂F₂S₃ distances interatomiques			
La1/Y1-S1	2,983(4) × 2	La2/Y2-S1	2,772(6) × 1
La1/Y1-S1	2,964(4) × 2	La2/Y2-S2	2,942(1) × 2
La1/Y1-S2	3,058(1) × 1	La2/Y2-O/F1	2,20(1) × 1
La1/Y1-O/F1	2,818(6) × 1	La2/Y2-O/F1	2,27(1) × 1
La1/Y1-O/F2	3,026(5) × 2	La2/Y2-O/F2	2,263(5) × 2

Tableau 19 : Distances interatomiques calculées dans les composés La₃YO₂F₂S₃ et La₂Y₂O₂F₂S₃.

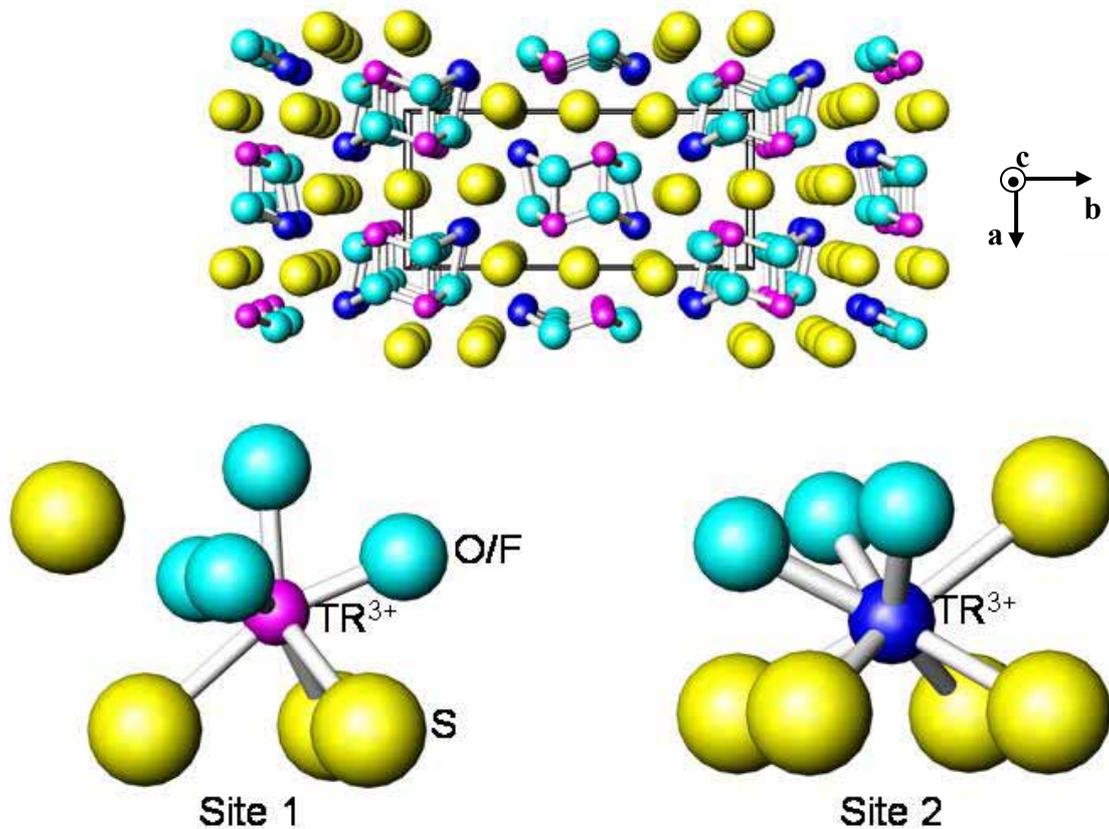


Figure 25 : Représentation de la structure des phases La_{4-x}Y_xO₂F₂S₃ (x= 1, 2), et des polyèdres de coordination de la terre rare dans ces compositions.

En conclusion, la structure modulée incommensurable $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ est une structure en rubans, la modulation provenant de la répétition d'un ruban plus court selon une grande périodicité. Il est possible de faire disparaître la modulation de la structure, en substituant une partie du lanthane par de l'yttrium. On obtient alors un oxyfluorosulfure qui a une structure semblable à celle de $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. Nous avons pu expliquer ce polymorphisme des structures de formule générale $\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ ($x = 0, 1, 2$) à partir de l'enchaînement des motifs sulfurés de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et la création de plans de cisaillement

VII Conclusions.

La cristallographie très riche de phases fluorosulfurées et oxyfluorosulfurées à base de terres rare a été présentée dans ce chapitre.

Dans une première partie, nous avons étudié la structure des fluorosulfures de lanthane de formule $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ et $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ en vue de l'analyse des propriétés d'absorption qui font l'objet du chapitre 3.

Le reste du chapitre est consacré aux oxyfluorosulfures, un nouveau type de composés originaux, dans lesquelles le polyèdre de coordination de la terre rare est constitué de trois anions aux caractéristiques physico-chimiques différentes. Les filiations structurales de ces composés avec les oxysulfures et fluorosulfures déjà étudiés ont été établies.

Sur la base de la connaissance de la structure de ces matériaux, nous allons essayer de comprendre les mécanismes responsables de l'absorption dans la gamme UV-visible.

Chapitre 3

*Propriétés d'absorption dans la gamme UV-visible:
corrélations structures-propriétés.*

Ce chapitre a pour sujet les propriétés d'absorption UV-visible des composés de terres rares à anions mixtes. Nous distinguerons quatre parties dans ce chapitre. Tout d'abord nous présenterons les techniques expérimentales et les approches théoriques que nous avons utilisées pour l'ensemble de cette étude. La deuxième partie réunit les calculs théoriques et les mesures expérimentales des propriétés optiques des composés α -LnSF. La troisième partie cherche à établir les corrélations entre la structure de plusieurs composés à anions mixtes à base de lanthane et leurs propriétés optiques. Enfin nous terminerons par une étude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés d'absorption de ces matériaux.

I Introduction.

Notre étude a porté sur la recherche de nouveaux composés possédant de bonnes propriétés d'absorption dans le domaine UV-visible pour des applications en tant qu'absorbants UV et pigments colorés. Il existe trois caractéristiques intrinsèques importantes d'un matériau visant à caractériser ses propriétés optiques d'absorption : sa longueur d'onde de coupure (λ_c), ou seuil d'absorption, son coefficient d'extinction \mathbf{k} et son indice de réfraction \mathbf{n} . La couleur du matériau va dépendre de λ_c , sa force de teinte (pouvoir absorbant) de \mathbf{k} et son opacité (pouvoir diffusant) de \mathbf{n} . Une valeur élevée de \mathbf{k} est toujours désirée, par contre la valeur de l'indice \mathbf{n} devra être forte ou faible en fonction de l'application visée. Par exemple, pour un pigment coloré un fort indice \mathbf{n} , dans le domaine visible, est souhaitable pour assurer une diffusion maximale de la lumière. Dans le cas des anti-UV un indice \mathbf{n} faible est préférable pour tendre vers la transparence dans le visible et éviter tout phénomène de blanchiment mais aussi un coefficient d'atténuation \mathbf{k} élevé pour accroître l'opacité dans l'UV. Enfin il existe une dernière caractéristique importante, plus difficile à appréhender car elle semble dépendre également de paramètres extrinsèques, comme la granulométrie, il s'agit de la raideur de la transition optique en d'autres termes la valeur $\delta\mathbf{k}(\lambda)/\delta(\lambda)$. Ce paramètre s'observe simplement sur le spectre de réflexion diffuse d'un matériau et définit sa capacité de passer d'un seuil absorption minimum au seuil d'absorption maximum dans une gamme d'énergie la plus réduite possible. Une couleur sera d'autant plus pure que la transition sera abrupte.

Toutes ces caractéristiques importantes sont déterminées par la structure cristalline et la composition du matériau. L'essentiel des propriétés d'absorption d'un composé va notamment dépendre de la nature de la ou des transition(s) électronique(s).

Les propriétés d'absorption UV-visible des composés de terres rares à anions mixtes n'ont fait l'objet d'aucune étude particulière. H. Laronze dans sa thèse avance quelques hypothèses sur la nature des transitions électroniques à l'origine de la coloration des fluorosulfures α -LnSF. Nous avons reproduit le diagramme de bandes proposé dans ce travail sur la figure 1.

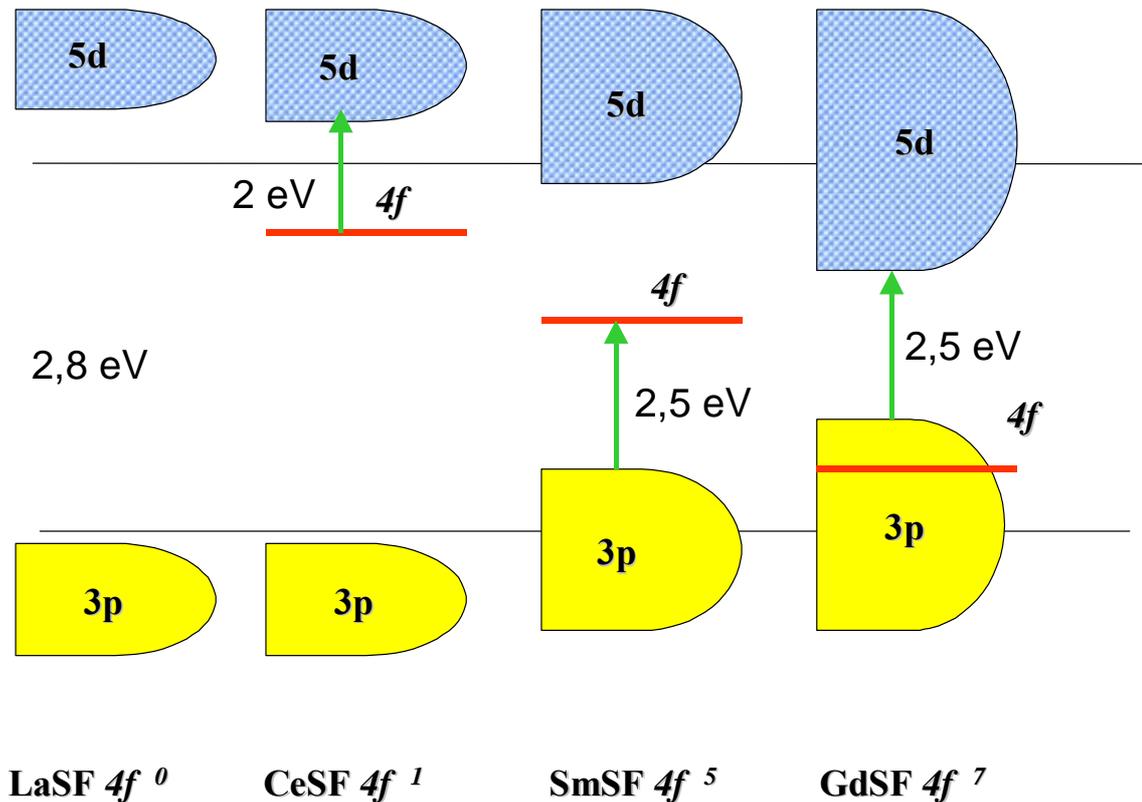


Figure 1 : Propositions de mécanismes à l'origine de la couleur dans les fluorosulfures α -LnSF.

Les mécanismes de la figure 1 ont été proposés en partant de trois principes simples découlant de la structure et de la composition des matériaux. Nous rappelons ici les notions et grandeurs énergétiques utilisées :

- 1) la largeur de la bande de conduction, constituée principalement des orbitales 5d de la terre rare, augmente avec la valeur du champ cristallin. Cette valeur augmente lorsque la taille de la terre rare diminue (La au Gd).
- 2) la dispersion de la bande de valence, composée principalement par les orbitales 3p du soufre, s'accroît quand la distance Ln-S diminue c'est-à-dire lorsque la covalence augmente.

- 3) la stabilisation des niveaux 4f de la terre rare augmente avec l'énergie d'ionisation de Ln^{3+} .

Les hypothèses proposées par H. Laronze selon ces trois principes sont tout a fait acceptables, mais n'ont jamais été vérifiées. Nous avons donc choisi de vérifier la validité des modèles proposés par l'étude des structures électroniques des fluorosulfures $\alpha\text{-LnSF}$.

L'étude de la modification de la structure de ces fluorosulfures et son influence sur les caractéristiques optiques du matériau nous a également intéressé. Nous avons donc synthétisé toute une série d'oxysulfures, fluorosulfures et oxyfluorosulfures de lanthane dans le but de corrélérer les propriétés d'absorption de ces composés à leur structure. La variation des paramètres énergétiques, tels que l'effet néphélauxétique et le champ cristallin, autour de la terre rare a été analysée en considérant les structures des composés, permettant ainsi d'expliquer les différentes propriétés d'absorption des matériaux. Enfin l'influence des modes de préparation sur les propriétés d'absorption dans la gamme UV-visible a été évaluée.

II Principales techniques expérimentales et calculatoires.

Le but de ce paragraphe n'est pas de faire une description exhaustive du principe des techniques employées ; le lecteur intéressé trouvera ces éléments en annexe. Nous allons chercher à expliquer dans ce paragraphe dans quel but nous avons utilisé ces techniques et leurs différents apports à notre étude.

II.1 Les calculs de structures électroniques et de la constante diélectrique.

Ces calculs ont été effectués par l'équipe de S. Jobic à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Les calculs de structures de bandes sont basés sur la théorie de densité fonctionnelle (DFT) et ont été réalisés à l'aide du programme Wien2k. La connaissance de la structure et de la composition du matériau est nécessaire à ces calculs et ainsi nous pouvons obtenir des diagrammes où sont représentés les densités d'états électroniques (DOS) en fonction de l'énergie. Il est ainsi possible de déterminer la structure électronique du matériau et la contribution des différentes orbitales atomiques aux différentes bandes. Le but de ces calculs est de pouvoir ensuite comparer la structure électronique calculée, à la structure

schématique proposée par H. Laronze. Une analyse de la bande de valence par XPS complétera notre étude.

La principale difficulté de ces calculs réside dans le positionnement des niveaux f. Ces niveaux sont très localisés et par conséquent les électrons présents sont très proches les uns des autres, les énergies d'échange et de corrélation entre les électrons sont alors très élevées. La grande difficulté est donc d'évaluer ces termes énergétiques amplifiés dans le cas des niveaux f. C'est pour cela que le traitement des états f est délicat. Cette difficulté augmente avec le nombre d'électrons sur la couche f.

A partir de la structure électronique du matériau, il est ensuite possible de calculer la constante diélectrique ϵ du matériau, qui décrit la réponse linéaire d'un système électronique soumis à un champ électrique. La constante contient une partie réelle ϵ_1 corrélée à la polarisabilité du système et une partie imaginaire ϵ_2 dépendant de la transition électronique à l'origine de l'absorption. Il est donc intéressant de pouvoir calculer ϵ , les indices \mathbf{n} et \mathbf{k} se déduisant de ϵ_1 et ϵ_2 , en utilisant les formules suivantes : $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ et $\epsilon_2 = 2nk$. La connaissance de ces deux indices est très importante dans l'évaluation des propriétés optiques d'absorption d'un matériau anti-UV ou d'un pigment coloré. La constante diélectrique n'a été calculée que pour les composés LaSF et CeSF, le calcul devenant très complexe et moins fiable avec un nombre important d'électrons 4f.

II.2 La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

Ces mesures ont été effectuées sur des poudres de LaSF et CeSF par Y. Montardi au Centre de Recherche d'Aubervilliers de la société Rhodia.

Cette technique permet d'obtenir les spectres d'absorption des électrons, de différentes énergies, pour des monocristaux de taille très réduite (quelques dizaines de nm). A partir de ces spectres, après corrections et traitements mathématiques, il est possible d'obtenir la valeur $\text{Im}(-1/\epsilon(E))$. La partie réelle $\text{Re}(1/\epsilon(E))$ est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Krönig. Finalement les fonctions $\epsilon_1(E)$ et $\epsilon_2(E)$ sont elles mêmes déduites de ces composantes réelles et imaginaires. Le calcul de $\mathbf{n}(E)$ et $\mathbf{k}(E)$ est alors envisageable.

Le mode opératoire ainsi que les relations mathématiques utilisées dans les traitements des spectres obtenus par EELS sont détaillés en annexe.

Le point délicat de cette technique est le choix d'un indice de réfraction n_0 , extrapolé pour $E = 0$, le plus proche possible de la valeur déterminée pour un composé référence de caractéristiques physico-chimiques proches (γ -Ce₂S₃ dans notre cas), lorsque l'indice n du matériau étudié n'est pas connu. C'est pour cela que dans notre cas ε a été calculé avec différentes hypothèses de n_0 . Les résultats présentés correspondent au meilleur ajustement entre la mesure et l'estimation à partir du schéma de bandes (LaSF $n_0 = 2,5$; CeSF $n_0 = 2,1$).

La réalisation de mesure d'EELS sur les fluorosulfures α -LnSF permet donc d'obtenir une mesure expérimentale de deux paramètres importants, pour un composé absorbeur, n et k à partir de poudre même impure. Cette mesure peut être comparée aux calculs théoriques présentés précédemment, et rend parfaitement compte du réel pouvoir absorbant d'un matériau (k) en fonction de l'énergie.

II.3 La spectrométrie des Photoélectrons induits par Rayons X (XPS).

L'XPS est une technique principalement utilisée dans les caractérisations de surface des matériaux. Un rayonnement électromagnétique monochromatique est envoyé sur le composé, les électrons éjectés (appelés photoélectrons) possèdent une énergie cinétique fonction du niveau énergétique excité. Il est donc possible, par cette technique, de sonder les états de valence et de cœur du matériau. Le principe détaillé de cette technique est décrit en annexe. Un ensemble de mesures XPS ont été réalisées, par D. Gonbeau et R. Dedryvère du LPCM de Pau sur des échantillons d'oxysulfures, fluorosulfures et oxyfluorosulfures. Les mesures XPS permettent d'étudier les niveaux de cœur et les bandes de valence d'un composé. L'étude des bandes de valence permet d'accéder à des informations sur les niveaux électroniques susceptibles de participer au mécanisme d'absorption et notamment sur les niveaux 4f, lorsque ceux-ci contiennent au moins un électron. Cette étude a été effectuée sur les fluorosulfures α -LnSF en complément des calculs de structure électronique et a été déterminante notamment vis-à-vis du positionnement des niveaux 4f de la terre rare.

L'étude des niveaux de cœur doit permettre, sur une série de composés, de révéler une évolution de la force de la liaison chimique, à partir de la position en énergie des contributions de cœur. Cette information, si elle est significative, doit être comparée aux données structurales et doit ainsi permettre d'expliquer les variations de la longueur d'onde de coupure

λ_c entre différents matériaux. Nous utiliserons ces données lors de l'étude de divers composés à anions mixtes à base de lanthane.

III Etudes expérimentale et théorique des propriétés d'absorption des composés α -LnSF.

III.1 Structures électroniques des matériaux.

III.1.1 Calculs de structures de bandes.

Les densités d'états totales de LaSF, CeSF, SmSF et GdSF sont représentées sur la figure 2. L'origine des énergies est choisi arbitrairement au niveau de Fermi.

Les structures de bandes de LaSF et CeSF le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont représentées à la figure 3. Ce type de représentation permet d'observer la dispersion des niveaux énergétiques selon des directions choisies dans le réseau réciproque. Le niveau de Fermi est, sur cette figure, représenté par une ligne pointillée.

LaSF

Sous le niveau de Fermi, on distingue deux bandes distinctes dans l'intervalle d'énergie [-6, 0]. Les contributions des atomes à chaque bande sont représentées selon différentes couleurs sur la figure 2. Nous pouvons alors conclure que la bande de plus basse énergie est principalement constituée par les orbitales 2p des atomes de fluor. La bande se situant entre -3 et 0 eV est quant à elle majoritairement formé par les orbitales 3p des atomes de soufre. Cette répartition des orbitales suit un ordre attendu, l'électronégativité de Pauling des atomes de fluor étant plus importante que celle des atomes de soufre ($\chi_F = 4$; $\chi_S = 2,5$).

La bande de conduction présente un profil particulier composé de deux blocs bien distincts. Ces deux blocs sont constitués principalement par les orbitales 4f du lanthane pour le bloc le plus fin et 5d pour le bloc le plus large. Le bloc 4f(La) se situe dans le bas de la bande de conduction. Sur la figure 3, on peut remarquer que ces orbitales sont très localisées, ceci est dû au fait que les orbitales 4f sont des orbitales très localisées peu sensibles à l'environnement anionique. Les orbitales 5d(La), au contraire, présentent une très grande dispersion. La conséquence est que les plus bas états énergétiques de la bande de conduction sont alors constitués exclusivement d'orbitales 5d(La).

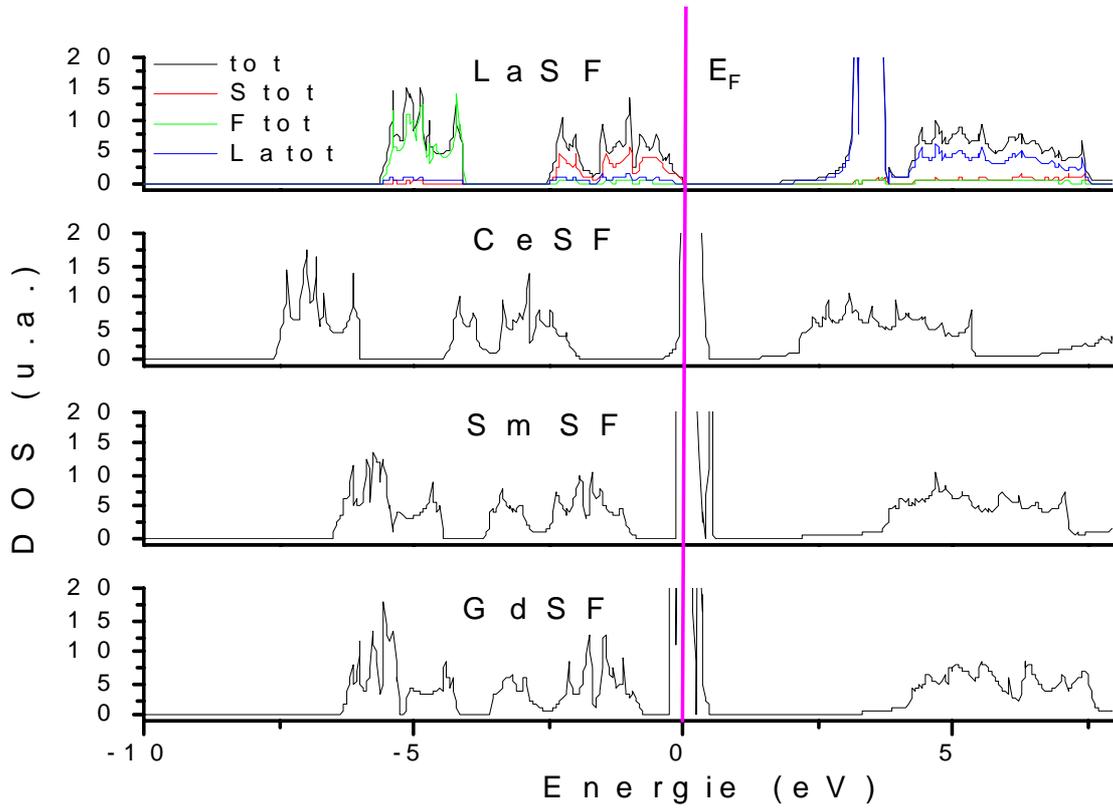


Figure 2 : Densités d'états totales et partielles de LaSF, CeSF, SmSF et GdSF.

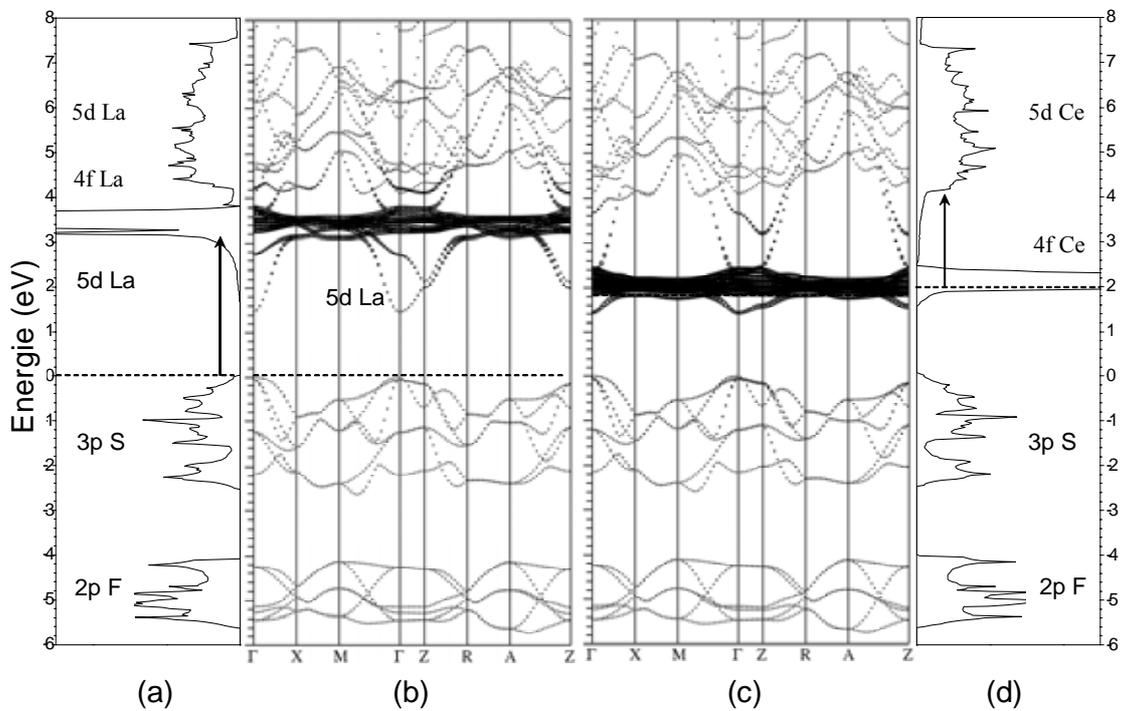


Figure 3 : (a) Densités d'états totales de LaSF (b) Dispersion des niveaux énergétiques de LaSF dans la zone de Brillouin (c) Dispersion des niveaux énergétiques de CeSF dans la zone de Brillouin. (d) Densités d'états totales de CeSF. Le niveau de Fermi est représenté par une ligne pointillée.

La couleur jaune pâle de LaSF est donc attribuable à une transition électronique entre les orbitales 3p(S) et 5d(La). Cependant, la densité d'états électroniques dans le bas de la bande de conduction est extrêmement faible, comme nous pouvons le voir sur la figure 3. Cette densité devient réellement significative au niveau du bloc 4f(La). Nous pouvons donc penser que la couleur de LaSF est en réalité attribuable à une transition $3p(S) \rightarrow 4f(La)$.

L'écart énergétique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, ainsi calculée, est d'environ 1,6 eV. Cette valeur est bien inférieure au gap optique mesuré à partir de spectres de réflexion diffuse (2,8 eV). Si nous mesurons l'écart énergétique entre la bande de valence et les niveaux 4f(La), nous obtenons une valeur de 2,8 eV, qui présente un très bon accord avec la valeur expérimentale. Ces calculs, même s'il sont à prendre avec précaution, tendent à affirmer qu'une transition électronique de type $3p(S) \rightarrow 4f(La)$ est l'origine de la couleur de LaSF. Des calculs identiques sur CeO_2 ^[1] ont montré l'existence d'une transition $2p(O) \rightarrow 4f(Ce)$ autour de 2,5 eV proche de la valeur expérimentale du gap à 3 eV.

CeSF

L'étude de CeSF est intéressante de part la présence d'un électron sur les niveaux 4f(Ce). Plusieurs questions se posent alors :

Quelle va être son influence sur le positionnement du bloc 4f ?

La transition $4f(Ce) \rightarrow 5d(Ce)$ permet-elle d'expliquer la couleur de CeSF ?

Pour permettre une comparaison plus facile entre les densités d'états de LaSF et CeSF, celles-ci ont été recalées par rapport aux bandes de cœur 1s(S) et 1s(F), en supposant que ces orbitales sont peu sensibles à l'environnement atomique.

Les densités d'états de CeSF et LaSF, présentent de nombreuses similitudes. L'allure et le positionnement des bandes situées sous le seuil $E = 0$ eV ainsi que le bloc 5d(Ln) ne sont pas sensiblement affectés par le remplacement de La par Ce. En réalité, la seule différence notable est la stabilisation en énergie des états 4f(Ce). Cette stabilisation en énergie est en accord avec l'augmentation de l'énergie d'ionisation du La^{3+} au Ce^{3+} .

Les transitions électronique de type interatomique $3p(S) \rightarrow 4f(Ce)$ ou $4f^1 + 4f^1 \rightarrow 4f^0 + 4f^2$ ne peuvent être responsables de la couleur de CeSF. En effet, l'addition d'un électron sur les orbitales 4f du Ce^{3+} nécessite une énergie d'environ 6 eV due à une forte répulsion

¹ N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 115108.

électron-électron (terme de Hubbard)^[2]. La couleur rouge de CeSF est attribuée à une transition électronique de type $4f(\text{Ce}) \rightarrow 5d(\text{Ce})$, c'est-à-dire entre les états 4f au niveau de Fermi et la bande de conduction. L'écart énergétique mesuré à partir de la densité d'états de CeSF est d'approximativement 0,5 eV, c'est-à-dire beaucoup plus faible que la mesure expérimentale. Cela peut être attribué au positionnement approximatif des niveaux 4f par les méthodes de calcul. Cependant, comme dans le cas de LaSF, pour CeSF, la densité d'états électroniques dans le bas de la bande de conduction est faible. Si nous mesurons alors l'écart énergétique, entre E_F et la bande de conduction dans une position où la densité d'états est significative, nous obtenons une valeur de 2 eV, qui présente un accord parfait et surprenant avec la mesure expérimentale.

SmSF

L'allure générale de la densité d'états de SmSF est globalement semblable à celle de LaSF et CeSF. La stabilisation du bloc 4f s'accroît par rapport à CeSF, toujours en accord avec l'augmentation de l'énergie d'ionisation de la terre rare Ln^{3+} . Le niveau de Fermi se situe dans les états 4f. Nous pouvons aussi remarquer une dispersion sensiblement plus importante des bandes 2p(F) et 3p(S). Cette augmentation est à mettre en rapport avec la diminution des distances Ln-S et Ln-F de La à Sm. La covalence des liaisons Ln-S et Ln-F augmente donc de La à Sm et la dispersion des bandes 2p(F) et 3p(S) s'accroît parallèlement.

La transition électronique à l'origine de la couleur jaune de SmSF n'apparaît pas de façon claire à partir de la structure électronique calculée. Les transitions envisageables sont les suivantes : (i) intraatomique $4f(\text{Sm}) \rightarrow 5d(\text{Sm})$, (ii) interatomique $3p(\text{S}) \rightarrow 4f(\text{Sm})$ de type transfert de charge.

La transition (i) est peu probable car elle correspond à une énergie d'ionisation de Sm^{3+} trop élevée. De plus, l'écart énergétique mesuré, à partir de la densité d'états, entre E_F et la bande de conduction, où la densité d'état est significative (même raisonnement que dans le cas de CeSF), est d'environ 3,75 eV, ce qui est nettement supérieur à la valeur expérimentale du gap optique.

L'espèce Sm^{2+} est une espèce relativement stable^[3]. La transition électronique (ii) de type transfert de charge entre les atomes de soufre et de samarium est donc la plus probable dans le composé SmSF. Selon les calculs, l'écart énergétique entre les blocs 3p(S) et 4f(Sm) est d'environ 0,7 eV, ce qui est nettement inférieur à la valeur du gap optique. Cependant à

² V. Zhukov, R. Mauricot, P. Gressier, M. Evain, *J. Solid State Chem.* 128 (1997) 197.

³ Huheey, Keiter & Keiter, *Chimie Inorganique* (1996) ed. DeBoeck Université p601.

cette énergie de transfert électronique il faut ajouter une énergie supplémentaire correspondant à la recombinaison de l'état de transfert de charge créé ($\text{Sm}^{2+} + \text{S}^-$) pour retrouver l'état initial ($\text{Sm}^{3+} + \text{S}^{2-}$). Cette recombinaison consiste à transférer un trou se situant dans la bande 3p(S) vers les niveaux 4f de Sm^{2+} , situés à plus haute énergie. Ce coût énergétique doit être voisin de 2eV. Nous attribuons donc la couleur du composé SmSF, à une transition de type transfert de charge $3\text{p}(\text{S}) \rightarrow 4\text{f}(\text{Sm})$.

GdSF

Le composé GdSF possède un seuil d'absorption proche de celui de SmSF. La densité d'états de GdSF est semblable à celle de SmSF, avec une augmentation de la dispersion des bandes 2p(F) et 3p(S) ainsi qu'une stabilisation plus importante des niveaux 4f(Gd).

Les ions Gd^{3+} ont une configuration électronique $4f^7$, c'est-à-dire avec les niveaux 4f à demi occupés. Cette configuration est particulièrement stable (c.f. énergie d'ionisation). Les transitions électroniques de type transfert de charge $3\text{p}(\text{S}) \rightarrow 4\text{f}(\text{Gd})$ ou intraatomique $4\text{f}(\text{Gd}) \rightarrow 5\text{d}(\text{Gd})$ ne sont donc pas envisageables, car celle-ci requièrent trop d'énergie. La transition $3\text{p}(\text{S}) \rightarrow 5\text{d}(\text{Gd})$ quant à elle nécessite une énergie de 4,8 eV, d'après les calculs théoriques, pour atteindre une densité d'état suffisante (raisonnement appliqué dans le cas de LaSF).

Ainsi aucune transition électronique ne nous semble satisfaisante pour expliquer la coloration du composé GdSF. La difficulté dans le positionnement des niveaux 4f augmente avec le nombre d'électrons sur ces niveaux. Par conséquent, dans le cas de GdSF, cette approximation est importante et peut fausser l'allure de la densité d'états, nous empêchant ainsi de déterminer le mécanisme responsable de l'absorption du composé.

III.1.2 Etude des bandes de valence par XPS.

La spectroscopie de photoélectrons permet d'avoir accès à une représentation de l'occupation des états de valence aussi bien que des niveaux de cœur. L'étude des bandes de valence, proches du niveau de Fermi, doit nous apporter une information complémentaire aux calculs de structure de bande, dans la recherche des mécanismes à l'origine de la coloration des fluorosulfures $\alpha\text{-LnSF}$. En particulier, la position des niveaux 4f, pour les terres rares de Ce à Gd, difficilement évaluable par les calculs, peut être normalement déterminée à partir des spectres XPS.

Les figures 4 et 5 représentent les spectres XPS des fluorosulfures LaSF, CeSF, PrSF, SmSF et GdSF, correspondant aux bandes de valence. Le zéro en énergie représente le niveau de Fermi, le calibrage de tous les spectres est effectué en prenant comme référence le pic du carbone de contamination que l'on retrouve systématiquement à la surface de tous les matériaux.

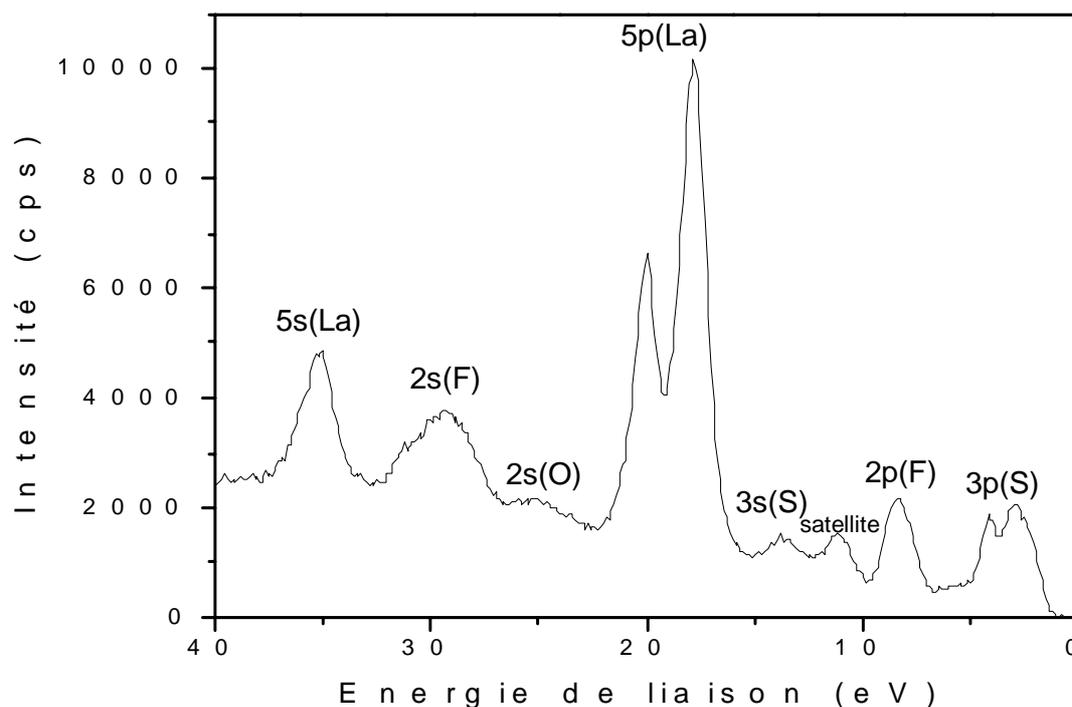


Figure 4 : Spectre XPS de LaSF, dans la région de la bande de valence.

Les poids majoritaires des différents pics observables sur le spectre XPS de LaSF, se trouvent à la figure 4. Dans l'intervalle d'énergie 0-40 eV, dix pics apparaissent de façon claire. L'origine des différents pics a été déterminée en se référant aux calculs théoriques et à la bibliographie. Les deux premiers pics à 3 et 4,2 eV correspondent aux interactions des niveaux 3p du soufre avec ses voisins. La bande de valence des composés α -LnSF au voisinage du niveau de Fermi est donc formée principalement par les orbitales 3p du soufre. Le pic situé à 8 eV est dû majoritairement aux orbitales 2p(F). Il y a ensuite deux pics à 11,1 et 13,6 eV. En comparant avec la structure électronique calculée, le pic à 13,6 eV est associé aux orbitales 3s(S). Le pic à 11,1 eV n'apparaît pas sur les calculs de structures de bandes. De plus, un tel éclatement pour une bande 3s(S) paraît surprenant. Nous pensons donc qu'il s'agit d'un pic satellite (transition multi-électronique probablement). Les 2 pics qui apparaissent à 17,5 et 20 eV sont attribuables aux orbitales $5p_{3/2}$ (La) et $5p_{1/2}$ (La) respectivement. La

présence d'un pic caractéristique 2s de l'oxygène à 25 eV s'explique par la présence d'oxygène de contamination à la surface de nos échantillons. Les pics à plus hautes énergies sont associés respectivement aux orbitales 2s(F) et 5s(La).

Il faut noter, pour LaSF, le très bon accord entre les calculs et le spectre XPS en ce qui concerne la position et l'allure des différents pics représentant les états de valence.

L'ensemble des spectres XPS des fluorosulfures α -LnSF (Ln = La, Ce, Pr, Sm et Gd), dans la zone de la bande de valence, sont regroupés à la figure 5. Comme nous pouvions nous y attendre ces spectres présentent de nombreuses similitudes. Les composés GdSF et SmSF possèdent toutefois des structures particulières.

Les lignes pointillées correspondent à des pics associés à différents niveaux électroniques des atomes de fluor et de soufre. Ces structures correspondent, par ordre croissant d'énergie de liaison, aux niveaux 3p(S) du soufre pour le double pic à 3 et 4 eV, 2p(F) pour le pic à 8 eV, 3s(S) pour le pic à 13 eV et son pic satellite à 11 eV et enfin le dernier pic à 29,5 eV est associé aux orbitales 2s(F). Les énergies de liaison de ces pics sont les mêmes pour les cinq composés étudiés, dans les limites de la résolution expérimentale. Il faut souligner que ce fait n'est pas en accord avec les calculs théoriques effectués. En effet, une diminution de l'écart entre les bandes 2p(F) et 3p(S) apparaît clairement avec les terres rares les plus lourdes (Sm et Gd) sur les structures électroniques calculées. L'augmentation de la dispersion des orbitales 2p(F) et 3p(S) est attendue avec les terres rares les plus lourdes car la distance Ln-S diminue et donc la covalence augmente. Néanmoins les écarts énergétiques calculés entre les maxima des bandes 2p(F) et 3p(S) restent voisin de 4eV. De plus on peut noter, sur les spectres XPS, l'évolution vers une bande globale dans le cas de SmSF et GdSF qui enveloppe les états 2p(F) et 3p(S).

Le pic noté A est présent sur le spectre de tous les fluorosulfures, sauf pour le composé LaSF. De Ce à Gd, ce pic se déplace vers les plus hautes énergies et son intensité s'accroît. Ces remarques nous amènent à considérer que le pic A représente les niveaux électroniques 4f de la terre rare. L'intensité de ce pic augmente de Ce à Gd car il est connu que la section efficace d'absorption des niveaux 4f augmente fortement dans la série des lanthanides. La section efficace des niveaux 4f est tellement importante pour le gadolinium que le pic 2p(F) n'est plus visible. Dans CeSF, les niveaux 4f se situent juste au dessus de la bande de valence 3p(S). Dans SmSF et GdSF, ils se placent entre les bandes 2p(F) et 3p(S).

La bande de valence de SmSF, situé ente 1 et 12 eV, présente une structure particulière comparée à celles de LaSF, CeSF et PrSF. Le pic observé à environ 8 eV correspond à 2p(F). Mais si on compare l'intensité de 2s(F) et de 2p(F) dans la série LaSF, CeSF et PrSF, on a toujours un rapport à peu près constant. Dans SmSF, ce n'est pas le cas car ce pic est superposé à une structure complexe des niveaux 4f(Sm), qui s'étend de 6 à 12 eV.

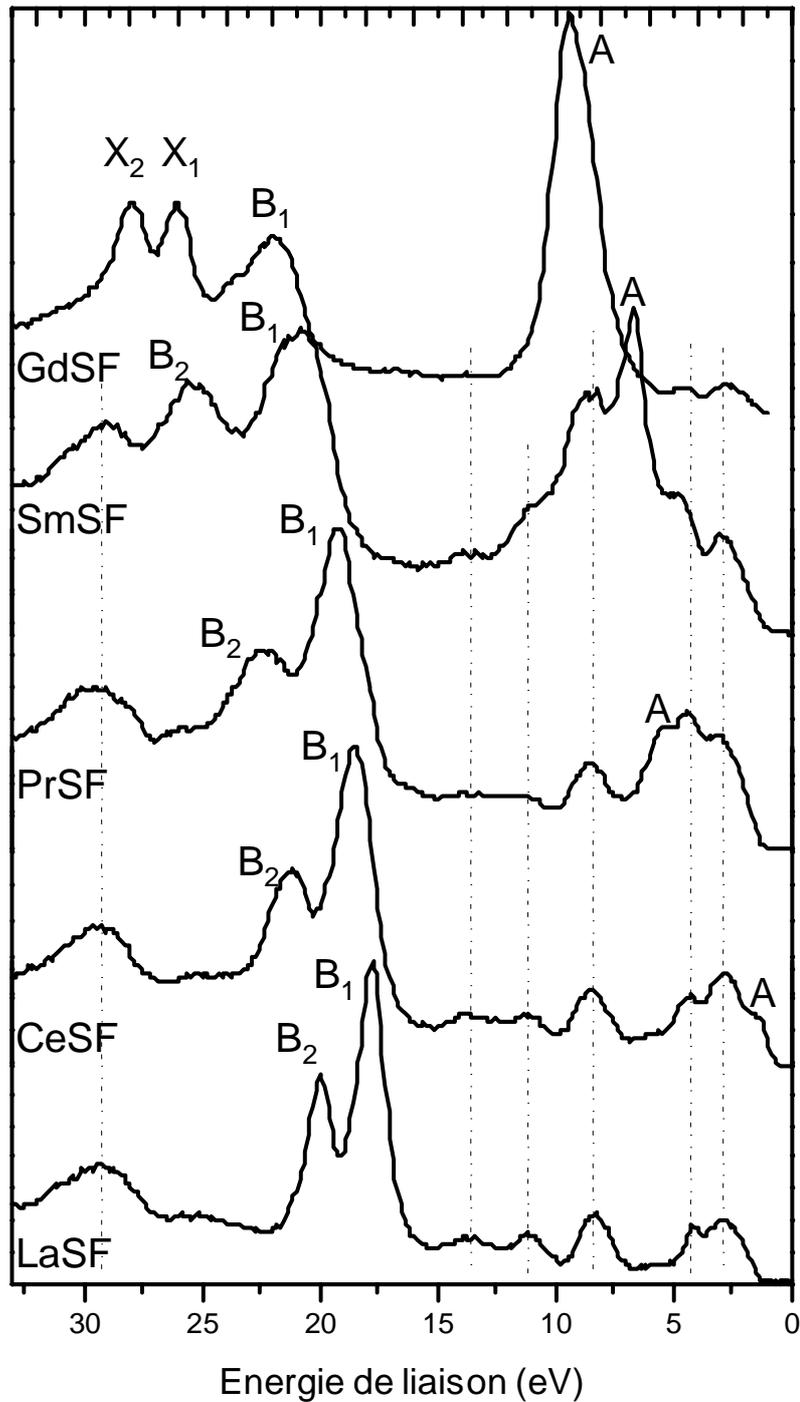


Figure 5 : Spectres XPS de LaSF, CeSF, PrSF, SmSF et GdSF dans la région de la bande de valence.

G. K. Wertheim^[4] à partir d'une étude effectuée sur les métaux et semi-conducteurs propose l'explication suivante : le processus de photoémission d'un électron 4f du lanthanide lors de l'enregistrement du spectre XPS conduit à une configuration $4f^{n-1}$ dans l'état final (de durée de vie très courte) au lieu de $4f^n$ dans l'état initial. Dans le cas du samarium (III), on passe de $4f^5$ à $4f^4$. Or la configuration $4f^4$ correspond à un certain nombre d'états possibles. On peut obtenir l'ion dans son état fondamental, mais aussi dans les états excités. L'état fondamental (règle de Hund) est l'état 5I . Mais on trouve aussi les états excités 5D , 5F , 5G , 5H . L'énergie de liaison correspondant à ces états est alors plus importante. Le pic le plus important à 6,7 eV correspond à la transition vers l'état final 5I , tandis que le massif qui s'étend jusqu'à 12 eV correspond aux autres transitions vers des états finaux 5D , 5F , 5G et 5H . La résolution est insuffisante pour distinguer les différentes composantes. S'il n'y avait pas cet effet de relaxation des électrons 4f, on aurait un unique pic à 6,7 eV. La figure 6 représente les positions et intensités théoriques des différentes composantes du spectre de SmSF, en se basant sur l'étude de Wertheim et celle de Cox^[5].

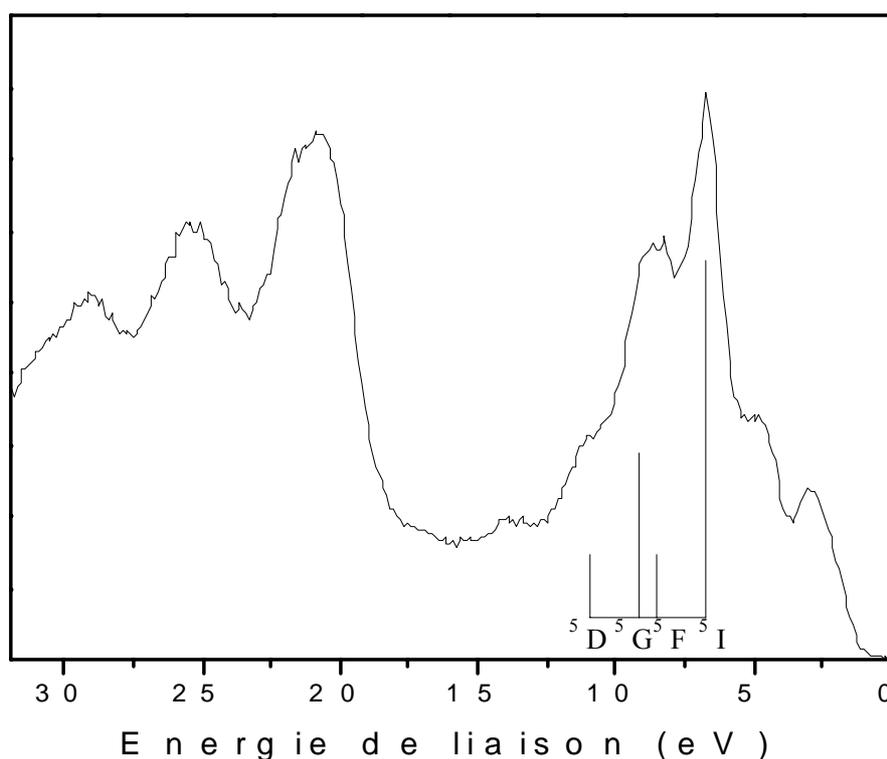


Figure 6 : Positions et intensités théoriques de l'état fondamental et des états excités 4f du samarium (données issues des références [3] et [4]) sur le spectre XPS de SmSF.

⁴ G. K. Wertheim, « Electron Spectroscopy : Theory, Techniques and Applications », C. R. Brundle, A. D. Baker (ed), Academic Press (1978).

⁵ P. A. Cox, *Structure Bonding* 24 (1975) 59.

La structure avec deux pics notés B_1 et B_2 de la figure 5 correspond aux états de spin $3/2$ et $1/2$ des niveaux $5p$ de la terre rare. La stabilisation de ces niveaux est significative de La à Sm et coïncide avec la stabilisation des niveaux $4f$ due à l'augmentation de la charge nucléaire. La structure $5p$ (Ln) de SmSF présente un profil particulier avec notamment une indétermination sur la nature du pic à $25,3$ eV. Pour lever cette indétermination un spectre XPS de Sm_2S_3 a été enregistré. Dans la zone $16-32$ eV les spectres de Sm_2S_3 et SmSF sont identiques, excepté le pic $2s(F)$ à 29 eV qui est absent dans Sm_2S_3 . Nous pouvons donc conclure que B_1 et B_2 représentent donc les deux composantes $5p_{3/2}(Sm)$ et $5p_{1/2}(Sm)$ à $20,9$ et $25,3$ eV respectivement.

Pour le composé GdSF, deux pics notés X_1 et X_2 apparaissent et résultent probablement d'un processus complexe qui n'a pu être étudié par manque de temps.

Les spectres XPS des fluorosulfures, nous amènent donc une information précise sur le positionnement des niveaux $4f$ dans la structure électronique de ces composés. Les données issues des mesures XPS, vont nous permettre maintenant, combinées aux calculs théoriques de recomposer la structure électronique des fluorosulfures et de proposer des mécanismes à l'origine de la coloration de ces composés.

III.1.3 Discussion.

Le premier fait important de la double étude théorique et expérimentale, est le très bon accord obtenu. La seule différence majeure observée se situe au niveau du placement des niveaux $4f$, surtout pour les terres rares les plus lourdes. Les diagrammes de bandes, issues de cette étude, ainsi que les mécanismes à l'origine de la coloration des fluorosulfures, sont représentés à la figure 7

Les diagrammes de bandes que nous proposons ainsi que les mécanismes responsables de la couleur des fluorosulfures sont proches de ceux proposés par H. Laronze (figure 1) avec toutefois un meilleur positionnement des niveaux $4f$ de la terre rare ainsi qu'une meilleure précision sur les mécanismes d'absorption. La structure électronique des fluorosulfures α - $LnSF$, au voisinage du niveau de Fermi peut se décrire de façon simple.

La bande de valence est constituée principalement par les orbitales $3p(S)$. La bande de conduction est elle formée majoritairement par les orbitales $5d(Ln)$. La dispersion des bandes

de valence et de conduction est plus importante avec les terres les plus lourdes (Sm et Gd). La diminution des distances Ln-S (La au Gd), coïncide avec une augmentation de la covalence de ces liaisons et renforce également le champ cristallin autour de la terre rare. Ainsi la dispersion des bandes s'accroît. La position des niveaux 4f(Ln) dépend du nombre d'électrons sur ces niveaux. La stabilisation de ces niveaux est forte du La au Gd.

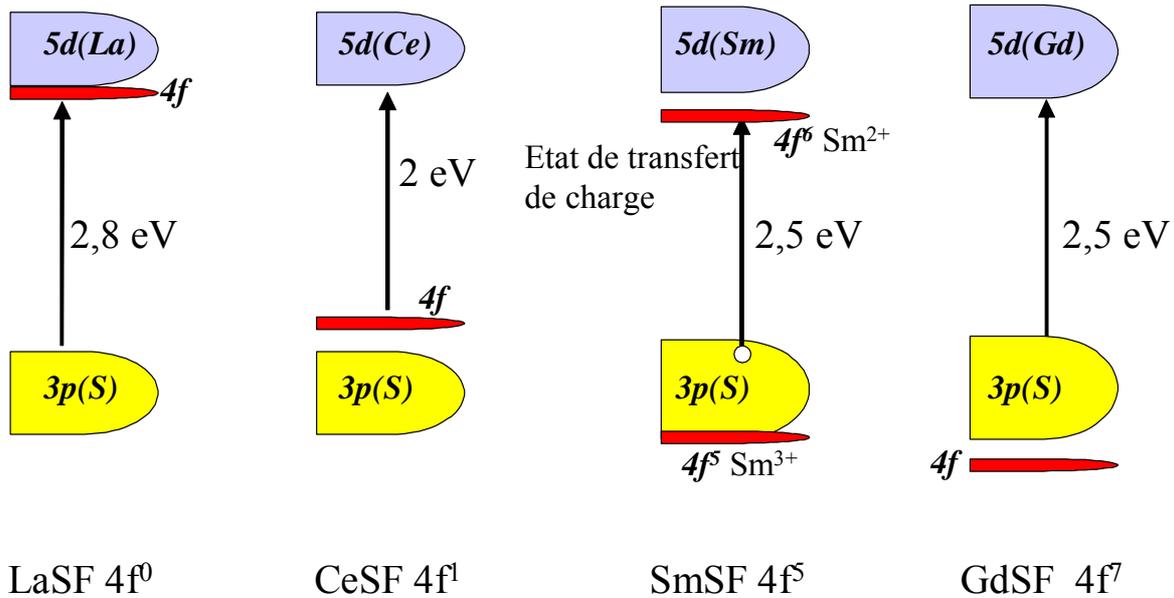


Figure 7 : Diagrammes de bandes et mécanismes à l'origine de la coloration des fluorosulfures α -LnSF.

Dans le composé LaSF, les niveaux 4f composent majoritairement le bas de la bande de conduction. La transition bande de valence-bande de conduction, et plus précisément la transition $3p(S) \rightarrow 4f(La)$ est responsable du seuil d'absorption de LaSF à 440 nm (2,8 eV).

Dans le fluorosulfure de cérium, les niveaux 4f se situent juste au-dessus de la bande de valence. La couleur rouge de CeSF est attribuable sans ambiguïté à une transition intraatomique de type $4f(Ce) \rightarrow 5d(Ce)$.

La couleur jaune de SmSF, est attribuable au transfert de charge $3p(S) \rightarrow 4f(Sm^{3+})$. Le transfert électronique de S^{2-} vers Sm^{3+} ne nécessite, selon le diagramme de bande, aucune énergie. C'est donc la stabilisation d'un trou dans la bande $3p(S)$ et de la configuration électronique $Sm^{2+} (4f^6)$ qui nécessite une énergie de 2,5 eV correspondant à l'absorption. Dans $Sm_2O_2S^{[6]}$ les états $4f(Sm^{3+})$ se trouvent à plus haute énergie que la bande $3p(S)$ et le

⁶ J. Llanos, V. Sanchez, C. Mujica, A. Buljan, *Mat. Res. Bull.* 37 (2002) 2285.

gap optique apparaît à 4,2 eV. Ainsi la somme de l'énergie de transition $3p(S) \rightarrow 4f(Sm)$ (1,7 eV), visualisée sur le diagramme de bande calculé, et de l'énergie de stabilisation de la paire electrons/trou ($Sm^{2+} + S^-$) (2,5 eV) correspond à cette absorption.

Pour le composé GdSF, la transition la plus probable est la transition $3p(S) \rightarrow 5d(Gd)$. Toutefois, selon les calculs théoriques, cette transition nécessite une énergie supérieure à 2,5 eV autour de 4 eV, mais ces calculs donnent une mauvaise position pour les niveaux 4f et cela influence la position des niveaux 3p(S) et 5d(Gd).

Nous tenons à faire remarquer que si la valeur de la transition $3p(S) \rightarrow 5d(Gd)$ dans GdSF est effectivement de l'ordre de 2,5 eV alors dans SmSF, structuralement et du point de vue électronique proche de GdSF, l'énergie de la transition $3p(S) \rightarrow 5d(Sm)$ doit être du même ordre de grandeur. Dans ce cas le seuil d'absorption de SmSF pourrait alors correspondre simultanément au transfert de charge $3p(S) \rightarrow 4f(Sm^{3+})$ et/ou à la transition bande de valence-bande de conduction $3p(S) \rightarrow 5d(Sm)$.

III.2 Evaluation des indices optiques n et k .

La figure 8 représente les variations, calculées et mesurées, de $Im(\epsilon)$ ($= \epsilon_2$), k et n en fonction de l'énergie pour les composés LaSF et CeSF. Nous ne nous sommes pas intéressés à l'estimation des constantes optiques des composés SmSF et GdSF, le nombre important d'électrons sur les niveaux 4f rendant les calculs délicats.

L'évaluation de la constante diélectrique s'effectue à partir des calculs de structures électroniques et des courbes de densité d'état sachant que la partie imaginaire de la fonction diélectrique est égale à :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \langle \varphi_{fk} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_{ik} \rangle \right|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \eta\omega)$$

pour une transition entre un état initial rempli $|\varphi_{ik}\rangle$ d'énergie $E_i(k)$ et un état final vide $|\varphi_{fk}\rangle$ d'énergie $E_f(k)$. Le reste du calcul est détaillé en annexe.

L'accord entre la mesure expérimentale et la valeur calculée de $Im(\epsilon)$ est plutôt satisfaisant pour les deux matériaux, LaSF et CeSF. Toutefois, les limites de la résolution expérimentale font que le calcul de l'évolution, calculé, de $Im(\epsilon)$ est beaucoup plus complexe et détaillé, que l'évolution mesurée.

La partie imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption. Pour LaSF, trois pics principaux apparaissent à 4eV, 7 eV et 12

eV, sur la courbe calculée. Les deux premiers pics sont dûs aux transitions électroniques $3p(S) \rightarrow 4f/5d(La)$, le dernier pic aux transitions $2p(F) \rightarrow 4f/5d(La)$. En se focalisant sur la zone de plus basses énergies (en encart sur la figure 8) nous distinguons une légère augmentation de la valeur de ε_2 entre 1,5 et 2,4 eV suivit d'un petit pic se situant entre 2,4 et 3 eV. Ces deux évolutions correspondent respectivement à une transition électronique de la bande de valence vers les niveaux $5d(La)$ les plus bas en énergie, identifiés sur les courbes de dispersion (voir paragraphe III.1.1) et vers les premiers niveaux inoccupés hybridés $4f/5d(La)$. Cette dernière transition possède la probabilité la plus forte. Elle se traduit également par un épaulement observé sur la courbe autour de 3 eV.

L'allure générale de la courbe $\varepsilon_2(E)$ de CeSF est proche de celle du composé LaSF, avec un léger décalage des trois pics principaux. Ces pics apparaissent à 4,5 eV, 6 eV et 10 eV. Un petit épaulement supplémentaire apparaît dans l'intervalle d'énergie [2-4] eV. Cet épaulement est attribuable à la transition électronique $4f(Ce) \rightarrow 5d(Ce)$, responsable de la coloration rouge de CeSF. Ce pic de faible intensité correspondant à la transition $4f(Ce) \rightarrow 5d(Ce)$ a déjà été observé dans les borates de cérium $CeBO_3$ et CeB_3O_6 ainsi que pour les sesquisulfures $\gamma-Ce_2S_3$ ^[7].

Les fonctions calculées et mesurées de $k(E)$ des composés LaSF et CeSF présentent des profils proches des fonctions $\varepsilon_2(E)$. Le composé à base de lanthane apparaît comme ayant un pouvoir absorbant au voisinage de 3 eV plus élevé (valeur de k plus élevée). La disparition des niveaux $4f$ comme niveaux accepteurs, dans CeSF, diminuant ainsi la probabilité de transfert de charge entre le soufre et la terre rare et l'établissement d'une transition intraatomique $4f(Ce) \rightarrow 5d(Ce)$ de plus faible probabilité explique cette variation d'intensité.

Pour CeSF, le coefficient d'extinction associé à la transition $4f(Ce) \rightarrow 5d(Ce)$ est environ quinze fois moins important que le coefficient d'extinction associé à la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. Goubin et al.^[79] ont démontré, dans les borates de cérium, que la transition $4f(Ce) \rightarrow 5d(Ce)$ présente un k beaucoup plus faible que la transition bande de valence-bande de conduction. Les auteurs proposent deux explications à ce phénomène : (i) la faible distribution radiale des orbitales $4f(Ce)$ (faible délocalisation) par rapport à celle des orbitales $2p(O)$ dans les borates ($3p(S)$ dans notre cas) fait que la section efficace d'absorption de la transition électronique $f \rightarrow d$ est

⁷ F. Goubin, Y. Montardi, P. Deniard, X. Rocquefelte, R. Brec, S. Jobic, *J Solid State Chem.* sous presse.

faible (ii) la faible concentration d'électron $4f^1(\text{Ce})$ par rapport à la concentration d'électrons sur les niveaux $2p(\text{O})$ ($3p(\text{S})$) pour les fluorosulfures).

Etant donné que k représente le coefficient d'extinction d'un matériau, une transition de type $4f(\text{Ln}) \rightarrow 5d(\text{Ln})$ n'est pas la mieux adaptée pour obtenir un fort pouvoir absorbant.

Le fluorosulfure de lanthane, présente un pouvoir absorbant important dès le seuil d'absorption franchi à 2,5 eV. Les composés, dont l'absorption est due à une transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction, semblent donc être les meilleurs candidats.

D'après ces mesures les indices de réfraction de LaSF et CeSF dans le visible sont estimés à 2,5 et 2,1 respectivement à $E = 0$. L'indice est de l'ordre de 2,9 pour LaSF à 2,5 eV et de 2,2 pour CeSF à 2 eV autour des bords d'absorption. Pour ce dernier, la comparaison avec le sesquisulfure de cérium trivalent $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ ($\lambda_c = 1,9$ eV ; $n = 2,5$ pour $E = 0$ et $n = 2,7$ pour $E = 2$ eV^[8]) montre une diminution de la valeur de n . Ceci est dû essentiellement à la présence du fluor qui contribue à réduire la polarisabilité du réseau. La variation de l'indice de réfraction suit celle de la polarisabilité selon la relation de Clausius-Mossotti. Entre les composés LaSF et CeSF, la différence importante d'indice n aux basses énergies, n'est pas attribuable à la modification de la polarisabilité du réseau. La différence d'indice est probablement due à la capacité de LaSF d'absorber l'énergie plus facilement que CeSF.

Pour résumer, la substitution de La^{3+} ($4f^0$) par Ce^{3+} ($4f^1$) induit d'une part une forte diminution du gap optique, due au placement des niveaux $4f$ entre la bande $3p(\text{S})$ et la bande $5d(\text{Ln})$, d'autre part une diminution de l'indice de réfraction, liée à la disparition du transfert de charge $3p(\text{S}) \rightarrow 4f(\text{Ln})$ dans CeSF. Le changement d'indice de réfraction dans la série LnSF ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) n'est pas due à la modification du caractère ionique ou covalent de la liaison cation-anion, mais à la nature de la transition électronique responsable à savoir le transfert de charge dans LaSF par opposition à la transition intraatomique $4f(\text{Ce}) \rightarrow 5d(\text{Ce})$ dans CeSF.

⁸ C. Witz, Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI (1995).

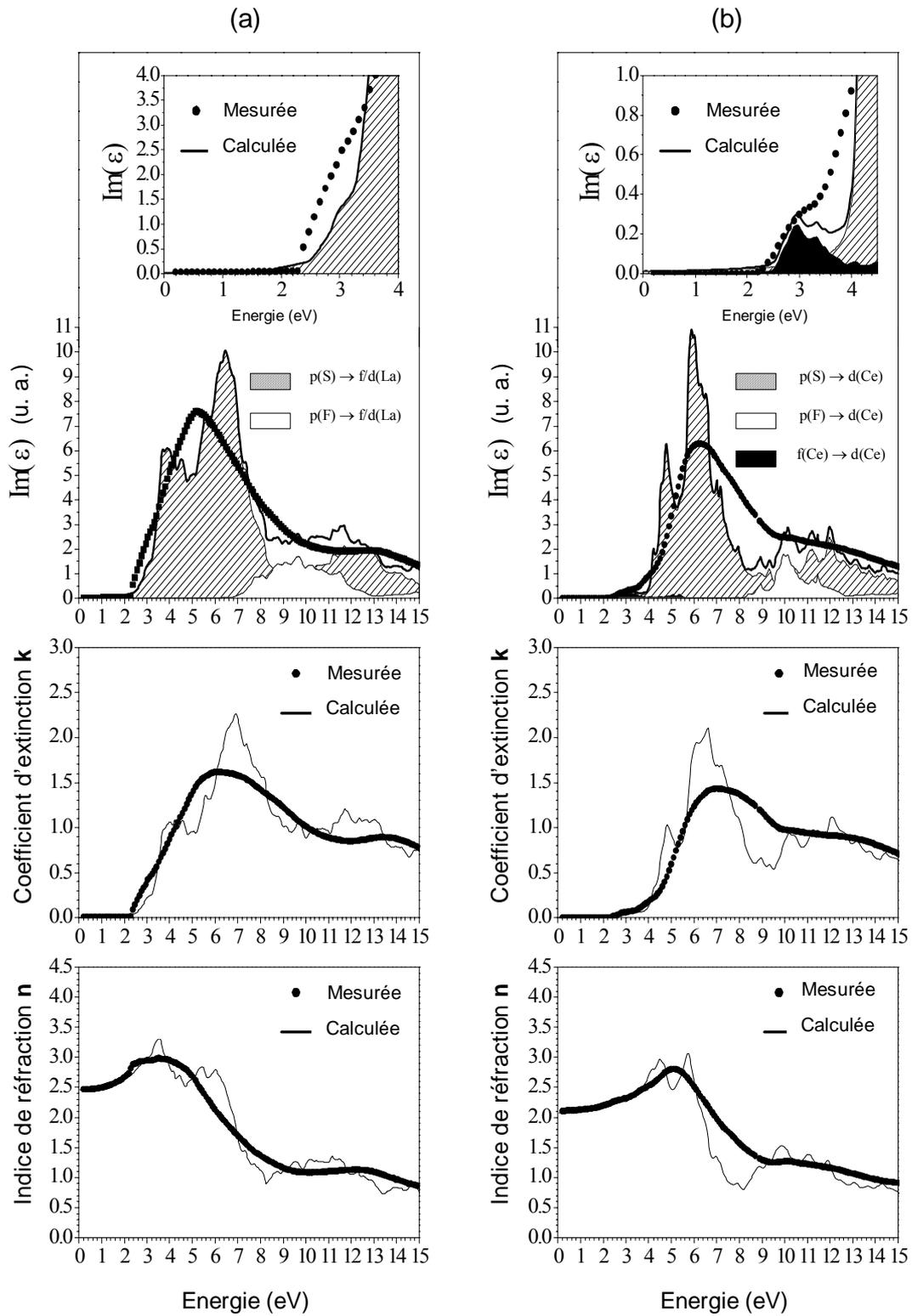


Figure 8 : Evolution de $Im(\epsilon)$, k et n en fonction de E , pour LaSF (a) et CeSF (b).

IV Propriétés optiques de composés à anions mixtes à base de lanthane. Corrélations structure-propriétés.

IV.1 Introduction.

Les composés anti-UV inorganiques sont utilisés à l'heure actuelle dans des domaines variés comme la protection des plastiques ou dans les produits cosmétiques. Ces composés doivent avoir un fort pouvoir absorbant k dans l'UV ($\lambda \leq 400$ nm) et si possible une bonne transparence dans le visible ($400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700$ nm). Ce dernier point est étroitement lié à la valeur de l'indice de réfraction n . Il est clair que la taille des particules va influencer notablement la diffusion et donc la transparence. Le dioxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de zinc ZnO constituent les anti-UV de première génération et sont largement utilisés dans l'industrie. Ces deux composés présentent un fort pouvoir absorbant k dans l'UV, mais présentent quelques inconvénients comme une forte activité photocatalytique pour TiO_2 (photodégradation de la matière organique) et un fort indice de réfraction n (2,75 et 2,1 à 530 nm pour TiO_2 et ZnO respectivement). Ainsi de nombreux travaux traitent de la synthèse et des propriétés de nouveaux composés anti-UV.

Les études réalisées sur le fluorosulfure α -LaSF, ont démontré que dans ce composé la transition électronique bande de valence-bande de conduction, présente un pouvoir absorbant élevé, pour un seuil d'absorption se situant à 440 nm bien au-delà de la frontière UV-visible. LaSF ne peut donc être considéré comme un bon anti-UV d'autant plus que son indice de réfraction calculé reste élevé (environ 2,7 à 530 nm).

Ainsi, nous nous sommes intéressés à la modulation de la structure de LaSF avec pour objectif de synthétiser un produit qui présente un seuil d'absorption autour de 400 nm et un fort pouvoir absorbant basé sur le transfert de charge $3p(\text{S}) \rightarrow 4f(\text{La})$ précédemment décrit. L'effet de la modulation de structure sur la valeur de n n'a pas été étudié.

Une série de composés oxysulfurés ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$), fluorosulfurés (LaSF , $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$, $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$) et oxyfluorosulfurés ($\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$, $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$) a donc été synthétisée dans le but de corréler, les propriétés d'absorption de ces composés (essentiellement λ_c) à leurs structures.

IV.2 Mesures du seuil d'absorption (λ_c).

Les spectres de réflexion diffuse de plusieurs composés à anions mixtes à base de lanthane sont représentés à la figure 9. Tous les composés de cette étude ont été synthétisés par réaction à l'état solide (voir chapitre 2). Le seuil d'absorption d'un composé est déterminé par le maximum de la dérivée du signal mesuré. Les valeurs des seuils d'absorption des différents composés, qui varient sur une large gamme entre 280 et 440 nm, sont rassemblées dans le tableau 1.

La distribution de taille de particules a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer pour chaque échantillon. Pour tous les composés, la taille des particules ainsi que la distribution sont semblables et autour de 5-10 μm .

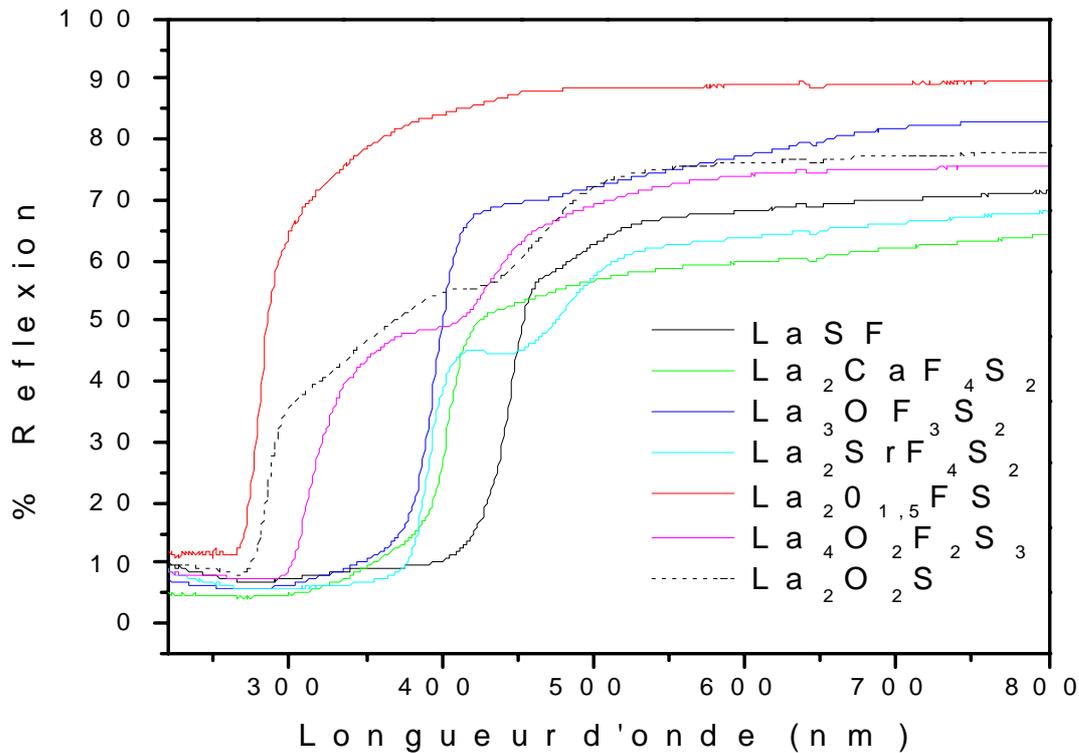


Figure 9 : Spectres de réflexion diffuse de quelques oxysulfures, fluorosulfures et oxyfluorosulfures à base de lanthane.

Composé	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$	$\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$	$\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$	$\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$	$\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	LaSF
λ_c (nm)	290	280	320	385	390	400	440

Tableau 1 : Seuils d'absorption de plusieurs composés à anions mixtes à base de lanthane.

Les spectres de réflexion des différents composés présentent généralement un profil d'absorption sans palier intermédiaire. Cependant les spectres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ et $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ montrent un ou plusieurs épaulements. Ces épaulements, qui se situent à des énergies inférieures au seuil d'absorption, sont généralement attribués à de l'absorption par des défauts ou des niveaux excitoniques situés dans la bande interdite. La présence de ces défauts a été confirmée par des mesures de luminescence. Ces allures de spectres ont notamment été observées dans les sesquisulfures de terres rares^[9]. Pour le composé $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$, le profil d'absorption avec deux paliers distincts pourrait également être dû au caractère particulier, incommensurable, de la structure mais nous n'avons pas entrepris une telle étude.

Le pourcentage de réflexion maximum (à 700 nm) varie de 60 % à 90 % selon le composé et nous pouvons constater que ce sont les composés présentant les seuils d'absorption aux plus basses longueurs d'onde qui présentent les plus fort pourcentage de réflexion à 700 nm. Pour expliquer ce phénomène nous proposons l'hypothèse suivante. Les défauts dans le réseau cristallin, formés lors de la synthèse du composé, créent des niveaux électroniques, dans la bande interdite, proches des bandes de valence et de conduction. Les transitions électroniques dans lesquelles sont impliqués ces défauts ont donc des énergies légèrement inférieures à la valeur du gap optique. On comprend alors aisément que pour un composé ayant un seuil d'absorption proche du visible, la présence de défauts dans la matrice entraîne une absorption de ce matériau dans le visible. Cela coïncide alors avec un faible pourcentage de réflexion à 700 nm. Si les composés $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ et $\text{La}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) présentent des λ_c proches, à la frontière UV-visible, leurs pourcentages de réflexion restent très différents. Nous attribuons cela au fait que dans les composés $\text{La}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$), la terre rare et l'alcalino-terreux occupent statistiquement deux sites cristallographiques ce qui peut favoriser l'apparition de défauts dans le réseau cristallin et donc entraîner une diminution de leur maxima de pourcentage de réflexion. Dans $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, les deux sites cationiques sont occupés par le lanthane.

La gamme d'absorption pour les composés à base de lanthane que nous avons étudiés se situe dans l'intervalle 280-440 nm. La modulation des structures de base, connues et caractérisées, LaSF et $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ nous a donc permis d'obtenir une série de composés avec une seule terre rare absorbant dans une large gamme de longueurs d'ondes. Parmi ces composés,

⁹ O. Schevciw, W. B. White, Mat. Res. Bull. 18 (1983) 1059.

$\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ et $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ ont des seuils et des profils d'absorption intéressants pour des applications anti-UV.

IV.3 Corrélations structure-propriétés.

Dans ce paragraphe, la valeur du seuil d'absorption, des différents composés à anions mixtes à base de lanthane va être discutée en fonction de l'environnement de la terre rare. Nous avons fait le choix de ne pas inclure le composé $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ dans cette étude, la structure particulière de ce composé rendant l'approche structure-propriétés délicate. On notera néanmoins que ce composé présente un seuil de coupure à 320 nm, probablement en relation avec les polyèdres de coordination du lanthane, déterminé à partir de la surstructure, formé de 5 atomes de soufre et 3 atomes O/F.

IV.3.1 Rappels structuraux.

Le tableau 2 ainsi que la figure 10 présentent l'environnement de la terre rare (géométrie, composition, distances interatomiques) dans les différents composés étudiés.

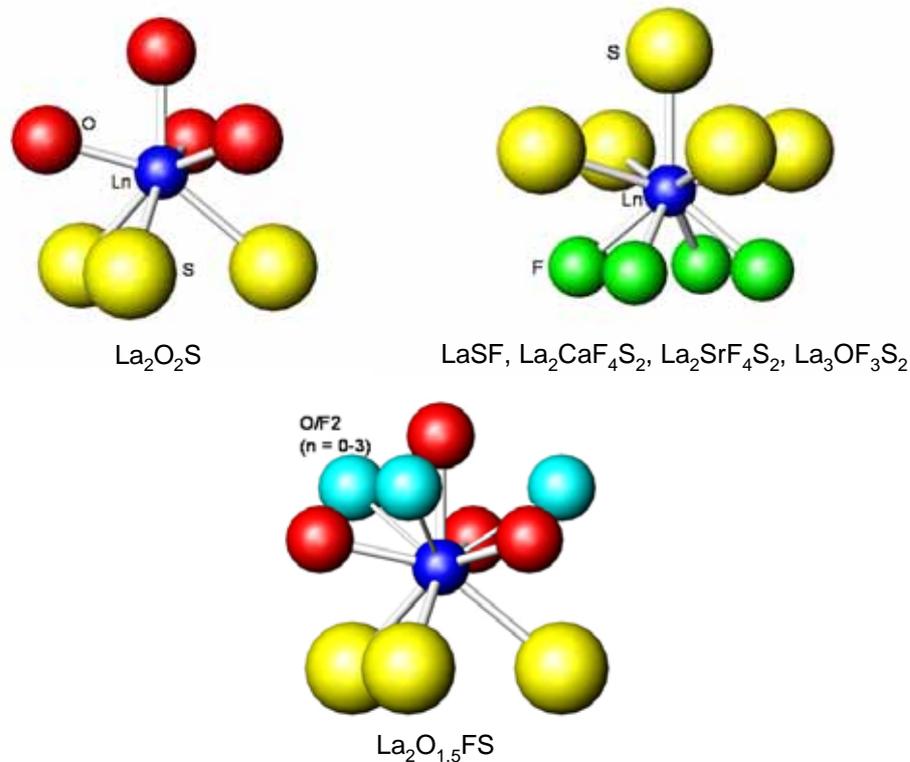


Figure 10 : Environnement de La dans LaSF , $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$, $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$, $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ (le site en coordinence 8 du La dans $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$, $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ et $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ n'a pas été représenté).

Composé	Groupe d'espace, Paramètres de mailles (Å)	d(X-Y) (Å)
La ₂ O ₂ S	P $\bar{3}$ m1 a = 4,04 ; c = 6,89	d(La-O) = 2,423 × 3 d(La-O) = 2,424 × 1 d(La-S) = 3,037 × 3
La ₂ O _{1,5} FS	P $\bar{3}$ m1 a = 4,12 ; c = 6,91	d(La-O/F1) = 2,446 × 3 d(La-O/F1) = 2,450 × 1 d(La-S) = 3,064 × 3 d(La-O/F2) = 2,477
La ₃ OF ₃ S ₂	Pnmm a = 5,80 ; b = 5,78 ; c = 19,49	d(La-F1) = 2,556 × 1 d(La-F2) = 2,609 × 1 d(La-F3) = 2,479 × 1 d(La-O) = 2,325 × 1 d(La-S) = 2,93 × 1 d(La-S) = 2,95-3,02 × 4 d(S-S) = 3,63
La ₂ SrF ₄ S ₂	I4/mmm a = 4,10 ; c = 19,70	d(La-F) = 2,433 × 4 d(La-S) = 2,955 × 1 d(La-S) = 2,978 × 4 d(S-S) = 3,70
La ₂ CaF ₄ S ₂	I4/mmm a = 4,01 ; c = 19,48	d(La-F) = 2,487 × 4 d(La-S) = 2,953 × 1 d(La-S) = 2,953 × 4 d(S-S) = 3,55
LaSF	P4/nmm a = 4,04 ; c = 6,97	d(La-F) = 2,585 × 4 d(La-S) = 2,944 × 1 d(La-S) = 2,979 × 4 d(S-S) = 3,50
Rappel des rayons ioniques (en Å) :		
r(La ³⁺) = 1,216 en coordinence 9 ; r(S ²⁻) = 1,84 ; r(F ⁻) = 1,33 ; r(O ²⁻) = 1,40 en coordinence 6		

Tableau 2 : Paramètres de maille, groupe d'espace et distances interatomiques pour quelques composés à anions mixtes à base de lanthane. Seules les distances La-X du site intervenant dans le processus d'absorption sont reportées.

Dans les composés $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$, $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ et $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, la terre rare peut occuper deux sites cristallographiques, un en coordinence 8 et un en coordinence 9. Le site en coordinence 8 dans lequel le lanthane est uniquement entouré d'atomes de fluor ou d'oxygène, n'est pas considéré comme intervenant dans le processus d'absorption dans le proche UV. En effet, dans cet environnement, les seuils d'absorption devraient être inférieurs à 250 nm comme dans les composés LaOF et LaF_3 ^[10]. Dans les différents composés étudiés la terre rare se situe au sein de deux types principaux de polyèdres de coordination, en coordinence 7 et 9. Ce sont ces environnements qui sont à l'origine de l'absorption dans la gamme UV-visible. Dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, le lanthane se place au sein d'un antiprisme triangulaire monocapé, constitué de quatre atomes d'oxygène et de trois atomes de soufre. Dans $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$, l'environnement anionique de la terre rare est similaire, avec la présence de 0 à 3 atomes d'O/F supplémentaires, selon l'occupation des sites interstitiels présents autour du lanthane. Le second type de polyèdre de coordination que l'on rencontre dans les autres composés étudiés est l'antiprisme d'Archimède monocapé (coordinence 9). Ce site est constitué de cinq atomes de soufre et de quatre atomes de fluor dans LaSF et $\text{La}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) (trois atomes de fluor + un d'oxygène dans $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$).

IV.3.2 Discussion.

Compte tenu de l'absence d'électrons f, les propriétés d'absorption des oxysulfures, fluorosulfures et oxyfluorosulfures de lanthane sont dues uniquement à une transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans le cas de LaSF , nous avons montré que les orbitales 4f se situent dans le bas de la bande de conduction. Pour les autres composés le positionnement des niveaux 4f n'est pas connu, il est raisonnable de prendre alors en compte la bande de conduction, caractérisée principalement par les orbitales 5d de la terre rare. La dispersion de cette bande 5d dépend du champ cristallin autour du lanthane. La bande de valence est quant à elle composée majoritairement par les orbitales 3p(S), la dispersion de cette bande s'accroît parallèlement à une diminution de la distance La-S. De même un accroissement de la covalence autour du lanthane (i.e de la densité électronique) contribue à rapprocher les niveaux 4f de la bande 5d. La modulation de la taille et de la charge du feuillet terre rare s'accompagne d'une modification de l'arrangement des couches de soufre. Ainsi il est possible de modifier les caractéristiques des liaisons

¹⁰ V. A. Lobach, B. V. Shul'gin, I. N. Shabanova, V. A. Trapeznikov, N. P. Sergushin, A. A. Sabol', *Soviet Physics Solid State* 20 (1978) 1155.

interatomiques et par conséquent les propriétés d'absorption UV-visible. De cette manière les différents environnements anioniques de l'ion terre rare dans ces composés peuvent être corrélés à la valeur de leur seuil d'absorption.

Un des paramètres structuraux importants, ayant une influence sur les propriétés d'absorption de ces composés, semble être le nombre d'atomes de soufre dans la sphère de coordination de la terre rare. Dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ (type structural La_2O_3), le lanthane est lié à 3 atomes de soufre et dans les phases de type PbFCl, (LaSF , $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$, $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$, $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$) le cation est entouré de cinq atomes de soufre, tandis que le nombre de petits anions (F, O) reste presque identique. Les seuils d'absorption des phases de type La_2O_3 se situent autour de 300 nm et pour les autres composés (type PbFCl), autour de 400 nm. Cela est probablement attribuable à l'augmentation de l'effet néphélauxétique avec l'accroissement de la quantité d'atomes de soufre dans le polyèdre de coordination la terre rare. Habituellement l'effet néphélauxétique et le champ cristallin diminuent quand la coordination de l'atome central, entouré par des anions identiques de même polarisabilité, augmente. Dans notre cas, tandis que le nombre de petits anions (O, F) reste identique, le nombre d'atomes de soufre, qui est l'espèce la plus polarisable, varie de 3 ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$) à 5 (LaSF , $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$, $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$, $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$). Les cinq liaisons La-S dans les structures de type PbFCl sont toujours plus courtes que les trois liaisons dans les structures de type La_2O_3 , le polyèdre $[\text{La}(\text{F},\text{O})_4\text{S}_5]$ est donc plus covalent que le polyèdre $[\text{La}(\text{F},\text{O})_4\text{S}_3]$. L'augmentation de la covalence se traduit par un accroissement de la dispersion des bandes 3p(S) ainsi que la stabilisation des niveaux 5d(Ln) qui se rapprochent des états 4f(Ln), à cause de l'augmentation du champ cristallin. C'est pourquoi dans les composés étudiés, le seuil d'absorption (en nm) augmente avec le nombre d'atomes de soufre autour de la terre rare.

Pour les composés avec une double couche de soufre : LaSF , $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$, $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ et $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, le seuil d'absorption se situe dans l'intervalle 380-440 nm. Dans $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ et $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$, les distances La-F, dans le site en coordinence 9, sont beaucoup plus courtes que dans le composé LaSF . Cet effet est dû à la présence d'un cation divalent A^{2+} ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) dans la structure. La liaison A-F ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) possède un caractère ionique marqué, de part la grande différence d'électronégativité entre le fluor et A ($\chi_{\text{Ca}} = 1$, $\chi_{\text{Sr}} = 0,95$ et $\chi_{\text{F}} = 4$, échelle de Pauling). Ainsi, par effet antagoniste, la liaison compétitive La-F ($\chi_{\text{La}} = 1,1$, échelle de Pauling) devient plus courte que dans LaSF . Le bloc $[\text{La}_2\text{AF}_4]^{4+}$ est ainsi plus compact que le bloc $[\text{La}_2\text{F}_2]^{4+}$. La réduction des distances La-F, dans $\text{La}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ comparées à celles de LaSF , contribue à relaxer les doubles couches de soufre. L'effet néphélauxétique associé aux atomes

de soufre décroît comme le recouvrement des orbitales 3p(S) avec les orbitales de la terre rare et la largeur de la bande de valence se réduit, entraînant une diminution du gap optique. Toutefois l'évolution du polyèdre de coordinence 9 du La et des distances interatomiques de LaSF à $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ et $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ semble tendre vers une augmentation du champ cristallin qui se traduit par une stabilisation des niveaux 5d(La) et une diminution de la largeur de la bande interdite. A la lumière des résultats expérimentaux, c'est donc la réduction de la dispersion de la bande de valence 3p(S) consécutive à l'accroissement de la compacité du bloc ionique $[\text{La}_2\text{AF}_4]^{4+}$, qui est responsable de l'augmentation du gap optique et du déplacement du front d'absorption vers l'UV. La valeur du seuil d'absorption de $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ (390 nm) est inférieure à celle de $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ (400 nm) car l'électronégativité du strontium est plus faible à celle du calcium. Ainsi par effet antagoniste, les liaisons La-F dans $\text{La}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ sont plus courtes que dans $\text{La}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ et les couches $[\text{S}_2]^{4+}$ sont plus relaxées ; le seuil d'absorption se situe à plus basse longueur d'onde. Dans la structure de $\text{La}_3\text{OF}_3\text{S}_2$, similaire à celle de $\text{La}_2\text{AF}_4\text{S}_2$, le cation divalent est substitué par du lanthane et un atome d'oxygène substitue un atome de fluor. La présence d'oxygène dans le feuillet terre rare s'accompagne de l'apparition d'une distance courte La-O. En conséquence, les liaisons La-F deviennent plus longues, avec des valeurs proches de celles que l'on retrouve dans LaSF. L'augmentation de la covalence dans le bloc compact $[\text{La}_3\text{OF}_3]^{4+}$ due à la présence d'un atome d'oxygène entraîne la relaxation des couches de soufre et donc la diminution de l'effet néphélauxétique et de la dispersion des bandes 3p(S). Ainsi le seuil d'absorption relié au gap optique apparaît autour de 385 nm. Nous rappelons encore une fois que les spectres d'absorption UV-visible peuvent être facilement interprétés et comparés car pour les échantillons de notre étude la taille et la distribution de taille des particules sont comparables.

Le seuil d'absorption du composé $\text{La}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ apparaît à 280 nm. Cette évolution est probablement attribuable à la réduction du taux d'oxygène dans le feuillet terre rare, comparé à la composition $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et à l'augmentation de la coordination de la terre rare si l'on prend en compte les petits anions (O,F). Ainsi l'effet néphélauxétique ainsi que la valeur du champ cristallin diminuent et la valeur du gap optique augmente légèrement.

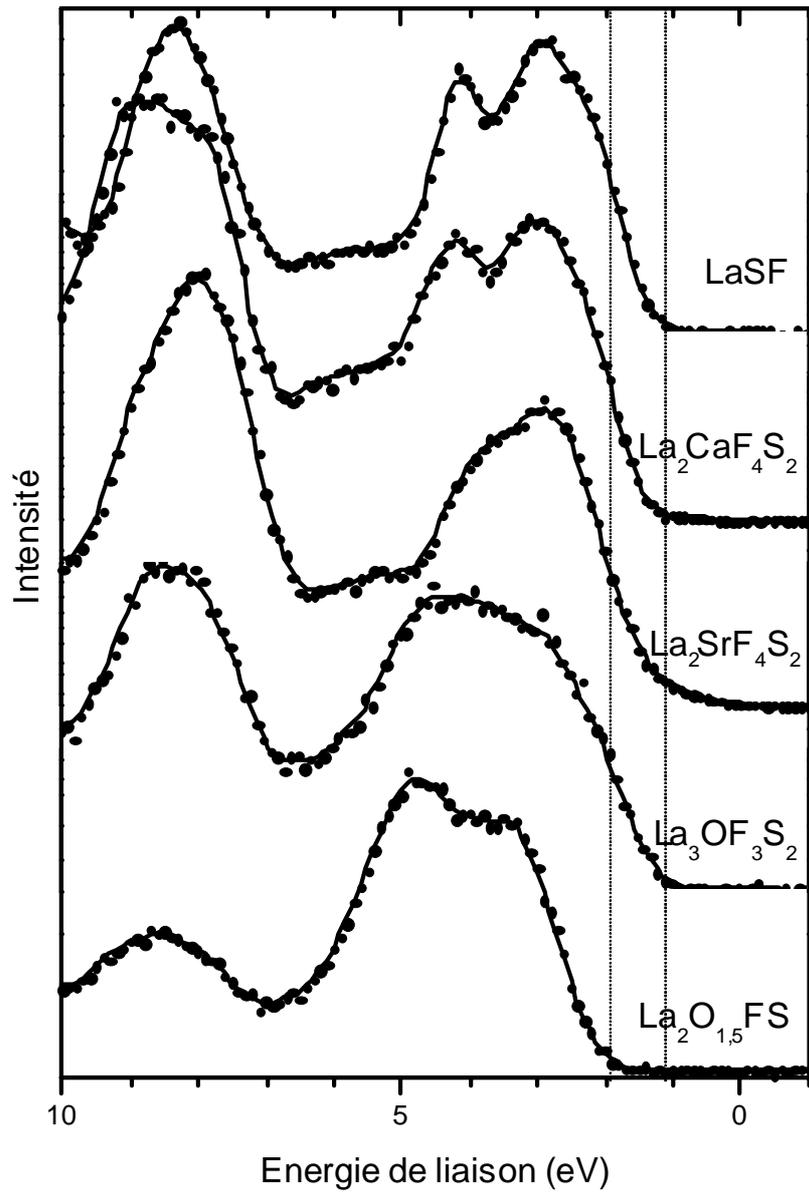


Figure 11 : Spectres XPS de différents (oxy)fluorosulfures à base de lanthane dans la région de la bande de valence.

IV.3.3 Etude XPS.

Dans le but de confirmer les hypothèses que nous venons d'avancer sur l'évolution de la nature des liaisons interatomiques selon la structure du composé, nous avons entrepris une étude XPS portant sur les pics de cœur et la bande de valence

La mesure de différence en énergie des pics de cœur 3d(La) et 1s(F) d'une part et 3d(La) et 2p(S) d'autre part permet dans certains cas d'avoir accès au caractère ionique ou plutôt covalent des liaisons La-F ou La-S respectivement. Nous n'avons pas mesuré d'évolution notable sur la série d'échantillons. La technique n'est donc pas assez précise ici pour conclure.

La mesure de l'écart entre pic principal et pic satellite sur les spectres 3d(La) permet à priori d'avoir une idée de l'éclatement du champ cristallin. Mais étant donné la complexité des spectres 3d(La) observés, il est difficile d'apporter une conclusion.

On peut néanmoins distinguer l'évolution de la largeur de la bande interdite à partir des spectres des bandes de valence des différents composés étudiés (figure 11). Le décalage vers les plus hautes énergies de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi, de LaSF à La₂O_{1,5}FS correspond en effet à l'augmentation du gap optique que nous observons à partir des spectres de réflexion diffuse.

V Influence des voies de synthèse sur les propriétés optiques.

La taille des grains ainsi que la distribution granulaire vont aussi influencer à la fois la position du bord d'absorption mais aussi l'amplitude du signal ainsi que la variation la plus forte possible δk sur la plus faible plage de longueur d'onde $\delta(\lambda)$. Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons également présenté la notion de raideur du bord d'absorption d'un matériau correspondant à l'expression mathématique $\delta k/\delta(\lambda)$. Une valeur élevée est préférable, pour les pigments colorés car ce paramètre est lié à la pureté de la couleur. Dans le cas des anti-UV, le matériau doit être transparent dans le visible et doit absorber l'intégralité du rayonnement UV. Un bord d'absorption le plus vertical possible et le plus proche de la frontière UV-visible est donc souhaitable pour ce type de composés.

V.1 L'amplitude du bord d'absorption : vue intrinsèque.

Il est délicat d'aborder, d'un point de vue intrinsèque, l'allure du bord d'absorption. Celui peut d'abord être envisagé en utilisant le modèle des courbes de configuration. G. Blasse et B.C. Grabmaier décrivent de manière détaillé ce modèle dans l'ouvrage

« Luminescent Materials »^[11]. Selon les auteurs, les deux paramètres principaux qui vont influencer l'amplitude du bord d'absorption sont :

- i) le type de la transition électronique.
- ii) la fréquence de phonons du réseau qui dépend des vibrations du réseau.

Si le transfert d'un électron d'un niveau électronique à un autre provoque un changement important au niveau de la liaison chimique, la raideur du bord d'absorption diminue. Les orbitales f sont des orbitales profondes qui ne participent pas à la liaison chimique. Une transition électronique intraatomique du type $4f \rightarrow 4f$ est donc préférable à une transition interatomique ou même intraatomique de type $4f \rightarrow 5d$. Le problème est que les transitions f-f sont interdites par la règle de Laporte et sont donc peu intenses.

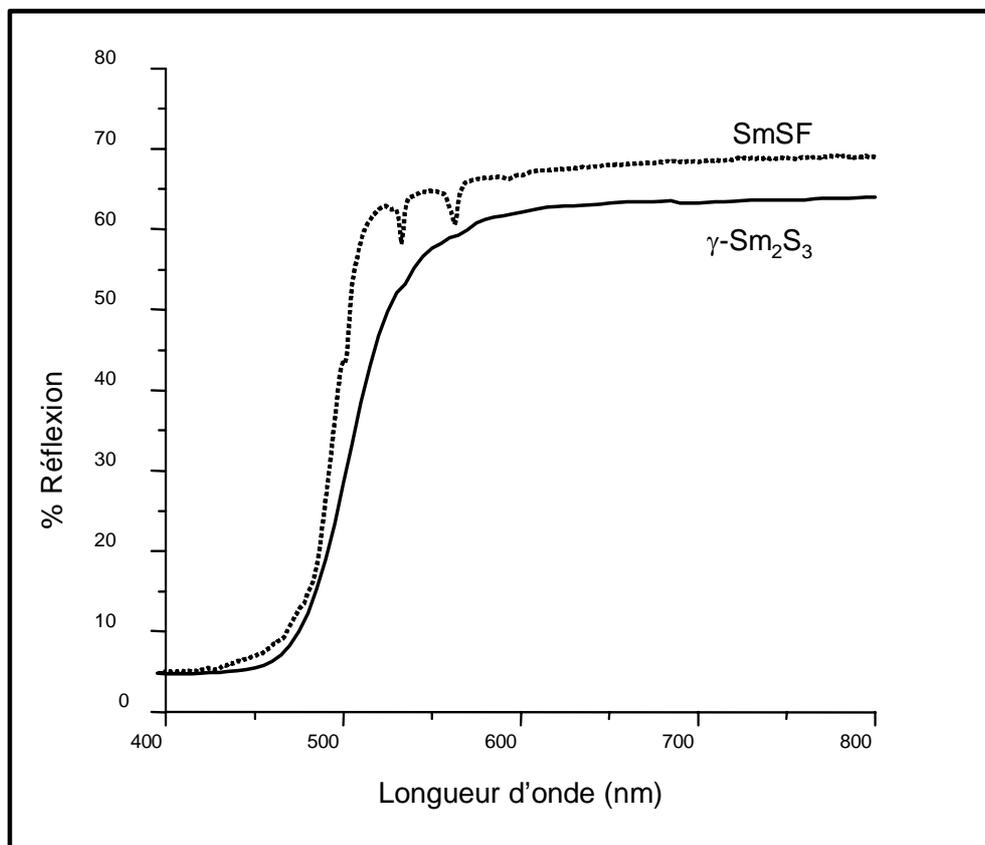


Figure 12 : Spectres de réflexion diffuse des composés SmSF et γ -Sm₂S₃.

La fréquence de phonons ν d'un réseau est associée à sa composition car $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

où k est la constante de force de la liaison interatomique, qui dépend essentiellement de la

¹¹ G. Blasse, B. C. Grabmaier, « Luminescent Materials » ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1994) p10.

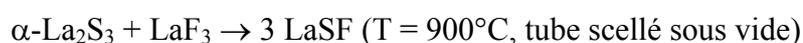
charge des ions et de leur distance et μ la masse réduite correspondant à cette liaison. Plus cette fréquence de phonons sera faible plus la transition optique sera abrupte. Un réseau constitué d'atomes lourds et peu liés sera donc a priori plus favorable.

Il semble donc simple d'après le modèle des courbes de configuration de prévoir la raideur d'un bord d'absorption d'un matériau. En réalité cela est plus délicat. Sur la figure 12 sont représentés les spectres d'absorption de deux pigments jaunes γ -Sm₂S₃ et SmSF, de même granulométrie. La transition électronique responsable de l'absorption de ces composés 3p(S) → 4f(Sm) est la même. La fréquence de phonons d'une liaison La-S est quasi-égale à celle d'une liaison La-F étant donné que la polarisabilité de S est bien supérieure à celle de F et que sa masse l'est également, ces deux paramètres se compensant. Cependant la raideur du bord d'absorption de ces composés est sensiblement différente. Une explication plausible serait liée indirectement à la présence de fluor. Le nombre d'atomes de soufre diminuant autour de la terre rare, les niveaux 4f seront stabilisés dans SmSF comparativement à γ -Sm₂S₃. Nous savons que dans SmSF, les états 4f constituent le bas de la bande de valence, alors que dans γ -Sm₂S₃ les niveaux 3p(S) et 4f (Sm) ont alors tendance à s'hybrider fortement. Ces niveaux sont moins localisés et l'amplitude du bord d'absorption diminue. L'apparition des transitions 4f → 4f sur le spectre de SmSF corrobore cette hypothèse car ces transitions, interdites par les règles de Laporte, ne pourraient être visibles si les transitions n'impliquaient pas des niveaux très localisés.

Nous allons voir à présent que la synthèse constitue un outil puissant pour faire varier les propriétés d'absorption dans la gamme UV-visible.

V.2 Influence des voies de synthèse sur les propriétés d'absorption.

Pour obtenir les fluorosulfures α -LnSF, nous disposons de deux modes de synthèse. D'une part la réaction à l'état solide des fluorures et sulfures de terre rare, d'autre part la sulfuration de précurseurs oxyfluorés de terres rares. Les gaz utilisés pour cette sulfuration sont H₂S ou CS₂ qui possèdent des pouvoirs sulfurants variables en fonction de la température. Nous avons préparé LaSF à partir des trois méthodes suivantes :





Les produits obtenus sous courant de H_2S et CS_2 sont purs et présentent un élargissement des pics de diffraction et une augmentation du fond continu visible sur le diffractogramme. Ces caractéristiques sont probablement associées à une faible cristallinité des produits obtenus par rapport aux produits synthétisés par voie solide. Les diffractogrammes de ces produits sont représentés à la figure 13.

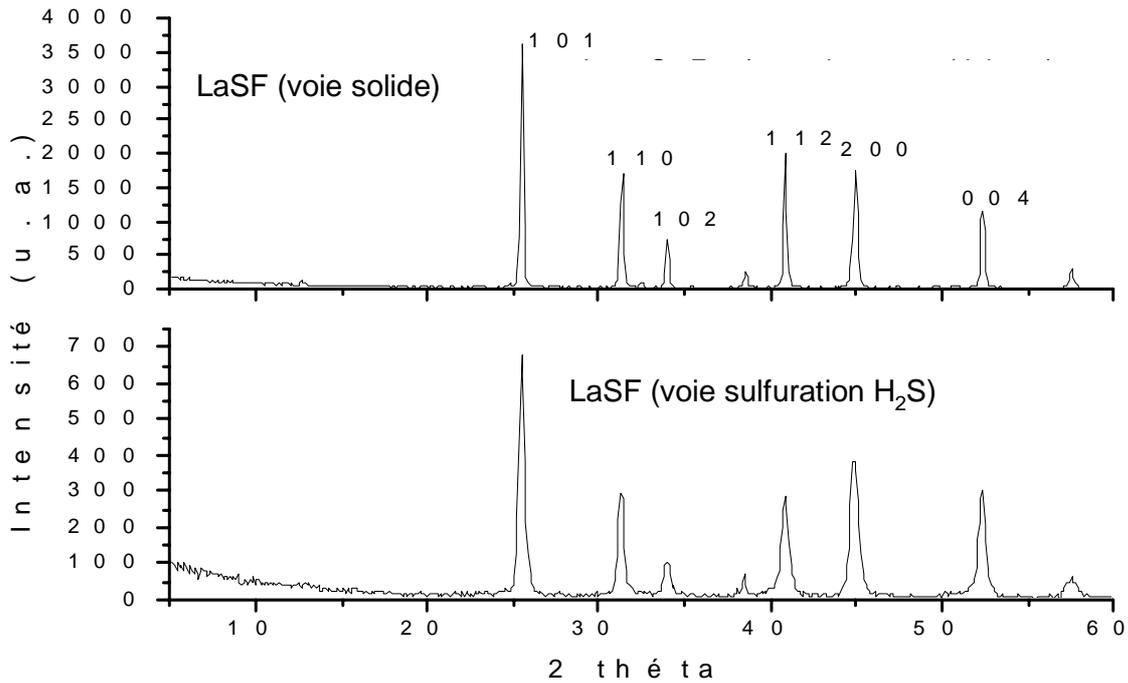


Figure 13 : Diffractogrammes de rayons X du composé LaSF synthétisé par voie solide et voie gazeuse sous H_2S .

Les spectres de réflexion diffuse des produits obtenus sont représentés sur la figure 14. Le profil de la courbe d'absorption est variable selon la synthèse. Les produits synthétisés par sulfuration présentent des raideurs d'absorption peu importantes, avec une augmentation très progressive du pourcentage de réflexion vers les grandes longueurs d'onde.

Des clichés de microscopie électronique à balayage, effectués sur les poudres de LaSF, préparées par voie solide et par sulfuration sous H_2S sont représentés à la figure 15. Pour LaSF, synthétisé par réaction à l'état solide, les grains obtenus sont globalement homogènes et de forme sphérique, avec un diamètre moyen de 3 μm . Cette taille de grain s'abaisse à 0,9 μm pour les produits synthétisés par sulfuration. Ce qui ressort de manière importante c'est la faible cristallisation des produits obtenus sous courant gazeux, déjà visible sur les diagramme de diffraction X des produits.

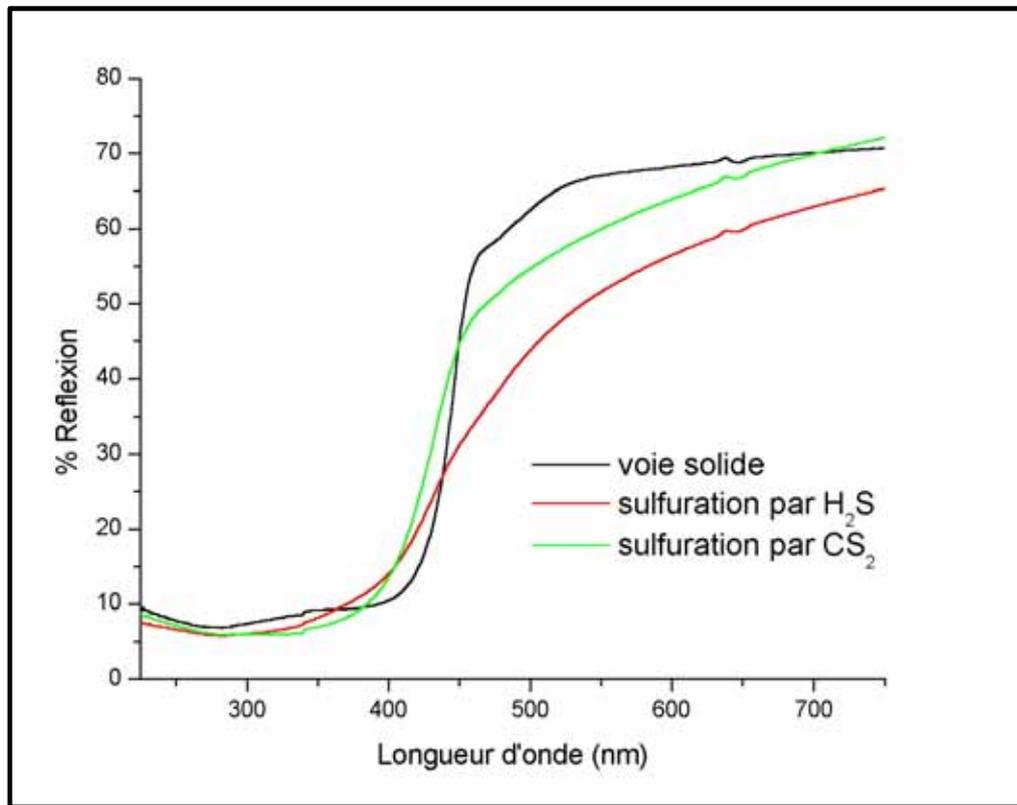


Figure 14 : Spectres de réflexion diffuse d'échantillons de LaSF synthétisés par différentes méthodes.

La mauvaise cristallinité des fluorosulfures synthétisés par sulfuration de précurseurs oxyfluorés peut s'expliquer en sachant que les structures de LnOF et LnSF sont différentes. La substitution d'un atome d'oxygène par un atome de soufre entraîne donc un important réarrangement structural, passant par la destruction du réseau LnOF avant une recristallisation de LnSF. Cette réaction s'effectuant à basse température la cristallisation de la phase fluorosulfurée se fait d'autant plus difficilement. De plus une différence notable apparaît au niveau des produits synthétisés sous CS₂ ou H₂S. Il faut savoir qu'à la température utilisée : 600 °C, le gaz CS₂ est plus sulfurant que H₂S. On peut alors imaginer que des traces résiduelles d'oxygène dans le produit synthétisé sous H₂S contribueraient à détériorer les propriétés optiques.

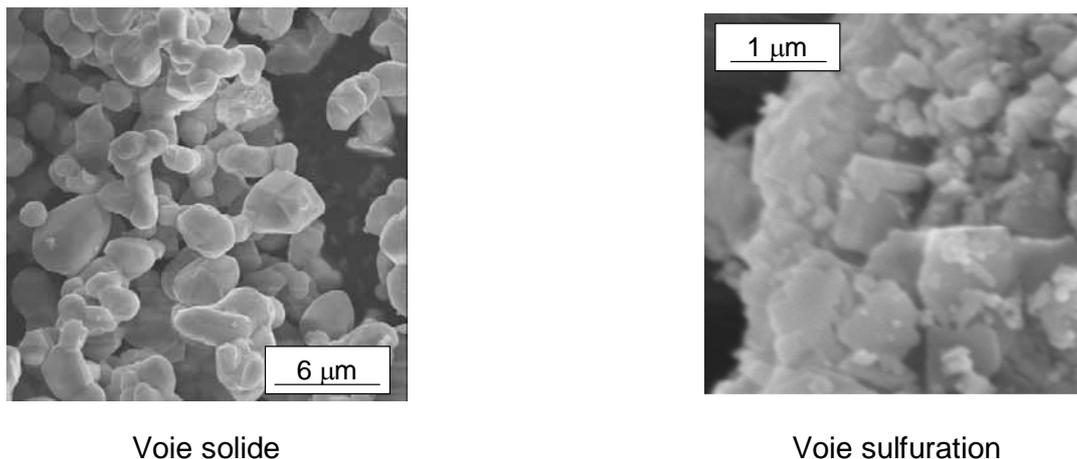


Figure 15 : Clichés MEB des poudres de LaSF préparées par différentes voies de synthèse.

Des études précédentes effectuées sur le composé $\text{SmSF}^{[12]}$, synthétisé par voie solide à partir de précurseurs différents, ont montré que la présence de grosses particules entraînait un étalement du bord d'absorption. Dans notre étude la raideur de la transition diminue avec la taille des particules, mais la différence avec les études précédentes est que la cristallinité des produits synthétisés est très différente dans notre cas. Une mauvaise cristallisation s'accompagne souvent de la présence de nombreux défauts dans le réseau, qui créent des niveaux électroniques pièges dans la bande interdite sous forme d'espèces oxygénées. L'absorption des photons par ces défauts pourrait expliquer l'allure du bord d'absorption des produits obtenus par la voie sulfuration.

De même que la taille des particules et leur morphologie, la cristallinité d'une phase joue un rôle prépondérant dans l'allure du bord d'absorption. L'amélioration des procédés de synthèse d'un produit apparaît par conséquent comme un élément essentiel à maîtriser dans la recherche des matériaux absorbants dans la gamme UV-visible.

¹² H. Laronze, Thèse de l'Université de Bordeaux I (1999).

VI Conclusion.

Ce chapitre a été consacré aux propriétés d'absorption UV-visible des composés de terres rares à anions mixtes.

Une étude combinant les calculs théoriques de structures de bandes et des mesures d'XPS nous a permis de faire une représentation précise des structures électroniques des fluorosulfures de type α -LnSF. Cette représentation nous a ensuite servi dans la détermination des mécanismes responsables de la coloration de ces composés.

Les indices optiques n et k de LaSF et CeSF ont également été évalués d'une manière originale par des calculs théoriques et des mesures EELS, révélant ainsi l'intérêt de cette approche dans la recherche de nouveaux matériaux absorbeurs optiques.

La structure de composés oxysulfurés, oxyfluorosulfurés et fluorosulfurés a été corrélée à la valeur de leur seuil d'absorption en se basant sur la variation de paramètres tels que le champ cristallin et l'effet néphélauxétique.

Enfin nous avons abordé le problème de la variation du bord d'absorption autour de la transition, paramètre encore mal maîtrisé mais déterminant du point de vue des propriétés optiques. C'est la nature de la transition, gouvernée par la structure cristalline ainsi que l'énergie des phonons qui sont les causes intrinsèques de cette variation. Nous avons par ailleurs montré que pour le composé LaSF, le mode de synthèse conduisant à des matériaux présentant des cristallinités et des tailles de particules différentes, influençait notablement l'amplitude de la transition et sa variation sur une plage appréciable de longueur d'onde.

Conclusion Générale.

Conclusion générale.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la corrélation entre la structures des composés à anions mixtes (soufre, oxygène, fluor) à base de terres rares et leurs propriétés d'absorption des rayonnements UV et visible.

Dans un premier temps, nous avons effectué une analyse détaillée des réseaux à anions mixtes à base de terres rares connus dans la littérature. La plupart de ces phases se présentent sous forme de structures à couches. L'étude des interactions au sein de ces réseaux nous a permis de mieux interpréter les différents arrangements atomiques que l'on peut observer dans ces composés.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la cristallographie des (oxy)fluorosulfures de terre rares.

Nous avons tout d'abord complété les études antérieures entamées à Bordeaux et portant sur les phases de composition $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$), par l'étude des structures contenant du lanthane.

Nous avons par la suite mis en évidence l'existence de trois nouvelles formulations $\text{Ln}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$), $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Ce}$) et $\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ ($x = 0, 1, 2$) appartenant à une famille inédite de composés : les oxyfluorosulfures de terres rares.

Pour chaque phase la caractérisation structurale a été effectuée de manière spécifique en combinant les techniques de diffraction des rayons X, neutronique et électronique sur poudre et monocristaux. Une description détaillée des différentes structures originales est présentée et une comparaison avec les structures déjà connues exposée. Ainsi le composé de formulation $\text{Ln}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ est du même type structural que la phase $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Dans ces réseaux une simple couche de soufre alterne avec un feuillet contenant la terre rare et les anions légers (O et F), $[\text{Ln}_2\text{O}_{1,5}\text{F}]^{2+}$ et $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ respectivement. Les compositions $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ et $\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ sont du type PbFCl comme les composés $\alpha\text{-LnSF}$. Ces structures s'organisent autour de feuillets $[\text{Ln}_2\text{F}_2]^{4+}$ ($\alpha\text{-LnSF}$), $[\text{Ln}_2\text{AF}_4]^{4+}$ ($\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$) et $[\text{Ln}_3\text{OF}_3]^{4+}$ ($\text{Ln}_3\text{OF}_3\text{S}_2$), séparés par des doubles couches de soufre $[\text{S}_2]^{4-}$. La formulation $\text{La}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ ($x = 1, 2$) adopte un réseau tridimensionnel classique, proche de celle de l'oxysulfure de cérium à valence mixte $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. Dans le cas où $x = 0$, la structure est alors de type modulée incommensurable. L'étude d'une surstructure 3D de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$, qui est une approximation de la structure de ce

composé, nous a permis d'avoir une vision globale de ce réseau qui est constitué de rubans $[\text{La}_4(\text{O}/\text{F})_4]_n$ alternant avec des blocs d'atomes de soufre. L'origine de la modulation dans ce matériau est la présence tous les six rubans terre rare d'un ruban de plus petite largeur. L'approximation 3D montre que la structure de $\text{La}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_3$ peut se déduire de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ par un mécanisme de cisaillement complexe, différent de celui proposé pour la formation de $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. C'est la présence d'un seul type de terre rare qui génère des plans cisaillements aléatoires à l'origine de la modulation.

La troisième et dernière partie de notre travail est consacrée aux propriétés d'absorption des rayonnements UV-visible des composés de terres rares à anions mixtes : oxysulfures, fluorosulfures et oxyfluorosulfures.

La structure électronique des fluorosulfures $\alpha\text{-LnSF}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) a été déterminée à partir d'une approche originale couplant calculs théoriques et mesures XPS. La connaissance du schéma de bande de ces composés nous a ensuite permis de proposer des mécanismes quant à l'origine de leur coloration.

Les indices optiques n et k des composés LaSF et CeSF ont été évalués à partir du calcul, complété par des mesures de perte d'énergie (EELS). Au vue des résultats obtenus, la transition intraatomique $f(\text{Ce}) \rightarrow d(\text{Ce})$, dans CeSF , et le transfert de charge $p(\text{S}) \rightarrow f(\text{La})$, dans LaSF , à l'origine de l'absorption de ces composés ont été discutés du point de vue des valeurs d'indices complexes obtenues. Il s'avère que les transitions du type transfert de charge conduisent à des valeurs de n et de k élevées.

Le travail cristallographique effectué en amont nous a permis de corréler la structure de plusieurs composés à anions mixtes à base de lanthane à la valeur de leur seuil d'absorption. Cette réflexion de chimie du solide se basant sur des concepts tels que l'effet néphélauxétique et le champ cristallin a été complétée par des mesures de spectroscopie de photoélectrons (XPS) qui montre le déplacement de la bande de valence.

Le système chimique que nous avons étudié, à base de terre rare, d'oxygène, de soufre et de fluor est très riche. Nous avons choisi d'étudier uniquement l'absorption dans la gamme UV-visible de ces matériaux, mais d'autres propriétés peuvent être envisagées. Ainsi le composé de formule $\text{LaCeO}_{1,5}\text{FS}$ de couleur verte que nous avons synthétisé présente un intérêt au niveau du thermochromisme, car il devient noir lorsqu'on le chauffe à l'air à 150°C , en conservant la structure. Ceci est lié au changement de valence du cérium (Ce(III))

→Ce(IV)). De même les composés $\text{Ln}_2\text{O}_{1,5}\text{FS}$ peuvent présenter des caractéristiques intéressantes comme conducteurs ioniques en raison de l'occupation partielle de sites interstitiels par des anions tels que l'oxygène et le fluor,.

Enfin de nouvelles compositions peuvent être obtenues autour de la variété modulée incommensurable et l'étude des corrélations structures-propriétés physiques sera riche d'enseignements.

Annexes.

Annexe 1 : Techniques de diffraction.

Cette annexe est consacrée à la présentation des techniques expérimentales de diffraction utilisées dans ce travail. Le traitement des données est également décrit.

I - Diffraction des rayons X.

I-1 Etude sur poudre.

La première étape d'identification des diverses phases obtenues consiste en l'analyse radiocristallographique de la poudre par diffraction X.

Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante sur spectrogoniomètre Philips PW 1050 (radiation $\text{CuK}\alpha$, monochromateur arrière graphite, géométrie Bragg-Brentano).

Une analyse par diffraction X répond à la procédure suivante :

- 1- indexation du diagramme de diffraction (Loi de Bragg),
 - 2- affinement par la méthode des moindres carrés des paramètres de la maille cristalline à partir d'un diffractogramme.
 - 3- détermination des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld ^[1].
- Ceci nécessite une acquisition lente (30s à 40s par pas de $0,02^\circ$, de 5° à 120°) et une préparation soignée de la cellule par tamisage ($20\ \mu\text{m}$) pour minimiser les effets d'orientations préférentielles. La préparation de l'échantillon aura une influence considérable sur la qualité de l'acquisition (bruit de fond).

La méthode de Rietveld consiste, en prenant en compte à la fois les intensités diffractées et le profil du diffractogramme de poudre, à ajuster le profil calculé au profil observé, à partir d'une hypothèse structurale correcte.

¹ H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.

Cette méthode est basée sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction :

$$M = \sum_i w_i [y_{ical} - y_{iobs}]^2$$

dans laquelle : w_i est le poids statistique de chaque réflexion, $w_i = 1/\sigma^2 y_{iobs}$

y_{iobs} est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$

y_{ical} est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$,

$$y_{ical} = S \sum_K L_K F_K^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_K) A_K P_K + y_{iBF}$$

S facteur d'échelle

L_K facteur de Lorentz-polarisation

F_K facteur de structure

$\Omega(2\theta_i - 2\theta_K)$ fonction de profil

A_K fonction d'asymétrie

P_K fonction tenant compte de l'orientation préférentielle

y_{iBF} intensité du fond continu

L'affinement est réalisé à l'aide du programme Rietica^[2] ou JANA2000^[3]. Les différents paramètres affinaibles sont regroupés dans le tableau 1.

La qualité de l'affinement est évaluée par les facteurs de reliabilité suivants^[4] :

$$\text{le résidu du diffractogramme de poudre : } R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i |y_{iobs}|}$$

$$\text{le résidu pondéré du diffractogramme de poudre : } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_{iobs} - y_{ical}]^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}$$

² Hunter B. A., (2001) RIETICA Rietveld analysis using a Visual Interface, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Menai N. S. W., Australia.

³ Petricek, V. & Dusek, M.. Jana2000. Structure Determination Software Programs. Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2000).

⁴ R. J. Hill, R. X. Fischer, *J. Appl. Cryst.* 23 (1990) 462.

le résidu de Bragg : $R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_{iobs} - I_{ical}|}{\sum_i I_{iobs}}$, le calcul de ce residu n'est effectué que

par le programme Rietica.

Paramètres ajustables au cours de l'affinement	paramètres structuraux	<i>paramètres cristallins</i> <i>positions atomiques</i> <i>taux d'occupation</i> <i>facteurs d'agitation thermique</i>
	paramètres de profil de raies	<i>facteur d'échelle</i> <i>décalage à l'origine</i> <i>forme des raies</i> : η , paramètre de fonction Pseudo-Voigt : $\Omega = \eta L + (1-\eta)G$ <i>largeur à mi-hauteur</i> : U, V, W , coefficients de la loi de Caglioti : $H_j^2 = U \tan^2(\theta_j) + V \tan(\theta_j) + W$ ^[5] <i>asymétrie des raies</i>
	paramètres relatifs au fond continu	polynôme de degré 6 à 12 en $2\theta_i$

Tableau 3 : Définition des paramètres ajustables utilisés au cours d'affinement par la méthode de Rietveld.

N.B. : Les écarts-types sont systématiquement multipliés par le *facteur de Bérrar* afin de tenir compte de la dépendance des différentes observations entre elles.

⁵ G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* 3 (1958) 223.

I-2 Etude sur monocristal.

Les monocristaux de $Ce_3OF_3S_2$ que nous avons obtenus se sont révélés de qualité suffisante afin d'effectuer une détermination structurale. Les étapes de la détermination structurale sur cristal sont les suivantes :

1- La sélection du monocristal est effectuée selon sa taille et sa qualité apparente. Son orientation est déterminée grâce à la méthode du cristal tournant.

2- La symétrie, les paramètres de maille et les conditions d'extinction permettant de déduire le groupe de Laue et le mode de réseau sont déterminés à partir des études sur films (cristal oscillant, Weissenberg, Buerger).

3- La mesure des intensités est réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Selon le groupe de Laue, l'acquisition portera sur la moitié (2/m), le quart (4/m), le huitième (4/mmm) etc... de l'espace réciproque. Les corrections de Lorentz-Polarisation et une correction empirique d'absorption sont appliquées aux données. De même le coefficient empirique ε a été utilisé dans l'expression $F_c(\text{corr}) = F_c (1 + 10^{-3} \varepsilon F_c^2 \lambda^3 / \sin 2\theta)$ pour les corrections d'extinction. Seules les mesures significatives sont retenues, puis les réflexions équivalentes sont moyennées selon la classe de Laue retenue.

4- La détermination de la structure débute par une déconvolution de la carte de Patterson à partir des intensités observées ; cela permet de trouver les positions des atomes lourds. Les coordonnées des atomes plus légers peuvent ensuite être déduites par une synthèse de Fourier-différences. Un affinement des différents paramètres cristallographiques est effectué à l'aide du programme JANA2000. Les facteurs de diffusion atomiques et les termes de dispersion anormale sont tirés des Tables Internationales.

Les facteurs de confiance utilisés sont les suivants :

$$R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma F_o$$

$$R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma wF_o^2]^{1/2}$$

$$S = [w(|F_o| - |F_c|)^2 / m-n]^{1/2}$$

F_o : facteur de structure observé ; F_c : facteur de structure calculé,
terme de pondération : $w = 1/ \sigma^2(F_o)$, m : nombre de réflexions et n : nombre de variables

II - Diffraction de neutrons.

Les mesures de diffraction de neutrons ont été effectuées sur le diffractomètre CRG-D1B de l'Institut Laue-Langevin (ILL-Grenoble) par O. Isnard. Il est équipé d'un multidétecteur de 1,5 m de rayon constitué de 400 canaux couvrant un domaine angulaire de 80° en 2θ , ce qui permet une acquisition simultanée des données pendant un temps de comptage de 8 heures. La longueur d'onde $\lambda = 1,287 \text{ \AA}$ a été sélectionnée par un monochromateur germanium avec un flux de neutrons de $0,4 \cdot 10^6 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Deux types d'interaction avec la matière peuvent être envisagées dans le cas des neutrons car ils sont porteurs d'un moment magnétique. La diffraction neutronique permet donc de déterminer des structures cristallines et magnétiques. Seule la diffraction nucléaire a été utilisée dans ce travail.

Le neutron est diffusé élastiquement par les noyaux du solide. L'équivalent du facteur de diffusion utilisé pour les rayons X est la longueur de diffusion ou longueur de Fermi (b). La faible taille du noyau par rapport à la longueur d'onde rend la longueur de diffusion, qui varie de manière aléatoire avec la nature des noyaux, indépendante de l'angle de diffusion. C'est donc une technique de choix pour déterminer la position des atomes légers en présence d'atomes lourds.

Les affinements ont été réalisés par la méthode de Rietveld.

III - Microscopie électronique à transmission (MET).

La microscopie électronique à transmission est une technique de caractérisation cristallochimique. Dans le microscope JEOL 2000FX utilisé, les électrons sont accélérés par une tension de 200 kV. Les longueurs d'ondes associées sont de l'ordre de grandeur du centième des distances interatomiques ($\lambda = 0,025\text{\AA}$).

Les électrons sont sensibles au potentiel électrostatique périodique qui règne au sein de l'échantillon. L'interaction électrons/matière conduit à la diffraction du faisceau associant une réflexion à chaque famille de plan (hkl) d'un cristal caractérisée par leur équidistance d_{hkl} . La distance observée entre deux spots sur les clichés de diffraction électronique est liée à la distance interréticulaire par la relation suivante : $|\frac{U}{g}|d_{hkl} = L\lambda$ où L est la constante de caméra du microscope.

La méthodologie est la suivante :

l'échantillon pulvérulent est disposé en microquantités sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane trouée de carbone amorphe, qui est ensuite insérée à l'intérieur du microscope maintenu sous vide.

- par rotation de l'échantillon autour d'un axe choisi, différents plans réciproques dont on mesure l'espacement angulaire relatif sont obtenus.

- reconstruction du réseau réciproque (mesure des distances $|\frac{U}{g}|$ les plus courtes et vérification des angles entre plans réciproques et directions réciproques), conduisant à l'indexation des diagrammes.

- détermination du réseau de Bravais et des conditions d'extinction.

- comparaison avec les résultats de la diffraction des rayons X.

Annexe 2 : Techniques expérimentales et calculatoires utilisés dans l'évaluation des propriétés optiques.

I - Calculs des structures de bandes et des propriétés optiques.

Les calculs ont été effectués à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel par l'équipe de S. Jobic. Nous ne développerons pas les méthodes de calcul. Des descriptions complètes de la théorie des calculs de structures de bandes ainsi que des propriétés optiques se trouvent dans les thèses de X. Rocquefelte^[1] et de F. Goubin^[2].

Les calculs effectués sont basés sur la théorie de densité fonctionnelle (DFT). Le gradient généralisé d'approximation (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof a été utilisé pour les corrections d'échange et de corrélation. Deux codes différents ont été utilisés : le Programme de Simulation Ab-initio de Vienne (VASP) pour l'optimisation de la géométrie des structures et le programme Wien2k pour le calcul des structures électroniques et des constantes diélectriques.

Les densités d'état ainsi que la partie complexe de la fonction diélectrique sont déduites des calculs utilisant la méthode FPLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave).

La fonction diélectrique (ϵ) d'un matériau anisotrope est un tenseur symétrique complexe du second ordre. La partie imaginaire (ϵ_2) de ce tenseur diélectrique est directement reliée à la structure électronique du solide, ainsi elle peut être calculée connaissant la nature et l'énergie des orbitales atomiques. Ainsi en imaginant une transition à un électron, la partie imaginaire du tenseur diélectrique est défini par l'équation :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \langle \varphi_{fk} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_{ik} \rangle \right|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \eta\omega)$$

pour une transition d'un état initial plein $|\varphi_{ik}\rangle$ d'énergie $E_i(\mathbf{k})$ à un état final vide $|\varphi_{fk}\rangle$ d'énergie $E_f(\mathbf{k})$, avec un vecteur d'onde \mathbf{k} . ω est la fréquence, e la charge de l'électron, m la masse de l'électron libre, \mathbf{p} l'opérateur de vitesse et \mathbf{e} la polarisation. ϵ_2 permet d'appréhender

¹ X. Rocquefelte, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes (2001).

² F. Goubin, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes (2003).

les transitions entre les états électroniques occupés et inoccupés. Pour cette raison les transitions $f \rightarrow f$ et bande de valence $\rightarrow f$ ne sont pas prise en compte dans le calcul dans le cas de CeSF. Les parties imaginaire ε_2 et réelle ε_1 de la fonction diélectrique sont liées par les relations de Kramers-Kronig. On peut ainsi obtenir la valeur de $\varepsilon_1(\omega)$. Les valeurs de n et de k se déduisant ensuite à partir de ε_1 et ε_2 en utilisant les formules présentées dans le paragraphe suivant.

II - EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy).

La spectroscopie de perte d'énergie permet l'obtention d'un spectre d'absorption des électrons par un matériau, dans une grande gamme d'énergie permettant l'excitation des niveaux de cœur. Les spectres obtenus sont la plupart du temps utilisés dans la détermination de la composition du matériau à partir de l'énergie des niveaux de cœur à haute énergie. Notre étude ne s'intéresse pas à la composition du matériau mais à ses propriétés diélectriques et optiques. Cette utilisation particulière de l'EELS nécessite un traitement particulier, dont nous allons décrire les grandes lignes.

La caractérisation EELS de nos composés a été effectuée sur les poudres au moyen d'un microscope électronique à transmission (MET) Philips CM 30, couplé avec spectromètre GATAN 666 contrôlé par le logiciel ELP3 permettant la détermination des constantes optiques du composé. Afin d'optimiser la résolution spectrale, un faisceau désaturé de 100kV est utilisé. Dans ces conditions une résolution de 0,8 eV de la largeur à mi-hauteur est observée. L'acquisition du spectre est effectuée dans une zone de 10 à 20 nm. Le diagramme de diffraction électronique est utilisé pour sélectionner les cristaux idéaux à la mesure EELS, ceux-ci doivent être suffisamment fins et leur orientation ne doit pas correspondre à un simple axe cristallographique, parallèle au faisceau d'électron. Huit spectres sont effectués, alignés et sommés ensembles.

Classiquement, le traitement du spectre suit quatre étapes :

- 1) extraction des données et déconvolution des multiples effets de diffusion
- 2) correction selon les paramètres d'acquisition (correction angulaire)
- 3) extrapolation vers $E = 0$ et $E = +\infty$; on choisit un indice de réfraction n_0 du composé pour $E = 0$

4) transformation de Kramers-Krönig → calcul de la fonction diélectrique.

Les traitements mathématiques des étapes 2 et 3 ont été décrits en détail par Egerton^[3] et Montardi et al^[4]. À l'issue de ces deux étapes, nous obtenons la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\text{Im}(-1/\varepsilon(E))$. La partie réelle de la fonction diélectrique peut être calculée à partir de la partie imaginaire grâce à la relation de Kramers-Krönig :

$$\text{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(E)}\right) = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(E')}\right) \frac{E'}{E'^2 - E^2} dE'$$

Finalement les parties ε_1 et ε_2 de la fonction diélectrique complexe peuvent être déduites de $\text{Im}(-1/\varepsilon(E))$ et $\text{Re}(1/\varepsilon(E))$ ainsi que l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption k en utilisant les relations :

$$\text{Re}\left[\frac{1}{\varepsilon(E)}\right] = \frac{\varepsilon_1(E)}{\varepsilon_1^2(E) + \varepsilon_2^2(E)} \quad \text{Im}\left[-\frac{1}{\varepsilon(E)}\right] = \frac{\varepsilon_2(E)}{\varepsilon_1^2(E) + \varepsilon_2^2(E)}$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2$$

$$\varepsilon_2 = 2nk$$

Le principal avantage de cette technique est l'obtention des constantes optiques n et k pour un matériau à partir de la poudre, leur détermination étant souvent effectuée à partir de monocristaux, beaucoup plus difficiles à obtenir.

III - XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy).

Le principe de ce type d'analyse est le suivant : on envoie un faisceau de rayons X monochromatique ($K\alpha$ de Al, 1486,6 eV, dans notre cas) sur l'échantillon et on détecte les électrons émis. Seuls les électrons directement éjectés avec leur énergie cinétique sans interaction supplémentaire seront étudiés. Cette technique permet ainsi de détecter les électrons provenant des différentes couches électroniques de l'atome excité, correspondant à des énergies bien précises qui varient d'un élément chimique à l'autre. Les électrons proches du niveau de Fermi, qui demandent des énergies faibles, peuvent également être détectés. Seul les électrons ayant un libre parcours moyen limité dans la matière seront détectés, la

³ R. F. Egerton, "Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope.", Plenum Press, New-York, 1986.

⁴ Y. Montardi, C. Witz, L. Normand, and A. Thorel, *J. Phys. IV* **9**, 217 (1999).

spectroscopie de photoélectrons est donc essentiellement un moyen de caractérisation de surface.

Physique du processus d'excitation

Si le photon incident a une énergie suffisante pour amener l'électron d'un niveau de cœur vers le niveau du vide, l'électron pourra sortir de l'atome (figure 2).

Le processus s'inscrit dans un solide à l'équilibre comportant N électrons. L'excitation provoque l'apparition d'un « trou » de cœur (il manque un électrons sur un niveau d'énergie). Ce trou est comblé par un réarrangement du nuage électronique et la capture d'un électron profond. La durée du processus fixera la largeur de la raie d'émission. On peut alors se demander si le schéma énergétique de l'atome ou du solide examiné est modifié par la présence de ce trou. Des décalages en énergie vont effectivement s'opérer à cause des corrélations entre électrons pour minimiser l'énergie totale du système à $N-1$ électrons. Néanmoins, ces décalages sont très faibles, et nous n'en tiendrons pas compte ici.

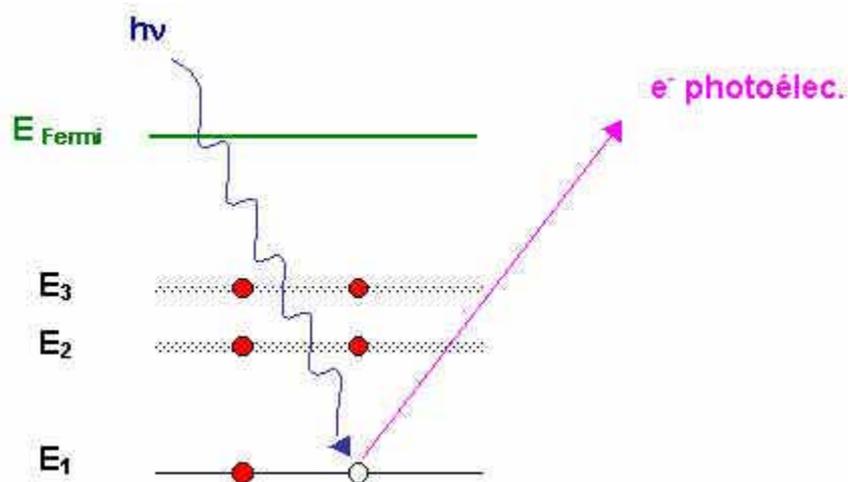


Figure 2 : Principe de la spectroscopie XPS.

L'identification des pics obtenus est effectuée à l'aide de tables qui donnent les spectres XPS pour tous les éléments du tableau périodique (excepté H et He, qui ont des sections efficaces trop faibles).