



HAL
open science

Spectrométrie Mössbauer in situ : application a l' étude de perovskites non-stoechiométriques et de fluorures d'étain

Yves Potin

► **To cite this version:**

Yves Potin. Spectrométrie Mössbauer in situ : application a l' étude de perovskites non-stoechiométriques et de fluorures d'étain. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1986. Français. NNT : 1986BOR10605 . tel-00204092

HAL Id: tel-00204092

<https://theses.hal.science/tel-00204092>

Submitted on 11 Jan 2008

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR

PAR

Yves POTIN

**SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER IN SITU.
APPLICATION A L'ÉTUDE DE PEROVSKITES NON-STOÛCHIOMÉTRIQUES
ET DE FLUORURES D'ÉTAIN.**

Soutenue le 1^{er} juillet 1986, devant la Commission d'examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
G. LE CAER	} <i>Examineurs.</i>
J. GRANNEC	
J.C. GRENIER	
L. FOURNES	

*A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER
Hommage de ma profonde et
respectueuse reconnaissance.*

*A Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU
Hommage de ma profonde et
respectueuse reconnaissance.*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de l'Université de BORDEAUX I, sous la direction de Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et l'intérêt soutenu qu'il a porté à ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur L. FOURNES, Maître de Conférences à l'Université de BORDEAUX I, qui a dirigé mes travaux avec grande compétence. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur G. LE CAER, Directeur de Recherches au C.N.R.S., me fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude.

L'étude des fluorures d'étain a pu être menée à bien grâce à Monsieur J. GRANNEC, Professeur à l'Université de BORDEAUX I. Qu'il veuille trouver ici l'assurance de toute ma gratitude pour son aide efficace et dynamique.

Monsieur J. Cl. GRENIER, Chargé de Recherches au C.N.R.S., avec qui j'ai eu de fructueuses discussions, a bien voulu accepter de juger ce travail. Je le prie d'agréer l'expression de mes sincères remerciements.

Monsieur J. P. BONNET a apporté son aide amicale et efficace pour certaines parties de ce travail. Je l'en remercie vivement.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire et en particulier Messieurs ALBINGRE, MARQUESTAUT, DURAND, LARROCHE et LESTIENNE.

Que ceux qui ont contribué à la mise en forme de ce mémoire, notamment Mme ARTAL et Melle HEMERY en soient ici remerciés.

SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER IN SITU

APPLICATION À L'ÉTUDE DE PEROVSKITES NON-STOECHIO-
MÉTRIQUES ET DE FLUORURES D'ÉTAIN.

Depuis de nombreuses années, des études systématiques sont effectuées au laboratoire afin d'établir des corrélations entre les caractéristiques physiques et structurales du solide dans le but d'améliorer ses performances ou d'établir des lois générales permettant de " fabriquer des matériaux nouveaux " .

Ces travaux font appel à de nombreuses techniques parmi lesquelles les spectroscopies tiennent une grande part. Celles-ci permettent d'appréhender la structure fine et hyperfine de l'atome et de conduire ainsi à une connaissance approfondie du matériau étudié. Dès 1960 les premières mesures sur les interactions hyperfines dans les solides sont effectuées et, de découverte scientifique, l'effet Mössbauer devient une technique d'investigation. Le développement de cette spectroscopie est rapide et son champ d'application s'accroît très vite dans tous les domaines de la science, aussi bien celui de la matière inerte que celui de la matière vivante. L'essor de cette méthode d'analyse est dû à son pouvoir de résolution. Utilisant un rayonnement parfaitement monochromatique cette technique est susceptible de détecter des variations d'énergie du système de l'ordre de 10^{-10} eV. La modification des propriétés du solide entraîne au niveau du noyau des perturbations locales qui sont de cet ordre de grandeur. Le noyau est donc "un observateur privilégié" pour suivre toute modification de son environnement. Le noyau résonnant est souvent considéré comme une sonde locale parfaite.

Les travaux relatifs à la détermination de paramètres dynamiques de réseau nécessitent généralement une étude en fonction de la température. Si les problèmes posés pour les études aux basses températures sont limités, en revanche ils deviennent plus importants aux températures plus élevées en raison des variations plus accentuées des propriétés des matériaux. La nécessité de contrôler parfaitement une telle évolution montre l'intérêt que présentent les mesures in situ. Un appareillage permettant des études Mössbauer in situ de réactions solide-gaz a été conçu et réalisé. Il est présenté dans la première partie de ce travail.

Depuis plusieurs décennies un nombre considérable d'études ont été consacrées à la non-stoechiométrie des oxydes des métaux de transition. Dans le cas des oxydes contenant du fer ce problème peut être résolu par spectroscopie Mössbauer. En effet cette résonance met en évidence la modification locale de la coordinence du fer qui peut passer de six à quatre ou vice versa. Les phases SrFeO_{3-y} constituent des matériaux particulièrement appropriés. Très réactives vis à vis de l'oxygène, elles présentent un double intérêt : sur le plan fondamental pour une connaissance plus approfondie de la non stoechiométrie dans les perovskites, sur le plan appliqué pour l'utilisation comme catalyseurs, électrocatalyseurs et capteurs. Les résultats trouvés dans la littérature concernant ce type de composés sont parfois contradictoires. L'évolution de ces matériaux entre leur synthèse et la mesure ou en cours de mesure est peut être l'explication de ces différences. Des mesures Mössbauer in situ paraissent dans ce cas particulièrement judicieuses. Elles sont l'objet du second chapitre de ce mémoire.

Des études par résonance Mössbauer de composés fluorés de l'étain ont permis de préciser le caractère ionocovalent et la force des liaisons. Malheureusement pour beaucoup d'entre eux l'effet Mössbauer n'est pas observé à température ambiante. Dans les fluorures ioniques les températures de Debye étant relativement plus élevées que dans la plupart des composés de l'étain ($\theta_D \approx 100-200\text{K}$), les mesures Mössbauer pourront être effectuées sur un plus grand domaine de température (plus les températures de Debye sont élevées, plus les fractions sans recul sont importantes). Les fluorures d'étain possédant des tensions de vapeur non négligeables à des températures relativement basses, il était nécessaire également d'envisager des mesures in situ. Celles-ci ont été réalisées sur les composés du système $\text{SnF}_2-\text{SnF}_4$ pour lesquels les liaisons possèdent un caractère ionique prépondérant ; ils présentent en outre l'intérêt de comporter simultanément les deux degrés d'oxydation de l'étain. Le troisième chapitre de ce travail est consacré à cette étude.

CHAPITRE I

TECHNOLOGIE PERMETTANT DES ETUDES MOSSBAUER

IN SITU

I - 1 - CARACTERISTIQUES GENERALES DES CELLULES MÖSSBAUER
POUR ETUDES IN-SITU.

Différents modèles de cellules pour des études Mössbauer de réactions solide-gaz ont été proposés. Dans la majorité des cas les différents types décrits dans la littérature mettent en oeuvre un absorbant en position verticale (1 à 4). Ceci implique soit la mise en place de l'échantillon entre deux fines feuilles métalliques, soit l'addition d'un liant. Dans les deux cas la réactivité de l'échantillon vis à vis de l'atmosphère réactionnelle s'en trouve considérablement diminuée.

Certains auteurs proposent des cellules dans lesquelles l'échantillon se trouve en position horizontale (5 à 9). Dans ces conditions l'échantillon est pastillé et la réaction n'a lieu que sur de faibles épaisseurs entraînant souvent un gradient de concentration.

Afin d'éviter ces inconvénients notre choix s'est orienté vers un échantillon mince et pulvérulent déposé sur un support inerte. Etant donné ce choix et les mesures envisagées, certains paramètres doivent être précisés et respectés lors de l'exécution de l'appareillage :

- Réalisation des études jusqu'à des températures relativement élevées. La température de 1100K a été fixée comme limite supérieure étant donné l'élément chauffant utilisé.
- Possibilité de travailler avec différentes atmosphères réactionnelles oxydantes ou réductrices sous de très faibles pressions ($P = 10^{-5}$ Torr) ou sous des pressions pouvant atteindre 2 bar.
- Réduction maximale du gradient thermique au sein de l'échantillon en assurant un contact thermique porte-échantillon-four aussi bon que possible. Un porte-échantillon possédant une très bonne conductibilité thermique a été utilisé. Le porte-échantillon est constitué de nitrure de bore.

- Accroissement des vitesses de réaction solide-gaz en amenant le gaz préchauffé le plus près possible de l'échantillon.
- Possibilité d'obtenir de très fortes variations de température en un temps très court aussi bien au chauffage qu'au refroidissement. Des éléments chauffants à hautes performances de type thermocoax ont été utilisés. La trempe de l'échantillon n'est cependant pas possible bien que des vitesses de refroidissement de 100K/mn soient atteintes dans le domaine 1100 - 500K.
- Diminution maximale de l'absorption des rayons gamma. Le trajet parcouru par le rayonnement doit être le plus court possible et sur ce trajet les matériaux utilisés aussi peu absorbants que possible.
- Conception de réacteurs de types différents en fonction de la nature des composés étudiés et des réactions mises en oeuvre. Ce travail étant consacré à l'étude de perovskites oxygénées non stoechiométriques et de fluorures d'étain, deux réacteurs de conception différente ont dû être réalisés. Ces réacteurs seront respectivement désignés comme "réacteur à perovskites" et "réacteur à fluorures".

L'utilisation de ces réacteurs a entraîné la mise au point d'un spectromètre Mössbauer à géométrie verticale permettant au rayonnement γ de rester perpendiculaire au plan de l'absorbant. Un tel ensemble est évidemment complété par une ligne à gaz.

I - 2 - LE "REACTEUR A PEROVSKITES".

I-2-1- LA CELLULE.

La cellule du réacteur est représentée à la figure 1. Elle est constituée de deux tubes de quartz soudés formant une croix (a). Le quartz a été choisi pour sa bonne tenue en température et sa faible conductibilité thermique longitudinale. L'isolation du réacteur est réalisée à l'aide de laine de roche (b).

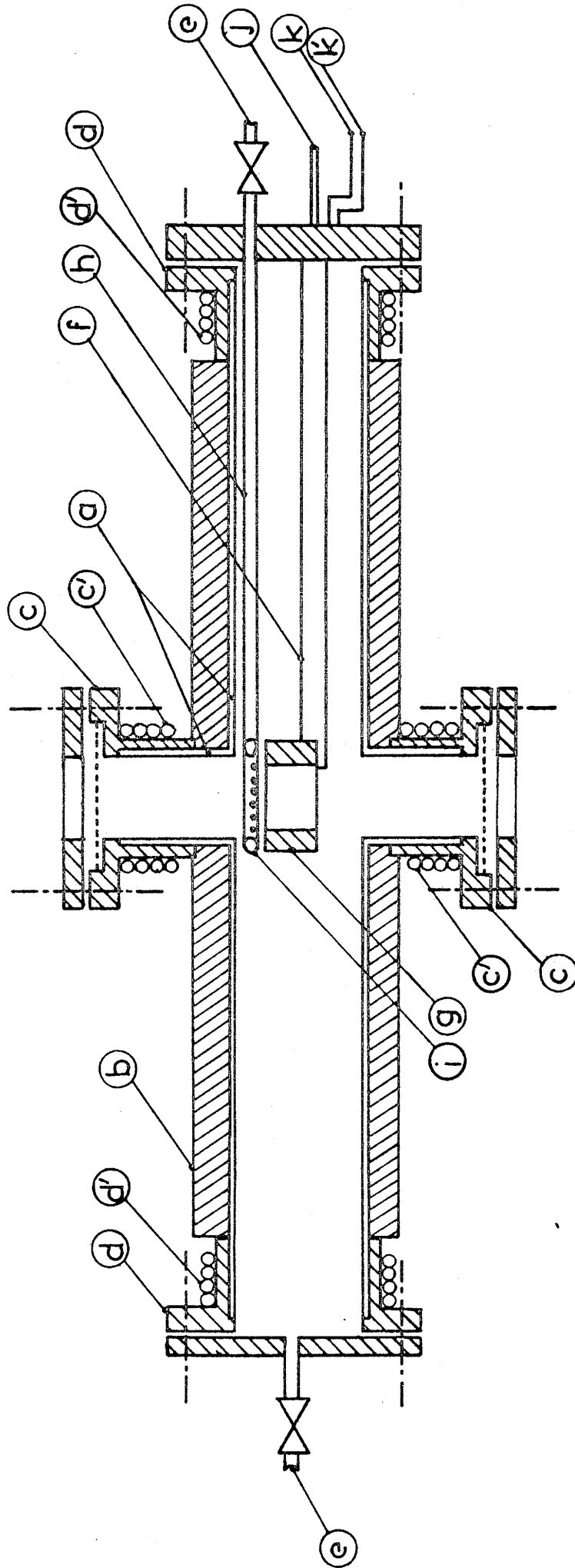


Fig. 1 - Schéma général du "réacteur à pérovskites"

Des brides en acier inoxydable sont collées aux extrémités des tubes de quartz (c,d). Sur ces quatre brides sont brasés des enroulements en cuivre permettant un refroidissement efficace de celles-ci par circulation d'eau (c',d').

Les deux brides de type (c) permettent la mise en place des fenêtres dont le montage est présenté à la figure 2. Les fenêtres (m) sont collées dans un porte-fenêtre (n). L'étanchéité est assurée par un joint torique (o). Deux types de fenêtres ont été utilisés :

- Les fenêtres en aluminium ultra-pur d'épaisseur 25 μm . Celles-ci sont employées pour des températures du micro-four supérieures à 800K. Cependant leur absorption du rayonnement γ est relativement importante (fig. 3-B).
- Des fenêtres en composite aluminium-mylar, (commercialisé par la société Quartz et Silice) résistant aux atmosphères oxydantes et destinées aux études réalisées au-dessous de 800K. Celles-ci présentent en outre une faible absorption de rayonnement γ (fig. 3-C) et une étanchéité surfacique à l'hélium gazeux comparable à celle des métaux et alliages. L'utilisation de ce type de fenêtre permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr.

Sur les deux autres brides (type d, fig. 1) sont soudées les vannes d'entrée et sortie des gaz (e). Sur une de ces deux brides est fixé le bras (f) qui supporte l'ensemble micro-four-porte-échantillon (g) ainsi que le tube d'arrivée des gaz (h). Une couronne percée de trous (i) permet d'amener l'atmosphère réactionnelle à proximité de l'échantillon. Dans le cas où le débit des gaz entrant dans la cellule est suffisamment faible il n'est pas nécessaire de les préchauffer avant l'introduction. Des passages étanches sont prévus pour l'élément chauffant (j) et les thermocouples (k et k').

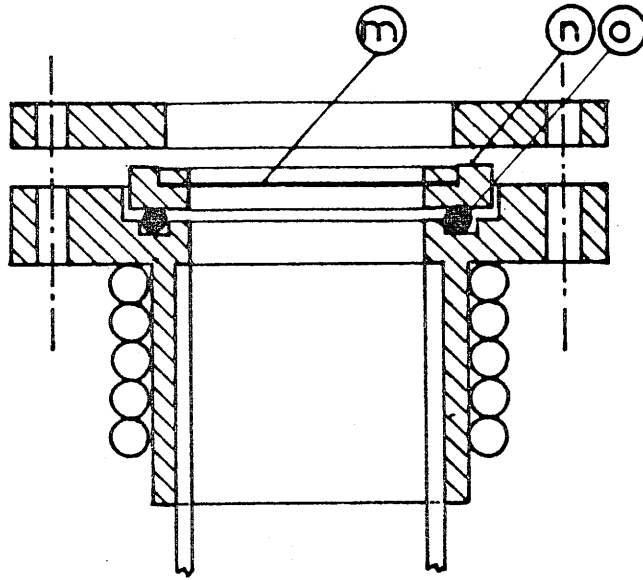


Fig. 2 - Bride porte-fenêtre

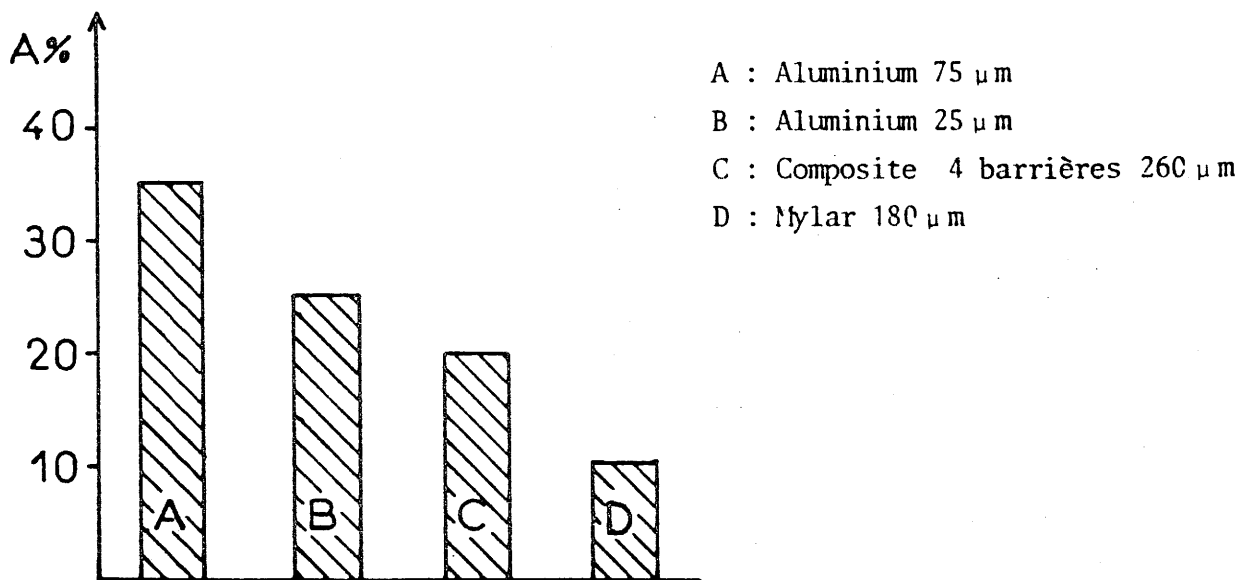


Fig. 3 - Absorption du rayonnement gamma avec différents matériaux utilisés comme fenêtre (essais réalisés avec deux fenêtres)

I-2-2- L'ENSEMBLE MICRO-FOUR-PORTE-ECHANTILLON

I-2-2-1- LE MICRO-FOUR

Le schéma détaillé du micro-four-porte-échantillon et de sa bride support est présenté à la figure 4.

Le micro-four est constitué d'un cylindre métallique rainuré (r). L'élément chauffant (s) est noyé dans ces rainures profondes. Un bon transfert thermique entre l'élément chauffant et le micro-four est ainsi assuré et permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1100K. La nature du métal constituant le cylindre est choisie en fonction des études menées. Un micro-four en cuivre a été utilisé du fait de son excellente conductibilité thermique ($385\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Cependant la température d'étude est limitée à 900K (au delà le cuivre perd ses propriétés mécaniques) et les atmosphères oxydantes sont déconseillées. Un micro-four en acier inoxydable permet d'atteindre 1100K et supporte les courants gazeux oxydants. Cependant la faible conductibilité thermique de l'acier inoxydable ($15\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) nous oblige à augmenter fortement la puissance de chauffe ce qui peut entraîner une dégradation rapide de l'élément chauffant.

Une bague (t) dans le micro-four permet de bloquer le porte-échantillon (u).

La position du micro-four sur le bras (f) et la fixation du bras sur la bride (d) permettent un alignement aussi parfait que possible du micro-four avec les fenêtres.

REMARQUE :

Pour les très hautes températures ($T > 1100\text{K}$) un micro-four en céramique à résistance de platine peut être envisagé.

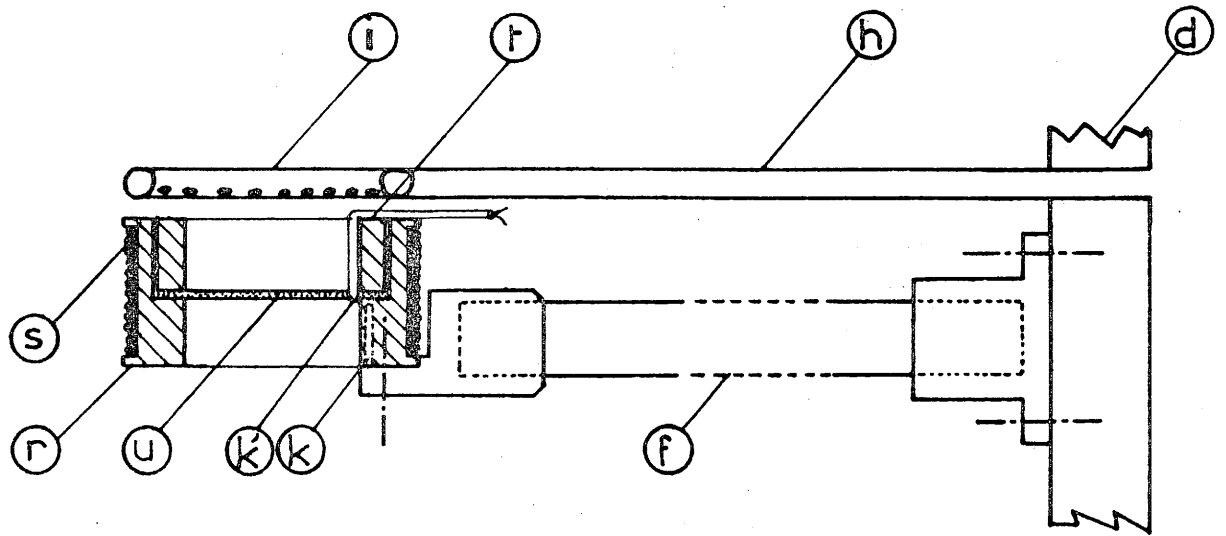


Fig. 4 - Schéma détaillé de l'ensemble micro-four porte-échantillon

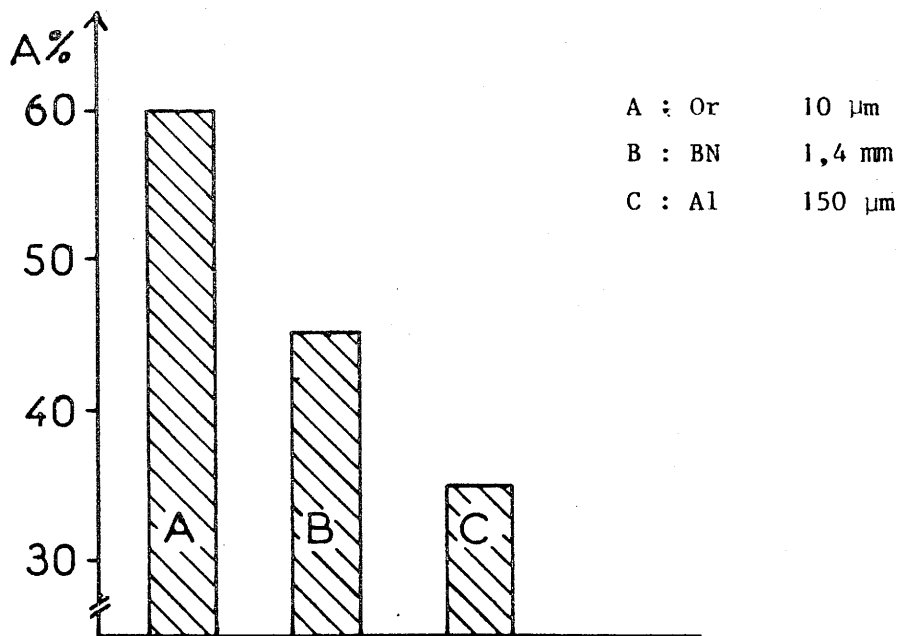


Fig. 5 - Absorption du rayonnement gamma avec différents types de porte-échantillon

I-2-2-2- LE PORTE-ECHANTILLON

Le porte-échantillon doit être constitué d'un disque de matériau chimiquement inerte. Différents porte-échantillons ont été testés. Leurs absorptions relatives au rayonnement γ sont présentées à la figure 5. Le nitrure de bore a donné les meilleurs résultats. La tenue en température est excellente et l'absorption est à peine supérieure à celle d'une feuille d'aluminium de 150 μm . Le gradient thermique radial est très faible.

Une pastille de 32mm de diamètre est préparée sous une pression de 2 tonnes/cm² à partir de nitrure de bore pulvérulent très sec. La pastille porte-échantillon est changée à chaque étude pour éviter toute contamination des échantillons.

I-2-2-3- L'ECHANTILLON

Il se présente sous forme pulvérulente. La poudre est déposée de façon homogène sur le porte-échantillon à l'aide d'un vibreur électrique. L'épaisseur d'absorbeur déposé est très faible ($\approx 100 \mu\text{m}$) pour limiter les risques de gradient de température au sein de celui-ci et permettre une réaction homogène de l'échantillon avec le gaz.

I-2-3- REGULATION ET CONTROLE DE TEMPERATURE

Un important problème en spectrométrie Mössbauer est la connaissance exacte de la température de l'absorbeur. La plupart des montages proposés dans la littérature ne présentent qu'un seul thermocouple de contrôle placé dans le porte-échantillon. Il faut considérer qu'il n'existe aucun gradient entre l'absorbeur et le porte échantillon. Ceci est certainement d'autant moins vrai que les études sont faites à des températures élevées.

Pour pallier cet inconvénient nous utilisons deux thermocouples chromel-alumel :

- Un thermocouple noyé dans la masse du micro-four (fig.4-k) dont la soudure chaude se trouve aussi proche que possible de l'échantillon. Ce thermocouple sert de sonde pour la régulation.
- Un second thermocouple (fig.4-k') vient se loger dans l'épaisseur du porte-échantillon en nitrure de bore.

Un schéma du système de contrôle et de régulation de la température est donné à la figure 6. La variation de température au cours de l'accumulation des données d'un spectre Mössbauer n'excède pas un degré.

I-2-4- PERFORMANCES

La cellule permet de travailler dans une gamme de pressions allant de 10^{-5} torr à 2 bar. Compte tenu des matériaux utilisés, $1,7 \cdot 10^6$ coups par 24 heures peuvent être obtenus avec une source de 20 mCi de ^{57}Fe .

Une étude du gradient thermique a été menée dans les conditions suivantes :

- La cellule étant sous un vide de 10^{-5} torr un gradient radial de 2K existe sur l'échantillon entre 400 et 1000K. Le gradient au-dessus de l'échantillon est relativement important. La mise en place d'un écran thermique autour du micro-four entraîne une diminution notable de celui-ci.
- La cellule étant sous $P_{\text{He}} = 1$ bar, aucun gradient radial n'est apparu sur l'échantillon.

I - 3 - LE " REACTEUR A FLUORURES ".

Le "réacteur à perovskites" constitué en grande partie de quartz ne peut être utilisé pour l'étude de fluorures d'étain à des températures supérieures à la température ambiante. En effet certains de ces fluorures sont

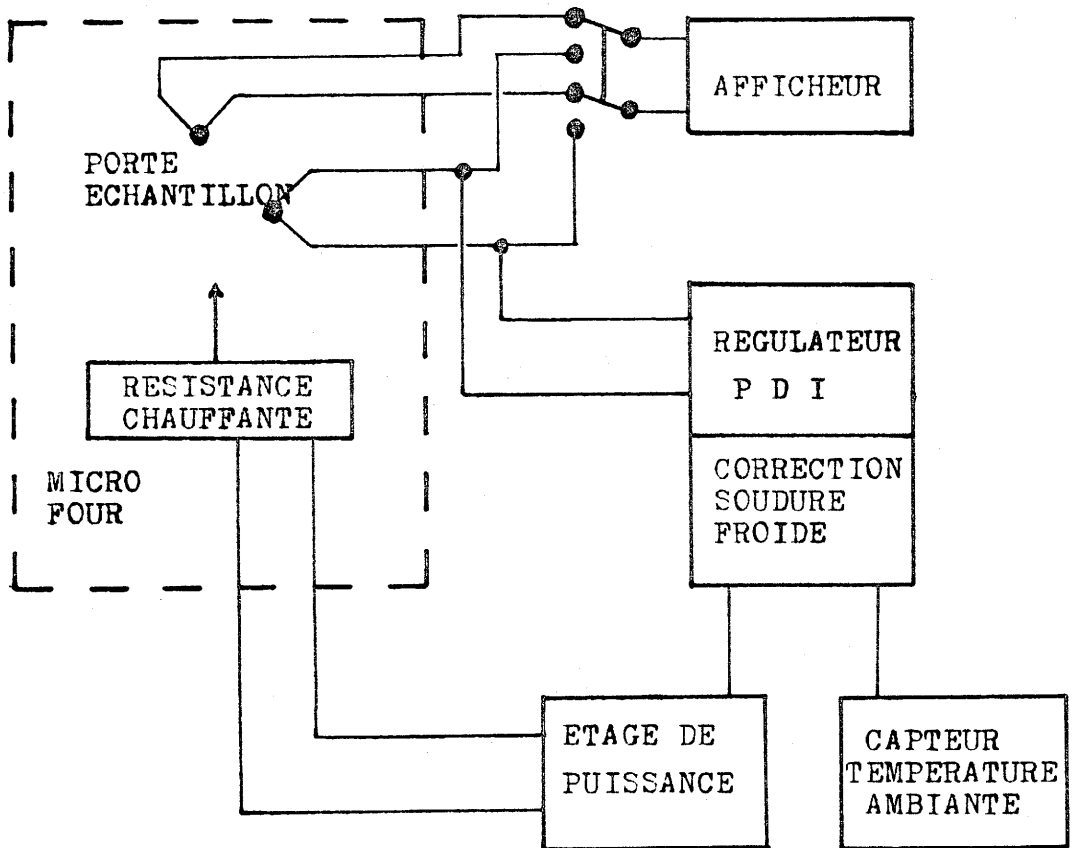


Fig. 6 - Schéma du système de contrôle et de régulation de la température

instables ou possèdent une tension de vapeur non négligeable à des températures relativement basses.

Nous avons été amenés à concevoir un nouveau réacteur réalisé avec des matériaux résistant aux agents fluorants. Ce "réacteur à fluorures" présente cependant des performances inférieures à celles du "réacteur à perovskites" précédemment décrit.

I-3-1- LA CELLULE

Le schéma général du réacteur est donné à la figure 7.

La cellule est formée d'un cylindre de Nickel (a) de 30 mm de diamètre intérieur sur lequel est bobiné l'élément chauffant (b) de type thermocoax. Le tube de nickel est calorifugé par de la laine minérale. Deux brides en acier inoxydable sont soudées à chaque extrémité du tube. Les fenêtres utilisées (c) sont du même type que celles décrites précédemment et leur montage est identique.

Une contre bride (d) permet les passages étanches du thermocouple (e) et des conduits d'entrée et de sortie des gaz (f).

Une circulation d'eau (g) assure un refroidissement efficace de l'enveloppe externe du four et des deux brides en acier inoxydable (h) qui portent les fenêtres.

I-3-2- L'ENSEMBLE PORTE-ECHANTILLON, ECHANTILLON.

Le porte-échantillon (fig. 7-i) confectionné en nickel est bloqué par un épaulement du tube de nickel. Cet ajustage aussi précis que possible assure un bon transfert thermique. Le porte échantillon permet :

- la fixation de la pastille en nitrure de bore supportant l'échantillon (j),

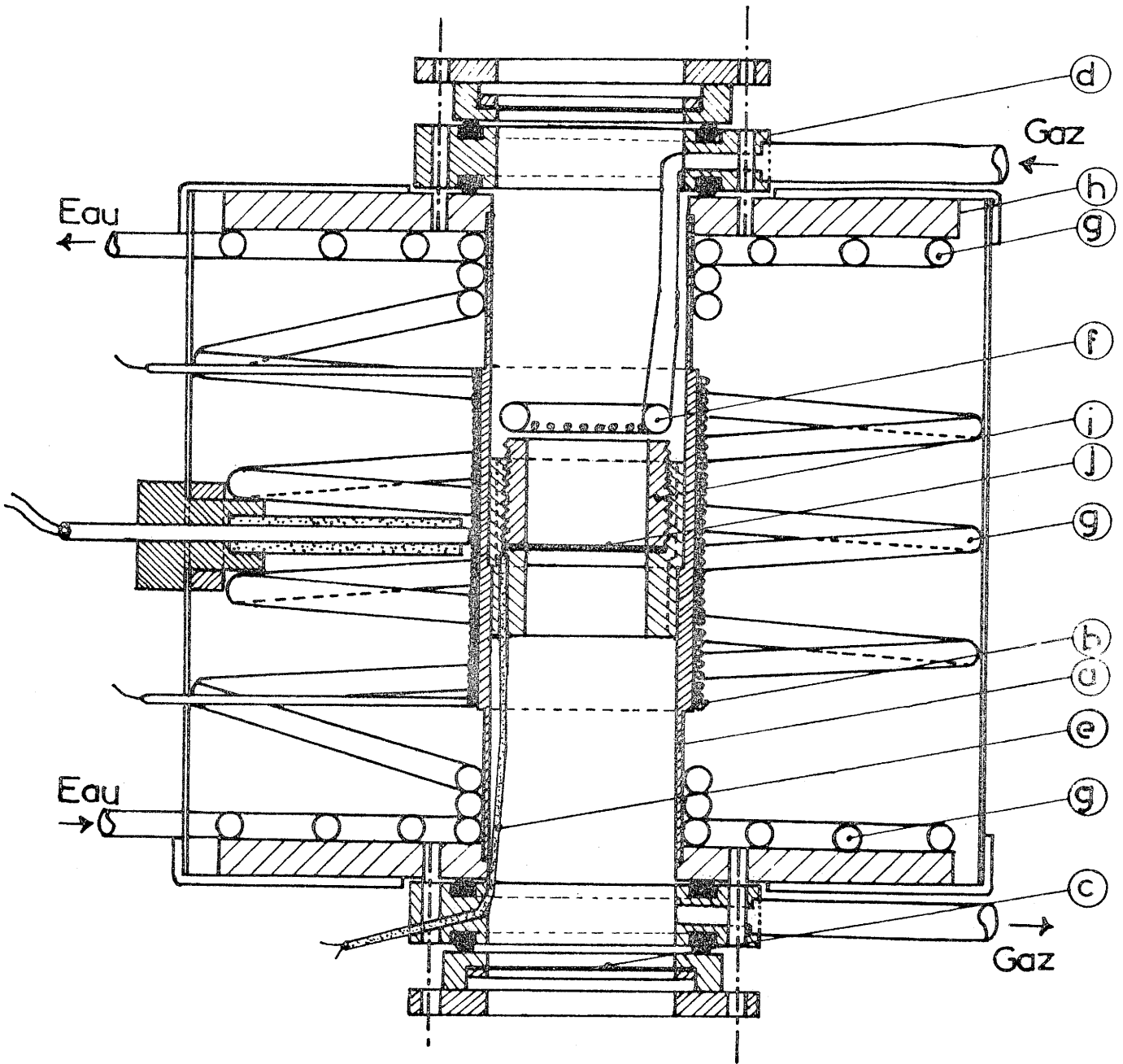


Fig. 7 - Schéma général du "réacteur à fluorures"

- la libre circulation du mélange gazeux de part et d'autre par l'intermédiaire de fentes longitudinales,
- la mise en place d'un thermocouple pour la détermination de la température (e).

L'échantillon sous forme pulvérulente est déposé sur la pastille de BN comme pour le "réacteur à perovskites".

I-3-3- REGULATION ET CONTROLE DE TEMPERATURE.

Le contrôle de la température est assuré par un seul thermocouple (fig. 7-e) qui vient se loger dans la masse du porte-échantillon à proximité immédiate de l'absorbeur.

Le système de régulation de la température employé pour ce montage est le même que celui utilisé avec "le réacteur à perovskites" (fig. 6).

I-3-4- PERFORMANCES

Du fait de son faible encombrement (fig. 7 : échelle ~ 1/1) le "réacteur à fluorures" peut être introduit dans une boîte à gants. Ceci permet la mise en place de l'échantillon sous atmosphère inerte.

La gamme de pressions susceptible d'être mise en oeuvre est la même que celle du "réacteur à perovskites".

Un maximum de $0,5 \cdot 10^6$ coups par 24 heures peut être obtenu en mode accumulation de spectre avec une source d'étain d'activité de 10 mCi.

Aucun gradient de température n'est décelé sur l'échantillon. La zone isotherme dans ce montage est plus importante que dans le "réacteur à perovskites". En revanche les performances en température sont moindres que celles du réacteur précédent. La température maximale d'utilisation ne

peut pas excéder 800K et les puissances électriques utilisées sont ici deux fois supérieures. Ceci est dû à la position de l'élément chauffant par rapport à l'échantillon.

I - 4 - LES SPECTROMETRES MÖSSBAUER. TRAITEMENT DES SPECTRES.

Le spectromètre Mössbauer pouvant recevoir ces réacteurs est à géométrie verticale. Il est représenté à la figure 8. La source radioactive est fixée directement sur la tige du vibreur de type Halder MA 250. Son mouvement est commandé par le générateur de mouvement qui lui délivre une accélération constante. La chaîne nucléaire est constituée d'un compteur, d'un amplificateur et d'un discriminateur qui permet de sélectionner le signal correspondant à l'énergie du photon Mössbauer. Un analyseur multicanaux (Halder de type MCA3) permet le stockage des informations relatives aux spectres Mössbauer. La sortie des données se fait automatiquement soit sur un enregistreur XY soit sur un terminal imprimant. A partir de celui-ci les données sont transférées directement à un ordinateur dans lequel les spectres sont traités.

Les différents paramètres Mössbauer sont affinés après itérations successives par minimisation de la somme des carrés des écarts entre le spectre observé et un spectre calculé. Les raies d'absorption sont considérées comme des lorentziennes. Les programmes de calcul que nous avons utilisés ont été conçus par G. Le Caër et par K. Ruebenbauer et al. (10). Tous les paramètres Mössbauer ont été déterminés par rapport à α -Fe pour les perovskites et par rapport à CaSnO_3 pour les fluorures d'étain, les deux étalons étant considérés à température ambiante.

Des investigations Mössbauer à basse température ont été parfois nécessaires pour compléter le domaine d'étude. Celles-ci ont été réalisées avec un cryostat à conduction permettant de travailler à l'hélium ou à l'azote liquide. Il est équipé d'un microfour régulé qui permet de stabiliser la température lors de l'accumulation des données. Un spectromètre Mössbauer à géométrie horizontale de même conception que

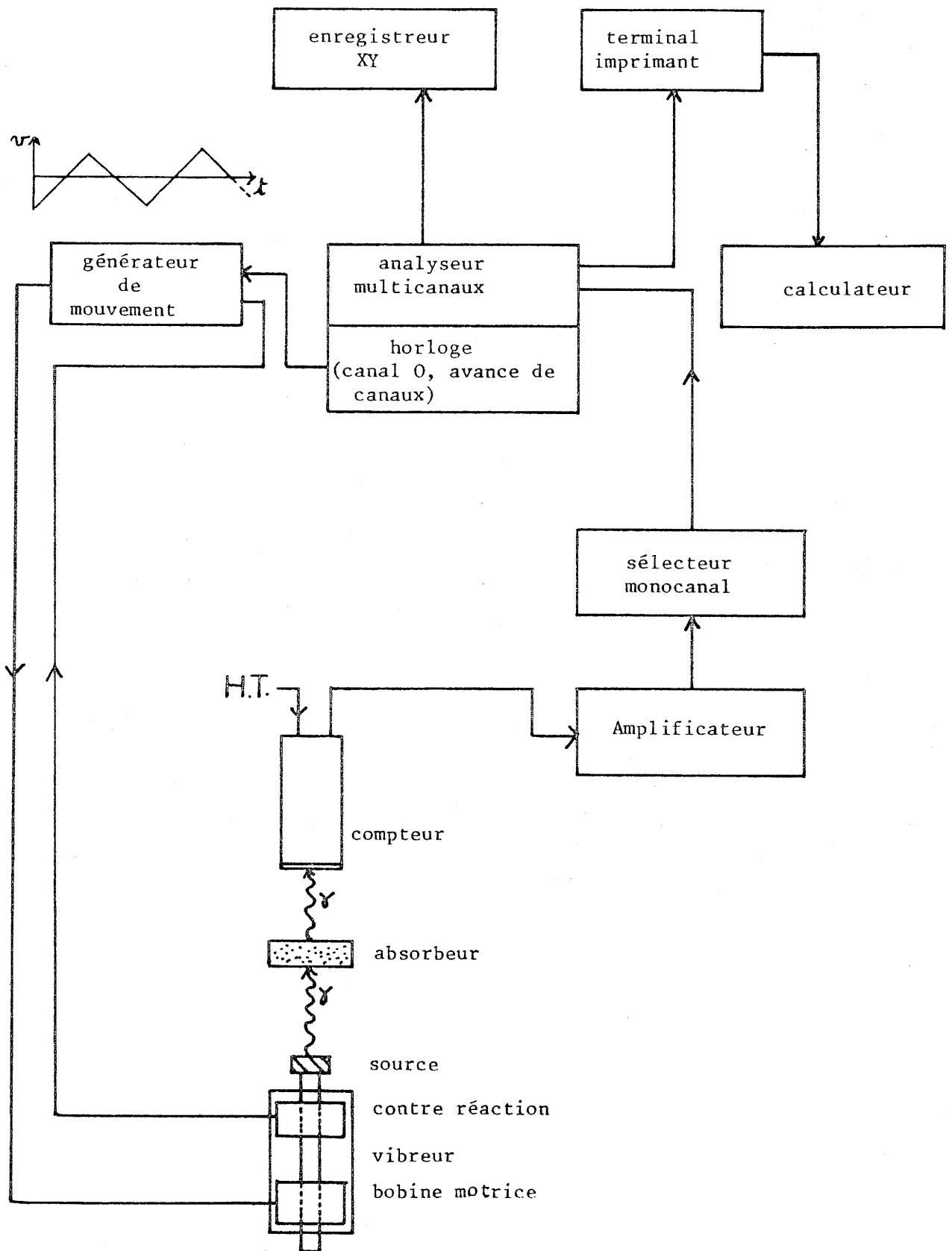


Fig. 8 - Spectromètre Mössbauer

celui décrit plus haut est alors utilisé pour les mesures avec le cryostat.

I - 5 - ENSEMBLE POUR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER IN SITU.

I-5-1- SCHEMA GENERAL DE L'ENSEMBLE.

Les réacteurs viennent prendre place dans un spectromètre à géométrie verticale dont le schéma est donné à la figure 9.

Pour annuler toutes les vibrations autres que celles transmises au vibreur par le générateur de mouvement nous avons utilisé simultanément deux types d'amortisseurs :

- un amortisseur type "Paulstra" pour les vibrations de basses fréquences.
- un amortisseur en caoutchouc néoprène haute-densité pour les vibrations de hautes fréquences.

I-5-2- OBTENTION DES FAIBLES PRESSIONS.

Le dispositif est représenté à la figure 9. Le réacteur est relié au groupe de pompage à l'aide d'un conduit métallique très souple. Pour éviter la transmission des vibrations générées par le groupe de pompage, ce qui rendrait impossible tout effet de résonance entre la source radioactive et l'absorbeur, le conduit métallique est fixé en deux points sur un support très stable de masse importante.

Lors d'essais effectués dans ces conditions aucun élargissement notable des raies d'absorption d'un spectre étalon n'a été observé.

I-5-3- LES LIGNES A GAZ UTILISEES.

Le schéma de la ligne à argon purifié est donné à la figure 10-a . Un tube contenant du fer spongieux, maintenu à une température de 820K, permet de piéger les traces

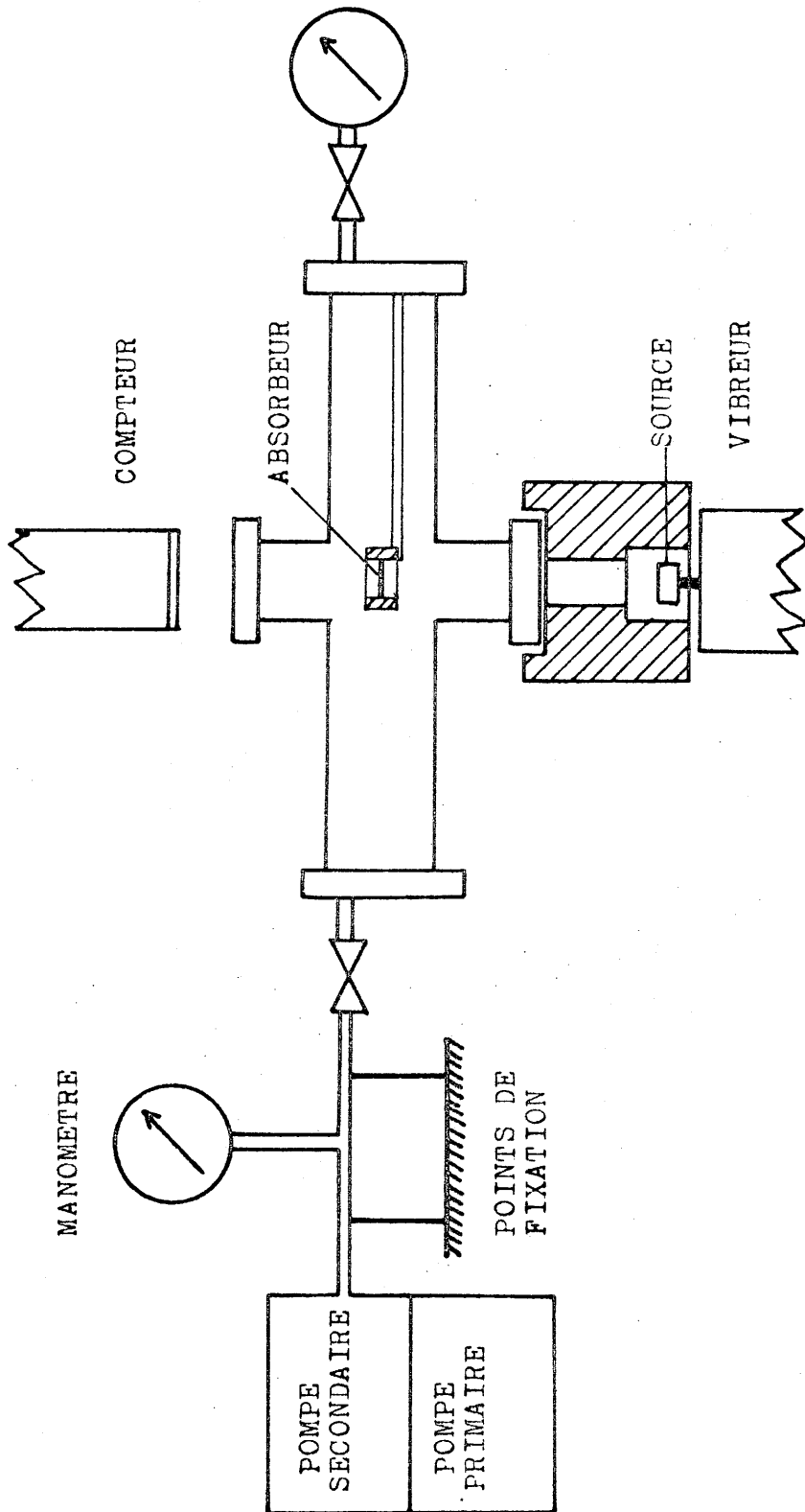


Fig. 9 - Schéma de l'appareillage pour spectrométrie Mössbauer in situ

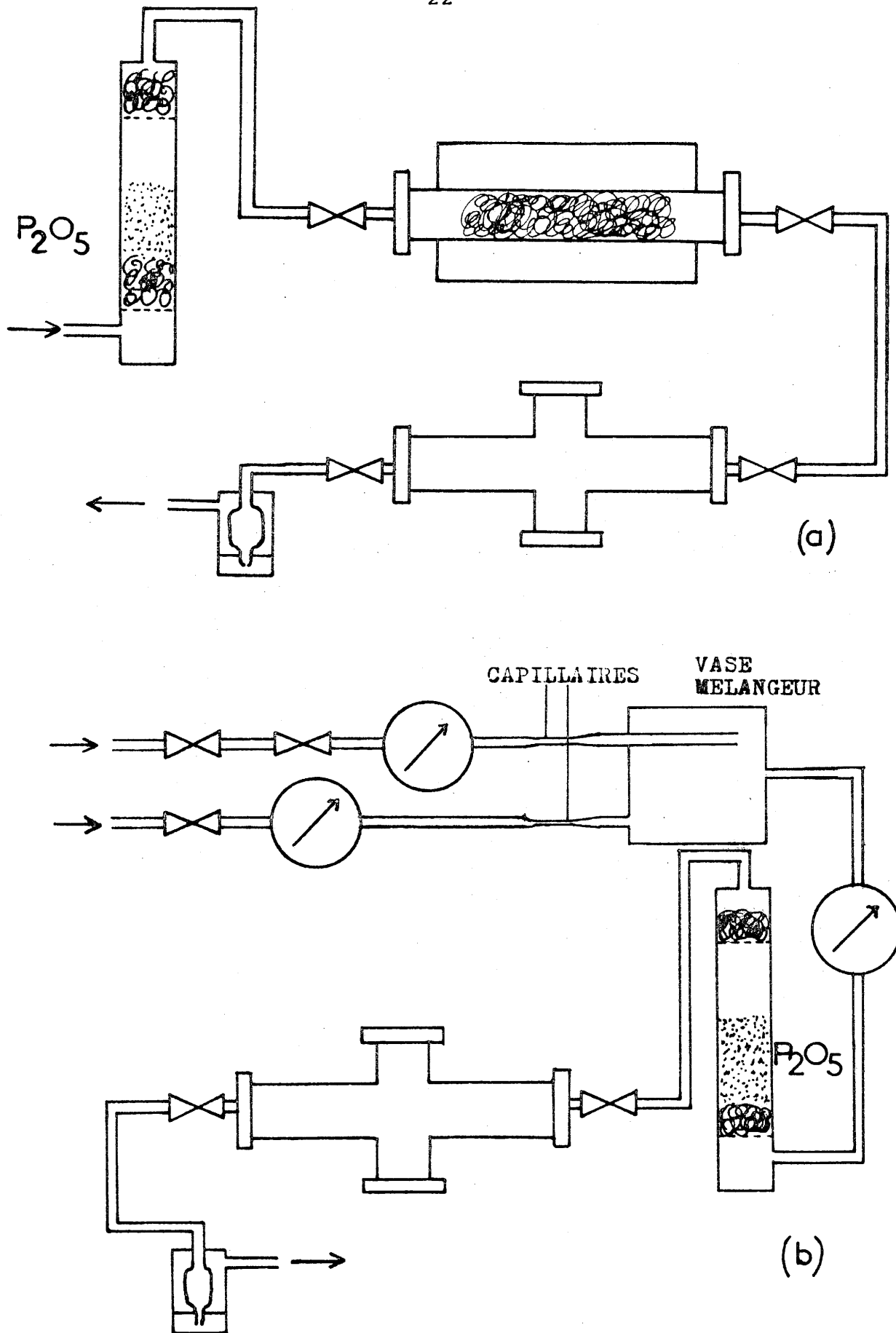


Fig. 10 - Lignes à gaz

(a) Argon purifié

(b) mélange CO/CO_2

d'oxygène éventuellement présentes dans l'argon. Ce tube est en nickel pour éviter toute possibilité d'oxydation. Un séchage préalable du gaz est assuré avant purification.

Le schéma général de la ligne à mélange CO/CO₂ est présenté à la figure 10-b. Ce montage permet le mélange de deux gaz. La teneur minimale en gaz dilué obtenu par l'emploi de capillaires est de 0,5^o/oo. Le mélange gazeux homogénéisé dans un vase mélangeur est séché par passage dans une colonne remplie de P₂O₅.

Le dispositif, présenté à la figure 11, est relatif à la ligne à azote sec. Celle-ci est utilisée lors des études sur les fluorures d'étain. Comme dans le cas précédent, l'anhydride phosphorique est utilisé comme desséchant.

I-5-4- VARIATION THERMIQUE DU CHAMP HYPERFIN DE α -Fe₂O₃

Pour vérifier le bon comportement de l'ensemble spectromètre-réacteur nous avons étudié la variation thermique du champ hyperfin de Fe₂O₃ ^{α} (T_N = 956K).

L'échantillon pulvérulent est déposé sur un porte-échantillon en nitrure de bore dans un micro-four en acier inoxydable. La cellule est remplie d'azote sec.

L'étude a été effectuée de 293K à 1000K. Les valeurs obtenues sont en parfait accord avec celles observées par F. van der Woude (fig. 12)(11).

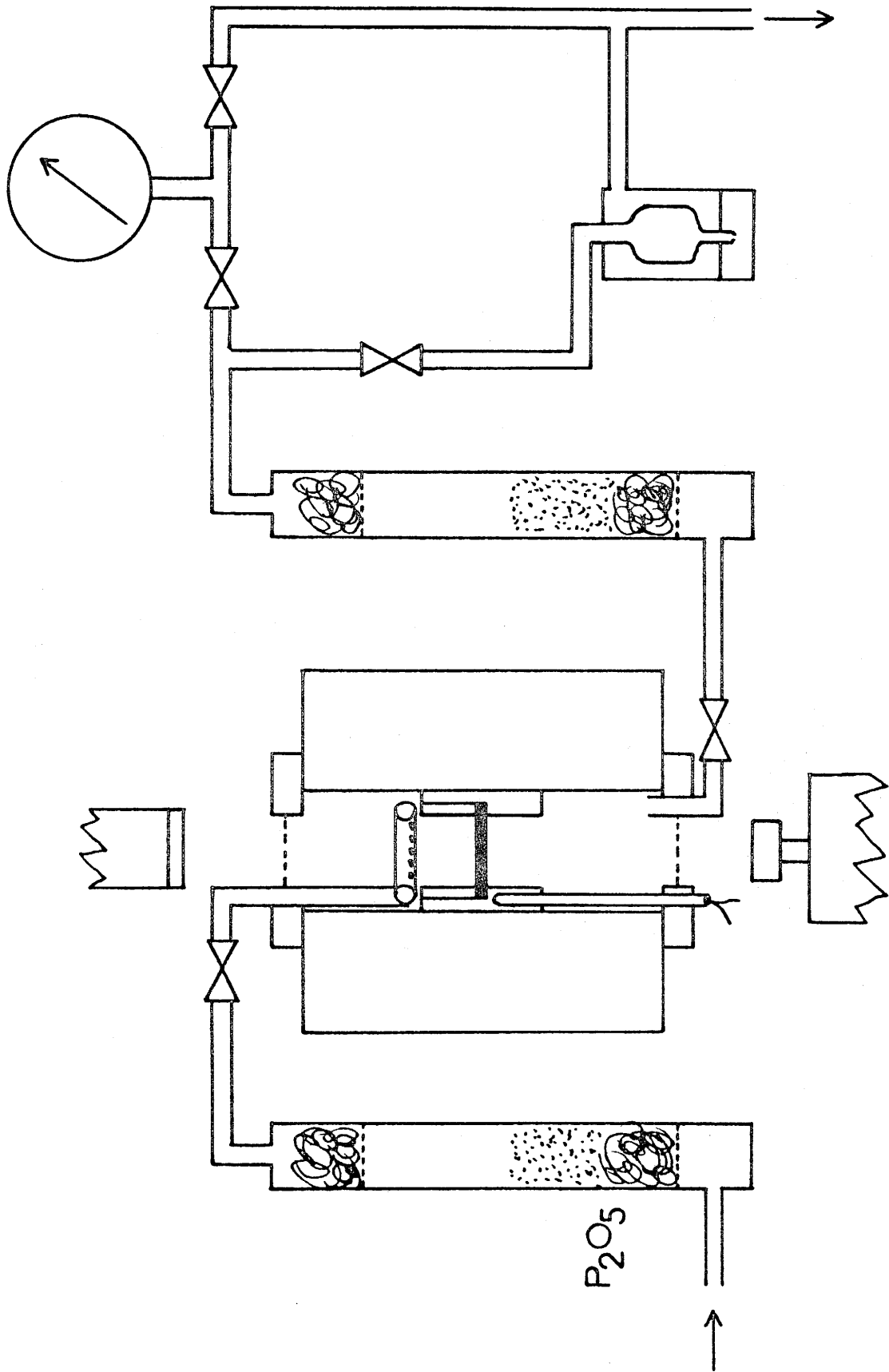


Fig. 11 - Ligne à azote sec

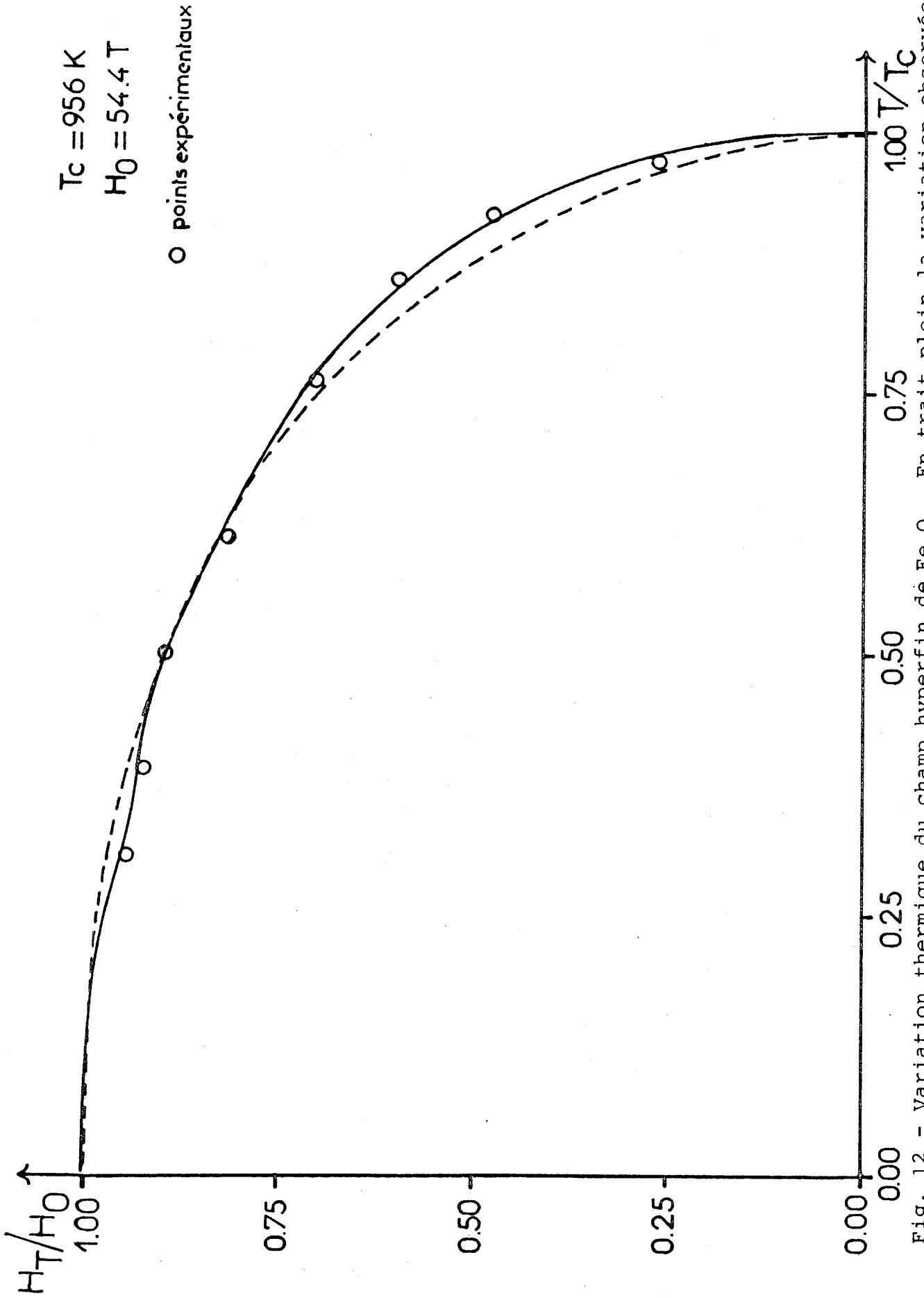
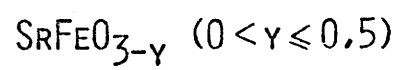


Fig. 12 - Variation thermique du champ hyperfin de Fe_2O_3 . En trait plein la variation observée par F. VAN DER WOUDE (11), en pointillés la fonction de Brillouin pour $S = 5/2$.

CHAPITRE II

ETUDE DES PHASES DU SYSTEME



Le système SrFeO_{3-y} ($0 \leq y \leq 0,5$) est bien connu pour comporter du fer dans les états de valence inhabituels et des coordinences particulières mais aussi pour avoir un domaine de non stoechiométrie très étendu. Entre les phases limites SrFeO_3 perovskite cubique contenant uniquement Fe(IV) en site O_h et $\text{SrFeO}_{2,5}$ de type brownmillérite où Fe(III) se trouve en égale quantité dans des sites O_h et T_d , il existe des compositions pour lesquelles la répartition des lacunes est tout autre et qui contiennent des cations du fer possédant soit les deux degrés d'oxydation soit une valence moyenne entre (III) et (IV).

P.K. Gallagher et coll. (12) sont les premiers qui firent une étude systématique des phases de ce système. Alors que les travaux par spectroscopie Mössbauer étaient à cette époque encore peu répandus , ils ont montré la puissance de cette technique notamment en ce qui concerne la détermination des degrés d'oxydation du fer.

Les structures cristallographiques des phases du système ainsi qu'un ordre des lacunes d'oxygène ont été précisés plus tard par Tofield et coll. (13,14). Ensuite J. C. Grenier et coll. (15), puis, plus récemment, Takano et coll. (16) proposèrent d'autres modèles structuraux.

Les caractéristiques Mössbauer des phases du système SrFeO_{3-y} ($0 \leq y \leq 0,5$) ont également fait l'objet de nombreuses études (Tableau 1) (12, 13, 14, 16 et 17).

Dans ce système un désaccord apparaît aussi bien sur la composition chimique des phases que sur l'interprétation proposée des spectres. Des études Mössbauer in situ paraissaient dans ce cas particulièrement intéressantes pour tenter d'expliquer les divergences entre les divers résultats.

II - 1 - PREPARATION ET CARACTERISATION DES PHASES SrFeO_{3-y}

II - 1 - 1 - PREPARATION DES PHASES SrFeO_{3-y} $0 < y \leq 0,5$.

Un ferrate de strontium est synthétisé à partir d'un mélange de carbonate de strontium SrCO_3 et d'hématite Fe_2O_3 en proportions stoechiométriques (18).

Composés	T (K)	$\delta(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$\Delta(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	H (T)	Réf.
SrFeO_3	293	0,049			12
$\text{SrFeO}_{2,84}$	293	0,05			16
		0,16	0,74		
$\text{SrFeO}_{2,76}$	293	-0,10	0,34		16
		0,07			
		0,36	1,29		
$\text{SrFeO}_{2,50}$	293	0,35		48,9	12
		0,17		40,7	

Tableau I - Caractéristiques Mössbauer des phases
du système SrFeO_{3-y} ($0 \leq y < 0,5$)

Le mélange, finement broyé est porté à 950°C avec une montée en température relativement lente (4 heures) afin de favoriser la décomposition des carbonates. Le mélange est maintenu 12 heures à 950°C puis chauffé 6 heures à 1200°C avant d'être trempé. Après broyage le produit subit un recuit d'homogénéisation à 1300°C pendant 48 heures. Celui-ci est suivi d'une trempe brutale. La composition obtenue après ce traitement $\text{SrFeO}_{2,68}$ constitue le produit de départ pour l'obtention des phases SrFeO_{3-y} .

L'analyse thermogravimétrique de la phase $\text{SrFeO}_{2,68}$ a permis de préciser les conditions de préparation de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$ (Fig.13). La composition $\text{SrFeO}_{2,50}$ est obtenue par chauffage pendant 24 heures à 850°C dans un tube de quartz du ferrate de strontium $\text{SrFeO}_{2,68}$ sous vide dynamique de 10^{-5} torr. Ce traitement est suivi d'un refroidissement à 200°/heure. Le produit recueilli à température ambiante est de couleur brune.

Afin de définir les conditions de préparation des phases $\text{SrFeO}_{2,75}$ et $\text{SrFeO}_{2,83}$ des études par A.T.G. ont été réalisées pour suivre la variation de la composition en oxygène de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$. Ces études ont été menées à $P_{\text{O}_2} = 0,2$ bar. La courbe représentée à la figure 14 peut être considérée comme une courbe d'équilibre. En effet, pour chaque température la composition est déterminée lorsqu'il n'est plus observé de variation de masse pendant 48 heures.

Dans ces conditions expérimentales la composition de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$ reste constante jusque vers 250°C. Une oxydation brutale a lieu à cette température. Un accroissement de température entraîne alors une perte lente mais progressive d'oxygène. Lors du refroidissement lent, l'oxygène est à nouveau fixé et la composition atteinte est finalement $\text{SrFeO}_{2,83}$.

A partir du produit de départ, la composition $\text{SrFeO}_{2,75}$ est obtenue après recuit de 48 heures à 620°C suivi d'une trempe brutale à l'air.

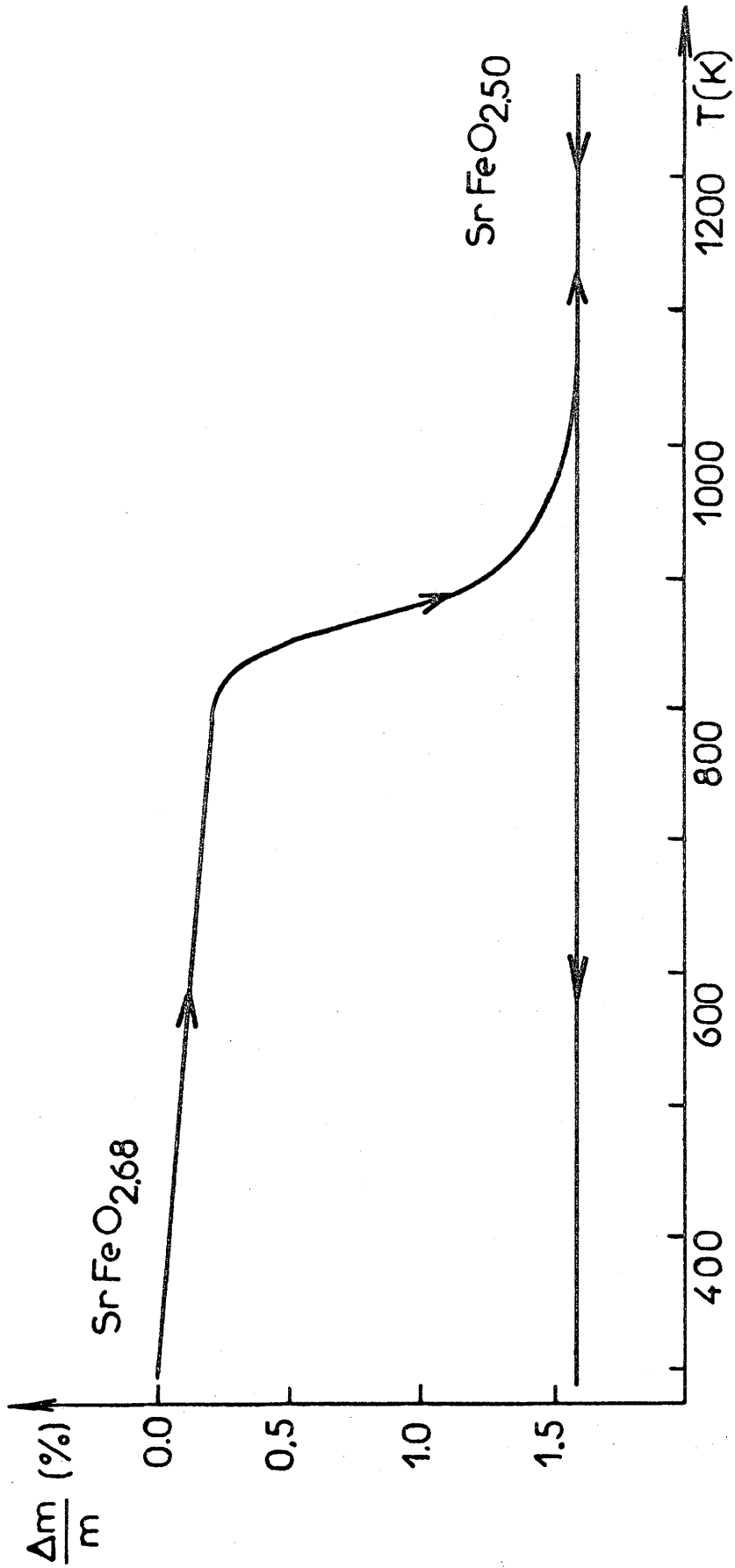


Fig.13 - Thermogravimétrie de SrFeO_{2,68} sous vide secondaire dynamique.

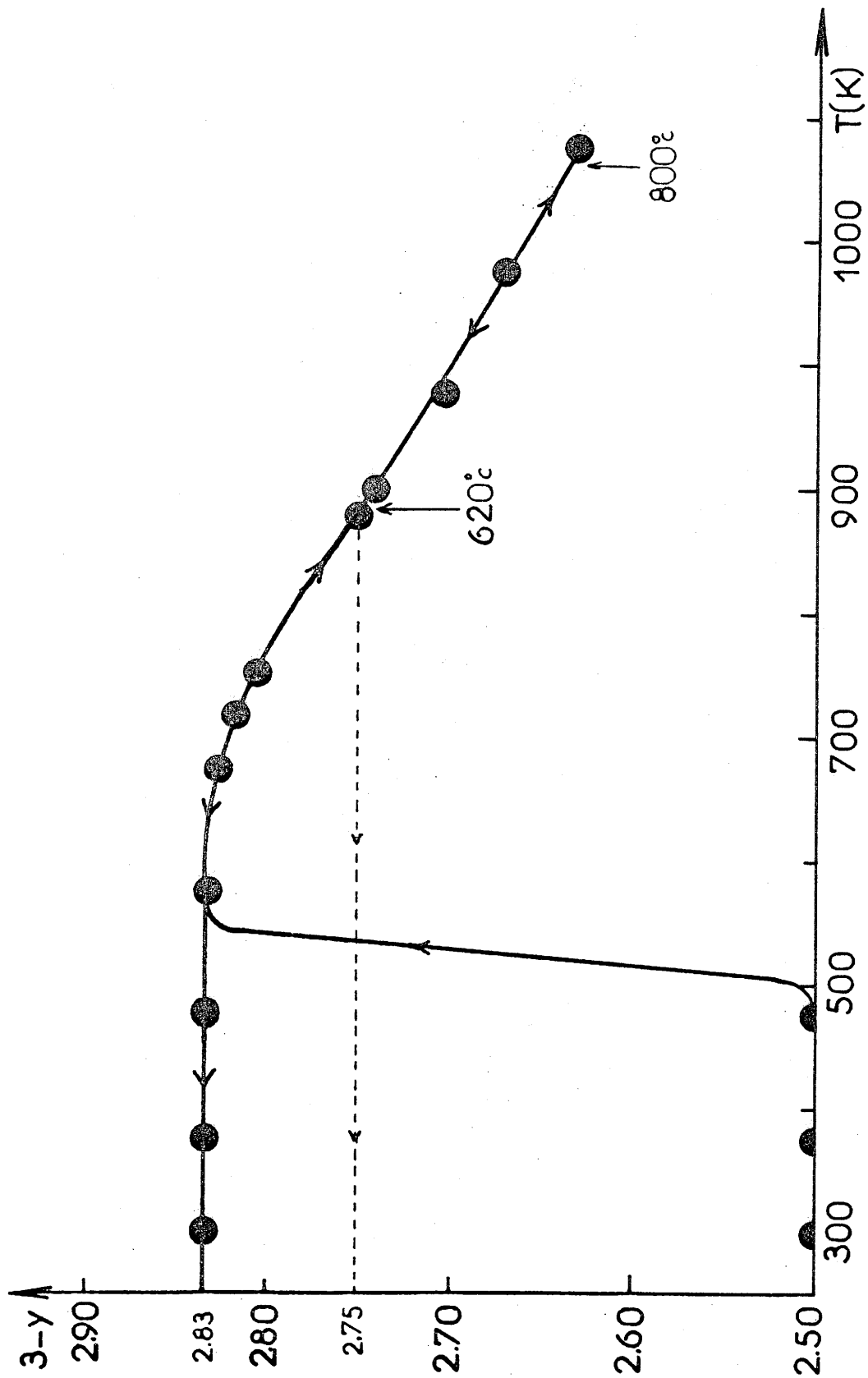


Fig. 14 - Analyse thermogravimétrique de SrFeO_{2,50}
sous P_{O₂} = 0,2atm.

La phase $\text{SrFeO}_{2,83}$ est obtenue après recuit à 800°C pendant 48 heures suivi d'un refroidissement lent ($6^\circ/\text{heure}$).

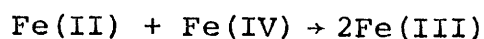
REMARQUE.

Pour obtenir la phase SrFeO_3 , il faudrait appliquer une pression de $\text{Po}_2 > 5\text{kbar}$ et une température de 700°C pendant 24 heures.

II - 1 - 2 - CARACTERISATION DES PHASES SrFeO_{3-y} .

II-1-2-1- Analyse chimique et radiocristallographique.

Le taux de fer tétravalent dans chacune de nos compositions est obtenu par un dosage en retour du sel Mohr grâce à une solution de bichromate de potassium selon la réaction d'oxydoréduction suivante :



L'échantillon est dissous à chaud en milieu chlorhydrique ($\text{HCl} \approx 1\text{N}$) en présence d'un excès de sel de Mohr ($0,1\text{N}$). L'excès de fer divalent est dosé à l'aide d'une solution de bichromate de potassium $0,1\text{N}$ en présence de diméthylsulfonate de baryum. Un dosage à blanc du sel de Mohr dans les mêmes conditions permet de déduire exactement la différence volumique avec l'échantillon à doser. Le taux de fer tétravalent est ensuite calculé à partir de la relation :

$$\tau = \frac{M\Delta V}{m-8N\Delta V}$$

- m : masse de l'échantillon à doser (en g)
- M : masse molaire du ferrite $\text{SrFeO}_{2,50}$
- N : normalité de la solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- ΔV : différence de volume de solution employée entre le dosage à blanc et le dosage de l'échantillon (en l).

Cette analyse permet de connaître le taux en oxygène de chaque échantillon avec une erreur sur y de $\pm 0,005$. Après chaque étude en température des phases SrFeO_{3-y} , la composition exacte du produit est déterminée par analyse chimique et spectroscopie Mössbauer.

Les différentes phases obtenues sont identifiées par analyse radiocristallographique à l'aide d'une chambre de Guinier.

Les caractéristiques cristallographiques des quatre phases du système SrFeO_{3-y} ($0 \leq y \leq 0,5$) ont été rassemblées au tableau II. On remarque que la diminution du nombre de lacunes d'oxygène liée à l'oxydation du matériau entraîne une augmentation de symétrie de la maille.

La figure 15 représente les structures cristallographiques de SrFeO_3 et de $\text{SrFeO}_{2,5}$. Cette dernière fait apparaître nettement la superposition de plans d'octaèdres de type ... otot ainsi que des files de lacunes d'oxygène suivant l'axe $[101]$.

II-1-2-2- Caractéristiques magnétiques et électriques.

Les propriétés magnétiques des phases de ce système ont été étudiées (19 à 23). Ces études ont été essentiellement consacrées à SrFeO_3 et à quelques compositions du domaine biphasé. Les caractéristiques magnétiques des phases pures ont été déterminées par N. EA et sont rassemblées au tableau III (18).

Seule $\text{SrFeO}_{2,50}$ présente une température de Néel supérieure à la température ambiante. La figure 16 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité molaire de $\text{SrFeO}_{2,50}$ en fonction de la température (18).

Deux accidents apparaissent aux températures $T_1 = 630\text{K}$ et $T_2 = 1150\text{K}$. Ils ont été attribués à des transitions structurales. L'accident situé à 715K correspond à la température de Néel de $\text{SrFeO}_{2,50}$.

Phases	Structure	Paramètres ± 0,002 Å
SrFeO_3	cubique	$a = 3,836$ (18)
$\text{SrFeO}_{2,83}$	quadratique	$a = 3,868$ $c = 3,850$ (16)
$\text{SrFeO}_{2,75}$	orthorhombique	$a = 5,492$ $b = 3,853$ (16) $c = 5,474$
$\text{SrFeO}_{2,50}$	orthorhombique	$a = 5,530$ $b = 15,540$ (18) $c = 5,660$

Tableau II - Caractéristiques cristallographiques des phases du système SrFeO_{3-y} ($0 \leq y \leq 0,5$) à $T = 293\text{K}$

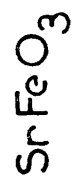
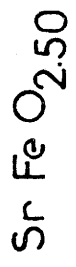
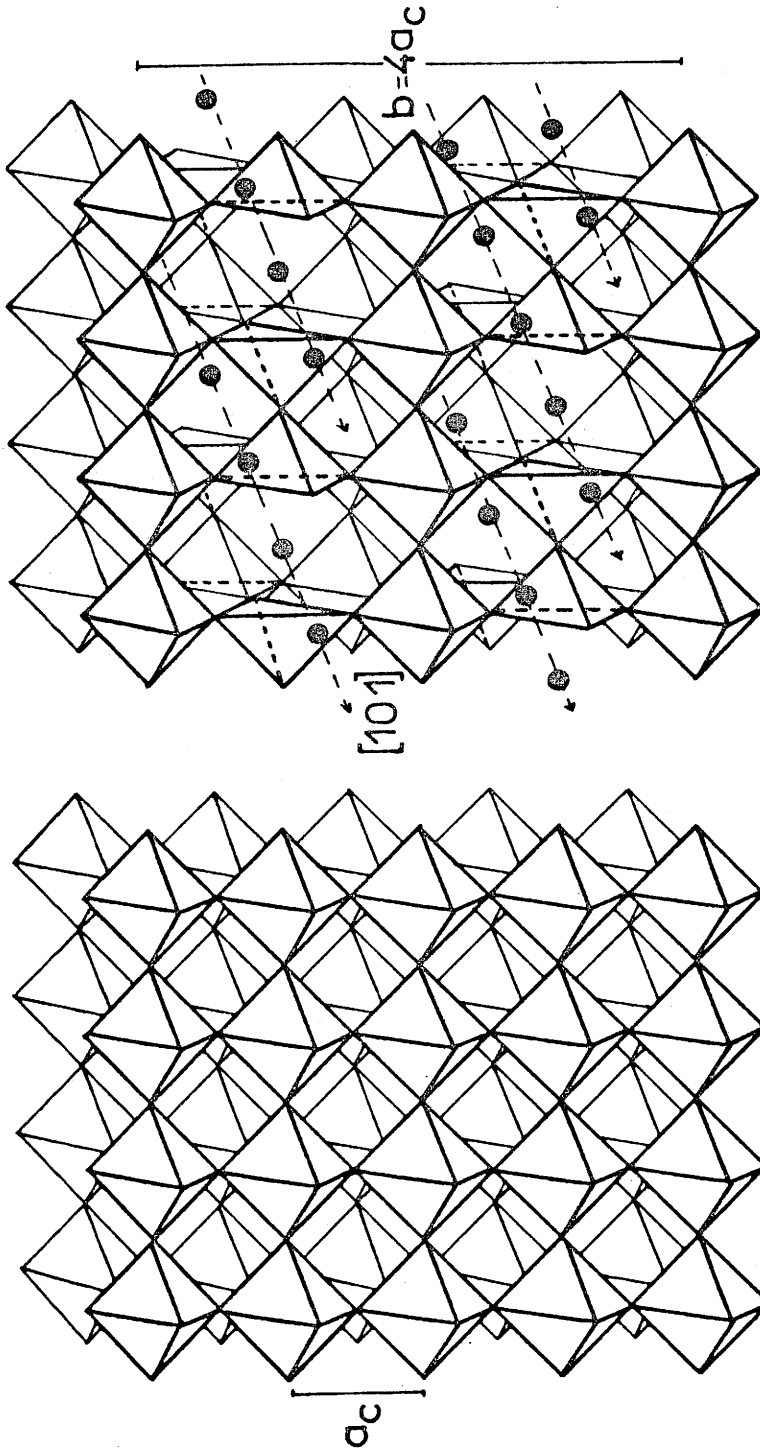


Fig. 15 - Structures idéalisées de la perovskite et de la brownmillérite.

Phase	T_N (K)	C_M	θ_p (K)	Structure magnétique
$SrFeO_3$	138	-	-	Structure hélicoïdale
$SrFeO_{2,83}$	78	2.21	+ 84	? ?
$SrFeO_{2,75}$	235	3.07	-594	antiferrom.
$SrFeO_{2,50}$	715	14.50	-3100	antiferrom.

Tableau III - Caractéristiques magnétiques des phases du système $SrFeO_{3-y}$
($0 \leq y \leq 0,5$)

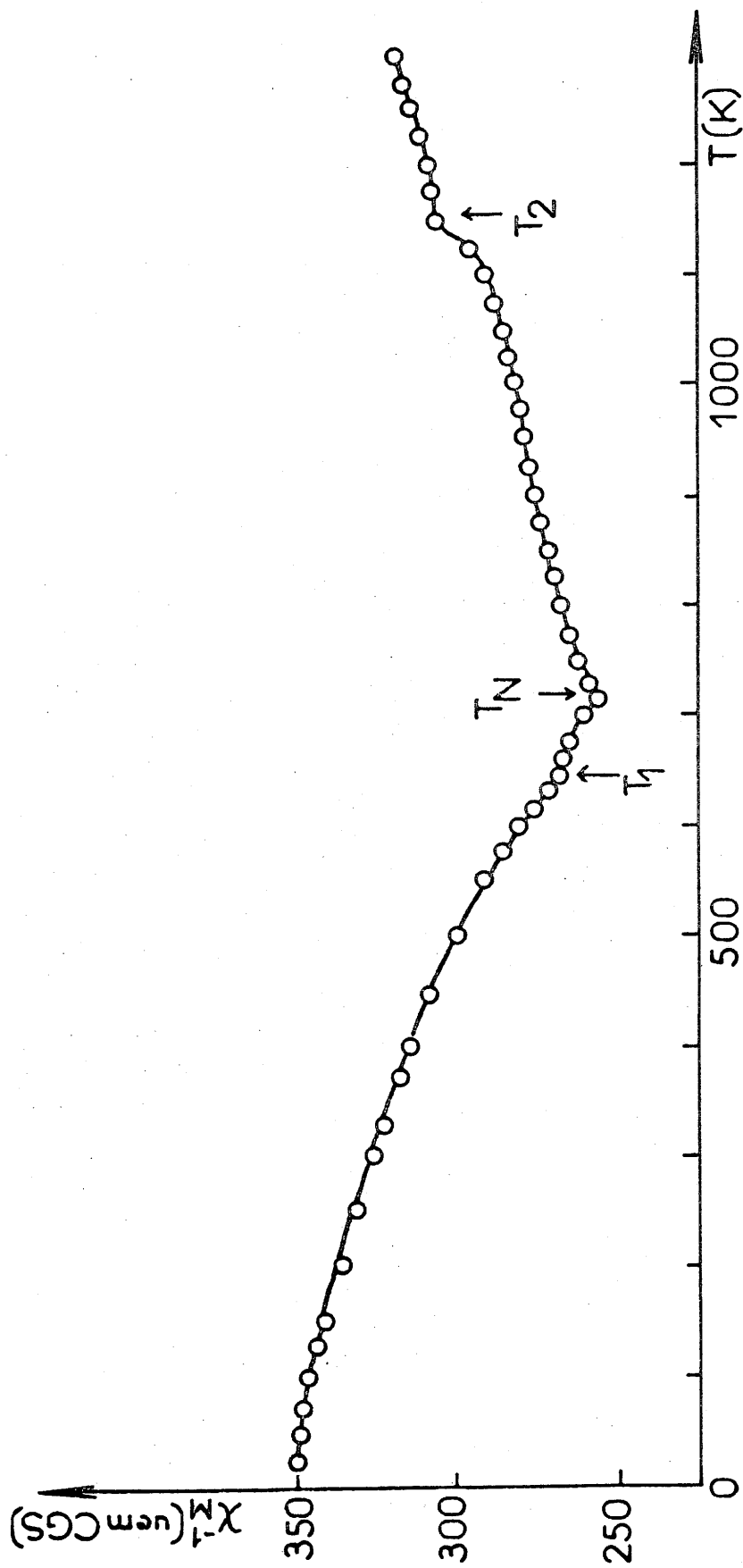


Fig. 16 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de SrFeO_2 , 50°.

La figure 17 montre l'évolution à basse température de la conductivité électrique pour les compositions $y = 0$, $y = 0,17$ et $y = 0,25$ selon MAC CHESNEY et coll. (19) et N. EA (18). On remarque le caractère métallique de SrFeO_3 en parfait accord avec la symétrie cubique de cette phase qui favorise la délocalisation des électrons. Lorsque le taux de lacunes augmente le caractère métallique disparaît.

II - 2 - DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME SrFeO_{3-y}

Les transitions de phases des diverses compositions du système ont été étudiées par microanalyse thermique différentielle. Les résultats sont reportés à la figure 18.

La courbe 1 effectuée sous argon purifié fait apparaître la transition endothermique de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$ située à 1123K. Elle correspond au changement de structure brownmillérite \rightleftharpoons perovskite cubique par réarrangement des lacunes d'oxygène.

La courbe 2, effectuée sous atmosphère d'azote sec, représente la transition orthorhombique \rightleftharpoons cubique à 400°C de la phase $\text{SrFeO}_{2,75}$.

La courbe 3 montre la transition quadratique \rightleftharpoons cubique à 300°C de la phase $\text{SrFeO}_{2,83}$ sous $\text{Po}_2 = 0,2$ bar.

Les spectres Mössbauer à 293K de diverses compositions SrFeO_{3-y} ($0 < y \leq 0,5$) sont représentés à la figure 19. Cette figure met en évidence l'existence de quatre phases définies au sein du système. En effet les spectres des compositions $\text{SrFeO}_{2,61}$ et $\text{SrFeO}_{2,80}$ résultent de la superposition des spectres de $\text{SrFeO}_{2,50}$ et $\text{SrFeO}_{2,75}$ pour le premier et de $\text{SrFeO}_{2,75}$ et $\text{SrFeO}_{2,83}$ pour le second.

Le diagramme de phase $\text{SrFeO}_{2,50}$ - SrFeO_3 est donc constitué uniquement de quatre compositions définies séparées par de larges domaines biphasés comme l'indique la figure 20.

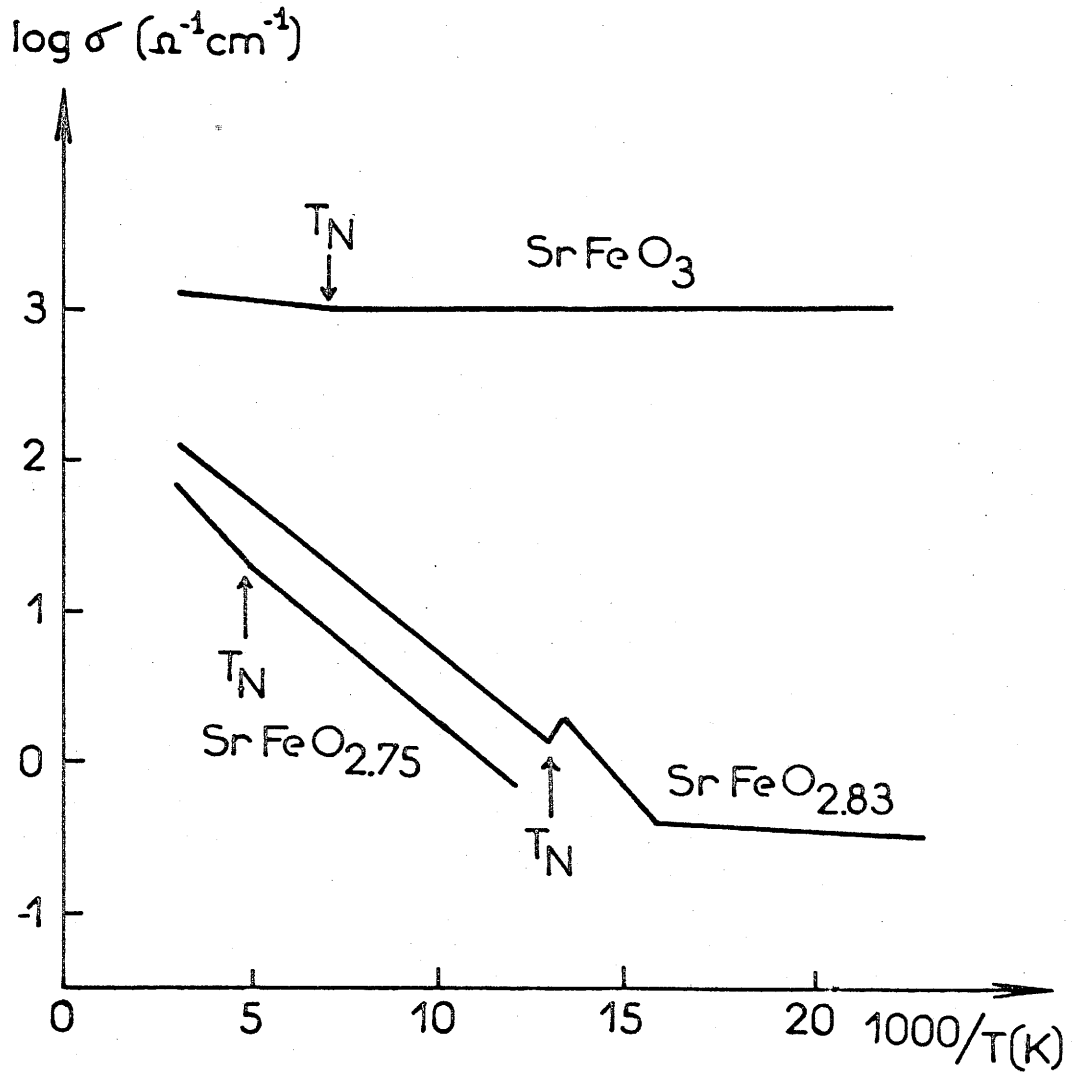


Fig. 17 - Variation thermique de la conductivité électrique des phases SrFeO_{3-y} (18, 19).

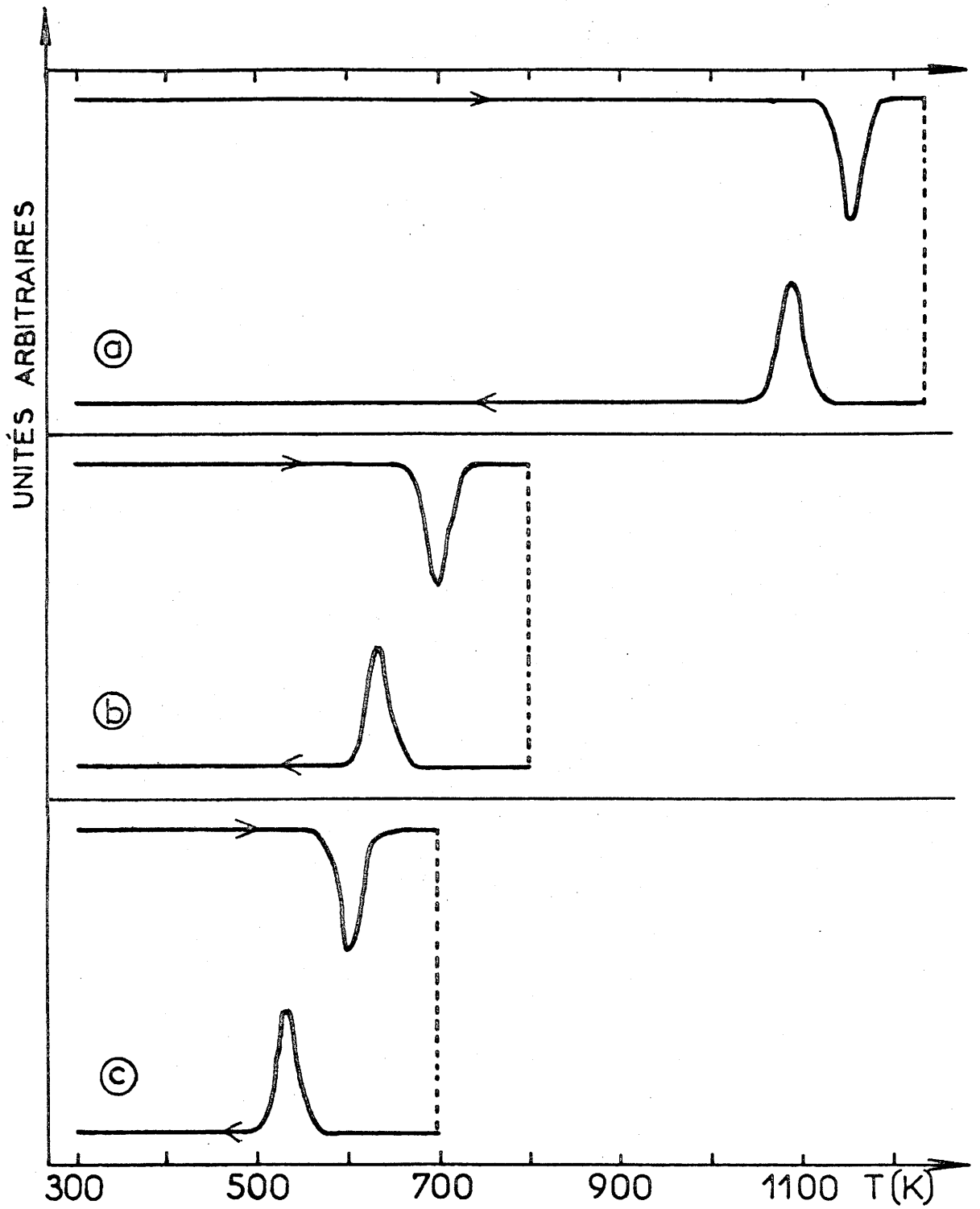


Fig. 18 - Analyses thermiques différentielles.

a) - $\text{SrFeO}_{2,50}$.

b) - $\text{SrFeO}_{2,75}$.

c) - $\text{SrFeO}_{2,83}$.

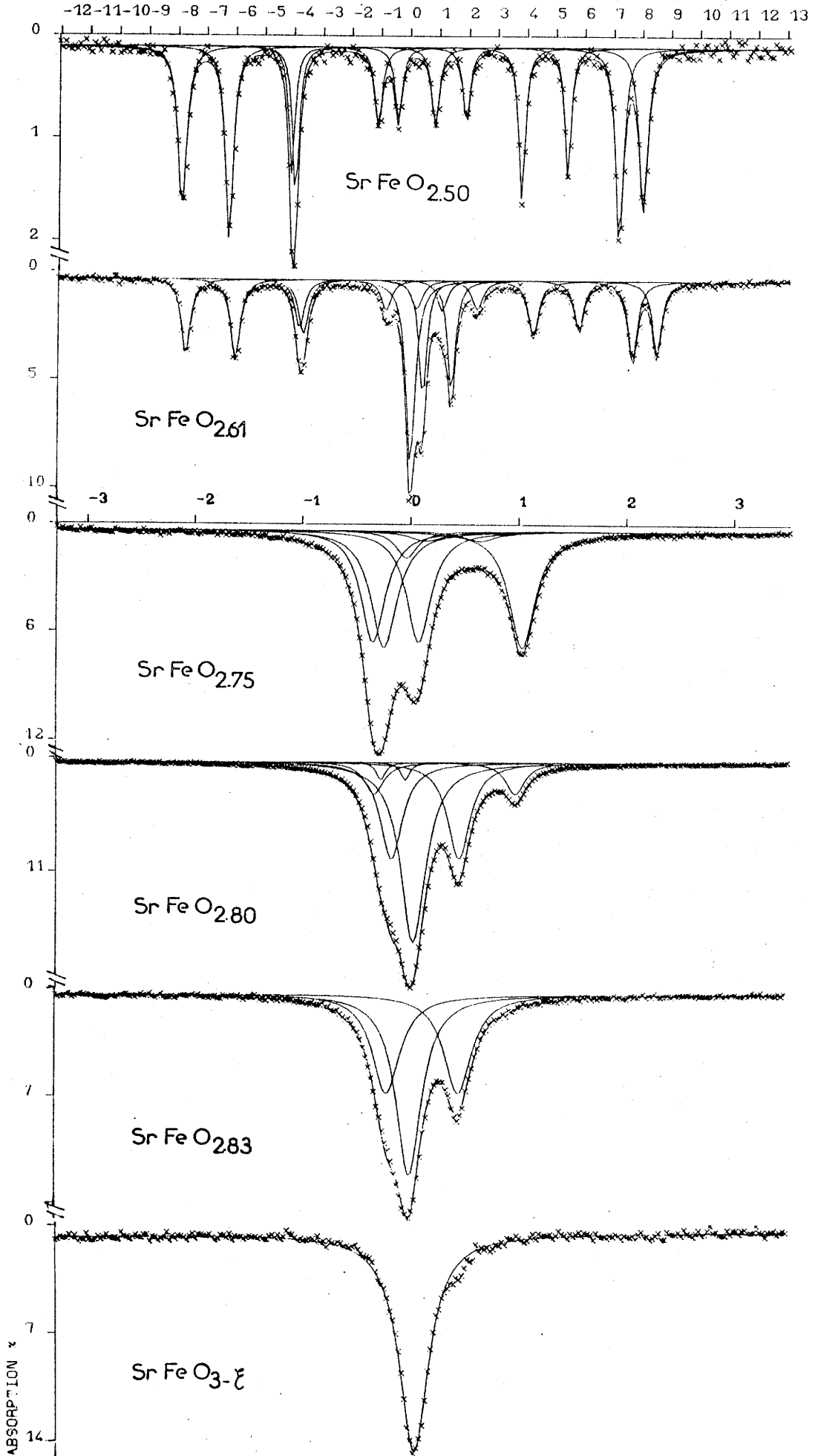


Fig. 19 - Spectres Mössbauer à 293K de diverses compositions SrFeO_{3-y} .

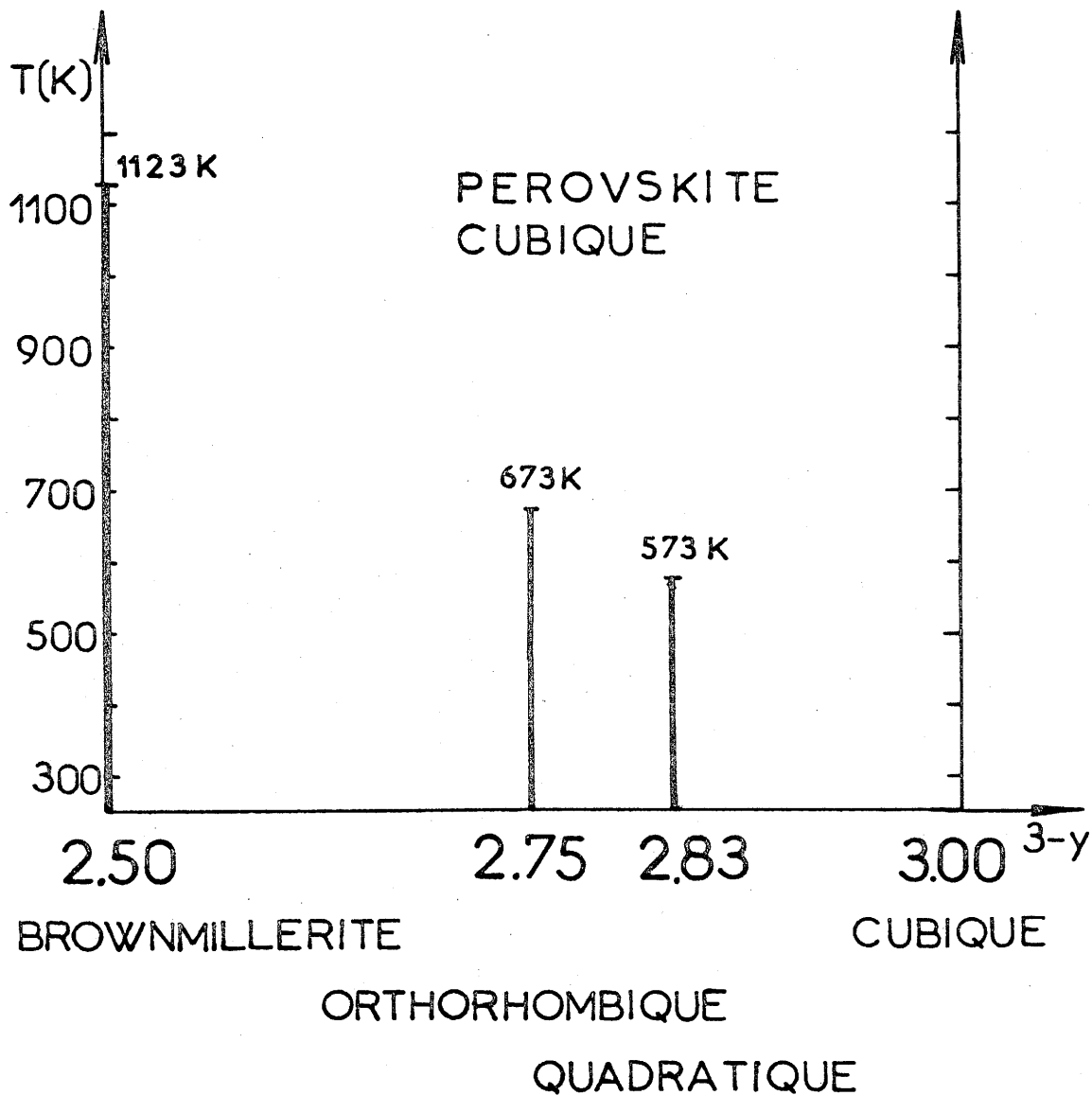


Fig. 20 - Diagramme de phases du système SrFeO_{3-y} .

On remarquera que la température de transition décroît en même temps que le taux de lacunes.

II - 3 - EVOLUTION THERMIQUE DES PARAMETRES MÖSSBAUER DES PHASES DU SYSTEME SrFeO_{3-y} ($0 < y < 0,5$)

II - 3 - 1 - RESULTATS

II-3-1-1- Les Phases $\text{SrFeO}_{2,50}$

Cette étude a été effectuée sous faible courant d'argon purifié avec un débit de 1 litre par heure. La pression partielle d'oxygène au dessus de l'échantillon est alors voisine de 10^{-5} torr à 823K. Les spectres Mössbauer ont été obtenus pour $293 \leq T < 1100\text{K}$. Afin de compléter cette étude, des spectres ont été également réalisés à basse température. Les paramètres Mössbauer déterminés à diverses températures sont rassemblés au tableau annexe III-1.

N. EA (18) a montré que la température de Néel de ce composé, très proche de celle de la phase $\text{CaFeO}_{2,50}$, était de 715K. Cette valeur élevée est caractéristique de couplages magnétiques relativement forts.

Pour $T < T_N$ les spectres Mössbauer relatifs à quelques températures ont été reportés à la figure 21. Ils sont caractéristiques d'interactions magnétiques hyperfines et sont constitués de deux sextuplets qui peuvent être attribués à du fer trivalent en site octaédrique (O_h) et en site tétraédrique (T_d). Les champs à saturation correspondant à ces deux sextuplets sont $H_{(O)} O_h = 54\text{T}$ et $H_{(O)} T_d = 45\text{T}$. L'évolution thermique du champ hyperfin est présentée à la figure 22. Compte tenu de la nature des couplages antiferromagnétiques, les deux séries de points expérimentaux ont pu être ajustées par une fonction de Brillouin en considérant un spin $S = \frac{5}{2}$. Le lissage de nos points expérimentaux a conduit aux valeurs $T_N = 711 \pm 5\text{K}$ et $714 \pm 5\text{K}$ respectivement pour le sous réseau tétraédrique et le sous-réseau octaédrique. Ces valeurs montrent l'existence d'une température de Néel unique pour les deux sous-réseaux en accord avec S. GELLER et coll. (24). Ce résultat est en revanche en

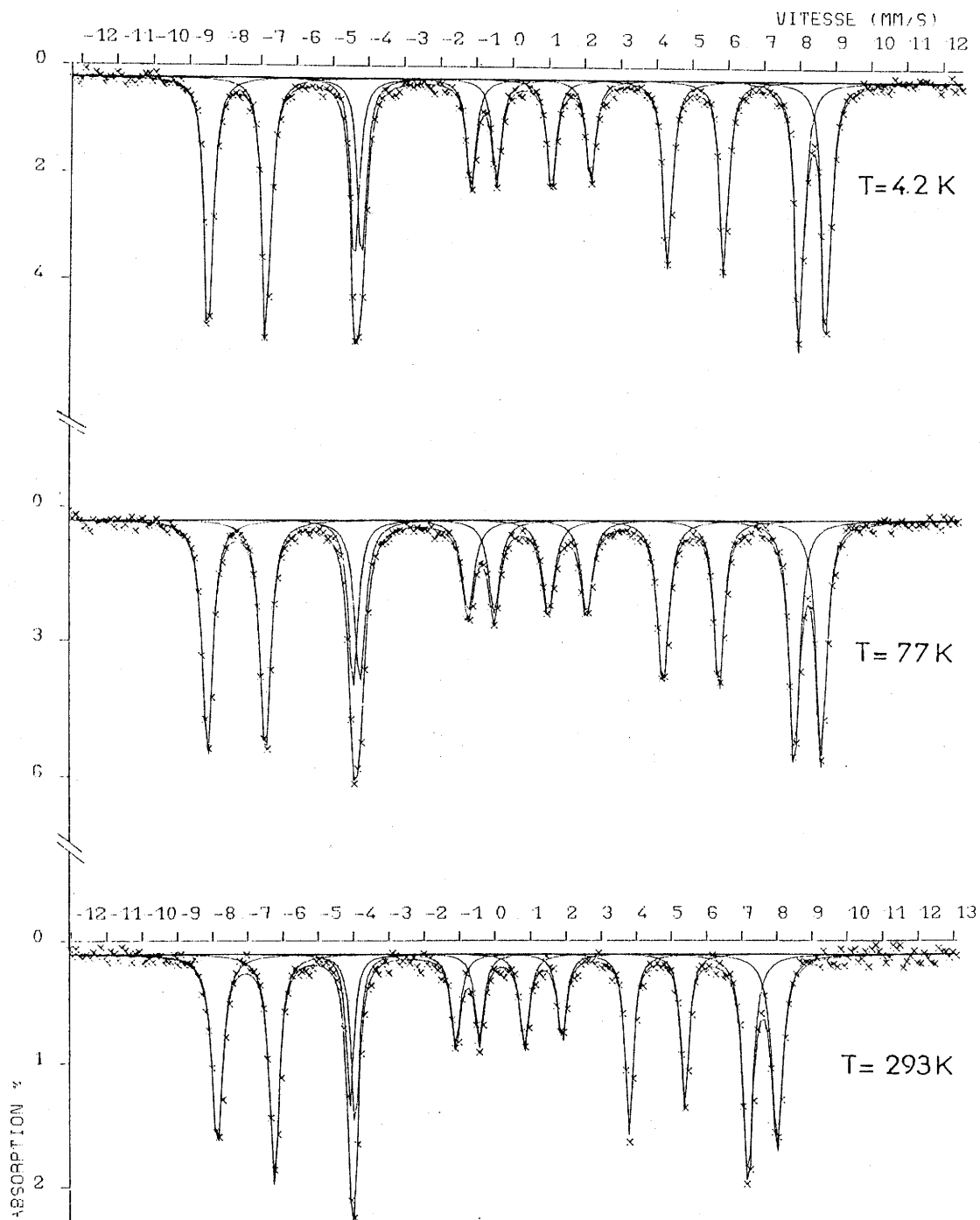


Fig. 21a- Spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,50}$ pour $T \leq 743 \text{ K}$.

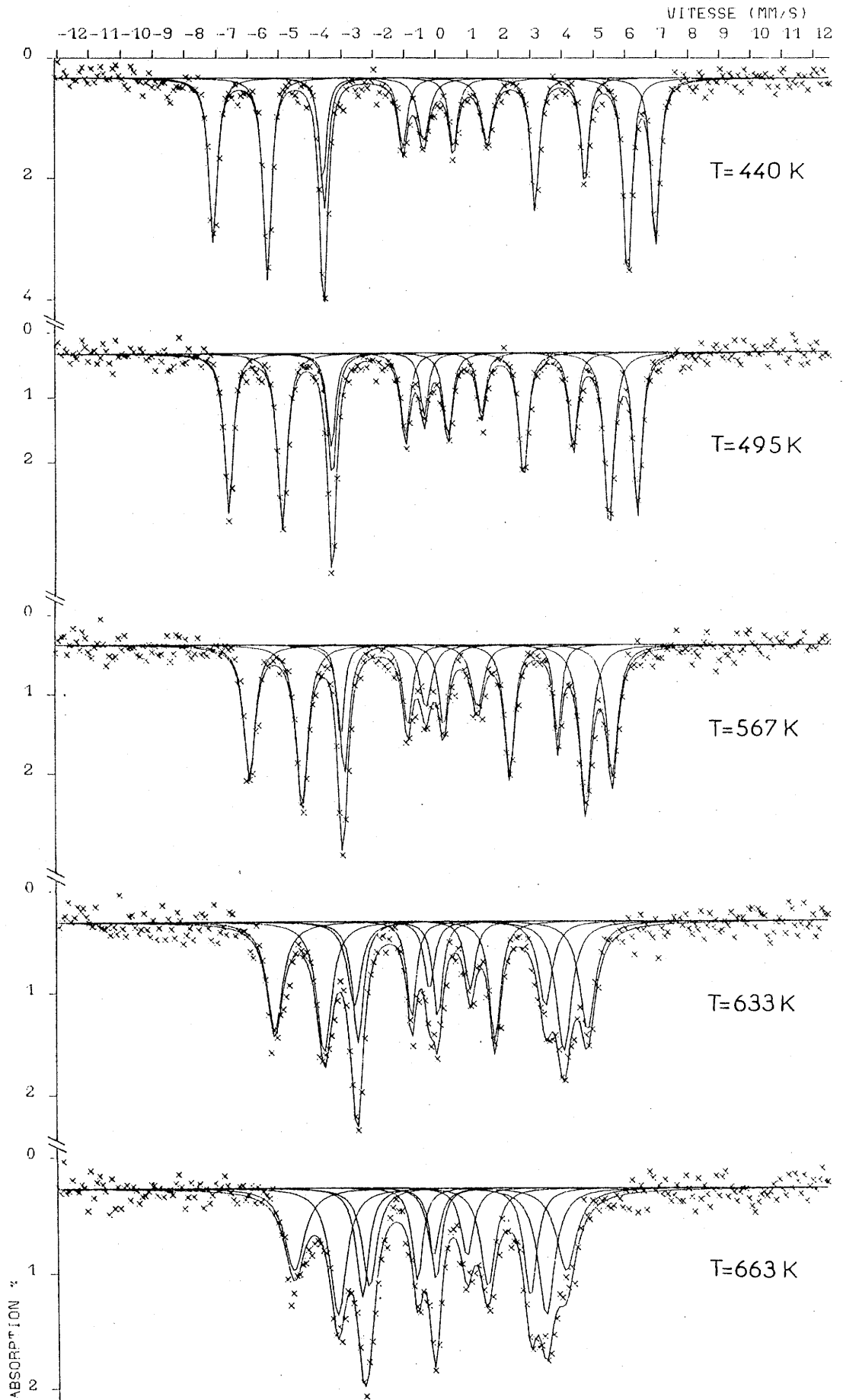


Fig. 21b- Spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2.50}$ pour $T \leq 743\text{ K}$.

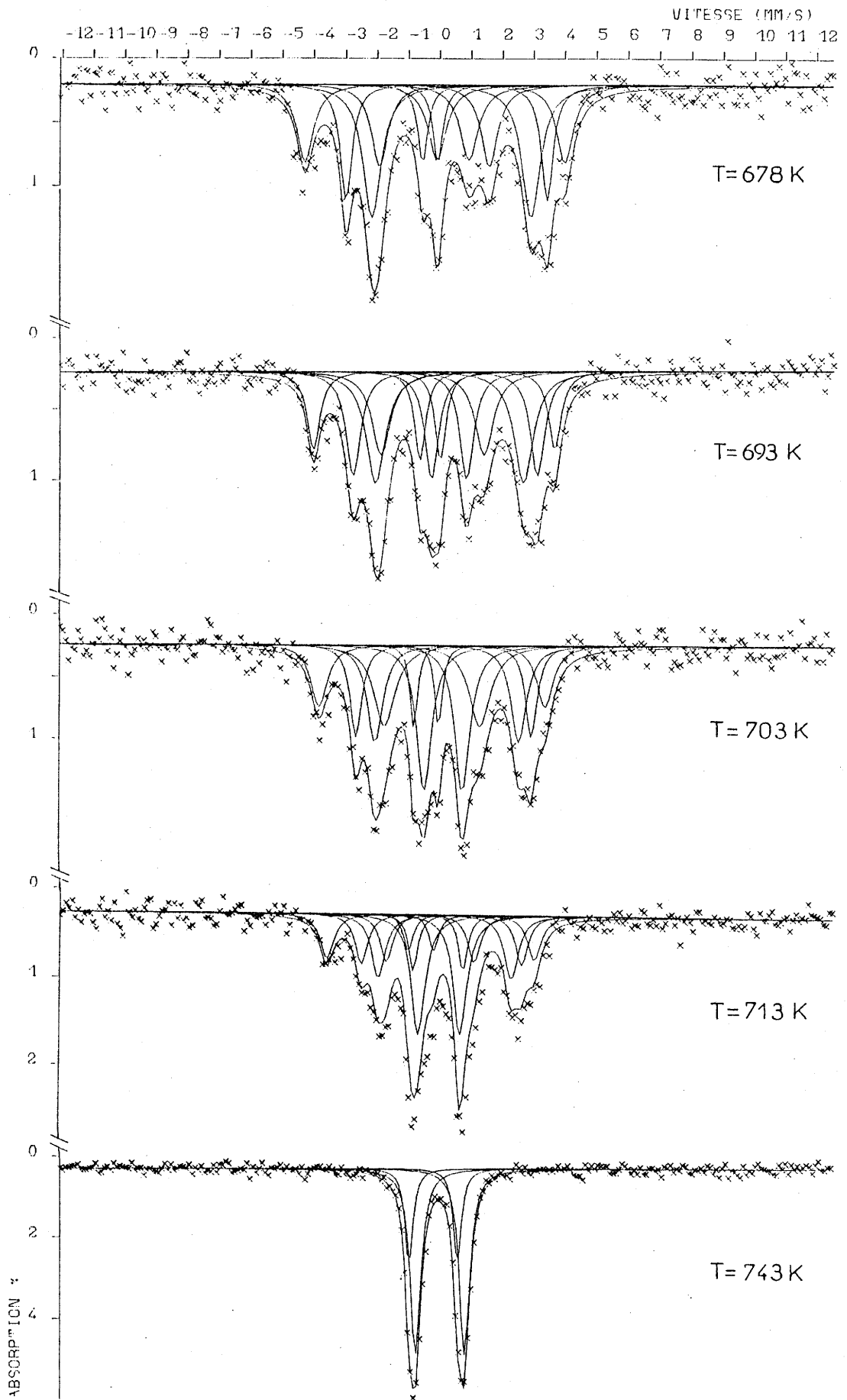


Fig. 21c- Spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2.50}$ pour $T \leq 743 \text{ K}$.

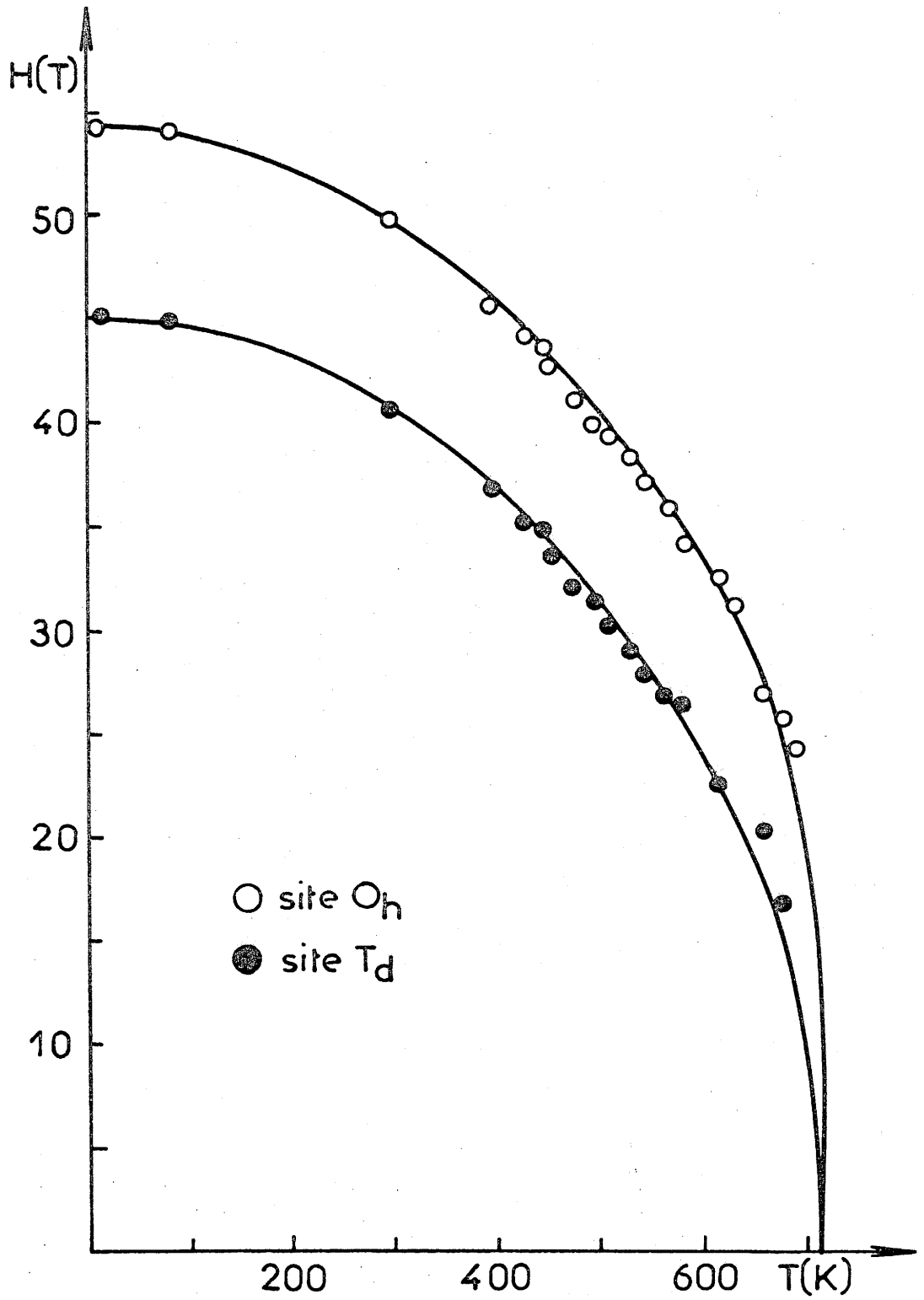


Fig. 22 - Variation thermique du champ hyperfin de $SrFeO_{2,50}$.

désaccord avec H.J. WHITFIELD (25) qui a supposé que les sous-réseaux avaient des températures de Néel différentes. Enfin un bon accord est obtenu entre la valeur de la température de Néel observée par mesures magnétiques et celle déterminée par résonance Mössbauer.

L'étude par résonance Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,50}$ dans le domaine paramagnétique a été menée jusqu'à 1100K sous argon purifié. La transition observée à 1123K n'a pu être caractérisée dans cette étude. Il semble que dans nos conditions expérimentales une transition serait observable à une température supérieure à 1100K. Une tentative effectuée à $T > 1100\text{K}$ n'a pu être poursuivie du fait de la détérioration très rapide de l'élément chauffant. Malgré une résolution du spectre très mauvaise, étant donné le temps de comptage très bref, une composante nouvelle était décelable qui pourrait être attribuée à une nouvelle phase. Un autre type de réacteur serait nécessaire pour continuer une telle étude.

Les spectres Mössbauer obtenus pour $T < 1100\text{K}$ sont présentés à la figure 23. Les paramètres Mössbauer correspondant sont reportés au tableau annexe III-1 .

Les spectres sont constitués de deux composantes relatives aux atomes de fer en sites O_h et T_d . Le rapport de ces deux composantes reste pratiquement constant au cours de cette étude. D'autre part un spectre effectué à 293K après le traitement à haute température de l'échantillon confirme la stabilité de la phase Brownmillérite pure. Dans nos conditions expérimentales, il n'y a donc pas eu variation de la teneur en oxygène de l'échantillon étudié au cours du traitement thermique.

Pour les spectres Mössbauer obtenus à des températures relativement basses de $\text{SrFeO}_{2,50}$ le rapport des aires de résonance observées correspondant aux sites octaédriques et tétraédriques n'est pas exactement égal à 1 (Tableau annexe III - 1). Pour certaines températures l'écart à 1 est relativement important, bien que la

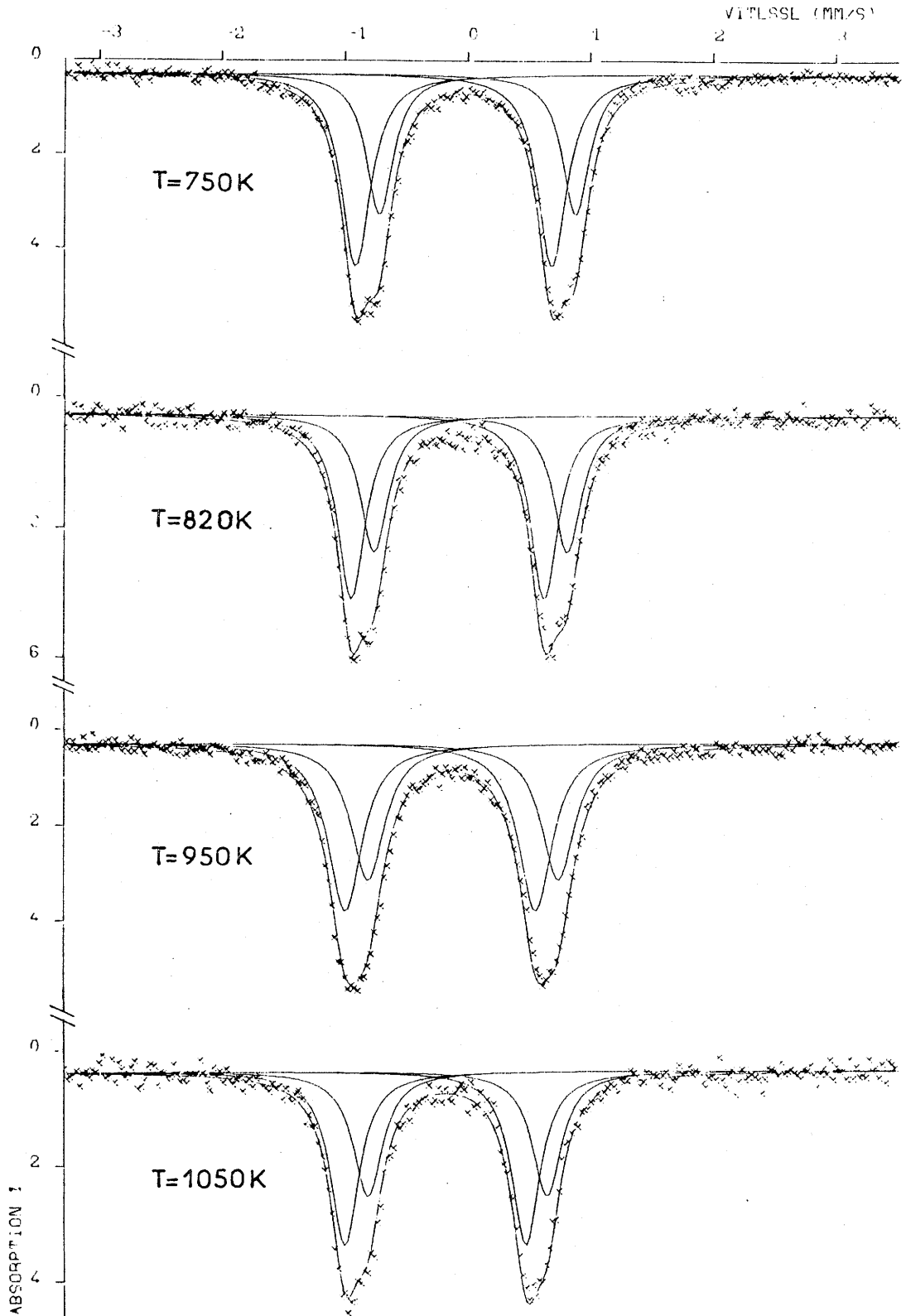


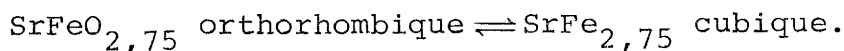
Fig. 23 - Spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2.5}$ pour $T > T_N$.

composition, après vérification, soit bien égale à $\text{SrFeO}_{2,50}$. Ce phénomène ne pouvait donc s'expliquer par des pourcentages de fer dans les sites octaédriques et tétraédriques différents de 50% mais par des fractions sans recul, f , différentes pour les noyaux de fer dans ces deux sites. La variation thermique des facteurs f relatifs aux noyaux de fer dans les sites O_h et T_d est représentée à la figure 24. La fraction sans recul des noyaux de ^{57}Fe dans les sites T_d est, dans tout le domaine de température, supérieure à celle des noyaux situés dans des sites O_h . Le noyau $\text{Fe}(T_d)$ est certainement plus lié dans son site et la dissipation d'énergie par recul de l'atome est moins importante que dans le cas du noyau $\text{Fe}(O_h)$. Les rapports $\% \text{Fe}(O_h)/\% \text{Fe}(T_d)$ déterminés en tenant compte des valeurs du facteur f sont voisins de l'unité en accord avec la composition.

II-3-1-2- Les phases $\text{SrFeO}_{2,75}$

Une étude par résonance Mössbauer a été effectuée sur $\text{SrFeO}_{2,75}$ sous courant d'azote sec pour $293 \leq T \leq 800\text{K}$. Les spectres caractéristiques de ces phases sont reportés à la figure 25. Les paramètres Mössbauer correspondant sont donnés au tableau annexe III-2 .

A 673K, le spectre Mössbauer se réduit à un singulet. Cette température est en parfait accord avec celle déterminée par A.T.D. pour la transition :



La réversibilité de la transition a été vérifiée. Les spectres obtenus lors du refroidissement sont identiques à ceux obtenus lors du chauffage pour des températures identiques.

II-3-1-3- Les phases $\text{SrFeO}_{2,83}$

L'étude par résonance Mössbauer de la phase $\text{SrFeO}_{2,83}$ a été réalisée sous courant d'air sec de 293K à 700K. L'évolution en fonction de la température des spectres Mössbauer est montrée à la figure 26.

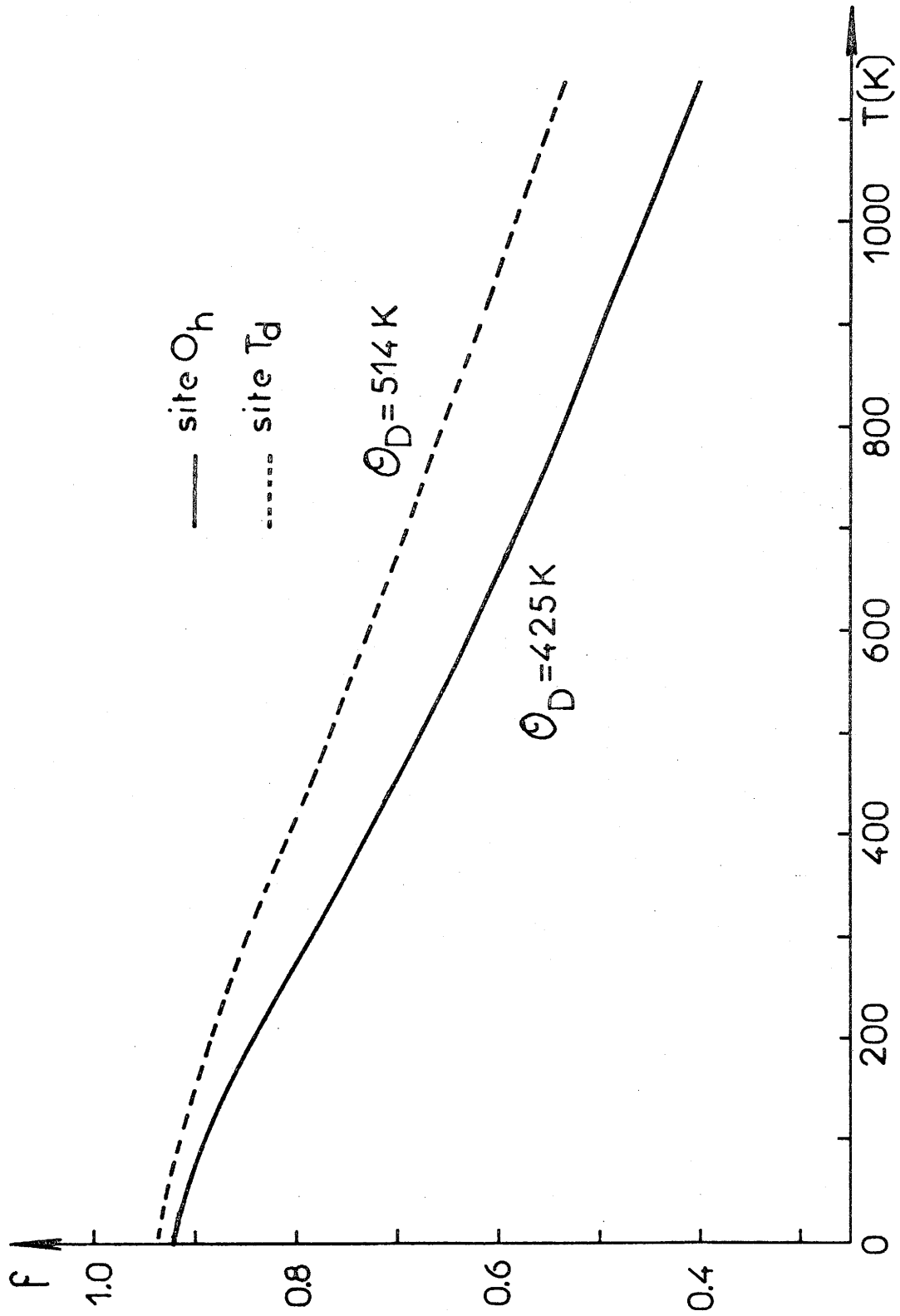


Fig. 24 - Variation thermique des facteurs f pour $\text{SrFeO}_{2,50}$.

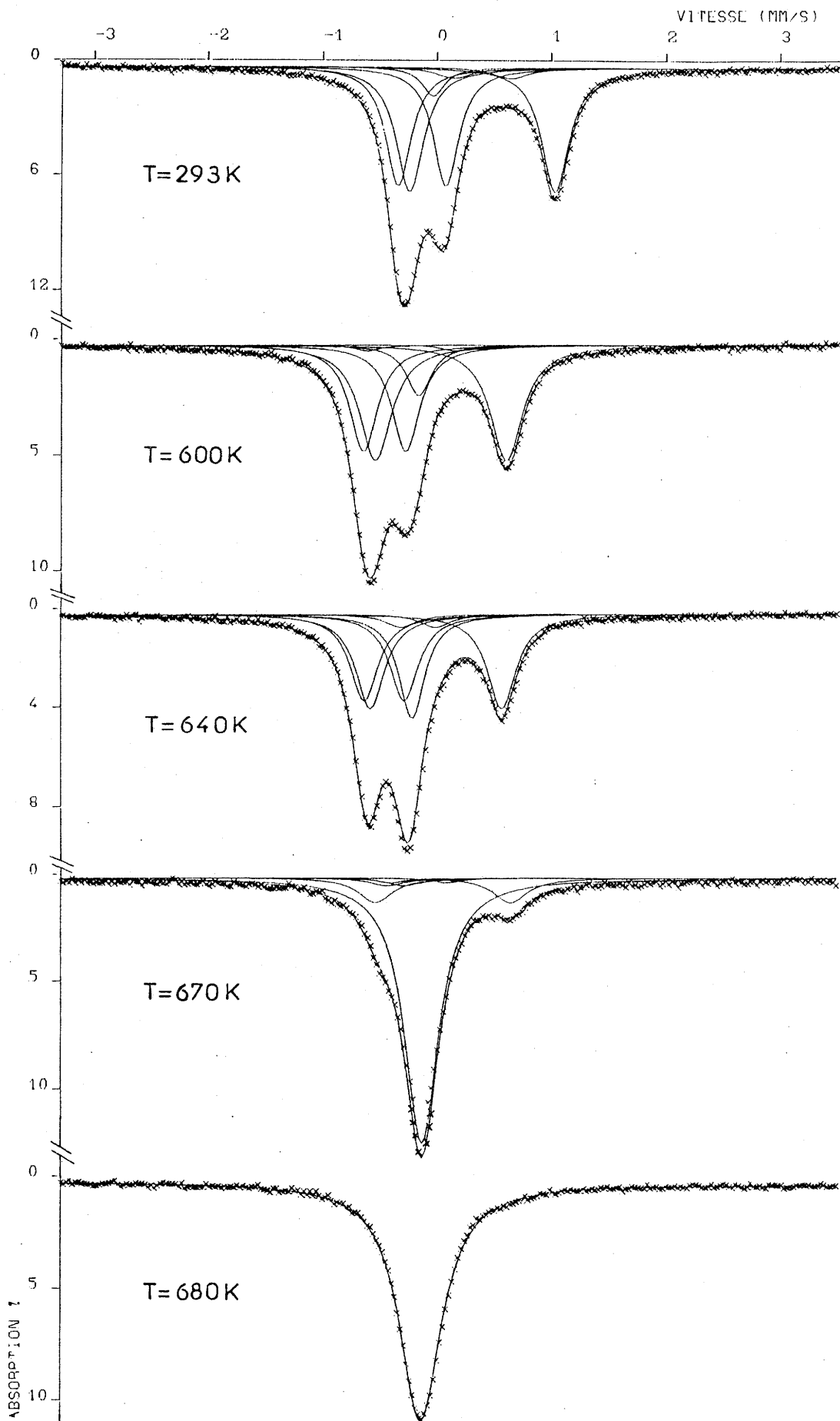


Fig. 25 - Spectres Mössbauer de SrFeO_{2,75} à diverses températures.

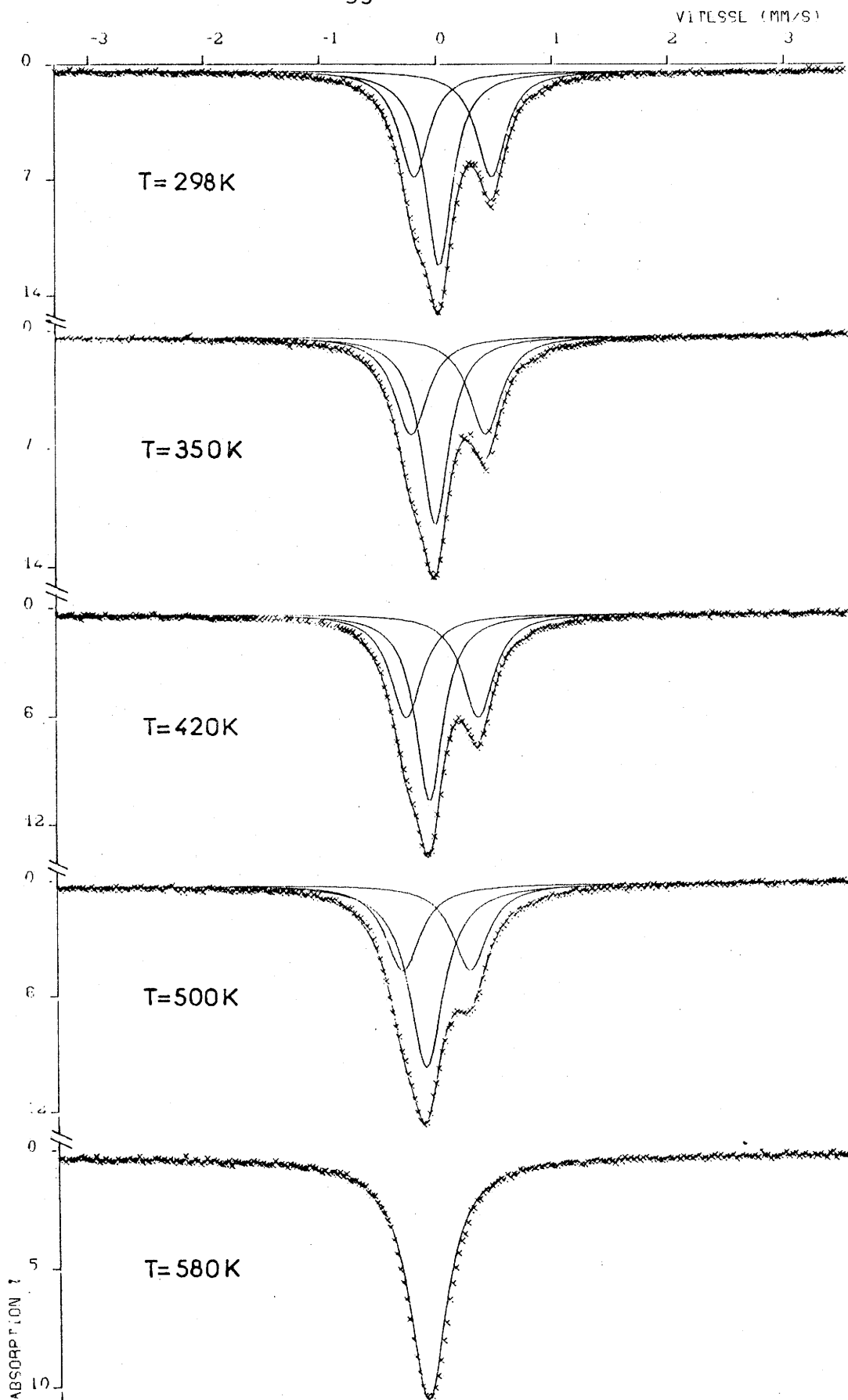
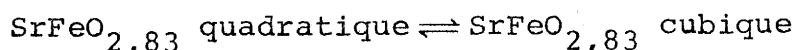


Fig. 26 - Spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2.83}$ à diverses températures.

Le tableau annexe III-3 rassemble les paramètres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,83}$ déterminés à différentes températures.

L'apparition d'un singulet à 573K est caractéristique, comme pour l'étude précédente, d'une transition de phase du type :



Il y a également accord entre la température observée par résonance Mössbauer et celle déterminée par A.T.D. Comme pour $\text{SrFeO}_{2,75}$, $\text{SrFeO}_{2,83}$ présente une transition réversible. Pour une température donnée l'identité des spectres, obtenus en montée et en descente de température, montre qu'il n'y a pas eu évolution du taux de lacunes au cours du traitement thermique.

II - 3 - 2 - INTERPRÉTATION DES PARAMÈTRES MÖSSBAUER.

L'interprétation des spectres Mössbauer des diverses phases SrFeO_{3-y} est parfois délicate. A 293K la déconvolution d'un spectre conduit parfois à proposer plusieurs solutions mathématiques qui peuvent être réalistes sur le plan des paramètres Mössbauer et conduire à des facteurs de corrélation (χ^2 ou misfit) du même ordre de grandeur. Dans le but de pouvoir, tout d'abord, faire un choix entre les diverses solutions mathématiques et ensuite d'attribuer aussi parfaitement que possible chaque composante du spectre à un type de fer bien déterminé, nous avons réalisé une étude en fonction de la température des déplacements isomériques relatifs à tous les constituants envisageables des phases du système SrFeO_{3-y} . Un programme de calcul utilisant l'équation complète du déplacement isomérique en fonction de la température (annexe [A-12]) a permis d'obtenir des courbes lissées à partir des points expérimentaux. Cette étude comparative nous a permis de choisir entre les diverses solutions mathématiques. Seules les variations thermiques des déplacements isomériques relatifs aux composantes retenues ont été représentées à la figure 27. Nous y avons ajouté, également, les déplacements isomériques relatifs à quelques composés de structure voisine et

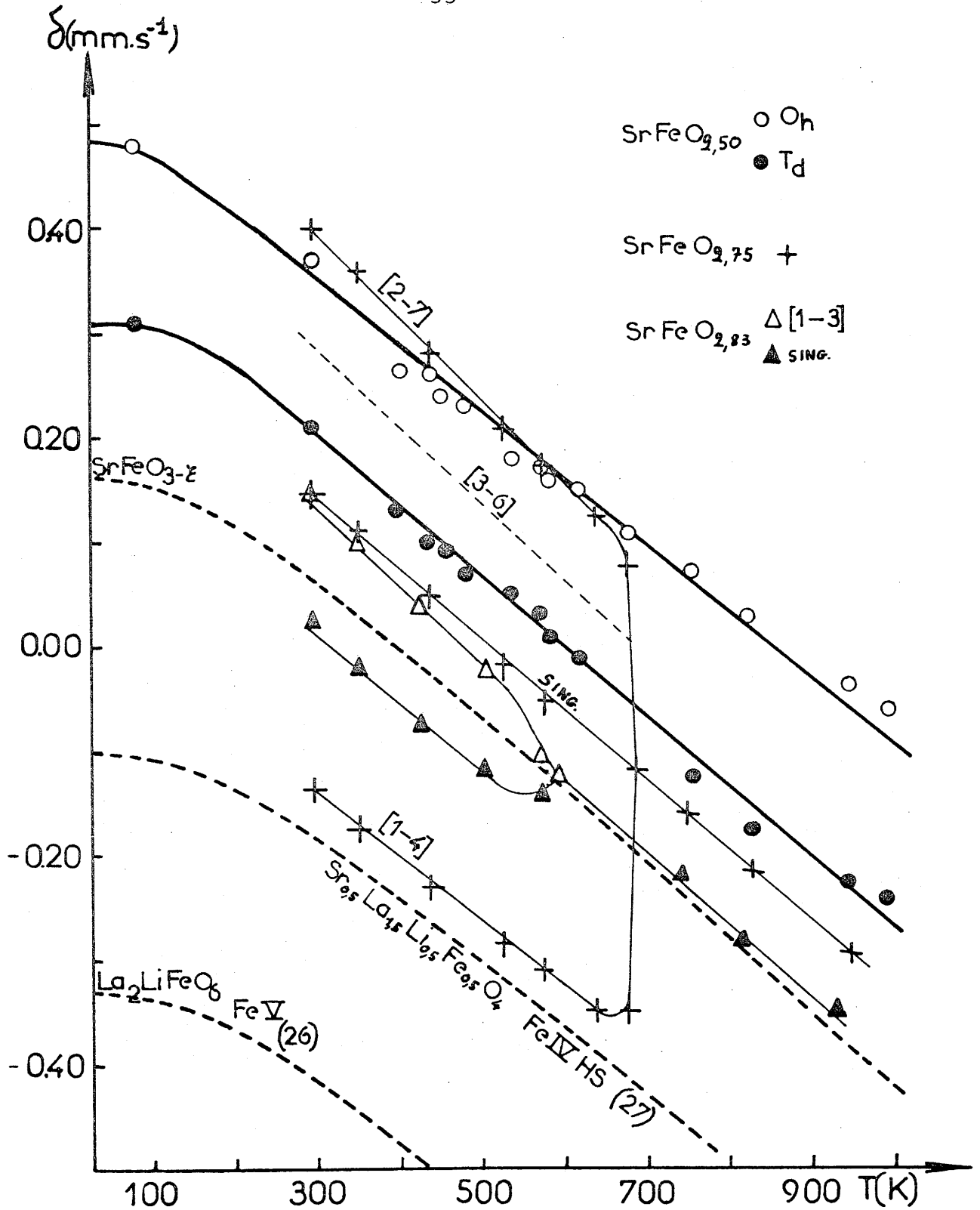


Fig. 27 - Variation thermique des déplacements isomériques de quelques composés oxygénés du fer.

présentant beaucoup d'analogies avec les phases étudiées.

L'évolution thermique des déplacements isomériques de $\text{SrFeO}_{2,50}$, $\text{SrFeO}_{3-\xi}$ ($\xi \approx 0$), $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ et $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ peuvent servir de référence. (Pour $\text{SrFeO}_{3-\xi}$, $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ et $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$, les courbes tracées pour $T > 293\text{K}$ ont été calculées à partir des données obtenues à basse température).

Ce diagramme permet de choisir entre les diverses déconvolutions des spectres Mössbauer. Pour chaque composante élémentaire des spectres, il est également possible de faire correspondre un état électronique à chaque type de fer dans un site considéré.

II-3-2-1- Les phases $\text{SrFeO}_{2,50}$.

Pour $T < T_N$, comme nous l'avons déjà vu, les spectres sont constitués de deux sextuplets de fer (III), l'un relatif aux sites O_h , l'autre aux sites T_d . Pour $T > T_N$ les spectres observés sont la résultante de deux doublets correspondants à ces deux types de site.

II-3-2-2- Les phases $\text{SrFeO}_{2,75}$.

Pour la composition $\text{SrFeO}_{2,75}$, à 293K, Takano et coll. (16) ont proposé la déconvolution du spectre suivante :

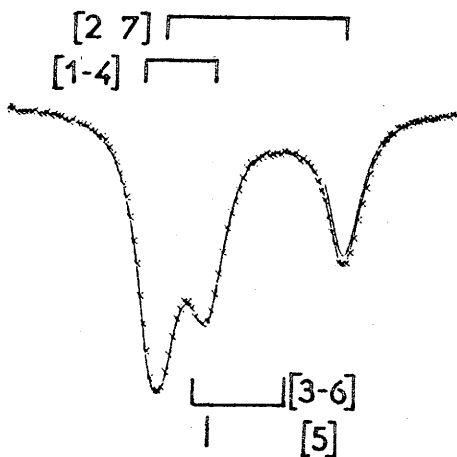
doublet I : $\delta = -0,10\text{mm.s}^{-1}$	$\Delta = 0,34\text{mm.s}^{-1}$	32%
singulet : $\delta = 0,07\text{mm.s}^{-1}$		14%
doublet II : $\delta = 0,36\text{mm.s}^{-1}$	$\Delta = 1,29\text{mm.s}^{-1}$	54%

Les deux premières composantes sont attribuées au fer (IV), la dernière au fer (III).

Pour la composition $\text{SrFeO}_{2,76}$, à 295K, T.C. GIBB a déterminé les composantes suivantes (17) :

composante x	: $\delta = 0,35\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta = 1,31\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	33%
composante y	: $\delta = 0,36\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta = 0,64\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	22%
composante z	: $\delta = 0,08\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta = 0,30\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	45%

Pour $\text{SrFeO}_{2,75}$, à 293K, nous avons choisi une déconvolution faisant intervenir quatre constituants :



- un doublet [1-4] attribué au fer tétravalent en site octaédrique.

$$\delta = -0,13\text{mm}\cdot\text{s}^{-1} \quad \Delta = 0,42\text{mm}\cdot\text{s}^{-1} \quad 42\%$$

- un doublet [2-7] correspondant au fer trivalent en site octaédrique distordu.

$$\delta = 0,40\text{mm}\cdot\text{s}^{-1} \quad \Delta = 1,27\text{mm}\cdot\text{s}^{-1} \quad 47\%$$

- un doublet [3-6] caractéristique du fer trivalent dans un environnement ne possédant pas la symétrie sphérique.

$$\delta = 0,37 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} \quad \Delta = 0,67\text{mm}\cdot\text{s}^{-1} \quad 5\%$$

- un singulet [5] auquel une valence moyenne 3,5 peut être attribuée.

$$\delta = 0,15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} \quad 6\%$$

Cette décomposition a été utilisée pour étudier plusieurs échantillons différents de $\text{SrFeO}_{2,75}$ pour $T < 673\text{K}$.

Les deux composantes principales $\text{SrFeO}_{2,75}$ correspondant aux doublets [1-4] et [2-7] apparaissent dans les spectres en quantité sensiblement égale (≈ 40 à 50%).

Pour améliorer le lissage des points expérimentaux nous avons ajouté un doublet [3-6]. Suivant les échantillons étudiés la proportion de fer correspondant à cette composante est au plus égale à 5% du fer total. Celle-ci ne varie pas au cours du traitement thermique.

Ce doublet n'est peut être qu'un artefact sans réalité chimique permettant d'améliorer la solution mathématique du problème. Le singulet 5 est toujours présent dans les spectres Mössbauer des différents échantillons étudiés. Pour $T < 633\text{K}$ le pourcentage du singulet par rapport à l'absorption totale est invariant avec la température et compris entre 5 et 10% suivant les échantillons. En revanche il subit un fort accroissement dès 633K pour devenir la seule composante du spectre au-dessus de 673K . Il est donc caractéristique de la phase $\text{SrFeO}_{2,75}$ haute température de symétrie cubique et cependant présent à température ambiante avec la trempe effectuée. Il est possible qu'une hyper-trempe, dans des conditions de pression partielle d'oxygène bien déterminées, puisse permettre d'obtenir la phase cubique métastable à température ambiante. Malgré des trempes rapides jamais plus de 10% de cette phase ne subsistent dans les échantillons trempés.

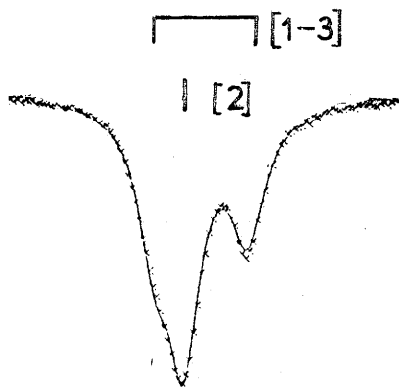
La valence 3,5 peut être attribuée au singulet [5] étant donné que l'évolution thermique de cette composante est pratiquement située à égale distance de la variation thermique du doublet [2-7] (voisine de Fe(III)O_h dans $\text{SrFeO}_{2,5}$) et de celle du doublet [1-4] (très proche de Fe(IV)H.S. dans $\text{Sr}_{1/2}\text{La}_{3/2}\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_4$ (27)). Cette valence intermédiaire 3,5 peut résulter d'une délocalisation électronique entre un nombre égal de Fe(III) et Fe(IV) , la résonance Mössbauer mesurant alors un déplacement isomérique moyen. A 633K l'apparition d'un singulet caractérise un environnement de symétrie sphérique pour ^{57}Fe . Dans ces conditions, une délocalisation des lacunes d'oxygène doit être également envisagée.

Si on néglige le doublet [3-6] et si la présence du singulet en-dessous de la température de transition est due à l'existence de la phase cubique hors équilibre, les spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,75}$ devraient être constitués pour $T < 633\text{K}$ uniquement de deux doublets [1-4] et [2-7] de même intensité, pour $T > 633\text{K}$ seulement d'un singulet. On peut envisager pour $T < 633\text{K}$ qu'un ordre des lacunes stabilise les deux valences du fer.

La composition chimique calculée à partir des pourcentages respectifs des différentes composantes correspond quelle que soit la température à la composition $\text{SrFeO}_{2,75}$ (Tableau annexe III-2).

II-3-2-3- Les phases $\text{SrFeO}_{2,83}$

Les spectres de $\text{SrFeO}_{2,83}$ effectués pour $T < 570\text{K}$ font apparaître deux composantes :



- un doublet [1-3] auquel une valence moyenne 3,5 a été attribuée
à 293K $\delta = 0,15\text{mm.s}^{-1}$ $\Delta = 0,66\text{mm.s}^{-1}$...54%
- un singulet [2] caractéristique d'un fer (IV)
à 293K $\delta = 0,03\text{mm.s}^{-1}$ 46%

Une telle décomposition des spectres est en accord avec celle proposée par Takano et coll. (16). En revanche, pour la composition $\text{SrFeO}_{2,844}$ T.C. GIBB propose une décomposition des spectres en trois doublets (17).

La variation thermique du déplacement isomérique du doublet [1-3] de $\text{SrFeO}_{2,83}$ est pratiquement confondue avec celle du singulet [5] de $\text{SrFeO}_{2,75}$. Pour les mêmes raisons que précédemment nous avons affecté à cette composante la valence moyenne 3,5. La présence d'un éclatement quadrupolaire sur ce doublet [1-3] résulte très certainement d'un ordre particulier des lacunes d'oxygène.

L'évolution thermique du déplacement isomérique du singulet [2] est pratiquement confondue avec celle du singulet relatif au Fe(IV) de la phase $\text{SrFeO}_{3-\xi}$.

Pour $T < 563\text{K}$ les pourcentages relatifs des composantes [1-3] et [2] restent pratiquement constants

quelle que soit la température. La composition chimique calculée à partir de ceux-ci en tenant compte des valences conduit à $\text{SrFeO}_{2,86}$ (tableau annexe III-3).

Par contre, dès 563K, le spectre Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,83}$ évolue brutalement. Une seule raie est alors présente avec un déplacement isomérique intermédiaire correspondant à une valence moyenne sensiblement égale à 3,8. Comme pour $\text{SrFeO}_{2,75}$, on peut envisager que cette valence de 3,8 résulte de l'agitation thermique des électrons entre un nombre différent de Fe(IV) et Fe(III). L'absence d'éclatement quadrupolaire caractérise une symétrie sphérique pour le noyau de fer compatible avec une large délocalisation des lacunes d'oxygène.

Au-dessus de la température de transition, les phases $\text{SrFeO}_{2,75}$ et $\text{SrFeO}_{2,83}$ présentent des comportements analogues : délocalisation des électrons et des lacunes d'oxygène. Au-dessous, il semble qu'un certain ordre des lacunes stabilise les deux valences dans $\text{SrFe}_{2,75}$ alors qu'un ordre différent favorise une valence moyenne dans $\text{SrFeO}_{2,83}$. A haute température, on peut également envisager pour $\text{SrFeO}_{2,50}$ un désordre des lacunes responsable d'un spectre constitué uniquement d'un singulet dont le déplacement isomérique serait intermédiaire entre ceux du fer(III) en sites O_h et T_d .

II - 4 - COMPORTEMENT A L'OXYDATION ET A LA REDUCTION DE $\text{SrFeO}_{2,50}$

II - 4 - 1 - COMPORTEMENT A L'OXYDATION.

Une étude préliminaire par A.T.G. a été entreprise afin de connaître l'influence de la vitesse de chauffe et de refroidissement sur les variations de composition de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$ sous $P_{O_2} = 0,2$ atm.

Sur la figure 28 ont été reportés les thermogrammes effectués à des vitesses différentes :

- La courbe 1 représente les différentes compositions de la phase SrFeO_{3-y} calculées après stabilisation de la perte de masse à chaque température. Elle a servi de référence à l'étude haute température du système $\text{SrFeO}_{2,50}$ - SrFeO_3 .
- La courbe 2 correspond à un thermogramme effectué à 15 degré/heure.
- La courbe 3 montre l'évolution lors d'un traitement effectué à une vitesse de 100°/heure.

Plus la vitesse de montée en température augmente plus la température d'oxydation est repoussée vers les hautes températures. Pour des températures supérieures à 1200K, les compositions obtenues après diverses vitesses de montée en température, tendent vers une valeur unique correspondant à celle de l'équilibre thermodynamique.

Lors de la descente en température il existe une hystérésis de composition, excepté pour la courbe d'équilibre. Les valeurs observées après retour à température ambiante ont été déterminées par spectroscopie Mössbauer et analyse chimique.

Tout ceci traduit peut-être une oxydation inhomogène de chaque grain ; la périphérie est en équilibre avec l'atmosphère alors que la composition du coeur dépend du traitement thermique appliqué. En effet lorsque la vitesse de montée en température est extrêmement lente (courbe 1) il se forme en surface une phase très oxydée pouvant atteindre la composition $\text{SrFeO}_{2,83}$, dont la température de transition orthrombique \rightleftharpoons cubique coïncide avec la température d'oxydation. Au fur et à mesure que la vitesse de montée en température croît il se forme au voisinage de la périphérie des phases moins oxydées que précédemment possédant des températures de transition plus élevées (dans le cas

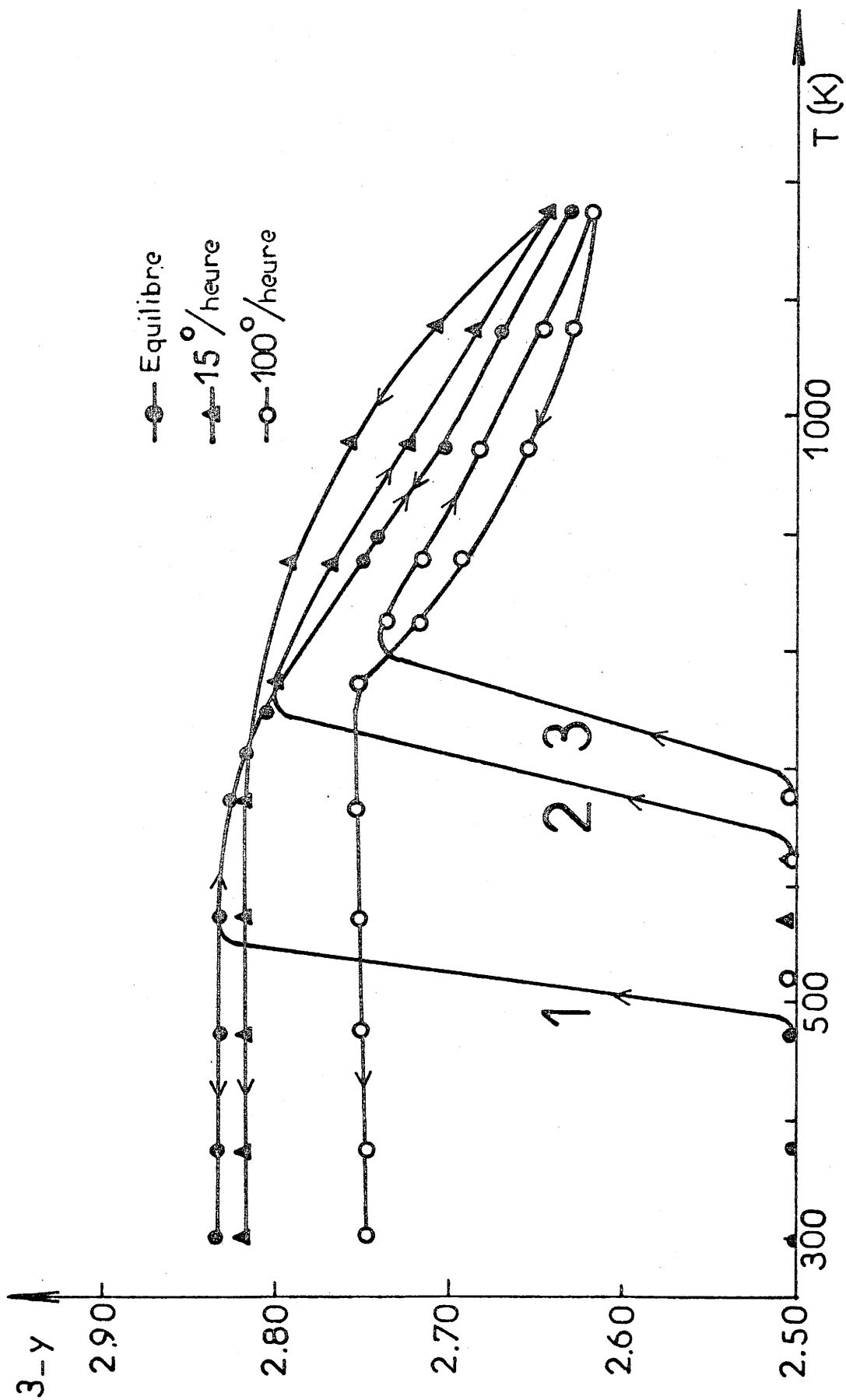


Fig. 28 - Analyse thermogravimétrique de $\text{SrFeO}_{2,50}$

sous $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm.}$

1) - à l'équilibre

2) - 15°/heure

3) - 100°/heure

de $\text{SrFeO}_{2,75}$ ($T_t = 673\text{K}$) et déplaçant de ce fait la température d'oxydation.

La transformation de la couche oxydée périphérique en phase de symétrie cubique favoriserait une meilleure diffusion de l'oxygène vers le centre du grain. Une homogénéisation de composition sur l'ensemble du grain est alors facilitée. D'autre part, l'atome d'oxygène reliant les tétraèdres entre-eux possède un ellipsoïde de vibration très important qui grandit rapidement avec la température (28). A partir d'une température critique les liaisons relatives à cet atome d'oxygène commencent à se briser favorisant probablement la diffusion de l'oxygène.

Une étude isotherme de l'oxydation de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$ en fonction du temps a été réalisée à $T = 573\text{K}$ pour $P_{\text{O}_2} = 0,2$ atmos. (Fig.29). L'évolution du taux d'oxydation en fonction du temps est relativement rapide au début de la réaction. Ensuite ce taux augmente très très lentement pour atteindre la valeur correspondant à la composition limite $\text{SrFeO}_{2,83}$. L'action de l'oxygène sur $\text{SrFeO}_{2,50}$ semble donc se faire en deux étapes : une première qui correspondrait à la formation d'une couche couvrante oxydée et une étape limitante relative à la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du grain.

Afin de vérifier également l'hypothèse d'une couche périphérique limitant l'oxydation, un échantillon de $\text{SrFeO}_{2,50}$ a été abandonné à l'air ($P_{\text{O}_2} = 0,2$ atm) à température ambiante. Le spectre Mössbauer observé après un an (Fig. 30) fait apparaître une composante supplémentaire, représentant 20% du fer total caractéristique de $\text{SrFeO}_{2,75}$. La composition globale de l'échantillon calculée à partir des données Mössbauer, est alors de $\text{SrFeO}_{2,55}$. Celle-ci est confirmée par analyse chimique.

Pour les courbes 2 et 3 (Fig. 28) obtenues avec des vitesses de chauffe et de refroidissement respectivement de 15 et 100°/heure on n'atteint jamais un taux global d'oxydation égal à 2,83. Après ce maximum, macroscopi-

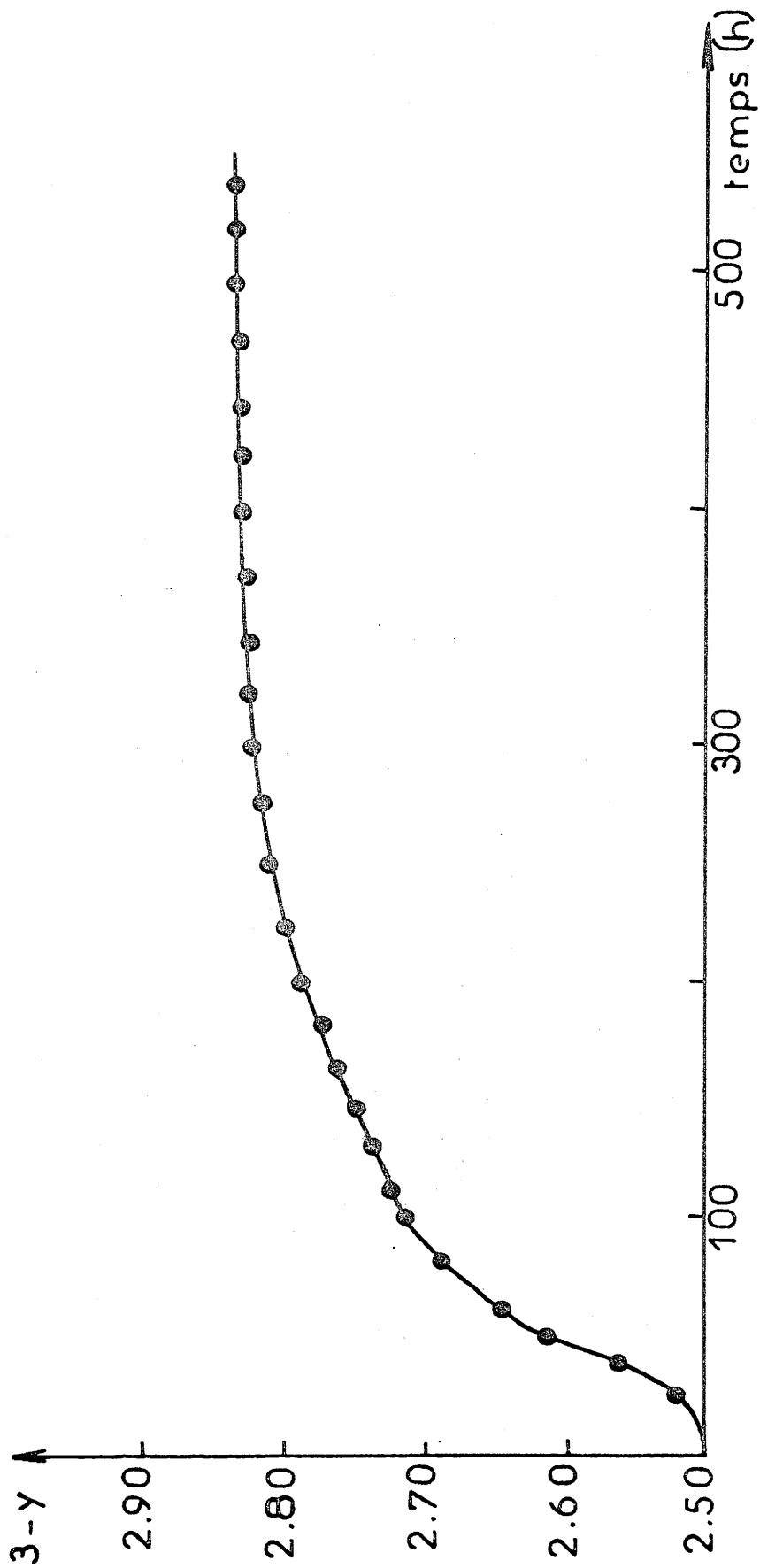


Fig. 29 - Oxydation isotherme de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$
sous $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$ ($T = 573\text{K}$).

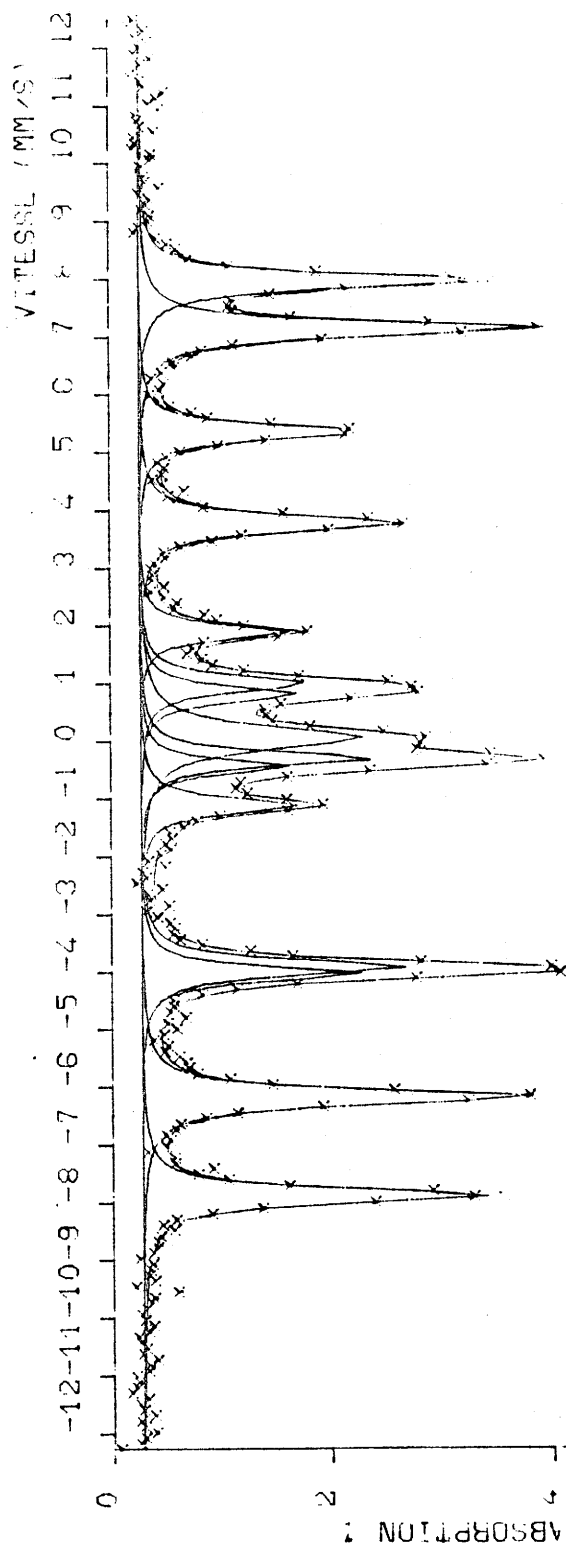


Fig. 30 - Spectre Mössbauer à 293K d'un échantillon de $\text{SrFeO}_{2,50}$ abandonné un an à l'air.

quement le matériau se réduit. Il y a alors vraisemblablement compétition entre deux processus :

- oxydation du coeur du grain qui se poursuit par diffusion d'oxygène provoquant une diminution de y .
- réduction de la couche oxydée externe entraînant une augmentation de y .

Ceux-ci possèdent des énergies d'activation et des cinétiques différentes ce qui peut expliquer le phénomène d'hystérésis observé.

Le comportement thermique de $\text{SrFeO}_{2,50}$ sous $P_{\text{O}_2} = 0,2$ atm étant connu, une étude par spectrométrie Mössbauer a pu être menée à bien entre 293 et 1050K. Les spectres obtenus à différentes températures sont représentés à la figure 31. Les divers paramètres sont rassemblés au tableau annexe III-4.

L'apparition de la phase cubique commence à 693K, la transformation est totale à 953K (Fig. 32). Ceci tend à confirmer l'hypothèse proposée précédemment concernant la création "d'un front d'oxydation" se déplaçant de la périphérie vers le centre du grain.

Sur la figure 33 nous avons reporté les variations thermiques des déplacements isomériques relatifs aux sites O_h et T_d de $\text{SrFeO}_{2,5}$ ainsi que celui de la phase cubique.

La variation anormale du déplacement isomérique de la phase cubique résulte de contributions antagonistes : une décroissance du déplacement isomérique avec l'augmentation de la température et une augmentation du déplacement isomérique à mesure que l'échantillon se réduit (le degré d'oxydation moyen du fer diminue).

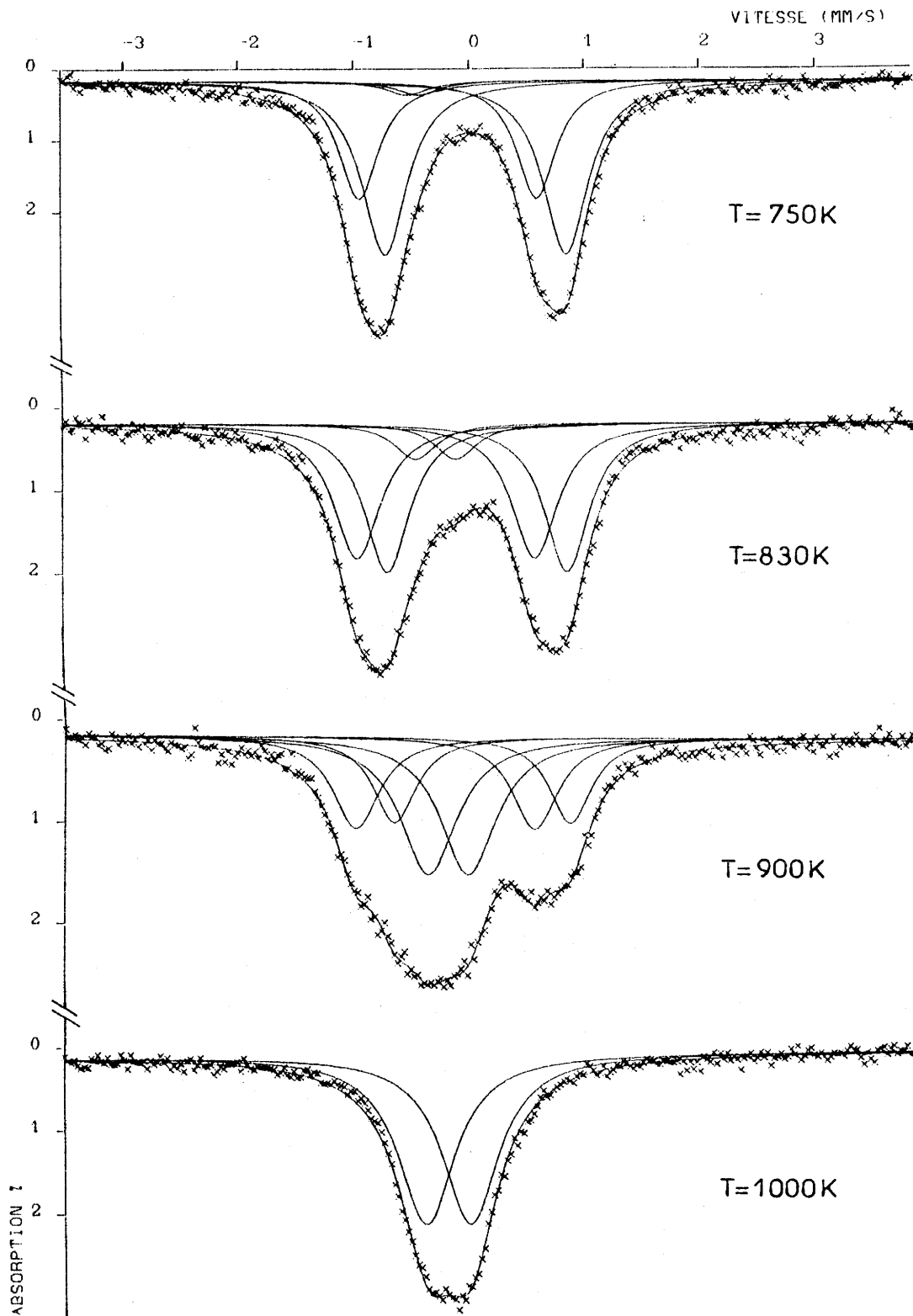


Fig. 31 - Spectres Mössbauer relatifs à l'oxydation de $\text{SrFeO}_{2,50}$.

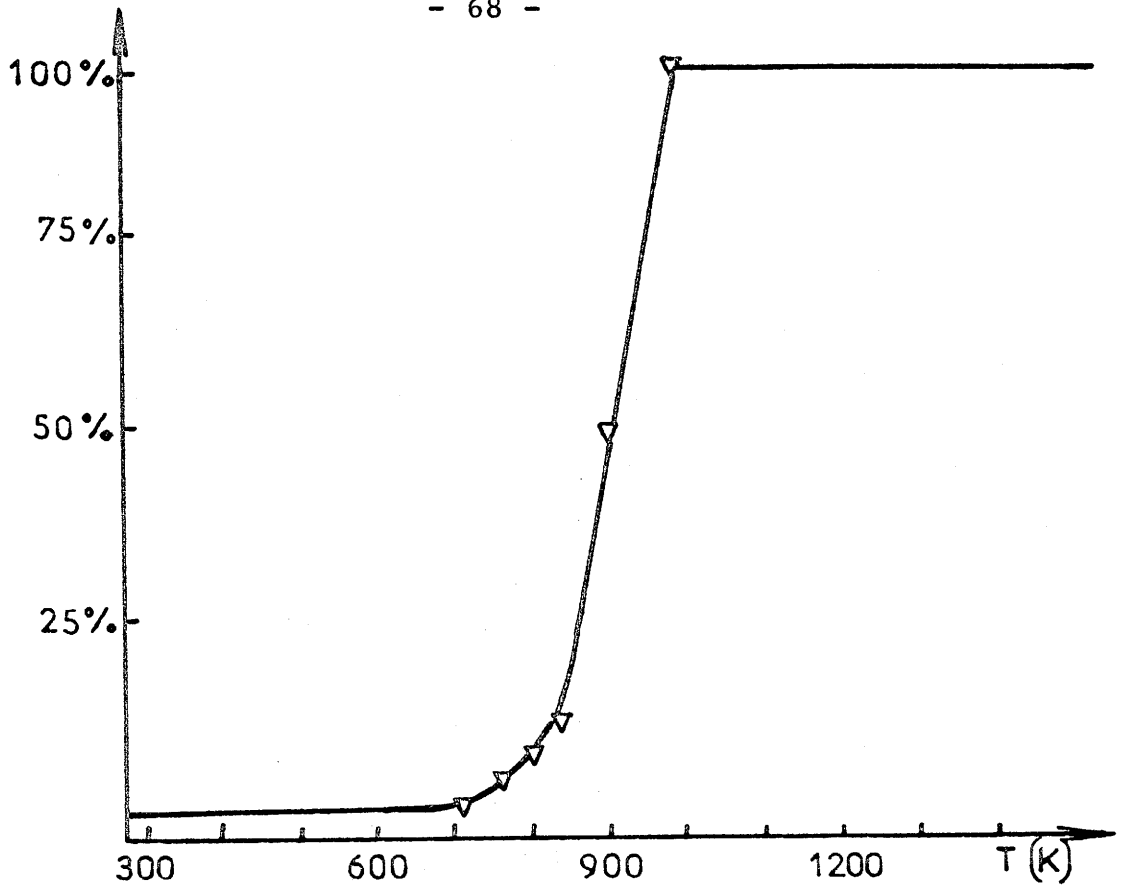


Fig. 32 - Pourcentage de la composante des spectres Mössbauer relative à la phase oxydée (oxydation de $\text{SrFeO}_{2,50}$).

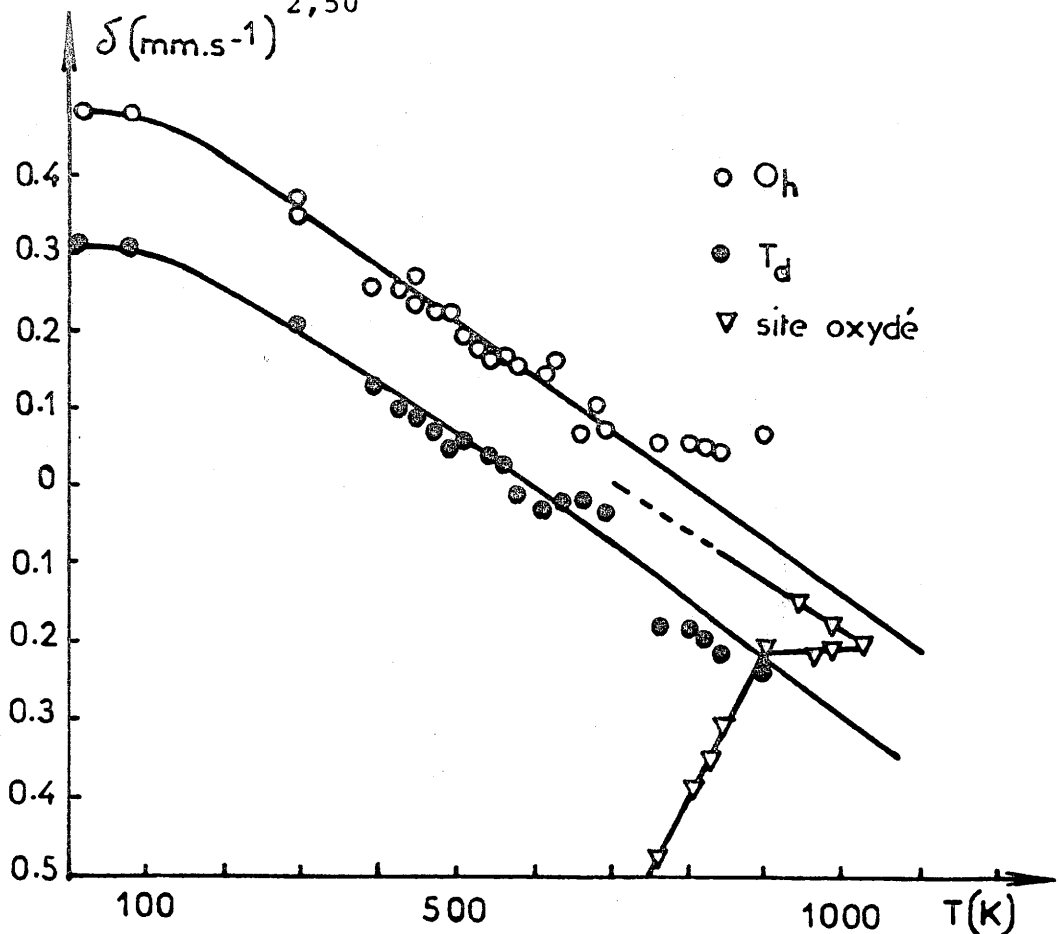


Fig. 33 - Variation thermique du déplacement isomérique de la phase oxydée (oxydation de $\text{SrFeO}_{2,50}$).

Le spectre, obtenu après retour à la température ambiante, fait apparaître une phase de composition $\text{SrFeO}_{2,8}$, confirmée par analyse chimique.

Dans le but d'obtenir des renseignements complémentaires sur les mécanismes intervenant à la température de transition, une étude de la variation thermique de la résistance de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$ a été effectuée à $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$.

Les mesures ont été effectuées 96h après l'établissement de l'équilibre thermique. Dans ces conditions, la valeur de la résistance peut être considérée comme constante. La figure 34 représente le logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température. Elle fait apparaître deux accidents thermiques voisins de 700K aussi bien lors de la montée en température que lors de la descente.

Pour une même température les résistances mesurées au chauffage et au refroidissement sont différentes étant donné l'évolution de composition au cours du traitement thermique.

Au refroidissement la résistance diminue avec la température jusque vers 700K traduisant un caractère semi-métallique du matériau. Cette température est voisine de celle déterminée par A.T.D. et résonance Mössbauer pour la transition : orthorhombique \rightleftharpoons cubique de $\text{SrFeO}_{2,75}$.

La mesure du pouvoir thermoélectrique a permis de vérifier le comportement semi-métallique. Les valeurs de α_s (Fig. 35) restent toujours relativement faibles et positives. Le minimum observé à $\sim 673\text{K}$ sur la variation de α_s en fonction de la température correspond aux accidents thermiques mis en évidence par les autres mesures.

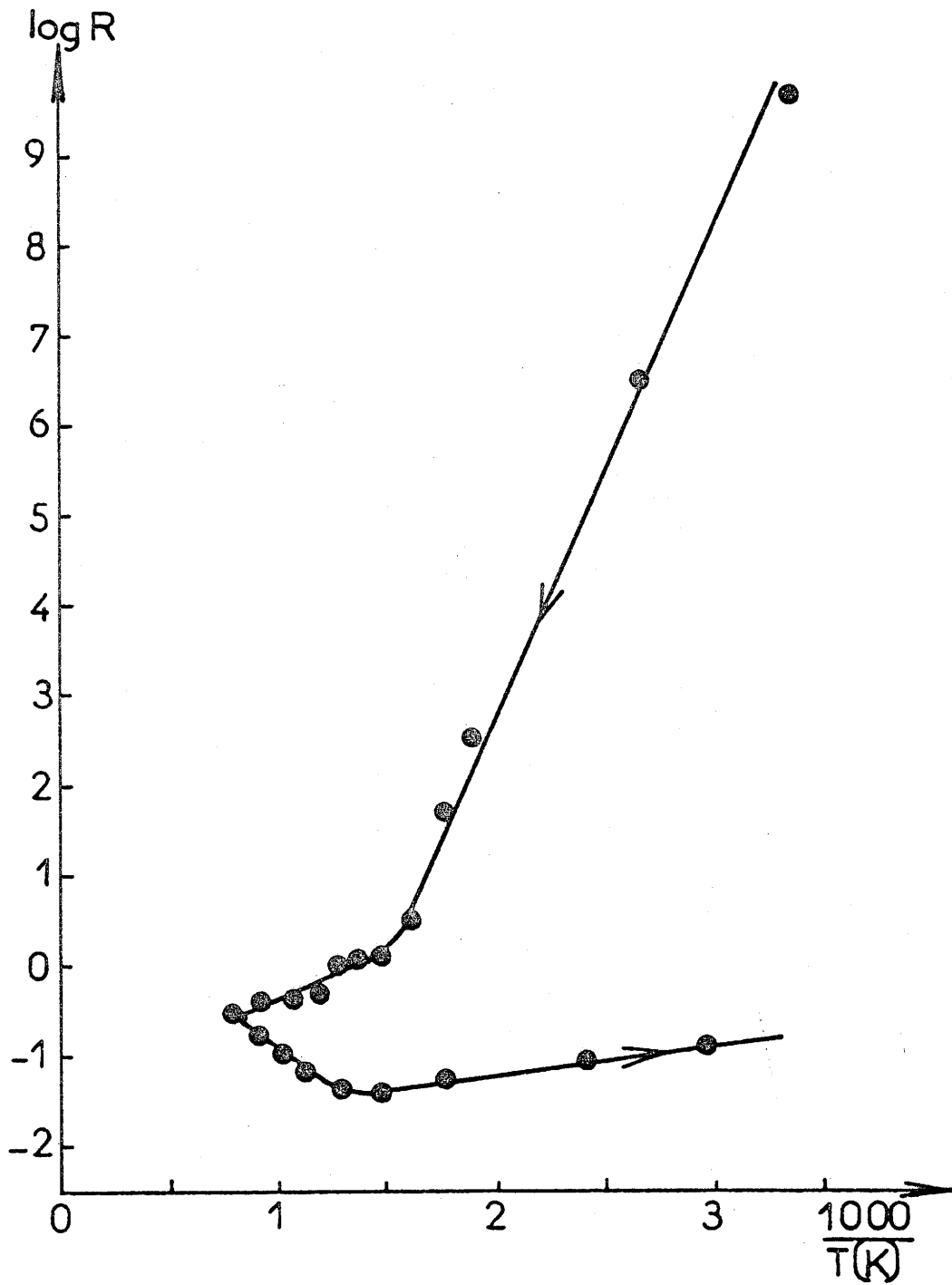


Fig. 34 - Variation thermique du logarithme de la résistance au cours de l'oxydation de $\text{SrFeO}_{2,50}$.

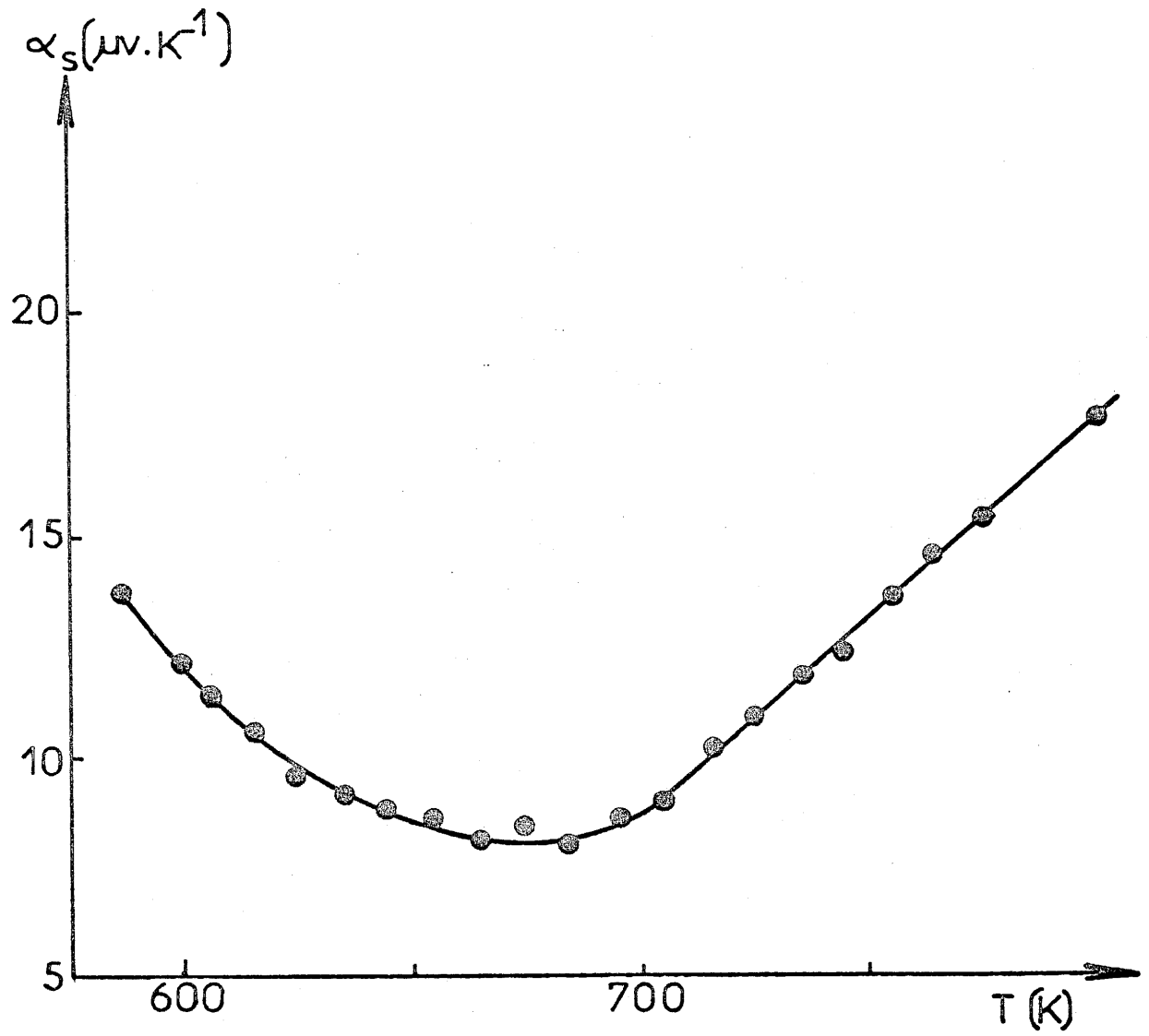


Fig. 35 - Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de $\text{SrFeO}_{2,83}$.

II - 4 - 2 - COMPORTEMENT A LA REDUCTION DE
SrFeO_{2,50}

II-4-2-1- TRAITEMENT THERMQUE SOUS VIDE DYNAMIQUE.

Dans ce chapitre nous avons déjà montré l'action réductrice d'un traitement thermique effectué sous vide dynamique (réduction de SrFeO_{2,68} en SrFeO_{2,50}). Une étude dans les mêmes conditions ($p = 10^{-5}$ torr), a été réalisée sur SrFeO_{2,50} de 293 à 1000K. Les principaux spectres relatifs à cette étude sont présentés à la figure 36. Les valeurs des paramètres Mössbauer sont données au tableau annexe III-5.

Le spectre obtenu à 870K montre un épaulement qui peut s'interpréter sur la base d'un doublet présentant un faible éclatement quadrupolaire. La valeur élevée du déplacement isomérique (Fig.36) de cette composante est caractéristique du fer divalent (Tableau annexe III-5).

La figure 37 représente la variation thermique du taux de fer divalent dans l'échantillon. Dès 853K, le fer II apparaît, son taux augmente linéairement avec la température. Macroscopiquement l'échantillon perd de l'oxygène.

Le spectre obtenu à 293K après ce traitement (Fig. 38) confirme la décomposition de la phase brownmillérite. En effet qualitativement ce spectre fait apparaître les phases :

- Fe₃O₄
- FeO_x
- Fe métal
- brownmillérite

Dans le but de préciser le comportement à la réduction de la phase SrFeO_{2,50}, nous avons effectué les expériences suivantes :

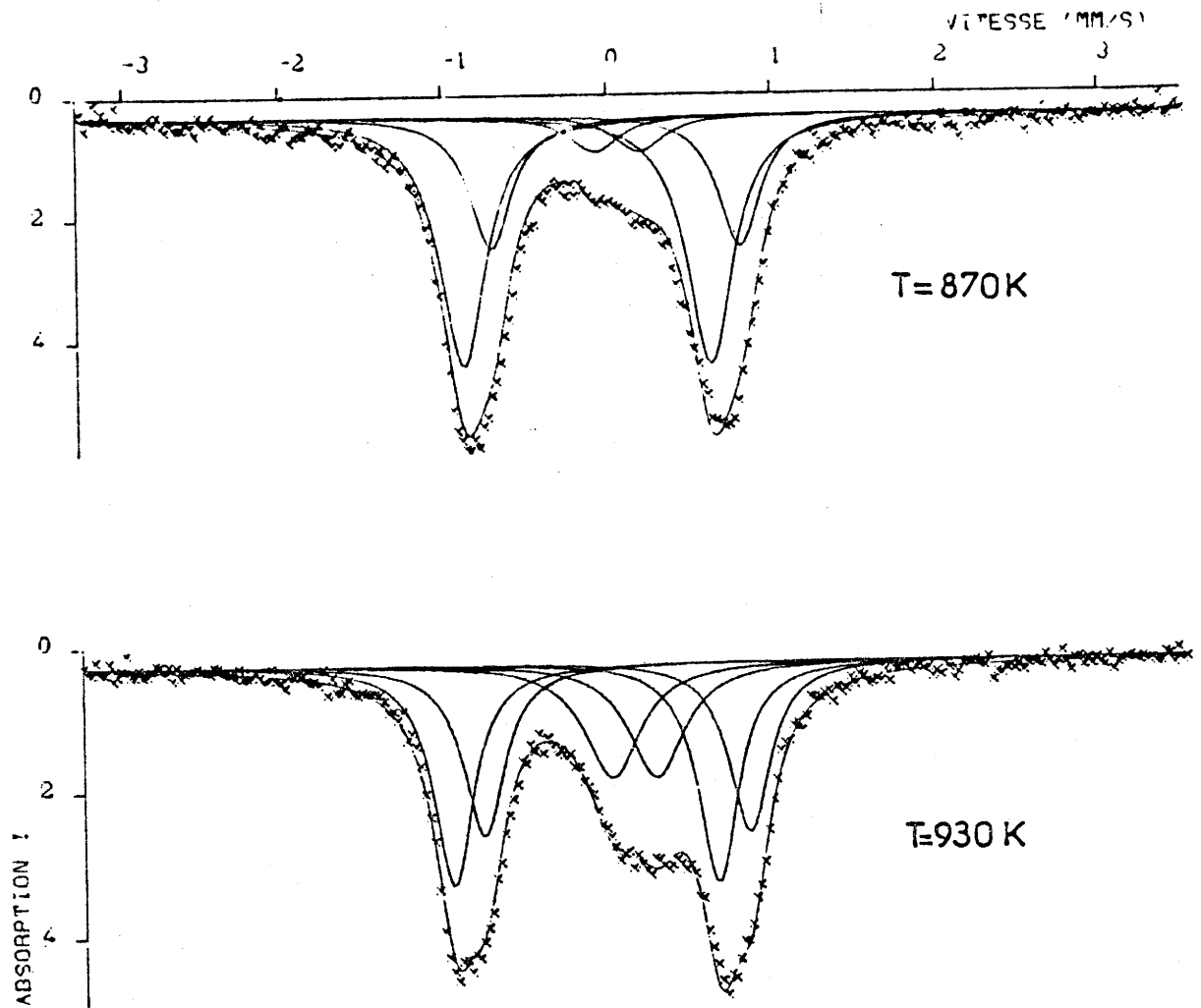


Fig. 36 - Spectres Mössbauer relatifs au traitement thermique sous vide dynamique de $\text{SrFeO}_{2.50}$.

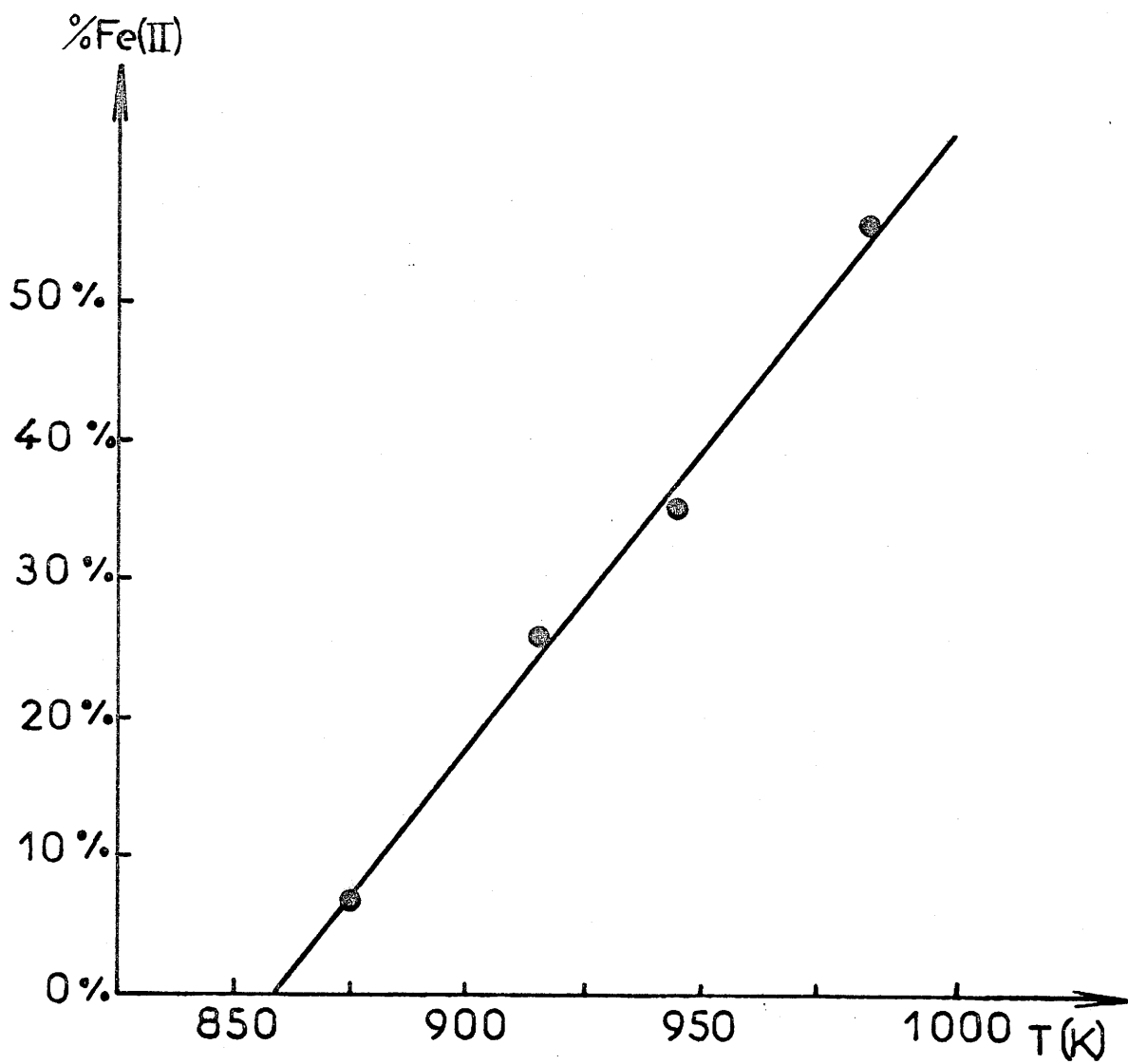


Fig. 37 - Variation thermique du taux de fer divalent au cours de la réduction de $\text{SrFeO}_{2,50}$.

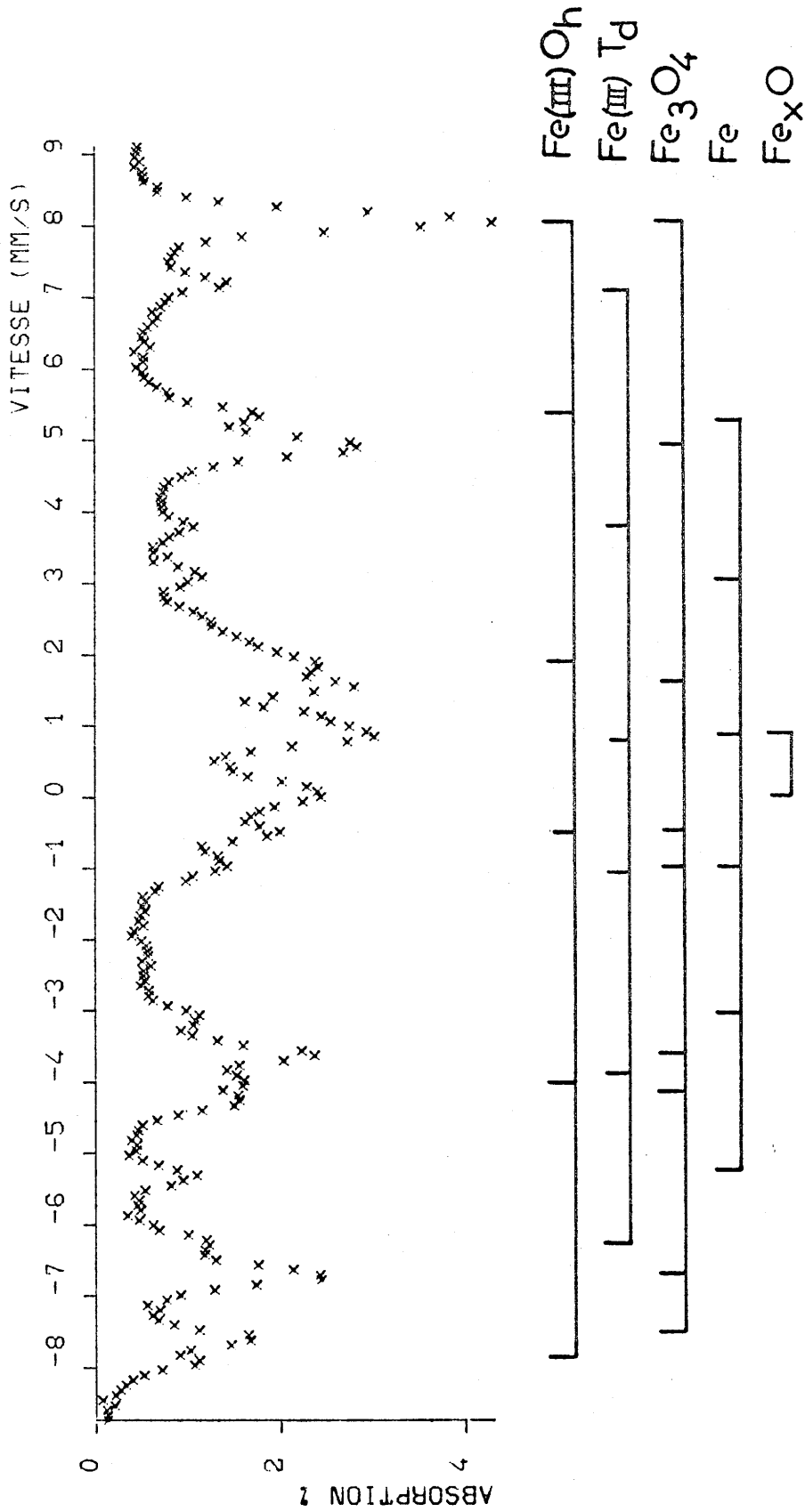


Fig. 38 - Spectre Mössbauer à 293K d'une phase brownmillerite décomposée.

un échantillon est porté rapidement à une température désirée, le spectre Mössbauer est enregistré pendant 24 heures à cette température puis l'échantillon est refroidi extrêmement rapidement. Un spectre à température ambiante est ensuite obtenu. Ces cycles de manipulation ont été menés pour différentes températures. De nouveaux échantillons correspondant à la composition $\text{SrFeO}_{2,50}$ ont chaque fois été utilisés.

Les résultats obtenus dépendent de la température T_{max} à laquelle l'échantillon est porté.

- pour $T_{\text{max}} < 773\text{K}$ aucune modification des spectres de $\text{SrFeO}_{2,50}$ n'est observable.
- pour $773\text{K} \leq T_{\text{max}} \leq 923\text{K}$, les spectres observés montrent un léger épaulement relatif à la présence de Fer(II). Le spectre de contrôle enregistré à 293K est caractéristique de brownmillérite pure. Il semble qu'il y ait formation à haute température de micro-domaines de lacunes correspondant à $y > 0,50$ entraînant la formation de fer (II). Au refroidissement il y aurait une distribution statistique des lacunes supplémentaires ; globalement le matériau conserve la structure brownmillérite.
- pour $T_{\text{max}} > 923\text{K}$ il y a modification irréversible des spectres Mössbauer. Le spectre observé à 293K après un tel traitement révèle la présence de brownmillérite et de phases réduites. Le taux de lacunes d'oxygène résultant de la température élevée est tel que la composition ainsi formée n'appartient plus au domaine d'homogénéité de la phase $\text{SrFeO}_{2,5}$.

II-4-2-2- ETUDE SOUS CO/CO_2 .

Une étude a été menée avec un mélange réducteur CO/CO_2 dans des proportions relatives de 1 pour 10 et un débit horaire de un litre. La pression partielle d'oxygène mesurée

est voisine de 10^{-15} atm. Les mêmes cycles de manipulation que ceux présentés dans le paragraphe précédent ont été effectués.

Les résultats sont tout à fait semblables à ceux obtenus lors de l'étude sous vide dynamique. La proportion de la composante correspondant au fer divalent à une température donnée est la même que précédemment.

II-4-3- EVOLUTION DES PARAMETRES MÖSSBAUER
DE LA PHASE $\text{SrFeO}_{2,50}$ A 920K EN FONC-
TION DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE.

A la figure 39 nous avons résumé les spectres Mössbauer obtenus à 640K d'échantillon de $\text{SrFeO}_{2,50}$ sous diverses pressions partielles d'oxygène. Cette comparaison montre l'influence importante de P_{O_2} sur les perovskites non-stoechiométriques en oxygène. Pour ce type de composés la spectroscopie Mössbauer in situ se révèle donc comme un moyen d'investigation extrêmement intéressant.

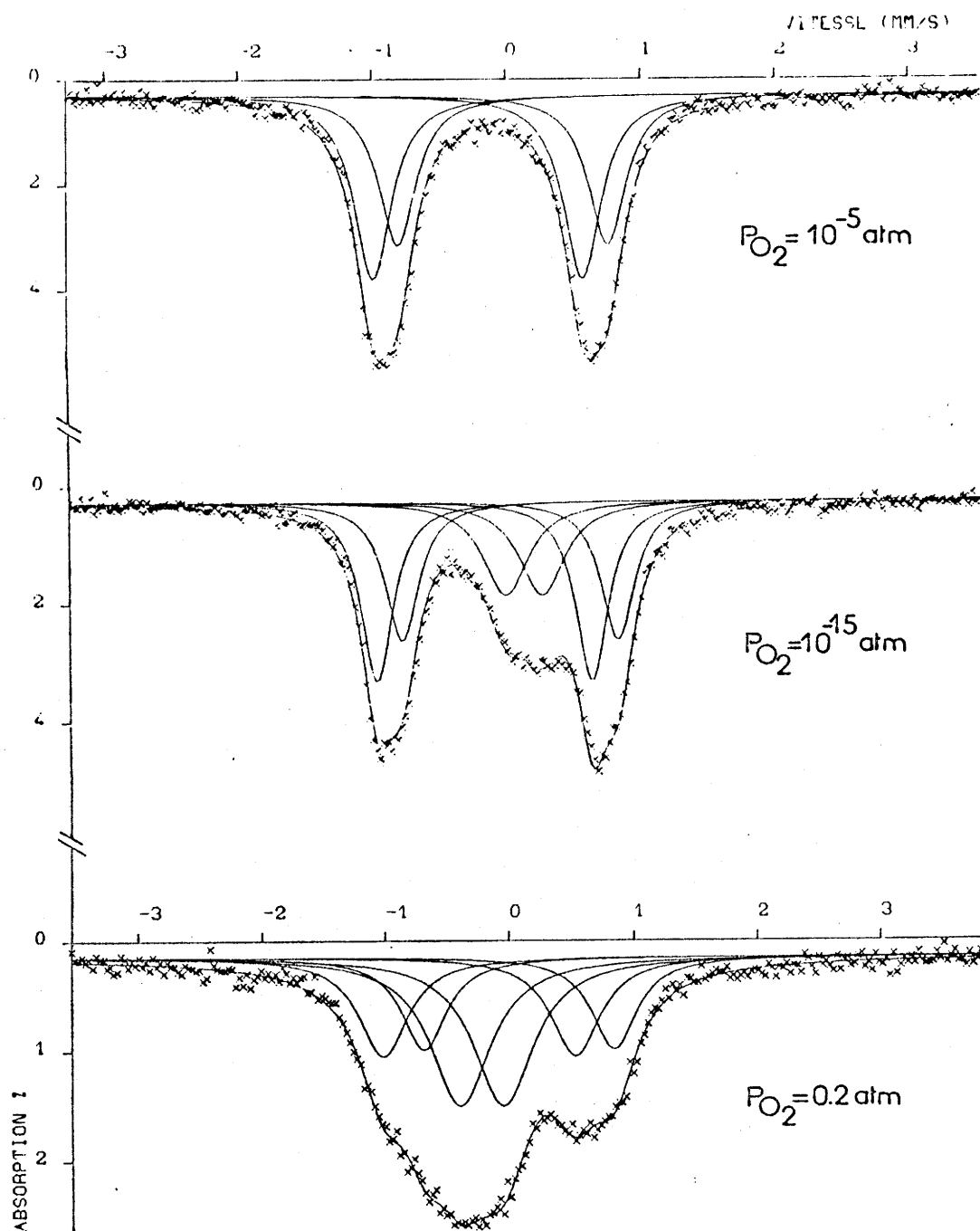


Fig. 39 - Spectres Mössbauer à 920K de la phase $\text{SrFeO}_{2.50}$ sous diverses pressions partielles d'oxygène.

CHAPITRE III

ETUDE DES COMPOSES DU SYSTEME



III - 1 - LE SYSTEME SnF₂ - SnF₄.

Quatre composés ont été mentionnés dans le système SnF₂-SnF₄ : Sn₇F₁₆, Sn₃F₈, Sn₂F₆ et Sn₁₀F₃₄. Ces fluorures correspondent aux rapports molaires SnF₄/SnF₂ : 1/6, 1/2, 1/1 et 7/3. Le diagramme de phases établi à partir des données de l'analyse thermique différentielle est présenté à la figure 40 (29).

Trois variétés allotropiques ont été mises en évidence pour le difluorure d'étain SnF₂ (30) : SnF₂^{425K}α ↔ SnF₂^{339K}γ, la transition SnF₂^{339K}γ ↔ SnF₂^β est du second ordre. La variété α est composée de tétramères Sn₄F₈ (Fig. 41) où deux coordinations de Sn(II) sont observées (31) :

- une coordination tétraédrique Sn(1) constituée de trois atomes de fluor et d'une paire électronique non liée [SnF₃E].
- une coordination octaédrique Sn(2) résultant de cinq atomes de fluor et d'une paire électronique non liée [SnF₅E].

Le fluorure Sn₇F₁₆ présente une fusion non congruente à 589K. La structure de ce composé n'a pas été établie, seul son spectre de diffraction X a été publié (29).

Sn₃F₈ possède deux variétés allotropiques. La variété haute température de Sn₃F₈ n'a pas été caractérisée. Elle est obtenue par une transformation polymorphe réversible à 619 K (29). La structure de Sn₃F₈ (B.T.) est constituée d'un assemblage d'octaèdres [Sn(IV)F₆] et de pyramides à base triangulaire [Sn(II)F₃] (Fig. 42). Les octaèdres ne sont pas réguliers : les atomes de fluor les plus éloignés de Sn(IV) sont communs aux sites de l'étain (II) (32). Ces derniers sont liés à un octaèdre [Sn(IV)F₆] et à deux autres tétraèdres [Sn(II)F₃] par mise en commun d'atomes de fluor formant

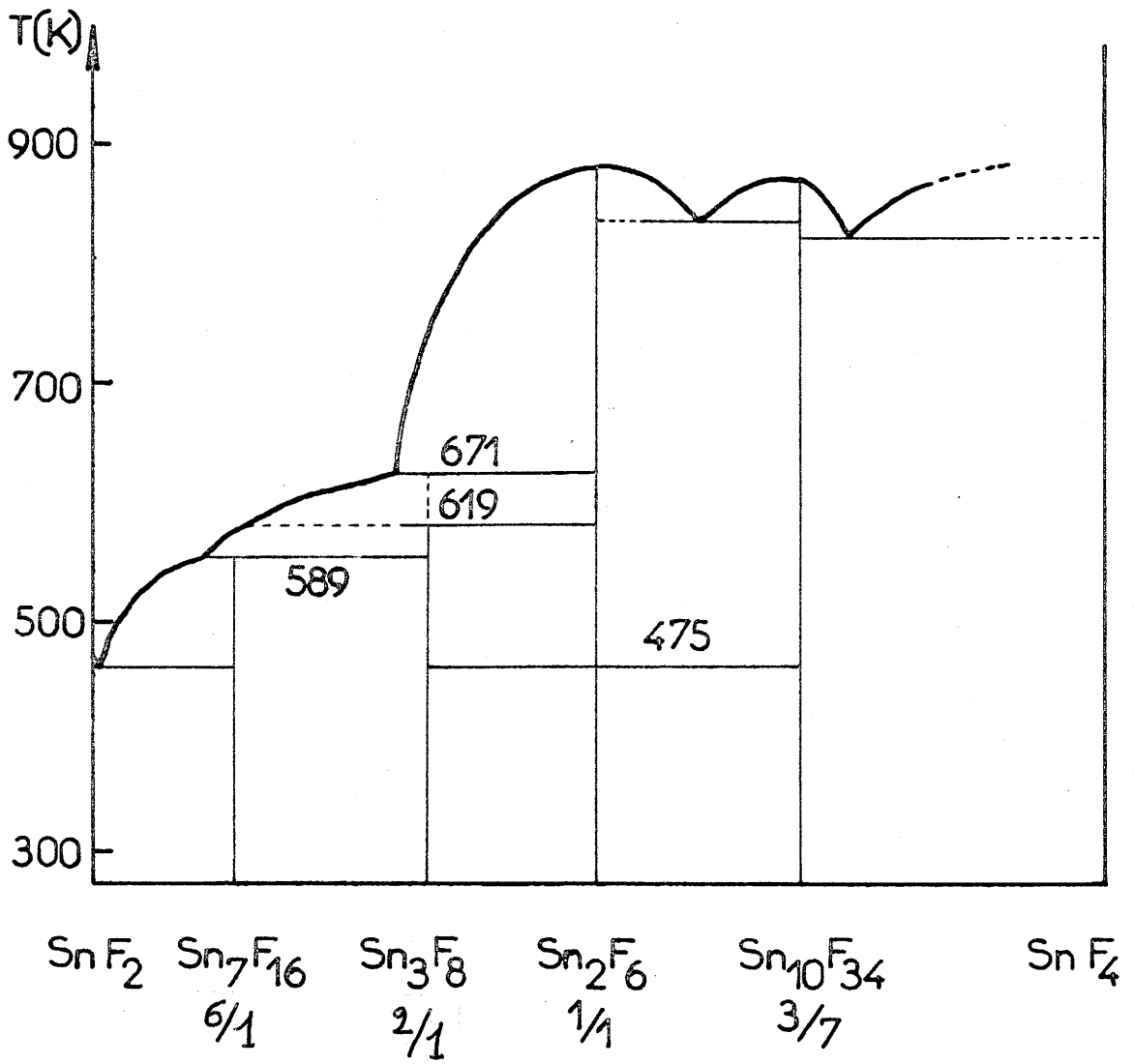


Fig. 40 - Diagramme de phases du système SnF₂-SnF₄.

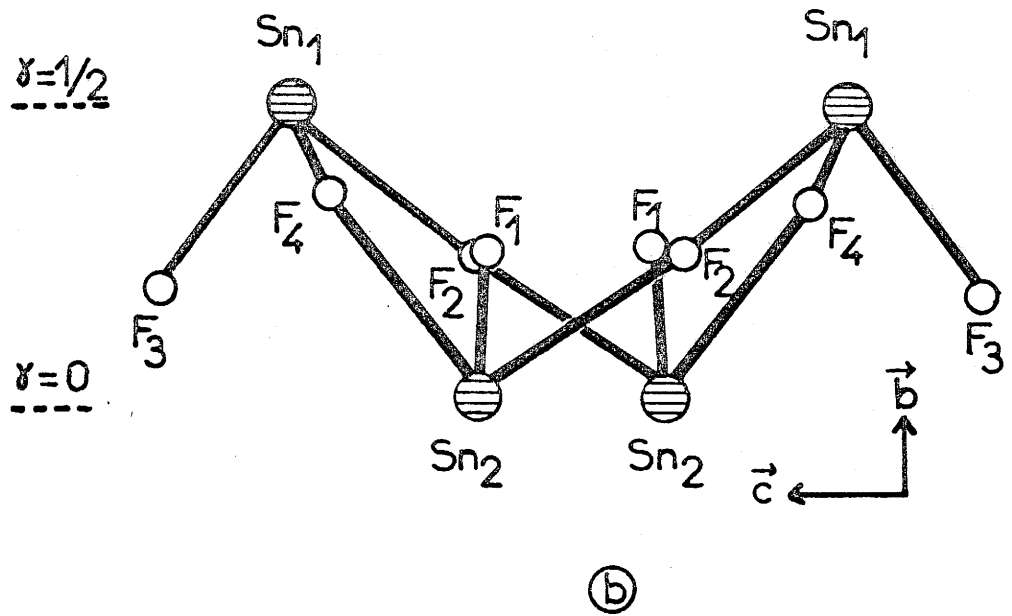
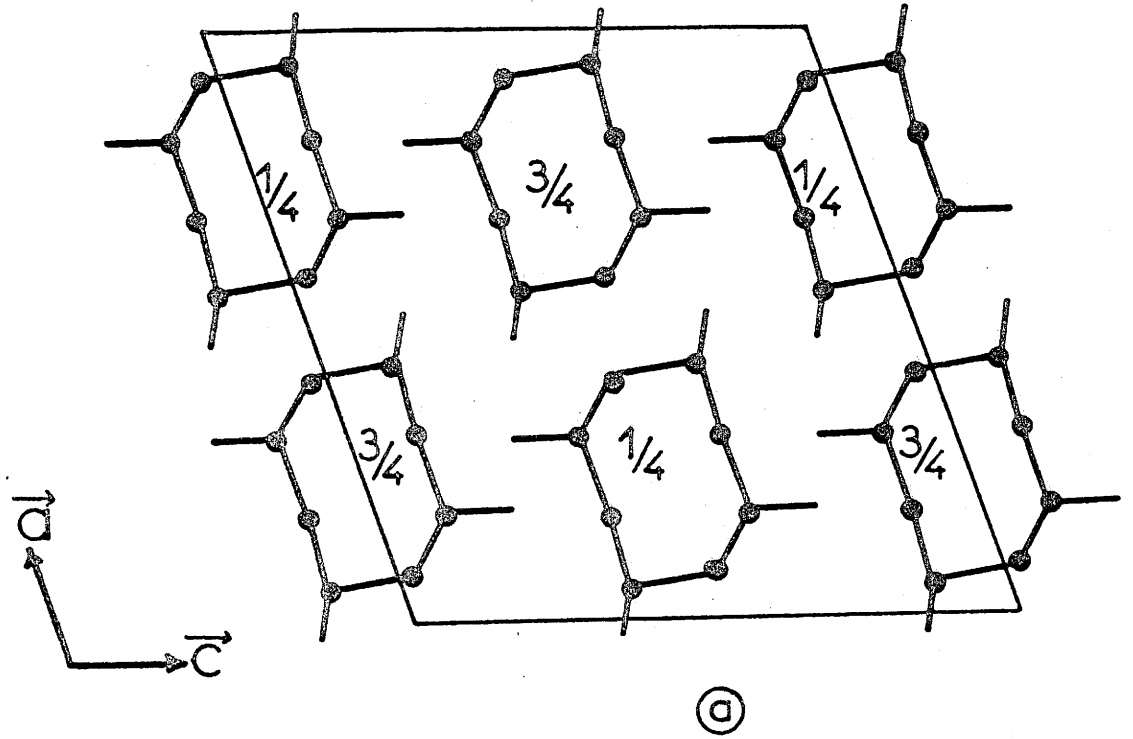


Fig. 41 - Structure de SnF_2 d'après DENES et coll.(31).
 a)- projection sur le plan (\vec{a}, \vec{c})
 b)- projection des tétramères Sn_4F_8 sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) .

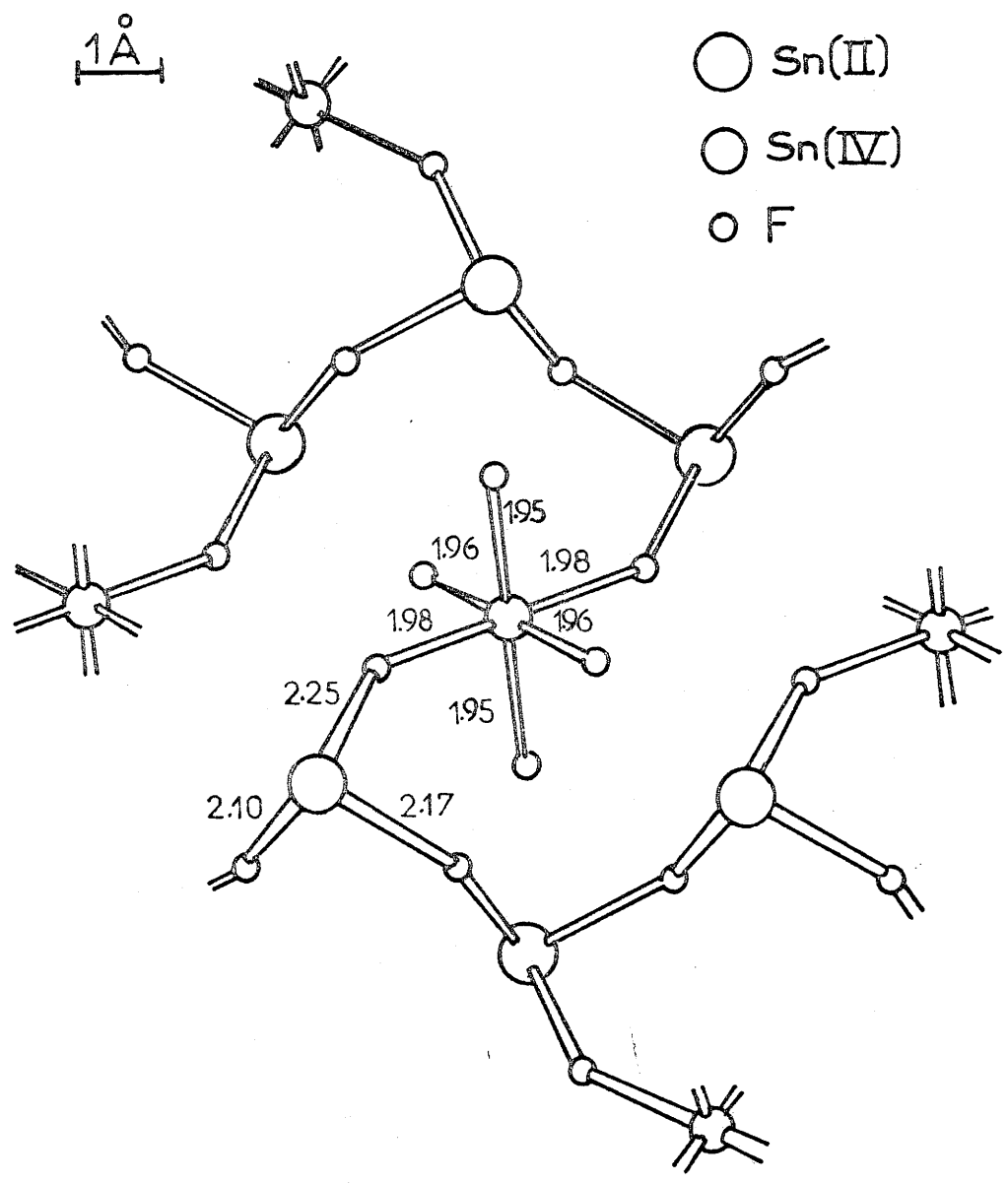
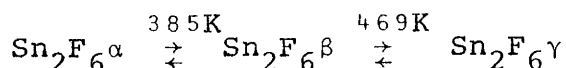


Fig. 42 - Structure de Sn_3F_8 d'après DOVE et coll. (32).

ainsi des chaînes en zig-zag ... Sn(II)-F-Sn(IV)-F-Sn(II)...

R. SABATIER et coll. avaient mis en évidence une phase haute température pour Sn_2F_6 apparaissant à 475K (29). Par analyse thermique différentielle et microcalorimétrie trois phases ont en fait été caractérisées (33) :



Le spectre de poudre de $\text{Sn}_2\text{F}_6^\beta$ a pu être indexé dans le système rhomboédrique de type LiSbF_6 , celui de $\text{Sn}_2\text{F}_6^\gamma$ dans le système cubique de type NaSbF_6 (ReO_3 ordonné). Ces deux types structuraux sont reportés à la figure 43 . La phase α ne présente aucune isotypie avec les composés de même formulation M(II)M(IV)F_6 ; son spectre de poudre n'a pas été indexé.

La structure du composé $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ n'est pas connue, seul son spectre de diffraction X permet de le caractériser (29).

La structure cristalline du tétrafluorure d'étain SnF_4 est constituée de couches d'octaèdres $[\text{SnF}_6]$ associés par quatre de leurs sommets. Les quatre distances Sn(IV)-F du plan équatorial sont plus importantes que celles relatives aux deux atomes de fluor en position axiale (Fig. 44).

III - 2 - PREPARATION ET ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES DU SYSTEME SnF_2 - SnF_4 .

En raison de la grande hygroscopicité des fluorures utilisés, toutes les manipulations sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère sèche.

Les produits de départ sont SnF_2 et SnF_4 .

- SnF_2 utilisé est un produit commercial de pureté supérieure à 99,5% desséché sous vide dynamique à 100°C avant réaction et conservé en atmosphère rigoureusement sèche.

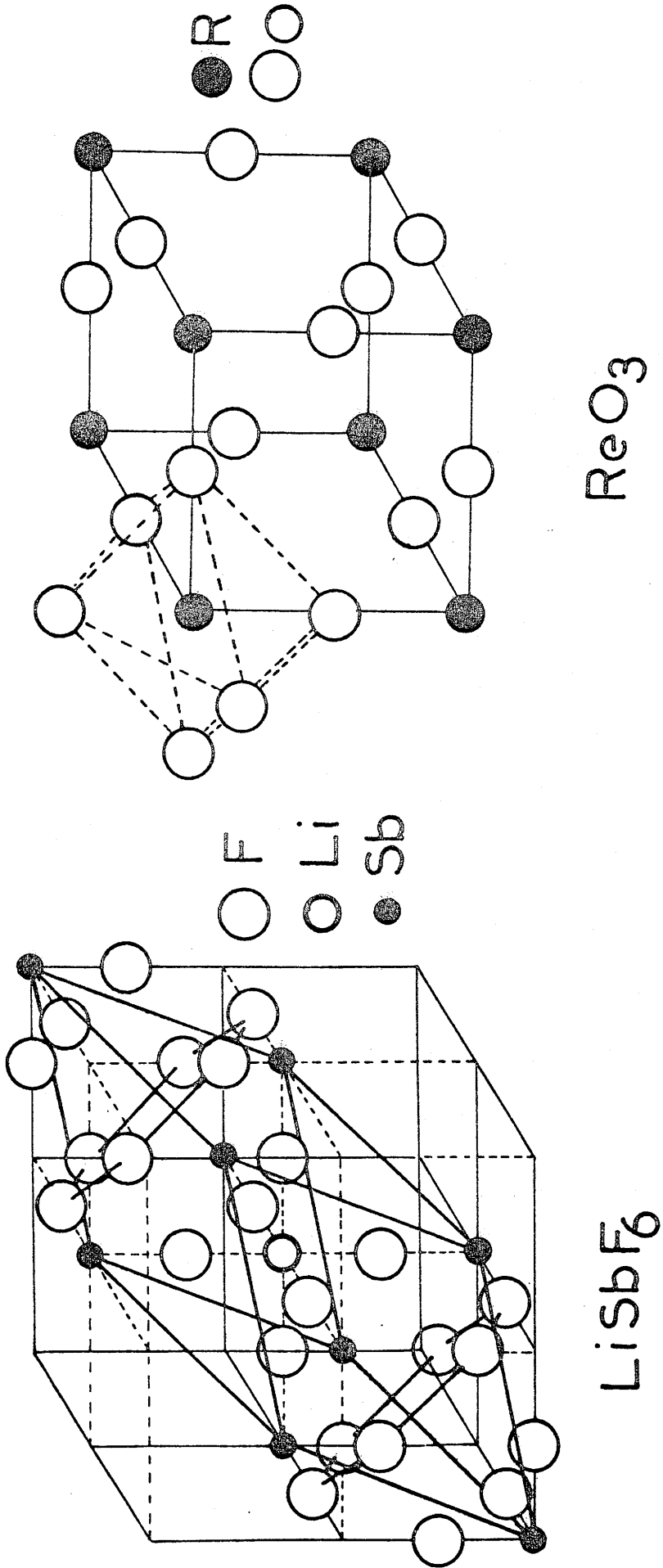


Fig. 43 - Types structuraux LiSbF_6 et ReO_3 isotypes des phases β et γ de Sn_2F_6 .

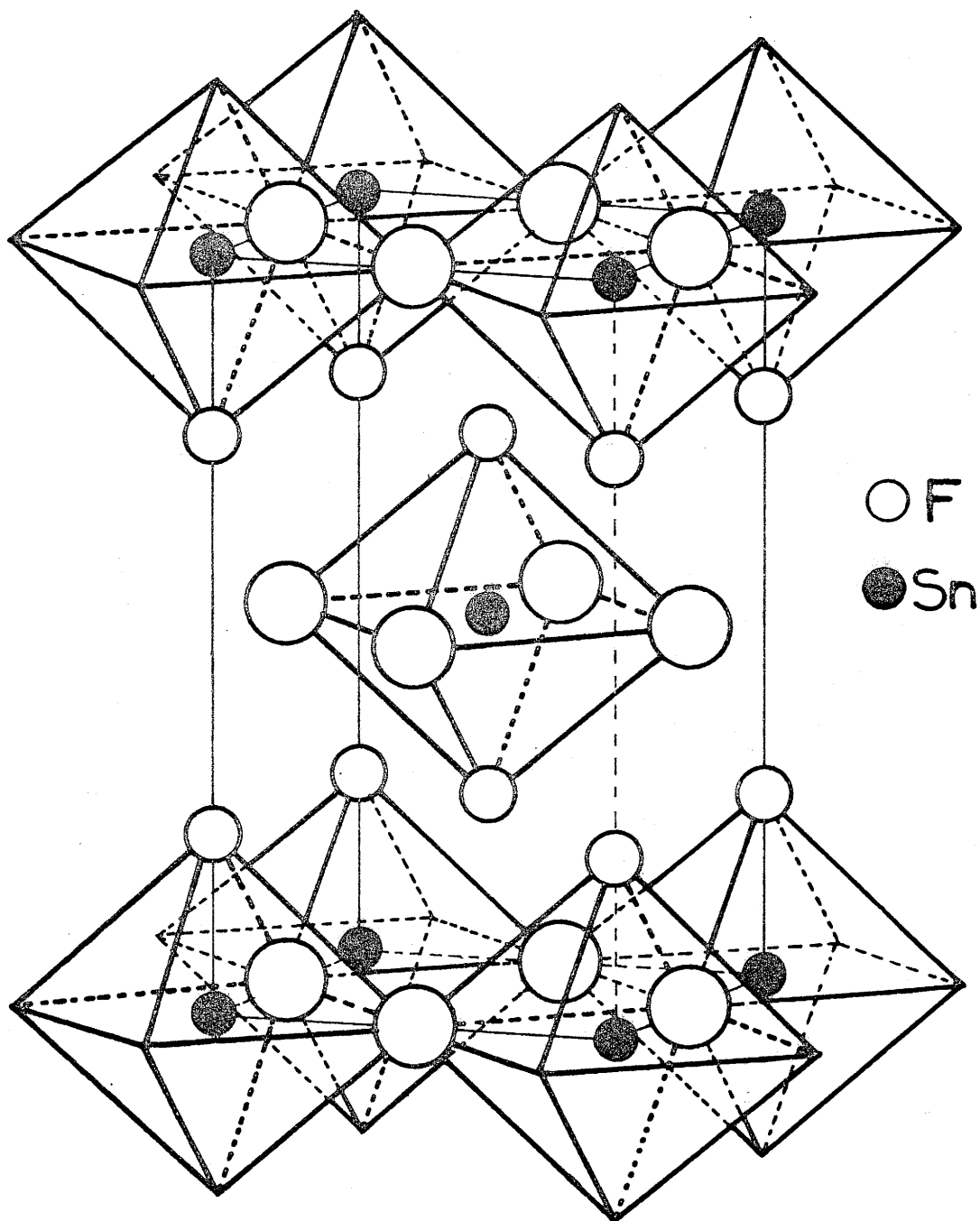


Fig. 44 - Structure de SnF₄.

- SnF_4 est obtenu par action de fluor dilué à 200°C sur SnF_2 contenu dans une nacelle de nickel. Après cette action douce, un second traitement sous 2 bar de fluor à 400°C permet d'obtenir SnF_4 .

Les fluorures Sn_7F_{16} , Sn_3F_8 , Sn_2F_6 et $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ sont préparés par réaction à l'état solide à partir de mélanges stoechiométriques de fluorures de départ. Ceux-ci sont broyés en boîte à gants puis soumis à un dégazage sous vide dynamique à 100°C . Les synthèses sont effectuées en tubes d'or scellés sous argon sec pendant 15 heures à des températures variant de 250 à 600°C . Une nouvelle homogénéisation suivie d'un recuit aux mêmes températures permet d'obtenir des phases pures.

Les différents composés sont identifiés par analyse radiocristallographique effectuée à l'aide de diffractogrammes de poudre obtenus sur un spectrogoniomètre Philips. Le rayonnement utilisé est celui de la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre. La caractérisation est effectuée à l'aide d'une cellule étanche.

III - 3 - INTERPRETATIONS DES PARAMETRES MÖSSBAUER DE DIVERS COMPOSES D'ETAIN.

Les caractéristiques Mössbauer de nombreux composés de l'étain ont été déterminées ces dernières années. Beaucoup de ces travaux ont été menés en vue d'établir des corrélations entre les paramètres Mössbauer observés et les propriétés des composés étudiés. Ces interprétations visent essentiellement deux objectifs suivant les paramètres considérés.

- 1)- Le déplacement isomérique relié aux structures électroniques des deux états d'oxydation de l'étain permet une estimation du caractère ionocovalent des liaisons étain-ligandes. Pour Sn(IV) l'éclatement quadrupolaire peut s'expliquer en terme de non équivalence des ligandes voisins du noyau. Pour Sn(II) , il peut

être interprété en terme d'hybridation des orbitales liantes et non liantes. Dans le cas de Sn(II) le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire ne peuvent pas être considérés séparément.

- 2)- La dépendance thermique de l'absorption résonnante et du déplacement isomérique permet d'obtenir les paramètres dynamiques du réseau et contribue à la connaissance des liaisons inter et intramoléculaires dans le solide.

III-3-1- DEPLACEMENT ISOMERIQUE ET ECLATEMENT QUADRU-
POLAIRE DE DIVERS COMPOSES D'ETAIN A 293 K.

LEES et FLINN (35) ont montré qu'il existait une relation directe entre le déplacement isomérique à 293 K et le nombre effectif d'électrons 5s et 5p :

$$\delta = - 0,38 + 3,10n_s - 0,20n_s^2 - 0,17n_s n_p \text{ [III.1]}$$

où n_s représente le nombre d'électrons 5s
et n_p représente le nombre d'électrons 5p

On remarque que le déplacement chimique augmente avec le nombre d'électrons s et qu'il décroît avec le nombre d'électrons p.

Les déplacements isomériques calculés pour les différents nombres effectifs d'électrons 5p sont représentés à la figure 45 en traits pleins. Les courbes en pointillés montrent les déplacements isomériques prévus pour un ion Sn^{2+} ($n_s + n_p = 2$), un atome neutre ($n_s + n_p = 4$) et un ion Sn^{4+} ($n_p = 3n_s$).

Les déplacements isomériques des composés de l'étain peuvent également s'exprimer en fonction de la différence d'électronégativité $\Delta\chi_p$ entre l'étain et l'atome

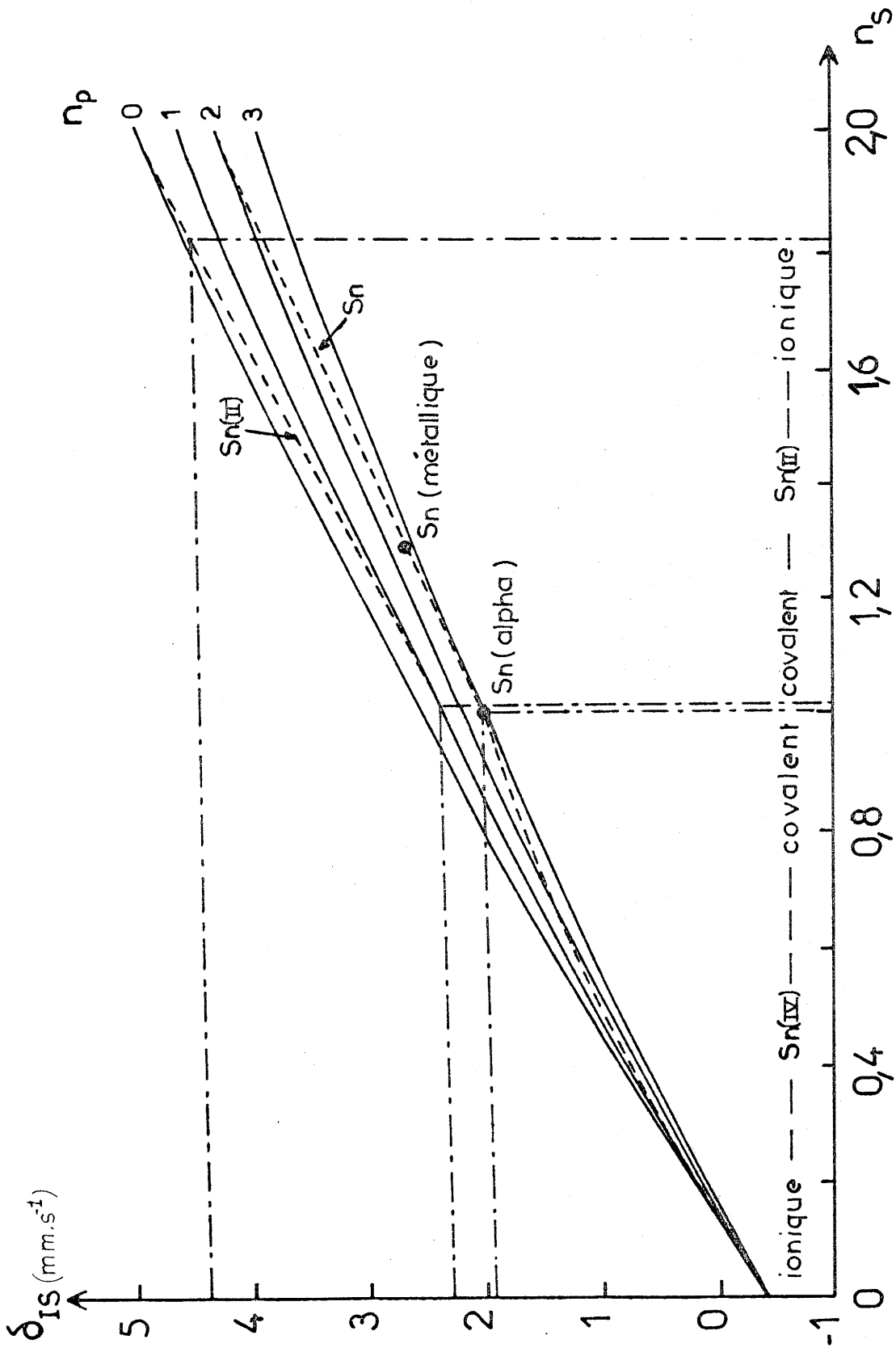


Fig. 45 - Déplacement isomérique en fonction du nombre effectif d'électrons 5s et 5p.

qui lui est lié :

$$\delta = 1,92 - 0,795 \Delta\chi_p - 0,1775 (\Delta\chi_p)^2 \quad [\text{III.1}']$$

χ_p : électronégativité dans l'échelle de Pauling.

III-3-1-1- DEPLACEMENT ISOMERIQUE ET ECLATEMENT
QUADRUPOLAIRE DE Sn(IV).

Les déplacements isomériques observés de l'étain (IV) varient de $1,9 \text{ mm.s}^{-1}$ pour les composés fortement covalents à $-0,4 \text{ mm.s}^{-1}$ pour les composés essentiellement ioniques. Ils sont en accord avec la relation III.1 (Fig. 45). Il y a également concordance parfaite entre les valeurs des déplacements isomériques et des différences d'électronégativité. Dans le tableau IV-a sont rassemblés les déplacements isomériques et les différences d'électronégativité pour les halogénures d'étain (IV).

La différence d'électronégativité effective entre Sn(IV) et le groupement fonctionnel qui lui est lié peut donc être calculée à partir du déplacement isomérique. Des informations sont ainsi apportées sur le caractère ionocovalent de la liaison Sn(IV)-ligande. Ce calcul ne peut s'appliquer à des composés de l'étain contenant des ligandes de natures différentes.

Pour de nombreux composés de Sn(IV) l'éclatement quadrupolaire est nul. Pour quelques phases les valeurs observées sont relativement faibles et correspondent à des environnements dissymétriques.

III-3-1-2- DEPLACEMENT ISOMERIQUE ET ECLATEMENT
QUADRUPOLAIRE DE Sn(II).

Le déplacement chimique de Sn(II) ne peut pas s'interpréter en terme de différence d'électronégativité. Les valeurs reportées pour les halogénures d'étain (II) montrent qu'il n'y a plus de relation entre l'électronégativité et le déplacement isomérique (Tableau IV-b).

Composés	$\Delta\chi_p$	$\delta_{mm.s^{-1}}$
SnF ₄	4,00	-0,40
SnCl ₄	3,00	0,84
SnBr ₄	2,80	1,05
SnI ₄	2,40	1,52

Tableau IV-a- Différences d'électronégativité et déplacements isomériques des halogénures d'étain (IV).

Composés	$\Delta\chi_p$	$\delta_{mm.s^{-1}}$
SnF ₂	4,00	3,60
SnCl ₂	3,00	4,07
SnBr ₂	2,80	3,93
SnI ₂	2,40	3,85

Tableau IV-b- Différences d'électronégativité et déplacements isomériques des halogénures d'étain (II).

Une bonne interprétation du déplacement isomérique de Sn(II) utilise un modèle basé sur la perturbation d'un ion stanneux idéal par un effet de champ cristallin.

Un ion Sn(II) idéal ($4d^{10}5s^2$) est caractérisé par un déplacement isomérique de $4,84 \text{ mm.s}^{-1}$ en accord avec la relation III.1. Cette valeur est beaucoup plus grande que toutes celles qui ont été observées pour les composés d'étain (II). Un ion stanneux non idéal présente un état 5s-5p hybridé. Si la configuration 5s-5p a un caractère purement covalent le déplacement isomérique est égal à $2,26 \text{ mm.s}^{-1}$ (relation III.1).

L'éclatement quadrupolaire pour Sn(II) est dû à la présence d'électrons p. Dans ce cas la contribution de réseau au gradient de champ électrique au niveau du noyau d'étain peut être négligée devant la contribution de valence (relation A.16). Une corrélation entre le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire a été proposée par LEES et FLINN (Fig. 46) (36).

Les points expérimentaux se répartissent au voisinage de deux droites (A et B) qui se coupent pour $\delta = 4,84 \text{ mm.s}^{-1}$. Les pentes des deux droites diffèrent d'un facteur 2. L'existence de ces deux lignes peut s'interpréter de la manière suivante :

- Pour la droite A, seul un caractère P_z est considéré dans la fonction d'onde de l'ion stanneux.
- Pour la droite B, les liaisons sont essentiellement planaires avec des contributions égales de caractère p_x et p_y .

Pour une même contribution de fonction d'onde p, le cas p_x - p_y produit un gradient de champ électrique d'amplitude moitié de celui produit dans le cas p_z et de signe opposé.

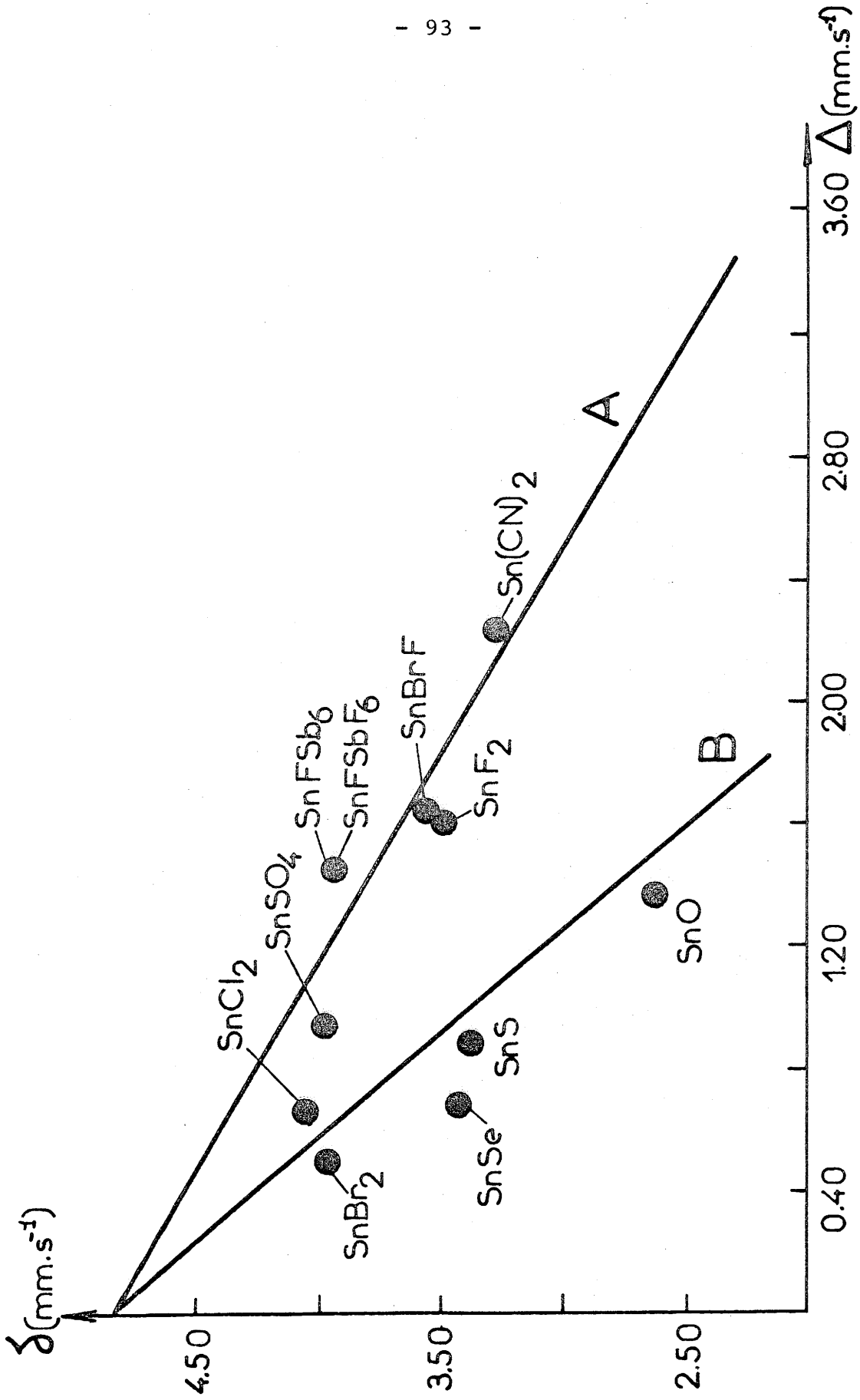


Fig. 46 - Evolution du déplacement isomérique avec l'éclatement quadropolaire de quelques composés stanneux.

III-3-2- DEPENDANCE THERMIQUE DE L'ABSORPTION
RESONNANTE ET DU DEPLACEMENT ISOMERIQUE.

III-3-2-1- RELATIONS GENERALES.

Pour un solide de Debye la variation du facteur de Lamb-Mössbauer f en fonction de la température s'exprime par la relation (cf. Annexe A-5).

$$f = \exp \left\{ - \frac{3 E_R}{2 k_B \theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y dy}{e^y - 1} \right] \right\} \quad [\text{III-2}]$$

où θ_D est la température de Debye.

- Pour les basses températures ($T \ll \theta_D$), la limite supérieure θ_D/T devient très grande et l'intégrale prend la valeur de $\frac{\pi^2}{6}$, d'où :

$$f_{\text{B.T.}} \approx \exp \left\{ - \frac{3 E_R}{2 k_B \theta_D} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right] \right\} \quad [\text{III.3}]$$

dans ces conditions, au zéro absolu, le facteur f ne peut être égal à 1 et prend la valeur limite

$$f_{\text{OK}} = \exp \left(- \frac{3 E_R}{2 k_B \theta_D} \right) \quad [\text{III.4}]$$

- Aux températures élevées y est une variable qui reste petite. L'intégration et le développement limité conduit alors à une valeur approximative du facteur f :

$$f_{\text{H.T.}} \approx \exp \left(- \frac{6 E_R}{k_B \theta_D} \cdot \frac{T}{\theta_D} \right) \quad [\text{III.5}]$$

La figure 47 représente l'évolution thermique de $\text{Log } f$ pour un solide de Debye. Deux variations sont observées :

- parabolique aux basses températures
- linéaire pour les températures élevées

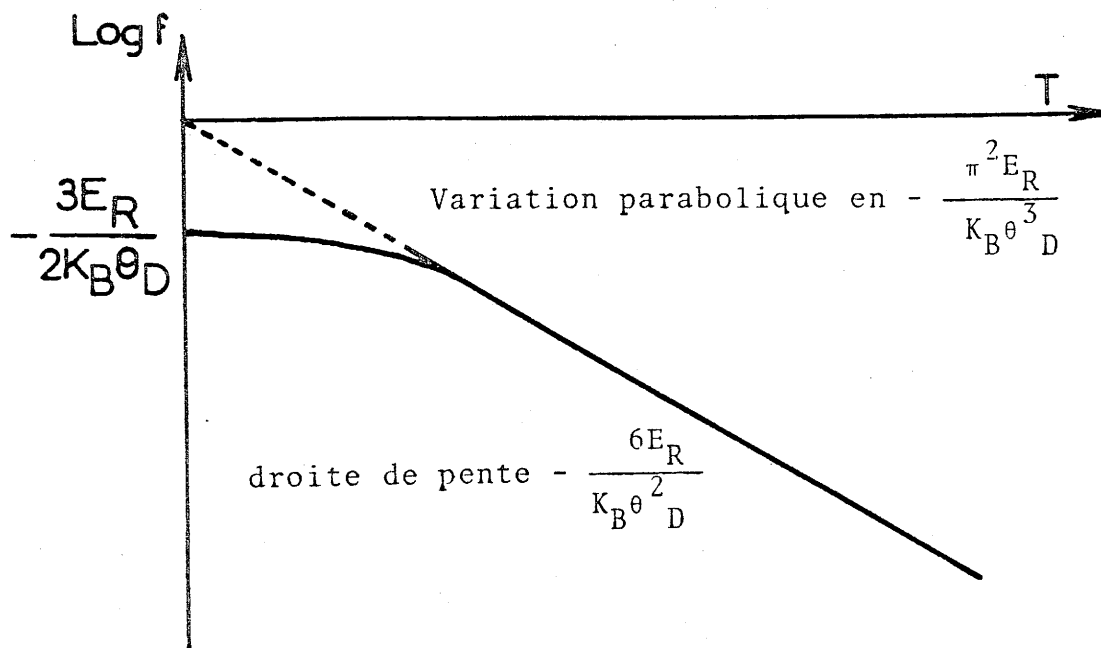


Fig. 47 - Variation du coefficient de Lamb-Mössbauer en fonction de la température pour un solide de Debye.

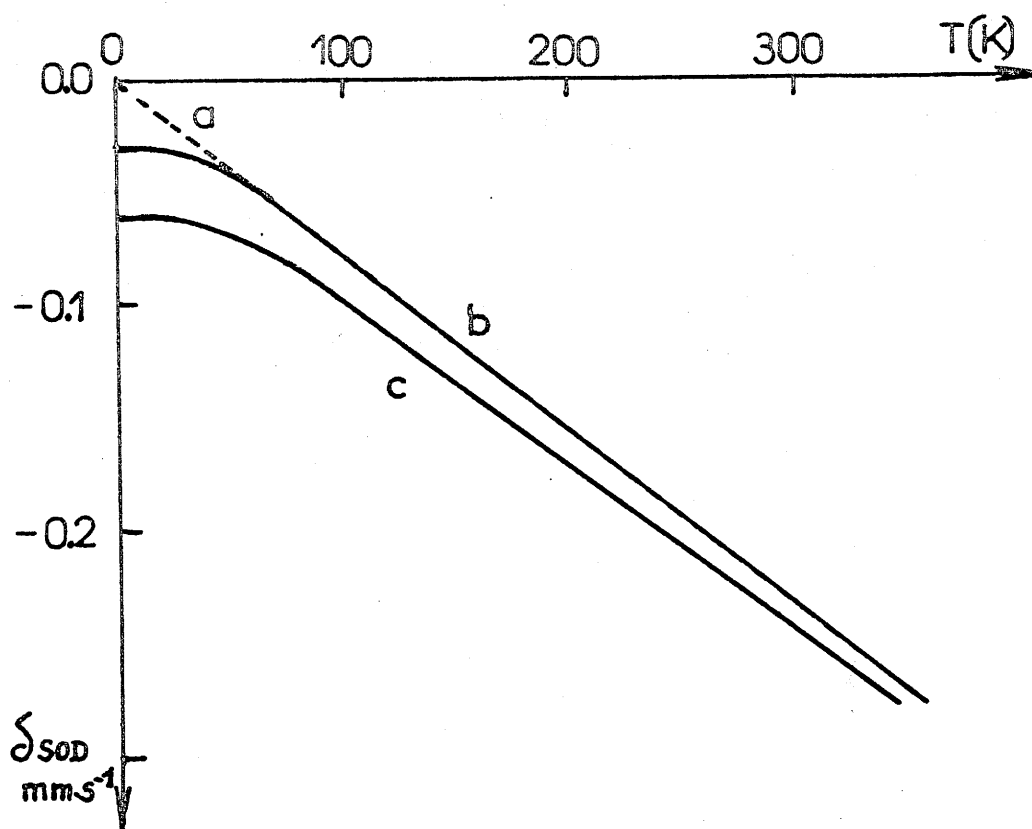


Fig. 48 - Variation thermique du déplacement isomérique pour diverses températures de Debye.

- a) - $\theta_D = 0K$
- b) - $\theta_D = 100K$
- c) - $\theta_D = 200K$

Un comportement analogue est présenté par la variation thermique du déplacement isomérique (Fig. 48).

La détermination de la fraction sans recul pour un absorbeur est un problème relativement difficile à résoudre. Deux méthodes sont généralement employées :

- Dans un premier cas, si l'on suppose la radiation correctement isolée, il s'agit de séparer la fraction résonnante du rayonnement transmis sans recul. Il faut alors comparer les surfaces des spectres obtenus avec la même source pour différentes quantités d'absorbants. Cette méthode est peu précise car on ne peut augmenter dans de grandes proportions les quantités d'absorbant pour rester dans l'approximation de l'absorbeur mince.
- L'autre méthode consiste à considérer la variation de la surface des raies Mössbauer normalisées en fonction de la température. Dans l'approximation des absorbeurs minces, l'aire normalisée des absorptions résonnantes varie proportionnellement à f :

$$\frac{d \text{Log } f}{dT} = \frac{d \text{Log } A}{dT} \quad [\text{III.6}]$$

C'est cette dernière méthode que nous avons employée.

Pour un absorbeur mince l'évolution thermique du logarithme de l'aire mesurée est linéaire dans l'approximation des hautes températures :

$$\frac{d \text{Log } A}{dT} = \frac{6E_R}{k_B \theta_D^2} \quad [\text{III.7}]$$

On considère généralement que le domaine de validité du domaine des hautes températures est défini pour $T > \theta_D/2$. Pour la plupart des composés de l'étain, θ_D est de l'ordre de 100 à 200K. La température de 77K a été prise comme limite de la variation linéaire de Log A en fonction de la

température pour les études qui ont été réalisées. En remplaçant l'énergie de recul E_R dans la relation III.7 par l'énergie Mössbauer de la transition E_γ on obtient :

$$\frac{d \text{Log } A}{dT} = - \frac{3E_\gamma^2}{k_B M c^2 \theta_D^2} \quad [\text{III.8}]$$

La détermination de la température θ_D permet alors de calculer le facteur f à partir de la relation :

$$f = \exp \left(- \frac{3E_\gamma^2 T}{k_B M c^2 \theta_D^2} \right) \quad [\text{III.9}]$$

III-3-2-2- MODELE D'HERBER.

Plusieurs études des modes de vibration de réseaux solides ont été réalisées par R.H. HERBER et coll. (37/39). Des différences ont été observées entre les résultats obtenus notamment par spectroscopie Raman et spectroscopie Mössbauer. Celles-ci disparaissent lorsqu'on remplace la masse atomique du noyau résonnant par une masse effective vibrante M_{eff} . HERBER propose également de remplacer la température de Debye θ_D par des températures de réseau θ_M et θ'_M directement liées à la masse considérée. La relation III.8 s'écrit alors :

$$\frac{d \text{Log } A}{dT} = - \frac{3E_\gamma^2}{k_B M c^2 \theta_M^2} = \frac{3E_\gamma^2}{k_B M_{\text{eff}} c^2 \theta'_M{}^2} \quad [\text{III.10}]$$

La masse effective vibrante se déduit de la dépendance thermique du déplacement isomérique (relation A.12). Dans l'approximation des hautes températures la variation du déplacement isomérique en fonction de la température peut se représenter par un développement limité :

$$\delta(T) = - \frac{1}{2} \frac{3k_B T}{M c^2} \left[1 + \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_M}{T} \right)^2 - \frac{1}{1680} \left(\frac{\theta_M}{T} \right)^4 \dots \right] \quad [\text{III.11}]$$

Si on néglige les termes d'ordre supérieur et si on introduit la notion de masse effective vibrante M_{eff} on obtient :

$$\frac{d\delta}{dT} = - \frac{3}{2} \frac{E_{\gamma} k_B}{M_{\text{eff}} c^2} \quad [\text{III.12}]$$

Cette méthode faisant intervenir la masse effective vibrante conduit à des valeurs de la température de réseau beaucoup plus proches de celles obtenues par d'autres techniques, comme la diffusion Raman notamment, que celles déterminées à partir de la masse atomique.

III - 4 - LES PARAMETRES MÖSSBAUER A 293K DES DIFFERENTS COMPOSES DU SYSTEME SnF₂-SnF₄.

Les spectres Mössbauer à 293K des différents composés du système SnF₂-SnF₄ sont présentés à la figure 49. Les différents paramètres Mössbauer relatifs à ces composés sont rassemblés au tableau V. Les valeurs ont été classées dans l'ordre croissant du déplacement isomérique de Sn(II). Nous avons reporté dans ce tableau les valeurs précédemment publiées. Pour SnF₂ et Sn₂F₆ seules les valeurs correspondant aux phases α , stables à 293K, ont été mentionnées.

III-4-1- CARACTERISTIQUES MÖSSBAUER DE L'ETAIN (IV)

Dans les fluorures d'étain (IV) les valeurs du déplacement isomérique relevées dans la littérature sont comprises entre -0,26 et -0,47mm.s⁻¹. Ces valeurs sont en parfait accord avec les deux corrélations proposées dans le paragraphe précédent. Pour les différentes compositions définies du système SnF₂-SnF₄, les déplacements isomériques de Sn(IV) sont similaires à ceux observés pour les autres fluorures : -0,32 < δ < -0,39mm.s⁻¹ mais l'évolution est faible.

Les valeurs de l'éclatement quadrupolaire de Sn(IV) augmentent de Sn₇F₁₆ à SnF₄. Un tel effet n'est généralement pas observé pour des composés ioniques de Sn(IV). Plusieurs fluorures d'étain (IV) que nous avons étudiés peuvent être considérés comme des composés essentiellement ioniques (4d¹⁰). Dans ces conditions la contribution de valence du gradient de champ électrique est négligeable devant la

Composés	Sn (IV)			Sn (II)			
	δ (a) mm.s ⁻¹	Δ (b) mm.s ⁻¹	Γ (c) mm.s ⁻¹	δ (a) mm.s ⁻¹	Δ (b) mm.s ⁻¹	Γ (c) mm.s ⁻¹	g_{II} (d)
α -SnF ₂ *				3.462 (4)	1.561 (4)	0,92 (1)	1.18 (9)
α -SnF ₂ ()				3.43	1.53	0.55 (e)	1.15
Sn ₇ F ₁₆ *	-0.325 (5)	0	0.94 (1)	3.696 (4)	1.312 (4)	1.10-0.95 (2)	1.42 (4)
Sn ₃ F ₈ *	-0.315 (4)	0.510 (5)	0.98 (2)	3.822 (4)	1.265 (4)	1.00 (2)	1.06 (2)
Sn ₃ F ₈	-0.37	-	-	3.82	1.34	-	-
α -Sn ₂ F ₆ *	-0.392 (5)	0.680 (5)	0.95 (1)	4.103 (5)	0.493 (5)	1.12 (2)	0
Sn ₁₀ F ₃₄ *	-0.337 (5)	0.995 (5)	1.00 (2)	4.510 (4)	0	0.90 (7)	0
SnF ₄ *	-0.359 (5)	1.82 (5)	1.05 (2)				
SnF ₄ (1)	-0.355	1.80					

* ce travail Tableau V - Paramètres Mössbauer à 293K des différents composés du système SnF₂-SnF₄

(a) - δ : déplacement isomérique relatif à CaSnO₃

(b) - Δ : éclatement quadropolaire

(c) - Γ : largeur à mi-hauteur

(d) - g_{II} : paramètre Goldanskii-Karyagin

(e) - g_{II} : largeur de raie calculée avec l'intégrale de transmission

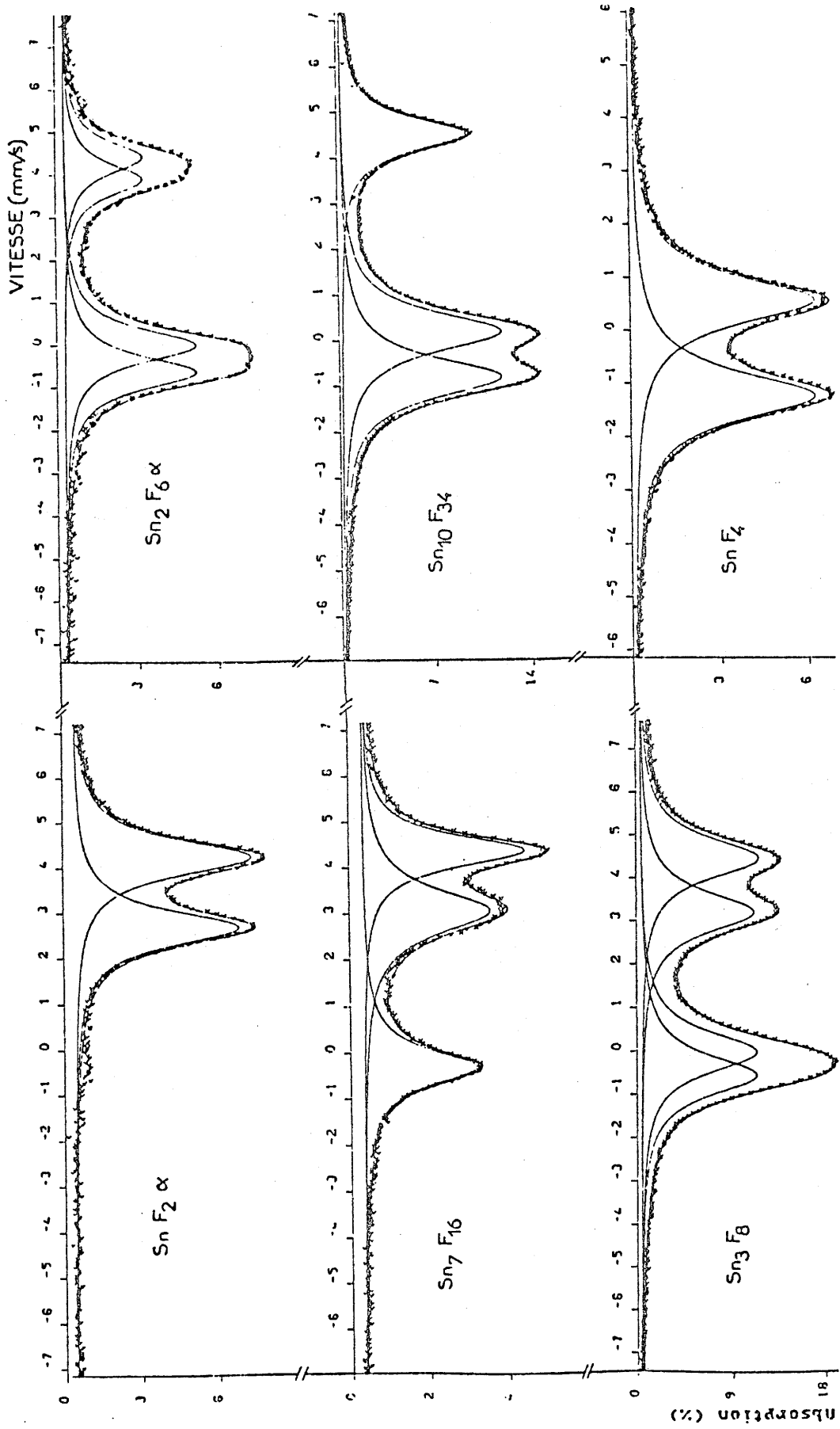


Fig. 49 - Spectres Mössbauer à 293K des composés du système SnF_2 - SnF_4 .

contribution du réseau (relation A.16). SnF_4 présente un éclatement quadrupolaire très élevé signalé par de nombreux auteurs (40 à 43). Les 6 atomes de fluor des octaèdres $[\text{SnF}_6]$ présents dans la figure 44, ne sont pas équivalents. Cette dissymétrie semble être seule responsable de la valeur élevée de l'éclatement quadrupolaire. Dans Sn_3F_8 l'environnement de Sn(IV) est également octaédrique, cependant deux atomes de fluor de cet environnement sont liés à des atomes Sn(II). L'anisotropie des forces de liaison provoque donc l'apparition d'un éclatement quadrupolaire observé. Pour SnF_4 et Sn_3F_8 l'éclatement quadrupolaire peut donc être interprété en terme de non équivalence des atomes de fluor entourant le noyau d'étain (IV). La même explication peut être proposée pour $\text{Sn}_2\text{F}_6^\alpha$ et $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$. Aucun effet quadrupolaire n'est observé sur le noyau Sn(IV) de Sn_7F_{16} . C'est donc le seul fluorure d'étain(IV) de cette série qui suivrait la règle générale.

III-4-2- CARACTERISITIKUES MÖSSBAUER DE L'ETAIN (II).

En reportant les déplacements isomériques observés dans la relation III.1 nous pouvons calculer le caractère p des liaisons Sn(II)-F de chaque composé du système $\text{SnF}_2 - \text{SnF}_4$ (Tableau IV). Le pourcentage de caractère p est pratiquement du même ordre de grandeur pour SnF_2^α , Sn_7F_{16} et Sn_3F_8 , beaucoup plus petit pour $\text{Sn}_2\text{F}_6^\alpha$ et encore plus petit pour $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$. L'étain (II) présente la plus faible densité électronique p dans $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ qui est le plus ionique de ces fluorures. Le déplacement isomérique observé pour ce composé $\delta = 4,51\text{mm.s}^{-1}$ est identique à celui déterminé pour $\text{Sn}(\text{SbF}_6)_2$ $\delta = 4,50\text{mm.s}^{-1}$ (44). Cette valeur est très proche du déplacement isomérique correspondant à l'ion Sn(II) idéal $\delta = 4,84\text{mm.s}^{-1}$ ($4d^{10}5s^2$).

Etant donné la présence d'électrons p, la contribution de réseau au gradient de champ électrique au niveau du noyau Sn(II) peut être négligée par rapport à la contribution de valence (relation A.16). L'évolution du déplacement isomérique en fonction de l'éclatement quadrupolaire (Fig. 50) pour les différents composés

Composés	Caractère p %
$\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$	17,5
$\text{Sn}_2\text{F}_6 \alpha$	34,0
Sn_3F_8	44,5
Sn_7F_{16}	49
$\text{SnF}_2 \alpha$	58

Tableau VI- Caractère p calculé pour différents composés en accord avec la relation [III.1]

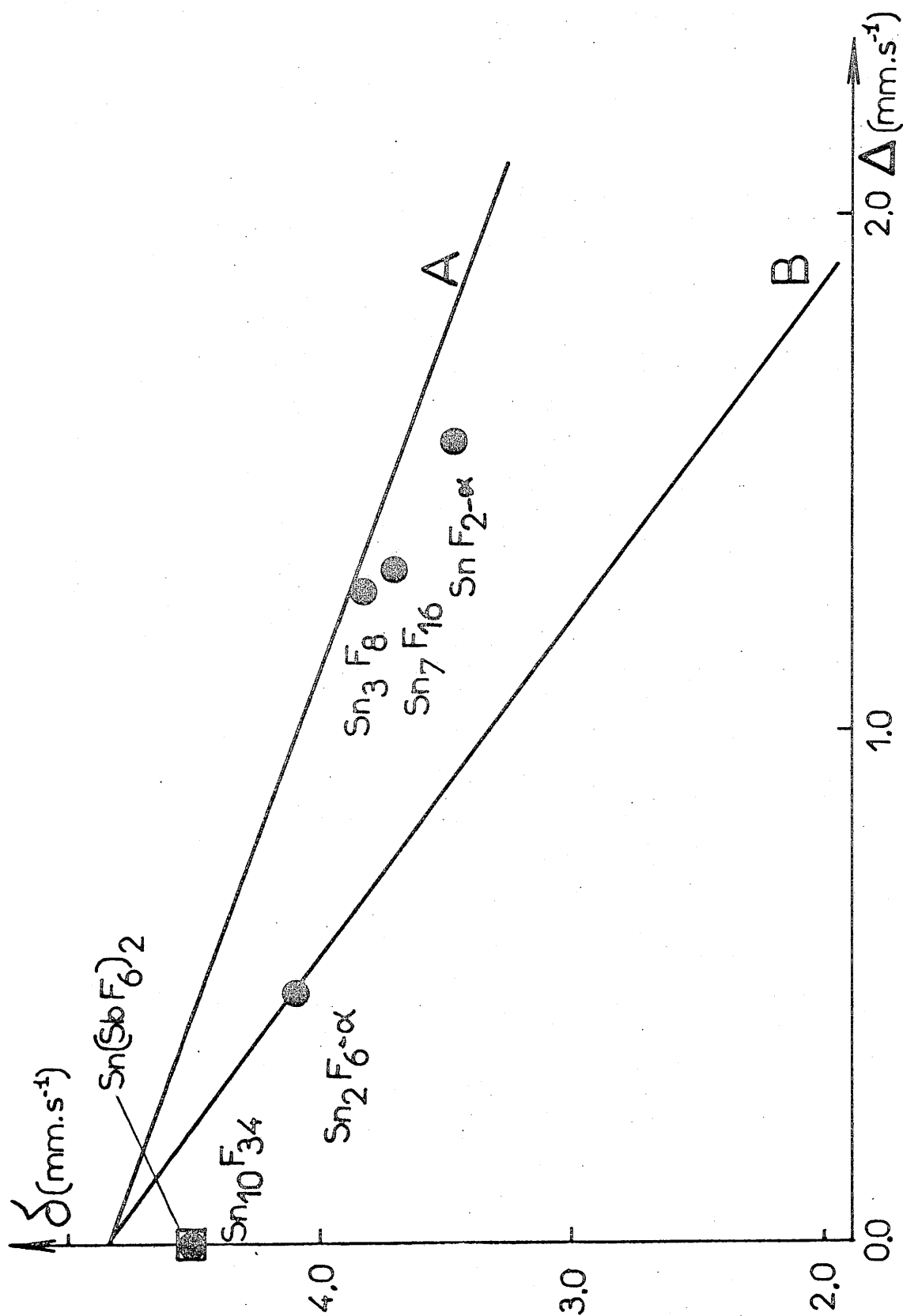


Fig. 50 - Evolution du déplacement isomérique avec l'éclatement quadropolaire de l'étain (II) des composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$.

du système $\text{SnF}_2 - \text{SnF}_4$ a été représentée dans un diagramme de LEES et FLINN. Pour les composés proches de la droite A, Sn_3F_8 , Sn_7F_{16} et SnF_2^α un caractère p_z doit être pris en compte dans la fonction d'onde alors que $\text{Sn}_2\text{F}_6^\alpha$ les orbitales p_x et p_y doivent être considérées en quantité égale. Pour $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$, Sn(II) doit être localisé, comme dans $\text{Sn}(\text{SbF}_6)_2$, dans un site de symétrie sphérique. Aucun éclatement quadrupolaire n'est observé. Dans Sn_3F_8 , Sn_7F_{16} et SnF_2^α il semble que seule une orbitale p_z soit engagée dans l'hybridation.

Un léger effet GOLDANSKII-KARYAGIN a été noté pour SnF_2 (30). Les deux composantes du doublet quadrupolaire n'ont pas la même intensité. Cette différence est donnée par le paramètre g_{11} . Un comportement identique est observé dans Sn_3F_8 et Sn_7F_{16} dans lequel l'effet est plus important. Pour ces composés la densité électronique s au niveau du noyau d'étain est réduite et le gradient de champ électrique augmente. Ceci indique que les électrons $5s$ jouent un rôle plus actif dans les liaisons hybridées avec les atomes de fluor. Par conséquent les électrons non liés acquièrent un caractère p plus important. Il semble que l'effet GOLDANSKII-KARYAGIN soit seulement dû à ce caractère p . Dans SnF_2 l'éclatement quadrupolaire est dû essentiellement aux électrons non liés de l'étain (30). Les noyaux d'étain peuvent vibrer plus facilement dans une direction perpendiculaire à l'axe de la paire non liée. Dans ces conditions la dissymétrie du doublet quadrupolaire est probablement due à une anisotropie de la fraction sans recul f du noyau de l'étain (II).

III - 5 - EVOLUTION THERMIQUE DES PARAMETRES MOSSBAUER DES COMPOSES DU SYSTEME $\text{SnF}_2 - \text{SnF}_4$.

Pour la plupart des composés du système $\text{SnF}_2 - \text{SnF}_4$ les déplacements isomériques de Sn(II) et Sn(IV) nous permettent de penser que les liaisons Sn(II)-F sont fortement ioniques alors que les liaisons Sn(IV)-F présentent un léger caractère covalent. Un tel résultat a déjà été suggéré par T. BIRCHALL et coll. pour les composés obtenus à partir de SnF_2 et d'acides de Lewis tels que SbF_5 , $\text{BF}_3 \dots$ (45).

Pour les fluorures mixtes d'étain une formulation purement ionique du type $(\text{Sn})^{2+} (\text{SnF}_6)^{2-}$ ne semble cependant pas appropriée, une représentation impliquant des ponts fluor du type ... - F - Sn(IV) - F - Sn(II) - F ... paraît meilleure. De tels ponts seraient responsables d'une rigidité plus importante du réseau et entraîneraient des fractions sans recul des noyaux d'étain relativement élevées. Une étude en fonction de la température des fluorures de cette série s'averait donc nécessaire pour vérifier une telle hypothèse.

III-5-1- ETUDE DE SnF₂.

Le difluorure d'étain (II) a fait l'objet de très nombreux travaux (30/46/47). L'évolution thermique des principales caractéristiques Mössbauer est présentée à la figure 51. Elle confirme l'existence des phases α , β et γ . Les paramètres Mössbauer obtenus à différentes températures sont rassemblés au tableau

Une régression linéaire effectuée sur les valeurs du déplacement isomérique obtenues par T. BIRCHALL et coll. (47), nous a permis d'obtenir la pente de la droite :

$$\frac{d\delta}{dT} = - 2,70.10^{-4} \text{mm.s}^{-1} \text{K}^{-1}$$

et de calculer la masse effective vibrante correspondante (relation III.12) :

$$M_{\text{eff}} = 154 \text{ uma}$$

Les températures de réseau calculées à partir de la masse vibrante et d'une régression linéaire de la fonction $\text{Log } f = f(T)$ (relation III.9) conduisent aux valeurs :

$$\theta'_M = 122 \text{ K} \quad ; \quad \theta_M = 139 \text{ K}$$

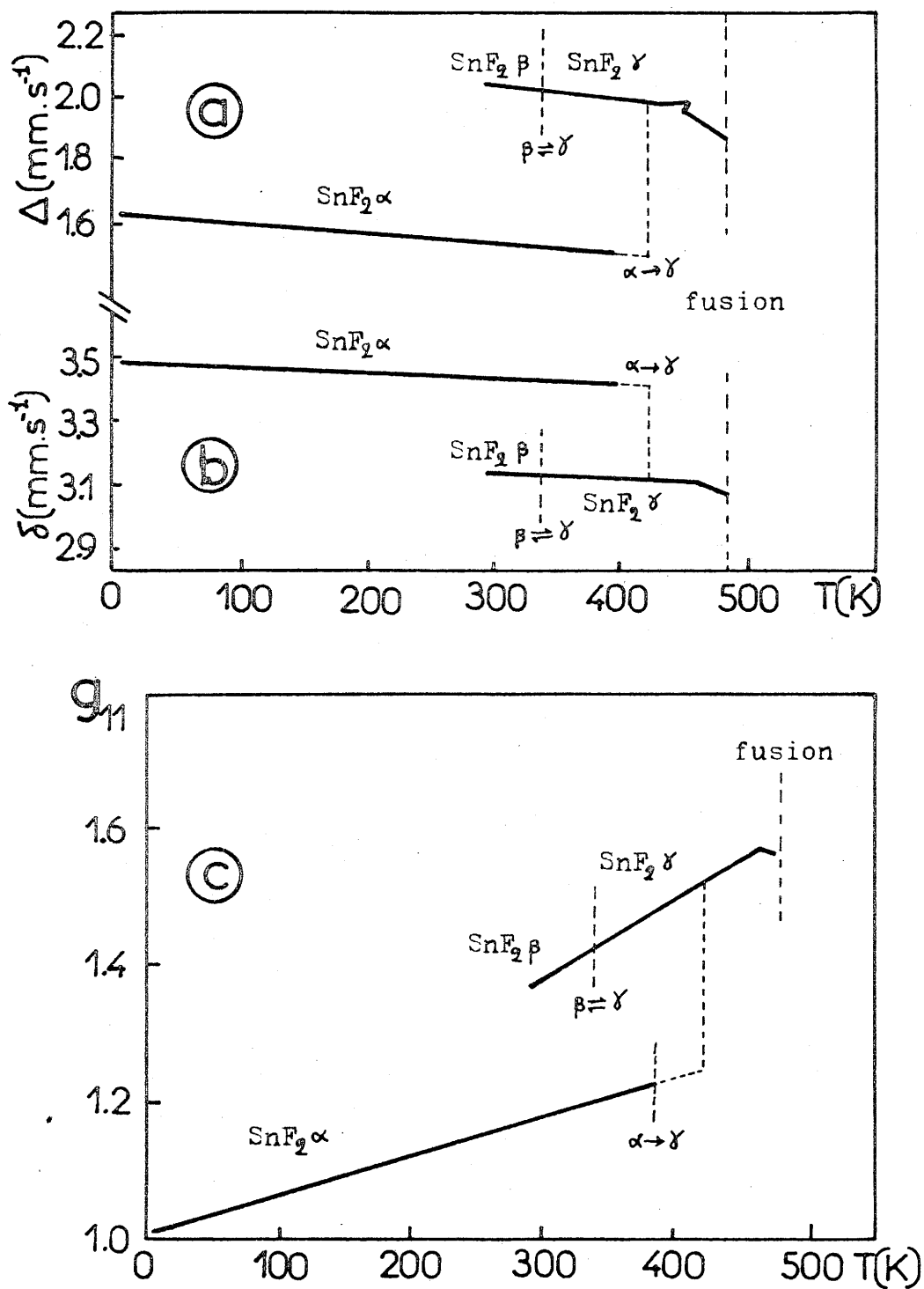


Fig. 51 - Variation thermique des paramètres Mössbauer de SnF_2 .

- a) - éclatement quadrupolaire
- b) - déplacement isomérique
- c) - paramètre g_{11} .

III-5-2- ETUDE DE Sn₇F₁₆.

Les spectres Mössbauer de Sn₇F₁₆ ont été enregistrés de 77 à 423K, pour quelques températures ils sont présentés à la figure 52. Les paramètres Mössbauer de ce composé sont rassemblés au tableau annexe III-7

La figure 53 représente la dépendance thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et de Sn(IV). Les pentes des droites obtenues par régression linéaire ont les valeurs suivantes.

$$\frac{d\delta}{dT} [\text{Sn(II)}] = (-2,4 \pm 0,1) 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \text{K}^{-1} ;$$

$$\frac{d\delta}{dT} [\text{Sn(IV)}] = (-2,4 \pm 0,1) 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \text{K}^{-1}$$

En reportant ces valeurs dans la relation III.12 on obtient les masses effectives vibrantes des deux noyaux d'étain :

$$M_{\text{eff}}[\text{Sn(II)}] = 172 \pm 10 \text{ uma} ; M_{\text{eff}}[\text{Sn(IV)}] = 172 \pm 10 \text{ uma}$$

Nous avons tracé la variation :

$$\text{Log} [A(\text{TK})/A(77\text{K})] = f(T)$$

ramenant ainsi toutes les aires déterminées aux différentes températures aux aires mesurées à 77K (Fig. 54). Les points expérimentaux servent de base à une régression linéaire qui permet de déterminer avec précision les pentes des droites. En utilisant ces valeurs et la masse atomique de l'étain on obtient (relation III.10) :

$$\theta_M[\text{Sn(II)}] = 130 \pm 4\text{K} ; \theta_M[\text{Sn(IV)}] = 163 \pm 7\text{K}$$

En considérant les masses effectives vibrantes on trouve :

$$\theta'_M[\text{Sn(II)}] = 108 \pm 3\text{K} ; \theta'_M[\text{Sn(IV)}] = 135 \pm 4\text{K}$$

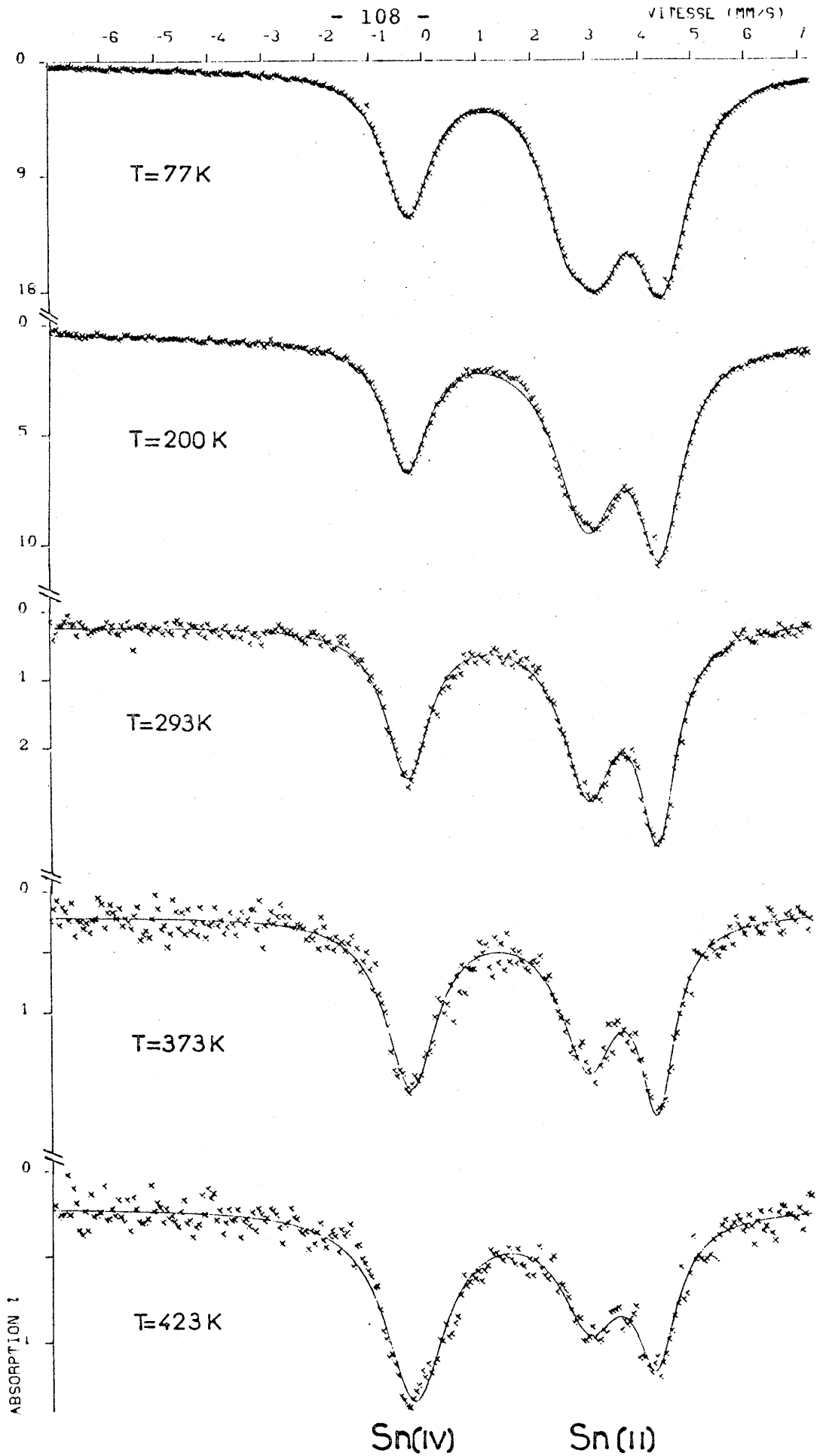


Fig. 52 - Spectres Mössbauer de Sn_7F_{16} pour diverses températures.

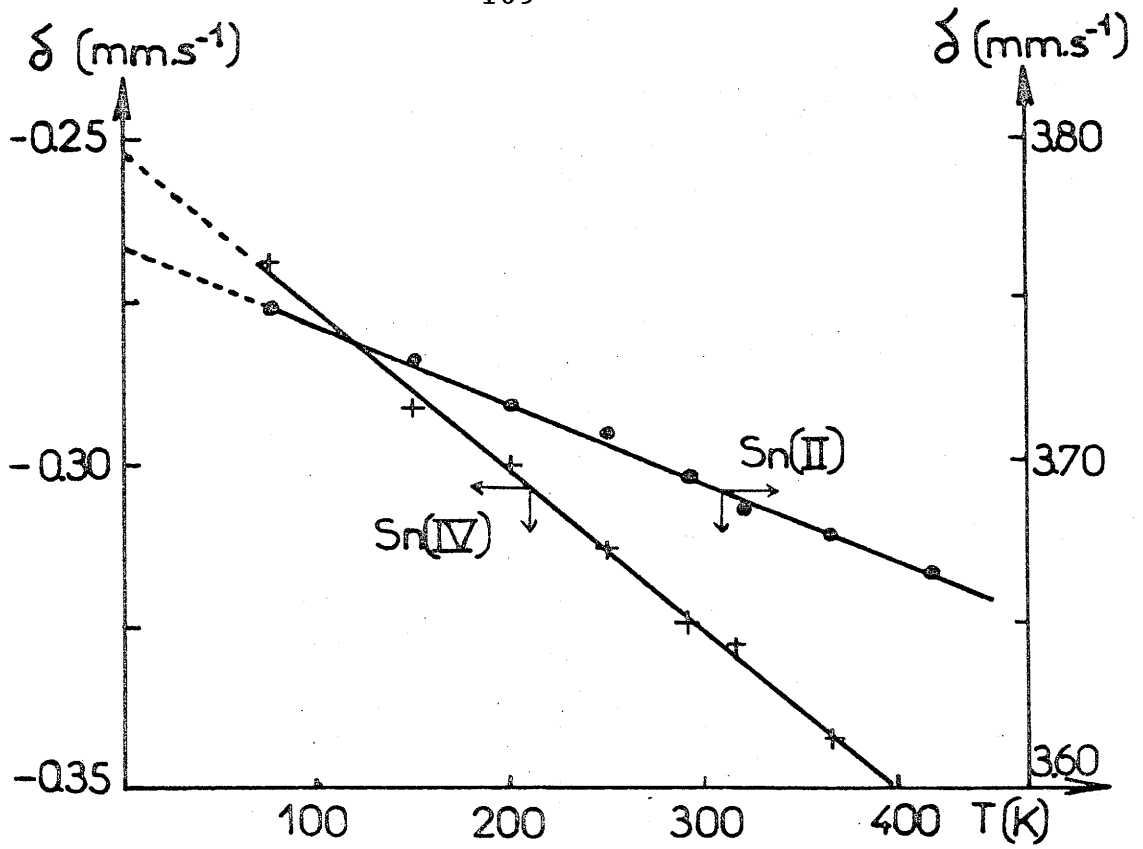


Fig. 53 - Variation thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et de Sn(IV) de Sn_7F_{16} .

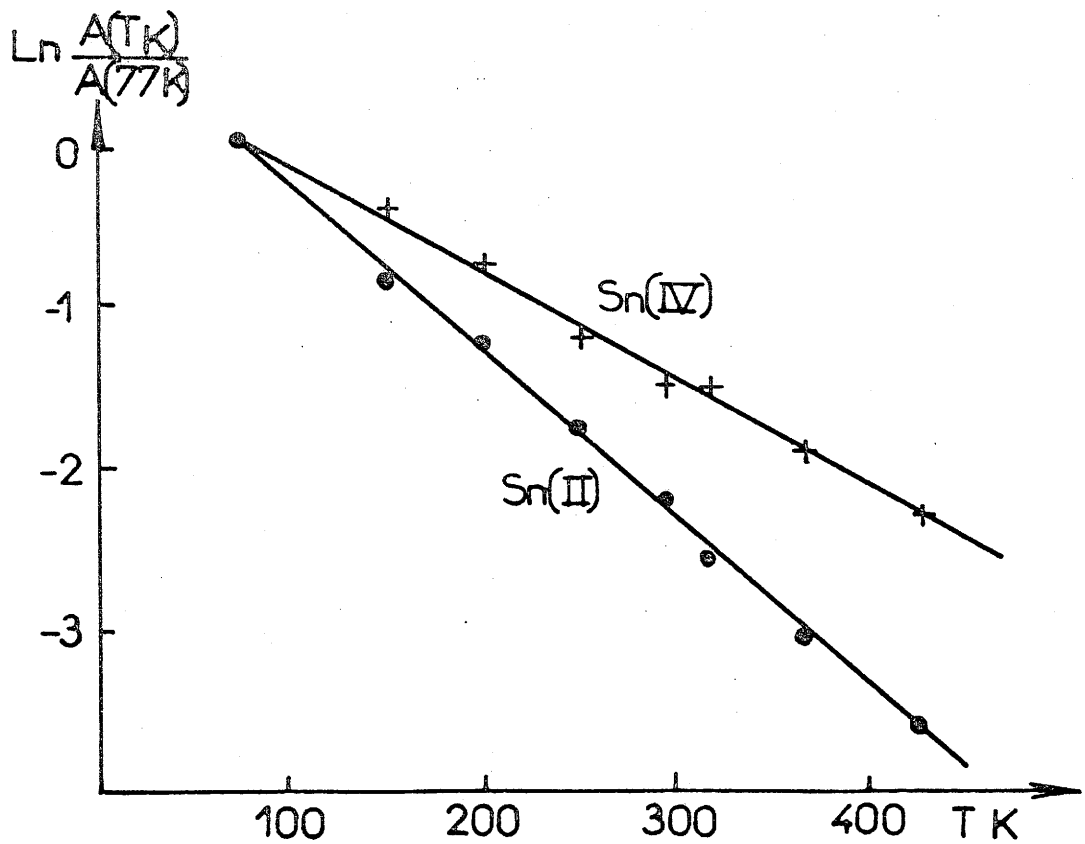


Fig. 54 - Variation thermique de $\ln [A(TK)/A(77K)]$ pour Sn_7F_{16} .

A 293K, en utilisant la masse atomique de l'étain la relation III.9 devient :

$$f = \exp - \frac{5,248.10^4}{\theta \frac{2}{M}} \quad [III.13]$$

Si on porte dans cette relation les valeurs des températures de réseau, on obtient les fractions sans recul suivantes:

$$\begin{aligned} f[\text{Sn(II)}, 293\text{K}] &= 0,04 \pm 0,01 ; \\ f[\text{Sn(IV)}, 293\text{K}] &= 0,14 \pm 0,01 \end{aligned}$$

En remplaçant la masse atomique par les masses effectives vibrantes dans la relation III.9, on trouve évidemment les mêmes valeurs pour les facteurs f si on utilise les θ'_M correspondantes.

III-5-3- ETUDE DE Sn_3F_8 .

L'étude Mössbauer de Sn_3F_8 a été effectuée pour $4,2 \leq T \leq 473\text{K}$. L'évolution en fonction de la température des spectres Mössbauer est montrée à la figure 55. Les paramètres Mössbauer ont été reportés au tableau annexe III-8.

La dépendance thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et de Sn(IV) est représentée à la figure 56. La variation est pratiquement linéaire à partir de 77K ce qui justifie le choix de cette température comme limite du domaine de validité des hautes températures.

Au dessous de cette température, la variation est de type parabolique comme le prévoit la théorie générale (Fig.48). Une régression linéaire effectuée à partir des points expérimentaux permet d'obtenir les valeurs suivantes pour les pentes des droites :

$$\begin{aligned} \frac{d\delta}{dT} [\text{Sn(II)}] &= (-4,19 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{mm.s}^{-1} \text{K}^{-1} \\ \frac{d\delta}{dT} [\text{Sn(IV)}] &= (-1,75 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{mm.s}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

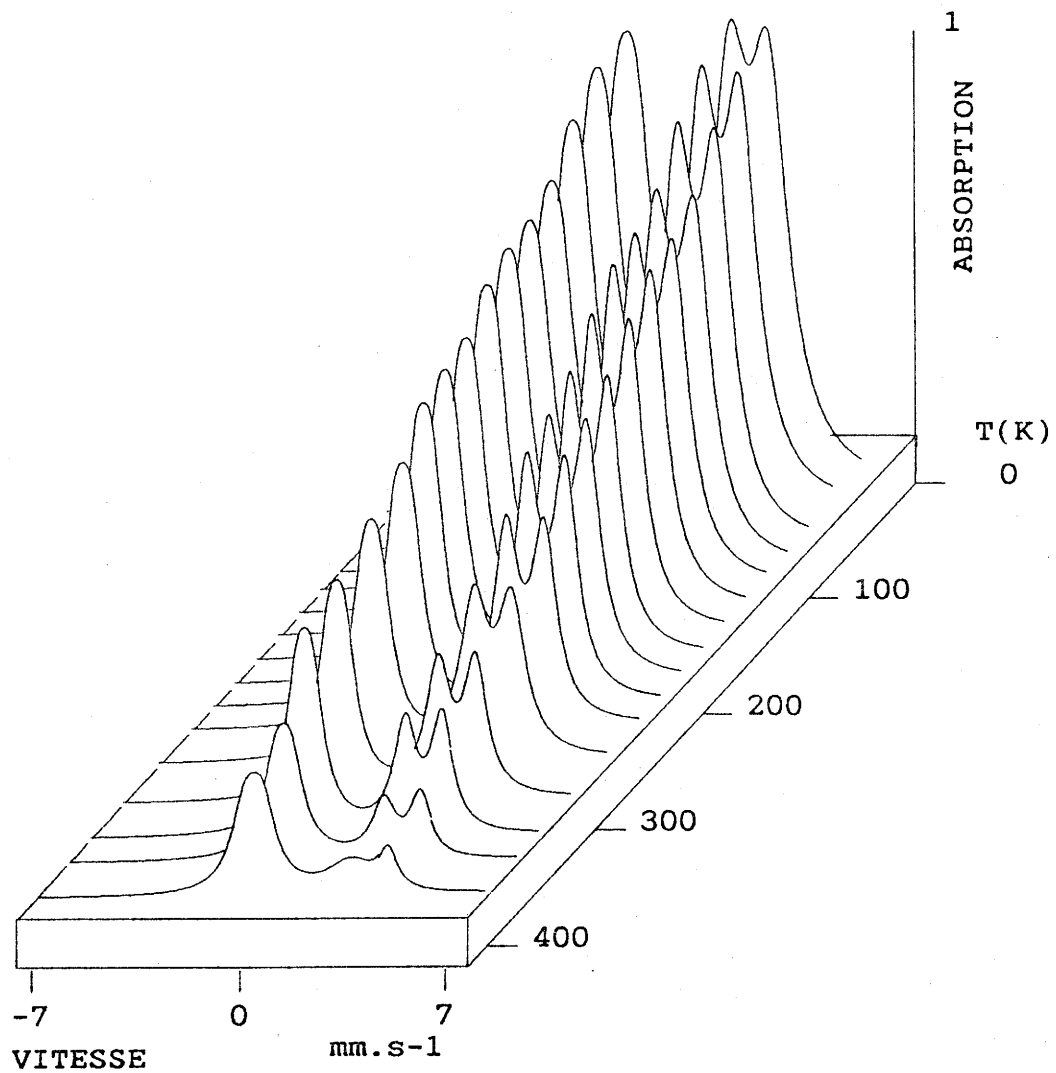


Fig. 55 - Spectres Mössbauer de Sn_3F_8 pour diverses températures.

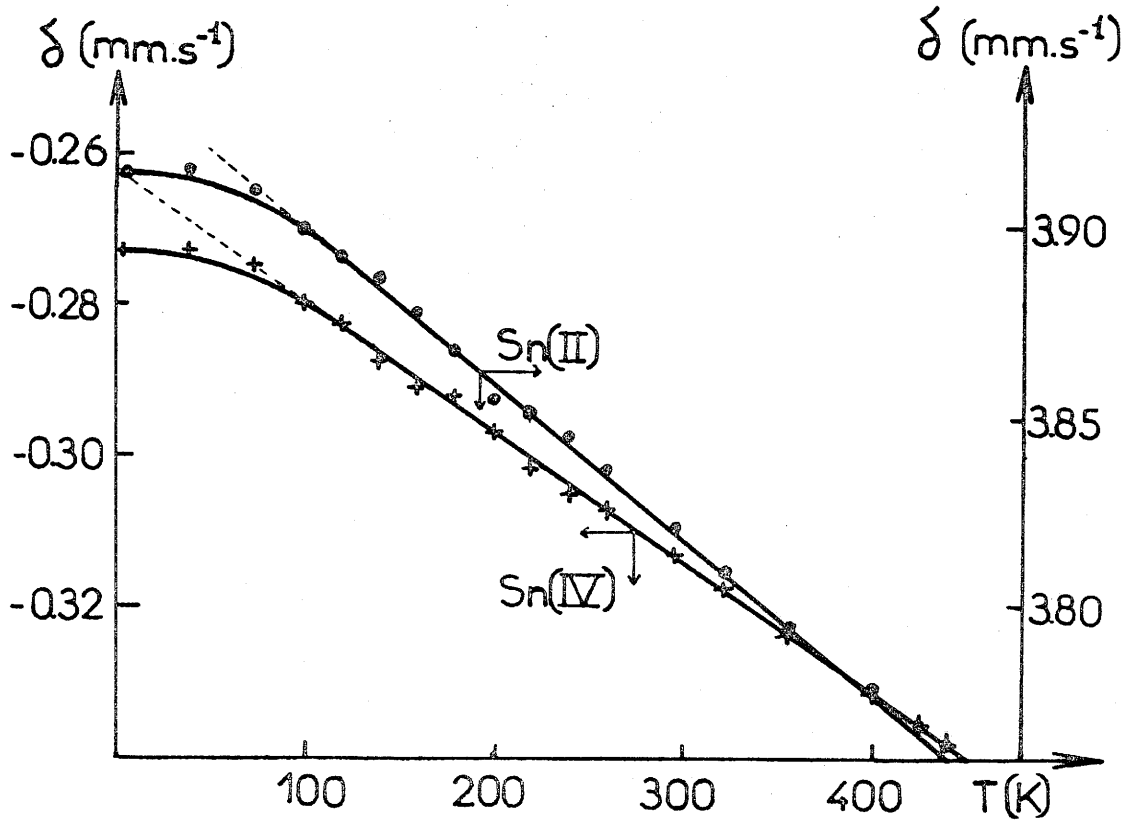


Fig. 56 - Variation thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et Sn(IV) de Sn_3F_8 .

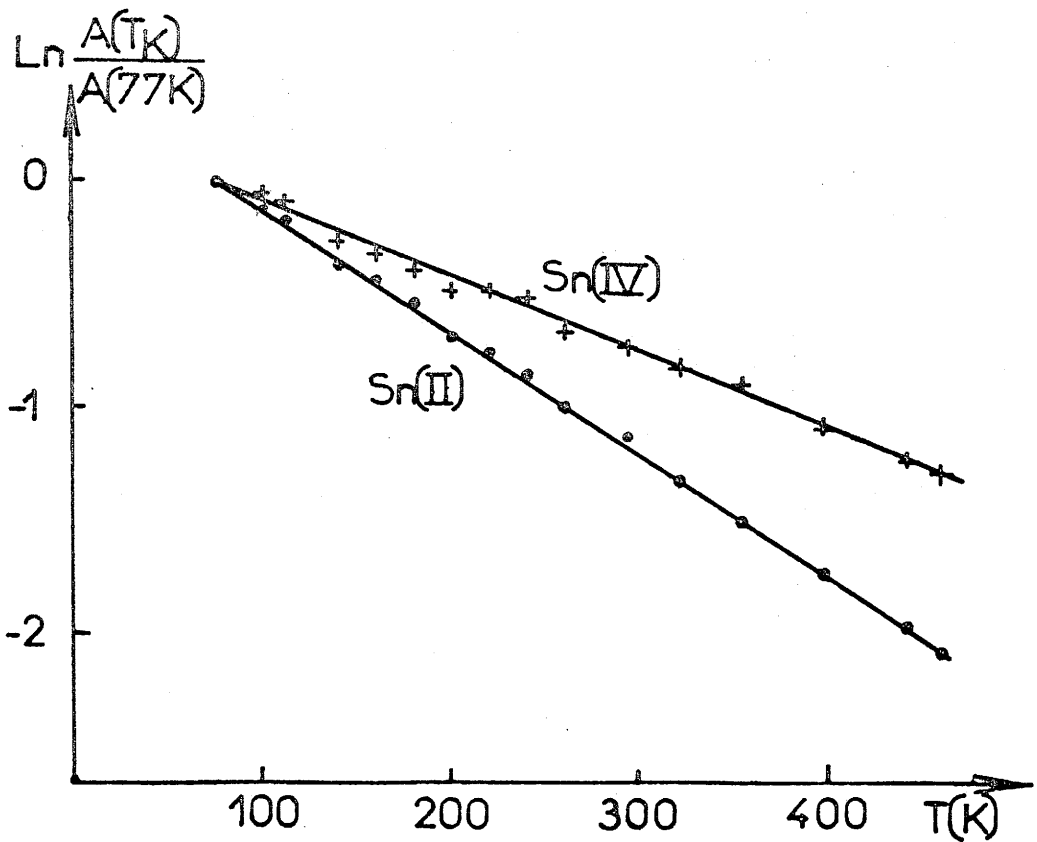


Fig. 57 - Variation thermique de $\text{Ln} [A(TK)/A(77K)]$ pour Sn_3F_8 .

Les masses effectives vibrantes calculées à partir de ces données et de la relation III.12 sont :

$$M_{\text{eff}}[\text{Sn(II)}] = 99 \pm 3 \text{uma} ; M_{\text{eff}}[\text{Sn(IV)}] = 236 \pm 8 \text{uma}$$

Les variations de $\text{Log} [A(\text{TK})/A(77\text{K})] = f(T)$ pour les deux noyaux d'étain sont montrées à la figure 57 . Les pentes des droites permettent de calculer :

- Les températures de réseau en tenant compte de la masse atomique de l'étain.

$$\theta_M[\text{Sn(II)}] = 181 \pm 6\text{K} ; \theta_M[\text{Sn(IV)}] = 230 \pm 7\text{K}$$

- Les températures de réseau faisant intervenir les masses effectives vibrantes.

$$\theta'_M[\text{Sn(II)}] = 199 \pm 6\text{K} ; \theta'_M[\text{Sn(IV)}] = 164 \pm 5\text{K}$$

Si on porte les valeurs de θ_M ou de θ'_M dans la relation III.9 on obtient les fractions sans recul à 293K :

$$f[\text{Sn(II)}, 293\text{K}] = 0,20 \pm 0,02 ; f[\text{Sn(IV)}, 293\text{K}] = 0,37 \pm 0,02$$

III-5-4- ETUDE DE Sn_2F_6 .

L'étude par résonance Mössbauer a été effectuée de 4,2 à 450K. Nous avons reporté les spectres relatifs à quelques températures à la figure 58 et rassemblé les paramètres correspondants au tableau annexe III-9.

La figure 59 montre l'évolution thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et Sn(IV) pour $77 \leq T \leq 378\text{K}$.

Les pentes des droites ont respectivement les valeurs suivantes :

$$\frac{d\delta}{dT} [\text{Sn(II)}] = (-2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{mm.s}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\frac{d\delta}{dT} [\text{Sn(IV)}] = (-1,39 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{mm.s}^{-1} \text{K}^{-1}$$

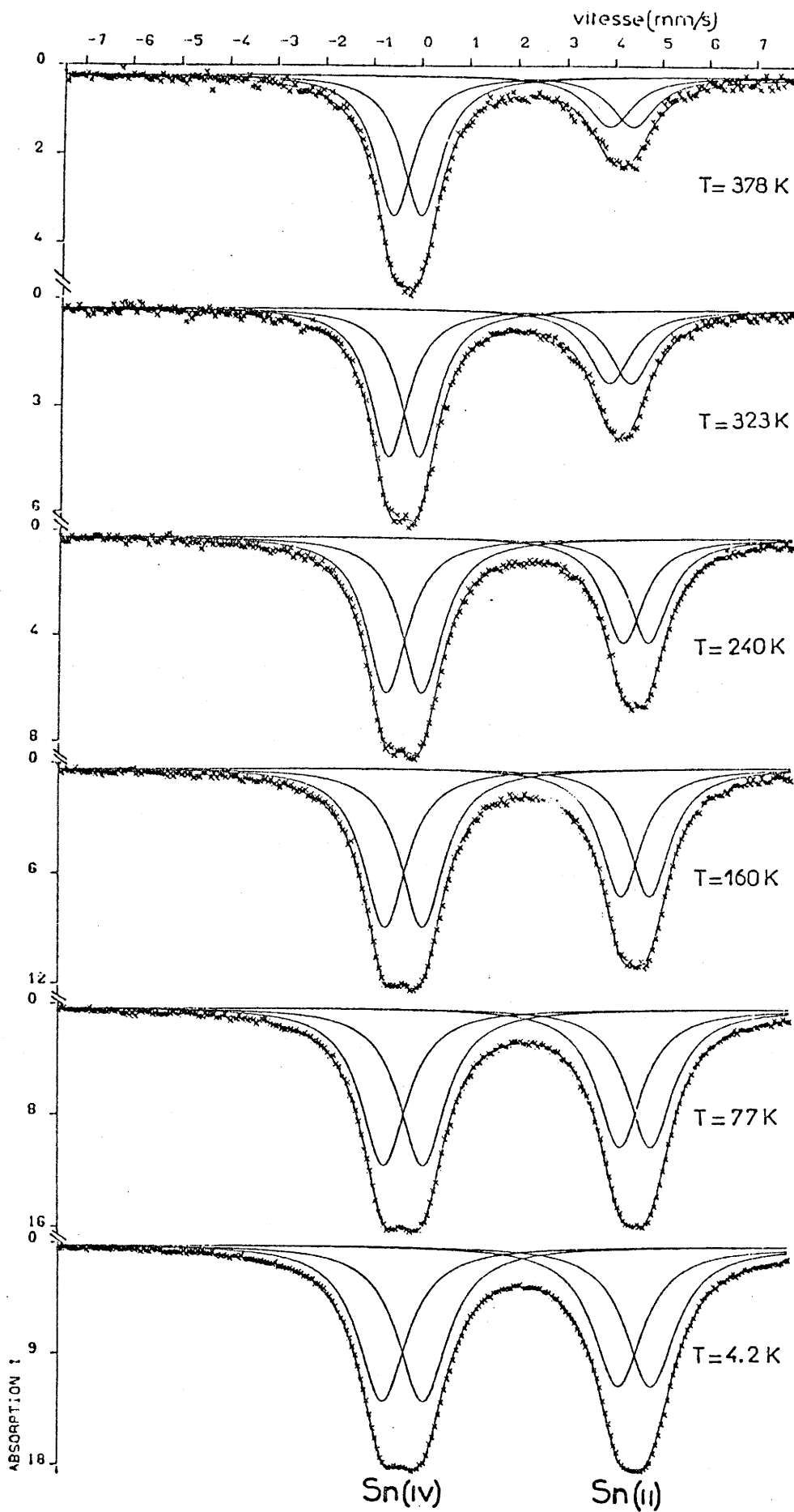


Fig. 58 - Spectres Mössbauer de Sn_2F_6 pour diverses températures.

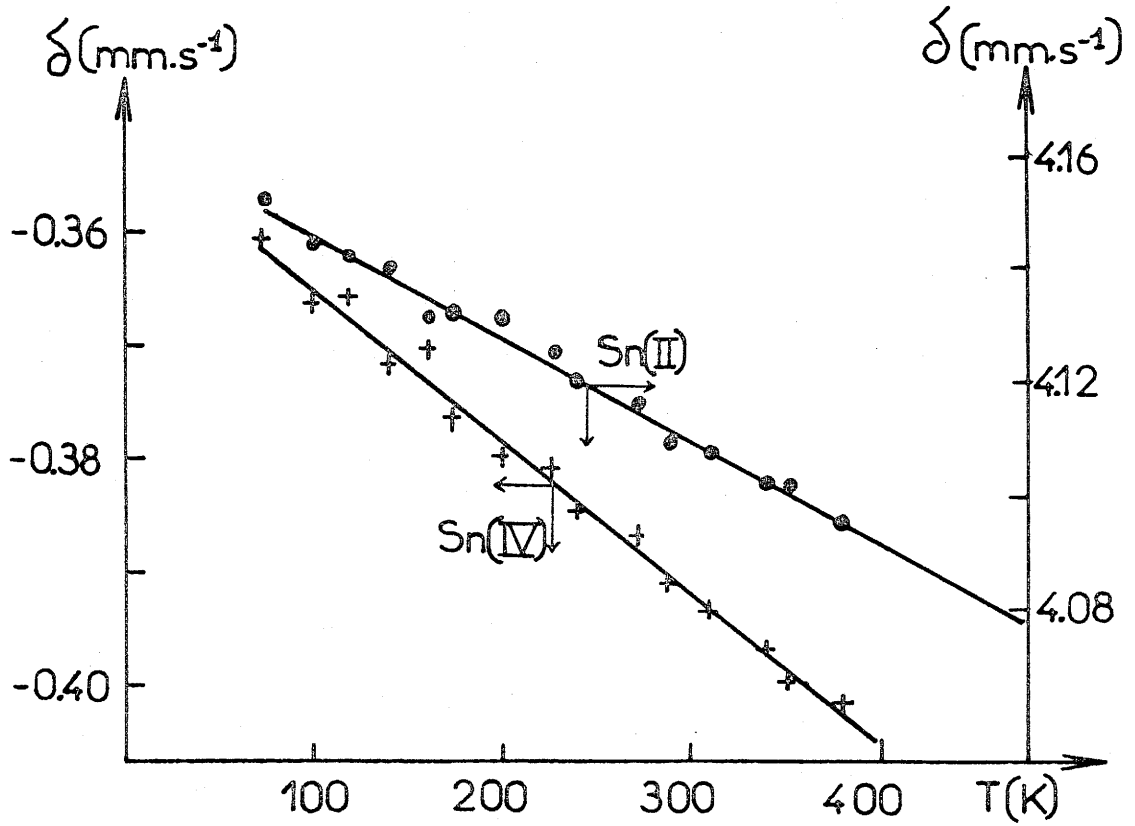


Fig. 59 - Variation thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et de Sn(IV) de $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$.

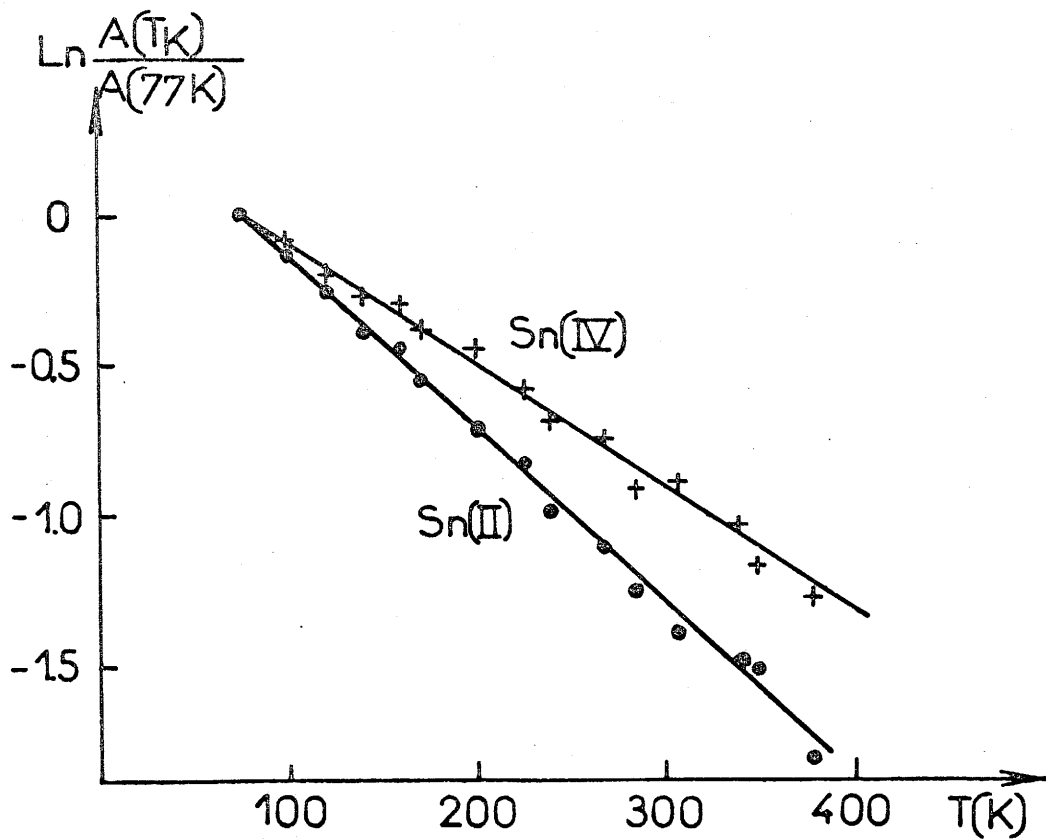


Fig. 60 - Variation thermique de $\ln [A(TK)/A(77K)]$ pour $\text{Sn}_2\text{F}_6\alpha$

Ces valeurs et la relation III.12 permettent de déterminer les masses effectives vibrantes pour les deux noyaux d'étain :

$$M_{\text{eff}}[\text{Sn(II)}] = 178 \pm 10 \text{uma} ; M_{\text{eff}}[\text{Sn(IV)}] = 298 \pm 14 \text{uma}$$

La variation du logarithme de l'aire résonnante en fonction de la température est représentée à la figure 60 . Le coefficient de corrélation de la régression linéaire calculé pour les deux droites est égal à 0,99 pour les deux noyaux de l'étain. En reportant la pente de ces droites dans la relation et en utilisant la masse atomique de ^{119}Sn on obtient :

$$\theta_M[\text{Sn(II)}] = 166 \pm 8 \text{K} ; \theta_M[\text{Sn(IV)}] = 211 \pm 10 \text{K}$$

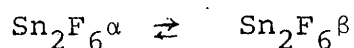
En remplaçant la masse atomique par les masses effectives vibrantes calculées :

$$\theta'_M[\text{Sn(II)}] = 139 \pm 3 \text{K} ; \theta'_M[\text{Sn(IV)}] = 133 \pm 3 \text{K}$$

En utilisant les températures de réseau calculées nous obtenons les valeurs des facteurs f suivantes :

$$f[\text{Sn(II)}, 293\text{K}] = 0,15 \pm 0,01 ; f[\text{Sn(IV)}, 293\text{K}] = 0,31 \pm 0,02$$

Plusieurs variétés allotropiques avaient été caractérisées pour ce composé par radiocristallographie et par A.T.D.. La dépendance thermique de l'éclatement quadrupolaire a permis de mettre en évidence la transition :



Les spectres de ces deux phases sont présentés à la figure 61. La résolution du spectre de $\text{Sn}_2\text{F}_6^\beta$ est relativement mauvaise ceci est dû au raccourcissement du temps de comptage car Sn_2F_6 se transforme progressivement en Sn_3F_8 .

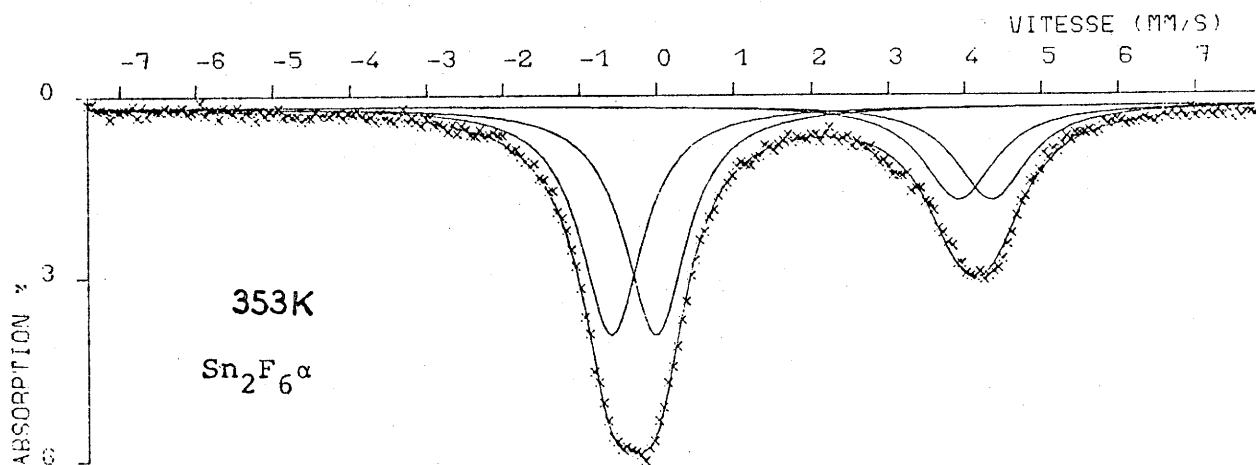
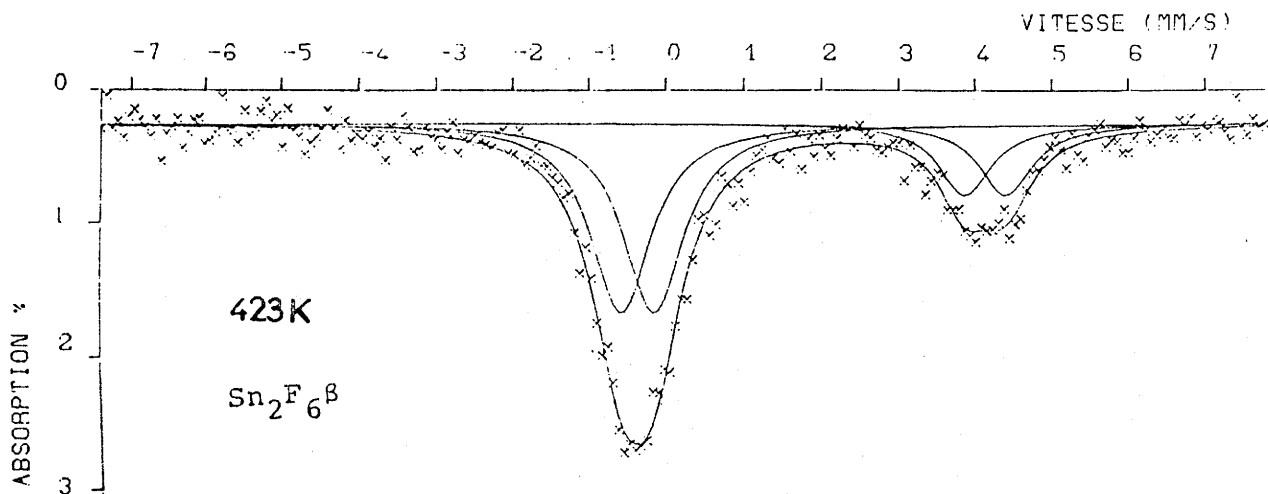


Fig. 61 - Spectres Mössbauer de SnF_2^α et SnF_2^β .

La variation thermique de l'éclatement quadrupolaire de Sn(II) et Sn(IV) est représentée à la figure 62 . Une discontinuité apparaît à la température de transition. Lorsque la température augmente l'environnement de Sn(IV) dans la variété α devient plus symétrique et ne parait pas évoluer dans la variété β . La symétrie de l'octaèdre $[\text{Sn(IV)F}_6]$ semble donc ne plus subir de changement. Toutefois le domaine de température de notre étude est trop faible pour préciser suffisamment son évolution.

L'environnement de Sn(II) de la variété α subit la même évolution que celle de Sn(IV) mais lors du passage à la variété β , l'éclatement quadrupolaire augmente sensiblement. L'environnement de Sn(II) pourrait être moins symétrique. T. BIRCHALL et coll. ont signalé un comportement analogue pour SnF_2 . Ils l'ont attribué à des effets stéréochimiques différents du doublet libre dans les deux phases α et γ (30).

La variation thermique de l'éclatement quadrupolaire permet donc de confirmer la transformation observée par d'autres techniques. Par contre aucune discontinuité n'apparaît sur la variation thermique du déplacement isomérique à cette température de transition.

III-5-5- ETUDE DE $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$

Quelques spectres Mössbauer de $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ obtenus à diverses températures sont présentés à la figure 63 ; les paramètres Mössbauer correspondant à différentes températures sont rassemblés au tableau annexe III-10.

Les pentes des droites $\frac{d\delta}{dT} = f(T)$ (Fig. 64) dans le domaine $77 \leq T \leq 473\text{K}$ relatives aux deux noyaux d'étain sont égales à :

$$\frac{d\delta}{dT} [\text{Sn(II)}] = (-6,14 \pm 0,08) \cdot 10^{-4} \text{mm.s}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\frac{d\delta}{dT} [\text{Sn(IV)}] = (-2,09 \pm 0,07) \cdot 10^{-4} \text{mm.s}^{-1} \text{K}^{-1}$$

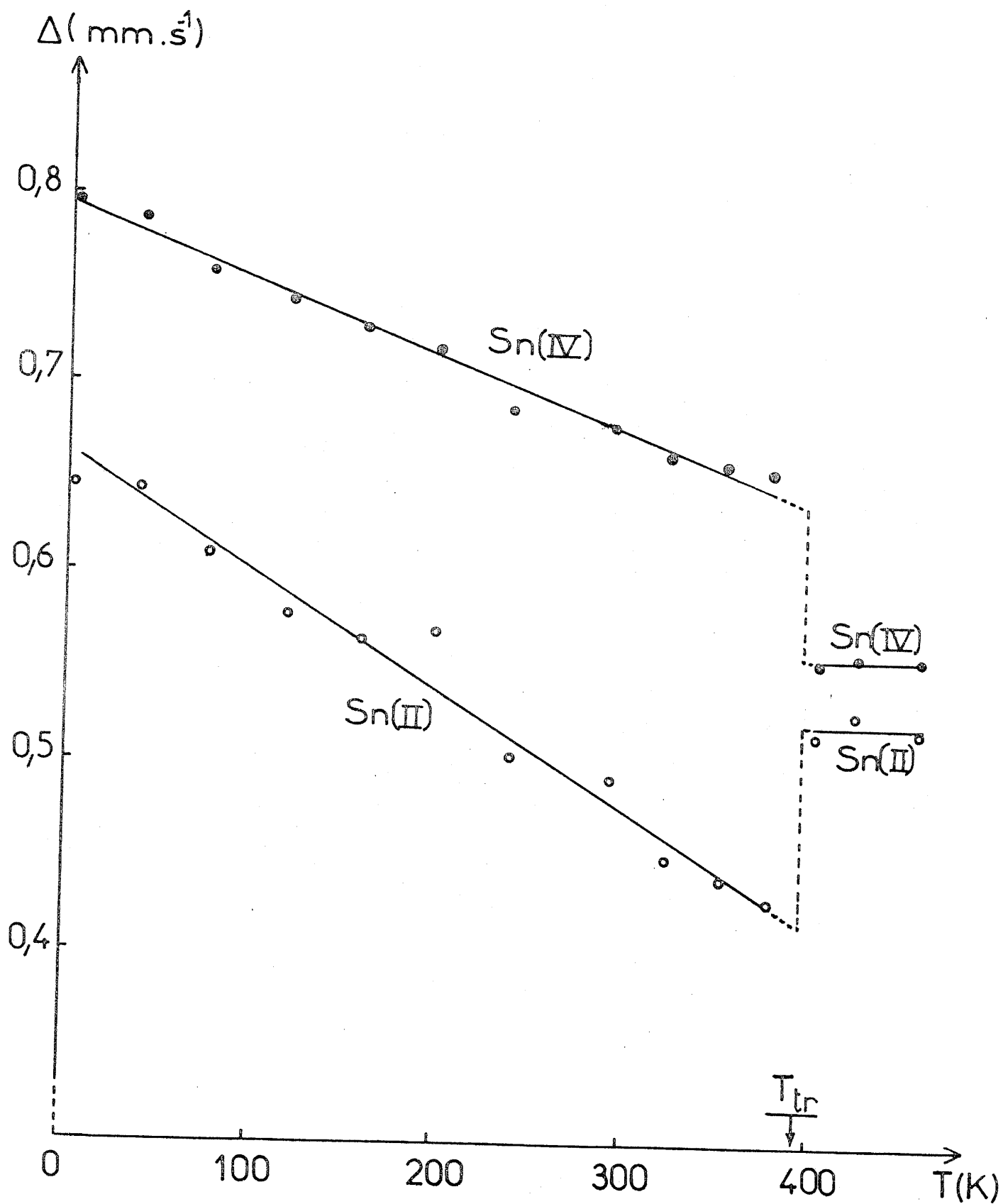


Fig. 62 - Variation thermique des éclatements quadrupolaires de Sn(II) et de Sn(IV) de Sn_2F_6 .

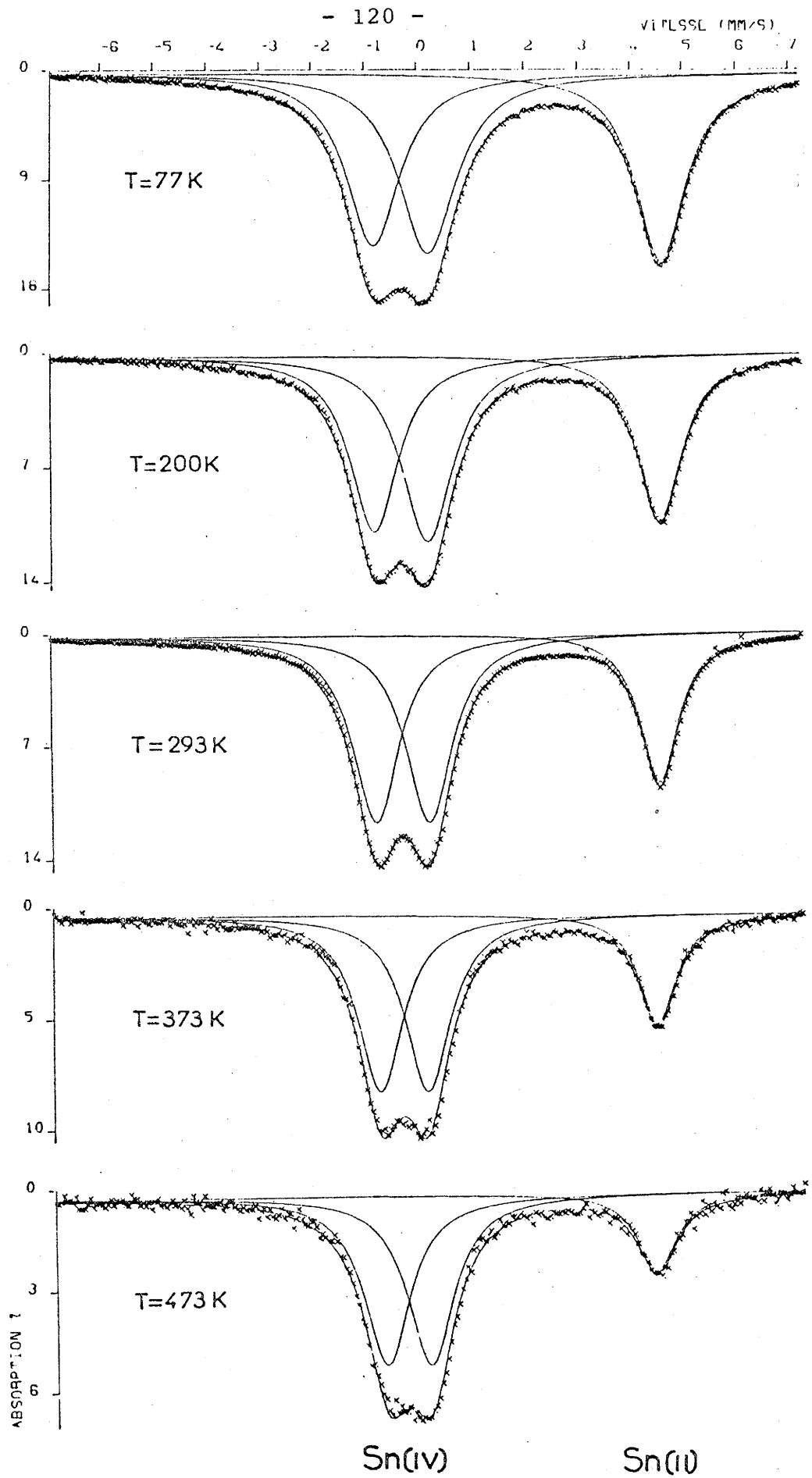


Fig. 63 - Spectres Mössbauer de $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ pour diverses températures.

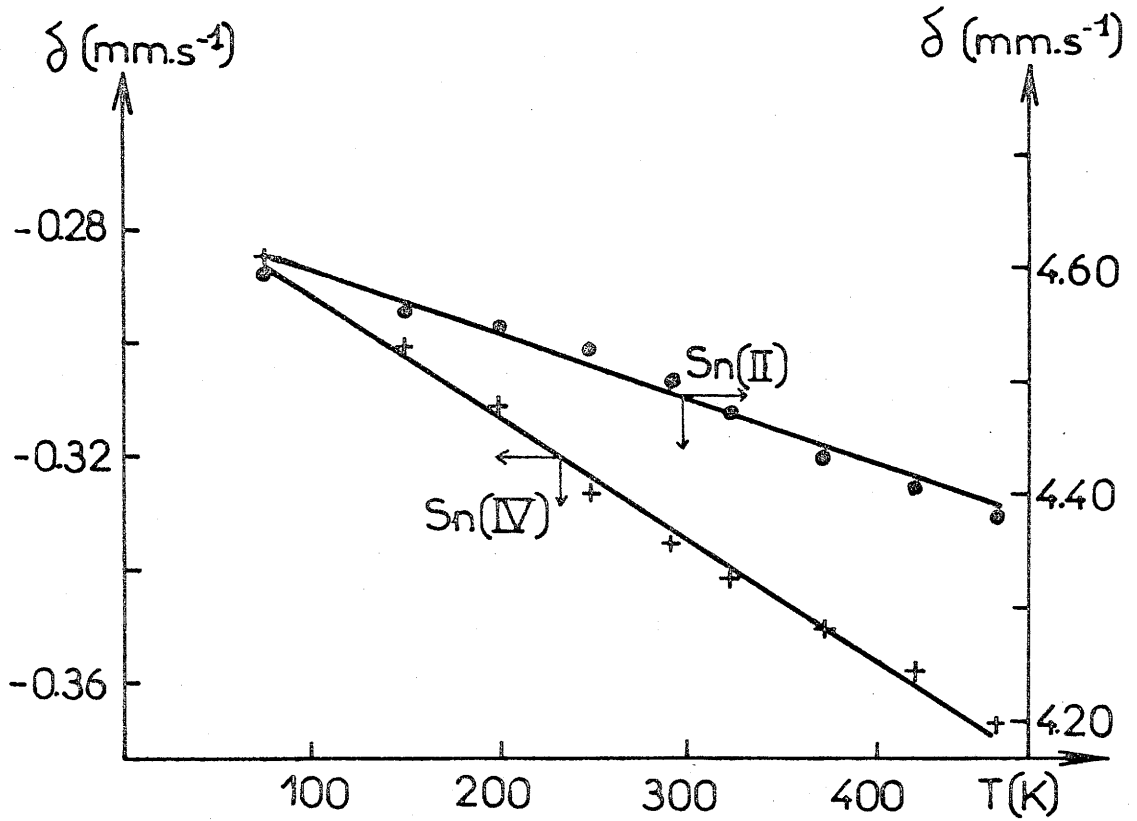


Fig. 64 - Variation thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et Sn(IV) de $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$.

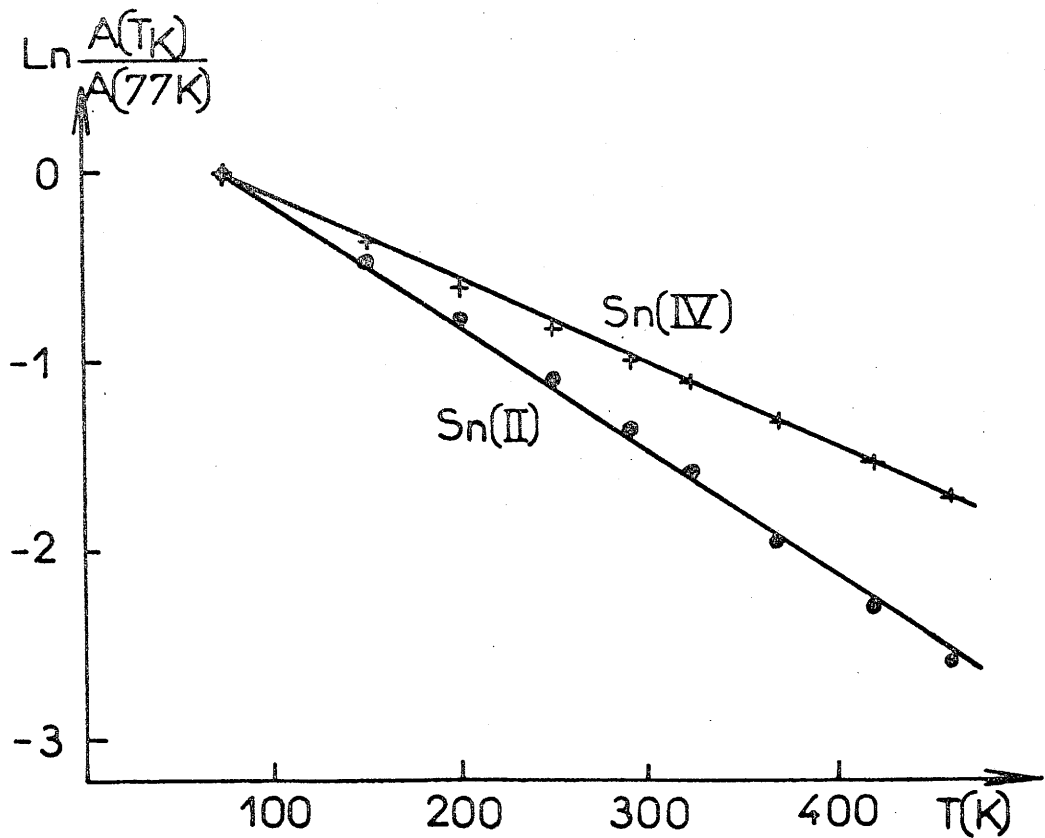


Fig. 65 - Variation thermique de $\text{Ln} [A(TK)/A(77K)]$ pour $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$.

Les masses effectives déduites de ces valeurs sont :

$$M_{\text{eff}}[\text{Sn(II)}] = 68 \pm 5 \text{ uma} ; M_{\text{eff}}[\text{Sn(IV)}] = 198 \pm 10 \text{ uma}$$

Les températures de réseau déterminées à partir des pentes des droites $\text{Log} [A(\text{TK})/A(77\text{K})] = f(T)$ (Fig. 65) sont égales à :

$$\theta_M[\text{Sn(II)}] = 162 \pm 7\text{K} ; \theta_M[\text{Sn(IV)}] = 200 \pm 9\text{K}$$

en considérant la masse atomique de l'étain

$$\theta'_M[\text{Sn(II)}] = 216 \pm 10\text{K} ; \theta'_M[\text{Sn(IV)}] = 155 \pm 7\text{K}$$

en tenant compte des masses effectives vibrantes.

Les fractions sans recul à 293K déterminées à partir de ces températures sont égales à :

$$f[\text{Sn(II)}, 293\text{K}] = 0,14 \pm 0,02 ; f[\text{Sn(IV)}, 293\text{K}] = 0,27 \pm 0,02$$

III-5-6- ETUDE DE SnF₄.

Comme nous l'avons déjà noté par ailleurs de nombreux travaux ont été consacrés à SnF₄ (40 à 43). Aucun cependant n'a été effectué sur un large domaine de température et les paramètres Mössbauer dynamiques sont mal connus pour ce composé .

Une étude par résonance Mössbauer de SnF₄ a été effectuée pour $77 \ll T < 473\text{K}$ (Tableau annexe III-11).

La dépendance thermique du déplacement isomérique (Fig. 66) permet de déterminer la pente de la droite $d\delta = f(T)$ et la masse effective vibrante correspondante :

$$\frac{d\delta}{dT} = -(2,30 \pm 0,07) \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \text{K}^{-1} ; M_{\text{eff}} = 180 \pm 10 \text{ uma}$$

La pente de la droite relative à la variation du logarithme de l'absorption résonnante en fonction de la température (Fig. 67) conduit aux températures de réseau

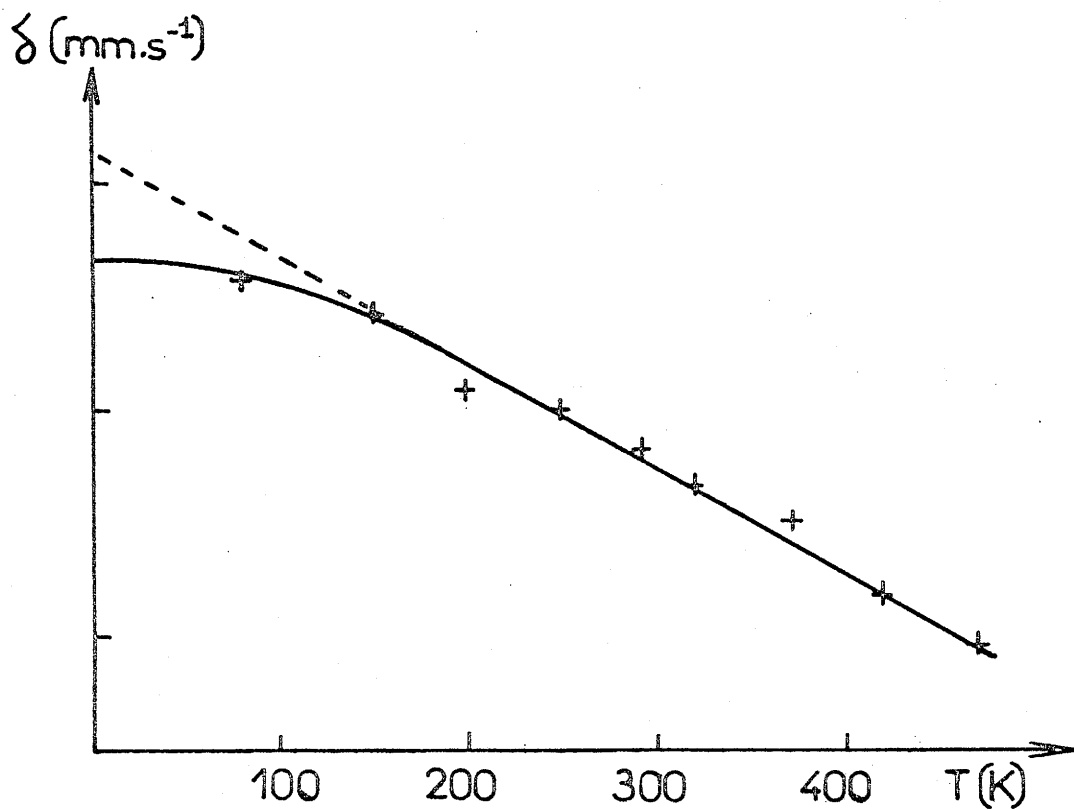


Fig. 66 - Variation du déplacement isomérique de SnF_4 .

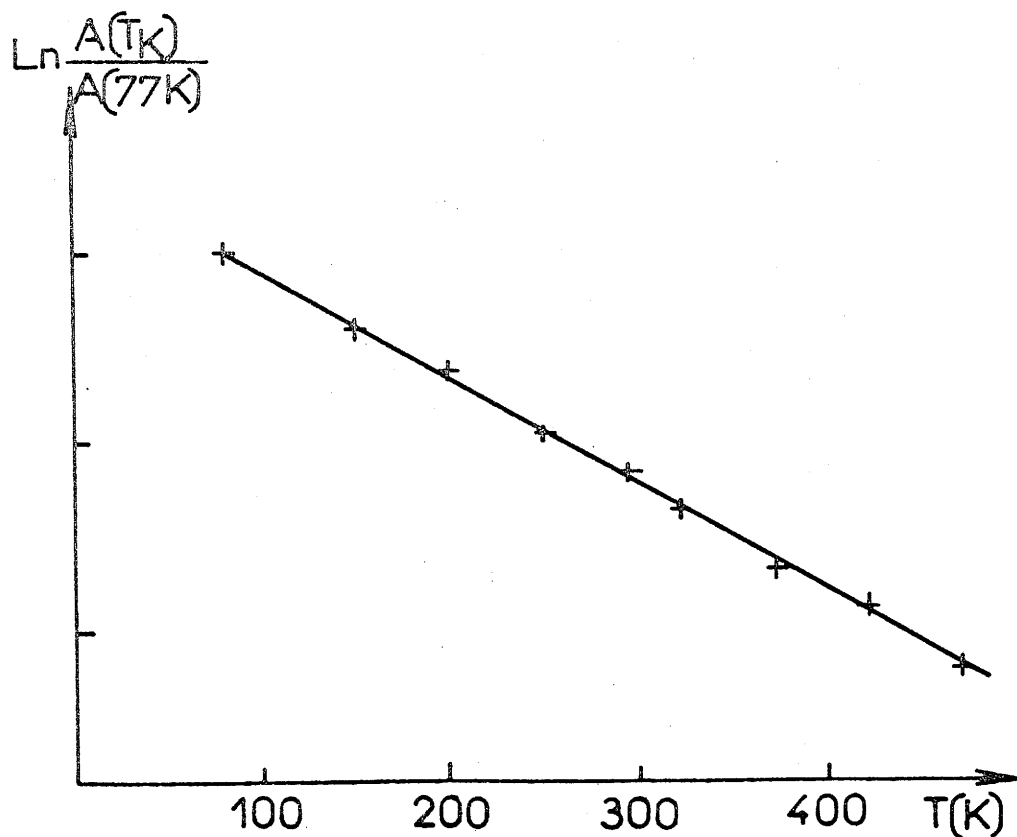


Fig. 67 - Variation thermique de $\ln \left[\frac{A(T\text{K})}{A(77\text{K})} \right]$ pour SnF_4 .

suivantes :

$$\theta_M = 255 \pm 8K ; \theta'_M = 208 \pm 7K$$

Dans ces conditions le facteur de LAMB-MÖSSBAUER prend à 293K la valeur $f = 0,45$.

III - 6 - LES PARAMETRES MÖSSBAUER DYNAMIQUES DES COMPOSES DU SYSTEME SnF₂-SnF₄

Dans le tableau VII nous avons comparé les aires de résonance et les facteurs f à 293K pour Sn(II) et Sn(IV) dans Sn₇F₁₆, Sn₃F₈, Sn₂F₆^α et Sn₁₀F₃₄. Le bon accord observé, compte tenu du rapport atomique Sn(II)/Sn(IV)= r , permet de confirmer la validité des différentes approximations qui ont été effectuées.

En reportant dans l'expression :

$$\text{Log } f = - \frac{1,791 \cdot 10^2}{\theta_M^2} T \quad [\text{III.14}]$$

les différentes valeurs des températures de réseau qui ont été déterminées pour les composés du système SnF₂-SnF₄ on peut tracer les variations thermiques du logarithme des facteurs f (Fig. 68).

Les principaux résultats obtenus par l'étude en fonction de la température des composés du système SnF₂-SnF₄ ont été résumés au tableau VIII. Pour SnO, R.H. HERBER a trouvé (39) :

$$\frac{d\delta}{dT} = - 2,465 \cdot 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \text{ K}^{-1} ; M_{\text{eff}} = 168 \text{ uma et } \theta_M = 229K$$

Un certain nombre d'observations peuvent être déduites de l'ensemble de ces résultats :

- Les facteurs f obtenus à 293K pour les composés Sn₃F₈, Sn₂F₆^α et Sn₁₀F₃₄ sont relativement élevés quelque soit le degré d'oxydation en comparaison de

	Sn ₇ F ₁₆	Sn ₃ F ₈	Sn ₂ F ₆ ^α	Sn ₁₀ F ₃₄
Rapport atomique				
$r = \frac{\text{Sn(II)}}{\text{Sn(IV)}}$	6	2	1	3/7
Facteurs Lamb-Mössbauer				
f[Sn(II)]	0,04	0,20	0,15	0,14
f[Sn(IV)]	0,14	0,37	0,31	0,27
Rapport des aires de résonance				
$\frac{A[\text{Sn(II)}]}{A[\text{Sn(IV)}]}$	1,92	1,02	0,53	0,24
$\frac{A[\text{Sn(II)}]}{A[\text{Sn(IV)}]} \cdot \frac{1}{f}$	0,32	0,51	0,53	0,56
Rapport des facteurs Lamb-Mössbauer				
$\frac{f[\text{Sn(II)}]}{f[\text{Sn(IV)}]}$	$\frac{0,04}{0,14}=0,29$	$\frac{0,20}{0,37}=0,51$	$\frac{0,15}{0,31}=0,48$	$\frac{0,14}{0,27}=0,52$

TableauVII- Comparaison des aires de résonance et des facteurs f à 293K pour Sn(II) et Sn(IV)

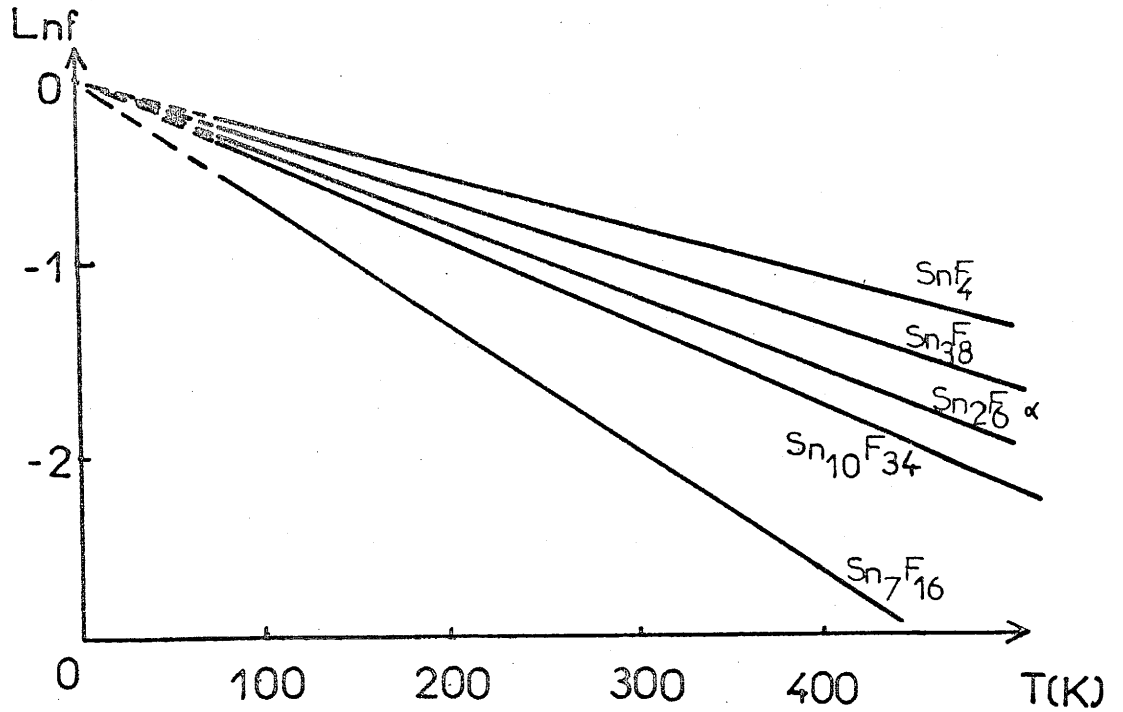
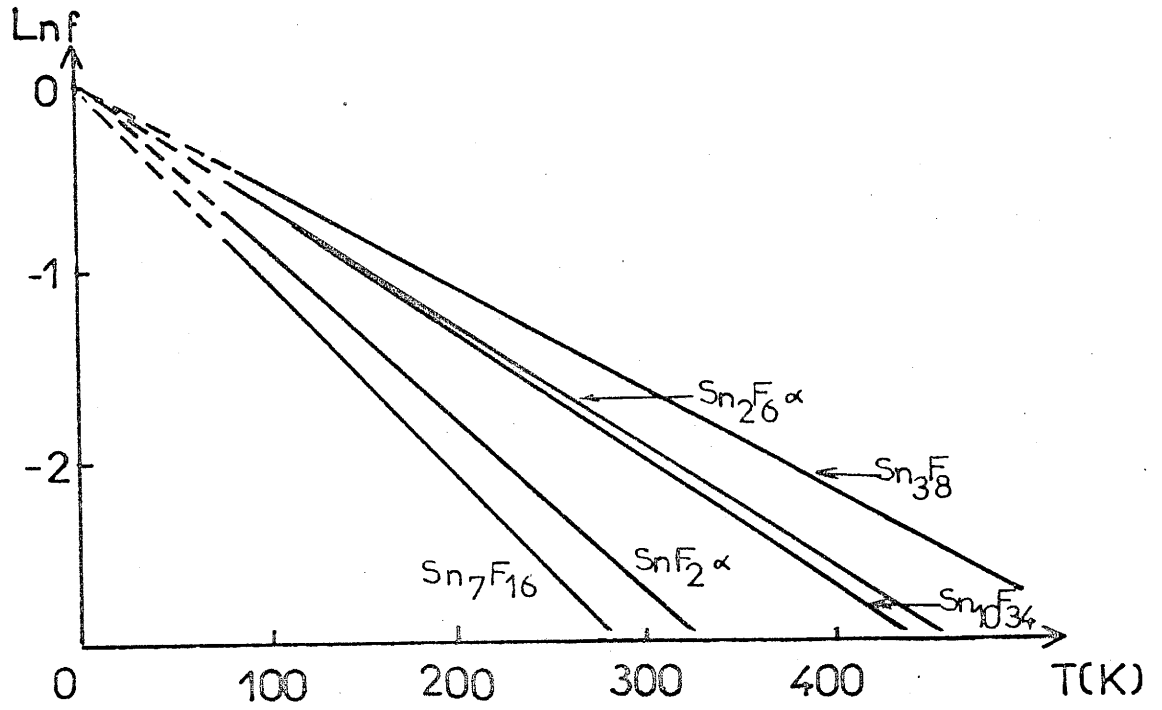


Fig. 68 - Variation thermique de Ln f des composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$.

a) - Sn(II)

b) - Sn(IV)

(a)	SnF ₂ ^α	Sn ₇ F ₁₆	Sn ₃ F ₈	Sn ₂ F ₆ ^α	Sn ₁₀ F ₃₄
$\frac{d\delta}{dT} (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot 10^{-4}$	-2,7	-(2,4 ± 0,1)	-(4,19 ± 0,03)	-(2,3 ± 0,1)	-(6,14 ± 0,08)
$\frac{d \text{Log} [A(TK)/A(77K)]}{dT} (\text{K}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	-9,3	-(10,6 ± 0,2)	-(5,62 ± 0,2)	-(6,5 ± 0,3)	-(6,7 ± 0,2)
M _{eff} (u.m.a)	154	172 ± 10	99 ± 3	178 ± 10	68 ± 5
θ _M (K)	139	130 ± 4	181 ± 6	166 ± 8	162 ± 7
θ' _M (K)	122	108 ± 3	199 ± 6	139 ± 3	216 ± 10
f (293K)	0,07	0,04 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,02
f (77K)	0,50	0,44 ± 0,02	0,66 ± 0,02	0,61 ± 0,02	0,59 ± 0,02

(b)	Sn ₇ F ₁₆ ^α	Sn ₃ F ₈	Sn ₂ F ₆ ^α	Sn ₁₀ F ₃₄	SnF ₄
$\frac{d\delta}{dT} (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot 10^{-4}$	-(2,4 ± 0,1)	-(1,75 ± 0,04)	-(1,39 ± 0,06)	-(2,09 ± 0,07)	-(2,30 ± 0,07)
$\frac{d \text{Log} [A(TK)/A(77K)]}{dT} (\text{K}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	-(6,7 ± 0,3)	-(3,3 ± 0,3)	-(4,0 ± 0,2)	-(4,5 ± 0,2)	-(2,7 ± 0,2)
M _{eff} (u.m.a)	172 ± 10	236 ± 8	298 ± 14	198 ± 10	180 ± 10
θ _M (K)	163 ± 7	230 ± 7	211 ± 10	200 ± 9	255 ± 8
θ' _M (K)	135 ± 4	164 ± 5	133 ± 3	155 ± 7	208 ± 7
f (293K)	0,14 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,31 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,45 ± 0,01
f (77K)	0,59 ± 0,02	0,77 ± 0,02	0,75 ± 0,02	0,71 ± 0,02	0,81 ± 0,01

Tableau VIII- Caractéristiques Mössbauer des phases du système SnF₂ - SnF₄.

a) - Sn(II)

b) - Sn(IV)

ceux déterminés pour d'autres composés de l'étain (tableau IX). Ce résultat est en accord avec l'hypothèse des ponts fluor-F-Sn(IV)-F-Sn(II)-F qui entraînent certainement une rigidité importante du réseau.

Pour SnF_2^α et Sn_7F_{16} les facteurs f sont relativement faibles, pratiquement du même ordre de grandeur que ceux observés en général pour les composés de l'étain. Ceci est vérifié essentiellement pour Sn(II) puisque pour Sn_7F_{16} $f[\text{Sn(IV)}, 293\text{K}] = 0,14$.

- Les facteurs f de Sn(II) sont toujours inférieurs à ceux de Sn(IV). Pour Sn_3F_8 , $\text{Sn}_2\text{F}_6^\alpha$ et $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ le rapport est beaucoup plus important puisque le rapport est voisin de 0,5. Pour Sn_7F_{16} l'écart est beaucoup plus important puisque le rapport est inférieur à 0,3. Le noyau d'étain (II) est donc vraisemblablement moins lié dans son site.

La présence de la paire électronique non liée semble favoriser cette vibration.

- Les températures de réseau déterminées, bien que plus élevées que celles trouvées dans beaucoup de composés de l'étain, restent cependant relativement basses en comparaison de celles déterminées pour d'autres isotopes Mössbauer comme ^{57}Fe notamment. Elles caractérisent certainement des liaisons assez faibles.

COMPOSE	f (77K)	f (300K)
SnF_2	0,21	0,03
$\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$	0,21	0,01
$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	0,15	0,02
SnI_4	0,15	--
SnBr_2	0,08	--

Tableau IX- Facteurs sans recul à 77K et 300K
de composés halogénés de l'étain. (48)

CONCLUSIONS GENERALES

Plusieurs objectifs ont été poursuivis au cours de ce travail. Nous avons tout d'abord conçu et réalisé un appareillage de spectrométrie Mössbauer permettant des études in situ de réactions solide-gaz. Compte tenu des études envisagées, deux réacteurs ont été mis au point : un "réacteur à perovskites" et un "réacteur à fluorures". Dans les deux cas nous avons cherché à optimiser tous les paramètres intervenant dans ce type d'expériences : température , pression, absorption des photons γ ...

Cet ensemble a permis d'étudier les phases du systèmes SrFeO_{3-y} ($0 < y \leq 0,5$) dans un large domaine de température. Toutes ces phases se transforment réversiblement en phase de type perovskite à une température de transition qui dépend de y .

Nous avons utilisé les variations thermiques des déplacements isomériques de toutes les composantes envisageables des spectres Mössbauer pour choisir la déconvolution nous paraissant la plus réaliste. Ce diagramme permet également d'attribuer un état de valence à chaque constituant des spectres.

Au dessus de la température de transition, les spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,75}$ et $\text{SrFeO}_{2,83}$ se réduisent à des singulets compatibles avec une délocalisation des électrons et des lacunes d'oxygène. Au-dessous de la température de transition un ordre des lacunes semble favoriser la "dis-mutation" de la valence 3,5 du fer dans $\text{SrFeO}_{2,75}$ alors que celle-ci serait stabilisée par un ordre différent dans $\text{SrFeO}_{2,83}$.

Nous avons également étudié le comportement de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$ vis à vis de l'oxydation et de la réduction. La température d'oxydation coïncide avec les températures de transition des diverses couches oxydées des grains. L'hypothèse de la formation d'une couche oxydée couvrante suivie d'une étape limitant la diffusion de l'oxygène à travers celles-ci a été proposée Une étude systématique de la cinétique des

réactions serait alors souhaitable pour poursuivre les interprétations.

En revanche les études in situ ont montré l'importance de la pression partielle de l'oxygène sur les caractéristiques Mössbauer des phases du système. Ceci permet certainement d'expliquer les contradictions observées entre les différentes valeurs des paramètres Mössbauer trouvés dans la littérature.

L'ensemble de spectrométrie Mössbauer que nous avons réalisé a également permis l'étude des composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$. Pour ceux-ci le déplacement isomérique relié aux structures électroniques des deux états d'oxydation de l'étain conduit à une estimation du caractère ionocovalent des liaisons métal-ligandes.

La mise en évidence d'un éclatement quadrupolaire sur les noyaux d'étain(IV) a été expliquée par la non-équivalence des atomes de fluor entourant l'étain.

Dans le cas de Sn(II) l'utilisation d'un diagramme de Lees et Flinn a permis de préciser les orbitales hybridées liantes et non-liantes.

L'évolution thermique des paramètres Mössbauer des divers composés a conduit à la détermination des fractions sans recul f et aux températures de Debye des deux noyaux d'étain. Les facteurs f élevés confortent l'hypothèse des ponts fluor ...F-Sn(IV)-F-Sn(II)-F-Sn(IV)-F... qui entraînent une certaine rigidité du réseau. Les facteurs f de Sn(II) sont, pour tous les composés étudiés dans ce travail, inférieurs à ceux de Sn(IV). Le noyau Sn(II) ^{est} moins lié dans son site que Sn(IV) dans le sien.

D'autre part, la transition structurale $\text{Sn}_2\text{F}_6^\alpha \rightleftharpoons \text{Sn}_2\text{F}_6^\beta$ précédemment signalée, a été confirmée par résonance Mössbauer.

Tout au long de ce mémoire nous avons tenté de montrer l'importance de mesures in situ pour les études de résonance Mössbauer de certains matériaux. Cet outil devrait permettre une étude de la non-stoechiométrie de l'oxygène dans des composés contenant du fer à différents états de valence ou dans des sites différents. Malheureusement il n'apportera pas la solution parfaite du problème. Il faudrait en effet compléter ce travail par la détermination des propriétés électriques de ces matériaux pour proposer des modèles de bande et par une caractérisation structurale fine permettant de connaître avec précision l'ordre des lacunes.

Le fait que nous ayons pu déterminer les caractéristiques des fluorures étudiés à des températures voisines de 500K atteste que le "réacteur à fluorures" peut être utilisé sous des atmosphères relativement réactives avec des matériaux très sensibles à leur environnement.

Des travaux futurs devraient permettre de généraliser l'application de cet ensemble à d'autres familles de composés : catalyseurs, capteurs, matériaux amorphes...

ANNEXE I

LA SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

A - I - LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

A-I-1- L'ABSORPTION RESONNANTE DES NOYAUX.

L'effet Mössbauer, découvert par R. Mössbauer en 1958 est un phénomène d'absorption résonnante des rayons γ par des noyaux (49). C'est donc une spectroscopie d'absorption entre des états nucléaires.

Des photons γ sont émis par des noyaux (source) passant de l'état excité E_1 à l'état fondamental E_0 , les photons absorbés par des noyaux identiques à ceux qui les ont émis provoquent dans l'absorbeur une transition inverse. (Fig. A-1) L'énergie de la transition est :

$$E_\gamma = E_1 - E_0 \quad [A.1]$$

et la distribution énergétique est de forme Lorentzienne :

$$F(E) = [(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2]^{-1} \quad [A.2]$$

où Γ est la largeur naturelle du niveau excité reliée à sa durée de vie par le principe d'incertitude d'Heisenberg.

L'énergie d'un photon émis par un noyau libre au repos est telle que :

$$E = E_\gamma - E_R \quad [A.3]$$

où E_R est l'énergie de recul du noyau. De même, le photon cède au noyau absorbant une énergie E_R si bien qu'il manque au photon la quantité $2E_R$ pour réaliser l'absorption résonnante de la transition E_γ (Fig. A-2).

Dans l'état solide le noyau est lié au réseau. Dans ces conditions l'énergie de recul est négligeable puisqu'une quantité de mouvement est transmise à la totalité du réseau (Fig. A-3). Il existe une probabilité non nulle f pour que l'émission ou l'absorption d'un photon par un noyau

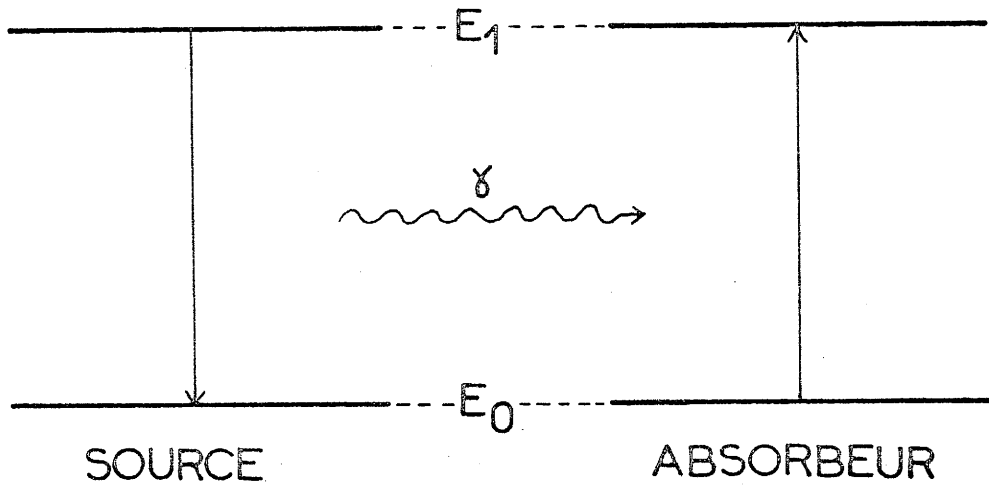


Fig. A-1- Transitions dans la source et dans l'absorbeur.

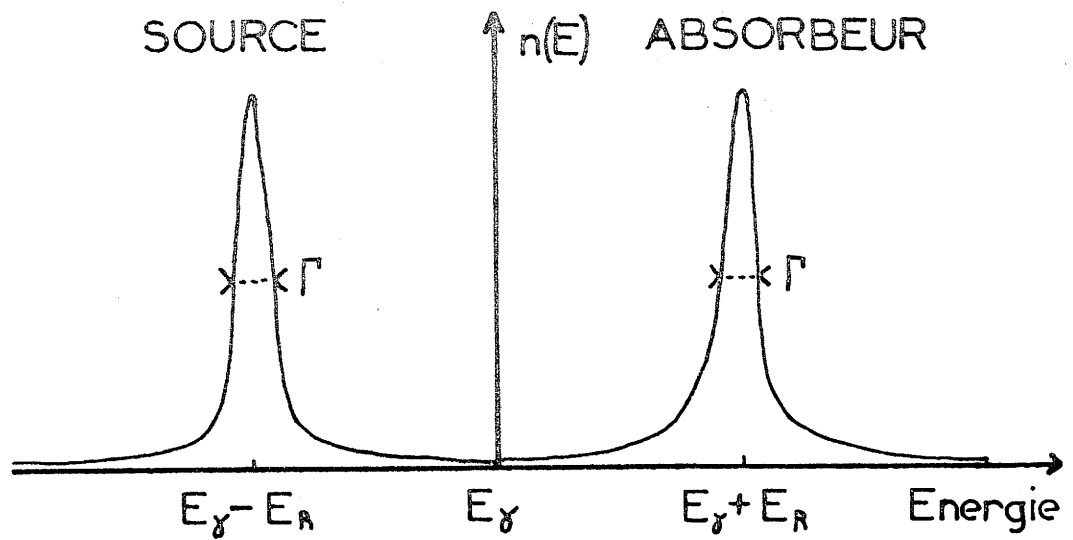
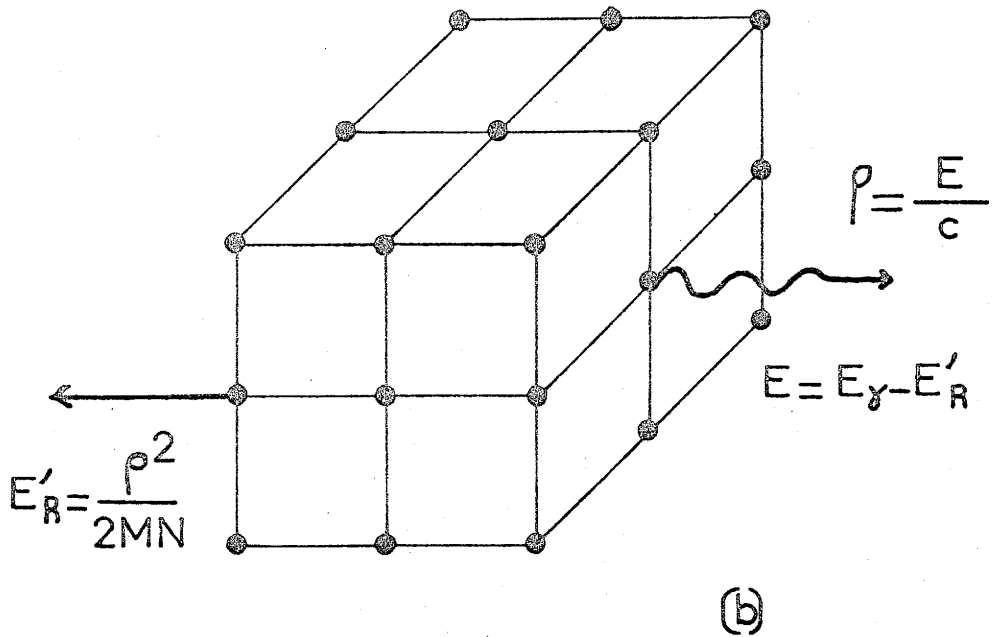
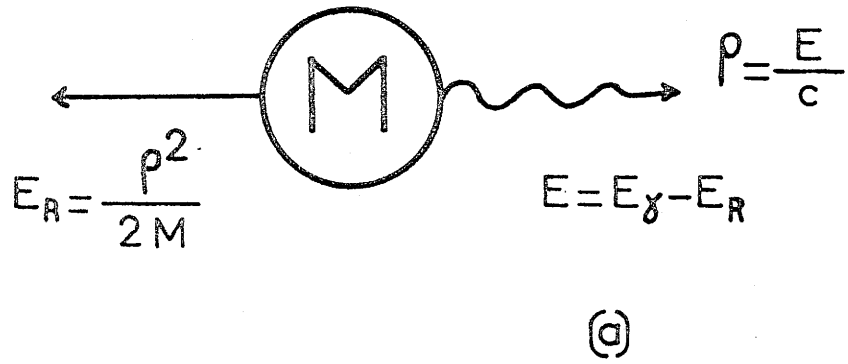


Fig. A-2- L'émission et l'absorption résonnante des rayons gamma.



- E_R : Energie de recul
- E_γ : Energie de la transition
- p : Quantité de mouvement du photon
- M : Masse du noyau
- E'_R : Energie de recul dans le réseau
- MN : Masse du cristal
- c : Vitesse de la lumière

Fig. A-3- L'énergie de recul en effet Mössbauer

a) - Cas du noyau libre

b) - Cas du noyau dans le réseau cristallin.

se produise sans modification des états de vibration du réseau (phonons). Le facteur de Lamb-Mössbauer f , équivalent au facteur Debye Waller, représente la fraction des noyaux qui effectuent la transition en émettant ou absorbant un photon doté de toute son énergie. Dans le cas d'un solide isotrope le facteur f s'exprime par la relation :

$$f = \exp \left(- \frac{E_{\gamma}^2}{(\hbar c)^2} \langle x^2 \rangle \right) \quad [A.4]$$

où $\langle x^2 \rangle$ représente l'amplitude quadratique de la vibration atomique. Dans l'approximation du modèle de Debye la forme complète de la relation exprimant le facteur de Lamb-Mössbauer s'écrit :

$$f = \exp \left\{ - \frac{3E_R}{2K_B \theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y dy}{e^y - 1} \right] \right\} \quad [A.5]$$

avec $y = \frac{\hbar \Omega}{K_B T}$ et $E_R = \frac{E_{\gamma}^2}{2mc^2} \cdot \theta_D$ est la température

de Debye.

L'effet Mössbauer n'est observé que si le facteur f est suffisamment élevé. En accord avec la relation A.5 ceci n'est réalisé que pour les conditions suivantes :

- une énergie de transition faible (< 150 keV)
- une masse atomique assez élevée ($M > 40$)
- une température d'observation aussi basse que possible par rapport à la température de Debye.

Il existe des différences entre l'énergie émise par la source et celle absorbée par l'échantillon de nature différente compte tenu des interactions noyau-environnement qui seront décrites plus loin. L'effet Doppler permet de compenser ces différences et donc de rétablir la résonance. L'émetteur de photons γ d'énergie E est déplacé à la vitesse v , son énergie varie alors d'une valeur $\Delta E = E \frac{v}{c}$. La mesure des diverses positions énergétiques se ramène alors à la mesure d'un ensemble

de valeurs de v ($1\text{mm.s}^{-1} \Rightarrow 4,7.10^{-9}\text{eV}$). Le spectre d'absorption en fonction de la vitesse v de la source s'exprime par la relation suivante :

$$I(v) = (1-f_s) \exp(-dn\bar{\sigma}) + \int_{-\infty}^{+\infty} F(E,v) T(E) dE \quad [A.6]$$

- Le premier terme, indépendant de la vitesse, représente la contribution non résonnante des photons émis par la source. d , n et $\bar{\sigma}$ sont respectivement l'épaisseur, le nombre d'atomes par unité de volume et la section efficace d'absorption non résonnante de l'absorbant.
- Le second terme est la convolution du flux émis par la source $F(E,v)$ par la fonction de transmission de l'absorbateur $T(E)$, avec :

$$F(E,v) \text{ proportionnel à } f_s \left\{ \left[E - E_Y^S \left(1 + \frac{v}{c} \right) \right]^2 + \left(\frac{\Gamma_s}{2} \right)^2 \right\}$$

$$\text{et } T(E) = \exp \left[-dn(\bar{\sigma} + \sigma_R(E)) \right]$$

où $\sigma_R(E)$ est la section efficace d'absorption résonnante qui est proportionnelle à l'abondance isotopique et à la section efficace nucléaire d'absorption.

Le calcul général de $I(v)$ est difficile. Dans le cas d'un absorbateur mince on obtient pour l'absorption relative la forme simplifiée de l'équation A.6 en posant $I(\infty) = \exp(-dn\bar{\sigma})$

$$\frac{I(\infty) - I(v)}{I(\infty)} = \frac{ta \times fs}{2} \times \frac{\left(\frac{\Gamma_{\text{exp}}}{2} \right)^2}{\left(E \frac{v}{c} \right)^2 + \left(\frac{\Gamma_{\text{exp}}}{2} \right)^2} \quad [A.7]$$

où $\Gamma_{\text{exp}} = 2\Gamma_a = 2\Gamma_s$ et $ta = n\beta d f_a \sigma_0$
 = épaisseur effective

L'indice a se réfère à l'absorbateur, l'indice s à la source.

L'aire d'absorption sous le spectre A, ramenée au niveau hors absorption est donnée par la formule générale :

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I(\infty) - I(v)}{I(\infty)} dv = \text{cte} \times \Gamma_{\text{exp}} \times t_a \times P(t_a) \quad [\text{A.8}]$$

où P(ta) est un polynôme dont la variation avec ta est lente.

Par conséquent dans la pratique on a avantage à travailler avec un absorbeur mince (ta petit) pour que le profil lorentzien des pics ne soit pas déformé et d'autre part pour que l'absorption résonnante ne soit pas perturbée par une absorption non résonnante trop importante.

A-I-2- LES INTERACTIONS NOYAUX-ENVIRONNEMENT : LES INTERACTIONS HYPERFINES.

Il y a réaction entre le noyau et son environnement. Cette interaction contribue à l'énergie totale du système. Les énergies mises en jeu lors de ces interactions sont beaucoup plus petites que celles trouvées couramment en physique nucléaire ; on donne à ces interactions le qualificatif d'hyperfines. Trois types d'interactions hyperfines existent entre le noyau, les électrons et les atomes environnants. Deux sont d'origine électrostatique : le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire, le troisième est relatif aux interactions magnétiques.

Dans ce paragraphe nous n'examinerons que les perturbations créées par les interactions noyau-environnement sur les énergies entre un niveau fondamental de spin $I = \frac{1}{2}$ et un état excité de spin $I = \frac{3}{2}$ (transitions $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ observées pour ^{119}Sn et ^{57}Fe).

A-I-2-1 INTERACTIONS HYPERFINES ELECTROSTATIQUES

A-I-2-1-1- Le déplacement isomérique

a) Variation du déplacement isomérique avec la densité de charge électronique (Fig. A-4-a).

Le calcul de l'énergie d'interaction électros-

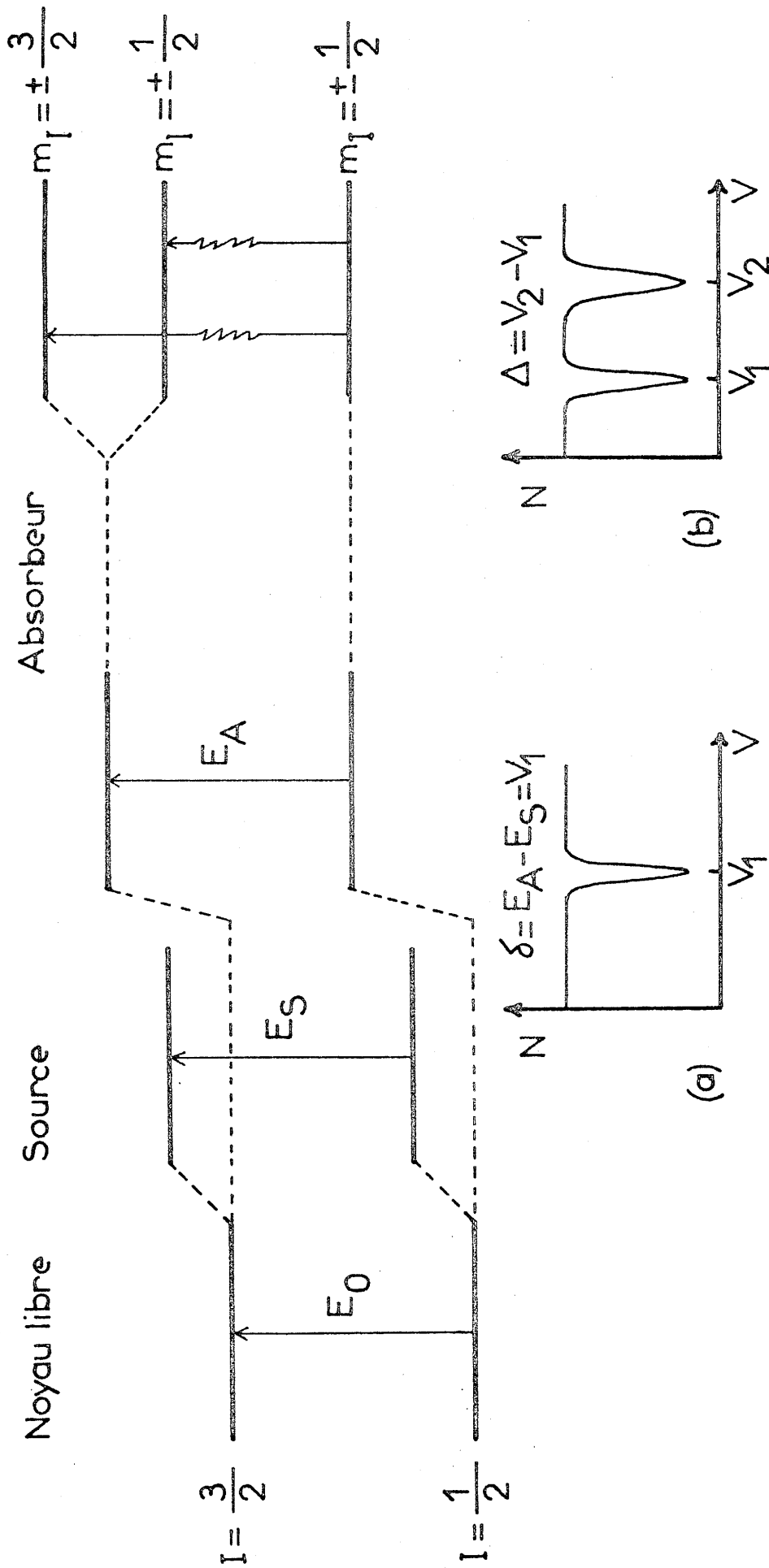


Fig. A-4- Etat fondamental et premier état excité du noyau ^{57}Fe pour la source et l'absorbeur
 a) - Déplacement isométrique
 b) - Interaction quadropolaire.

tatique entre une charge nucléaire de rayon quadratique moyen $\langle r^2 \rangle$ et les charges électriques environnantes conduit à l'expression du déplacement d'énergie des niveaux nucléaires ΔE :

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \langle r^2 \rangle |\psi(0)|^2 \quad [\text{A.9}]$$

où $|\psi(0)|^2$ = densité de charge électrique au niveau du noyau.

La variation du volume des charges nucléaires entre l'état fondamental $\langle r_f^2 \rangle$ et l'état excité $\langle r_e^2 \rangle$ ainsi que la différence de densité électronique au noyau entre la source et l'absorbeur ($|\psi_s(0)|^2$ et $|\psi_a(0)|^2$) affecteront l'énergie de transition. Le déplacement isomérique δ de la raie d'absorption est donné par la relation :

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2) \quad [\text{A.10}]$$

$$\text{avec } R^2 \frac{\Delta R}{R} = \langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle$$

$\frac{\Delta R}{R}$ est négatif dans le cas du fer; pour l'étain la plupart des valeurs trouvées dans la littérature sont positives. A cause du terme $|\psi_s(0)|^2$, le déplacement isomérique est relatif à une source qui doit toujours être précisée. On peut également s'affranchir de ce terme en calculant le déplacement isomérique par rapport à une substance de référence prise toujours comme absorbeur. Pour un noyau donné, $|\psi_s(0)|^2$ étant fixé, le déplacement isomérique varie linéairement avec la densité électronique au noyau dans l'absorbeur $|\psi_a(0)|^2$ qui est fonction de l'environnement chimique du noyau. Ainsi $|\psi_a(0)|^2$ augmente quand :

- Le nombre d'électrons d diminue (diminution de l'écrantage des électrons s par les électrons d).
- Le nombre d'électrons s augmente, le nombre d'électrons d restant constant.

Par contre l'effet des électrons p est faible et de signe opposé à celui des électrons s. De manière générale le déplacement isomérique est beaucoup moins

sensible au nombre d'électrons d et beaucoup plus sensible au nombre d'électrons s.

Dans le cas des solides, contrairement aux ions libres, la configuration électronique n'est pas clairement déterminée et la valeur de $|\psi_a(0)|^2$ va dépendre de la nature et de la force des liaisons avec les atomes ou les ions voisins.

Dans le cas du fer et de l'étain les valeurs du déplacement isomérique se répartissent, pour chaque degré d'oxydation, dans un domaine bien déterminé. De même, pour un même état de valence, les variations de δ renseignent également sur le degré de covalence des liaisons par l'intermédiaire du taux d'occupation des orbitales s. Dans les composés à caractère covalent ou métallique les valeurs observées du déplacement chimique se situent dans des domaines relativement peu étendus. Ces domaines sont approximativement centrés sur la valeur du déplacement isomérique de l'élément métallique correspondant à l'isotope Mössbauer considéré.

b)- Variation thermique du déplacement isomérique.

Le déplacement isomérique est également fonction de la température. Le déplacement isomérique δ de la raie d'absorption Mössbauer avec la température est la somme d'une contribution intrinsèque δ_I et d'une contribution extrinsèque δ_{SOD} :

$$\delta(T) = \delta_I + \delta_{SOD} \quad [A.11]$$

avec SOD : effet Doppler du second ordre (second order Doppler). Le terme δ_I est indépendant de la température. Le terme δ_{SOD} est proportionnel à la vitesse quadratique moyenne du noyau Mössbauer. Pour un solide de Debye ce terme est donné par la relation :

$$\delta_{SOD} = - \frac{9}{16} \frac{E_0 k_B}{M c^2} \left[\theta_D + 8T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad [A.12]$$

A-I-2-1-2- Eclatement quadrupolaire

L'hamiltonien d'interaction quadrupolaire électrique s'écrit :

$$W_2 = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^{+2} T_q^2 V_q^2 \quad [A.13]$$

où T_q^2 est le moment quadrupolaire électrique nucléaire et V_q^2 le gradient de champ électrique (G.C.E.) créé par les électrons au niveau du noyau défini par :

$$\text{G.C.E.} = - \vec{\nabla}^2 V = - \begin{vmatrix} V_{XX} & V_{XY} & V_{XZ} \\ V_{YX} & V_{YY} & V_{YZ} \\ V_{ZX} & V_{ZY} & V_{ZZ} \end{vmatrix} \quad [A.14]$$

où V est le potentiel électrostatique avec

$$V_{XX} = \frac{\partial^2 V}{\partial X^2} \quad \text{et} \quad V_{XY} = V_{YX} = \frac{\partial^2 V}{\partial X \partial Y} \quad \text{etc.}$$

Dans le cas d'un site de symétrie sphérique $W_2 = 0$

Pour un noyau de spin I, le niveau énergétique de dégénérescence $2I + 1$ va être modifié par le gradient de champ électrique. Il y aura alors levée de dégénérescence partielle en sous-niveaux doublement dégénérés.

(Fig. A-4-b). Le niveau $I = \frac{3}{2}$ éclate en deux sous-niveaux correspondant à $m_I = \pm \frac{3}{2}$, $m_I = \pm \frac{1}{2}$. L'écart entre ces niveaux est appelé éclatement quadrupolaire Δ . Sa valeur s'exprime par la relation :

$$|\Delta| = \frac{1}{2} eQV_{ZZ} (1+\eta^{2/3})^{\frac{1}{2}} \quad [A.15]$$

avec - eQ : moment quadrupolaire du noyau dans son état excité

- $\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$: paramètre d'assymétrie

- V_{ZZ} : composante principale du gradient de champ électrique.

V_{ZZ} se décompose en une somme de deux contributions :

- une contribution provenant des électrons de valence (eq_{val}).
- une contribution prenant en compte l'influence des ions entourant le noyau considéré, appelée contribution de réseau (eq_{res})

V_{ZZ} s'écrit alors :

$$V_{ZZ} = eq_{val}(1-R) + eq_{res}(1-\gamma_{\infty}) \quad [A.16]$$

où R et γ_{∞} sont les facteurs d'anti-écran de Sternheimer (50). La détermination de V_{ZZ} nécessite la connaissance exacte de la population des orbitales moléculaires entre l'atome et les ligandes (eq_{val}) et de la position des ligandes (eq_{res}). La valeur de eq_{val} peut être obtenue par la théorie du champ cristallin pour les composés essentiellement ioniques et par un calcul des orbitales moléculaires pour les composés à caractère covalent.

Sur le spectre Mössbauer l'effet quadrupolaire se traduit par un doublet dont le centre donne la valeur du déplacement isomérique correspondant (Fig. A-4-b). La mesure de l'éclatement quadrupolaire permet d'obtenir des informations sur la symétrie du site du noyau et sur la nature des liaisons.

Dans le cas des échantillons polycristallins l'axe du gradient de champ électrique par rapport à la direction des photons γ peut prendre toutes les directions possibles. Pour un solide isotrope ceci se traduit par un doublet symétrique. Ce n'est pas le cas pour un monocristal dans lequel la direction du gradient de champ électrique n'est plus aléatoire. On peut observer également un doublet asymétrique pour un solide anisotrope : c'est l'effet KARYAGIN-GOLDANSKII.

Dans un solide anisotrope le facteur f peut s'exprimer en fonction des angles θ et ρ formés par la

direction du rayonnement γ et le système d'axe principal de l'ellipsoïde de vibration des atomes. Ce phénomène entraîne la modification de l'intensité des transitions hyperfines. Ainsi, dans le cas d'une poudre, une transition aura comme intensité :

$$I = (GC)^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(\theta, \rho) \theta_j(\theta, \rho) \sin \theta d\theta d\rho \quad [A.17]$$

où GC sont les coefficients de CLEBSCH-GORDAN.

Ce phénomène est le plus souvent mis en évidence de manière expérimentale lors de spectres résultant seulement d'interactions hyperfines électriques. Il fait apparaître une déformation du doublet : les amplitudes des deux raies étant différentes mais les surfaces identiques. En résumé cet effet peut être observé dans le cas de :

- structures particulières (Bidimensionnelle etc..)
- effets de texture
- fines particules ayant une anisotropie de surface importante
- paires électroniques non liées.

A-I-2-2- INTERACTIONS HYPERFINES MAGNETIQUES

L'hamiltonien \mathcal{H}_m d'interaction hyperfine magnétique entre un spin nucléaire I de moment dipolaire magnétique $\mu_I = g_N \beta_N I$ et un champ magnétique H résultant de l'environnement s'écrit :

$$\mathcal{H}_m = - \mu_I H = -g_N \beta_N I H \quad [A.18]$$

avec g_N : facteur nucléaire de LANDE

β_N : magnéton nucléaire $\beta_N = \frac{e\hbar}{2Mc}$

chaque niveau nucléaire ($I = \frac{1}{2}$ et $I = \frac{3}{2}$) est décomposé en $2I + 1$ sous niveaux (effet ZEEMAN nucléaire)

$|I, m_I \rangle$, $m_I = -I, -I+1, \dots, I$ d'énergie $E_{m_I} = -g_N \beta_N H m_I$

La levée de dégénérescence est complète et se traduit alors, en accord avec les règles de sélection, par six transitions nucléaires possibles :

$$\Delta I = I_{\text{exc}} - I_{\text{fond}} = 0, \pm 1$$

L'effet ZEEMAN donne un spectre à 6 raies qui permet de déterminer le champ hyperfin au niveau du noyau (Fig. A-5-a).

Le champ hyperfin mesuré par la spectroscopie Mössbauer peut être soit un champ magnétique interne H_{int} , soit un champ magnétique externe appliqué H_{ext} , soit la résultante des deux. Le champ magnétique interne est la somme de trois composantes :

$$H_{\text{int}} = H_l + H_d + H_c$$

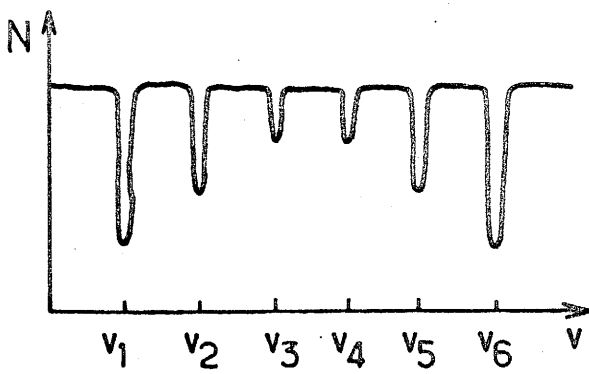
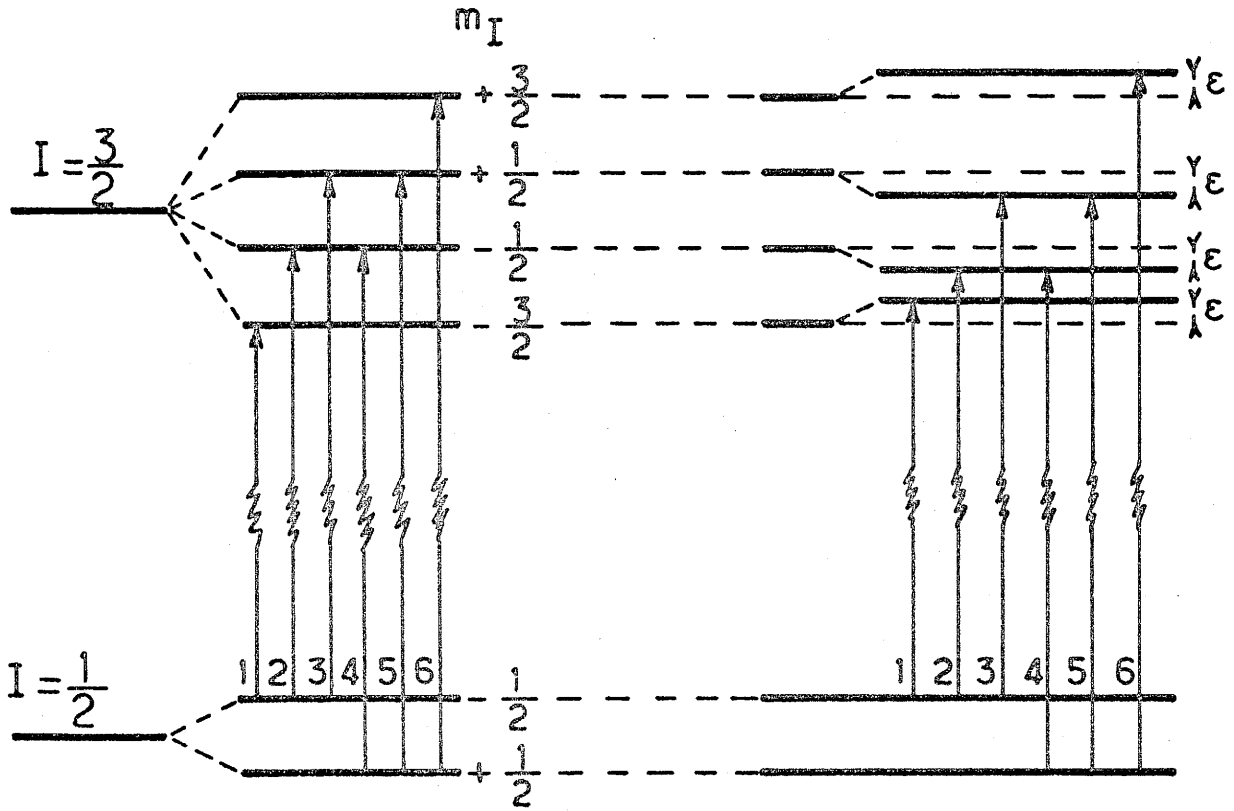
où H_l est le champ créé par le mouvement orbital des électrons, H_d provient des moments magnétiques de spin des électrons et H_c est le champ de contact de Fermi qui est dû à une densité de spin non nulle au niveau du noyau (seuls les électrons s contribuent à ce terme).

REMARQUE

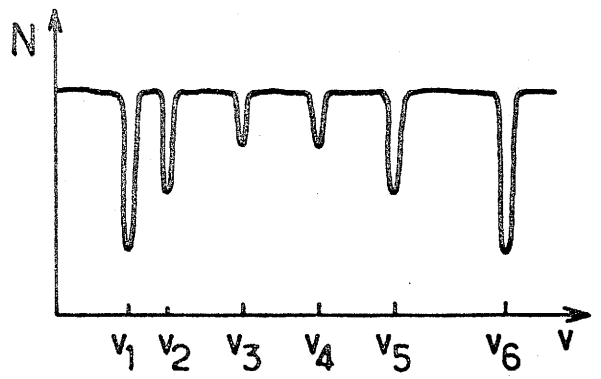
En général on n'observe pas d'interactions magnétiques nucléaires avec ^{119}Sn . Dans certains cas, cependant, le phénomène de champ hyperfin supertransféré est mis en évidence.

A-I-2-3- INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES ET MAGNETIQUES SIMULTANÉES.

Nous examinerons seulement le cas où l'interaction électrostatique est faible devant l'interaction magnétique. Cette perturbation apportée par les interactions électrostatiques aux interactions magnétiques est mesurée



(a)



(b) $V_{zz} > 0$

Fig. A-5- Interactions magnétiques

- a) - Sans effet quadrupolaire
- b) - Avec effet quadrupolaire

par ϵ qui s'exprime en fonction des vitesses Döppler des pics d'absorption par la relation :

$$\epsilon = \frac{1}{4} [(v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)] \quad [\text{A.19}]$$

La levée de dégénérescence est toujours totale mais les niveaux excités sont déplacés de plus ou moins ϵ (Fig. A-5-b).

A-1-3- LES APPLICATIONS DE LA RÉSONANCE MÖSSBAUER

Connaissant la signification physique des différents paramètres Mössbauer, les grands domaines d'application de la résonance Mössbauer peuvent être précisés. Deux groupes de paramètres sont utilisés : les paramètres résultant des interactions hyperfines et les paramètres relatifs aux intensités.

Les paramètres issus de la structure hyperfine permettent d'estimer la densité électronique, le champ magnétique interne et l'éclatement quadrupolaire. Des informations de caractère dynamique peuvent également être obtenues.

L'intensité totale d'absorption permet d'obtenir des informations sur les mouvements des atomes dans le réseau et la détermination notamment du facteur de Lamb-Mössbauer f . Les intensités relatives renseignent sur les effets d'orientation et d'anisotropie. On peut également apprécier la proportion relative des différents noyaux dans des sites non équivalents d'une même phase ou d'un mélange de phases.

Le tableau AI-1-rassemble les principales applications de la résonance Mössbauer.

A-1-4- CARACTÉRISTIQUES DES ISOTOPES MÖSSBAUER

a) - Caractéristiques pour la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe .

Les photons nécessaires à la résonance gamma nucléaire sont émis par une source radioactive constituée

STRUCTURE HYPERFINE	Déplacement de raie	Isomérique δ	Densité des électrons <i>valence</i> $\langle \psi ^2 \rangle$
		Température δ_{SOD}	Vibrations du réseau $\langle v^2 \rangle$
	Levée de Dégénérescence	Magnétique H	Champ magnétique interne \vec{H}_i
		Quadrupole Δ	Gradient de champ élec- trique $-\vec{\nabla}^2 V$
	Elargissement et changements de forme		effet de relaxation hétérogénéités mauvaise résolution
INTENSITE	<i>TOTALE</i>		Facteur Debye-Waller $\langle x^2 \rangle$ du réseau mouvements de diffusion
	<i>RELATIVE</i>		sites non équivalents anisotropie

Tableau AI-1- Applications de la résonance Mössbauer

de ^{57}Co diffusé dans une matrice de rhodium. Le ^{57}Co se désintègre suivant le schéma présenté à la figure A-6-a.

Le niveau fondamental de l'atome de ^{57}Fe a un spin $\frac{1}{2}$ constitué de deux sous niveaux caractérisés par le nombre quantique magnétique nucléaire $I_z = \pm \frac{1}{2}$.

Le premier niveau excité est caractérisé par un spin nucléaire $I = \frac{3}{2}$ constitué de quatre sous-niveaux caractérisés par $I_z = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$.

L'énergie E_0 correspondante à la transition entre ces deux niveaux vaut 14,4 keV. Ces niveaux d'énergie vont être perturbés par les interactions noyau-environnement de l'ordre de 10^{-8} eV. Le tableau AI-2 précise quelques valeurs caractéristiques utilisées pour la spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe .

b)- Caractéristiques pour la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn .

Les photons nécessaires à la résonance gamma nucléaire sont émis par une source radioactive de $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$. L'isotope radioactif ^{119}Sn se désintègre suivant le schéma représenté à la figure A-6-b. Le niveau $\frac{3}{2}$ est peuplé par la capture de photons γ . La transition $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ donne le photon Mössbauer d'énergie $E_0 = 23,8$ keV.

Quelques valeurs caractéristiques nécessaires à la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn sont rassemblées au tableau AI-3.

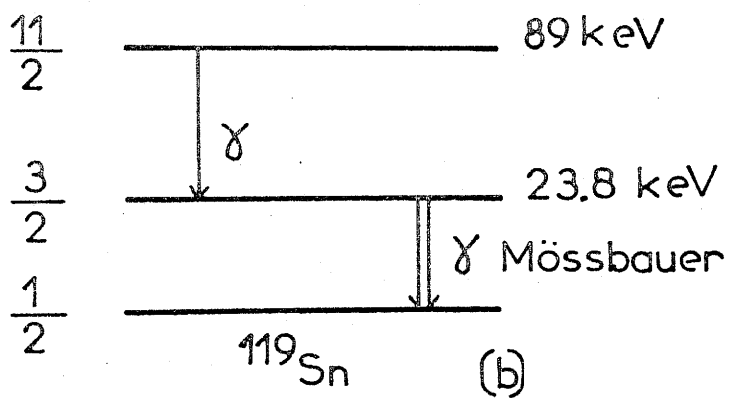
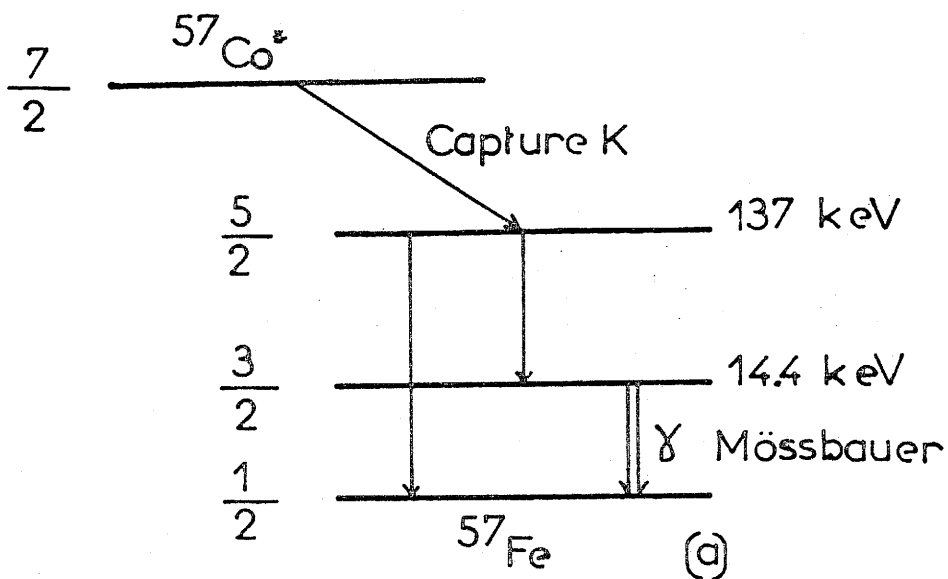


Fig. A-6- Schéma de désintégration des sources radioactives
a) - ^{57}Co
b) - ^{119}Sn

^{57}Co	Energie de capture K	6 keV
^{57}Fe	Abondance isotopique Energie de la transition Longueur d'onde Facteur de conversion Energie de recul Section efficace à la résonance Température de Debye Facteur d'émission sans recul	$a = 2,19 \%$ $E_0 = 14,37 \text{ KeV}$ $\lambda = 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ $\alpha = 9,7 \pm 0,2$ $E_R = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ $= 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ $355 < \theta_D < 490 \text{ K}$ $f = 0,7 \text{ à } 300 \text{ K}$ $f = 0,9 \text{ à } 80 \text{ K}$
Niveau excité du ^{57}Fe	Durée de vie largeur naturelle spin et parité Moment magnétique Moment quadrupolaire	$T_{1/2} = 10^{-7} \text{ s}$ $\tau = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ $\Gamma_0 = 0,095 \text{ mms}^{-1}$ $3/2^-$ $\mu_e = -0,1549 \mu_n$ $Q \approx 0,2 \text{ barn}$
Niveau fondamental du ^{57}Fe	Spin et parité Moment magnétique Moment quadrupolaire	$1/2^-$ $\mu_f = + 0,0903 \mu_n$ $Q = 0$

Tableau AI-2- Valeurs des paramètres caractéristiques de la spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe .

^{119}Sn	Demi-vie	245 jours
^{119}Sn	Abondance isotopique Energie de transition Longueur d'onde Energie de recul Facteur d'émission sans recul	$a = 8,58 \%$ $E_0 = 23,88 \text{ keV}$ $\lambda = 1,33 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ $E_R = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ $f = 0,6 \text{ à } 293 \text{ K}$ $f = 0,46 \text{ à } 690 \text{ K}$
Niveau excité du ^{119}Sn	Durée de vie Largeur naturelle Spin et parité Moment quadripolaire	$T_{1/2} = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ $\Gamma_0 = 0,396 \text{ mm/s}$ $3/2 +$ $Q \approx - 0,08 \text{ barn}$
Niveau fondamental	Spin et parité Moment quadripolaire	$1/2 +$ $Q = 0$

Tableau AI-3- Valeurs des paramètres caractéristiques
de la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn

A N N E X E II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - II - 1 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.

Les études ont été réalisées au Laboratoire en collaboration avec M. BONNET.

Nous avons utilisé la méthode des quatre pointes sur pastille frittée. Le courant passe par les deux pointes externes, à l'endroit où la résistance est la plus importante. La tension est mesurée entre les deux pointes centrales.

Dans le cas général la conductivité électrique se définit à partir de la densité de courant J et du champ électrique E par l'expression

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{dI}{dS} = \frac{\partial I}{\partial V}$$

où dI représente l'intensité du courant traversant une surface dS .

Dans notre cas la conductivité électrique caractéristique de l'échantillon peut se représenter par une loi $\alpha = b + I/V$ où b est une constante, le second terme représentant la loi d'Ohm.

A - II - 2 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE (EFFET SEEBECK).

Lorsque, dans un circuit électrique fermé, une différence de température dT existe à la surface de contact de deux matériaux, elle provoque l'apparition d'une f.e.m. dV tel que $dV = \alpha \cdot dT$, où α est le coefficient Seebeck des deux matériaux considérés.

Dans la méthode utilisée l'échantillon est bloqué entre deux blocs de cuivre. La température, différente de ces blocs, est mesurée à l'aide de deux thermocouples cuivre-constantan de caractéristiques connues. La détermination des coefficients Seebeck par rapport au cuivre et au constantan permet de calculer celui de l'échantillon. Son signe est caractéristique de la nature des porteurs de charge.

A - II - 3 - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.G.).

Les analyses ont été menées sur une micro-balance de marque SETARAM permettant des études sous vide ou gaz contrôlés. Les expériences ont été effectuées dans un tube laboratoire en silice. Les masses d'échantillon utilisées sont voisines de 100 mg. La précision des mesures sur la masse est supérieure à 0,5%, celle sur la température de $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

A - II - 4 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A.T.D.).

Les études par A.T.D. ont été réalisées dans une cellule construite au laboratoire et permettant des travaux en tubes scellés d'or ou de platine. Un étalonnage préalable avec KNO_3 ($T_x = 401\text{K}$) et du quartz ($T_x = 846\text{K}$) est effectué. La masse d'échantillon utilisée est de 100 mg.

A N N E X E I I I

EVOLUTION THERMIQUE DES PARAMETRES

MÖSSBAUER DE DIFFERENTS COMPOSES

TEMPERATURES K	Fe(III) en site octaédrique			Fe(III) en site tétrédrique		
	δ (mm.s ⁻¹) ± 0,01	H(T) ± 0,05	%	δ (mm.s ⁻¹) ± 0,01	H(T) ± 0,05	%
4,2	0,49	54,00	49	0,31	45,00	51
77	0,48	54,00	48	0,31	44,90	52
293	0,37	49,62	47	0,21	40,75	53
293	0,35	49,28	47	0,21	40,11	53
395	0,26	45,45	47	0,13	36,41	53
432	0,26	44,07	47	0,10	35,15	53
443	0,27	43,31	47	0,10	34,77	53
449	0,24	42,68	44	0,09	33,68	56
477	0,23	40,83	43	0,07	32,08	57
496	0,23	39,86	43	0,05	31,20	57
508	0,20	39,52	46	0,06	30,15	54
532	0,18	39,35	46	0,05	28,92	54
546	0,17	37,08	48	0,04	27,96	52
567	0,17	35,78	43	0,03	26,78	57
579	0,16	34,10	44	-0,01	26,49	56
615	0,15	32,50	47	-0,03	22,41	53
633	0,17	31,00	46	-0,02	21,40	54
663	0,07	26,95	46	-0,02	18,29	54
678	0,11	25,60	59	0,01	17,32	40
697	0,08	24,76	54	-0,03	16,65	46
703	0,02	24,72	58	-0,05	16,31	42
713	-0,01	24,68	38	-0,10	16,61	30
	δ (mm.s ⁻¹) ± 0,01	Δ (mm.s ⁻¹) ± 0,01	%	δ (mm.s ⁻¹) ± 0,01	Δ (mm.s ⁻¹) ± 0,01	%
748	0,08	1,60	40	-0,11	1,60	60
823	0,03	1,58	43	-0,15	1,58	57
948	-0,03	1,56	45	-0,21	1,56	55
983	-0,05	1,52	44	-0,23	1,53	56
1033	-0,09	1,47	52	-0,25	1,50	48
1050	-0,07	1,47	43	-0,25	1,48	57

Tableau A-III-1- Paramètres Mössbauer de la phase SrFe_{0,50}

T (K)	DOUBLET [1-4]				DOUBLET [2-7]				DOUBLET [3-6]				SINGULET			composition calculée
	δ mm.s ⁻¹ ± 0,005	Δ mm.s ⁻¹ ± 0,005	%	Fe	δ mm.s ⁻¹ ± 0,005	Δ mm.s ⁻¹ ± 0,005	%	Fe	δ mm.s ⁻¹ ± 0,005	Δ mm.s ⁻¹ ± 0,005	%	Fe	δ mm.s ⁻¹ ± 0,005	%	Fe	
293	-0.128	0.420	42	4	0.400	1.272	47	3	0.304	0.674	4	3	0.148	5	3.5	2.740
353	-0.180	0.383	41	4	0.346	1.234	50	3	0.195	0.585	3	3	0.099	5	3.5	2.730
438	-0.227	0.389	44	4	0.282	1.209	49	3	0.136	0.580	3	3	0.044	3	3.5	2.740
517	-0.290	0.380	42	4	0.207	1.211	49	3	0.117	0.670	3	3	-0.020	5	3.5	2.740
563	-0.314	0.381	44	4	0.173	1.216	40	3	0.178	0.886	3	3	-0.001	3	3.5	2.730
603	-0.331	0.369	40	4	0.138	1.147	50	3	0.105	0.765	2	3	-0.153	8	3.5	2.740
633	-0.357	0.360	34	4	0.119	1.186	37	3	0.039	0.761	2	3	-0.089	25	3.5	
643	-0.449	0.351	36	4	0.004	1.151	40	3	-0.154	0.305	2	3	-0.095	19	3.5	
673	-0.352	0.150	5	4	0.068	1.186	14	3	-0.153	0.490	2	3	-0.116	79	3.5	
683													-0.119	100	3.5	2.750

Tableau A-III-2 : Paramètres Mössbauer de la phase SrFeO_{2,75}

T (K)	DOUBLET [1 - 3]			SINGULET			Composition calculée	
	$\delta_{\text{mm.s}^{-1}}$ ± 0.005	$\Delta_{\text{mm.s}^{-1}}$ ± 0.005	%	Fe	$\delta_{\text{mm.s}^{-1}}$ ± 0.05	%		Fe
293	0.148	0.664	54	3.5	0.027	46	4	2.86
348	0.096	0.635	55	3.5	-0.021	45	4	2.86
423	0.037	0.617	56	3.5	-0.075	44	4	2.86
500	-0.027	0.580	49	3.5	-0.116	51	4	2.87
573	-0.128	0.249	31		-0.142	69		
583					-0.115	100		2.83

Tableau A-III-3 : Paramètres Mössbauer de la phase $\text{SrFe}_{2,83}\text{O}_{10}$

T (K)	SrFeO _{2.50}											
	Fe(III) en site octaédrique					Fe(III) en site tétraédrique					phase oxydée	
	$\delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	$\Delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	%	$\delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	$\Delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	%	$\delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	$\Delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	%	$\delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	%	
298	0.49		47	0.31		53						
753	0.06	1.58	60	-0.18	1.54	36			-0.48	0.13	4	
793	0.06	1.57	50	-0.18	1.55	43			-0.39	0.32	7	
813	0.06	1.57	45	-0.20	1.54	45			-0.35	0.31	10	
833	0.05	1.56	46	-0.22	1.54	43			-0.31	0.34	11	
890	0.07	1.53	24	-0.24	1.54	27			-0.21	0.35	49	
950			0			0			-0.22	0.36	100	
963			0			0			-0.21	0.36	100	
1003			0			0			-0.21	0.38	100	
963			0			0			-0.18	0.36	100	
930			0			0			-0.15	0.35	100	
890			0			0			-0.13	0.33	100	
833			0			0			-0.11	0.30	100	
298										SrFeO _{2.83}		

Tableau A-III-4 : Paramètres Mössbauer relatifs à l'oxydation de SrFeO_{2.50}

T (K)	SrFe _{0,2,50}											
	Fe(III) en site octaédrique					Fe(III) en site tétraédrique					nouvelle phase	
	$\delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	$\Delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	%	$\delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	$\Delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	%	$\delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	$\Delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	%	$\delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	$\Delta_{\text{mm.s}^{-1}} \pm 0.01$	
743	0.08	1.57	40	-0.13	1.55	60	0.05	0.18	7			
823	0.04	1.52	45	-0.18	1.49	55	0.09	0.27	26			
873	0.02	1.50	59	-0.26	1.48	34	0.08	0.27	36			
913	0.00	1.50	34	-0.28	1.47	40	0.09	0.27	45			
943	-0.03	1.47	36	-0.31	1.47	28	0.10	0.28	56			
963	-0.03	1.50	25	-0.31	1.47	30	0.09	0.33	64			
983	-0.04	1.49	20	-0.33	1.47	24	0.09	0.33				
1008	-0.04	1.50	10	-0.35	1.47	16						

Tableau A-III-5 : Paramètres Mössbauer relatifs au traitement thermique sous vide dynamique de SrFe_{0,2,50}

T (K)	$\delta \text{mm.s}^{-1}$	$\Delta \text{mm.s}^{-1}$	$\Gamma \text{mm.s}^{-1}$	g_{11}
65	3.510(2)	1.606(3)	0.397(65)	1.158(23)
200	3.464(2)	1.583(3)	0.376(49)	1.162(14)
338	3.434(3)	1.536(5)	0.411(74)	1.221(18)
378	3.424(5)	1.522(8)	0.424(14)	1.239(33)

Tableau A-III-6 : paramètres Mössbauer de la
phases SnF_2^α
(Birchall hyperfine interactions)

T (K)	Sn (II)		Sn (IV)	
	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)
77	3.746 (4)	1.378 (4)	-0.271 (4)	0
150	3.731 (5)	1.464 (5)	-0.294 (6)	0
200	3.718 (4)	1.408 (4)	-0.300 (5)	0
250	3.709 (4)	1.379 (4)	-0.313 (5)	0
293	3.696 (4)	1.312 (4)	-0.325 (5)	0
323	3.691 (4)	1.296 (4)	-0.330 (6)	0
373	3.675 (5)	1.296 (4)	-0.345 (6)	0
423	3.664 (6)	1.254 (6)	-0.355 (6)	0

Tableau A-III-7 : Paramètres Mössbauer
de Sn₇F₁₆.

δ - déplacement isomérique relatif à CaSnO₃ à 293K

Δ - éclatement quadrupolaire

Les écarts types portant sur la dernière décimale sont
donnés entre parenthèse.

T (K)	Sn(II)		Sn(IV)	
	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)
42	3.915(4)	1.339(4)	-0.274(4)	0.666(4)
77	3.907(4)	1.332(4)	-0.275(4)	0.624(4)
100	3.897(4)	1.331(4)	-0.280(4)	0.617(4)
120	3.889(4)	1.325(4)	-0.283(4)	0.606(4)
140	3.885(5)	1.319(5)	-0.289(5)	0.594(5)
160	3.875(5)	1.312(5)	-0.291(5)	0.585(5)
180	3.864(4)	1.302(4)	-0.293(4)	0.578(4)
200	3.852(5)	1.291(5)	-0.297(5)	0.569(5)
220	3.848(5)	1.288(5)	-0.303(5)	0.568(5)
240	3.842(5)	1.280(5)	-0.307(5)	0.558(5)
260	3.834(5)	1.275(5)	-0.308(5)	0.558(5)
293	3.822(4)	1.265(4)	-0.315(4)	0.520(4)
323	3.814(4)	1.244(4)	-0.319(4)	0.514(4)
353	3.794(5)	1.246(5)	-0.323(5)	0.508(5)
373	3.767(5)	1.254(5)	-0.329(5)	0.506(5)
393	3.771(5)	1.235(5)	-0.332(5)	0.505(5)
423	3.768(6)	1.245(6)	-0.337(6)	0.500(6)
453	3.754(6)	1.208(6)	-0.343(6)	0.498(6)
473	3.742(6)	1.271(6)	-0.339(6)	0.495(6)

Tableau A-III-8 : Paramètres Mössbauer de la phase Sn₃F₈.

δ - déplacement isomérique relatif à CaSnO₃ à 293K

Δ - éclatement quadrupolaire

Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses.

T (K)	Sn(II)		Sn(IV)	
	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)
4.2	4.169 (5)	0.645 (5)	-0.352 (5)	0.796 (5)
77	4.162 (5)	0.610 (5)	-0.360 (5)	0.759 (5)
160	4.134 (6)	0.565 (6)	-0.371 (6)	0.730 (6)
240	4.119 (7)	0.504 (7)	-0.385 (7)	0.719 (7)
293	4.103 (5)	0.493 (5)	-0.392 (5)	0.680 (5)
323	4.094 (8)	0.452 (8)	-0.396 (8)	0.673 (8)
378	4.088 (9)	0.429 (9)	-0.402 (9)	0.652 (9)

Tableau A-III-9 : Paramètres Mössbauer de la phase Sn₂F₆^α

δ - déplacement isomérique relatif à CaSnO₃ à 293K

Δ - éclatement quadrupolaire

T(K)	Sn(II)		Sn(IV)	
	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)
77	4.606 (4)	0	-0.287 (4)	1.032 (4)
150	4.574 (4)	0	-0.301 (4)	1.013 (4)
200	4.551 (4)	0	-0.311 (4)	1.001 (4)
250	4.524 (4)	0	-0.325 (4)	0.993 (4)
293	4.510 (4)	0	-0.337 (4)	0.995 (4)
323	4.472 (4)	0	-0.351 (4)	0.937 (4)
373	4.434 (5)	0	-0.349 (5)	0.886 (5)
423	4.403 (5)	0	-0.357 (5)	0.858 (5)
473	4.371 (5)	0	-0.366 (5)	0.807 (5)

Tableau A-III-10 : Paramètres Mössbauer
de la phase Sn₁₀F₃₄

δ - déplacement isomérique relatif à CaSnO₃ à 293K
 Δ - éclatement quadrupolaire

Les écarts types portant sur la dernière décimale sont
donnés entre parenthèses.

T (K)	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)
77	-0.323(4)	1.828(4)
150	-0.328(4)	1.827(4)
200	-0.343(4)	1.828(4)
250	-0.350(5)	1.822(5)
293	-0.359(5)	1.820(5)
323	-0.368(5)	1.774(5)
373	-0.376(5)	1.770(5)
423	-0.393(5)	1.744(5)
473	-0.404(5)	1.696(5)

Tableau A-III-11 : Paramètres Mössbauer
de la phase SnF₄

δ - déplacement isomérique relatif à CaSnO₃
à 293K

Δ - éclatement quadrupolaire

Γ - largeur de raie à mi-hauteur

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - B. KOLK et A. BLELOCH
Rev. Sci. Instrum., 58, 8, 1597 (1985)
- 2 - F. VAN DER WOUDE et G. BOOM
Rev. Sci. Instrum., 36, 6, 800 (1965)
- 3 - M.A. KOBEISSI et C. HOHENEMSER
Rev. Sci. Instrum., 49, 5, 601 (1978)
- 4 - H. TOPSØE, J.A. DUMESIC et S. MØRUP
Application of Mössbauer Spectroscopy , 2, 57
Richard L. Cohen
- 5 - J.M.D. COEY, D.C. PRICE et A.H. MORRISH
Rev. Sci. Instrum., 43, 1, 54 (1972)
- 6 - B. SHARON et D. TREVES
Rev. Sci. Instrum., 37, 9, 1252 (1966)
- 7 - P.P. VAISHNAVA et P.A. MONTANO
J. Phys. Chem. Solids, 43, 9, 809 (1982)
- 8 - S. SALOMON, W. WALLNER et J.P. WEST
Mössbauer effect Methodology, 10 (1976) Gruverman
- 9 - M. PIJOLAT
Thèse d'état, Université Claude Bernard LYON I (1983)
- 10 - K. RUEBENBAUER et T. BIRCHALL
Hyperfine Interaction, 7, 125 (1979)
- 11 - F. VAN DER WOUDE
Phys. Stat. Sol., 17, 417 (1966)
- 12 - P.K. GALLAGHER, J.B. Mac CHESNEY et D.N.E. BUCHANAN
J. Chem. Phys., 41, 8, 2429 (1964)

- 13 - B.C. TOFIELD, C. GREAVES et B.E.F. FENDER
Mat. Res. Bull., 10, 737 (1974)
- 14 - B.C. TOFIELD
Reactivity of Solids J. WOOD et coll (eds)
Plenum Press (1976)
- 15 - J.C. GRENIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Structure and Bonding 47
Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1981)
- 16 - M. TAKANO, N. NAKANISHI, Y. TAKEDA et T. SHINJO
Proceedings of the International Conference : ferrates
September-October 1980 JAPAN
- 17 - T.C. GIBB
J. CHEM. Soc. Dalton trans., 1455 (1985)
- 18 - N. EA
Thèse de 3ème cycle, Université de BORDEAUX I (1983)
- 19 - JB Mac CHESNEY, R.C. SHERWOOD et J.F. POTTER
J. Chem. Phys. 43, 6, 1907 (1965)
- 20 - H. WATANABE, H. ODA, E. NAKAMURA, Y. YAMAGUCHI et
H. TAKEI
Proceedings of the International Conference,
September - October 1980, JAPAN
- 21 - H. ODA, Y. YAMAGUCHI, H. TAKEI et H. WATANABE
Journal de physique C1, 38, 121 (1977)
- 22 - T. TAKADA, Y. YAMAGICHI et H. WATANABE
J. Phys. Soc. Japan, 33, 4, 967 (1972)
- 23 - J.C. GRENIER, N. EA, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
J. Sol. Stat. Chem., 58, 243 (1985)
- 24 - S. GELLER, R.W. GRANT, U. GONSER, H. WIEDERSICH
et G.P. ESPINOSA
Phys. Letters, 25A, 10, 722 (1967)

- 25 - H.J. WHITFIELD
AustralianJ. of chem., 20, 859 (1967)
- 26 - G. DEMAZEAU, B. BUFFAT, F. MENIL, L. FOURNES, M. POUCHARD
J.M. DANCE, P. FABRIT CHNYI et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull, 16, 1465 (1981)
- 27 - G. DEMAZEAU, N. CHEVREAU, L. FOURNES, J.L. SOUBEYROUX,
Y. TAKEDA, M. THOMAS et M. POUCHARD
Revue de Chimie Minérale, 20, 155, 1983
- 28 - C. GREAVES, A.J. JACOBSON, B.C. TOFIELD et B.E.F. FENDER
Acta. Cryst. B, 31, 641 (1975)
- 29 - R. SABATIER, A.M. HEBRARD, J.C. COUSSEINS
C.R. Acad Sc. Paris, 279C, 1121 (1974)
- 30 - T. BIRCHALL, G. DENES, K. RUEBENBAUER et J. PANNETIER
J. Chem. Soc., Dalton trans., 9, 1831 (1981)
- 31 - G. DENES, J. PANNETIER, J. LUCAS et J.Y. LEMAROUILLE
J. Sol. Stat. Chem., 30, 335 (1979)
- 32 - M.F.A. DOVE, R. KING et T.J. KING
J.C.S. Chem. Comm., 944 (1973)
- 33 - J. GRANNEC, P. LAGASSIE, Y. POTIN, L. FOURNES et
P. HAGENMULLER
Res. Bull. Mat. en cours de parution
- 34 - R. HOPPE et W. DÄHNE
Naturwissenschaften, 49, 254 (1962)
- 35 - J.K. LEES et P.A. FLINN
J. Chem. Phys, 48, 2, 882 (1968)
- 36 - J.K. LEES et P.A. FLINN
Phys Letters, 19, 3, 186 (1965)

- 37 - R.H. HERBER, A.E. SMELKINSON, M.J. SIENKO et L.F. SCHNEE MEYER
J. Chem. Phys., 68, 8, 3705 (1978)
- 38 - A.J. REIN et R.H. HERBER
J. Chem. Phys., 63, 2, 1021 (1975)
- 39 - R.H. HERBER
Phys. Rev. B, 27, 7, 4013 (1983)
- 40 - Y. CALAGE, L. BEN MILOUD et J. PANNETIER
Journal de Physique, 39, 1209 (1978)
- 41 - M.J. CORDEY - MAYES
Inorg. Nucl. Chem., 26, 915 (1964)
- 42 - V.I. GOLDANKII, E.F. MAKAROV, R.A. STUKAN, T.N. SUMAROKOVA,
V.A. TRUKHTANOV et V.V. KHRAPOV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 156, 400 (1964)
- 43 - S.L. RUBY, G.M. KALVIUS, G.B. BEARD et R.E. SNYDER
Phys. Rev., 159, 239 (1967)
- 44 - T. BIRCHALL, J.E. VEKRIS, B. FRLEC, D. GANTAR et D. HANZEL
Journal of Fluorine Chemistry, 27, 61 (1985)
- 45 - T. BIRCHALL, P.A.W. DEAN et R.J. GILLESPIE
J. Chem. Soc. A, 1777 (1971)
- 46 - T. BIRCHALL, G. DENES et K. RUEBENBAUER
J. Chem. Soc., Dalton trans., 12, 2296 (1981)
- 47 - T. BIRCHALL, G. DENES, K. RUEBENBAUER et J. PANNETIER
Hyperfine Interactions, 29, 1327 (1986)
- 48 - V.I. GOLDANSKII, R.H. HERBER
Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy
Academie Press. 1968

- 49 - R.L. MÖSSBAUER
Z. Physik, 151, 124 (1958)
- 50 - R. STERNHEIMER
Phys. Rev, 102, 73 (1956)

TABLE DES MATIERES

	page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : TECHNOLOGIE PERMETTANT DES ETUDES</u> <u>MÖSSBAUER IN SITU</u>	4
I - 1 - <u>Caractéristiques générales des</u> <u>cellules Mössbauer pour études</u> <u>in-situ</u>	5
I - 2 - <u>Le "Réacteur à perovskites"</u>	6
I-2-1- La cellule	6
I-2-2- L'ensemble micro-four-porte-échan- tillon	10
I-2-2-1 Le micro-four	10
I-2-2-2 Le porte-échantillon	12
I-2-2-3 L'échantillon	12
I-2-3- Régulation et contrôle de tempéra- ture	12
I-2-4- Performances	13
I - 3 - <u>Le "Réacteur à fluorures"</u>	13
I-3-1- La cellule	15
I-3-2- L'ensemble porte-échantillon, échan- tillon	15
I-3-3- Régulation et contrôle de tempéra- ture	17
I-3-4- Performances	17

I - 4 - <u>Les spectromètres Mössbauer-traitement des spectres</u>	18
I - 5 - <u>Ensemble pour spectrométrie Mössbauer in situ</u>	20
I-5-1- Schéma général de l'ensemble	20
I-5-2- Obtention des faibles pressions	20
I-5-3- Les lignes à gaz utilisées	20
I-5-4- Variation thermique du champ hyperfin de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	23
<u>CHAPITRE II - ETUDE DES PHASES DU SYSTEME SrFeO_{3-y} ($0 < y \leq 0,5$)</u>	26
II - 1- <u>Préparation et caractérisation des phases SrFeO_{3-y}</u>	27
II-1-1-Préparation des phases SrFeO_{3-y} $0 < y \leq 0,5$	27
II-1-2-Caractérisation des phases SrFeO_{3-y}	32
II-1-2-1-Analyse chimique et radiocristallographique	32
II-1-2-2-Caractéristiques magnétiques et électriques	33
II - 2- <u>Diagramme de phases du système SrFeO_{3-y}</u>	38
II - 3- <u>Evolution thermique des paramètres Mössbauer des phases du système SrFeO_{3-y} ($0 < y \leq 0,5$)</u>	43
II-3-1-Résultats	43
II-3-1-1- Les phases $\text{SrFeO}_{2,50}$	48
II-3-1-2- Les phases $\text{SrFeO}_{2,75}$	50
II-3-1-3- Les phases $\text{SrFeO}_{2,83}$	50

II-3-2-Interprétation des paramètres Mössbauer..	54
II-3-2-1- Les phases $\text{SrFeO}_{2,50}$	56
II-3-2-2- Les phases $\text{SrFeO}_{2,75}$	56
II-3-2-3- Les phases $\text{SrFeO}_{2,83}$	59
II - 4 - <u>Comportement à l'oxydation et à la</u> <u>réduction de $\text{SrFeO}_{2,50}$</u>	60
II-4-1- Comportement à l'oxydation.....	60
II-4-2- Comportement à la réduction.....	72
II-4-2-1- Traitement thermique sous vide dynamique	72
II-4-2-2- Etude sous CO/CO_2	76
II-4-3- Evolution des paramètres Mössbauer de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$ à 910K en fonction de la pression partielle d'oxygène	77
<u>CHAPITRE III - ETUDE DES COMPOSES DU SYSTEME SnF_2-SnF_4</u>	79
III - 1 - <u>Le système SnF_2-SnF_4</u>	80
III - 2 - <u>Préparation et analyse radiocristallo-</u> <u>graphique des composés du système</u> <u>SnF_2-SnF_4</u>	84
III - 3 - <u>Interprétations des paramètres Möss-</u> <u>bauer divers composés d'étain</u>	87
III-3-1- Déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire de divers composés d'étain à 293K	88
III-3-1-1- Déplacement isomérique et écla- tement quadrupolaire de Sn(IV).	90
III-3-1-2- Déplacement isomérique et écla- tement quadrupolaire de Sn(II).	90
III-3-2- Dépendance thermique de l'absorption résonnante et du déplacement isomérique	94
III-3-2-1- Relations générales	94
III-3-2-2- Modèle d'Herber	97

III - 4 - <u>Les paramètres Mössbauer à 293K des différents composés du système SnF₂-SnF₄</u>	98
III-4-1- Caractéristiques Mössbauer de l'étain (IV)	98
III-4-2- Caractéristiques Mössbauer de l'étain (II)	101
III - 5 - <u>Evolution thermique des paramètres Mössbauer des composés du système SnF₂-SnF₄</u>	104
III-5-1- Etude de SnF ₂	107
III-5-2- Etude de Sn ₇ F ₁₆	107
III-5-3- Etude de Sn ₃ F ₈	110
III-5-4- Etude de Sn ₂ F ₆	113
III-5-5- Etude de Sn ₁₀ F ₃₄	118
III-5-6- Etude de SnF ₄	122
III - 6 - <u>Les paramètres Mössbauer dynamiques des composés du système SnF₂-SnF₄</u>	124
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	130
<u>Annexe I - LA SPECTROMETRIE MOSSBAUER</u>	132
<u>Annexe II- TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	155
<u>Annexe III- EVOLUTION THERMIQUE DES PARAMETRES MOSSBAUER DE DIFFERENTS COMPOSES</u>	158
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	170

TABLE DES FIGURES

- Fig. 1 - Schéma général du "Réacteur à perovskites".
- Fig. 2 - Bride porte-fenêtre.
- Fig. 3 - Absorption du rayonnement gamma avec différents matériaux utilisés comme fenêtre (essais réalisés avec deux fenêtres).
- Fig. 4 - Schéma détaillé de l'ensemble micro-four-
porte-échantillon.
- Fig. 5 - Absorption du rayonnement gamma avec différents types de porte-échantillon.
- Fig. 6 - Schéma du système de contrôle et de régulari-
sation de la température.
- Fig. 7 - Schéma général du "réacteur à fluorures".
- Fig. 8 - Spectromètre Mössbauer.
- Fig. 9 - Schéma de l'appareillage pour spectrométrie
Mössbauer in situ.
- Fig.10 - Lignes à gaz : a)-Argon purifié
b)-mélange CO/CO₂
- Fig.11 - Ligne à azote sec.
- Fig.12 - Variation thermique du champ hyperfin de Fe₂O₃.
En trait plein la variation observée par F. VAN
DER WOUDE (11) en pointillés la fonction de
Brillouin pour S = 5/2.
- Fig.13 - Thermogravimétrie de SrFeO_{2,68} sous vide secon-
daire dynamique.

- Fig. 14 - Analyse thermogravimétrique de $\text{SrFeO}_{2,50}$
sous $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$.
- Fig. 15 - Structures idéalisées de la perovskite et de
la brownmillérite.
- Fig. 16 - Variation thermique de l'inverse de la sus-
ceptibilité molaire de $\text{SrFeO}_{2,50}$.
- Fig. 17 - Variation thermique de la conductivité élec-
trique des phases SrFeO_{3-y} (18,19).
- Fig. 18 - Analyses thermiques différentielles.
a) - $\text{SrFeO}_{2,50}$.
b) - $\text{SrFeO}_{2,75}$.
c) - $\text{SrFeO}_{2,83}$.
- Fig. 19 - Spectres Mössbauer à 293K de diverses compo-
sitions SrFeO_{3-y} .
- Fig. 20 - Diagramme de phases du système SrFeO_{3-y} .
- Fig. 21 - Spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,50}$ pour $T \leq 743\text{K}$.
- Fig. 22 - Variation thermique du champ hyperfin de
 $\text{SrFeO}_{2,50}$.
- Fig. 23 - Spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,50}$ pour $T > T_N$.
- Fig. 24 - Variation thermique des facteurs f pour $\text{SrFeO}_{2,50}$.
- Fig. 25 - Spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,75}$ à diverses
températures.
- Fig. 26 - Spectres Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,83}$ à diverses
températures.
- Fig. 27 - Variation thermique des déplacements isomériques
de quelques composés oxygénés du fer.

- Fig. 28 - Analyse thermogravimétrique de $\text{SrFeO}_{2,50}$
sous $P_{\text{O}_2} = 0,2$ atm.
1)- à l'équilibre
2)- $15^\circ/\text{heure}$
3)- $100^\circ/\text{heure}$
- Fig. 29 - Oxydation isotherme de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$
sous $P_{\text{O}_2} = 0,2$ atm ($T = 573\text{K}$).
- Fig. 30 - Spectre Mössbauer à 293K d'un échantillon de
 $\text{SrFeO}_{2,50}$ abandonné un an à l'air.
- Fig. 31 - Spectres Mössbauer relatifs à l'oxydation de
 $\text{SrFeO}_{2,50}$.
- Fig. 32 - Pourcentage de la composante des spectres Möss-
bauer relative à la phase oxydée (oxydation de
 $\text{SrFeO}_{2,50}$).
- Fig. 33 - Variation thermique du déplacement isomérique
de la phase oxydée (oxydation de $\text{SrFeO}_{2,50}$).
- Fig. 34 - Variation thermique du logarithme de la résis-
tance au cours de l'oxydation de $\text{SrFeO}_{2,50}$.
- Fig. 35 - Variation thermique du pouvoir thermoélectrique
de $\text{SrFeO}_{2,83}$.
- Fig. 36 - Spectres Mössbauer relatifs au traitement ther-
mique sous vide dynamique de $\text{SrFeO}_{2,50}$.
- Fig. 37 - Variation thermique du taux de fer divalent au
cours de la réduction de $\text{SrFeO}_{2,50}$.
- Fig. 38 - Spectre Mössbauer à 293K d'une phase brownmil-
lélite décomposée.
- Fig. 39 - Spectres Mössbauer à $\approx 920\text{K}$ de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$
sous diverses pressions partielles d'oxygène.

- Fig. 40 - Diagramme de phases du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$.
- Fig. 41 - Structure de $\text{SnF}_2\alpha$ d'après DENES et coll. (31).
a)- projection sur le plan (\vec{a}, \vec{c})
b)- projection des tétramères Sn_4F_8 sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) .
- Fig. 42 - Structure de Sn_3F_8 d'après DOVE et coll. (32).
- Fig. 43 - Types structuraux LiSbF_6 et ReO_3 isotypes des phases β et γ de Sn_2F_6 .
- Fig. 44 - Structure de SnF_4 .
- Fig. 45 - Déplacement isomérique en fonction du nombre effectif d'électrons 5s et 5p.
- Fig. 46 - Evolution du déplacement isomérique avec l'éclatement quadrupolaire de quelques composés stan-neux.
- Fig. 47 - Variation du coefficient de Lamb-Mössbauer en fonction de la température pour un solide de Debye.
- Fig. 48 - Variation thermique du déplacement isomérique pour diverses températures de Debye.
a)- $\theta_D = 0\text{K}$
b)- $\theta_D = 100\text{K}$
c)- $\theta_D = 200\text{K}$
- Fig. 49 - Spectres Mössbauer à 293K des composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$.
- Fig. 50 - Evolution du déplacement isomérique avec l'éclatement quadrupolaire de l'étain (II) des composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$.

- Fig. 51 - Variation thermique des paramètres Mössbauer de SnF_2 .
a)- éclatement quadrupolaire
b)- déplacement isomérique
c)- paramètre g_{11} .
- Fig. 52 - Spectres Mössbauer de Sn_7F_{16} pour diverses températures.
- Fig. 53 - Variation thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et de Sn(IV) de Sn_7F_{16} .
- Fig. 54 - Variation thermique de $\text{Ln} [A(\text{TK})/A(77\text{K})]$ pour Sn_7F_{16} .
- Fig. 55 - Spectres Mössbauer de Sn_3F_8 pour diverses températures.
- Fig. 56 - Variation thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et Sn(IV) de Sn_3F_8 .
- Fig. 57 - Variation thermique de $\text{Ln} [A(\text{TK})/A(77\text{K})]$ pour Sn_3F_8 .
- Fig. 58 - Spectres Mössbauer de $\text{Sn}_2\text{F}_6^\alpha$ pour diverses températures.
- Fig. 59 - Variation thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et de Sn(IV) de $\text{Sn}_2\text{F}_6^\alpha$.
- Fig. 60 - Variation thermique de $\text{Ln} [A(\text{TK})/A(77\text{K})]$ pour $\text{Sn}_2\text{F}_6^\alpha$.
- Fig. 61 - Spectres Mössbauer de SnF_2^α et SnF_2^β .
- Fig. 62 - Variation thermique des éclatements quadrupolaires de Sn(II) et de Sn(IV) de Sn_2F_6 .
- Fig. 63 - Spectres Mössbauer de $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$ pour diverses températures.

Fig. 64 - Variation thermique des déplacements isomériques de Sn(II) et Sn(IV) de $\text{Sn}_{10}^{\text{F}}\text{34}$.

Fig. 65 - Variation thermique de $\text{Ln} [A(\text{TK})/A(77\text{K})]$ pour $\text{Sn}_{10}^{\text{F}}\text{34}$.

Fig. 66 - Variation du déplacement isomérique de SnF_4 .

Fig. 67 - Variation thermique de $\text{Ln} [A(\text{TK})/A(77\text{K})]$ pour SnF_4 .

Fig. 68 - Variation thermique de $\text{Ln} f$ des composés du système SnF_2 - SnF_4 .

a)- Sn(II)

b)- Sn(IV)

Fig. A.1- Transitions dans la source et dans l'absorbeur.

Fig. A.2- L'émission et l'absorption résonnante des rayons gamma.

Fig. A.3- L'énergie de recul en effet Mössbauer

a)- cas du noyau libre

b)- cas du noyau dans le réseau cristallin

Fig. A.4- Etat fondamental et premier état excité du noyau ^{57}Fe pour la source et l'absorbeur.

a)- déplacement isomérique

b)- interaction quadrupolaire

Fig. A.5- Interactions magnétiques

a)- sans effet quadrupolaire

b)- avec effet quadrupolaire

Fig. A.6- Schéma de désintégration des sources radioactives.

a)- ^{57}Co

b)- ^{119}Sn

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I - Caractéristiques Mössbauer des phases
du système SrFeO_{3-y} ($0 \leq y \leq 0,5$).

Tableau II- Caractéristiques cristallographiques des
phases du système SrFeO_{3-y} ($0 \leq y \leq 0,5$)

Tableau III- Caractéristiques magnétiques des phases
du système SrFeO_{3-y} ($0 \leq y \leq 0,5$)

Tableau IV-a- Différences d'électronégativité et
déplacements isomériques des halogénures
d'étain (IV).

Tableau IV-b- Différences d'électronégativité et dépla-
cements isomériques des halogénures
d'étain (II).

Tableau V - Paramètres Mössbauer à 293K des différents
composés du système $\text{SnF}_2\text{-SnF}_4$.

Tableau VI- Caractère p calculé pour différents composés
en accord avec la relation [III.1]

Tableau VII- Comparaison des aires de résonance et des
facteurs f à 293K pour Sn(II) et Sn(IV).

Tableau VIII- Caractéristiques Mössbauer des phases du
système $\text{SnF}_2 - \text{SnF}_4$.

a)- Sn(II)

b)- Sn(IV)

Tableau IX- Facteurs sans recul à 77K et 300K de composés
halogénés de l'étain.

Tableau AI-1- Application de la résonance Mössbauer

Tableau AI-2- Valeurs des paramètres caractéristiques de la spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe .

Tableau AI-3- Valeurs des paramètres caractéristiques de la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn .

Tableau AIII-1- Paramètres Mössbauer de la phase $\text{SrFeO}_{2,50}$.

Tableau AIII-2- Paramètres Mössbauer de la phase $\text{SrFeO}_{2,75}$.

Tableau AIII-3- Paramètres Mössbauer de la phase $\text{SrFeO}_{2,83}$.

Tableau AIII-4- Paramètres Mössbauer relatifs à l'oxydation de $\text{SrFeO}_{2,50}$.

Tableau AIII-5- Paramètres Mössbauer relatifs au traitement thermique sous vide dynamique de $\text{SrFeO}_{2,50}$.

Tableau AIII-6- Paramètres Mössbauer de la phase SnF_2^α .

Tableau AIII-7- Paramètres Mössbauer de la phase Sn_7F_{16} .

Tableau AIII-8- Paramètres Mössbauer de la phase Sn_3F_8 .

Tableau AIII-9- Paramètres Mössbauer de la phase $\text{Sn}_2\text{F}_6^\alpha$.

Tableau AIII-10- Paramètres Mössbauer de la phase $\text{Sn}_{10}\text{F}_{34}$.

Tableau AIII-11- Paramètres Mössbauer de la phase SnF_4 .

Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de

l'Université de Bordeaux I