



**HAL**  
open science

# Structure, dimensionnalité et magnétisme de nouvelles halogéno-cobaltites

Matthieu Kauffmann

► **To cite this version:**

Matthieu Kauffmann. Structure, dimensionnalité et magnétisme de nouvelles halogéno-cobaltites. Matériaux. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2007. Français. NNT: . tel-00198765v1

**HAL Id: tel-00198765**

**<https://theses.hal.science/tel-00198765v1>**

Submitted on 17 Dec 2007 (v1), last revised 18 Dec 2007 (v2)

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

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



**Université des Sciences et Technologies de Lille**

**École Doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement**

**Thèse**

**pour obtenir le grade de**

**Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille**

**Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs**

**Présentée et soutenue publiquement par**

**Matthieu KAUFFMANN**

**le 09 novembre 2007**

**Structure, dimensionnalité et magnétisme  
de nouvelles halogéno-cobaltites**

**Directeurs de thèse : Francis ABRAHAM et Pascal ROUSSEL**

**Membres du jury :**

**Pr. Michel QUARTON ..... (PR – LCMCP – Université Paris 6)**

**Dr. Antoine MAIGNAN.....(DR CNRS – CRISMAT – Université de Caen)**

**Pr. Olivier ISNARD .....(PR – Institut Néel – Université de Grenoble)**

**Pr. Francis ABRAHAM..... (PR – UCCS – Université de Lille)**

**Dr. Olivier MENTRE.....(CR CNRS – UCCS – Université de Lille)**

**Dr. Pascal ROUSSEL.....(CR CNRS – UCCS – Université de Lille)**



# Table des Matières

<b><u>Introduction</u></b> .....	<b>2</b>
<b><u>Chapitre 1 – Perovskites et cobaltites : état de l’art</u></b> .....	<b>8</b>
<b><i>1 – La structure type perovskite : une structure de base en chimie du solide</i></b> .....	<b>9</b>
<b><i>2 – Les perovskites : empilement de couches compactes</i></b> .....	<b>10</b>
2.1 – Définition d’empilement compact .....	10
2.2 – Empilement (ABC) de couches [AO <sub>3</sub> ] : la structure type 3C.....	12
2.3 – Empilement (AB) de couches [AO <sub>3</sub> ] : la structure type 2H .....	13
2.4 – Autres types d’empilement : la famille des perovskites hexagonales .....	14
<b><i>3 – Composés à empilement de plans mixtes</i></b> .....	<b>18</b>
3.1 – Les différents types de couches .....	18
3.2 – Couches [AX] : suppression de la dimensionnalité 3D.....	20
3.3 – Couches [AOCl] / [AO] : du dimère octaédrique au dimère tétraédrique.....	23
3.4 – Couches [AO <sub>2</sub> ] : suppression de la dimensionnalité 3D par transformation octaèdre ⇔ tétraèdre .....	27
<b><i>4 – Relations structurales dans les cobaltites et halogéno-cobaltites</i></b> ..	<b>29</b>
<b><u>Chapitre 2 – Les halogéno-cobaltites : filiations structurales et rôle de l’halogène</u></b> .....	<b>32</b>
<b><i>1 – Les chloro-cobaltites Ba<sub>n+2</sub>Co<sub>n+2</sub>ClO<sub>3n+4</sub></i></b> .....	<b>33</b>
1.1 – n=4 : Ba <sub>6</sub> Co <sub>6</sub> ClO <sub>16</sub> .....	33
1.1.1 – Historique.....	33
1.1.2 – Reprise de la structure.....	34
1.1.2.1 – Caractérisation du désordre oxygéné par MEM	
1.1.2.2 – Degré d’oxydation du cobalt et répartition des charges	
1.1.2.3 – Localisation des lacunes oxygénées par diffraction des neutrons	
1.1.2.4 – Affinement couplé	
1.1.3 – Comportement en fonction de la température et de l’atmosphère.....	41
1.1.3.1 – Evolution structurale sous argon : mise en évidence d’un nouveau matériau, Ba <sub>5</sub> Co <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
1.1.3.2 – Evolution structurale sous air : transition de phase n=4 ↔ n=3	
1.2 – n=3 : Ba <sub>5</sub> Co <sub>5</sub> ClO <sub>13</sub> .....	52

1.2.1 – Historique.....	52
1.2.2 – Stabilisation, à température ambiante, de la forme haute température.....	52
1.2.3 – Reprise de la structure.....	55
1.2.3.1 – <i>Caractérisation du désordre des atomes d'oxygène par MEM</i>	
1.2.3.2 – <i>Degré d'oxydation du cobalt et répartition des charges</i>	
1.2.3.3 – <i>Affinement couplé</i>	
1.2.4 – Evolution structurale à haute température sous air.....	59
1.3 – Conclusion.....	61
<b>2 – Les bromo-cobaltites <math>Ba_{n+3}Co_{n+2}BrO_{3n+5}</math>.....</b>	<b>64</b>
2.1 – Synthèse des monocristaux.....	64
2.2 – Détermination structurale.....	65
2.2.1 – n=4 : $Ba_7Co_6BrO_{17}$ .....	65
2.2.2 – n=3 : $Ba_6Co_5BrO_{14}$ .....	70
2.3 – Filiations structurales.....	73
2.4 – Synthèse des poudres.....	76
2.4.1 – n=4 : $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$ .....	76
2.4.2 – n=3 : $Ba_6Co_5BrO_{14}$ .....	78
<b>3 – Conclusion.....</b>	<b>81</b>
<b><u>Chapitre 3 – Les halogéno-cobaltites : dimensionnalité et magnétisme.....</u></b>	<b>84</b>
<b>1 – Les chloro-cobaltites <math>Ba_{n+2}Co_{n+2}ClO_{3n+4}</math>.....</b>	<b>85</b>
1.1 – Mesures de susceptibilité magnétique : ordre antiferromagnétique à basse température.....	85
1.2 – Structures magnétiques par diffraction neutronique.....	89
1.2.1 – n=4 : $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ (étude détaillée).....	89
1.2.2 – n=3 : $Ba_5Co_5ClO_{13}$ .....	99
1.3 – Configurations de spin des atomes de cobalt octaédriques.....	101
1.3.1 – Etats de spin de Co(1) et Co(2) dans $Ba_5Co_5ClO_{13}$ et $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ .....	101
1.3.2 – Etats de spin de Co(1) et Co(2) dans la solution solide $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$ .....	104
1.4 – Force des couplages antiferromagnétiques.....	109
1.5 – Propriétés électriques.....	112
1.5.1 – Résistivité en fonction de la température.....	112
1.5.2 – Pouvoir thermoélectrique.....	114
1.5.3 – Magnéto-résistance.....	116
<b>2 – Les bromo-cobaltites <math>Ba_{n+3}Co_{n+2}BrO_{3n+5}</math>.....</b>	<b>117</b>

2.1 – Mesures de susceptibilité magnétique : mise en évidence de deux transitions à basse température .....	117
2.1.1 – Compétition entre couplages ferro et anti-ferromagnétiques.....	117
2.1.2 – “Pression chimique” induite par les doubles couches [Ba <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br] .....	118
2.2 – Structures magnétiques des phases oxybromures en l’absence de champ magnétique.....	120
2.2.1 – n=4 : Ba <sub>7</sub> Co <sub>6</sub> BrO <sub>16,5</sub> .....	120
2.2.2 – n=3 : Ba <sub>6</sub> Co <sub>5</sub> BrO <sub>14</sub> .....	125
2.3 – Evolution des structures magnétiques des phases oxybromures sous l’action d’un champ magnétique à 4 K.....	128
2.3.1 – Courbes d’aimantation à 4 K.....	128
2.3.2 – Diffraction des neutrons sous champ magnétique .....	132
2.4 – Diagrammes de phase magnétiques .....	135
2.4.1 – n=3 : Ba <sub>6</sub> Co <sub>5</sub> BrO <sub>14</sub> .....	135
2.4.2 – n=4 : Ba <sub>7</sub> Co <sub>6</sub> BrO <sub>16,5</sub> .....	138

**3 – Conclusion ..... 143**

**Chapitre 4 – Electrons, magnétisme et dimensionnalité ..... 146**

**1 – Magnétisme et cobaltites : rappels ..... 147**

1.1 – Cobaltites de basse dimensionnalité.....	147
1.2 – Halogéno-cobaltites.....	149

**2 – Configuration électronique de l’atome Co(3)<sup>4+</sup> tétraédrique..... 153**

2.1 – Stabilisation de la configuration Co <sup>4+</sup> Spin Intermédiaire en environnement tétraédrique.....	154
2.1.1 – Diagramme de phase JH/Dq=f(k).....	154
2.1.2 – Déformation du tétraèdre ⇔ Levée de dégénérescence des niveaux énergétiques.....	155
2.2 – Configuration électronique de type transfert de charge.....	158

**3 – Magnétisme des oligomères octaédriques Co<sub>3</sub>O<sub>12</sub> et Co<sub>4</sub>O<sub>15</sub>..... 159**

**4 – Jonction tétraèdre/octaèdre ..... 161**

**5 – Interactions magnétiques inter-blocs..... 162**

5.1 – Cobaltites 5H et 12H ⇔ couplages ferromagnétiques inter-blocs .....	163
5.2 – Fluoro- et chloro-cobaltites 10H et 6H ⇔ couplages anti-ferromagnétiques inter-blocs .....	164
5.3 – Bromo-cobaltites 18R et 14H ⇔ couplages anti-ferromagnétiques inter-blocs facilement déviables .....	166
5.4 – Redistribution des moments et effets de covalence .....	166

<b><u>Conclusion et perspectives</u></b> .....	<b>168</b>
<b><u>Bibliographie</u></b> .....	<b>172</b>
<b><u>Annexes</u></b> .....	<b>184</b>
Annexe 1: Techniques expérimentales .....	184
Annexe 2: New cobaltite materials containing CdI <sub>2</sub> -type layers: Synthesis and structures of Ba <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> ClO <sub>7</sub> and Ba <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> BrO <sub>7</sub> .....	198
Annexe 3: Layered ruthenium hexagonal perovskites: The new series [Ba <sub>2</sub> Br <sub>2-2x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> ][Ba <sub>n+1</sub> Ru <sub>n</sub> O <sub>3n+3</sub> ] with n = 2, 3, 4, 5 .....	



# Introduction



Les oxydes des métaux de transition 3d ont depuis toujours préoccupé les chimistes et les physiciens de l'état solide de part l'importante diversité structurale accessible, associée à un large éventail de propriétés physico-chimiques. De plus, les ressources naturelles importantes en font des matériaux stratégiques du point de vue économique. Dans la plupart des composés, l'existence de sous-couches d incomplètes est responsable de propriétés électriques et magnétiques fascinantes. Ainsi, la possibilité de stabiliser différents degrés d'oxydation au sein d'un même matériau est à l'origine de phénomènes de mobilité des électrons particulièrement intéressants. Outre l'aspect électronique, l'importante diversité structurale accessible explique également l'intérêt dont ces « oxydes à valence mixte » font l'objet. Les métaux de transition 3d se conjuguent en effet idéalement avec une des familles structurales les plus répandues dans la chimie du solide des oxydes, celle des perovskites. Ces phases sont bâties sur l'empilement plus ou moins compact de couches anioniques suivant des séquences complexes qui conduisent aux structures de type « perovskite hexagonale » que nous rencontrerons dans ce manuscrit. Ainsi, la création de nouvelles phases et l'étude des relations entre leur structure cristallographique, leur structure électronique et leurs propriétés physiques résument assez bien le travail présenté dans ce mémoire.

Comme nous l'avons évoqué, le choix des métaux de transition 3d est à l'origine des propriétés étonnantes des oxydes à valence mixte associés. C'est en ce sens que les cuprates supraconducteurs à haute température critique ont été largement étudiés dans les années 1980, suivi par les manganites à magnétorésistance colossale dans les années 1990. Dans ces deux familles de composés, le métal de transition présente différents degrés d'oxydation ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ) et adopte des environnements anioniques variés. Plus récemment, les phases de type cobaltite ont centralisé l'attention des chimistes du solide. Outre le fait que différentes valences formelles soient accessibles à l'état solide ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ), la stabilisation possible de plusieurs configurations de spin pour les atomes de cobalt offre un degré de liberté supplémentaire comparé aux matériaux de la famille des cuprates et des manganites. Par exemple, le cation  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ) en environnement oxygéné octaédrique ( $O_6$ ) peut adopter des configurations électroniques de type *Bas Spin* ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S=0$ ), *Spin Intermédiaire* ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S=1$ ) ou *Haut Spin* ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S=2$ ) [Korotin 2002]. L'existence d'atomes de cobalt dans différents états électroniques au sein d'un même matériau est ainsi responsable de la transition métal  $\rightarrow$  isolant dans le composé  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  avec un mécanisme basé sur la présence de cations  $\text{Co}^{3+}$  *Haut Spin* et *Bas Spin* [Maignan 2004-a].

Du point de vue structural, l'atome de cobalt s'adapte aussi bien à des arrangements monodimensionnels (2H-BaCoO<sub>3</sub> [[Taguchi 1977](#)]), bidimensionnels (12H-BaCoO<sub>2,6</sub> [[Jacobson 1980](#)]) que tridimensionnels (3C-LaCoO<sub>3</sub> [[Wold 1954](#)]), couvrant ainsi toute la gamme des composés de structure type perovskite hexagonale. La dimensionnalité des édifices cristallins est l'un des paramètres fondamentaux qui contrôlent les propriétés physiques, notamment électriques et magnétiques, que présentent ces matériaux. Par exemple, l'existence dans certains composés de chaînes infinies monodirectionnelles de polyèdres à base de cobalt oriente les phénomènes de conduction électronique dans une direction privilégiée. Connaître les relations entre dimensionnalité de la structure cristalline et électronique et propriétés physiques observées est donc de première importance pour la bonne compréhension des phénomènes dont ces matériaux sont le siège. C'est ainsi que le magnétisme de cobaltites de basse dimensionnalité, telles Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [[Maignan 2004-b](#)] ou 2H-BaCoO<sub>3</sub>, a été largement étudié.

L'intérêt des oxydes à base de cobalt a été récemment renouvelé par la mise en évidence d'un phénomène de supraconductivité en dessous de  $T_c=5$  K dans le matériau Na<sub>0,35</sub>CoO<sub>2</sub>·1,3H<sub>2</sub>O [[Takada 2003](#)]. Cette phase est bâtie sur des blocs bidimensionnels CoO<sub>2</sub> qui semblent à l'origine des propriétés physiques observées. De tels blocs sont également présents dans le matériau NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [[Terasaki 1997](#)] qui présente un pouvoir thermoélectrique élevé et une faible résistivité. Son atout majeur réside dans sa stabilité à l'atmosphère ambiante en comparaison des tellures et autres sulfures utilisés pour l'instant. La recherche de tels oxydes est un des enjeux écologiques actuels étant donné la transformation non-polluante de la chaleur en énergie électrique. C'est ainsi qu'on a été mis au point très récemment les composés Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> [[Sun 2006](#), [Ehora 2007-a](#)], Ba<sub>3</sub>Co<sub>10</sub>O<sub>17</sub> [[Sun 2006](#)] et Ba<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>Co<sub>11</sub>O<sub>26</sub> [[Pelloquin 2007](#)] dans lesquels il existe des blocs bidimensionnels CoO<sub>2</sub> à priori responsables de propriétés physiques intéressantes. Finalement, l'aspect électrochimique des phases de type cobaltite est également très important, ces matériaux montrant une bonne stabilité/réversibilité dans des environnements particuliers. Par exemple, les composés Li<sub>1+x</sub>CoO<sub>2</sub> jouent un rôle majeur dans le domaine des batteries portable au lithium depuis la découverte de leur bonne performance en tant que cathode par Goodenough [[Goodenough 2004](#)] et leur développement commercial par de grands groupes industriels comme SONY. De la même manière, LaCoO<sub>3</sub> (LCO) et les phases dérivées sont des matériaux d'électrode performants pour SOFC's [[Ralph 2001](#)]. L'étendue des applications potentielles des phases cobaltites expliquent donc tout l'intérêt dont ces phases font l'objet.

Dans le premier chapitre, nous commencerons par rappeler brièvement les notions d'empilement de couches compactes permettant de décrire les structures des phases de type perovskite hexagonale. Nous décrirons les différents types de couches répertoriés puis nous verrons comment il est possible de transformer une structure monodimensionnelle en une structure bi- voire tridimensionnelle par la modification des éléments chimiques constitutifs des couches. Ainsi, les filiations structurales qui existent entre la phase 2H-BaCoO<sub>3</sub> [Taguchi 1977] de structure 1D, les phases 5H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14</sub> [Parras 1995] et 12H-BaCoO<sub>2,6</sub> [Jacobson 1980] de structures 2D et les phases 10H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>ClO<sub>13</sub> [Yamaura 2001] et 6H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>16</sub> [Tancret 2004] de structures 3D seront mises en évidence. Ce rappel bibliographique permettra de se rendre compte de l'existence d'entités élémentaires communes à toutes ces structures cobaltites basées sur des trimères octaédriques Co<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (bloc élémentaire 5H) ou sur des tétramères octaédriques Co<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (bloc élémentaire 6H).

L'étude fine des structures des matériaux 10H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>ClO<sub>13</sub> et 6H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>16</sub>, présentée dans le deuxième chapitre, conduira à la caractérisation d'un désordre oxygéné dans l'environnement anionique des atomes de cobalt tétraédriques, désordre vraisemblablement responsable de la stabilisation d'une configuration de spin particulière (Co<sup>4+</sup> *Spin Intermédiaire*). Le même désordre oxygéné sera observé sur des composés fluorés, isotopes structuraux des composés chlorés, 10H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>FO<sub>13</sub> et 6H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>FO<sub>16</sub> [Ehora 2007-b]. L'étude du comportement thermique de Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>16</sub> sous argon montrera une transition de phase et la formation d'un nouveau matériau (Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>ClO<sub>5</sub>). L'évolution thermique sous air mettra en évidence une transformation de phase réversible Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>16</sub> ↔ Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>ClO<sub>13</sub>. Dans la seconde partie du deuxième chapitre, la détermination structurale de deux nouvelles bromo-cobaltites, 18R-Ba<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>BrO<sub>14</sub> et 14H-Ba<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>BrO<sub>17</sub> sera reportée. L'étude fine de leur structure cristalline montrera l'existence d'atomes désordonnés, notamment dans l'environnement anionique des atomes de cobalt tétraédriques. A haute température, une transformation de phase Ba<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>BrO<sub>17</sub> ↔ Ba<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>BrO<sub>14</sub> sera caractérisée.

Le troisième chapitre sera dédié à l'étude complète des propriétés magnétiques des fluoro-, chloro- et bromo-cobaltites présentées précédemment. Les mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur les composés chlorés montreront l'existence d'une transition paramagnétique → antiferromagnétique (AF) à basse température. La détermination de leur structure magnétique à partir de données de diffraction des neutrons confirmeront l'ordre AF mis en évidence et montreront l'existence de couplages forts localisés dans des dimères tétraédriques.

Les propriétés magnétiques des composés oxyfluorures seront comparées et nous tenterons d'expliquer les différences observées à partir de mécanismes simples faisant intervenir la notion de « pression chimique ». Les mesures de susceptibilité réalisées sur les composés bromés montreront des phénomènes magnétiques plus complexes. Une mise en ordre antiferromagnétique sera observée en l'absence de champ magnétique et confirmée à partir de données de diffraction des neutrons. Nous verrons ensuite que l'application d'un champ magnétique modifie la structure AF et conduit à une structure ferromagnétique, notamment par l'existence d'un angle de « canting ». Des expériences de diffraction des neutrons sous champ magnétique permettront de mieux comprendre les phénomènes complexes observés.

Dans le dernier chapitre, nous commencerons par un bref rappel des caractéristiques structurales et magnétiques des halogéno-cobaltites mises en évidence dans les chapitres précédents que nous comparerons à celles de matériaux oxydes de structures semblables. Nous tenterons de comprendre le rôle des électrons dans tous ces édifices dans le but de pouvoir expliquer les phénomènes physiques observés. Nous nous attacherons à relier les différents couplages magnétiques observés à la structure électronique de ces phases. Nous nous rendrons compte que les phénomènes mis en évidence sont complexes et qu'ils ne peuvent être modélisés par un modèle unique.

Enfin, signalons que par soucis d'homogénéité et de cohérence et pour faciliter la lecture du manuscrit, certains résultats mis en évidence durant ces trois années de thèse ne seront pas présentés dans ce mémoire. Ainsi, les nouvelles phases cobaltites  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  et  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$  [Kauffmann 2007-a], dont les structures sont basées sur des blocs  $\text{CoO}_2$  prometteurs, ont été synthétisées et caractérisées de façon structurale durant ce travail de thèse. Par ailleurs, les termes  $n=2, 3, 4$  et  $5$  d'une famille d'oxybromure de ruthénium ont été mis au point, leur détermination structurale montrant l'existence, au sein des matériaux, d'entités carbonates [Kauffmann 2007-c]. Le lecteur intéressé trouvera les publications associées en annexes.



## **Chapitre 1 –**

# **Perovskites et cobaltites : état de l'art**

### **1 – La structure type perovskite : une structure de base en chimie du solide**

### **2 – Les perovskites : empilement de couches compactes**

2.1 – Définition d'empilement compact

2.2 – Empilement (ABC) de couches  $[AO_3]$  : la structure type 3C

2.3 – Empilement (AB) de couches  $[AO_3]$  : la structure type 2H

2.4 – Autres types d'empilement : la famille des perovskites hexagonales

### **3 – Composés à empilement de plans mixtes**

3.1 – Les différents types de couches

3.2 – Couches  $[ACl]$  : suppression de la dimensionnalité 3D

3.3 – Couches  $[AOCl]$  /  $[AO]$  : du dimère octaédrique au dimère tétraédrique

3.4 – Couches  $[AO_2]$  : suppression de la dimensionnalité 3D par transformation octaèdre → tétraèdre

### **4 – Filiations structurales dans les perovskites hexagonales de type $BaCoO_{3,\delta}$**

La structure perovskite, de formule générale  $AMO_3$ , fait partie des structures de base en chimie du solide. Sa relative simplicité ainsi que les multiples substitutions chimiques possibles sur les sites A, M et O font de ce type structural l'un des plus importants et des plus étudiés par les cristallographes. De nombreux matériaux adoptant la structure perovskite sont potentiellement intéressants pour des applications technologiques variées, conséquence directe de leur large variété de propriétés physiques. Citons, par exemple, les propriétés de supraconductivité, de magnéto-résistance géante ou de pouvoir thermoélectrique important.

## 1 – La structure type perovskite : une structure de base en chimie du solide

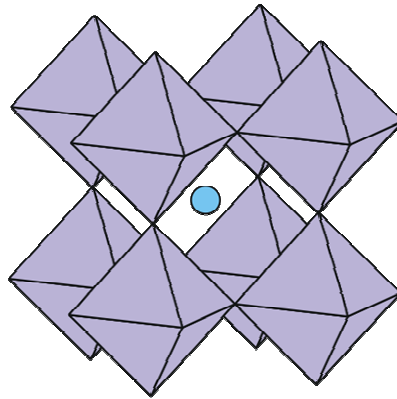
La perovskite idéale  $AMO_3$  adopte une symétrie cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ) dans laquelle tous les atomes occupent des positions cristallographiques particulières. Les huit sommets de la maille élémentaire sont occupés par les cations M en position 1a (0 0 0), chacun étant entouré de six atomes d'oxygène situés au milieu des arêtes (position 3c,  $\frac{1}{2}$  0 0). Le gros cation A occupe le centre du cube (position 1b,  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ) avec une coordination de 12. Ce modèle cubique est idéal et il peut se produire, selon les tailles relatives des cations A et M, des déformations structurales qui modifient la symétrie cubique. Pour mesurer cet écart à l'idéalité, Goldschmidt a défini, à partir des rayons ioniques des atomes A, M et O (notés  $r_A$ ,  $r_M$  et  $r_O$  respectivement) le facteur de tolérance  $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_M + r_O)}$ . Dans le cas idéal où les atomes A, M et

O se touchent les uns les autres, le facteur de Goldschmidt vaut 1. Lorsque  $t$  est très proche de 1 (entre 0,95 et 1), la structure perovskite reste cubique (c'est par exemple le cas du composé  $LaMnO_3$  [[Naray-Szabo 1943](#)]). En revanche, pour des valeurs du facteur de Goldschmidt plus éloignées de l'idéalité, deux types de déformations sont observés :

1 – si  $t < 1$  : le cation A est trop petit pour le site central de coordination 12, les octaèdres  $BO_6$  effectuent alors une rotation coopérative dans le but de minimiser les distances A-O, cette opération entraînant un abaissement de symétrie. Ainsi, pour  $0,90 < t < 0,95$ , la symétrie de réseau devient quadratique ( $KNbO_3$  [[Hewat 1973](#)]) et pour  $t < 0,90$ , elle devient orthorhombique ( $GdFeO_3$  [[Coppens 1965](#)],  $CaRuO_3$  [[Bensch 1990](#)])

2 – si  $t > 1$  : le cation M est trop petit pour le site de coordination 6, il est alors déplacé par rapport au centre de l'octaèdre. C'est le cas pour le composé  $BaCrO_3$  [[Chamberland 1982](#)] qui adopte une symétrie hexagonale.

Il existe deux façons de décrire la structure perovskite cubique. La première, classiquement utilisée en chimie du solide, fait intervenir les polyèdres de coordination des cations M. Ainsi, cette structure peut être décrite comme un réseau constitué d'octaèdres  $\text{MO}_6$  liés par les sommets le long des trois axes cristallographiques (réseau type rhénite  $\text{ReO}_3$  [Meisel 1932]), les atomes A étant placés dans les sites laissés vacants par les octaèdres (figure 1.1). Ce type de description est très utile pour visualiser les distorsions structurales résultant de la rotation ou du tilt des octaèdres  $\text{MO}_6$  [Glazer 1972]. Elle a également l'avantage de mettre en évidence les relations structurales entre les composés de la famille perovskite et d'autres familles (par exemple, la famille Ruddlesden Popper [Ruddlesden 1957]). La seconde façon de décrire la structure perovskite est basée sur l'empilement de couches compactes  $[\text{AO}_3]$ . Nous allons voir en détail ce second mode de description.



*Figure 1.1 : Polyèdres de coordination dans la perovskite cubique idéale*

---

## 2 – Les perovskites : empilement de couches compactes

---

### 2.1 – Définition d'empilement compact

L'empilement compact est la manière d'agencer les atomes dans l'espace afin d'avoir la plus grande densité de sphères. Considérons un plan compact d'atomes tangents les uns les autres (plan A). En positionnant des atomes dans la moitié des creux du plan compact A, nous obtenons un deuxième plan compact (plan B). Deux possibilités sont à considérer pour empiler un troisième plan d'atomes sur les deux premiers :

1 – mettre les atomes en correspondance avec ceux du premier plan (plan A). L'empilement des atomes dans l'espace forme alors une séquence (ABA) qui donne un empilement dit « hexagonal

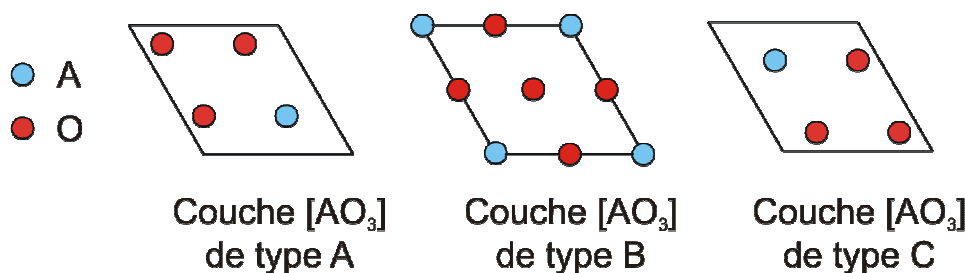


compact » (hc). Notons que, dans ce cas, chaque couche d'atomes est entourée de deux couches identiques (un plan B est systématiquement entouré de deux plans A)

2 – mettre les atomes à l'aplomb des trous de la couche A non occupés par les atomes du plan B (plan C). L'empilement des atomes dans l'espace forme alors une séquence (ABC) qui donne un empilement dit « cubique à faces centrées » (cfc). Dans ce cas, chaque couche d'atomes est entourée de deux couches différentes (un plan B est systématiquement entouré d'un plan A et d'un plan C).

La structure de certains oxydes peut être décrite comme un empilement compact de couches  $[O_4]$ , de type « hexagonal compact » ou « cubique à faces centrées ». Par exemple, l'oxyde de fer FeO [Wyckoff 1926] est formé d'un empilement cfc de couches  $[O_4]$ , les atomes de fer se plaçant dans les sites octaédriques créés entre les couches. Dans la structure rutile  $TiO_2$  [Vegard 1916], la moitié des sites octaédriques formés par l'empilement hc de couches  $[O_4]$  est occupée par les atomes de titane.

Comme nous l'avons annoncé auparavant, la structure perovskite peut être décrite comme un empilement de couches  $[AO_3]$ . Ce sont des couches du type  $[AuCu_3]$ , qui résultent de couches anioniques  $[O_4]$  dans lesquelles le quart des anions  $O^{2-}$  a été remplacé par des cations de taille voisine, généralement des alcalins ou des alcalino-terreux. Cette notion de couches  $[AO_3]$  a été développée par Katz et Ward [Katz 1964]. Trois types de couches  $[AO_3]$  sont considérées, notées respectivement A, B et C en fonction de la position du cation A qui les différencie (figure 1.2).



**Figure 1.2 : Représentation des différents types de couches  $[AO_3]$**

Comme pour les couches  $[O_4]$ , les couches  $[AO_3]$  peuvent être empilées selon une séquence (ABC) ou (AB), chacun des empilements donnant une structure perovskite de référence : perovskite cubique 3C ou perovskite hexagonale 2H (les termes « 3C » et « 2H » seront définis dans la suite du manuscrit). L'empilement « mixte » de couches A, B et C conduit à la famille des perovskites hexagonales.

## 2.2 – Empilement (ABC) de couches $[AO_3]$ : la structure type 3C

L'empilement des couches  $[AO_3]$  selon une séquence (ABC) conduit à la création d'un réseau d'octaèdres reliés par les sommets (figure 1.3.a). Dans cette séquence d'empilement, chaque couche est entourée de deux couches différentes : de telles couches sont notées  $c$  (comme *cubique*), par analogie à l'empilement de référence *cubique* à faces centrées (ABC). Aussi, la présence d'une couche  $c$  dans un empilement de couches  $[AO_3]$  implique l'existence d'un motif où deux octaèdres sont reliés par un sommet.

La perovskite cubique  $SrTiO_3$  [Meyer 1978], vue selon l'axe  $[111]$  du cube, peut être décrite comme un empilement de couches  $[SrO_3]$  avec une séquence (ABC), autrement dit un empilement de couches  $c$ . Les atomes de titane se placent dans les sites octaédriques créés. Trois couches  $[SrO_3]$ , dans une séquence d'empilement  $c_3$ , permettent de décrire entièrement cette perovskite idéale de symétrie Cubique : elle est donc appelée « structure 3C » (figure 1.3.b).

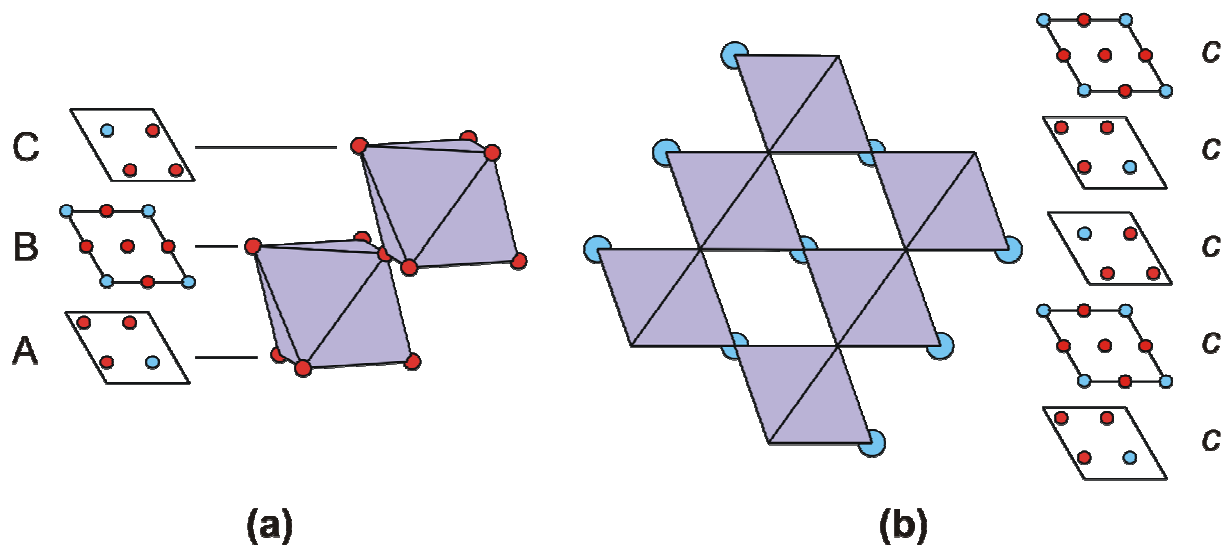


Figure 1.3 : (a) empilement (ABC) de couches  $[AO_3]$  et (b) structure de la perovskite cubique idéale  $SrTiO_3$ , vue selon l'axe  $[111]$

### 2.3 – Empilement (AB) de couches $[AO_3]$ : la structure type 2H

L'empilement des couches  $[AO_3]$  selon une séquence (AB) forme un réseau d'octaèdres reliés par les faces (figure 1.4.a). Dans cette séquence d'empilement, chaque couche est entourée de deux couches identiques notées  $h$  (comme *hexagonal*). Aussi, la présence d'une couche  $h$  dans un empilement de couches  $[AO_3]$  implique l'existence d'un motif où deux octaèdres sont reliés par une face.

La perovskite hexagonale  $BaCoO_3$  [Taguchi 1977], vue selon l'axe  $[010]$ , peut être décrite comme un empilement de couches  $[BaO_3]$  de type  $h$ , les atomes de cobalt se plaçant dans les sites octaédriques créés pour former des colonnes infinies parallèle à l'axe  $c$ . Deux couches  $[BaO_3]$ , dans une séquence d'empilement  $h_2$ , suffisent pour décrire entièrement cette perovskite de symétrie **H**exagonale : elle est donc appelée « structure 2H » (figure 1.4.b).

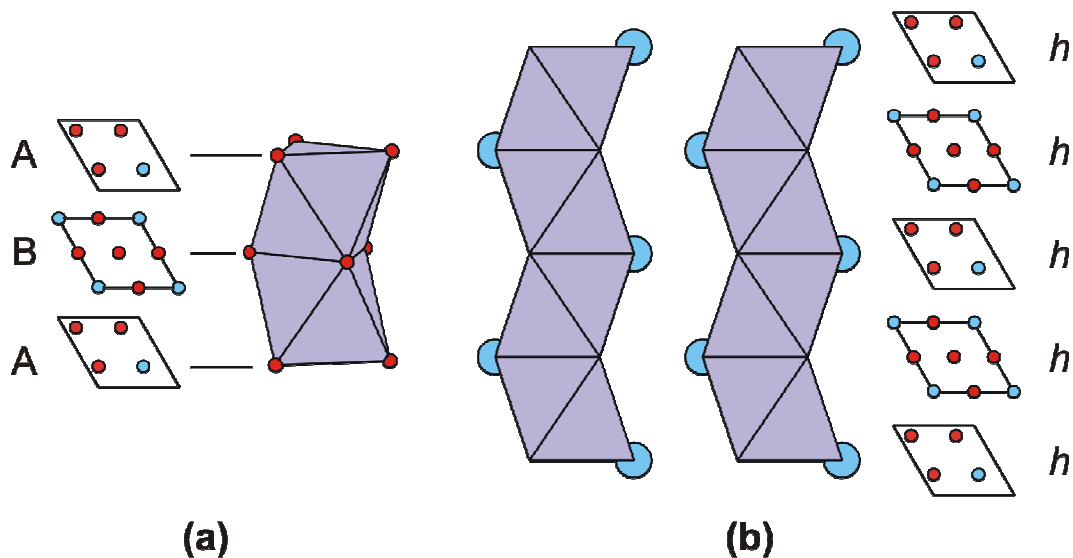


Figure 1.4 : (a) empilement (AB) de couches  $[AO_3]$  et (b) structure de la perovskite cubique idéale  $BaCoO_3$ , vue selon l'axe  $[010]$

Entre ces deux perovskites de référence que sont la structure 3C (composée uniquement de couches  $c$  et donc d'octaèdres reliés par un sommet) et la structure 2H (composée uniquement de couches  $h$  et donc d'octaèdres reliés par une face), il existe toute une gamme de matériaux avec des structures intermédiaires dont les empilements font intervenir à la fois des couches  $c$  et des couches  $h$ . Ce sont les composés de la famille des perovskites hexagonales.

## 2.4 – Autres types d'empilement : la famille des perovskites hexagonales

La famille des perovskites hexagonales regroupe les matériaux dont les structures peuvent être décrites par l'empilement de couches  $[AO_3]$  avec différentes proportions de couches  $c$  et  $b$ . Ce mode de description (couches  $c$  et  $b$ ), particulièrement utile pour décrire ces composés intermédiaires, a été développé par Patterson [Patterson 1965]. Chaque composé appartenant à cette famille peut être entièrement décrit par sa séquence d'empilement de couches  $c$  et  $b$  accompagnée du nombre de couches nécessaires pour décrire une maille et du mode de réseau (C pour cubique, H pour hexagonal et R pour rhomboédrique).

La perovskite hexagonale 2H est particulière de par ses colonnes d'octaèdres infinies parallèles à la direction  $[001]$  qui lui confèrent un caractère unidirectionnel. Il est possible de casser cet arrangement 1D par insertion de couches  $c$  dans la séquence de couches  $b$ . Par exemple, si l'on insère une couche  $c$  toutes les deux couches  $b$ , de telle façon à créer une séquence d'empilement  $(bbc)$ , on génère une structure composée d'unités trimères de trois octaèdres reliés par une face  $(bb)$  et connectées les unes aux autres par leurs sommets ( $c$ ).  $BaRuO_3$  adopte une telle structure à pression atmosphérique avec une séquence  $(bbc)_3$  de couches  $[BaO_3]$  (structure 9R [Donohue 1965]) qui crée des trimères  $Ru_3O_{12}$  (figure 1.5.a). L'insertion de cette couche  $c$  a ici permis la création d'un véritable réseau tridimensionnel. A 15 kbars, la structure de  $BaRuO_3$  se transforme en une 4H [Hong 1997] formée de dimères  $Ru_2O_9$ , connectés par un sommet (séquence d'empilement  $(bc)_2$ , figure 1.5.b). A 30 kbars, une structure 6H est observée via une séquence d'empilement  $(bcc)_2$  qui crée des dimères  $Ru_2O_9$ , connectés les uns les autres par les sommets d'un octaèdre isolé (figure 1.5.c). Finalement, à 120 kbars, une structure 3C avec des octaèdres reliés par les sommets est attendue (figure 1.5.d). La figure 1.5 présente un récapitulatif des différents polytypes de  $BaRuO_3$  rencontrés en fonction de la pression. L'exemple de  $BaRuO_3$  illustre bien que, par ce jeu de construction, il est théoriquement possible de créer une infinité de composés en jouant sur les séquences d'empilement de couches  $[AO_3]$  de types  $c$  et  $b$ .

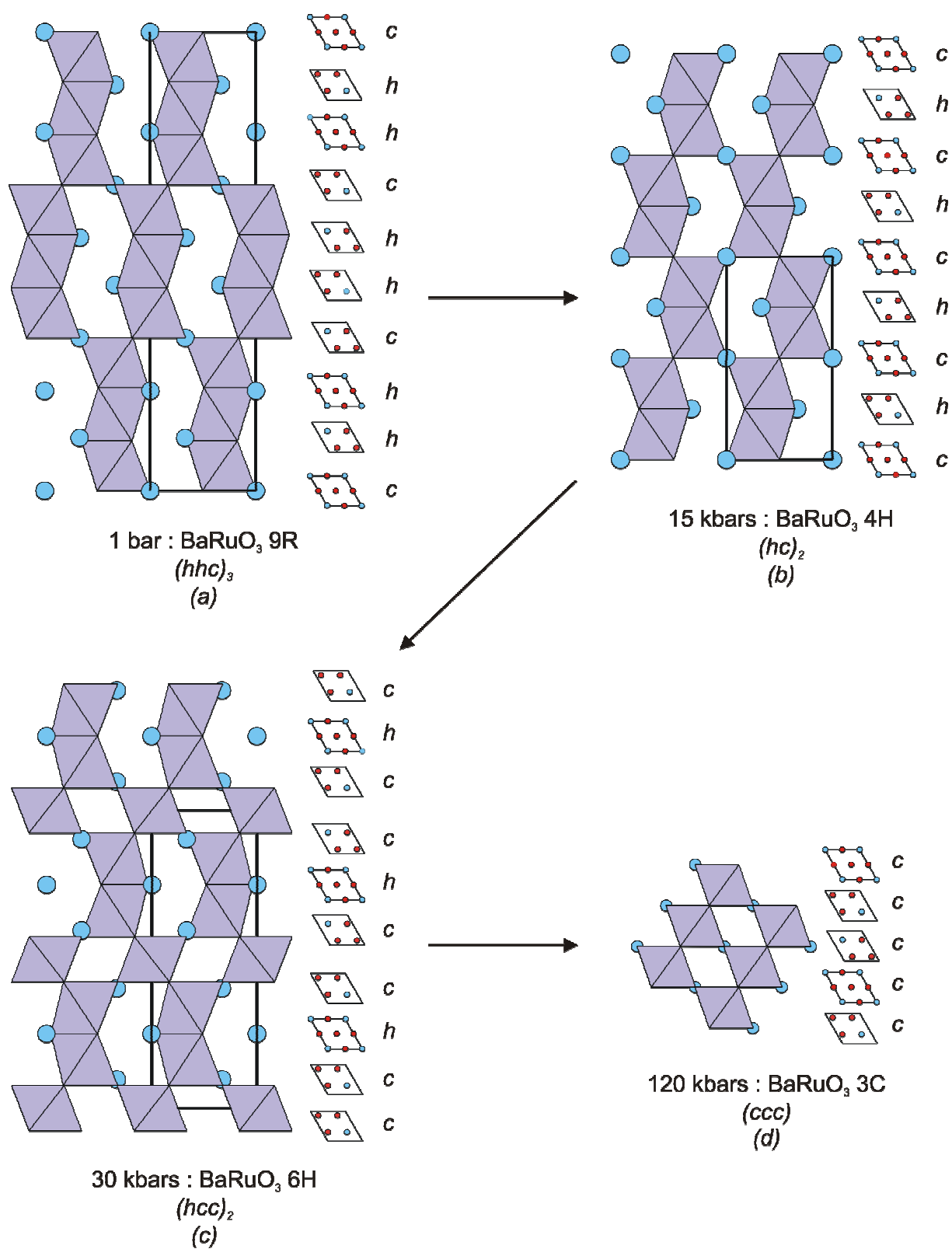


Figure 1.5 : Structures des différents polytypes de  $\text{BaRuO}_3$ , (a) 9R, (b) 4H, (c) 6H et (d) 3C

Pour toutes ces phases de la famille des perovskites hexagonales, le paramètre de maille  $a_h$  est sensiblement le même ( $a_h \sim 5,5 \text{ \AA}$ ). Il est relié au paramètre de maille de la perovskite cubique idéale ( $a_c \sim 3,9 \text{ \AA}$ ) par la relation  $a_h \sim \sqrt{2} \cdot a_c$ . Le paramètre de maille  $c_h$  est directement fonction du nombre  $n$  de couches nécessaires pour décrire une maille selon la relation  $c_h = \frac{n}{3} \sqrt{3} \cdot a_c$ . A titre d'exemple, une structure 10H (donc constituée de 10 couches) aura un paramètre de maille  $c_h$  d'environ  $22,5 \text{ \AA}$ . Aussi la détermination des paramètres de maille d'un monocristal inconnu par diffraction des rayons X permet d'évaluer, d'après la valeur de  $c_h$ , le nombre de couches dans la maille, et donc d'avoir une première idée de la structure. Notons cependant que plusieurs empilements différents constitués du même nombre de couches peuvent exister. Par exemple, quatre séquences d'empilements différentes sont répertoriées pour la structure 10H :  $(cbcc)_2$  ( $\text{Ba}_5\text{W}_3\text{Li}_2\text{O}_{15}$ , [Jacobson 1974]),  $(chbc)_2$  ( $\text{CsNi}_4\text{CdF}_{15}$ , [Dance 1984]),  $(chbc)_2$  ( $\text{BaMnO}_{2.81}$ , [Negas 1971]) et  $(chbc)_2$  ( $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [Ténéze 2000]). Les deux dernières séquences sont particulièrement similaires, elles diffèrent uniquement par le type  $c$  ou  $b$  de la dernière couche. Par conséquent, les structures correspondantes sont très semblables. Dans les deux cas, la séquence d'empilement  $(chbc)$  implique l'existence de trimères octaédriques reliés par les faces. Ceux-ci sont connectés entre eux soit par des dimères octaédriques reliés par les faces  $(cbc)$ , soit par des dimères octaédriques reliés par les sommets  $(ccc)$ . Les figures 1.6.a et 1.6.b présentent les structures correspondant aux séquences d'empilement  $(chbc)_2$  et  $(cbcc)_2$  respectivement. Dans la suite du manuscrit, nous nous référerons souvent à ces deux empilements particuliers et nous verrons comment il est possible de les modifier.

Dans la famille des perovskites hexagonales composées uniquement de couches  $[\text{AO}_3]$ , la structure de chaque matériau est formée d'unités octaédriques reliées entre elles par les sommets ou par les faces, le tout formant un réseau tridimensionnel (exception faite de la structure 2H qui est monodimensionnelle). Il est toutefois possible de modifier ces environnements octaédriques ou de casser l'arrangement 3D pour conférer aux structures des propriétés physiques particulières. Pour ce faire, de nouveaux types de couches sont nécessaires. Nous allons maintenant les étudier en détail.

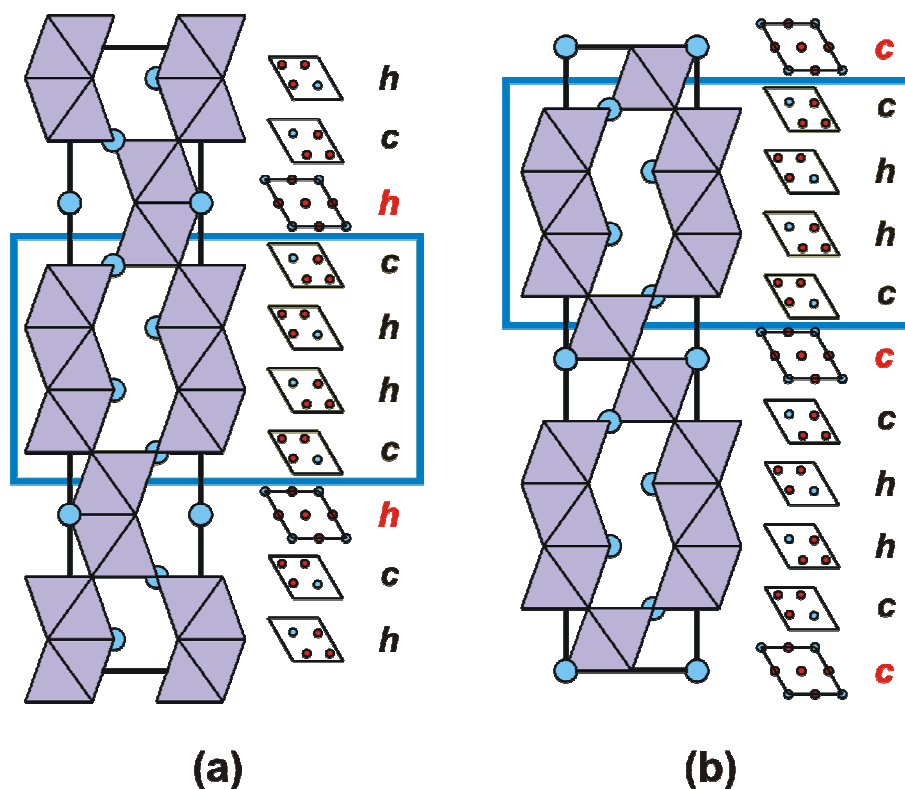


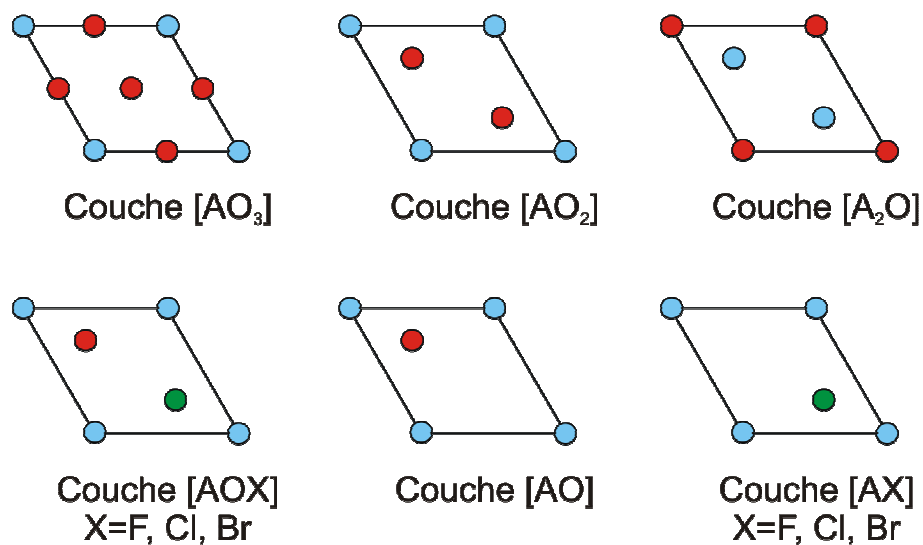
Figure 1.6 : Polytypes de la structure 10H : (a) séquence d'empilement  $(chhch)_2$  et (b) séquence d'empilement  $(chhcc)_2$

### 3 – Composés à empilement de plans mixtes

#### 3.1 – Les différents types de couches

Une des propriétés fondamentale des structures perovskite  $AMO_3$  est la possibilité d'effectuer relativement simplement différentes substitutions chimiques sur les atomes A, M et O. Dès lors, il est possible d'envisager la création de nouveaux types de couches, basées sur la morphologie des couches  $[AO_3]$  mais légèrement modifiées. En remplaçant dans une couche  $[AO_3]$  les trois atomes d'oxygène par deux autres en positions  $1/3$   $2/3$  et  $2/3$   $1/3$ , nous obtenons une couche  $[AO_2]$  moins compacte (par analogie, il est également possible d'obtenir des couches  $[A_2O]$ ). Dans les couches  $[AO_2]$ , nous pouvons remplacer un atome d'oxygène par un

halogénure, par exemple du chlore, pour former une couche [AOCl] (notons qu'au laboratoire ont été synthétisés récemment de nouveaux matériaux à base de couches [BaOF] et [BaOBr] inédites [Ehora 2007-b, Kauffmann 2007-b]). Une autre possibilité est de supprimer, dans la couche [AO<sub>2</sub>], un atome d'oxygène pour former une couche [AO] encore plus lacunaire. De la même façon, supprimer l'atome d'oxygène dans la couche [AOCl] conduit à une couche [ACl] (des couches [ABr] ont aussi été répertoriées). La figure 1.7 présente la morphologie des différents types de couches que nous venons d'évoquer. Il existe également d'autres types de couches comme les couches [A<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)] à base d'ions peroxydes ou les couches [A<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] mais nous n'en parlerons pas ici.



**Figure 1.7 : Représentations des différents types de couches dérivées des couches [AO<sub>3</sub>]**

Chacune de ces couches, lorsqu'elles sont utilisées avec des couches [AO<sub>3</sub>], produit un effet particulier. Par exemple, partant d'une structure composée uniquement de couches [AO<sub>3</sub>] (et donc tridimensionnelle), l'insertion de couches [AX] cassera systématiquement l'arrangement 3D pour former une structure bidimensionnelle. Par ailleurs, le remplacement d'une couche [AO<sub>3</sub>] par une couche [AOX] ou [AO] conduira à la transformation des unités octaédriques en unités tétraédriques, sans modification de la dimensionnalité de l'arrangement. L'utilisation d'une couche [AO<sub>2</sub>] aura les effets des couches [AX] et [AOX] puisqu'elle transformera les unités octaédriques en unités tétraédriques avec suppression de l'arrangement tridimensionnel. Voyons en détail l'effet de chaque type de couche, en commençant par les couches [AX].



### 3.2 – Couches [AX] : suppression de la dimensionnalité 3D

Dans la famille des perovskites hexagonales à base de couches  $[\text{BaO}_3]$ , chaque composé est formé d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres reliés par les faces ou les sommets (exception faite de la 2H). Il est possible de casser cet arrangement 3D par insertion de couches de type  $[\text{BaX}]$  (où X est un élément halogène). Dans la construction de composés à base de couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaX}]$ , les couches  $[\text{BaX}]$  s'intercalent entre les couches  $[\text{BaO}_3]$  et vont toujours par paire. Leur effet est la déconnexion systématique des unités octaédriques selon la direction  $[001]$ . Dans le plan  $(ab)$ , les unités octaédriques peuvent être connectées (composés bidimensionnels) ou totalement déconnectées (octaèdres isolés).

Prenons la structure de 4H-BaRuO<sub>3</sub> [Hong 1997] de séquence d'empilement  $(cb)_2$  qui forme des dimères octaédriques Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> reliés ensemble par un sommet (figure 1.8.a). Ce composé présente clairement un arrangement structural tridimensionnel puisque chaque octaèdre est connecté à un autre dans les trois directions de l'espace. Si nous insérons dans la séquence d'empilement précédente des couches halogénées  $[\text{BaCl}]$  (de type  $b'$ ) pour former une séquence  $(b'b'cb)_2$ , nous obtenons une structure 10H où tous les dimères Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> sont totalement isolés les uns des autres, comme dans le composé Ba<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [Tancret 2004-a] (figure 1.8.b). Dans ce cas la dimensionnalité 3D de la structure 4H est totalement supprimée. En revanche, si nous transformons la séquence  $(cb)_2$  de la structure 4H en  $(b'b'bbcb)_3$  par le biais de couches  $[\text{BaCl}]$ , nous obtenons le composé 21R-Ba<sub>7</sub>Ru<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>15</sub> [Wilkens 1991] formé de doubles dimères (deux unités Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> reliées par un sommet, figure 1.8.c). Dans ce cas-ci, nous avons créé un arrangement bidimensionnel (connexion dans le plan  $(ab)$ ) par l'insertion de couches  $[\text{BaCl}]$ .

Le tableau 1.1 présente des composés répertoriés dans la littérature à base de couches  $[\text{BaCl}]$  ou  $[\text{BaBr}]$ . Comme nous venons de le voir, les structures 10H sont formées de dimères Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> isolés les uns des autres tandis que les structures 21R sont composées de doubles dimères reliés par un sommet. Les structures 6H sont constituées de trimères Ru<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, connectés ensemble dans le plan  $(ab)$  par un sommet oxygène, le tout formant une structure bidimensionnelle. Elles dérivent de la structure 9R (figure 1.5.a) par insertion de couches  $[\text{BaX}]$  qui cassent la dimensionnalité 3D. Finalement, les structures 24R dérivent de la structure 6H à base de couches  $[\text{BaO}_3]$  (figure 1.5.c) et sont formées de deux dimères Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> connectés par les sommets d'un octaèdre RuO<sub>6</sub>. Notons qu'aucun composé à base de couches  $[\text{BaF}]$  ou  $[\text{BaI}]$  n'est répertorié.

Pour les couches [BaF], la taille trop petite des anions fluor peut expliquer le fait que de telles couches ne puissent être créées. En effet, fluor et oxygène ayant des rayons ioniques quasi identiques, la formation des couches [BaOF], dérivant des couches [BaO<sub>2</sub>] est largement favorisée. Les couches [BaI] semblent ne pas pouvoir exister vraisemblablement à cause de la taille trop importante de l'atome d'iode.

Durant ce travail de thèse, trois nouveaux composés à base de couches [BaBr] ont été isolés dans la famille des ruthénates de baryum. Il s'agit des matériaux Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Br<sub>2</sub> (10H), Ba<sub>6</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> (6H) et Ba<sub>8</sub>Ru<sub>5</sub>O<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> (24R) [Kauffmann 2007-c]. Par ailleurs, ont été synthétisées deux nouvelles cobaltites à base de couches [BaCl] et [BaBr], Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> (18R) et Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>(18R) [Kauffmann 2007-a]. Tous ces composés ne seront pas présentés dans le cadre de ce mémoire.

*Tableau 1.1 : Composés à base de couches [BaO<sub>3</sub>] et [BaX] (X=Cl ou Br)*

Composé	Type	G.S.	a (Å)	c (Å)	Référence
Ba <sub>5</sub> RuTaO <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub>	10H	P6 <sub>3</sub> 22	5,898	24,739	Wilkens 1991-a
Ba <sub>5</sub> Ru <sub>1.6</sub> W <sub>0.4</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub>	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,817	24,839	Hong 1997
Ba <sub>5</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub>	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,851	25,009	Tancret 2004-a
<b>Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Br<sub>2</sub></b>	<b>10H</b>	<b>P6<sub>3</sub>/mmc</b>	<b>5,834</b>	<b>25,637</b>	<b>Kauffmann 2007-c</b>
Ba <sub>6</sub> Ru <sub>2.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub>	6H	P $\bar{3}$ m1	5,799	14,853	Neubacher 1991
Ba <sub>6</sub> Ru <sub>2</sub> PtO <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub>	6H	P $\bar{3}$ m1	5,805	15,006	Neubacher 1992-a
Ba <sub>6</sub> Nb <sub>2</sub> IrO <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub>	6H	P $\bar{3}$ m1	5,890	14,906	Wilkens 1992-a
Ba <sub>6</sub> Ru <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub>	6H	P $\bar{3}$ m1	5,815	14,915	Tancret 2004-a
<b>Ba<sub>6</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Br<sub>2</sub></b>	<b>6H</b>	<b>P<math>\bar{3}</math>m1</b>	<b>5,838</b>	<b>15,308</b>	<b>Kauffmann 2007-c</b>
Ba <sub>7</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub>	21R	R $\bar{3}$ m	5,779	51,673	Wilkens 1991-b
Ba <sub>7</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>15</sub> Br <sub>2</sub>	21R	R $\bar{3}$ m	5,797	52,866	Scheske 1993
Ba <sub>8</sub> Ru <sub>3.33</sub> Ta <sub>1.67</sub> O <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub>	24R	R $\bar{3}$ m	5,947	59,76	Wilkens 1992-b
Ba <sub>8</sub> Ru <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Br <sub>2</sub>	24R	R $\bar{3}$ m	5,981	60,89	Wilkens 1992-c
<b>Ba<sub>8</sub>Ru<sub>5</sub>O<sub>18</sub>Br<sub>2</sub></b>	<b>24R</b>	<b>R<math>\bar{3}</math>m</b>	<b>5,790</b>	<b>59,819</b>	<b>Kauffmann 2007-c</b>
<b>Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Cl</b>	<b>18R</b>	<b>R<math>\bar{3}</math>m</b>	<b>5,716</b>	<b>45,01</b>	<b>Kauffmann 2007-a</b>
<b>Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Br</b>	<b>18R</b>	<b>R<math>\bar{3}</math>m</b>	<b>5,743</b>	<b>46,151</b>	<b>Kauffmann 2007-a</b>

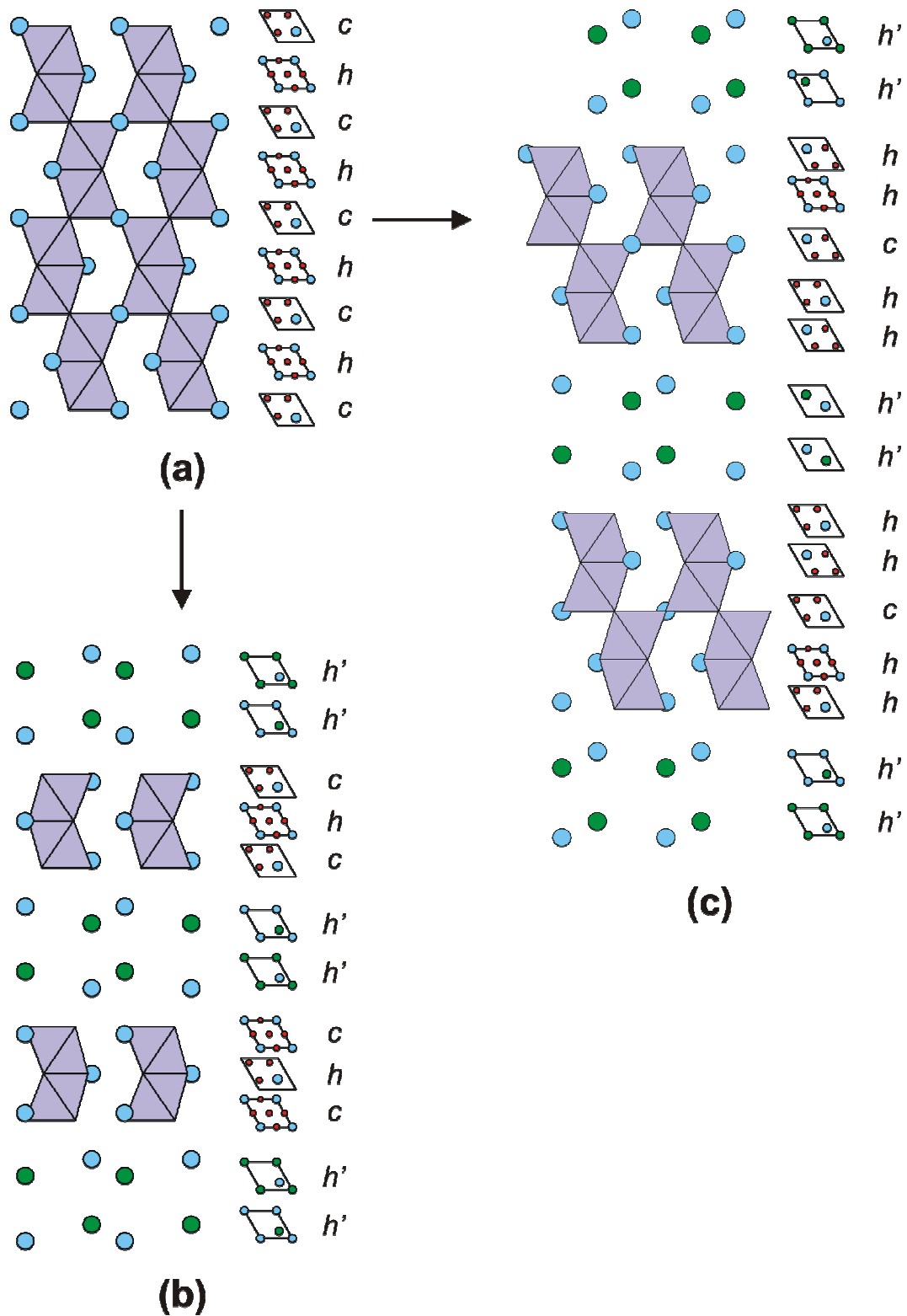
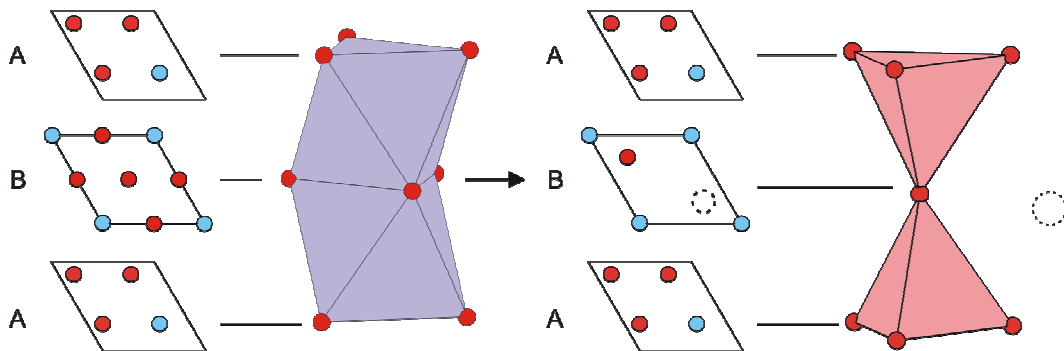


Figure 1.8 : Suppression de la dimensionnalité 3D par insertion de couches [BaCl] dans (a) 4H-BaRuO<sub>3</sub> pour former les composés (b) 10H-Ba<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>9</sub> et (c) 21R-Ba<sub>7</sub>Ru<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>15</sub>

### 3.3 – Couches [AOCl] / [AO] : du dimère octaédrique au dimère tétraédrique

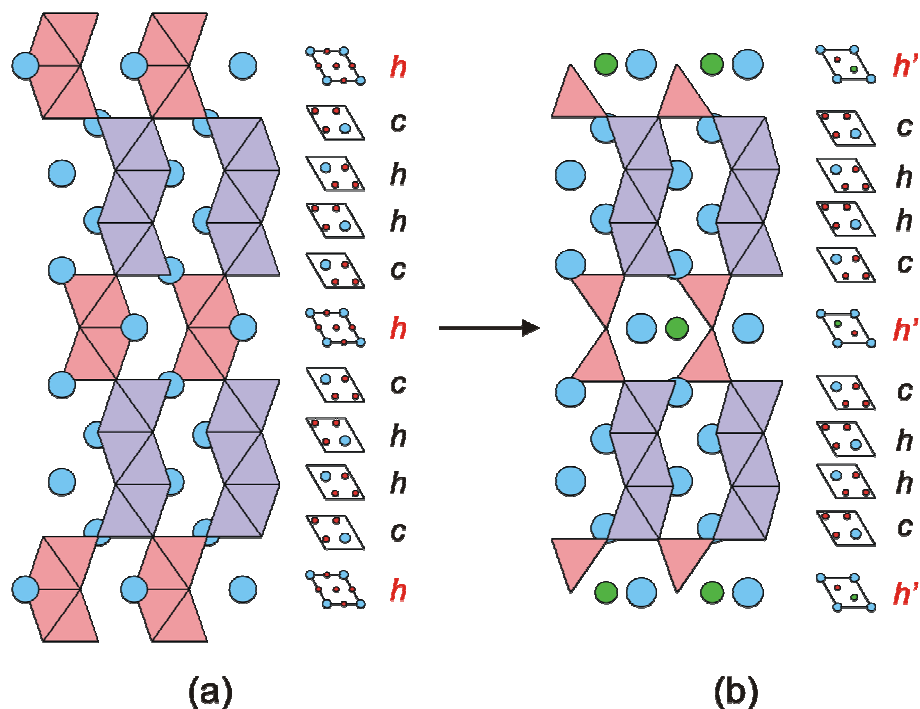
Considérons un dimère  $M_2O_9$ , c'est-à-dire une unité constituée de deux octaèdres reliés par une face. Comme nous l'avons vu précédemment, cette unité est créée par l'empilement de couches  $[AO_3]$  selon une séquence (AB) (la couche centrale est donc de type h). La substitution de la couche  $[AO_3]$  centrale par une couche de type [AOCl] ou de type [AO] conduit à la création de deux tétraèdres reliés par un sommet, comme montré sur la figure 1.9. La modification de l'environnement oxygéné du cation M permet d'envisager un changement de son degré d'oxydation. Il est en effet facilement concevable qu'un atome en environnement octaédrique (dimère  $M_2O_9$ ) n'aura pas le même degré d'oxydation que le même atome en environnement tétraédrique (dimère  $M_2O_7$ ). Notons que dans cette transformation, la connexion selon la direction (001) est conservée (structure tridimensionnelle).



**Figure 1.9 :** Transformation d'un dimère octaédrique  $M_2O_9$  en dimère tétraédrique  $M_2O_7$  par substitution d'une couche  $[AO_3]$  par une couche [AOCl] ou [AO]

La cobaltite  $BaIr_{0.3}Co_{0.7}O_{2.84}$  [Vente 2000] adopte la structure 10H présentée figure 1.6.a qui est formée par l'empilement de couches  $[BaO_3]$  selon une séquence  $(chbcb)_2$ . La séquence d'empilement  $(chbc)$  implique l'existence de trimères octaédriques reliés par les faces, ceux-ci étant connectés entre eux par des dimères octaédriques  $M_2O_9$  ( $chc$ ) (figure 1.10.a). En substituant dans la séquence  $(chc)$  la couche centrale  $[BaO_3]$  par une couche  $[BaOCl]$  notée  $h'$ , on crée une structure où les unités trimères de trois octaèdres reliés par une face sont connectées à leurs extrémités à des doubles tétraèdres  $M_2O_7$ . La cobaltite  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  [Yamaura 2001] de structure 10H adopte

cette séquence particulière  $(hbh'c)_2$  et sa structure est par conséquent formée d'unités octaédriques trimères  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  connectées entre elles via des dimères tétraédriques  $\text{Co}_2\text{O}_7$  (figure 1.10.b).



**Figure 1.10 :** Structures 10H des cobaltites (a)  $\text{BaIr}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{2.83}$  et (b)  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ . La substitution d'une couche  $[\text{BaO}_3]$  par une couche  $[\text{BaOCl}]$  transforme les dimères  $\text{Co}_2\text{O}_9$  en dimères  $\text{Co}_2\text{O}_7$

Le tableau 1.2 présente des composés répertoriés dans la littérature à base de couches  $[\text{BaOCl}]$ . Tous les matériaux 10H présentent la même structure, à savoir des trimères octaédriques  $\text{M}_3\text{O}_{12}$  connectés entre eux par des dimères tétraédriques  $\text{M}_2\text{O}_7$ . Les structures 6H sont très similaires, les trimères étant remplacés par des tétramères octaédriques  $\text{M}_4\text{O}_{15}$ . Notons qu'en 2007 ont été découverts au laboratoire des composés isotypes des structures 10H et 6H chlorées à base de couches inédites  $[\text{BaOF}]$  [Ehora 2007-b]. D'autre part, seront présentées dans ce manuscrit deux nouvelles cobaltites à base de couches  $[\text{BaOBr}]$  isolées durant ce travail de thèse. Il s'agit des composés  $\text{Ba}_6\text{Co}_3\text{BrO}_{14}$  et  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$  [Kauffmann 2007-b]. Bien qu'étant constituées de couches  $[\text{BaOBr}]$  similaires aux couches  $[\text{BaOCl}]$ , les structures de ces nouveaux matériaux diffèrent de leurs homologues chlorés. Nous les étudierons en détail dans le chapitre suivant.

**Tableau 1.2 : Composés à base de couches [BaO<sub>3</sub>] et [BaOX] (X=F, Cl ou Br)**

Composé	Type	G.S.	a (Å)	c (Å)	Référence
Ba <sub>5</sub> IrIn <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>13</sub> Cl	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,860	25,101	Neubacher 1992-b
Ba <sub>10</sub> Fe <sub>8</sub> Pt <sub>2</sub> O <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub>	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,803	24,997	Leib 1987
Ba <sub>5</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>13</sub> Cl	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,698	24,469	Yamaura 2001
Ba <sub>5</sub> Co <sub>4,028</sub> Pt <sub>0,972</sub> O <sub>13</sub> Cl	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,705	24,736	Tancret 2004-b
Ba <sub>5</sub> Co <sub>3,916</sub> Pt <sub>1,084</sub> O <sub>13</sub> Cl	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,710	24,809	Tancret 2004-b
Ba <sub>5</sub> Fe <sub>3,693</sub> Pt <sub>1,307</sub> O <sub>13</sub> Cl	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,799	25,097	Tancret 2004-b
Ba <sub>5</sub> Fe <sub>3,488</sub> Pt <sub>1,512</sub> O <sub>13</sub> Cl	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,793	25,164	Tancret 2004-b
Ba <sub>5</sub> Fe <sub>3,488</sub> Pt <sub>1,512</sub> O <sub>13</sub> Cl	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,793	25,164	Tancret 2004-b
Ba <sub>5</sub> Fe <sub>3,435</sub> Pt <sub>1,565</sub> O <sub>13</sub> Cl	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,793	25,164	Tancret 2004-b
Ba <sub>5</sub> Fe <sub>3,411</sub> Pt <sub>1,589</sub> O <sub>13</sub> Cl	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,793	25,164	Tancret 2004-b
Ba <sub>5</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>13</sub> F	10H	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,688	23,701	Ehora 2007-b
Ba <sub>6</sub> Co <sub>6</sub> O <sub>16</sub> Cl	6H	P $\bar{6}$ m2	5,669	14,465	Tancret 2005
Ba <sub>6</sub> Co <sub>6</sub> O <sub>16</sub> F	6H	P $\bar{6}$ m2	5,668	14,277	Ehora 2007-b
Ba <sub>6</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>14</sub> Br	18R	R $\bar{3}$ m	<b>5,658</b>	<b>43,166</b>	<b>Kauffmann 2007-b</b>
Ba <sub>7</sub> Co <sub>6</sub> O <sub>17</sub> Br	14H	R $\bar{3}$ m	<b>5,661</b>	<b>33,567</b>	<b>Kauffmann 2007-b</b>

Les couches de type [BaO] jouent le même rôle que les couches [BaOCl] à savoir la transformation d'un dimère octaédrique M<sub>2</sub>O<sub>9</sub> en un dimère tétraédrique M<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Un isotype de la structure 10H, basé sur un empilement  $(ccb'c)_2$  de couches [BaO<sub>3</sub>] est présenté figure 1.11.a (le composé Ba<sub>5</sub>W<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>O<sub>15</sub> [Jacobson 1974] adopte par exemple une telle structure). En remplaçant la couche [BaO<sub>3</sub>] de type *b* par une couche [BaO] (notée *b'*), on obtient la structure 10H présentée figure 1.11.b. Le matériau Ba<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> [Shpanchenko 1994] adopte cette séquence particulière  $(ccb'cc)_2$  et sa structure est par conséquent formée d'unités octaédriques trimères (In/Zr)<sub>3</sub>O<sub>12</sub> connectées entre elles via des dimères tétraédriques Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Le tableau 1.3 présente des composés dont la structure est basée sur l'empilement de couches [BaO<sub>3</sub>] et [BaO].

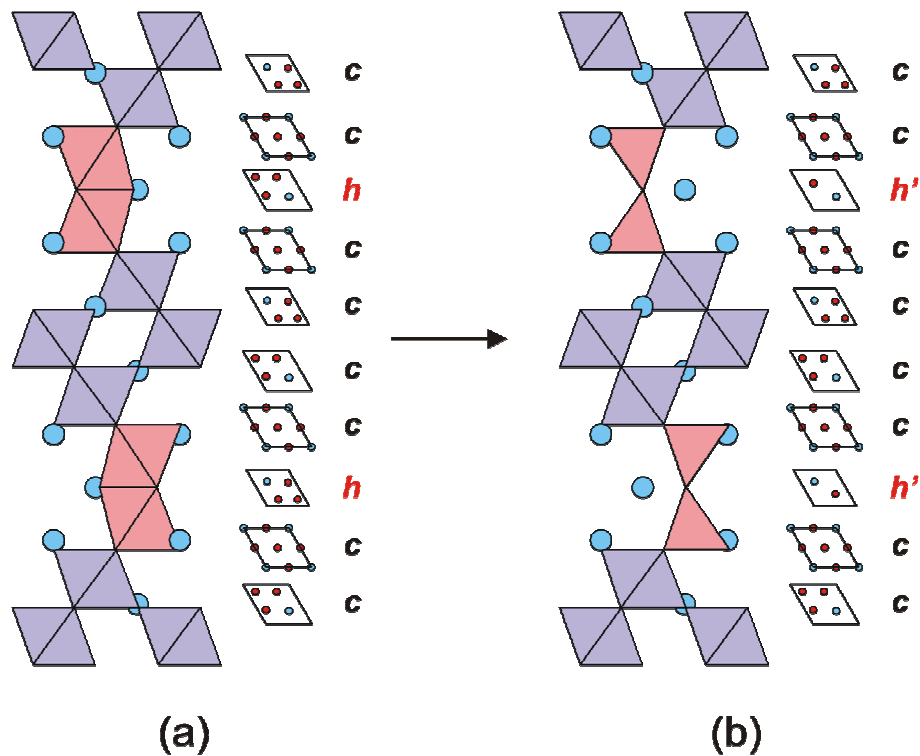


Figure 1.11 : Structures 10H de (a)  $Ba_5W_3LiO_{15}$  et (b)  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$

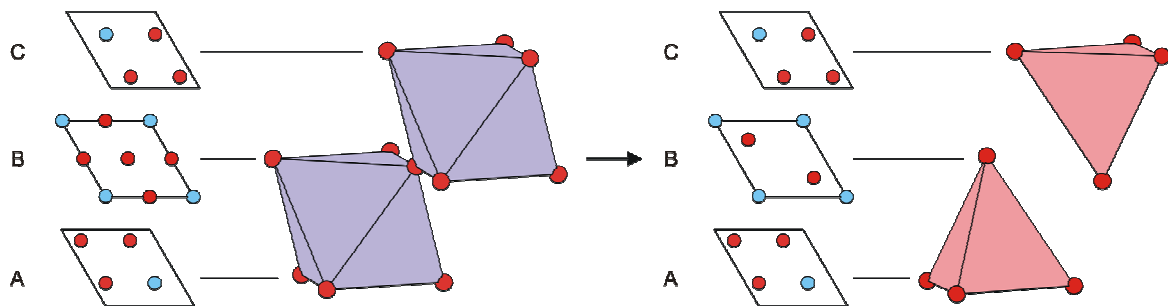
Tableau 1.3 : Composés à base de couches  $[BaO_3]$  et  $[BaO]$

Composé	Type	G.S.	a (Å)	c (Å)	Référence
$\beta$ - $Ba_2ScAlO_5$	8H	$P6_3/mmc$	5,794	19,353	Antipov 1990
$Ba_2InAlO_5$	8H	$P6_3/mmc$	5,781	19,625	Müller-Buschbaum 1990
$Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$	10H	$P6_3/mmc$	5,871	24,445	Shpanchenko 1994
$Ba_5Gd_2Al_2ZrO_{13}$	10H	$P6_3/mmc$	5,981	24,771	Shpanchenko 1995
$Ba_5Dy_2Al_2ZrO_{13}$	10H	$P6_3/mmc$	5,947	24,817	Shpanchenko 1995
$Ba_5Ho_2Al_2ZrO_{13}$	10H	$P6_3/mmc$	5,955	24,709	Shpanchenko 1995
$Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$	10H	$P6_3/mmc$	5,946	24,672	Shpanchenko 1995
$Ba_5Tm_2Al_2ZrO_{13}$	10H	$P6_3/mmc$	5,935	24,635	Shpanchenko 1995
$Ba_5Yb_2Al_2ZrO_{13}$	10H	$P6_3/mmc$	5,927	24,603	Shpanchenko 1995
$Ba_5Lu_2Al_2ZrO_{13}$	10H	$P6_3/mmc$	5,926	24,611	Shpanchenko 1995
$Ba_5Y_2Al_2ZrO_{13}$	10H	$P6_3/mmc$	5,950	24,70	Shpanchenko 1995
$Ba_5Sc_{1.33}Al_2Zr_{1.67}O_{13.33}$	10H	$P6_3/mmc$	5,849	24,29	Shpanchenko 1995
$Ba_{4.5}Sr_{0.5}Sc_{1.33}Al_2Zr_{1.67}O_{13.33}$	10H	$P6_3/mmc$	5,798	23,755	Shpanchenko 1995
$Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$	14H	$P6_3/mmc$	5,806	35,248	Shpanchenko 1991

### 3.4 – Couches $[AO_2]$ : suppression de la dimensionnalité 3D par transformation octaèdre $\rightarrow$ tétraèdre

Considérons un dimère  $M_2O_{11}$ , c'est-à-dire une unité constituée de deux octaèdres reliés par un sommet. Cette unité est créée par l'empilement de couches  $[AO_3]$  selon une séquence (ABC) (la couche centrale est donc de type  $c$ ). La substitution de la couche  $[AO_3]$  centrale par une couche déficitaire en oxygène de type  $[AO_2]$  (les trois atomes d'oxygène de la couche  $[AO_3]$  sont remplacés par deux atomes en  $1/3$   $2/3$  et  $2/3$   $1/3$ ) conduit à la création de deux sites tétraédriques distincts comme le montre la figure 1.12. La substitution de la couche  $[AO_3]$  par la couche  $[AO_2]$  a deux effets :

- 1 – la modification de l'environnement oxygéné du cation métallique qui passe d'un octaèdre à un tétraèdre. Aussi, comme pour les couches  $[AOC]$ , nous pouvons envisager de changer le degré d'oxydation du cation M par cette méthode
- 2 – la suppression de l'arrangement tridimensionnel, les deux tétraèdres formés étant clairement déconnectés l'un de l'autre.

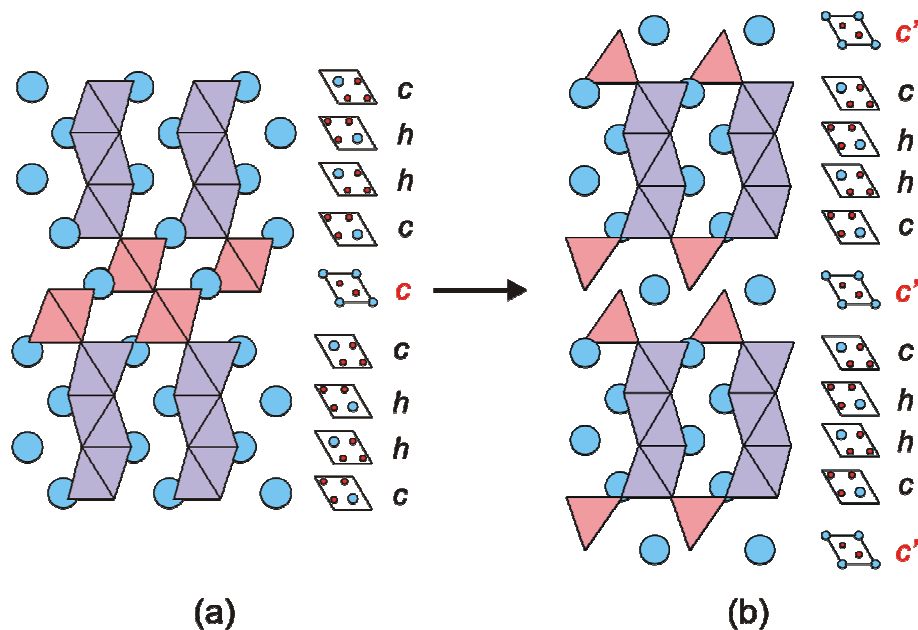


**Figure 1.12 : Transformation d'un dimère octaédrique  $M_2O_{11}$  en deux tétraèdres isolés  $MO_4$  par substitution d'une couche  $[AO_3]$  par une couche  $[AO_2]$**

La cobaltite  $BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,83}$  [Vente 2000], de structure 5H (figure 1.13.a), est formée par l'empilement de couches  $[BaO_3]$  classiques selon une séquence  $(cbhc)$ . La structure peut être décrite comme des trimères  $(Co/Ir)_3O_{12}$  (résultant de la séquence  $(cbhc)$ ) connectés les uns les autres par les sommets de deux octaèdres isolés qui forment des unités  $Co_2O_{11}$  (résultant de la séquence  $(cc)$ ). En appliquant la modification vue précédemment, c'est-à-dire en substituant dans la séquence  $(cc)$  la couche centrale  $[BaO_3]$  par une couche  $[BaO_2]$  notée  $c'$ , on crée une structure où les unités trimères de trois octaèdres reliés par une face sont connectées à leurs extrémités à



des tétraèdres isolés. La cobaltite  $\text{BaCoO}_{2,74}$  [Parras 1995] de structure 5H adopte cette séquence particulière  $(chbc'')$  (figure 1.13.b).



**Figure 13 :** Structures 5H des cobaltites (a)  $\text{BaIr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{2,83}$  et (b)  $\text{BaCoO}_{2,74}$ . La substitution d'une couche  $[\text{BaO}_3]$  par une couche  $[\text{BaO}_2]$  transforme les dimères  $\text{Co}_2\text{O}_{11}$  en deux tétraèdres isolés et supprime l'arrangement tridimensionnel de la structure

Le tableau 1.4 présente des composés répertoriés dans la littérature à base de couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaO}_2]$ . La structure de  $\text{BaCoO}_{2,6}$  [Jacobson 1980] est très proche de celle de  $\text{BaCoO}_{2,74}$  avec des tétramères octaédriques  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$  à la place des trimères  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$ . Les composés de formule générale  $\text{Ba}_3\text{M}_2\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{As}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{P}, \text{Mn}$ ) appartiennent à la famille des palmierites dont la structure est composée de tétraèdres isolés  $\text{MO}_4$  formés par le "sandwichage" d'une couche  $[\text{BaO}_2]$  par deux couches  $[\text{BaO}_3]$ .

Dans toutes les structures que nous venons d'énumérer (structures composées uniquement de couches  $[\text{BaO}_3]$  ou structures à empilement de plans mixtes), nous remarquons l'existence de motifs structuraux communs. Par exemple, les structures des cobaltites  $\text{BaCoO}_{2,74}$  et  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  comportent toutes les deux des blocs constitués de trimères  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  connectés à leurs extrémités à des tétraèdres  $\text{CoO}_4$ . Les deux structures diffèrent par la façon dont les blocs sont reliés entre eux. Aussi, dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons voir les relations structurales qui relient entre elles les différentes cobaltites dont nous parlerons dans la suite du manuscrit.

**Tableau 2.4 : Composés à base de couches  $[BaO_3]$  et  $[BaO_2]$** 

Composé	Type	G.S.	a (Å)	c (Å)	Référence
BaCoO <sub>2,74</sub>	5H	$P\bar{3}m1$	5,66	11,97	Parras 1995
BaCoO <sub>2,6</sub>	12H	$P6_3/mmc$	5,671	28,545	Jacobson 1980
BaMn <sub>0,4</sub> Co <sub>0,6</sub> O <sub>2,83</sub>	12H	$P6_3/mmc$	5,693	28,575	Miranda 2007
Ba <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	9R	$R\bar{3}m$	5,783	21,34	Durif 1959
Ba <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	9R	$R\bar{3}m$	5,757	21,388	Mattausch 1972
Ba <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	9R	$R\bar{3}m$	6,045	21,27	Kemmler-Sack 1981
Ba <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	9R	$R\bar{3}m$	5,604	21,5	Sugiyama 1990
Ba <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	9R	$R\bar{3}m$	5,71	21,44	Weller 1999
Ba <sub>4</sub> Ca <sub>0,9</sub> Mn <sub>3,1</sub> O <sub>11,3</sub>	16H	$P\bar{6}m2$	5,800	38,958	Floros 2000
Ba <sub>8</sub> V <sub>7</sub> O <sub>22</sub>	24R	$R\bar{3}m$	5,784	57,074	Liu 1994

#### 4 – Relations structurales dans les cobaltites et halogéno-cobaltites

Pour mettre en évidence les filiations structurales qui existent entre les cobaltites de la famille BaCoO<sub>3,δ</sub> et celles de la famille Ba<sub>n+2</sub>Co<sub>n+2</sub>ClO<sub>3n+4</sub>, partons de la perovskite hexagonale de référence 2H-BaCoO<sub>3</sub> (figure 1.14.a) [Taguchi 1977]. Sa structure est formée par l'empilement selon la direction (001), de couches  $[BaO_3]$  de type  $b$  uniquement, qui forme un réseau unidirectionnel d'octaèdres reliés par les faces. L'introduction de couches  $[BaO_3]$  de type  $c$  au milieu des couches  $b$  casse ces colonnes infinies pour former des unités d'octaèdres reliés par les faces et connectées entre-elles par les sommets. C'est le cas des structures représentées figures 1.14.b (empilement  $(cbhcc)$ ), 1.14.c (empilement  $(chhcb)$ ), 1.14.d (empilement  $(chhhcc)$ ) et 1.14.e (empilement  $(chhhcb)$ ). Ces structures ont en commun l'existence de trimères M<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ou tétramères M<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (formés par les séquences d'empilement  $(cbhc)$  et  $(chhbc)$  respectivement) et diffèrent par la façon dont ceux-ci sont connectés. La substitution de la couche  $c$ - $[BaO_3]$  centrale par une couche  $c'$ - $[BaO_2]$  dans les séquences d'empilement  $(cbhcc)$  et  $(chhhcc)$  conduit aux structures représentées figures 1.14.f (BaCoO<sub>2,74</sub>) et 1.14.h (BaCoO<sub>2,6</sub>). Par ailleurs, la substitution de la couche  $b$ - $[BaO_3]$

centrale par une couche  $b^2$ -[BaOCl] dans les séquences d'empilement (*cbhcb*) et (*cbhhcb*) conduit aux structures représentées figures 1.14.g ( $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ ) et 1.14.i ( $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$ ).

Les structures de  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  /  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$  et  $\text{BaCoO}_{2,74}$  /  $\text{BaCoO}_{2,6}$  diffèrent par la connexion ou non des tétraèdres  $\text{CoO}_4$ , les autres parties des structures étant parfaitement similaires. Par conséquent, nous pouvons définir des entités élémentaires, communes à tous ces édifices cristallins, et dont l'assemblage conduit à la construction des structures. Aussi, dans la suite du manuscrit, nous appellerons « bloc élémentaire 5H » une entité formée d'une unité trimère  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  de trois octaèdres reliés par une face et connectée à ses extrémités à des tétraèdres  $\text{CoO}_4$ . Ce bloc 5H est présent dans les composés  $\text{BaCoO}_{2,74}$  et  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ , les structures de ces matériaux différant uniquement par la façon dont deux blocs 5H adjacents sont reliés les uns aux autres par la couche d'interface inter-blocs (couche [BaOCl] ou couche [BaO<sub>2</sub>]). De la même façon, nous appellerons « bloc élémentaire 6H » une entité formée d'une unité tétramère  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$  de quatre octaèdres reliés par une face et connectée à ses extrémités à des tétraèdres  $\text{CoO}_4$ . Dans le mémoire, nous utiliserons largement cette définition de blocs élémentaires 5H ou 6H.

La connexion (couche d'interface [BaOCl]) ou non (couche d'interface [BaO<sub>2</sub>]) entre deux blocs élémentaires adjacents influe de façon importante sur les propriétés physiques des matériaux concernés. Aussi les propriétés magnétiques des composés de la famille  $\text{BaCoO}_{3,\delta}$  sont considérablement différentes de celles de la famille  $\text{Ba}_{n+2}\text{Co}_{n+2}\text{ClO}_{3n+4}$ . Les matériaux de type  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$  présente en effet un ordre ferromagnétique à basse température tandis que les composés halogénés se couplent de façon antiferromagnétique. La comparaison de ces deux familles qui, d'un point de vue structural, sont similaires, peut permettre une meilleure compréhension générale des propriétés physiques (notamment magnétiques) des composés à base de cobalt. Dans la suite du manuscrit, nous verrons en détail les caractéristiques structurales des composés de la famille  $\text{Ba}_{n+2}\text{Co}_{n+2}\text{ClO}_{3n+4}$  et nous mettrons en évidence l'existence d'une famille de composés bromés dont les structures sont basées sur les mêmes motifs structuraux. Les propriétés magnétiques de ces trois familles seront comparées pour tenter de comprendre l'influence de l'environnement oxygéné du cobalt et de ses états de spin sur les propriétés observées.

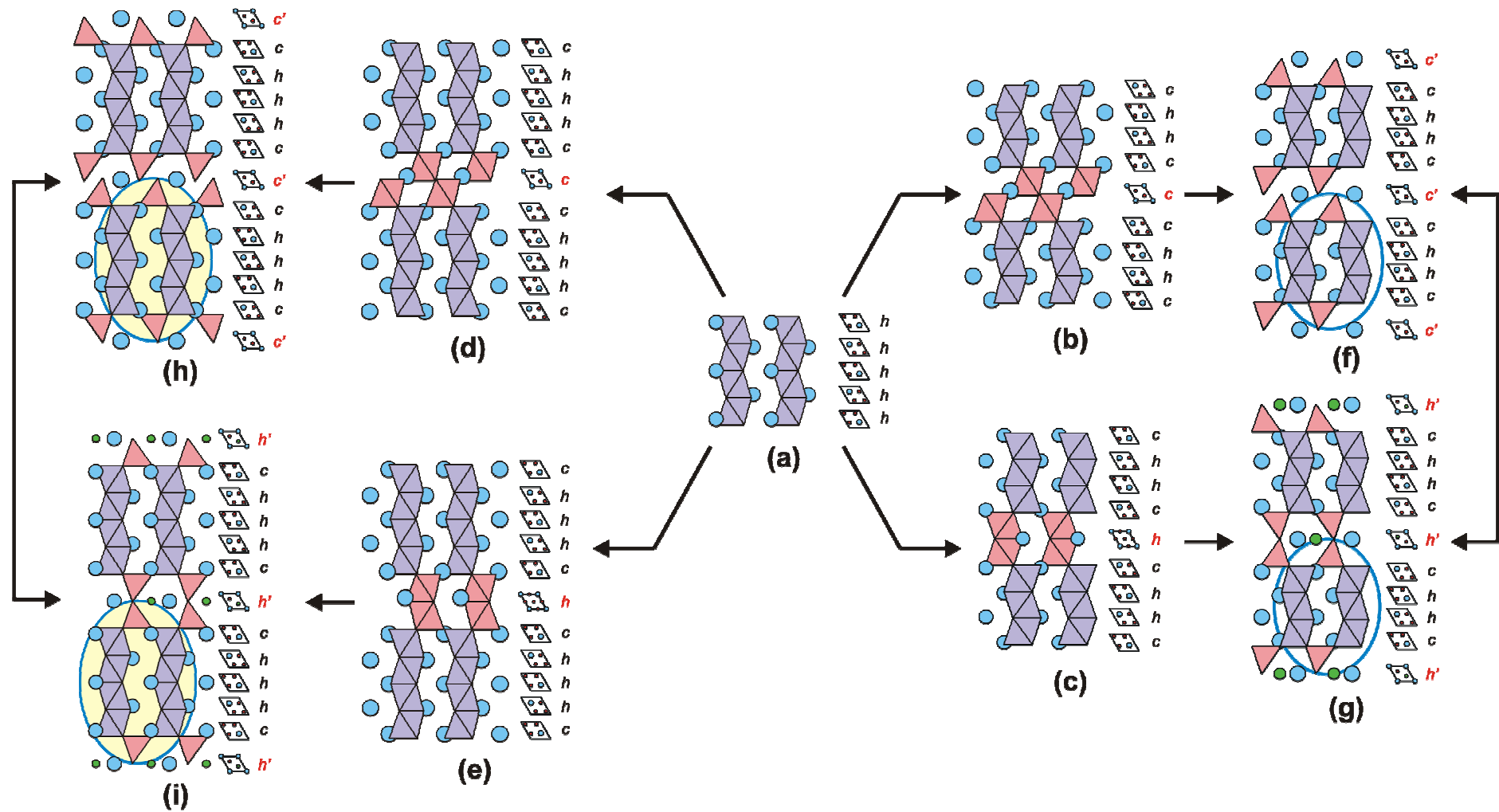


Figure 1.14 : Relations structurales dans la famille des cobaltites. Séquence d'empilement : (a)  $h_2$  – (b) (chhcc) – (c) (chhch) – (d) (chhhcc) – (e) (chhhch) – (f) (chhcc') – (g) (chhch') – (h) (chhhcc') et (i) (chhhch')



## Chapitre 2 –

# Les halogéno-cobaltites : filiations structurales et rôle de l'halogène

### 1 – Les chloro-cobaltites $\text{Ba}_{n+2}\text{Co}_{n+2}\text{ClO}_{3n+4}$

1.1 –  $n=4$  :  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$

1.1.1 – Historique

1.1.2 – Reprise de la structure

1.1.3 – Comportement en fonction de la température et de l'atmosphère

1.2 –  $n=3$  :  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$

1.2.1 – Historique

1.2.2 – Stabilisation, à température ambiante, de la forme haute température

1.2.3 – Reprise de la structure

1.2.4 – Evolution structurale à haute température sous air

1.3 – Conclusion

### 2 – Les bromo-cobaltites $\text{Ba}_{n+3}\text{Co}_{n+2}\text{BrO}_{3n+5}$

2.1 – Synthèse des monocristaux

2.2 – Détermination structurale

2.2.1 –  $n=4$  :  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$

2.2.2 –  $n=3$  :  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$

2.3 – Filiations structurales

2.4 – Synthèse des poudres

2.4.1 –  $n=4$  :  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$

2.4.2 –  $n=3$  :  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$

### 3 – Conclusion

---

## 1 – Les chloro-cobaltites $Ba_{n+2}Co_{n+2}ClO_{3n+4}$

Les oxychlorures de baryum cobalt de la famille  $Ba_{n+2}Co_{n+2}ClO_{3n+4}$  ont des structures cristallines semblables. Celles-ci sont constituées d'unités  $Co_nO_{3n+3}$  de  $n$  octaèdres reliés par les faces et connectées les unes aux autres par le biais de dimères tétraédriques  $Co_2O_7$  (deux tétraèdres  $CoO_4$  reliés par un sommet). A ce jour, seuls deux membres de cette famille de matériaux ont été reportés : le terme  $n=3$ ,  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  [[Yamaura 2001](#)], constitué d'unités trimères  $Co_3O_{12}$  et le terme  $n=4$ ,  $Ba_6Co_6ClO_{16}$  [[Tancret 2005](#)], formé d'unités tétramères  $Co_4O_{15}$ .

---

### 1.1 – $n=4$ : $Ba_6Co_6ClO_{16}$

---

#### 1.1.1 – Historique

Le point de départ de ce travail de thèse est la découverte au laboratoire en 2004 du composé  $Ba_6Co_6ClO_{16}$ . Des monocristaux avaient été préparés par réaction à l'état solide en flux de  $BaCl_2$  et leur structure déterminée par diffraction des rayons X. De plus, la synthèse du composé sous forme de poudre avait été mise au point, nous autorisant à évaluer ses propriétés physiques qui vont se révéler par la suite complexes et fascinantes. Leur compréhension n'est possible que par une connaissance précise de la structure cristalline du matériau. A l'époque, la résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal avait fait apparaître un léger désordre sur le sommet oxygéné qui permet la connexion de deux tétraèdres  $CoO_4$  dans les unités  $Co_2O_7$ , désordre qui a pour conséquence la création de dimères tétraédriques déformés. Cette caractéristique, qui peut apparaître aux premiers abords comme un simple détail structural, s'avérera par la suite cruciale pour la compréhension des configurations de spin adoptées par les atomes de cobalt et donc des propriétés magnétiques du matériau (voir chapitre 3). D'autres caractéristiques, comme le degré d'oxydation moyen du cobalt ou la localisation de lacunes oxygénées dans la maille, sont tout aussi importantes pour comprendre les propriétés physiques observées. Nous allons commencer par rappeler chacune des caractéristiques de  $Ba_6Co_6ClO_{16}$  en les complétant, si nécessaire, de manière à avoir une structure parfaitement caractérisée.

---

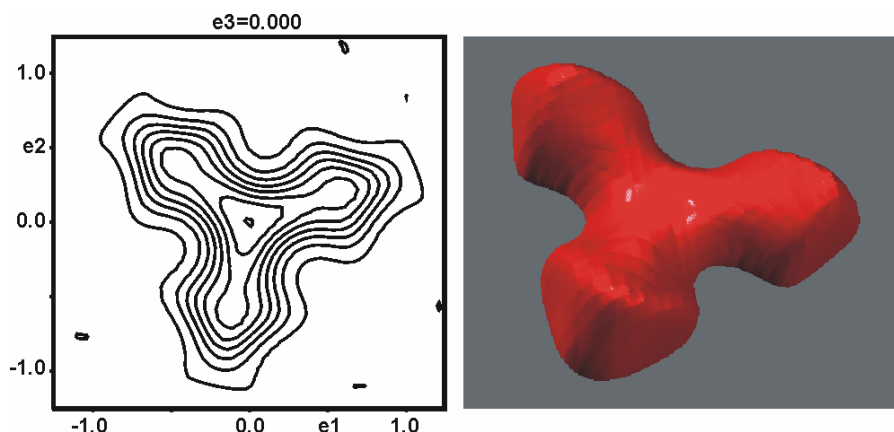
## 1.1.2 – Reprise de la structure

### 1.1.2.1 – Caractérisation du désordre oxygéné par MEM

La détermination de la structure cristalline de  $Ba_6Co_6ClO_{16}$  a été réalisée au laboratoire par Tancret *et al.* [Tancret 2005] à partir d'un jeu d'intensités diffractées collecté sur un très large domaine angulaire ( $5,64^\circ < 2\theta < 91,74^\circ$ ). Les positions des atomes lourds (baryum, cobalt et chlore) ont été déterminées par méthode directe puis des synthèses de Fourier-différence ont permis de localiser les atomes d'oxygène. Les auteurs ont montré que l'atome d'oxygène O(4), participant aux couches [BaOCl], est distribué sur deux positions cristallographiques : un site central 1e occupé à 19,1% et un site 3j, décrivant une forme triangulaire autour de l'axe 3, occupé à 27,0%. Il n'est en réalité par nécessaire de distinguer deux sites cristallographiques pour décrire la densité électronique de l'atome d'oxygène O(4). Il suffit en effet de considérer O(4) sur une position 3j occupée à 33,3% avec un facteur d'agitation thermique anisotrope qui permet de tenir compte de la densité électronique localisée sur la position 1e. Nous avons donc envisagé cette possibilité.

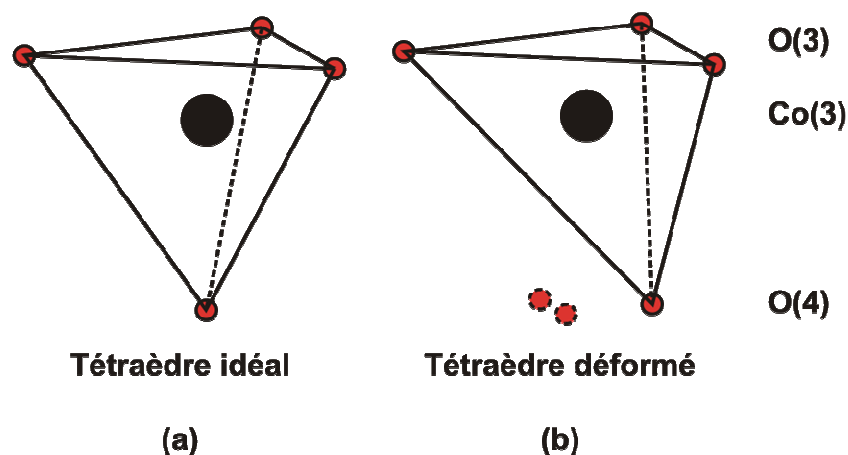
Pour observer avec précision la densité électronique à la périphérie de l'atome d'oxygène O(4), des cartes de distribution électronique ont été calculées par la Méthode du Maximum d'Entropie (MEM [Sakata 1990, Smaalen 2003]) à l'aide du programme BayMEM [Palatinus 2005]. Le nombre total d'électrons dans la maille élémentaire a été fixé à la valeur de F(000) (643 e<sup>-</sup>). La maille a été divisée en une grille de 72x72x486 pixels pour assurer une bonne résolution. Les calculs ont été effectués à partir des réflexions indépendantes en considérant une densité électronique initiale « plate ». La figure 2.1 présente les contours électroniques en deux et en trois dimensions dans la zone de l'atome O(4). Ces images montrent clairement que l'atome d'oxygène O(4) est distribué sur trois positions cristallographiques.





**Figure 2.1 :** Cartes de distribution électronique en deux et en trois dimensions dans la zone de l'atome O(4) du composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$

Le désordre observé sur l'atome d'oxygène O(4) modifie l'environnement tétraédrique de l'atome de cobalt Co(3) et donc les distances Co-O. Dans le cas où O(4) est situé sur une position 1e, autrement dit lorsqu'il est parfaitement à l'aplomb du centre du triangle formé par les atomes O(3), les distances Co(3)-O(3) et Co(3)-O(4) sont respectivement de 1,843(3) et 1,764(1) Å (figure 1.2.a). En positionnant O(4) sur un site cristallographique 3j, la distance Co(3)-O(4) passe à 1,865(5) Å, déformant considérablement l'environnement tétraédrique de Co(3) (figure 1.2.b). Nous montrerons dans la suite du manuscrit que cette déformation permet la stabilisation d'une configuration de spin particulière pour l'atome tétraédrique Co(3), configuration qu'il ne serait pas possible de stabiliser si le tétraèdre était idéal.



**Figure 1.2 :** Représentations de l'environnement tétraédrique de Co(3) (a) dans le cas où O(4) est sur un site 1e et (b) dans le cas où O(4) est sur un site 3j

## 1.1.2.2 – Degré d'oxydation du cobalt et répartition des charges

La formule  $Ba_6Co_6ClO_{16}$ , telle qu'elle a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal, implique un degré d'oxydation moyen de +3,5 des atomes de cobalt. Cependant, les analyses thermiques ainsi que les expériences de thermodiffraction des rayons X (voir partie 1.1.3) ont révélé que le taux d'oxygène dans le matériau est variable. D'une façon plus générale, les matériaux de type cobaltite sont très sensibles à la stœchiométrie en oxygène et une modification de cette dernière peut entraîner des changements structuraux importants [[Kusaba 2002](#), [Yang 2003](#)]. Pour connaître avec précision la valence moyenne du cobalt dans  $Ba_6Co_6ClO_{16}$ , un dosage d'oxydoréduction en retour a été effectué sur environ 0,1 gramme de poudre cristalline. Les résultats obtenus permettent de conclure à un degré d'oxydation moyen du cobalt de +3,33 dans cette structure 6H, et par conséquent, en ajustant la stœchiométrie en oxygène, à une formule brute lacunaire en oxygène de type  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ .

Pour expliquer ce degré d'oxydation moyen de +3,33, deux possibilités sont à considérer. La première fait intervenir un modèle de charges délocalisées où tous les atomes de cobalt portent en moyenne une charge +3,33. C'est le modèle le plus simple mais il semble peu probable que l'environnement oxygéné d'un atome de cobalt donné (octaédrique ou tétraédrique), n'influe pas sur son degré d'oxydation. La seconde considère un modèle de charges localisées où les deux atomes de cobalt en sites tétraédriques portent une charge +4 et les quatre en sites octaédriques une charge +3. La distance moyenne Co(3)-O (site tétraédrique) de 1,848(4) Å, bien plus courte qu'une distance  $Co^{2+}$ -O classique (1,928 Å dans le spinelle  $Co_3O_4$  [[Natta 1926](#)] ou 1,92-1,98 Å dans  $YbBaCo_4O_{7,8}$  [[Valldor 2002](#)]), est en bon accord avec un atome  $Co^{4+}$  tétraédrique (le rayon ionique d'un  $Co^{4+}$  étant plus petit que celui d'un  $Co^{3+}$  ou  $Co^{2+}$ , les distances Co-O s'en trouvent diminuées). De plus, la distance moyenne de 1,848(4) Å pour Co(3)-O dans  $Ba_6Co_6ClO_{16}$ , est à comparer aux distances moyennes d'autres atomes  $Co^{4+}$  en sites tétraédriques : 1,79 Å dans  $12H-BaCoO_{2,6}$  [[Jacobson 1980](#)], 1,78 Å dans  $Ba_2CoO_4$  [[Boulahya 2000-a](#)] ou 1,81 Å dans  $Na_4CoO_4$  [[Jansen 1975](#)]. Par ailleurs, il est bien connu que les atomes  $Co^{3+}$  ( $d^6$ ) ont une forte préférence pour un environnement oxygéné octaédrique. Les distances moyennes Co(1)-O et Co(2)-O, respectivement de 1,925 et 1,891 Å, sont en très bon accord avec les calculs de valence (1,934 et 1,895 Å) effectués en considérant  $Co(1)^{3+}$  *Haut Spin* et  $Co(2)^{3+}$  *Bas Spin*. Pour toutes ces raisons, le modèle à charges localisées ( $Co^{4+}$  tétraédrique et  $Co^{3+}$  octaédrique) semble le plus réaliste. C'est celui qui sera privilégié dans la suite du manuscrit tout en n'excluant cependant pas le modèle à charges délocalisées.

### 1.1.2.3 – Localisation des lacunes oxygénées par diffraction des neutrons

Comme nous venons de le voir, le degré d'oxydation moyen du cobalt de +3,33 implique de considérer des lacunes oxygénées dans le matériau. Celles-ci peuvent être localisées sur l'oxygène désordonné des couches [BaOCl], comme observé, par exemple, dans le composé  $\text{Ba}_5\text{Fe}_4\text{PtClO}_{12,5}$  [Leib 1987]. Cette possibilité semble toutefois peu probable puisque l'existence de lacunes sur l'oxygène O(4) perturberait considérablement l'environnement tétraédrique de Co(3). Une autre possibilité est de considérer la présence de lacunes en oxygène dans les couches [BaO<sub>3</sub>], comme ceci est fréquemment observé dans la série des cobaltites  $\text{BaCoO}_{3,8}$ . Pour répondre à la question de la localisation des lacunes d'oxygène dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ , nous avons effectué un affinement par la méthode de Rietveld [Rietveld 1967, Rietveld 1969] à partir de données obtenues par diffraction des neutrons.

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué à température ambiante sur le diffractomètre haute résolution D 2B de l'Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble, France). Un porte-échantillon en vanadium a été chargé avec environ 15 grammes de poudre pure de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  puis installé dans le faisceau. Les intensités diffractées ont été collectées sur un très large domaine angulaire ( $4^\circ < 2\theta < 160^\circ$ ) à une longueur d'onde courte de 1,594 Å pour affiner de façon précise le modèle structural et notamment les taux d'occupation et les positions des atomes d'oxygène. L'affinement de la structure a été réalisé par la méthode de Rietveld, en utilisant le programme FullProf [Rodriguez Carvajal 1990]. Les longueurs de diffusion utilisées pour les atomes Ba, Co, Cl et O sont celles contenues dans le programme ( $b_{\text{Ba}}=5,070$  fm,  $b_{\text{Co}}=2,490$  fm,  $b_{\text{Cl}}=9,577$  fm et  $b_{\text{O}}=5,803$  fm).

Pour l'étape de « pattern matching » qui permet de modéliser le profil, le bruit de fond a été pointé manuellement, un décalage de zéro a été affiné et la forme des pics de diffraction a été représentée par une fonction de type pseudo-Voigt [McCusker 1999]. Les paramètres structuraux ont ensuite été ajoutés pour conduire l'affinement Rietveld. Compte tenu du grand domaine angulaire enregistré et de la longueur d'onde utilisée, des facteurs d'agitation thermique anisotropes ont pu être considérés pour tous les atomes. L'utilisation du jeu de données neutronique permet d'affiner de façon plus précise les atomes d'oxygène. Ainsi, le split de l'atome d'oxygène O(4) de la position 1e à la position 3j, observé à partir du jeu de données monocristal, est confirmé dans le cas du jeu de données neutrons. Par ailleurs, les atomes d'oxygène O(2) et

O(3) présentaient initialement des valeurs de facteur d'agitation thermique élevées ce qui nous a conduit à considérer des taux d'occupation partiels pour ces atomes particuliers. Ainsi, l'affinement des taux d'occupation des sites oxygène conduit aux valeurs de 0,94(1) pour O(2) (position 6n) et 0,96(1) pour O(3) (position 3k). La formule brute ainsi obtenue est  $Ba_6Co_6ClO_{15,5(2)}$  qui confirme le degré d'oxydation moyen de +3,33 déterminé par dosage d'oxydo-réduction. Les lacunes d'oxygène sont localisées sur les trois couches  $[BaO_3]$  centrales, c'est-à-dire sur les octaèdres centraux des unités tétramères  $Co_4O_{15}$ . Notons que la distance Co(2)-O moyenne de 1,891(2) Å, bien plus courte que la distance Co(1)-O de 1,925(3) Å, est en bon accord avec la présence de lacunes d'oxygène dans l'environnement de Co(2) qui diminuent sa coordination moyenne. La figure 2.3 présente la superposition des diffractogrammes observé et calculé ainsi que les facteurs de fiabilité qui prouvent la qualité du modèle structural proposé.

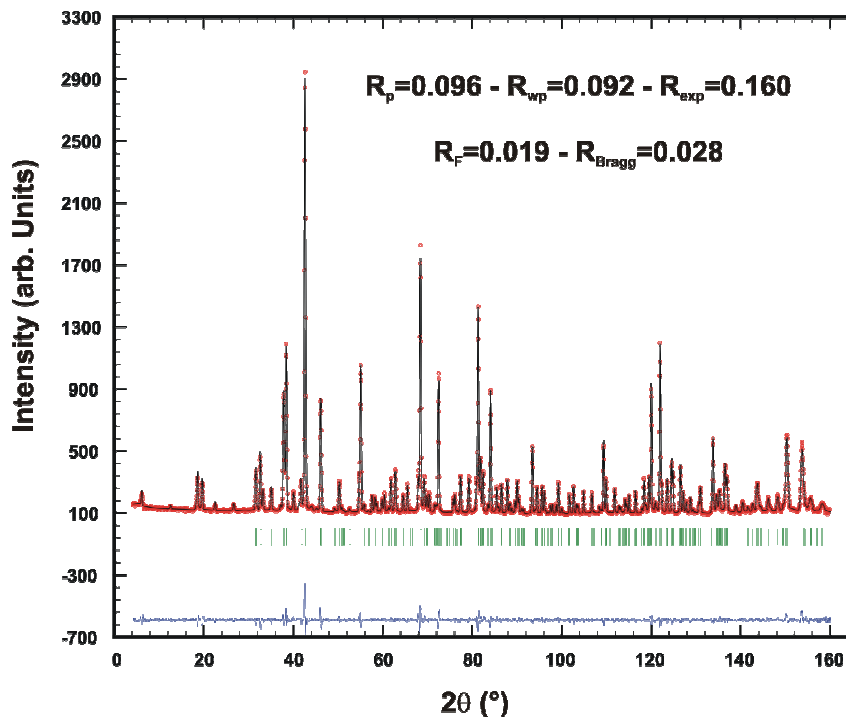


Figure 2.3 : Facteurs d'accord et superposition des diffractogrammes observé (...) et calculé (—) du composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  (données de diffraction des neutrons)

#### 1.1.2.4 – Affinement couplé

Les modèles structuraux obtenus à partir des jeux de données de diffraction des rayons X sur monocristal et de diffraction des neutrons sur poudre ont été confirmés par un affinement par la méthode de Rietveld sur un ensemble d'intensités diffractées obtenues par diffraction des rayons X sur poudre. Chaque jeu de données apporte des informations importantes quant à la structure de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  :

- le nombre important de réflexions collectées sur monocristal permet de connaître avec précision les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds dans la maille. En contrepartie, de par leur nature, les rayons X ne confèrent pas assez de poids, d'un point de vue structural, aux atomes légers par rapport aux atomes lourds. Ainsi, la précision des paramètres structuraux des atomes d'oxygène est moindre avec le jeu de données de rayons X sur monocristal
- le jeu de données collecté par diffraction des rayons X sur poudre permet d'obtenir des paramètres de maille d'une très grande précision puisqu'ils reflètent les paramètres de maille moyens de millions de cristallites. En revanche, les atomes d'oxygène sont mal localisés et le split de l'atome O(4), localisé sur le monocristal, n'est pas observé avec ce jeu de données
- les réflexions collectées par diffraction des neutrons sur poudre permettent de déterminer précisément les paramètres structuraux des atomes d'oxygène, notamment le taux de lacunes d'oxygène dans le matériau. Le désavantage du jeu de données neutronique est bien souvent la mauvaise résolution des diffractogrammes obtenus.

Compte tenu de ces observations, il nous a semblé intéressant d'affiner une structure moyenne qui tiendrait compte des informations obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre et par diffraction des neutrons. Aussi nous avons conduit un affinement couplé en utilisant simultanément les trois jeux de données à l'aide du programme Jana2006 [Petricek 2007]. Le tableau 2.1 présente les positions, les facteurs d'agitation thermique anisotropes ainsi que les taux d'occupation des atomes déterminés par affinement couplé.

**Tableau 2.1: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique du composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  à température ambiante**

Atome	Wyck.	Occ.	x	y	z	$U_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba(1)	2g	1	0	0	0,20312(1)	0,00600(3)
Ba(2)	2i	1	2/3	1/3	0,35377(1)	0,00636(3)
Ba(3)	1b	1	0	0	1/2	0,00930(5)
Ba(4)	1c	1	1/3	2/3	0	0,01250(5)
Co(1)	2b	1	1/3	2/3	0,24536(3)	0,00356(5)
Co(2)	2b	1	1/3	2/3	0,41683(3)	0,00289(5)
Co(3)	2i	1	2/3	1/3	0,12146(2)	0,00653(6)
Cl(1)	1a	1	0	0	0	0,0260(3)
O(1)	6n	1	0,4916(1)	-0,4916(1)	1/6	0,0106(3)
O(2)	6n	0,94(1)	0,1856(1)	-0,1856(1)	1/3	0,0071(2)
O(3)	3k	0,96(1)	0,4824(1)	-0,4824(1)	1/2	0,0044(3)
O(4)	3j	1/3	0,7108(8)	-0,71083	0	0,039(2)

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba(1)	0,00622(4)	0,00622(4)	0,00557(5)	0,00311(2)	0	0
Ba(2)	0,00667(4)	0,00667(4)	0,00575(6)	0,00333(2)	0	0
Ba(3)	0,00653(5)	0,00653(5)	0,0148(1)	0,00326(3)	0	0
Ba(4)	0,01450(6)	0,01450(6)	0,0085(1)	0,00725(3)	0	0
Co(1)	0,00397(6)	0,00397(6)	0,0027(1)	0,00198(3)	0	0
Co(2)	0,00361(6)	0,00361(6)	0,0015(1)	0,00181(3)	0	0
Co(3)	0,00764(7)	0,00764(7)	0,0043(1)	0,00382(4)	0	0
Cl(1)	0,0328(5)	0,0328(5)	0,0122(5)	0,0164(2)	0	0
O(1)	0,0098(3)	0,0098(3)	0,0145(4)	0,0066(3)	0,0020(2)	-0,0020(2)
O(2)	0,0089(3)	0,0089(3)	0,0049(3)	0,0056(3)	-0,0007(1)	0,0007(1)
O(3)	0,0046(3)	0,0046(3)	0,0060(4)	0,0040(4)	0	0
O(4)	0,036(3)	0,036(3)	0,006(1)	-0,012(3)	0	0

$$U_{eq} = 1/3 (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$$

La figure 2.4 présente un bref résumé des différentes caractéristiques du matériau  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  que nous venons de déterminer :

- 1 – le désordre structural sur l'atome d'oxygène O(4) qui implique une déformation de l'environnement tétraédrique de Co(3)
- 2 – le modèle de charges localisées avec des  $Co^{4+}$  en sites tétraédriques et des  $Co^{3+}$  *Haut Spin* (HS) et *Bas Spin* (BS) en sites octaédriques
- 3 – la localisation des lacunes d'oxygène sur les octaèdres centraux des unités tétramères  $Co_4O_{15}$  (atomes Co(2)).

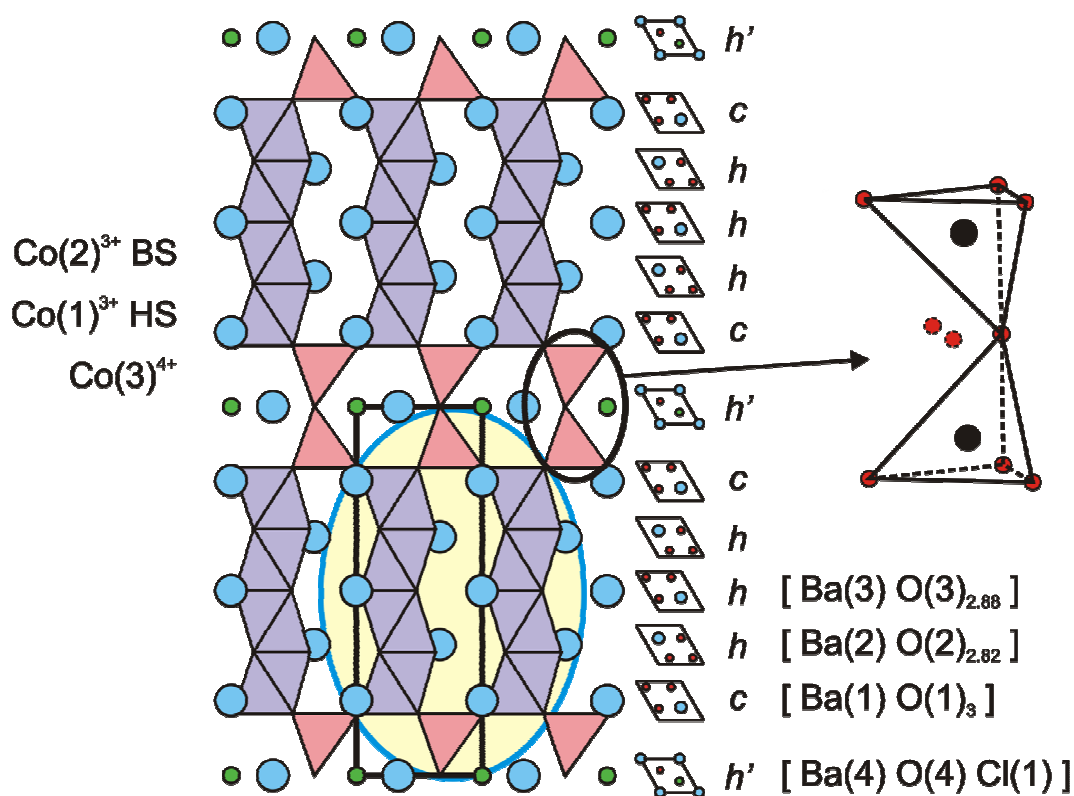


Figure 2.4 : Structure cristalline de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  vue selon la direction (010)

### 1.1.3 – Comportement en fonction de la température et de l'atmosphère

Dans la famille des matériaux de type cobaltite, les phases formées dépendent principalement de deux paramètres :

1 – la température de réaction : Sun *et al.* [Sun 2006] ont montré que dans la série des composés de formule générale  $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$ , la phase  $Ba_3Co_{10}O_{17}$  n'est stable qu'à des températures relativement basses ( $\sim 800$  °C) tandis que la phase  $Ba_2Co_9O_{14}$  est obtenue à plus haute température (entre 850 et 950 °C). A des températures supérieures à 1000°C, une cobaltite de structure 2H est formée

2 – la stoechiométrie en oxygène : une modification de celle-ci peut entraîner des changements structuraux importants dans le composé considéré. Les phases du système  $BaCoO_{3,\delta}$  illustrent bien l'importance de ce paramètre avec l'existence de différents polytypes fonction de la valeur de  $\delta$  ( $\delta \sim 0$  structure 2H [Taguchi 1977],  $\delta \sim 0,26$  structure 5H [Parras 1995] et  $\delta \sim 0,4$  structure 12H [Jacobson 1980]).

Compte tenu de ces observations, il semble intéressant d'étudier l'évolution en température de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ , non seulement en atmosphère oxydante (air), mais également en atmosphère inerte (argon). La comparaison des résultats obtenus avec chacune des atmosphères permettra de se rendre compte de l'influence de l'oxygène et de la température sur les phases formées.

L'évolution structurale de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  à haute température a été caractérisée par thermodiffraction des rayons X. Cette technique expérimentale *in situ* permet de mettre en évidence les transitions de phase et de déterminer les températures auxquelles elles se produisent. Elle permet également de suivre l'évolution des paramètres de maille ou d'observer de petites modifications structurales en fonction de la température. Les expériences ont été conduites sur un diffractomètre Bruker D8 en géométrie Bragg-Brentano équipé d'une chambre Anton Paar HTK1200N et d'un détecteur Vantec (longueur d'onde  $CuK\alpha$ ). Pour mieux comprendre les phénomènes structuraux observés sur les thermodiffractionnogrammes, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées en parallèle. Par ailleurs, des expériences de thermodiffraction des rayons X ont été réalisées à froid (températures comprises entre 80 et 300 K) sur un diffractomètre TTK 450 Xpert. Dans ces dernières expériences, aucun changement significatif n'est observé sur les diffractogrammes collectés, preuve que la structure de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  est conservée même à basse température.

#### 1.1.3.1 – Evolution structurale sous argon : mise en évidence d'un nouveau matériau, $Ba_3Co_2Cl_2O_5$

Pour obtenir des mesures de qualité, il est nécessaire de s'assurer que les expériences soient conduites en atmosphère parfaitement inerte. Aussi, pour chacune des expériences, de l'argon contenant moins de 3 ppm d'oxygène a été utilisé et des étapes de purge ont été conduites de la façon suivante :

- analyse thermogravimétrique : le matériau à analyser est introduit dans l'appareil puis un balayage d'argon est effectué dans la chambre échantillon pendant trois heures
- thermodiffraction : la chambre chauffante est mise en circuit fermé puis un vide secondaire y est réalisé. L'argon est ensuite admis jusqu'à une pression d'environ 1,2 bars (supérieure à la pression atmosphérique) et finalement libéré pour chasser l'air à l'extérieur. L'opération est répétée une dizaine de fois pour s'assurer qu'aucune trace d'oxygène n'est présente dans la cavité échantillon.



L'analyse thermogravimétrique a été réalisée de la température ambiante à 1100°C à une vitesse de 2°C/min, au chauffage et au refroidissement. L'appareil a été couplé à un spectromètre de masse pour suivre la composition des gaz dégagés lors de l'expérience. Aussi, les masses des fragments suivants ont été enregistrées : O (M=16), OH (M=17), H<sub>2</sub>O (M=18), O<sub>2</sub> (M=32), Cl (M=35 et M=37). La figure 2.5 présente les résultats obtenus.

L'expérience de thermodiffraction a été conduite de la température ambiante à 1020°C par pas de 10°C, au chauffage et au refroidissement. Le domaine angulaire enregistré a été choisi volontairement réduit pour permettre des mesures rapides mais centré sur les pics de diffraction les plus significatifs. Ainsi, les données de diffraction ont été collectées pour des valeurs de 2θ comprises entre 25 et 60°. La figure 2.6 présente le thermodiffractogramme de rayons X du composé Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>15,5</sub> sous atmosphère argon. Pour des raisons de clarté, seul le domaine de température le plus significatif est représenté.

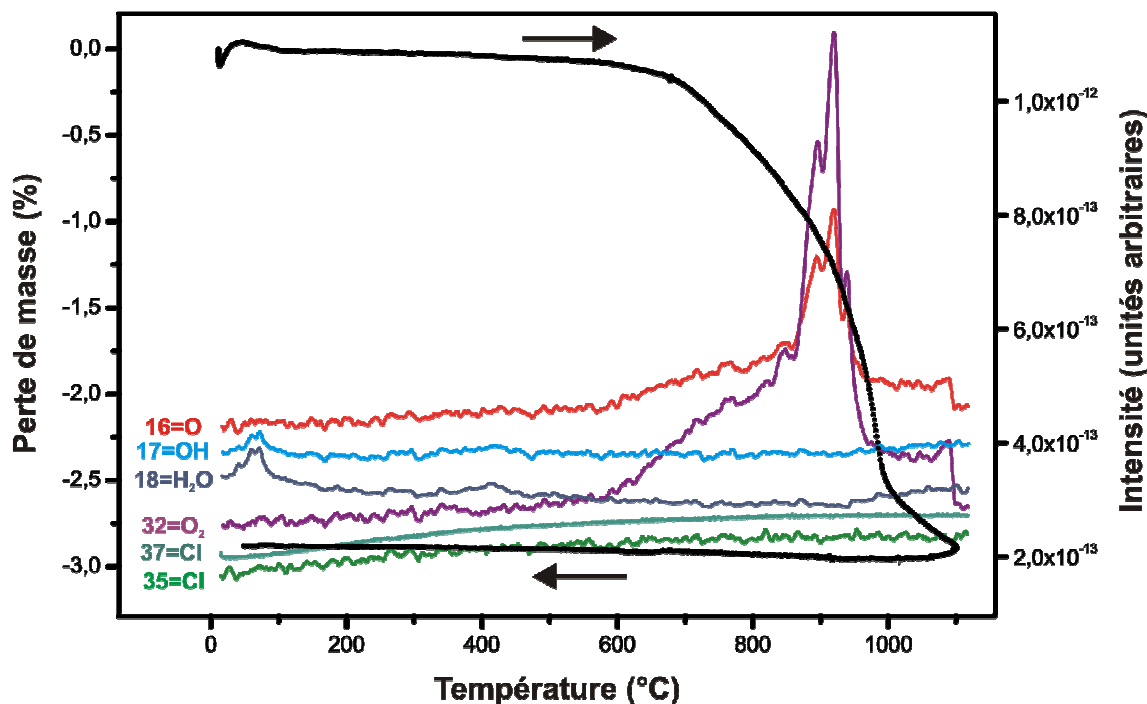


Figure 2.5 : Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse du composé Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>15,5</sub> sous atmosphère inerte (argon)

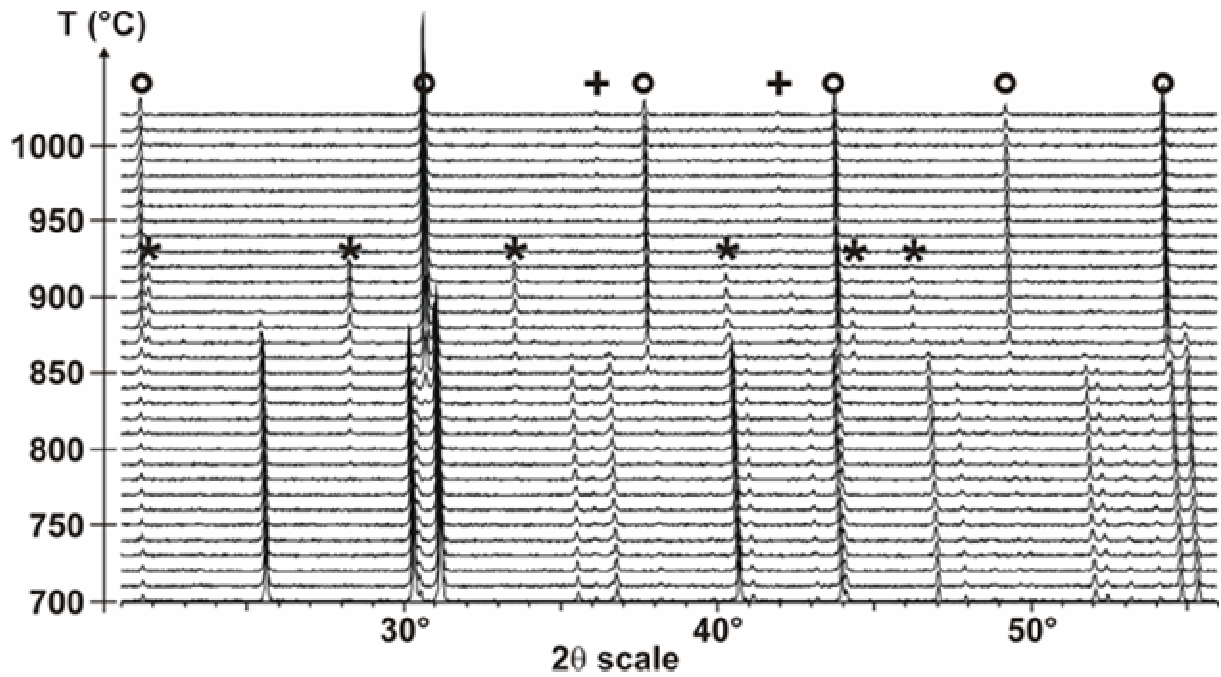
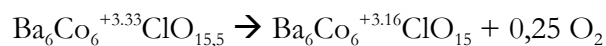


Figure 2.6: Thermodiffractogramme de rayons X du composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  sous atmosphère inerte (argon). Les étoiles (\*) représentent la phase  $Ba_3Co_2Cl_2O_3$ , les ronds (°) la phase  $BaCoO_{2,23}$  et les croix (+) la phase  $CoO$

L'étude de façon conjointe des résultats obtenus par thermodiffractométrie et par analyse thermogravimétrique permet de découper l'évolution structurale de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  sous atmosphère argon en plusieurs étapes :

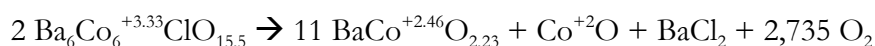
- 1 – de la température ambiante à environ  $100^\circ C$ , une légère perte d'eau est observée qui se traduit par un pic d'intensité sur les courbes de spectrométrie de masse correspondant aux fragments OH et  $H_2O$
- 2 – de  $100^\circ C$  à  $600^\circ C$ , aucun changement significatif n'est observé sur les diagrammes de diffraction comme sur la courbe de perte de masse
- 3 – entre  $600^\circ C$  et  $800^\circ C$ , une perte de masse d'environ 0,5 % est observée qui coïncide avec une augmentation d'intensité sur les courbes de spectroscopie de masse correspondant aux fragments O et  $O_2$ . En revanche, aucun changement significatif n'est à signaler sur les diffractogrammes dans ce domaine de température. Nous attribuons ce phénomène à la réduction progressive du matériau, avec libération progressive d'environ  $0,25 O_2$  selon l'équation bilan :



4 – entre 800°C et 880°C, une zone de transition est observée sur les diffractogrammes de rayons X avec la disparition progressive des pics de diffraction de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  et l'apparition de nouveaux pics qui s'indexent en considérant deux phases. La première (représentée par des ronds sur la figure 2.6) est une phase cubique de paramètre de maille  $a \sim 4,08 \text{ \AA}$ . Elle correspond à la perovskite cubique 3C lacunaire en oxygène  $\text{BaCoO}_{2,23}$  [Strauss 1951]. Sa structure est constituée d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  reliés par les sommets. C'est une phase souvent rencontrée à haute température dans la famille des cobaltites. La seconde (représentée par des étoiles sur la figure 2.6) s'indexe sur la base d'une maille cubique de paramètre de maille  $a \sim 9,87 \text{ \AA}$ . Elle correspond à un oxyhalogénure de baryum cobalt inédit, de formule brute  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{O}_5$ , dont nous reparlerons un peu plus loin. Notons que la phase  $\text{BaCoO}_{2,23}$  est très largement majoritaire par rapport à la phase  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{O}_5$ . Ce domaine de température coïncide avec une nette augmentation d'intensité sur les courbes de spectroscopie de masse correspondant aux fragments O et  $\text{O}_2$  qui se traduit, sur la courbe ATG, par une perte de masse d'environ  $0,25 \text{ O}_2$ .

5 – la zone de températures comprises en 880°C et 930°C marque le domaine d'existence de la phase  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{O}_5$ . Au delà de 930°C, cette phase disparaît totalement et les diagrammes de diffraction s'indexent entièrement en considérant la phase  $\text{BaCoO}_{2,23}$  de structure 3C et l'oxyde de cobalt  $\text{CoO}$  (maille cubique de paramètre de maille  $a \sim 4,28 \text{ \AA}$ ) [Natta 1926]. Cette nouvelle transformation s'accompagne d'un pic d'intensité maximum sur les courbes correspondant aux fragments O et  $\text{O}_2$  ainsi que de la perte d'environ  $1 \text{ O}_2$ .

L'étude de l'évolution structurale de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  sous argon montre que le composé se transforme en  $\text{BaCoO}_{2,23}$  et  $\text{CoO}$  avec une étape où une phase intermédiaire est créée ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{O}_5$ ). Pour respecter le principe de conservation de la matière, il est nécessaire de faire intervenir dans les produits finaux une phase chlorée. En effet, les courbes obtenues par spectrométrie de masse correspondant aux fragments Cl ( $M=35$  et  $M=37$ ) restent constantes sur toute la gamme de température, preuve qu'aucune phase contenant du chlore n'a été libérée au cours du chauffage. Aussi, il semble raisonnable de penser qu'au cours des transformations de phase, le composé  $\text{BaCl}_2$  a été formé mais qu'il n'apparaît pas sur les diagrammes de diffraction des rayons X. La température de fusion de  $\text{BaCl}_2$  étant de 963°C, cette phase se retrouve sous forme fondue lors des mesures à haute température ce qui peut expliquer qu'elle ne soit pas détectée sur les thermodiffractogrammes. Considérant ceci, l'équation bilan globale du comportement de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  sous argon s'écrit :



La libération de 2,735  $O_2$  au cours du chauffage est une valeur théorique qui permet d'équilibrer l'équation bilan global. La perte de masse expérimentale observée par analyse thermogravimétrique est en réalité d'environ 1,3  $O_2$ . Cette différence s'explique aisément par la très grande variation du taux d'oxygène dans les cobaltites ( $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $BaCoO_{2,23}$ ), aussi la connaissance précise de leur stœchiométrie en oxygène à chaque instant est très difficile et dépasse le cadre de cette étude.

Les thermodiffractogrammes enregistrés au refroidissement ne montrent aucune évolution des pics de diffraction. Le mélange haute température de  $BaCoO_{2,23}$  et  $CoO$  est donc conservé jusqu'à température ambiante. Ceci est confirmé par l'analyse thermogravimétrique pour laquelle aucune variation de masse n'est observée au refroidissement.

Revenons à la phase intermédiaire formée aux alentours de 890°C. Les thermodiffractogrammes enregistrés sous atmosphère d'argon montrent qu'une partie du matériau  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  se transforme en une phase cubique de paramètre de maille  $a \sim 9,87 \text{ \AA}$ . Par analogie au composé  $Ba_3Fe_2Cl_2O_5$  [Leib 1985], de paramètre de maille  $a = 9,9705(3) \text{ \AA}$  et de groupe d'espace  $I2_13$ , nous avons supposé que la phase intermédiaire formée pourrait correspondre à une structure isotype de celle de l'oxyhalogénure de baryum fer avec une formule brute  $Ba_3Co_2Cl_2O_5$ . Pour confirmer cette hypothèse, un affinement par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Jana2000 [Petricek 2005] a été effectué sur les données enregistrées par diffraction des rayons X sur poudre à la température de 890°C.

Le profil du diffractogramme enregistré à 890°C a été modélisé en considérant deux phases ( $BaCoO_{2,23}$  et  $Ba_3Co_2Cl_2O_5$ ). Le bruit de fond a été pointé manuellement et la forme des pics de diffraction représentée par une fonction de type pseudo-Voigt. Par ailleurs, ont été appliqués un décalage de zéro ainsi qu'un décalage en hauteur du porte échantillon dû aux effets de dilatation thermique. Les paramètres de maille obtenus sont  $a = 4,0712(2) \text{ \AA}$  pour  $BaCoO_{2,23}$  et  $a = 9,8695(4) \text{ \AA}$  pour  $Ba_3Co_2Cl_2O_5$ . Les paramètres structuraux (positions atomiques et facteurs d'agitation thermique) ont ensuite été ajoutés pour réaliser un affinement de la structure par la méthode de Rietveld (en utilisant les positions atomiques de la phase  $Ba_3Fe_2Cl_2O_5$  et en remplaçant les atomes de fer par des atomes de cobalt). Compte tenu de la statistique médiocre du diffractogramme enregistré et du faible domaine angulaire collecté, les facteurs d'agitation thermique ont été considérés comme isotropes et contraints à être égaux pour tous les atomes d'une même phase. La figure 2.7 présente la superposition des diffractogrammes observé et

calculé ainsi que les facteurs de fiabilité qui prouvent la qualité de l'affinement réalisé. Cette étude sur poudre par la méthode de Rietveld permet finalement de conclure sans ambiguïté quant à la formation de la nouvelle phase  $Ba_3Co_2Cl_2O_5$ . Ses paramètres structuraux tels qu'ils ont été déterminés sont répertoriés tableau 2.2.

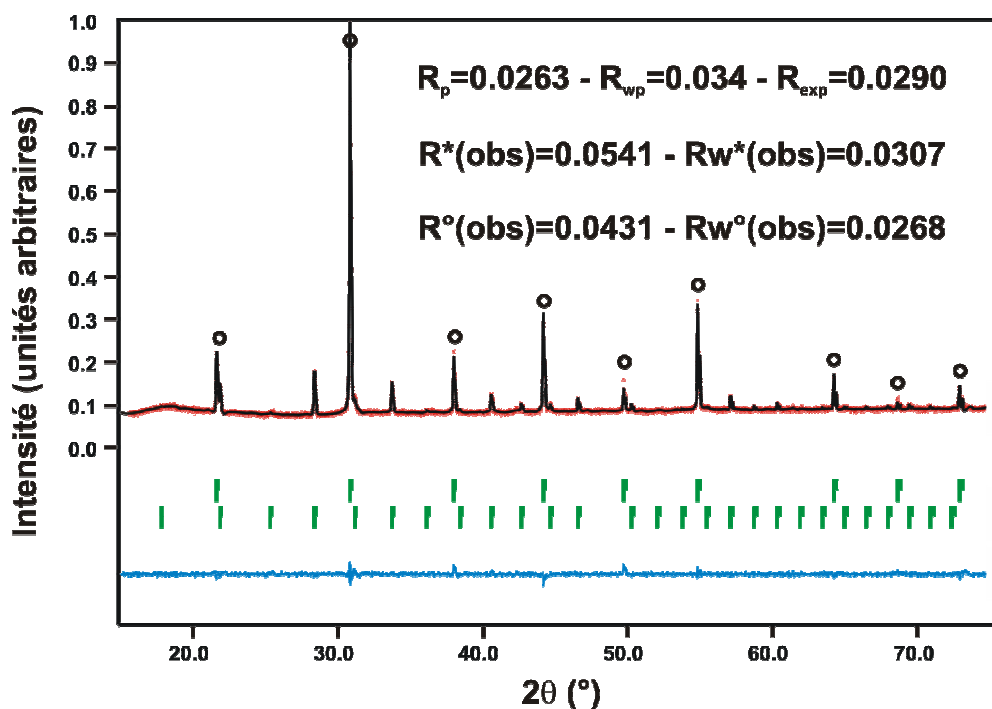


Figure 2.7 : Facteurs d'accord et superposition des diffractogrammes observé (...) et calculé (—) du mélange de phases  $BaCoO_{2,23}$  (°) et  $Ba_3Co_2Cl_2O_5$  (\*) à  $890^\circ C$

Tableau 2.2: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes du composé  $Ba_3Co_2Cl_2O_5$  à  $890^\circ C$

Atome	Wyck.	Occ.	x	y	z	$U_{eq} (\text{Å}^2)$
Ba(1)	12b	1	0,401(1)	0	1/4	0,023(3)
Co(1)	8a	1	0,107(1)	0,107(1)	0,107(1)	0,023(3)
Cl(1)	8a	1	0,296(2)	0,296(2)	0,296(2)	0,023(3)
O(1)	8a	1	0,006(4)	0,006(4)	0,006(4)	0,023(3)
O(2)	12b	1	0,077(8)	0	1/4	0,023(3)

$$U_{eq} = 1/3 (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$$

Le composé  $Ba_3Co_2Cl_2O_5$  est un isotype structural des phases  $Ba_3Fe_2Cl_2O_5$  et  $Ba_3Fe_2Br_2O_5$  [Leib 1985]. Sa structure, vue selon la direction (100), est présentée figure 2.8. Les atomes de cobalt en position 8a adoptent un environnement oxygéné tétraédrique avec une distance courte (Co(1)-O(1)=1,72(4) Å) et trois longues (Co(2)-O(2)=1,79(2) Å). Chaque tétraèdre est connecté à trois autres par le biais des atomes O(2), le quatrième sommet (distance courte) étant libre. Le tout forme un réseau tridimensionnel de tétraèdres  $CoO_4$  qui accueille, dans ses cavités, les atomes de baryum et de chlore.

Il serait intéressant d'étudier les propriétés physiques de cette cobaltite inédite. Pour cela, il est nécessaire de mettre au point la synthèse du composé sous forme de poudre monophasée. En effet, le mélange de phases obtenu à partir de la réduction de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  sous argon à 890°C contient, en pourcentage massique, environ 80% de  $BaCoO_{2,23}$  et 20% de  $Ba_3Co_2Cl_2O_5$ . Il doit être possible de synthétiser la phase en partant d'un mélange stœchiométrique et en travaillant sous atmosphère réductrice. Cette étude n'a pas été réalisée faute de temps.

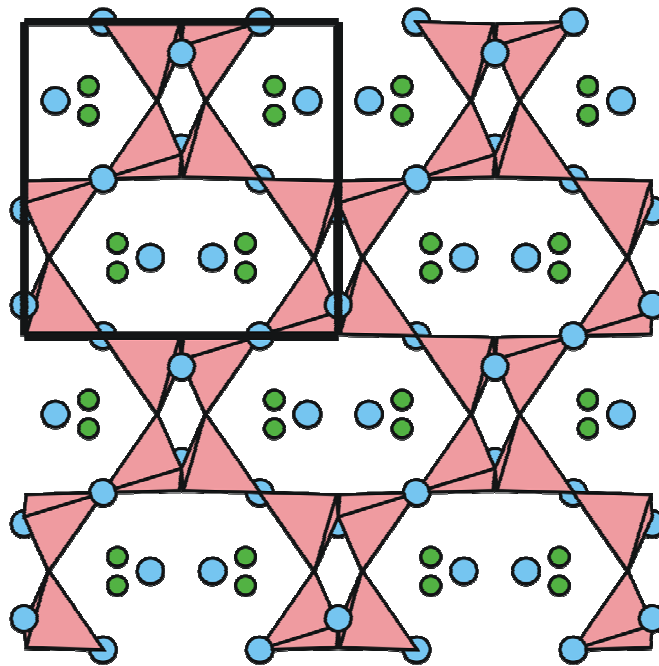


Figure 2.8 : Structure cristalline de  $Ba_3Co_2Cl_2O_5$  vue selon la direction (100)

1.1.3.2 – Evolution structurale sous air : transition de phase  $n=4 \leftrightarrow n=3$ 

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée de la température ambiante à 1100°C à une vitesse de 2°C/min, au chauffage et au refroidissement. La figure 2.9 présente la courbe de perte de masse obtenue au chauffage, puis de gain de masse au refroidissement. L'expérience de thermodiffraction a été conduite de la température ambiante à 1010°C par pas de 10°C, au chauffage et au refroidissement. Comme précédemment, le domaine angulaire enregistré a été choisi volontairement réduit pour permettre des mesures rapides ( $25^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ). La figure 2.10 présente le thermodiffractogramme de rayons X du composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  sous air. Pour des raisons de clarté, seul le domaine de température le plus significatif est représenté.

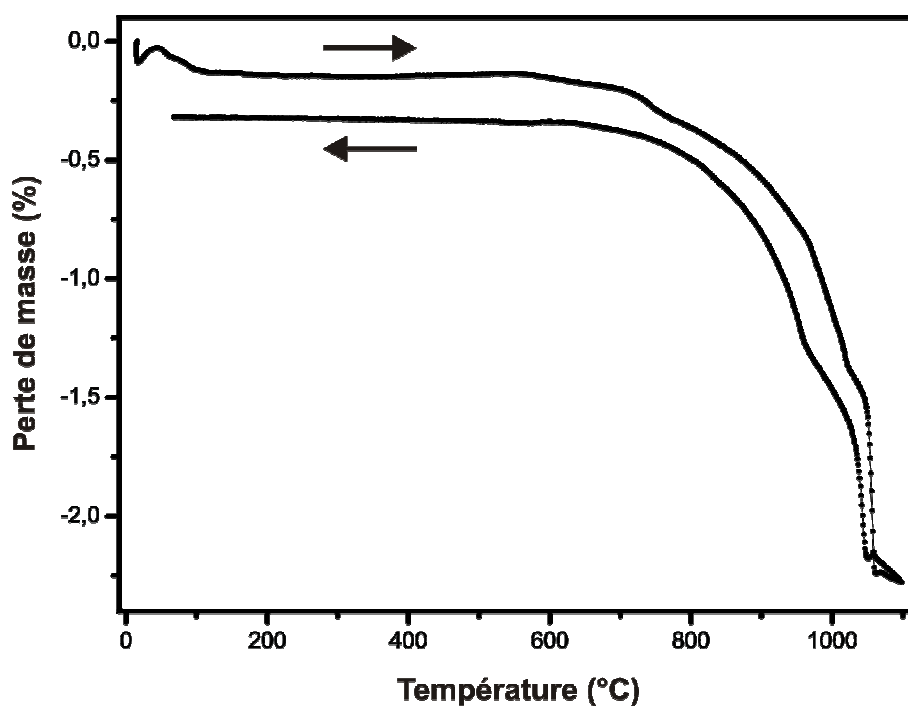
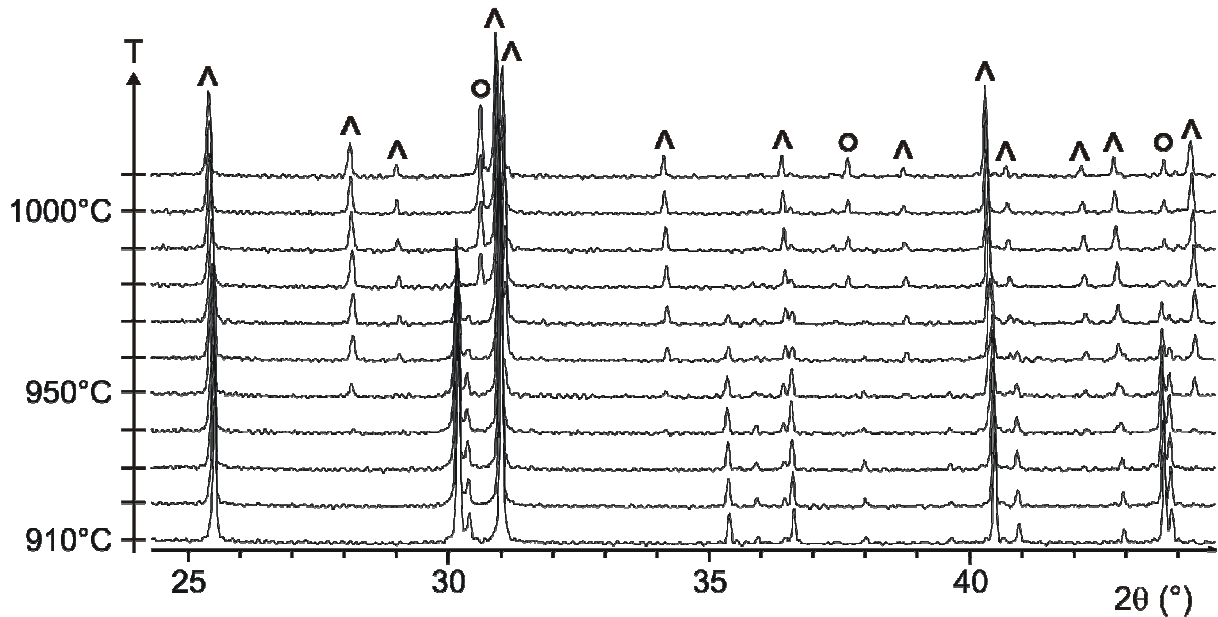


Figure 3.9 : Analyse thermogravimétrique du composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  sous air



**Figure 3.10 : Thermodiffractogramme de rayons X du composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  sous air. Les chapeaux (^) représentent la phase  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  et les ronds (°) la phase  $BaCoO_{2,23}$**

L'évolution structurale de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  sous air se décompose en plusieurs étapes :

1 – de la température ambiante à  $940^\circ C$ , aucun changement significatif n'est observé sur les diagrammes de diffraction. L'analyse thermogravimétrique révèle cependant une perte de masse progressive qui correspond à environ  $0,25 O_2$ . Comme pour l'expérience sous argon, nous attribuons ce phénomène à la réduction progressive (bien que sous air) de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  en  $Ba_6Co_6ClO_{15}$

2 – entre  $940^\circ C$  et  $980^\circ C$ , une zone de transition est observée sur les diffractogrammes de rayons X avec la disparition progressive des pics de diffraction de  $Ba_6Co_6ClO_{15}$  et l'apparition de nouveaux pics qui s'indexent en considérant deux phases. La première (représentée par des ronds sur la figure 2.10) est la phase cubique  $BaCoO_{2,23}$  [Strauss 1951] rencontrée précédemment. La seconde famille de pics (représentée par des chapeaux sur la figure 2.10) s'indexe sur la base d'une maille hexagonale, de paramètres de maille  $a \sim 5,72 \text{ \AA}$  et  $c \sim 24,37 \text{ \AA}$ . Elle correspond en fait à la perovskite hexagonale  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  de structure 10H [Yamaura 2001]. Ce changement de phase s'accompagne d'une perte d'oxygène, comme le montre l'analyse thermogravimétrique

3 – au-delà de  $980^\circ C$ , la phase initiale  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  a totalement disparu. Les thermodiffractogrammes ne montrent aucune évolution des pics de diffraction dans la gamme de température  $980-1010^\circ C$ . L'analyse thermogravimétrique montre cependant que le mélange de phases  $Ba_5Co_5ClO_{13} + BaCoO_{2,23}$  continue de perdre progressivement de l'oxygène. Nous



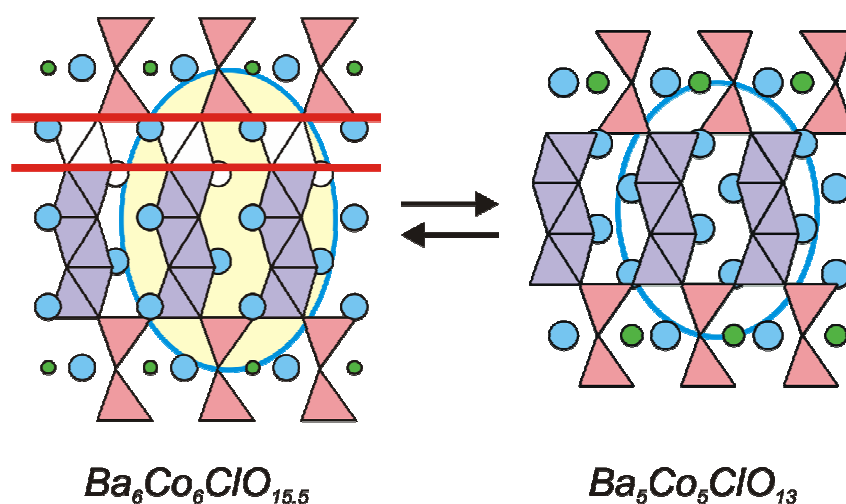
attribuons ce phénomène à la réduction progressive de  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  en  $BaCoO_{2,23}$  avec formation de  $BaCl_2$

4 – les thermodiffractogrammes enregistrés au refroidissement montrent que le processus est totalement réversible. Aussi, les phases  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  et  $BaCoO_{2,23}$  se recombinent pour former  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ . Ce phénomène est confirmé par l'analyse thermogravimétrique qui révèle un gain de masse au refroidissement sensiblement égal à la perte de masse observée au chauffage. Notons que quelques traces de  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  sont détectées dans le produit recueilli après l'expérience. Elles peuvent s'expliquer par des considérations cinétiques, un refroidissement très lent ( $2^\circ C/heure$ ) permet en effet d'obtenir au final une réaction parfaitement réversible.

L'expérience de thermodiffraction sous air permet donc de mettre en évidence un changement de phase réversible aux alentours de  $980^\circ C$  selon la réaction globale :



D'un point de vue purement structural, cette transition se conçoit aisément puisqu'il est possible de passer de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  à  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  en retirant une couche  $[BaO_3]$  de type h ainsi qu'un atome de cobalt, c'est-à-dire un bloc  $BaCoO_3$  (figure 2.11). Ces blocs  $BaCoO_3$ , retirés de la structure 6H pour former la structure 10H, permettent la création de la phase cubique  $BaCoO_{2,23}$ . Notons qu'on comprend ici pourquoi des cristaux de chacune des deux phases sont obtenus dans la même préparation lors de la synthèse des monocristaux par la méthode du flux.



**Figure 2.11 : Schématisation de la transformation de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  en  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  par suppression d'un bloc  $BaCoO_3$**

Dans cette famille de composés de formule générale  $Ba_{n+2}Co_{n+2}ClO_{3n+4}$ , le terme  $n=4$  est donc la phase stable à « basse température » ( $<950^{\circ}C$ ) tandis que le terme  $n=3$  ne se forme qu'à haute température ( $>980^{\circ}C$ ). La synthèse du matériau  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  sous forme pulvérulente n'avait jusqu'à présent pas été mise au point. Nous allons voir dans la suite du manuscrit comment tirer parti de ce changement de phase pour synthétiser la poudre pure du terme  $n=3$ . Par ailleurs, compte tenu des fortes corrélations structurales entre  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ , il semble raisonnable d'envisager la présence d'un désordre des atomes d'oxygène dans la structure 10H du même type que celui observé dans la structure 6H. La partie suivante est consacrée à l'étude complète du composé  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ .

---

## 1.2 – $n=3$ : $Ba_5Co_5ClO_{13}$

---

### 1.2.1 – Historique

Le matériau  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  a été découvert par Yamaura *et al.* en 2001 [Yamaura 2001]. La structure, telle qu'elle a été déterminée par les auteurs, ne fait apparaître aucun désordre des atomes d'oxygène. Cependant, la valeur du facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome d'oxygène O(3) (qui permet la connexion de deux tétraèdres  $CoO_4$  dans les unités  $Co_2O_7$ ) particulièrement élevée ( $B_{iso}=2,8(7) \text{ \AA}^2$ ) peut traduire la présence d'un désordre structural, voire de lacunes sur ce site particulier. Cette dernière hypothèse semble toutefois peu probable car elle impliquerait une perturbation importante de l'environnement anionique de l'atome de cobalt tétraédrique Co(3). Par ailleurs, la synthèse du composé sous forme pulvérulente n'a pas été rapportée par Yamaura *et al.* Ils ont par conséquent évalué les propriétés physiques du composé à partir de monocristaux.

---

### 1.2.2 – Stabilisation, à température ambiante, de la forme haute température

Comme nous venons de le voir, le terme  $n=3$  de la famille  $Ba_{n+2}Co_nCo_2ClO_{3n+4}$  est la phase stable à haute température. Pour stabiliser  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  à température ambiante, nous avons reproduit dans un four tubulaire les conditions de température de l'expérience de thermodiffraction des rayons X réalisée sous air. Ainsi environ 5 grammes de préparation

pulvérulente de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  ont été introduits dans un creuset d'alumine puis portés à  $1030^\circ\text{C}$  pendant une semaine. Le mélange a alors été sorti rapidement du four à haute température afin de réaliser une trempe à l'air et donc de conserver, à température ambiante, la phase formée à haute température.

La préparation recueillie a été analysée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Huber G670 (radiation  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) et la structure a été affinée par la méthode de Rietveld [Rietveld 1967, Rietveld 1969] à partir des paramètres structuraux de Yamaura *et al.* Les résultats montrent que la phase stabilisée à partir du composé  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  chauffé à  $1030^\circ\text{C}$  puis trempé correspond sans ambiguïté à  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ , sans trace de  $\text{BaCoO}_{2,23}$ . La figure 2.12 présente la superposition des diffractogrammes observé et calculé ainsi que les facteurs d'accord de l'affinement structural réalisé.

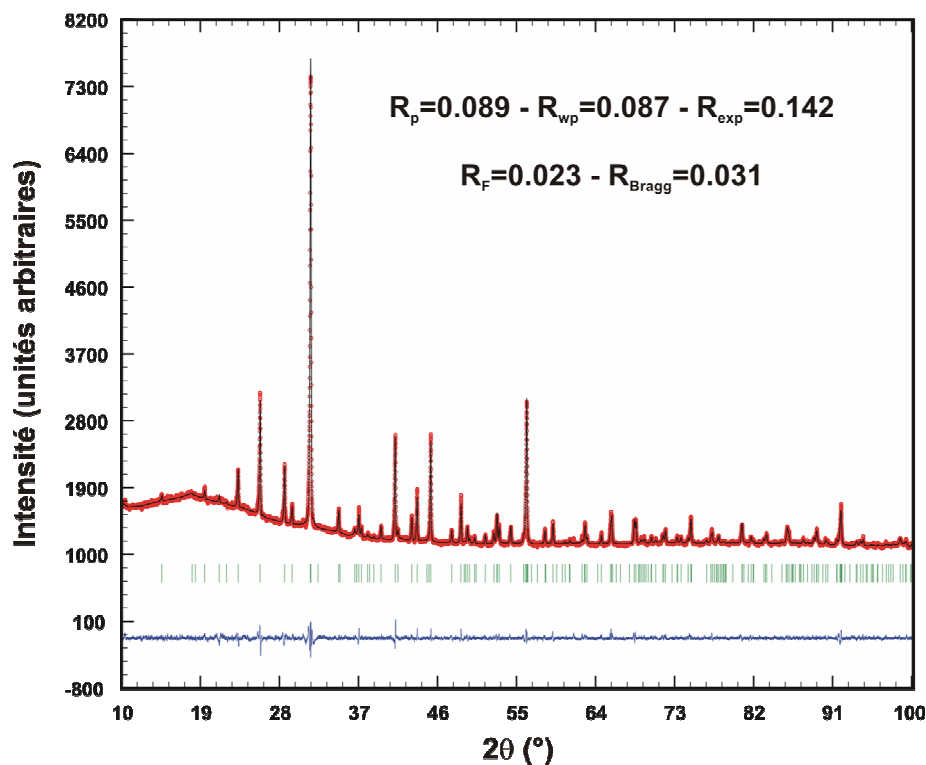


Figure 2.12 : Facteurs d'accord et superposition des diffractogrammes observé (...) et calculé (—) du composé  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  (données de diffraction des rayons X)

Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer le fait que nous ne retrouvions aucune trace de  $BaCoO_{2,23}$  dans la préparation synthétisée :

- 1 – la trempe de la préparation de 1030°C à la température ambiante a pu diminuer la cristallinité des cristallites de  $BaCoO_{2,23}$ , voire les rendre amorphes. Dans ce cas, il est normal qu'on ne puisse plus détecter cette phase supplémentaire sur le diagramme de diffraction X enregistré
- 2 – lors de la trempe, un changement de structure de  $BaCoO_{2,23}$  d'une 3C à une 2H a pu se produire. Les paramètres de maille de la structure 2H étant toujours sous multiples des paramètres de maille des autres perovskites hexagonales, il se peut que les pics de diffraction de la phase supplémentaire soient totalement superposés à ceux de  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  et donc que la présence d'impuretés en faible quantité ne soit pas détectée
- 3 – la troisième hypothèse, qui semble être la plus réaliste, fait intervenir des considérations cinétiques. La phase  $BaCoO_{2,23}$  du mélange biphasé haute température peut progressivement se réinsérer, au cours du temps, dans la structure de  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ . Nous pouvons supposer que pour la même expérience de thermodiffraction des rayons X, le suivi des pics de diffraction à 1030°C pendant une semaine aurait montré la disparition progressive des pics correspondants à la phase  $BaCoO_{2,23}$ . Dans cette hypothèse, la transformation de 6H- $Ba_6Co_6ClO_{16}$  en la structure 10H entraîne une formule finale lacunaire en chlore  $Ba_5Co_5Cl_{0,83}O_{13}$  pour respecter le principe de conservation de la matière. Ceci implique que 17% des couches [BaOCl] sont remplacées par des couches [BaO], ce qui est tout à fait envisageable compte tenu des grandes similitudes structurales entre ces deux types de couches.

Pour synthétiser une poudre de formule brute  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  (c'est-à-dire sans lacunes en chlore), nous avons conduit des synthèses par voie solide à partir d'un mélange finement broyé de  $BaCO_3$ ,  $Co_3O_4$  et  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  en proportions stœchiométriques 27/10/3. Lors des premiers essais de synthèse, le mélange de réactifs a été porté directement à la température de 1030°C déterminée précédemment. En faisant de la sorte, le produit recueilli est compact et totalement amorphe et par conséquent inutilisable. De nouveaux essais de synthèse, en réalisant une étape de 48 heures à 900°C puis en continuant de chauffer jusqu'à 1030°C, se sont révélés fructueux. Il est donc nécessaire, pour synthétiser la phase  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ , de réaliser une étape intermédiaire à 900°C permettant de former une « pseudo phase »  $Ba_6Co_6ClO_{16}$ . Finalement, la phase  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  ne peut pas être obtenue directement mais uniquement par transformation de phase 6H  $\rightarrow$  10H.

Le protocole de synthèse étant quelque peu complexe, nous pouvons comprendre pourquoi Yamaura *et al.* ont effectué les caractérisations des propriétés physiques de  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  à partir de monocristaux. Compte tenu de la difficulté d'obtenir suffisamment de matière à partir de monocristaux, nous supposons que les échantillons utilisés par Yamaura *et al.* proviennent directement des produits de la synthèse en flux et que par conséquent, ils ne sont pas parfaitement monophasés. La mise au point de la synthèse de  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  sous forme pulvérulente nous permet donc d'envisager l'étude rigoureuse des propriétés physiques (voir chapitre 3).

---

### 1.2.3 – Reprise de la structure

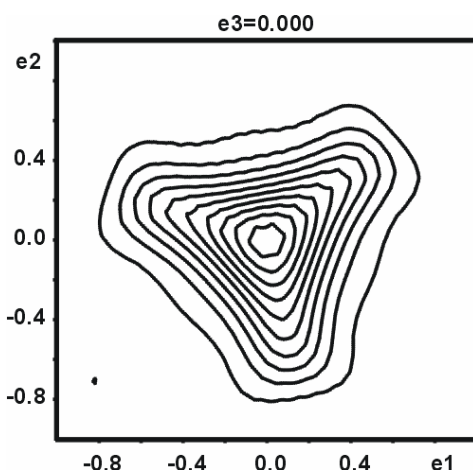
#### 1.2.3.1 – Caractérisation du désordre des atomes d'oxygène par MEM

La résolution structurale sur monocristal de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  a montré que l'oxygène qui permet de connecter entre elles deux unités tétraédriques  $\text{CoO}_4$  est affecté d'un désordre avec un split d'une position 1e vers une position 3j. Etant donné les fortes corrélations structurales qui existent entre 6H- $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  et 10H- $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ , nous avons décidé d'appliquer la Méthode du Maximum d'Entropie sur la phase 10H au voisinage de l'atome d'oxygène central des unités  $\text{Co}_2\text{O}_7$ .

Pour avoir un jeu de données le plus complet possible, nous avons collecté, sur un diffractomètre Bruker X8 CCD 4K, les intensités diffractées d'un monocristal de  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  sur le domaine angulaire  $3,34^\circ < 2\theta < 84,48^\circ$ . Ainsi 9878 réflexions ont été enregistrées avec une redondance de 10,1 et regroupées en 978 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue 6/mmm. La structure a été affinée à partir du modèle structural mis en évidence par Yamaura *et al.* Compte tenu du large domaine angulaire collecté, tous les atomes ont été affinés avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes, conduisant aux facteurs d'accord finaux  $(R/wR)_{\text{all}} = 0,0462/0,031$ . L'analyse des résultats montre cependant que l'affinement, tel qu'il a été réalisé, n'est pas totalement satisfaisant au regard de la valeur de  $U_{\text{iso}}$  de O(3) anormalement élevée ( $U_{\text{iso}} = 0,039 \text{ \AA}^2$ ).

Des cartes de distribution électronique ont alors été calculées par la méthode du maximum entropie avec le programme BayMEM [Palatinus 2005]. La maille a été divisée en une grille de 72x72x486 pixels pour assurer une bonne résolution et le nombre total d'électrons dans

la maille a été fixé à la valeur de  $F(000)=1072 e^-$ . Les contours électroniques en deux dimensions dans la zone de l'atome O(3) (atome d'oxygène central des unités  $Co_2O_7$ ), présentés figure 2.13, montrent clairement un désordre des atomes d'oxygène du même type que celui observé précédemment sur  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ . L'atome O(3) n'est donc pas positionné sur un site 2d comme affiné par Yamaura *et al.* mais sur un site 6n occupé à 33%. Il en résulte, comme pour la structure 6H, une légère distorsion des tétraèdres  $CoO_4$  qui, comme nous le verrons dans le chapitre 3, aura des répercussions importantes sur les propriétés magnétiques du composé  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ .



**Figure 2.13 :** Cartes de distribution électronique en deux dimensions dans la zone de l'atome O(3) du composé  $Ba_5Co_5ClO_{13}$

### 1.2.3.2 – Degré d'oxydation du cobalt et répartition des charges

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux de type cobaltite sont très sensibles à la stœchiométrie en oxygène et la présence de lacunes d'oxygène dans ce type de matériau est à considérer. Aussi le degré d'oxydation moyen du cobalt dans  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  a été déterminé par un dosage d'oxydoréduction en retour à partir d'environ 0,1 gramme de poudre cristalline. Les résultats obtenus permettent de conclure à une valence moyenne du cobalt de +3,40, en bon accord avec la formule brute déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal.

De la même façon que pour  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ , deux possibilités sont à considérer pour expliquer ce degré d'oxydation moyen de +3,40. Le modèle de charges délocalisées implique que tous les atomes de cobalt portent en moyenne une charge +3,40. C'est le modèle le plus simple mais le moins réaliste compte tenu du fait que le degré d'oxydation d'un atome de cobalt donné est fonction de son environnement oxygéné (octaédrique ou tétraédrique). Le modèle de charges

localisées où les deux atomes de cobalt en sites tétraédriques portent une charge +4 et les quatre en sites octaédriques une charge +3 semble, comme pour le composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ , le modèle le plus raisonnable. La distance moyenne Co(3)-O (site tétraédrique) de 1,82(2) Å, est en bon accord avec les distances Co-O d'un atome de  $Co^{4+}$  tétraédrique. Par ailleurs, les distances Co-O des atomes de cobalt octaédriques (Co(1)-O=1,92(1) Å et Co(2)-O=1,870(4) Å) valident l'hypothèse d'une répartition  $Co(1)^{3+}$  HS et  $Co(2)^{3+}$  BS comme proposé dans  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ . Ce modèle à charges localisées est celui qui sera privilégié dans la suite du manuscrit. Notons que l'absence de lacunes d'oxygène a été vérifiée par un affinement par la méthode de Rietveld effectué à partir d'un jeu de données neutrons collecté sur le diffractomètre D 1B (ILL, Grenoble, France). L'affinement confirme le modèle structural proposé, avec un split sur l'atome d'oxygène O(3) d'une position 2d à une position 6n occupée à 33%.

### 1.2.3.3 – Affinement couplé

Pour tenir compte des informations obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre et par diffraction des neutrons sur poudre, nous avons conduit un affinement couplé en utilisant les trois jeux de données à l'aide du programme Jana2006 [Petricek 2007]. Le tableau 1.3 présente les positions, les facteurs d'agitation thermique anisotropes ainsi que les taux d'occupation des atomes déterminés par affinement couplé.

**Tableau 1.3 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique du composé  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  à température ambiante**

Atome	Wyck.	Occ.	x	y	z	$U_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba(1)	4f	1	1/3	2/3	0,628850(9)	0,00759(5)
Ba(2)	4f	1	1/3	2/3	0,459931(9)	0,00822(5)
Ba(3)	2b	1	0	0	1/4	0,01451(8)
Co(1)	4e	1	0	0	0,10276(2)	0,0049(1)
Co(2)	2a	1	0	0	0	0,0041(1)
Co(3)	4f	1	1/3	2/3	0,17678(2)	0,0069(1)
Cl(1)	2d	1	1/3	2/3	3/4	0,0243(4)
O(1)	12k	1	0,1591(1)	-0,1591(1)	0,35118(6)	0,0111(4)
O(2)	12k	1	0,1461(1)	-0,1461(1)	0,55000(5)	0,0052(4)
O(3)	6h	1	0,3597(8)	-0,3597(8)	1/2	0,0293(8)

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba(1)	0,00730(7)	0,00730(7)	0,00818(8)	0,00365(3)	0	0
Ba(2)	0,00690(6)	0,00690(6)	0,01086(9)	0,00345(3)	0	0
Ba(3)	0,01646(10)	0,01646(10)	0,01061(12)	0,00823(5)	0	0
Co(1)	0,00508(12)	0,00508(12)	0,00456(17)	0,00254(6)	0	0
Co(2)	0,00445(15)	0,00445(15)	0,0035(2)	0,00223(8)	0	0
Co(3)	0,00711(13)	0,00711(13)	0,00650(17)	0,00355(7)	0	0
Cl(1)	0,0302(5)	0,0302(5)	0,0125(5)	0,0151(3)	0	0
O(1)	0,0116(5)	0,0116(5)	0,0141(6)	0,0087(6)	0,0018(3)	0,0018(3)
O(2)	0,0076(4)	0,0076(4)	0,0036(4)	0,0061(5)	0,0000(2)	0,0000(2)
O(3)	0,0345(3)	0,0345(3)	0,0191(3)	0,0172(6)	0	0

$$U_{eq} = 1/3 (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$$

Un résumé des caractéristiques du matériau Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>ClO<sub>13</sub> que nous venons de déterminer est présenté figure 2.14 :

- 1 – le désordre structural sur l'atome d'oxygène O(3) qui implique une déformation de l'environnement tétraédrique de Co(3)
- 2 – le modèle de charges localisées avec des Co<sup>4+</sup> en sites tétraédriques et des Co<sup>3+</sup> *Haut Spin* (HS) et *Bas Spin* (BS) en sites octaédriques

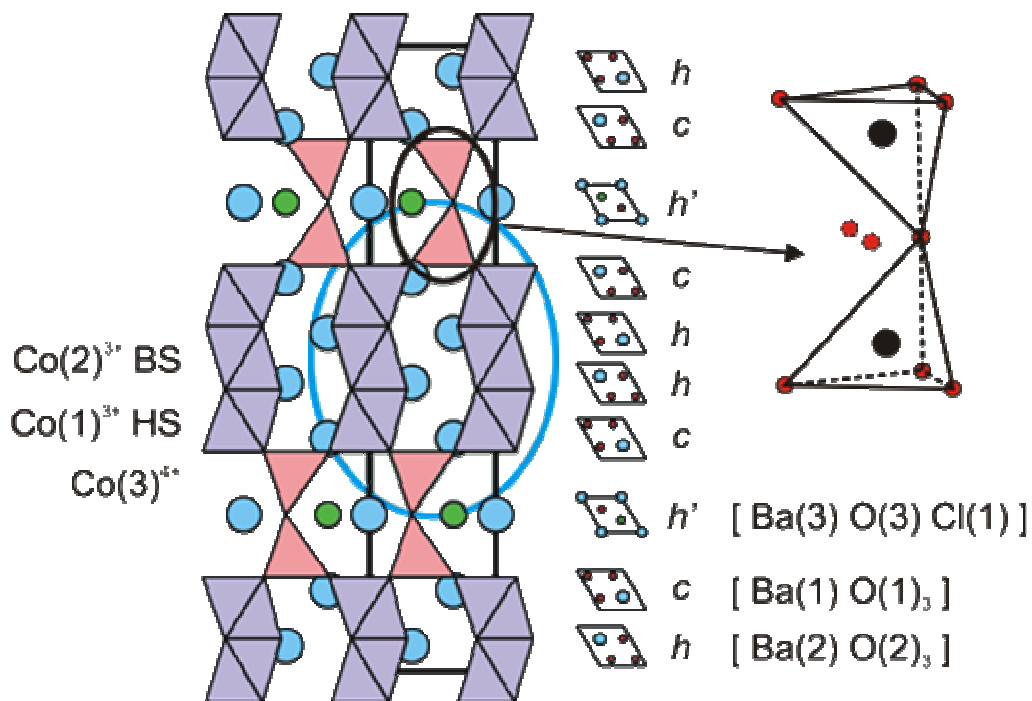


Figure 2.14 : Structure cristalline de Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>ClO<sub>13</sub> vue selon la direction (010)



### 1.2.4 – Evolution structurale à haute température sous air

Les expériences de thermodiffraction sous air effectuées sur le terme  $n=4$  de la famille de composés  $Ba_{n+2}Co_{n+2}ClO_{3n+4}$  ont montré que  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  est la phase stable à basse température tandis que  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  est stable à haute température. Une trempe permet néanmoins de stabiliser le terme  $n=3$  à température ambiante. Il est cependant probable que cette phase évolue rapidement au chauffage. C'est ce que nous nous proposons de montrer en étudiant le comportement en température sous air de la structure 10H. Notons que les expériences ont été réalisées à partir de la poudre obtenue par trempage de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  chauffé à haute température, autrement dit avec une poudre à priori lacunaire en chlore de formule brute  $Ba_5Co_5Cl_{0,85}O_{13}$ .

L'analyse thermogravimétrique du composé a été réalisée de la température ambiante à  $1100^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , au chauffage et au refroidissement. La figure 2.15 présente la courbe de variation de masse obtenue. L'expérience de thermodiffraction a été conduite de la température ambiante à  $1010^\circ\text{C}$  par pas de  $10^\circ\text{C}$ , au chauffage et au refroidissement, sur un domaine angulaire réduit pour permettre des mesures rapides ( $25^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ). La figure 2.16 présente le thermodiffractogramme de rayons X du composé  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  sous air (seul le domaine de température le plus significatif est représenté).

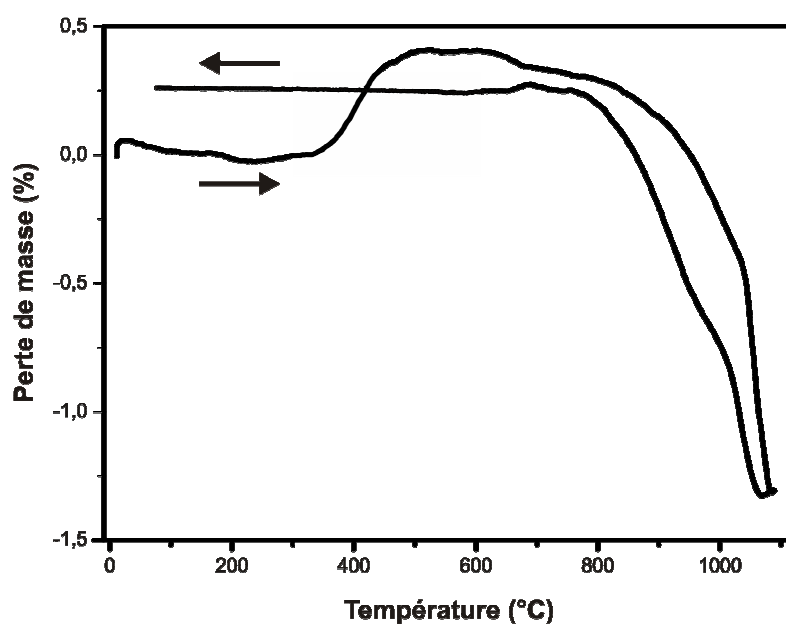
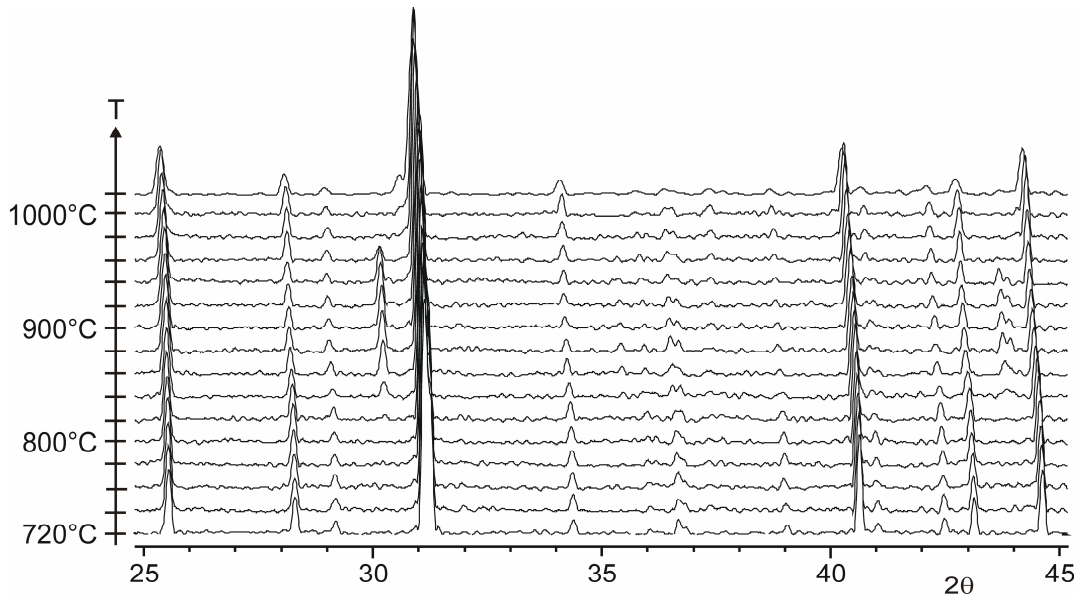


Figure 2.15 : Analyse thermogravimétrique du composé  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  sous air



**Figure 2.16 : Thermodiffractogramme de rayons X du composé  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  sous air**

En recoupant les résultats de l'analyse thermogravimétrique et de l'expérience de thermodiffraction, nous pouvons décomposer l'évolution sous air de  $Ba_5Co_5Cl_{0,83}O_{13}$  de la façon suivante :

1 – de la température ambiante à  $400^\circ\text{C}$ , aucun changement significatif n'est observé sur les diagrammes de diffraction comme sur la courbe de variation de masse, preuve de la stabilité du terme  $n=3$  dans ce domaine de température

2 – entre  $400$  et  $600^\circ\text{C}$ , l'analyse thermogravimétrique révèle un gain de masse qui correspond à environ  $0,15 O_2$ . Dans le même temps, aucun changement significatif n'est observé sur les diagrammes de diffraction des rayons X. Nous attribuons ce phénomène à une oxydation partielle du composé, vraisemblablement en comblant les sites chlorés lacunaires par des atomes d'oxygène

3 – à partir de  $820^\circ\text{C}$  apparaissent les pics de diffraction du composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ , ce qui prouve la réversibilité de la transformation de phase  $n=4 \leftrightarrow n=3$ . Par conséquent, les phénomènes observés à plus haute température puis au refroidissement correspondent à l'évolution thermique de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  sous air (voir partie 1.1.3.2). Comme cela avait été observé précédemment, la transformation de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  en  $BaCoO_{2,23}$  et  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  a lieu vers  $980^\circ\text{C}$  et est accompagnée d'une perte d'oxygène. Un refroidissement lent permet de revenir à la phase  $n=4$ .

L'évolution thermique de  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  à haute température montre finalement que cette phase est métastable. Il est possible de la stabiliser à température ambiante par trempe d'un

échantillon de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  chauffé à  $1030^\circ\text{C}$ . En réchauffant la phase  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ , on réalise en fait un recuit qui permet de revenir à la phase la plus stable, à savoir  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ . Ce point particulier montre bien toute la difficulté d'obtenir  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  sous forme pulvérulente et en grandes quantités à température ambiante. Notons que comme cette phase est métastable, la réalisation d'échantillons sous forme de barreaux frittés (donc chauffés) est très difficile. Ce sera un facteur limitatif pour l'étude des propriétés physiques de  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ , notamment les mesures électriques par la méthode des quatre pointes sur des échantillons parallélépipédiques.

---

### 1.3 – Conclusion

Comme nous venons de le voir, les oxychlorures de baryum cobalt de la famille  $\text{Ba}_{n+2}\text{Co}_{n+2}\text{ClO}_{3n+4}$  ont des structures cristallines particulièrement semblables constituées d'unités  $\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}$  de  $n$  octaèdres reliés par les faces et connectées les unes aux autres par le biais de dimères tétraédriques  $\text{Co}_2\text{O}_7$ . Le terme  $n=4$ ,  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ , constitue la phase stable à basse température tandis que le terme  $n=3$ ,  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ , représente la forme haute température. Il est possible de passer de la structure 6H à la structure 10H par transformation de phase vers  $980^\circ\text{C}$  sous air.

Par anticipation des résultats présentés dans le chapitre 3, la couche chlorée  $[\text{BaOCl}]$ , qui sert d'interface entre les blocs élémentaires 5H ou 6H, joue un rôle clé dans les propriétés physiques de ces composés. Il semble donc intéressant de modifier les éléments chimiques qui la constituent dans le but de mieux comprendre les phénomènes physiques qu'elle génère. Il apparaît dès lors tout naturel d'essayer de remplacer l'atome de chlore par un autre élément halogène. Ainsi ont pu être synthétisés de nouveaux composés à base de brome, toujours formés de blocs élémentaires 5H et 6H mais avec des connectivités inter-blocs différentes de celles des composés oxychlorures. Les structures de ces composés bromés seront présentées dans la suite de ce chapitre.

Par ailleurs, l'utilisation lors des synthèses de précurseurs fluorés à la place de précurseurs chlorés permet la création de composés oxyfluorures isostructuraux des oxychlorures présentés précédemment. Leur étude fait l'objet du travail de thèse de G. Ehora. Nous allons ici donner dans les grandes lignes les principales différences / similitudes entre composés chlorés ou fluorés de structure 6H et 10H en nous basant sur les résultats de la publication associée [[Ehora 2007-b](#)] :

1 – les paramètres de maille : en remplaçant l'atome de chlore par l'atome de fluor, le paramètre de maille  $a$  est quasiment inchangé tandis que le paramètre de maille  $c$  est considérablement modifié. A titre d'exemple, les paramètres de maille affinés sur poudre sont  $a=5,670(1)$  Å,  $c=14,516(1)$  Å et  $a=5,6683(5)$  Å,  $c=14,277(3)$  Å pour  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $Ba_6Co_6FO_{15,5}$  respectivement. Cette modification des paramètres de maille est en bon accord avec le remplacement d'un gros anion par un anion plus petit. Comme nous le verrons dans le chapitre 3, cette différence d'environ 0,25 Å induit une « pression chimique » plus importante dans le cas des matériaux oxyfluorures par rapport aux matériaux oxychlorures qui a des répercussions importantes sur les propriétés magnétiques des deux composés

2 – les unités trimères  $Co_3O_{12}$  / tétramères  $Co_4O_{15}$  : le tableau 2.4 présente la comparaison de toutes les distances Co-O et Co-Co dans les composés oxychlorures et oxyfluorures. De façon générale, nous voyons que le remplacement du chlore par le fluor a très peu d'influence sur les distances Co-O. Par contre, la distance Co(3)-Co(3) entre les deux atomes de cobalt des dimères tétraédriques  $Co_2O_7$  se trouve très diminuée dans le cas du composé  $Ba_5Co_5FO_{13}$  par rapport à la même distance dans les trois autres composés. Cela se traduira, au niveau de la structure magnétique, par des spins orientés dans le plan (ab) contrairement aux trois autres matériaux dont les spins sont orientés selon  $c$ .

**Tableau 2.4 : Comparaison des distances Co-O et Co-Co dans les composés  $Ba_5Co_5ClO_{13}/Ba_5Co_5FO_{13}$  et  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}/Ba_6Co_6FO_{15,5}$**

	$Ba_6Co_6ClO_{15,5}$		$Ba_6Co_6FO_{15,5}$
Co(1)-O(1)	1,923(3) x 3	Co(1)-O(1)	1,9146(5) x 3
Co(1)-O(2)	1,926(2) x 3	Co(1)-O(2)	1,9376(6) x 3
<b>Co(1)-O</b>	<b>1,925(3)</b>	<b>Co(1)-O</b>	<b>1,9261(6)</b>
Co(2)-O(2)	1,885(2) x 3	Co(2)-O(2)	1,8903(5) x 3
Co(2)-O(3)	1,897(2) x 3	Co(2)-O(3)	1,9002(6) x 3
<b>Co(2)-O</b>	<b>1,891(2)</b>	<b>Co(2)-O</b>	<b>1,8952(6)</b>
Co(3)-O(1)	1,843(3) x 3	Co(3)-O(1)	1,8105(6) x 3
Co(3)-O(4)	1,865(5) x 1	Co(3)-O(4)	1,7786(1) x 1
<b>Co(3)-O</b>	<b>1,848(4)</b>	<b>Co(3)-O</b>	<b>1,8025(4)</b>
Co(1)-Co(2)	2,4782(9)	Co(1)-Co(2)	2,4555(3)
Co(2)-Co(2)	2,4076(8)	Co(2)-Co(2)	2,4053(3)
Co(3)-Co(3)	3,510(1)	Co(3)-Co(3)	3,468(2)

	<b>Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>ClO<sub>13</sub></b>		<b>Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>FO<sub>13</sub></b>
Co(1)-O(1)	1,89(1) x 3	Co(1)-O(1)	1,9274(6) x 3
Co(1)-O(2)	1,96(1) x 3	Co(1)-O(2)	1,9464(5) x 3
<b>Co(1)-O</b>	<b>1,92(1)</b>	<b>Co(1)-O</b>	<b>1,9369(5)</b>
<b>Co(2)-O(2)</b>	<b>1,870(4) x 6</b>	<b>Co(2)-O(2)</b>	<b>1,8916(5) x 6</b>
Co(3)-O(1)	1,81(1) x 3	Co(3)-O(1)	1,8277(6) x 3
Co(3)-O(4)	1,84(2) x 1	Co(3)-O(4)	1,869(1) x 1
<b>Co(3)-O</b>	<b>1,82(2)</b>	<b>Co(3)-O</b>	<b>1,838(1)</b>
Co(1)-Co(2)	2,54(2)	Co(1)-Co(2)	2,4930(2)
Co(3)-Co(3)	3,57(3)	Co(3)-Co(3)	3,313(3)

3 – le désordre des atomes d'oxygène : le split sur trois positions occupées à 33% de l'atome d'oxygène formant la pointe du tétraèdre Co(3)O<sub>4</sub>, observé dans les composés oxychlorures, a également été reporté par Ehora *et al.* dans le cas de Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>FO<sub>15,5</sub> et Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>FO<sub>13</sub>. Comme nous l'avons déjà mentionné, cette caractéristique sera de première importance pour la compréhension des propriétés magnétiques des quatre composés

4 – valence des atomes de cobalt : les dosages d'oxydoréduction et l'affinement des taux d'occupation des atomes d'oxygène sur des données de diffraction neutronique confirment les formules brutes Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>FO<sub>15,5</sub> et Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>FO<sub>13</sub> et suggèrent par conséquent une répartition des charges localisée avec des atomes Co<sup>4+</sup> en sites tétraédriques et des atomes Co<sup>3+</sup> en sites octaédriques. Ce modèle de charge est donc le même que celui proposé pour les composés oxychlorures, la comparaison des distances Co-O dans les quatre composés le confirmant

5 – les couches [BaOX] : la résolution structurale des composés chlorés a montré qu'ils sont formés d'un empilement de couches [BaO<sub>3</sub>] et [BaOCl], l'atome de chlore dans ces dernières ne participant pas au polyèdre de coordination anionique des atomes de cobalt. Dans les composés fluorés, le rôle de l'atome de fluor est plus délicat à déterminer. Il peut en effet jouer le rôle d'un atome de chlore (atome isolé) ou, de part sa petite taille, jouer le rôle d'un atome d'oxygène et donc participer, par exemple, à la pointe du tétraèdre. Ehora *et al.* ont clairement montré, à l'aide de calculs ab initio de type DFT, que le rôle de l'atome de fluor dans les couches [BaOF] est le même que celui du chlore dans les couches [BaOCl], autrement dit celui d'un atome isolé qui ne participe pas au polyèdre de coordination des atomes de cobalt.

---

## 2 – Les bromo-cobaltites $Ba_{n+3}Co_{n+2}BrO_{3n+5}$

Deux oxychlorures de baryum cobalt ont été isolés dans la famille  $Ba_{n+2}Co_{n+2}ClO_{3n+4}$  : le terme  $n=3$ ,  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ , constitué d'unités trimères  $Co_3O_{12}$  et le terme  $n=4$ ,  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ , formé d'unités tétramères  $Co_4O_{15}$ . Nous avons récemment découvert les composés correspondant aux termes  $n=3$  et  $n=4$  de la famille  $Ba_{n+3}Co_{n+2}BrO_{3n+5}$  :  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  et  $Ba_7Co_6BrO_{17}$  [Kauffmann 2007-b]. Leurs structures sont constituées d'unités  $Co_nO_{3n+3}$  de  $n$  octaèdres reliés par les faces et connectées à leurs extrémités à des tétraèdres isolés  $CoO_4$ , le tout formant des blocs élémentaires 5H ou 6H.

---

### 2.1 – Synthèse des monocristaux

Les monocristaux de  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  et  $Ba_7Co_6BrO_{17}$  ont été préparés par réaction à l'état solide en utilisant la méthode du flux. Les réactifs de départ,  $BaO_2$ ,  $Co_3O_4$  et  $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ , en rapports molaires 3/1/10, ont été finement broyés dans un mortier en agate puis introduits dans un creuset d'alumine. Le mélange a été chauffé à  $1100^\circ C$  pendant 2 jours puis lentement refroidi à température ambiante à une vitesse de  $30^\circ C/h$ . La préparation obtenue a alors été lavée à l'eau distillée pour dissoudre l'excès de  $BaBr_2$  et des cristaux noirs et brillants ont finalement été extraits du mélange réactionnel. Comme souvent lors des synthèses réalisées par la méthode du flux, les préparations obtenues ne sont pas monophasées. Ainsi trois types de monocristaux différents sont obtenus :

- 1 – des cristaux en forme de bâtonnets qui correspondent à la phase  $Ba_6Co_5BrO_{14}$
- 2 – des cristaux de forme hexagonale et de taille inférieure à 200 microns qui correspondent au composé  $Ba_7Co_6BrO_{17}$
- 3 – des cristaux de forme hexagonale et de taille supérieure à 800 microns qui correspondent au composé  $Ba_2Co_4BrO_7$  [Kauffmann 2007-a]

---

## 2.2 – Détermination structurale

Les résolutions structurales de chacune des deux structures ont été effectuées de la même manière. Aussi nous présenterons en détail la détermination de la structure de  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$  puis nous donnerons les grandes lignes pour la résolution de la structure de  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$ .

---

### 2.2.1 – $n=4$ : $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$

#### 2.2.1.1 – Observation de trainées de diffusion : notion de désordre

Un monocristal de taille suffisante a été sélectionné puis aligné sur un diffractomètre Bruker X8 CCD 4K. Les intensités diffractées ont été collectées sur un très large domaine angulaire ( $2,42^\circ < 2\theta < 79,72^\circ$ ), conduisant à une redondance de 10,15 dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Les 9845 réflexions observées ( $I > 3\sigma(I)$ ) ont été regroupées en 1158 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue  $6/mmm$ , conduisant à un  $R_{\text{int}}$  de 0,0447 après correction d'absorption. Les paramètres affinés de la maille hexagonale sont  $a=5,6611(1)$  Å et  $c=33,5672(8)$  Å.

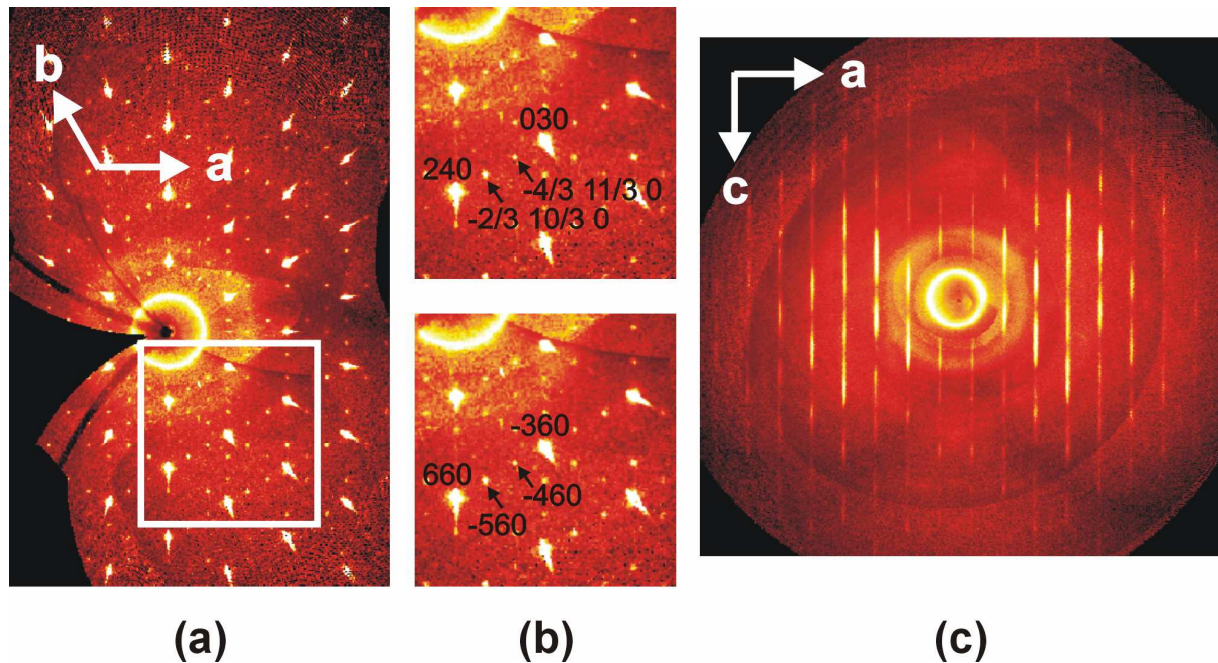
L'utilisation d'un diffractomètre monocristal automatique avec un détecteur CCD très sensible ouvre de nouvelles perspectives pour l'analyse d'une structure cristalline. En effet, la collecte des données par ce type de détecteur fournit une quantité énorme d'informations concernant les taches de diffraction dans l'espace réciproque. Par exemple, l'étude des intensités de diffraction se trouvant entre les taches de Bragg (intensité généralement négligée lors d'une résolution structurale classique), peut apporter des informations quant à l'ordre à courte distance dans les structures désordonnées. Aussi, à l'aide du logiciel X8 Apex2 [Bruker 2004], nous avons reconstruit les strates de précession expérimentales dans le but d'obtenir le plus d'informations possible à partir des données de diffraction collectées.

Dans une première étape, nous avons reconstruit les plans classiques  $(hk0)$ ,  $(hk1)$ ,  $(h0l)$ ,  $(h1l)$ ,  $(0kl)$  et  $(1kl)$ . La figure 2.17.a donne la visualisation de la strate  $(hk0)$  reconstruite. Le zoom effectué sur cette strate (figure 2.17.b en haut) montre clairement la présence de taches additionnelles en position commensurable  $(1/3 \ 1/3 \ 0)$  ce qui nous a amené à considérer une

super maille pour tenir compte de ces intensités supplémentaires (super maille ayant pour paramètres  $a=9,8050(1)$  Å et  $c=33,5672(8)$  Å et reliée à la maille précédente par la matrice

$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ ). Dans cette nouvelle maille, les taches supplémentaires prennent des indices de Miller

entiers comme montré sur la figure 2.17.b, en bas. Malheureusement, le procédé d'intégration des intensités ne converge pas en considérant une super maille. Pour comprendre pourquoi, nous avons reconstruit les strates de précession perpendiculaires à la strate  $(hk0)$  et passant par les taches additionnelles, c'est-à-dire les strates  $(1/3kl)$ ,  $(2/3kl)$ ,  $(b1/3l)$  et  $(b2/3l)$ . Pour exemple, le plan  $(1/3kl)$  reconstruit est donné figure 2.17.c. Ce que nous pensions être des taches additionnelles de surstructure sont en réalité des traînées de diffusion parallèle à la direction  $(001)$ . Ces traînées, vues en coupe dans le plan  $(hk0)$ , ont l'apparence de taches de Bragg. L'observation de traînées de diffusion montre que la structure de  $Ba_7Co_6BrO_{17}$  n'est pas totalement ordonnée. En effet, de tels phénomènes ont déjà été reportés pour des structures en couches, ordonnées à courte distance [Proffen 1997, Welberry 2001]. La détermination de la structure du terme  $n=4$  va confirmer l'existence du désordre exprimé par les traînées de diffusion.



*Figure 2.17 : Strates de précession reconstruites à partir des données collectées par diffraction des rayons X sur un monocristal de  $Ba_7Co_6BrO_{17}$ : (a) strate  $(hk0)$ , (b) zoom sur la strate  $(hk0)$  et (c) strate  $(1/3kl)$*

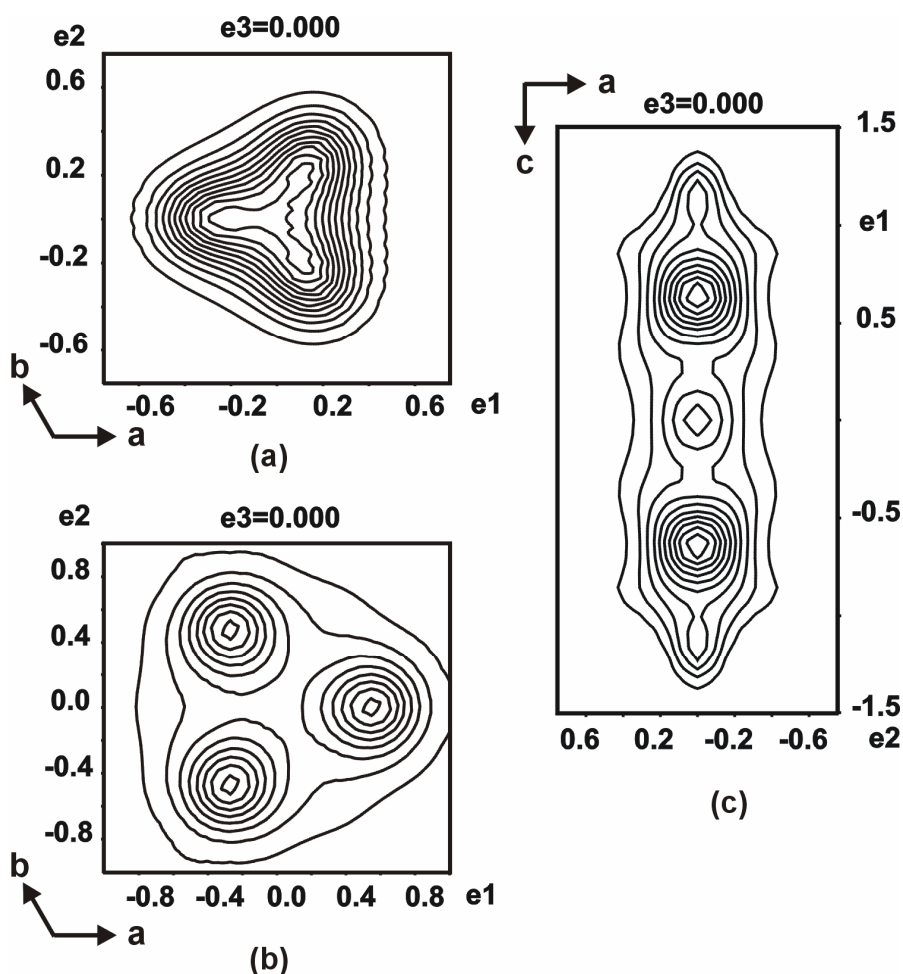


## 2.2.1.2 – Mise en évidence du désordre par analyse MEM

La résolution de la structure de  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$  a été conduite dans le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  à l'aide du programme d'affinement Jana2000 [Petricek 2005]. Dans une première étape, les positions des atomes lourds (baryum, cobalt et brome) ont été déterminées par méthode directe à partir du programme SIR97 [Altomare 1997]. Les atomes de baryum occupent quatre positions : Ba(1) en  $0\ 0\ z$  avec  $z=0,12$  (position 4e), Ba(2) en  $1/3\ 2/3\ z$  avec  $z=0,19$  (position 4f), Ba(3) en  $0\ 0\ 1/4$  (position 2b) et Ba(4) en  $1/3\ 2/3\ z$  avec  $z=0,96$  (position 4f). Les atomes de cobalt se répartissent tous les trois sur des sites 4f avec  $z=0,86, 0,78$  et  $0,09$  pour Co(1), Co(2) et Co(3) respectivement. L'atome de brome Br(1) se positionne sur un site 4e  $0\ 0\ z$  avec  $z=0,48$ . Compte tenu de la distance Br(1)-Br(1) obtenue ( $\sim 1,25\ \text{\AA}$ ), nous considérons le site Br(1) avec un taux d'occupation de 50%. A cette étape de l'affinement, les facteurs d'accord valent  $R(\text{all})=0,1326$  et  $R_w(\text{all})=0,1365$  en considérant des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour tous les atomes lourds.

Les atomes d'oxygène ont alors été localisés par synthèse de Fourier-différence : O(1) et O(2) en position 12k ( $x\ -x\ z$ ) avec  $x=0,49$  et  $z=0,89$  pour O(1) et  $x=0,19$  et  $z=0,82$  pour O(2), O(3) en ( $x\ -x\ 1/4$ ) avec  $x=0,51$  (site 6h) et finalement O(4) en ( $1/3\ 2/3\ z$ ) avec  $z=0,03$  (position 4f). Compte tenu du grand domaine angulaire collecté, tous les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène ont pu être considérés de façon anisotrope, conduisant aux valeurs de facteur d'accord  $R(\text{all})=0,0911$  et  $R_w(\text{all})=0,1094$ . L'analyse des résultats montre cependant que l'affinement, tel qu'il a été réalisé, n'est pas totalement satisfaisant compte tenu des valeurs de  $U_{\text{eq}}$  obtenus pour certains atomes. La plupart des atomes ont un facteur d'agitation thermique isotrope d'environ  $0,01\ \text{\AA}^2$  sauf Ba(4) ( $\sim 0,04\ \text{\AA}^2$ ), Br(1) ( $\sim 0,05\ \text{\AA}^2$ ) et O(4) ( $\sim 0,16\ \text{\AA}^2$ ). Ces trois atomes ont en commun le fait qu'ils forment, dans la structure, des doubles couches [ $\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}$ ] (une couche [BaOBr] + une couche [BaO]). Pour tenter de comprendre ces facteurs d'agitation thermique trop importants, des investigations supplémentaires ont alors été effectuées par la Méthode du Maximum d'Entropie (MEM).

Pour calculer des cartes de distribution électronique de façon précise sur  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$ , la méthode du maximum d'entropie a été réalisée à l'aide du programme BayMEM [Palatinus 2005]. Le nombre total d'électrons dans la maille élémentaire a été fixé à la valeur de  $F(000)$  (1450 e). La maille a été divisée en une grille de  $72 \times 72 \times 486$  pixels pour assurer une bonne résolution. Les calculs ont été effectués à partir des réflexions indépendantes en considérant une densité électronique initiale « plate ».



**Figure 2.18 : Cartes de densité électronique en deux dimensions calculées par MEM dans la zone de l'atome (a) Ba(4), (b) O(4) et (c) Br(1)**

La figure 2.18 présente les contours électroniques en deux dimensions dans la zone des doubles couches  $[Ba_2O_2Br]$ . Ces images montrent clairement que les atomes participant à la formation des doubles couches (Ba(4), Br(1) et O(4)) sont désordonnés. Ba(4) (figure 2.18.a) n'est pas localisé sur une position unique 4f comme déterminé par synthèse de Fourier-différence mais il occupe en réalité trois positions décrivant une forme triangulaire autour du site 4f. Aussi cet atome a été placé sur une position 12k ( $x -x z$ ) occupée à 33% (avec  $x=0,30$  et  $z=0,96$ ). L'atome O(4) (figure 2.18.b) a été splitté d'une position 4f à une position 12k occupée à 33% pour expliquer la densité électronique observée (avec  $x=0,28$  et  $z=0,03$ ). Notons que O(4) correspond à l'oxygène formant la pointe des tétraèdres  $Co(3)O_4$  et que par conséquent, nous retrouvons le désordre des atomes d'oxygène observé précédemment dans  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ . Finalement, la densité électronique observée à la périphérie de l'atome Br(1) est plus complexe (figure 2.18.c) puisqu'elle prend la forme d'une colonne parallèle à la direction (001). Pour tenir compte de cette densité, nous avons utilisé, en plus de la position 4e déterminée par synthèse de

Fourier-différence, une nouvelle position 2a (0 0 1/2) (Br(2)). Les taux d'occupation de ces deux positions occupées par des atomes de brome ont été contraints à la stœchiométrie des doubles couches [Ba<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br] puis affinés, conduisant au final à un site 4e occupé à 44% et un site 2a occupé à 13%. Exceptés ces trois atomes particuliers, les cartes de densité électronique calculées à la périphérie des autres atomes de la structure montrent qu'ils sont tous parfaitement localisés et ordonnés. Avec ces corrections structurales, la valeur du facteur d'agitation thermique isotrope de O(4) est bien plus raisonnable ( $U_{eq}=0,036 \text{ \AA}^2$ ) quoique encore relativement élevée et les facteurs d'accord deviennent  $R(\text{all})=0,0534$  et  $R_w(\text{all})=0,0660$ . Le tableau 2.5 présente les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes du composé Ba<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>BrO<sub>17</sub>.

**Tableau 2.5: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique du composé Ba<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>BrO<sub>17</sub> à température ambiante**

Atome	Wyck.	Occ.	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Ba(1)	4e	1	0	0	0,12114(2)	0,0094(2)
Ba(2)	4f	1	1/3	2/3	0,18674(2)	0,0082(1)
Ba(3)	2b	1	0	0	1/4	0,0115(2)
Ba(4)	12k	1/3	0,3048(1)	-0,3048(1)	0,96009(3)	0,0134(5)
Co(1)	4f	1	1/3	2/3	0,85919(4)	0,0063(3)
Co(2)	4f	1	1/3	2/3	0,78574(4)	0,0057(3)
Co(3)	4f	1	1/3	2/3	0,08606(5)	0,0089(3)
Br(1)	4e	0,44(1)	0	0	0,4804(4)	0,035(2)
Br(2)	2a	0,13(3)	0	0	1/2	0,023(6)
O(1)	12k	1	0,4955(4)	-0,4955(4)	0,8932(2)	0,014(1)
O(2)	12k	1	0,1872(4)	-0,1872(4)	0,8217(1)	0,008(1)
O(3)	6b	1	0,5170(6)	-0,5170(6)	1/4	0,009(2)
O(4)	12k	1/3	0,280(2)	-0,280(2)	0,0343(5)	0,036(7)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba(1)	0,0077(2)	0,0077(2)	0,0126(3)	0,0039(1)	0	0
Ba(2)	0,0065(2)	0,0065(2)	0,0116(3)	0,00326(9)	0	0
Ba(3)	0,0070(2)	0,0070(2)	0,0205(5)	0,0035(1)	0	0
Ba(4)	0,0134(4)	0,0134(4)	0,0100(3)	0,0041(3)	-0,0003(2)	0,0003(2)
Co(1)	0,0058(3)	0,0058(3)	0,0071(5)	0,0029(2)	0	0
Co(2)	0,0046(3)	0,0046(3)	0,0078(5)	0,0023(2)	0	0
Co(3)	0,0086(4)	0,0086(4)	0,0096(6)	0,0043(2)	0	0
Br(1)	0,026(1)	0,026(1)	0,053(7)	0,0130(6)	0	0
Br(2)	0,033(7)	0,033(7)	0,01(1)	0,017(3)	0	0
O(1)	0,013(1)	0,013(1)	0,016(2)	0,007(2)	-0,0021(9)	0,0021(9)
O(2)	0,010(1)	0,010(1)	0,008(1)	0,007(1)	0,0004(7)	-0,0004(7)
O(3)	0,010(2)	0,010(2)	0,007(2)	0,006(2)	0	0
O(4)	0,053(9)	0,053(9)	0,015(7)	0,037(9)	0,000(3)	0,000(3)

### 2.2.2 – n=3 : $Ba_6Co_5BrO_{14}$

De la même façon que pour  $Ba_7Co_6BrO_{17}$ , les intensités diffractées d'un monocristal de  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  ont été collectées sur le domaine angulaire  $2,84 < 2\theta < 87,50$  à l'aide d'un diffractomètre Bruker X8 CCD 4K. Ainsi 11930 réflexions ont été enregistrées avec une redondance de 11,26 et regroupées en 1232 réflexions indépendantes conduisant à un  $R_{int}$  de 0,0451 après correction d'absorption. Les paramètres de maille affinés sont  $a=5,6578(3)$  Å et  $c=43,166(4)$  Å. La reconstruction des strates de précession à partir des données collectées par diffraction des rayons X sur monocristal fait également apparaître des traînées de diffusion du même type que celles observées pour  $Ba_7Co_6BrO_{17}$ , preuve de l'existence d'un ordre, seulement à courte distance.

La résolution de la structure de  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  a été conduite dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  à l'aide du programme d'affinement Jana2000 [Petricek 2005]. Les positions des atomes lourds (baryum, cobalt et brome) ont tout d'abord été déterminées par méthode directe puis les atomes d'oxygène ont été localisés par synthèse de Fourier-différence. Les problèmes de facteurs d'agitation thermique isotropes trop importants des atomes formant les doubles couches  $[Ba_2O_2Br]$  existent également dans le cas de  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  ce qui nous a amenés à calculer des cartes de distribution électronique précises par la méthode du maximum d'entropie à l'aide du programme BayMEM [Palatinus 2005]. Pour cela, le nombre total d'électrons dans la maille élémentaire (divisée en une grille de  $72 \times 72 \times 486$  pixels) a été fixé à la valeur de  $F(000)$  ( $1854 e^-$ ) et les calculs ont été effectués à partir des réflexions indépendantes en considérant une densité électronique initiale « plate ». Comme dans  $Ba_7Co_6BrO_{17}$ , les atomes de baryum, de brome et d'oxygène participant aux couches  $[Ba_2O_2Br]$  subissent les mêmes désordres structuraux. Ainsi, les atomes Ba(3) et O(3) sont tous les deux splittés sur des positions 18h occupées à 33%. La densité électronique du brome en forme de colonne est modélisée par deux positions, Br(1) (site 6c) et Br(2) (site 3a), occupée à 23 et 55% respectivement. Le tableau 2.6 présente les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes du composé  $Ba_6Co_5BrO_{14}$ . Le tableau 2.7 récapitule les données cristallographiques, les conditions de mesure des intensités ainsi que les résultats de l'affinement structural pour les deux composés de la famille  $Ba_{n+3}Co_nCo_2BrO_{3n+5}$ .

**Tableau 2.6 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique du composé  $Ba_6Co_3BrO_{14}$  à température ambiante**

Atome	Wyck.	Occ.	x	y	z	$U_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba(1)	6c	1	0	0	0,09308(1)	0,00958(9)
Ba(2)	6c	1	0	0	0,81051(1)	0,00961(9)
Ba(3)	18b	1/3	0,30796(8)	-0,30796(8)	0,03109(1)	0,0153(2)
Co(1)	6c	1	0	0	0,44255(2)	0,0065(2)
Co(2)	3b	1	0	0	1/2	0,0061(2)
Co(3)	6c	1	0	0	0,73297(2)	0,0095(2)
Br(1)	6c	0,23(3)	0	0	0,9841(1)	0,022(2)
Br(2)	3a	0,55(5)	0	0	0	0,10(1)
O(1)	18b	1	0,4941(2)	-0,4941(2)	0,08305(7)	0,0152(8)
O(2)	18b	1	0,4809(2)	-0,4809(2)	0,19494(6)	0,0091(6)
O(3)	18b	1/3	0,280(1)	-0,280(1)	0,9726(2)	0,031(3)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba(1)	0,0081(1)	0,0081(1)	0,0126(1)	0,00404(6)	0	0
Ba(2)	0,0074(1)	0,0074(1)	0,0140(2)	0,00372(6)	0	0
Ba(3)	0,0154(3)	0,0154(3)	0,0119(2)	0,0054(2)	0,0014(1)	-0,0014(1)
Co(1)	0,0055(2)	0,0055(2)	0,0085(3)	0,00274(9)	0	0
Co(2)	0,0053(2)	0,0053(2)	0,0077(4)	0,0027(1)	0	0
Co(3)	0,0088(2)	0,0088(2)	0,0108(3)	0,0044(1)	0	0
Br(1)	0,022(2)	0,022(2)	0,023(4)	0,011(1)	0	0
Br(2)	0,042(2)	0,042(2)	0,21(4)	0,0212(9)	0	0
O(1)	0,0137(9)	0,0137(9)	0,022(1)	0,0096(9)	0,0014(5)	-0,0014(5)
O(2)	0,0093(7)	0,0093(7)	0,0102(8)	0,0059(8)	-0,0006(4)	0,0006(4)
O(3)	0,036(4)	0,036(4)	0,010(3)	0,009(4)	0,003(2)	-0,003(2)

**Tableau 2.7: Données cristallographiques, conditions de mesure des intensités et résultats de l'affinement structural pour  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  et  $Ba_7Co_6BrO_{17}$** 

	18R- $Ba_6Co_5BrO_{14}$	14H- $Ba_7Co_6BrO_{17}$
<b>Données cristallographiques</b>		
Masse molaire (g,mol <sup>-1</sup> )	1422,60	1666,86
Système cristallin	Trigonal	Hexagonal
Groupe d'espace	R-3m	P6 <sub>3</sub> /mmc
Paramètres de maille (Å)	a = 5,6578(3) c = 43,166(4)	a = 5,6611(1) c = 33,5672(8)
Volume de maille (Å <sup>3</sup> )	1196,6(1)	931,64(3)
Z	3	2
Densité calculée (g,cm <sup>-3</sup> )	5,92	5,94
F(000)	1854	1450
Taille du cristal (µm)	160x100x30	150x90x30
<b>Collecte des intensités</b>		
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073
Domaine angulaire 2θ (°)	2,84 – 87,50	2,42 – 79,72
Domaine indexé	-5 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -80 ≤ l ≤ 84	-10 ≤ h ≤ 10 -5 ≤ k ≤ 8 -60 ≤ l ≤ 60
Réflexions collectées	13868	11909
Réflexions observées	11930	9845
Critère d'observation	I > 3σ(I)	I > 3σ(I)
R <sub>int initial</sub>	0,2170	0,1839
Correction d'absorption	SADABS	SADABS
R <sub>int final</sub>	0,0451	0,0447
Redondance	11,26	10,15
μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> )	22,163	21,932
<b>Affinement structural</b>		
Données/contraintes/paramètres	1232 / 1 / 46	1158 / 1 / 53
Schéma de pondération	1/σ <sup>2</sup>	1/σ <sup>2</sup>
(R, wR) obs	0,0317 / 0,0468	0,0476 / 0,0653
(R, wR) all	0,0342 / 0,0470	0,0534 / 0,0660
(R, wR) MEM	0,0161 / 0,0162	0,0204 / 0,0160
Coefficient d'extinction	0,023(5)	0,028(8)
Max, min Δρ (e- Å <sup>3</sup> )	4,36 / -4,12	7,98 / -5,50

## 2.3 – Filiations structurales

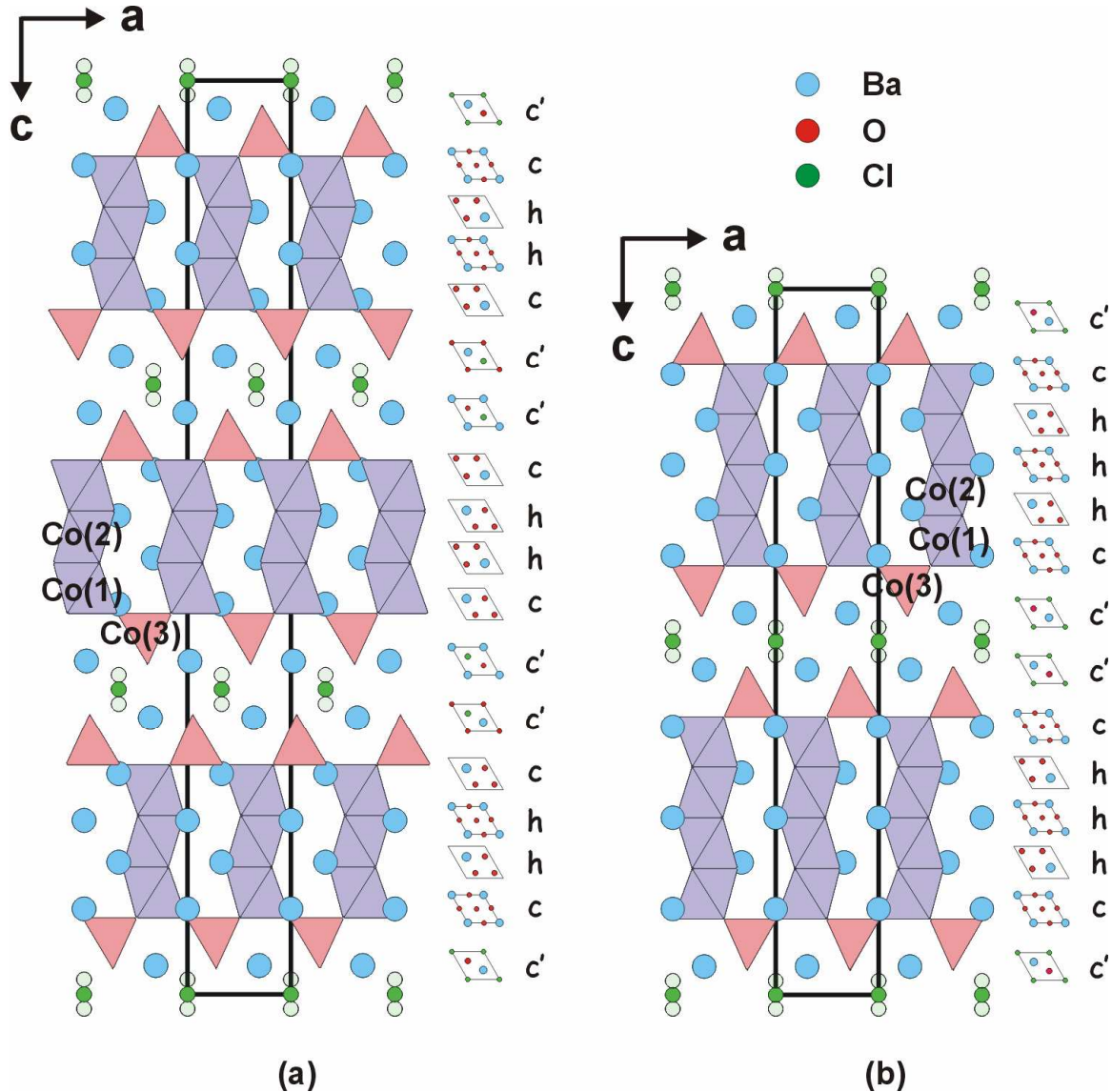
Les structures de ces deux nouvelles halogéno-cobaltites, vues selon la direction (010), sont représentées figure 2.19. Elles sont formées par l'empilement suivant l'axe c de couches "classiques"  $[\text{BaO}_3]$  et de couches "inédites"  $[\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}]$  (i.e. une couche  $[\text{BaOBr}]$  + une couche  $[\text{BaO}]$ , soit en moyenne deux couches  $[\text{BaOBr}_{0,5}]$ ), le tout formant un empilement 14H dans  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$  et 18R dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$ . Leurs structures sont semblables à celles des composés des familles  $\text{BaCoO}_{3,\delta}$  et  $\text{Ba}_{n+2}\text{Co}_{n+2}\text{ClO}_{3n+4}$  vues précédemment. Le tableau 2.8 présente un récapitulatif des types de couches et des séquences d'empilement dans les matériaux des familles  $\text{BaCoO}_{3,\delta}$ ,  $\text{Ba}_{n+2}\text{Co}_{n+2}\text{ClO}_{3n+4}$  et  $\text{Ba}_{n+3}\text{Co}_{n+2}\text{BrO}_{3n+5}$ .

**Tableau 2.8 : Types de couches et séquences d'empilement dans les composés  $\text{BaCoO}_{2,74}$ ,  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$ ,  $\text{BaCoO}_{2,6}$ ,  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  et  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$**

Composé	Nombre de couches	Type de couches	Séquence	
$\text{BaCoO}_{2,74}$	5H	$[\text{BaO}_3] + [\text{BaO}_2]$	$(chbc')$	Trimères
$\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$	10H	$[\text{BaO}_3] + [\text{BaOCl}]$	$(chbc'h')_2$	
$\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$	18R	$[\text{BaO}_3] + [\text{BaOBr}_{0,5}]$	$(chbc'c')_3$	
$\text{BaCoO}_{2,6}$	12H	$[\text{BaO}_3] + [\text{BaO}_2]$	$(chbbc')_2$	Tétramères
$\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$	6H	$[\text{BaO}_3] + [\text{BaOCl}]$	$(chbbc'h')$	
$\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$	14H	$[\text{BaO}_3] + [\text{BaOBr}_{0,5}]$	$(chbbc'c')_2$	

Les structures 5H, 10H et 18R ont en commun la séquence d'empilement  $(chbc)$  des couches  $[\text{BaO}_3]$  qui, comme nous l'avons vu auparavant, forme des trimères  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  d'octaèdres reliés par les faces (bloc élémentaire 5H). Elles diffèrent par le type de la dernière couche. Par conséquent,  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  dérive des structures de  $\text{BaCoO}_{2,74}$  ou  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  en remplaçant les couches  $c'$ - $[\text{BaO}_2]$  ou  $b'$ - $[\text{BaOCl}]$  par deux couches  $c'$ - $[\text{BaOBr}_{0,5}]$ . Comme dans la structure 5H, les blocs trimères de la structure 18R sont connectés à leurs extrémités à des tétraèdres isolés  $\text{CoO}_4$  mais la distance entre deux atomes de cobalt tétraédriques est bien plus grande dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  (6,591(1) Å) que dans  $\text{BaCoO}_{2,74}$  (4,66 (1) Å), à cause de l'existence de deux couches  $c'$  au lieu d'une seule. De la même façon, la structure de  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$  (constituée d'unités tétramères  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$  créées par la séquence d'empilement  $(chbbc)$  des couches  $[\text{BaO}_3]$ ) peut être déduite de celle de  $\text{BaCoO}_{2,6}$  ou  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  en remplaçant les couches  $c'$ - $[\text{BaO}_2]$  ou  $b'$ - $[\text{BaOCl}]$  par deux

couches  $c'$ -[BaOBr<sub>0,5</sub>]. Dans ce composé bromé, deux blocs élémentaires 6H adjacents sont clairement déconnectés les uns des autres avec des distances Co(3)-Co(3) de 6,638(2) Å. Dans 18R-Ba<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>BrO<sub>14</sub> et 14H-Ba<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>BrO<sub>17</sub>, on pourrait à première vue penser que chaque bloc élémentaire 5H ou 6H se comporte comme une entité indépendante du point de vue du magnétisme étant donné la distance inter-blocs importantes. Nous verrons dans le chapitre 3 qu'il n'en est rien et que ces composés s'ordonnent magnétiquement de façon tridimensionnelle.



*Figure 2.19 : Représentation des structures de (a) 18R-Ba<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>BrO<sub>14</sub> et (b) 14H-Ba<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>BrO<sub>17</sub> vues selon la direction (010). Par souci de clarté, les désordres structuraux observés sur les atomes d'oxygène et de brome des doubles couches [Ba<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br] n'ont pas été représentés*



La formule  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$ , telle qu'elle a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal, implique un degré d'oxydation moyen du cobalt de +3,40. Par analogie au composé chloré  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ , un modèle de charges localisées, où les atomes de cobalt en sites tétraédriques (Co(3)) portent une charge +4 et les atomes en sites octaédriques (Co(1) et Co(2)) une charge +3, peut être proposé. La distance moyenne Co(3)-O dans la structure 18R de 1,819(2) Å est parfaitement similaire à la distance Co(3)-O dans la structure 10H (1,82(2) Å). Comme nous l'avons vu pour les composés chlorés, cette valeur est en bon accord avec la valeur moyenne d'une distance Co-O d'un atome de  $\text{Co}^{4+}$  tétraédrique. Par ailleurs, les distances Co-O des atomes de cobalt octaédriques (Co(1)-O=1,928(3) Å et Co(2)-O=1,892(2) Å) corroborent l'hypothèse d'une répartition  $\text{Co}(1)^{3+}$  *Haut Spin* et  $\text{Co}(2)^{3+}$  *Bas Spin*, comme proposé dans  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ . Par la suite, les mesures de susceptibilité magnétique, notamment les calculs de moment effectif dans le domaine paramagnétique, réfuteront cette répartition Co(1) HS et Co(2)<sup>3+</sup> BS. Le modèle à charges délocalisées, où tous les atomes de cobalt portent en moyenne une charge +3,40, n'est cependant pas à exclure, bien que dans la suite du manuscrit nous privilégierons le modèle à charges localisées  $\text{Ba}_6\text{Co}_3^{3+}\text{Co}_2^{4+}\text{BrO}_{14}$ .

Dans  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$  la distance moyenne Co(3)-O de 1,815(5) Å, très proche de la distance Co(3)-O de 1,819(2) Å dans la structure 18R, suggère que les atomes de cobalt en sites tétraédriques portent une charge +4. Compte tenu du degré d'oxydation moyen de +3,5 dans  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$ , une répartition mixte  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  pour les atomes de cobalt en sites octaédriques est à considérer, comme observé dans la famille  $\text{BaCoO}_{3,8}$ . Néanmoins, nous ne pouvons exclure l'existence de lacunes d'oxygène, qui diminuerait le degré d'oxydation moyen de +3,5 à +3,33 comme dans le composé chlore voisin  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ . Pour rappel, le dosage d'oxydoréduction et l'affinement par la méthode de Rietveld réalisé sur des données de diffraction des neutrons avaient prouvé l'existence de lacunes d'oxygène dans la structure 6H, pour une répartition de charges  $\text{Ba}_6\text{Co}_4^{3+}\text{Co}_2^{4+}\text{ClO}_{15,5}$ . De plus, les distances moyennes Co(1)-O=1,931(5) Å et Co(2)-O=1,885(5) Å des atomes de cobalt octaédriques dans  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$  sont quasi similaires aux distances équivalentes dans  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  et  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  et suggèrent l'hypothèse d'une répartition  $\text{Co}(1)^{3+}$  HS et  $\text{Co}(2)^{3+}$  BS. Le modèle de charges localisées  $\text{Ba}_7\text{Co}_4^{3+}\text{Co}_2^{4+}\text{BrO}_{16,5}$  semble donc tout à fait plausible pour ce composé. Le tableau 2.9 présente un récapitulatif de toutes les distances Co-O et Co-Co dans les composés de la famille  $\text{Ba}_{n+3}\text{Co}_n\text{BrO}_{3n+5}$ .

**Tableau 2.9 : Distances Co-O et Co-Co dans les composés  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  et  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$** 

	$Ba_6Co_5BrO_{14}$		$Ba_7Co_6BrO_{16,5}$
	d (Å)		d (Å)
Co(1)-O(1)	1,939(2) x 3	Co(1)-O(1)	1,958(5) x 3
Co(1)-O(2)	1,918(2) x 3	Co(1)-O(2)	1,905(4) x 3
<b>Co(1)-O</b>	<b>1,928(3)</b>	<b>Co(1)-O</b>	<b>1,931(4)</b>
<b>Co(2)-O(2)</b>	<b>1,892(2) x 6</b>	Co(2)-O(2)	1,876(4) x 3
Co(3)-O(1)	1,839(2) x 3	Co(2)-O(3)	1,895(4) x 3
Co(3)-O(3)	1,759(9) x 1	<b>Co(2)-O</b>	<b>1,885(4)</b>
<b>Co(3)-O</b>	<b>1,819(2)</b>	Co(3)-O(3)	1,817(5) x 3
Co(1)-Co(2)	2,4799(9)	Co(3)-O(4)	1,81(2) x 1
		<b>Co(3)-O</b>	<b>1,815(5)</b>
		Co(1)-Co(2)	2,465(2)
		Co(2)-Co(2)	2,399(2)

## 2.4 – Synthèse des poudres

Pour étudier les propriétés physiques de ces nouvelles cobaltites, et notamment les propriétés magnétiques, leur obtention sous forme de poudre est indispensable. Aussi, la mise au point de la synthèse de ces phases est une étape cruciale. Nous allons voir comment obtenir  $Ba_7Co_6BrO_{17}$  et  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  sous forme pulvérulente.

### 2.4.1 – n=4 : $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$

La poudre de  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  a été synthétisée par réaction solide-solide à partir des précurseurs  $BaCO_3$ ,  $Co_3O_4$  et  $BaBr_2 \cdot 2H_2O$  en proportions stœchiométriques 13/4/1. Le mélange de réactifs finement broyés a été introduit dans un creuset d'alumine puis chauffé à 900°C pendant une semaine. Plusieurs broyages intermédiaires ont été réalisés pour augmenter la réactivité du mélange.

La préparation recueillie a été analysée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Huber G670 en géométrie de Guinier (radiation  $CuK\alpha_1$ ) et un affinement par la

méthode de Rietveld [Rietveld 1967, Rietveld 1969] a été réalisé à partir des données obtenues. Dans l'étape de modélisation du profil, le bruit de fond a été pointé manuellement et la forme des pics a été représentée par une fonction de type pseudo-Voigt. Compte tenu de la géométrie de l'appareil, les pics de diffraction aux petits angles sont fortement asymétriques. Aussi, une correction d'asymétrie par divergence a été appliquée pour modéliser au mieux le profil. Les paramètres structuraux, tels qu'ils ont été déterminés par diffraction des rayons X sur monocristal, ont ensuite été ajoutés pour conduire l'affinement Rietveld. Pour limiter le nombre de paramètres à affiner, seules les positions atomiques ont été relâchées lors de l'affinement. Les facteurs d'agitation thermique ont, par conséquent, été fixés aux valeurs précédemment déterminées. La figure 2.20 présente la superposition des diffractogrammes observé et calculé ainsi que les valeurs de facteurs d'accord obtenus qui prouvent la qualité de l'affinement réalisé. Ainsi nous pouvons en conclure que nous avons synthétisé  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$  sous forme de poudre pure.

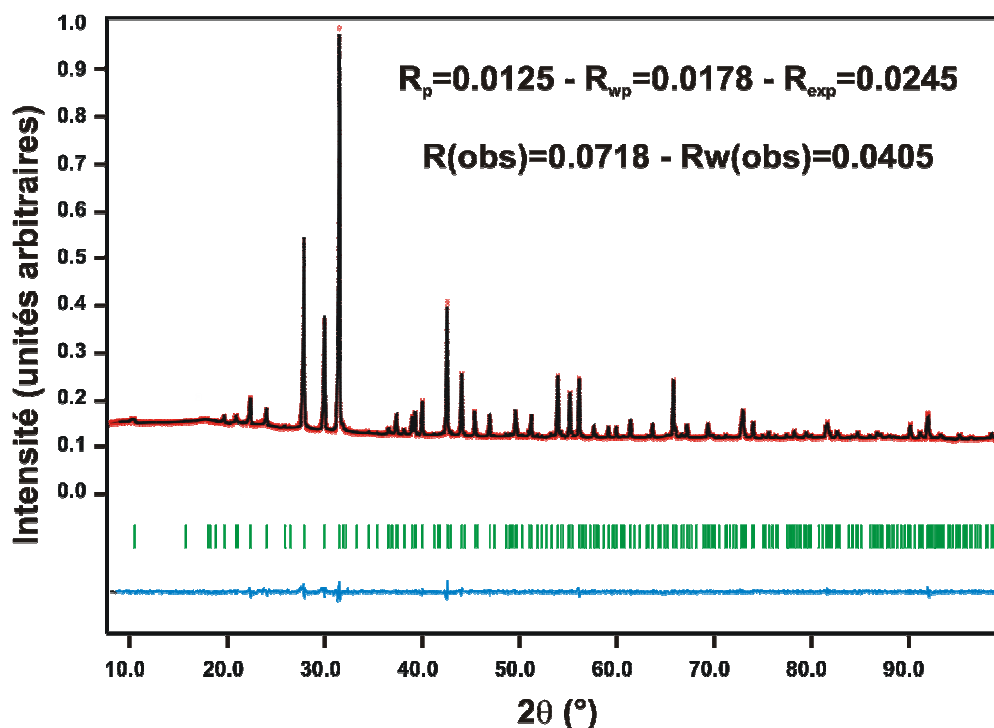


Figure 2.20 : Facteurs d'accord et superposition des diffractogrammes observé (...) et calculé (—) du composé  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$  (données de diffraction des rayons X)

### 2.4.2 – n=3 : $Ba_6Co_5BrO_{14}$

Nous avons vu précédemment que dans la famille des composés oxychlorures,  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  ne pouvait être synthétisé sous forme de poudre qu'à partir de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ , chauffé à 1030°C puis trempé. Dans le but de synthétiser  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  sous forme pulvérulente et compte tenu des similarités structurales qui existent entre les termes n=3 des familles oxychlorure et oxybromure, notre premier réflexe a été de porter  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  à 1030°C puis de tremper la phase haute température. La préparation recueillie, analysée par diffraction des rayons X, révèle que le produit obtenu correspond à la phase perovskite cubique 3C- $BaCoO_{2,23}$  [Strauss 1951]. Pour comprendre l'évolution structurale de  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  en fonction de la température, une expérience de thermodiffraction des rayons X a été réalisée sur le terme n=4 de la famille oxybromure, de la température ambiante à 1030°C sur un diffractomètre Bruker D8. La figure 2.21 présente l'évolution des diffractogrammes de  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  dans la zone de température la plus significative.

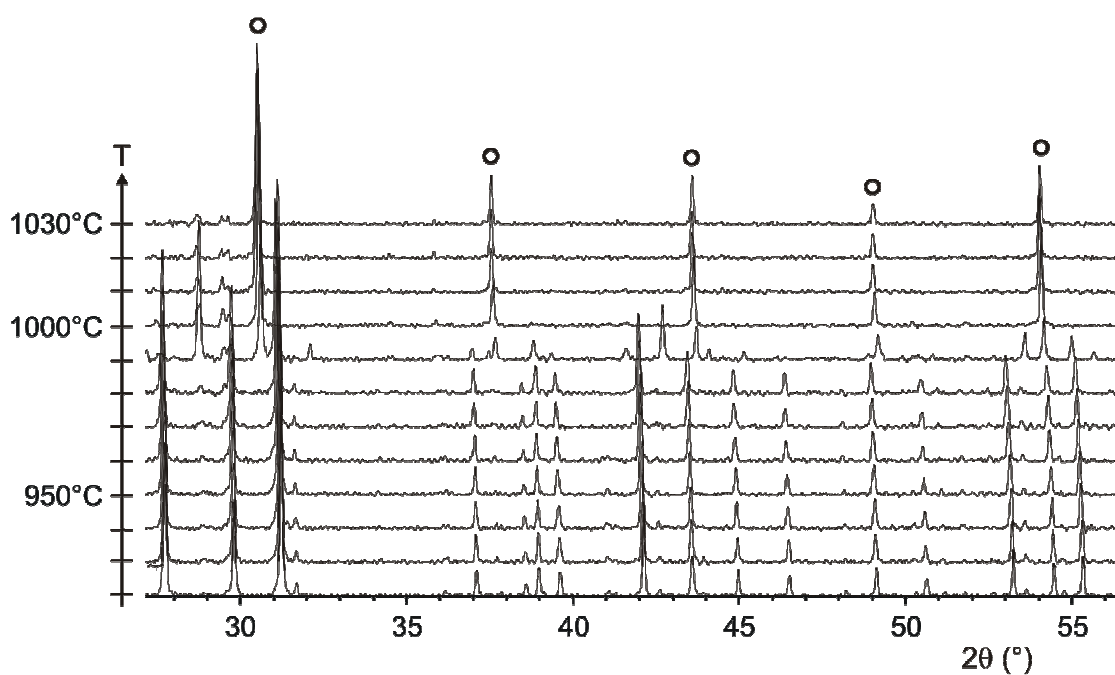
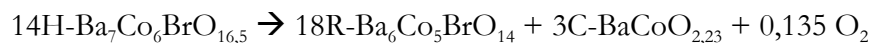


Figure 2.21 : Evolution des diffractogrammes de rayons X du composé  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  dans la zone de température 920 – 1030°C. Les ronds (°) représentent la phase  $BaCoO_{2,23}$

Comme le montrent les diffractogrammes,  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$  reste inchangé de la température ambiante à  $980^\circ\text{C}$ . A  $990^\circ\text{C}$ , un changement de phase se produit et le diffractogramme correspondant peut être indexé considérant la phase perovskite cubique 3C- $\text{BaCoO}_{2,23}$  et la phase 18R- $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$ . Par conséquent, comme dans le cas des composés oxychlorures, le terme  $n=4$  de la famille  $\text{Ba}_{n+3}\text{Co}_n\text{BrO}_{3n+5}$  subit une transition de phase à  $990^\circ\text{C}$  pour former le terme  $n=3$  selon la réaction :



Notons que l'équation bilan est donnée à titre indicatif, la quantité d'oxygène libérée par la réaction n'étant pas exacte compte tenu de l'existence possible de lacunes oxygénées dans  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$ . Au delà de  $1000^\circ\text{C}$ , les diffractogrammes montrent que la phase  $\text{BaCoO}_{2,23}$  est majoritaire avec quelques traces de  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$ .

En tirant partie de cette transformation de phase, nous avons réussi à synthétiser  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  de la façon suivante. Les précurseurs  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en proportions stœchiométriques 33/10/3 ont tout d'abord été chauffés à  $900^\circ\text{C}$  pendant 48 heures dans le but de former une pseudo phase  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$ . Puis le mélange de réactifs a été chauffé à  $990^\circ\text{C}$  pendant 72 heures, plusieurs broyages intermédiaires ayant été réalisés, puis finalement trempé. La préparation recueillie a été analysée par diffraction des rayons X et un affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé à partir des données obtenues. Les paramètres structuraux utilisés pour conduire l'affinement sont ceux déterminés par diffraction des rayons X sur monocristal. Seules les positions atomiques ont été relâchées lors de l'affinement dans le but de limiter le nombre de paramètres à affiner. La figure 2.22 présente la superposition des diffractogrammes observé et calculé ainsi que les valeurs de facteurs d'accord obtenus. Aussi nous pouvons en conclure que la méthode de synthèse proposée ici permet d'obtenir  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  sous forme de poudre pure.

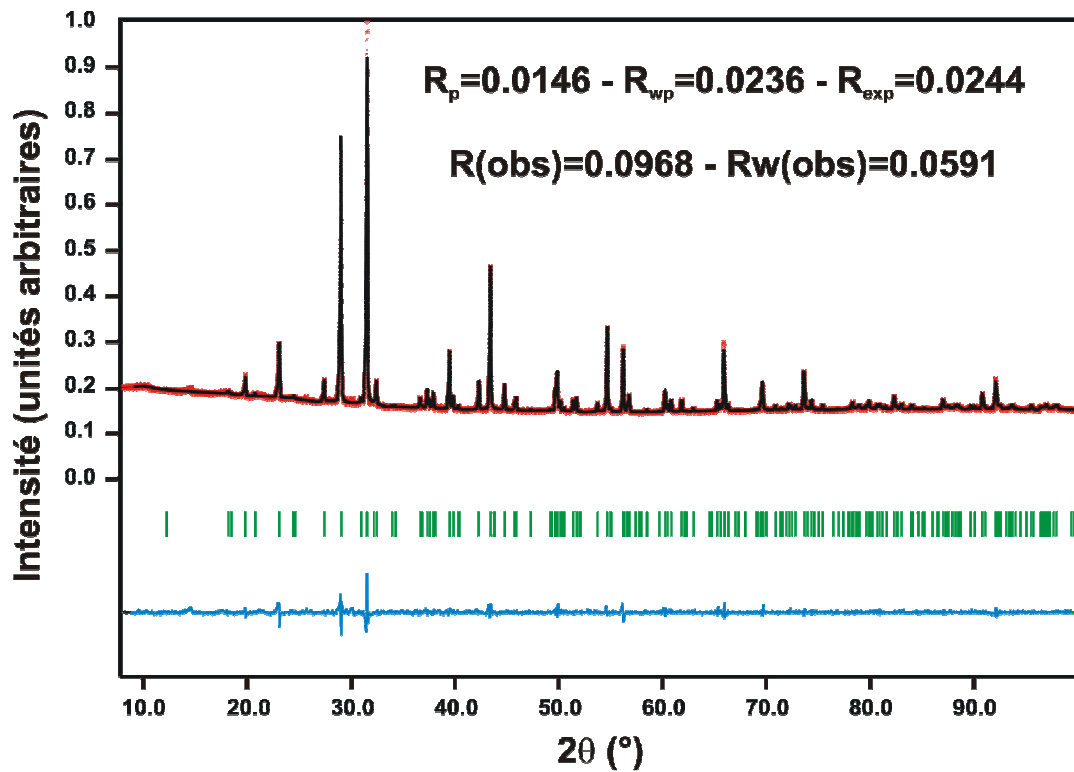


Figure 2.22 : Facteurs d'accord et superposition des diffractogrammes observé (...) et calculé (—) du composé  $Ba_6Co_3BrO_{14}$  (données de diffraction des rayons X)

Nous venons de mettre en évidence qu'il est possible de synthétiser les composés 18R- $Ba_6Co_3BrO_{14}$  et 14H- $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  sous forme pulvérulente. Ceci nous permettra d'étudier en détails leurs propriétés physiques, notamment magnétiques, qui vont se révéler complexes et fascinantes. Notons toutefois que comme dans le cas de la famille à base de chlore, le terme  $n=3$  des composés à base de brome est métastable à température ambiante. Aussi, la réalisation de barreaux frittés de  $Ba_6Co_3BrO_{14}$  étant très difficile à mettre en œuvre, ses caractéristiques électriques ne seront pas mesurées.

### 3 – Conclusion

Pour terminer ce chapitre visant à mettre en évidence les relations entre structure cristalline et nature de l'halogène dans des halogéno-cobaltites de structure perovskite hexagonale, nous allons faire un bref résumé des points importants. La figure 2.23 présente une fiche regroupant ces différentes caractéristiques.

1 – les structures des matériaux 5H-BaCoO<sub>2,74</sub>, 10H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>XO<sub>13</sub> (X=F, Cl), 18R-Ba<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>BrO<sub>14</sub> et 12H-BaCoO<sub>2,6</sub>, 6H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>XO<sub>15,5</sub> (X=F, Cl), 14H-Ba<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>BrO<sub>16,5</sub> peuvent toutes être décrites à partir de blocs élémentaires 5H ou 6H. Seule la connexion inter-blocs, réalisée par une couche d'interface de type [BaO<sub>2</sub>], [BaOCl] ou [Ba<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br], permet de différencier les structures les unes des autres

2 – dans les structures 10H, 18R, 6H et 14H, un modèle de charges localisées avec des atomes Co<sup>4+</sup> en sites tétraédriques et des atomes Co<sup>3+</sup> en sites octaédriques est proposé

3 – dans ces mêmes structures, l'atome d'oxygène formant la pointe des tétraèdres Co(3)O<sub>4</sub> est désordonné (split sur trois positions occupées à 33%). Cette caractéristique n'a pas été clairement rapportée pour les cobaltites BaCoO<sub>3-δ</sub> mais les facteurs d'agitation thermique élevés des atomes d'oxygène des couches [BaO<sub>2</sub>] peuvent suggérer un désordre du même type dans ces composés

4 – dans les composés chlorés et bromés, il est possible de passer de la structure à base de blocs élémentaires 6H vers la structure à base de blocs élémentaires 5H par transition de phase n=4 → n=3 à haute température. Les conditions de synthèse de 12H-BaCoO<sub>2,6</sub> (chauffage à 900°C) et de 5H-BaCoO<sub>2,74</sub> (chauffage à 950°C + trempe) rappellent celles des composés à base de chlore ou de brome. Par conséquent, une transition de phase 12H → 5H à haute température peut être envisagée, mais celle-ci n'a pas été vérifiée expérimentalement

5 – sous atmosphère inerte, le chauffage de 6H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>15,5</sub> conduit à une nouvelle cobaltite inédite de formule brute Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ceci démontre tout le potentiel de ce type de phases qui, utilisées en tant que précurseurs, peuvent servir à la création de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques intéressantes.

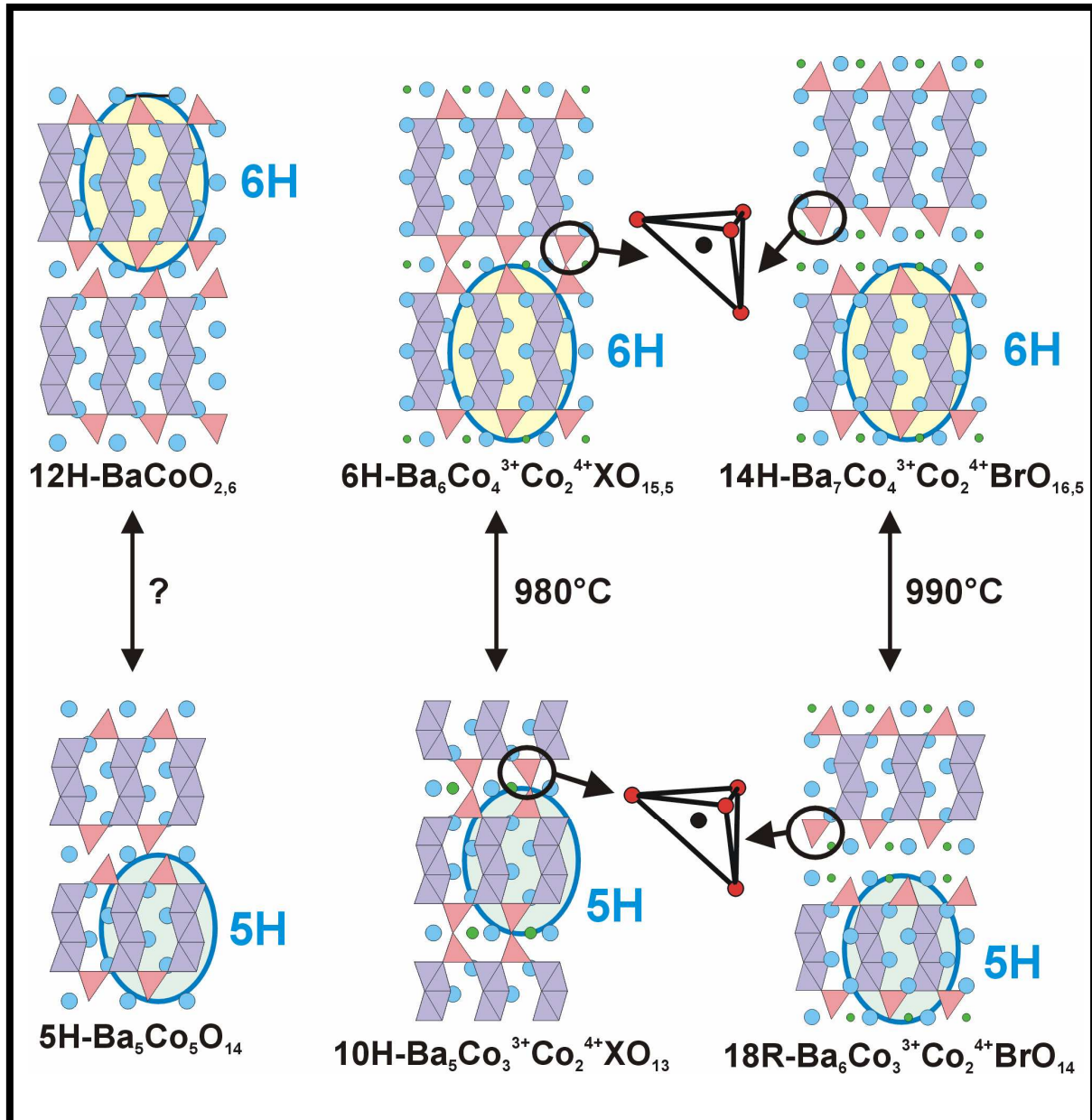


Figure 2.23 : Fiche résumée reprenant l'ensemble des résultats importants du chapitre 2





## Chapitre 3 –

# Les halogéno-cobaltites : dimensionnalité et magnétisme

### 1 – Les chloro-cobaltites $\text{Ba}_{n+2}\text{Co}_{n+2}\text{ClO}_{3n+4}$

- 1.1 – Mesures de susceptibilité magnétique : ordre antiferromagnétique à basse température
- 1.2 – Structures magnétiques par diffraction neutronique
  - 1.2.1 –  $n=4$  :  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  (étude détaillée)
  - 1.2.2 –  $n=3$  :  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$
- 1.3 – Configurations de spin des atomes de cobalt octaédriques
  - 1.3.1 – Etats de spin de Co(1) et Co(2) dans  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  et  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$
  - 1.3.2 – Etats de spin de Co(1) et Co(2) dans la solution solide  $\text{Ba}_6\text{Co}_6(\text{Cl}_{1-x}\text{F}_x)\text{O}_{15,5}$
- 1.4 – Force des couplages antiferromagnétiques
- 1.5 – Propriétés électriques
  - 1.5.1 – Résistivité en fonction de la température
  - 1.5.2 – Pouvoir thermoélectrique
  - 1.5.3 – Magnéto-résistance

### 2 – Les bromo-cobaltites $\text{Ba}_{n+3}\text{Co}_{n+2}\text{BrO}_{3n+5}$

- 2.1 – Mesures de susceptibilité magnétique : mise en évidence de deux transitions à basse température
  - 2.1.1 – Compétition entre couplages ferro et antiferromagnétiques
  - 2.1.2 – “Pression chimique” induite par les doubles couches  $[\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}]$
- 2.2 – Structures magnétiques des phases oxybromures en l’absence de champ magnétique
  - 2.2.1 –  $n=4$  :  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$
  - 2.2.2 –  $n=3$  :  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$
- 2.3 – Evolution des structures magnétiques des phases oxybromures sous l’action d’un champ magnétique à 4 K
  - 2.3.1 – Courbes d’aimantation à 4 K
  - 2.3.2 – Diffraction des neutrons sous champ magnétique
- 2.4 – Diagrammes de phase magnétiques
  - 2.4.1 –  $n=3$  :  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$
  - 2.4.2 –  $n=4$  :  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$

### 3 – Conclusion

Après avoir synthétisé et identifié les nouveaux matériaux présentés dans le chapitre 2, il est nécessaire d'étudier leurs propriétés physiques. Cet aspect est particulièrement important dans le cas des matériaux de type cobaltite pour lesquels les énergies d'échange et de corrélation (interactions électrons-électrons) sont en compétition avec les effets du champ cristallin. Ceci conduit à une multiplication des états de spins possibles dont la caractérisation est, d'un point de vue fondamental, essentielle. De plus, les systèmes décrits précédemment adoptent des structures bâties de sous-unités de dimension variable, et là encore les corrélations entre la dimensionnalité (connectique du réseau) et les propriétés sont prédominantes. Aussi, nous verrons dans ce chapitre l'étude des propriétés magnétiques et électriques (quand ce fût possible) des phases halogéno-cobaltites présentées précédemment. Nous tenterons de corréler structures cristallines et propriétés physiques, notamment à l'aide des structures magnétiques de ces matériaux résolues à partir de données de diffraction neutronique.

---

## 1 – Les chloro-cobaltites $\text{Ba}_{n+2}\text{Co}_{n+2}\text{ClO}_{3n+4}$

Les oxychlorures de baryum cobalt de la famille  $\text{Ba}_{n+2}\text{Co}_{n+2}\text{ClO}_{3n+4}$  (termes  $n=3$  et  $n=4$ ) ayant des structures cristallines proches, il est raisonnable de penser que leurs propriétés physiques seront également similaires. Aussi, nous étudierons les différentes caractéristiques permettant de comprendre les propriétés physiques de ces deux matériaux en parallèle, en commençant par les mesures de susceptibilité magnétique.

---

### 1.1 – Mesures de susceptibilité magnétique : ordre antiferromagnétique à basse température

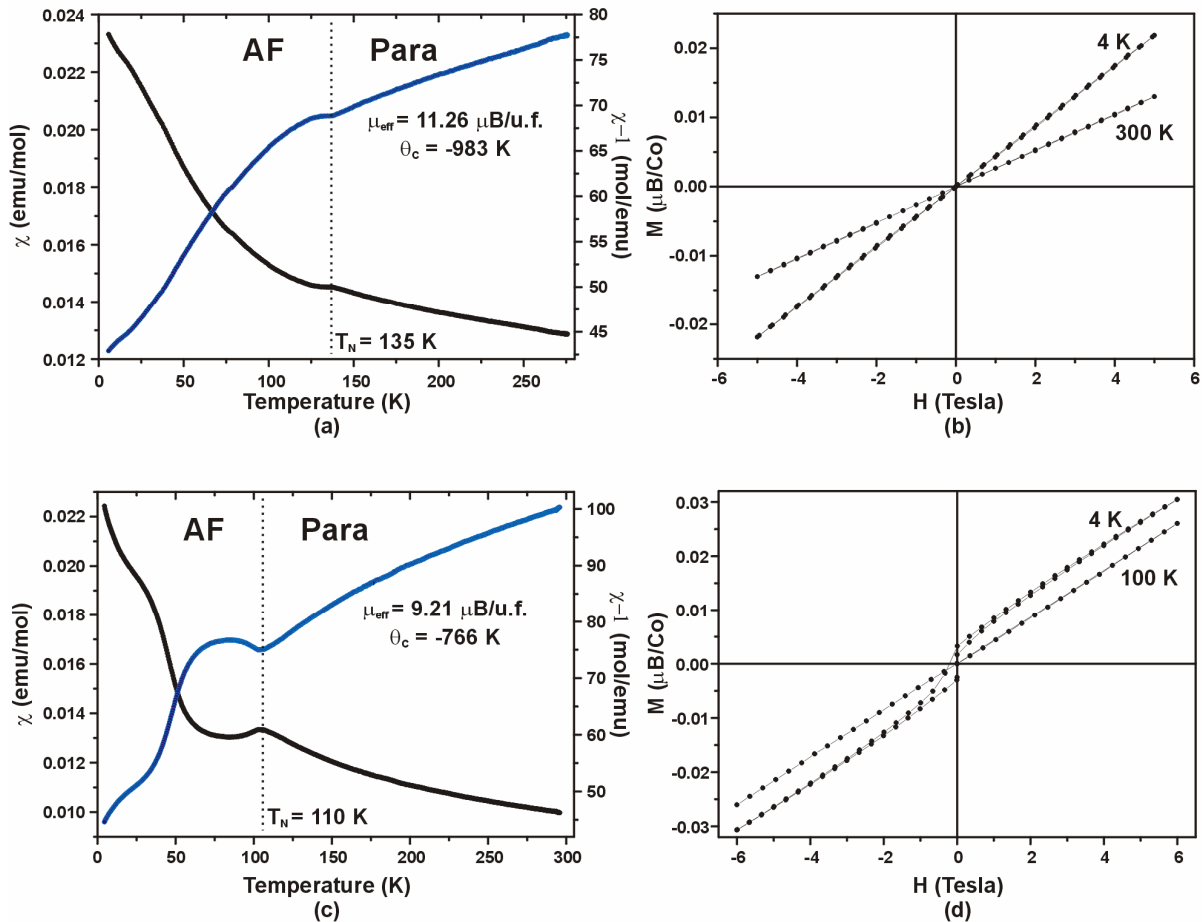
Pour les deux composés oxychlorures, les susceptibilités magnétiques ont été mesurées sur un magnétomètre OXFORD MAGLAB EXA par extraction sous un champ magnétique continu de 1 tesla à partir d'échantillons pulvérulents polycristallins. Les mesures ont été réalisées en conditions « Zero Field Cooled » (ZFC) et « Field Cooled » (FC) entre 280 et 4 K. Par ailleurs, des mesures d'aimantation  $M$  en fonction du champ appliqué  $H$  ont été réalisées à différentes températures pour chacun des deux composés pour des champs magnétiques compris entre -5 et 5 T.

Lors des mesures de susceptibilité magnétique, aucun changement n'a été observé entre les conditions ZFC ou les conditions FC, que ce soit pour le terme  $n=3$  ou le terme  $n=4$ . La figure 3.1 présente l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique et de son inverse des composés  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  ( $n=4$ ) et  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  ( $n=3$ ) sous un champ magnétique continu de 1 tesla. Les allures des courbes  $\chi^1=f(T)$  des deux composés sont globalement similaires avec un domaine quasi-linéaire à haute température qui a été modélisé par une loi de type Curie-Weiss  $\chi^{-1} = \frac{T - \theta_C}{C}$ , où  $C$  est la constante de Curie et  $\theta_C$  la constante de Weiss [Kittel 1998].

Le domaine paramagnétique de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  est caractérisé par les valeurs  $C=15,84$  emu.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> et  $\theta_C=-983$  K (valeurs déterminées par interpolation linéaire de la courbe  $\chi^1=f(T)$ , figure 3.1.a). La valeur de  $\theta_C$  fortement négative amène à conclure à l'existence d'interactions antiferromagnétiques (AF) à longue distance à basse température et par conséquent, à une transition paramagnétique → antiferromagnétique à la température de Néel  $T_N=135$  K. Notons la linéarité de la courbe  $M=f(H)$  à 4 K (figure 3.1.b) qui confirme l'absence de couplages ferromagnétiques dans le composé à basse température. De la constante de Curie  $C$  peut être déduite la valeur du moment effectif  $\mu_{eff}$  par la formule  $\mu_{eff} = \sqrt{8.C}$ , soit  $\mu_{eff}=11,26$   $\mu_B$ /u.f. pour  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  (/u.f. signifiant « par unité formulaire »).

Pour  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ , la modélisation du domaine paramagnétique (quasi linéaire) conduit aux valeurs  $C=10,61$  emu.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> et  $\theta_C=-766$  K (figure 3.1.c). Comme précédemment, la valeur fortement négative de  $\theta_C$  indique l'existence d'une transition paramagnétique → antiferromagnétique en dessous de  $T_N=110$  K. Notons que pour le terme  $n=3$ , la mise en ordre AF se fait à plus basse température (110 K) que pour le terme  $n=4$  (135 K), aussi les couplages AF dans  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  semblent plus forts que dans  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ . L'allure d'hystérèse de la courbe d'aimantation à 4K (figure 3.1.d) indique l'existence d'un moment net très faible à basse température (moment coercitif  $\sim 0,004$   $\mu_B$ /Co). Les études suivantes nous suggèrent la présence d'impuretés magnétiques en quantités très faibles dans la poudre de  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  utilisée pour effectuer ces mesures magnétiques. En effet, compte tenu des conditions de synthèse particulières de la phase  $n=3$ , il est possible qu'il existe, dans la poudre synthétisée, d'infimes quantités de  $BaCoO_{3,8}$  non détectées par diffraction des rayons X. Rappelons que les différentes phases de ce type se révèlent un couplage ferromagnétique à basse température [Boulahya 2005, Maignan 2006]. Il faut également noter que dans le domaine haute température, la linéarité de la

courbe  $\chi^{-1}=f(T)$  n'est pas parfaitement atteinte ce qui suggère des couplages antiferromagnétiques déjà « actifs ». Il est néanmoins possible de déduire une valeur de constante de Curie « approchée » qui nous permet de calculer le moment effectif du terme  $n=3$ , soit  $\mu_{\text{eff}}=9,21 \mu\text{B/u.f.}$  pour  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ .



**Figure 3.1 :** Variation thermique de la susceptibilité magnétique et de son inverse sous un champ magnétique continu de 1 tesla de (a)  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  et (c)  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  et variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué de (b)  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  et (d)  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$

Les valeurs de moment effectif déterminées à partir des courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température nous permettent, en théorie, de trouver les configurations de spin portées par chacun des atomes de cobalt. Il faut cependant relativiser notre interprétation en raison du couplage spin-orbite important (mais difficilement accessible) pour les cations du cobalt. Comme nous l'avons déjà évoqué, l'autre particularité des atomes de cobalt réside dans la possibilité de stabiliser, en plus des configurations de spin « classiques » *Haut*

*Spin* (HS) et *Bas Spin* (BS), une configuration de spin supplémentaire appelée *Spin Intermédiaire* (IS) [Korotin 1996, Fauth 2002]. Aussi, plusieurs configurations de spin sont à considérer, en fonction du degré d'oxydation des atomes de cobalt ( $Co^{3+} 3d^6$  ou  $Co^{4+} 3d^5$ ) et de leur environnement oxygéné (octaédrique ou tétraédrique) [Radaelli 2002, Hu 2004]. Le tableau 3.1 présente les différentes configurations de spin possibles.

**Tableau 3.1 : Configurations de spin possibles des atomes  $Co^{3+}$  et  $Co^{4+}$  en environnement oxygéné octaédrique ou tétraédrique**

		Environnement octaédrique	Environnement tétraédrique
$Co^{3+}$	HS	$t_{2g}^4 e_g^2 : S=2$	$e_g^3 t_{2g}^3 : S=2$
	IS	$t_{2g}^5 e_g^1 : S=1$	/
	BS	$t_{2g}^6 e_g^0 : S=0$	$e_g^4 t_{2g}^2 : S=1$
$Co^{4+}$	HS	$t_{2g}^3 e_g^2 : S=5/2$	$e_g^2 t_{2g}^3 : S=5/2$
	IS	$t_{2g}^4 e_g^1 : S=3/2$	$e_g^3 t_{2g}^2 : S=3/2$
	BS	$t_{2g}^5 e_g^0 : S=1/2$	$e_g^4 t_{2g}^1 : S=1/2$

Pour expliquer les valeurs de moments effectifs précédemment déterminées, il existe un certain nombre de possibilités qui impliquent une distribution raisonnable des spins (les atomes de cobalt d'un même site cristallographique adoptent la même configuration de spin). Afin de réduire le nombre de possibilités, nous avons choisi de poser une hypothèse : dans chacun des deux composés oxychlorures, nous considérons un modèle de charges ordonnées et localisées où les atomes de cobalt en sites octaédriques portent une charge +3 et ceux en sites tétraédriques une charge +4. Avec cette hypothèse, nous avons à considérer pour chacun des oxychlorures 1  $Co^{4+}$  tétraédrique (3 configurations de spin possible) et 2  $Co^{3+}$  octaédrique (3 configurations de spins possibles pour chaque atome) soit, au final,  $3^3=27$  possibilités.

Le calcul du moment effectif théorique est réalisé, dans le cas général, par la formule  $\mu_{eff} = g_J \cdot \sqrt{J(J+1)}$  où J est le moment total ( $J=L+S$ ) et  $g_J$  est le facteur de Landé défini par la formule  $g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$  [Kittel 1998]. Pour simplifier le calcul du moment effectif, nous pouvons faire l'approximation que le moment orbital des ions magnétiques est nul ou bloqué par le champ cristallin ( $L=0$ ) comme cela est fréquemment observé pour des métaux

de transitions 3d. Dans ce cas, la formule permettant de calculer le moment effectif théorique se simplifie et devient  $\mu_{eff} = 2 \cdot \sqrt{S \cdot (S + 1)}$ .

Il est évident que certaines des 27 possibilités expliquent mieux les valeurs de moments effectifs déterminées expérimentalement que d'autres. Cependant, il est difficile d'attribuer de façon certaine une configuration de spin à chaque atome de cobalt étant donné certains effets non pris en compte par la formule approchée permettant de calculer  $\mu_{eff}$ . D'une part, les effets de covalence des liaisons Co-O, qui peuvent réduire considérablement la valeur du moment effectif, ne sont pas pris en compte. D'autre part, le moment orbital des atomes de cobalt, considéré comme nul ici, n'est souvent pas négligeable. Pour tenter de déterminer les configurations de spins réellement adoptées par chacun des atomes de cobalt, nous avons déterminé les structures magnétiques (et donc la valeur des moments magnétiques portés par les atomes de cobalt) de chacun des composés oxychlorures par diffraction des neutrons.

---

## 1.2 – Structures magnétiques par diffraction neutronique

Le neutron, de part la distribution particulière de ses charges internes (2 quarks up  $\uparrow\uparrow$ , un quark down  $\downarrow$ ), porte un moment magnétique et interagit avec les spins électroniques. Ceci est à l'origine des phénomènes de diffraction magnétique qui peuvent apparaître lorsque le système est magnétiquement ordonné. Aussi, la diffraction neutronique est la technique de choix pour caractériser la structure magnétique d'un matériau donné. Dans cette partie, nous verrons en détail la détermination de la structure magnétique de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  puis nous passerons plus rapidement sur la détermination de celle de  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  qui utilise les mêmes concepts que pour le terme  $n=4$ .

---

### 1.2.1 – $n=4$ : $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ (étude détaillée)

#### 1.2.1.1 – Thermodiffractométrie des neutrons : ordre magnétique 3D

Pour confirmer l'apparition d'un ordre magnétique à basse température, des diffractogrammes de neutrons ont été enregistrés à température ambiante, 140 K, 130 K, 120 K, 110 K et 4 K sur le diffractomètre D 2B (ILL, Grenoble, France) aux longueurs d'onde  $\lambda=1,594$

$\text{\AA}$  et  $\lambda=2,398 \text{ \AA}$ . La figure 3.2 présente l'évolution des diffractogrammes de neutrons en fonction de la température pour  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ . Entre 140 et 130 K, nous observons clairement l'apparition de pics de diffraction supplémentaires (représentés par les étoiles sur la figure 3.2) d'origine magnétique qui confirment la température de transition paramagnétique  $\rightarrow$  antiferromagnétique ( $T_N=135 \text{ K}$ ) déterminée à partir des mesures de susceptibilité magnétique. Pour indexer ces pics de diffraction supplémentaires, il est nécessaire de doubler la maille selon l'axe c, autrement dit nous devons considérer un vecteur de propagation  $k=[00\frac{1}{2}]$ .

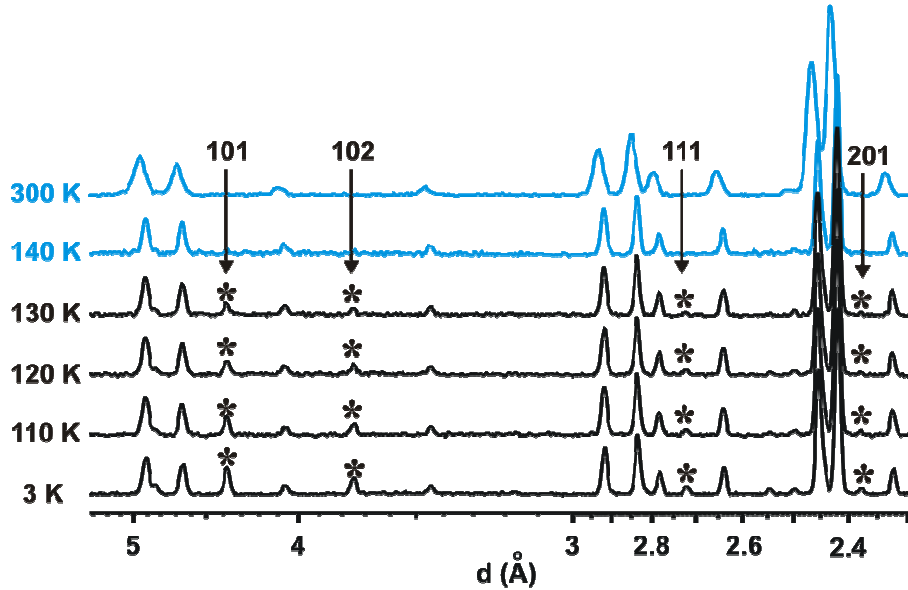


Figure 3.2 : Thermodiffractogrammes de neutrons du composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$

### 1.2.1.2 – Apport de la théorie des groupes

L'utilisation de la théorie des groupes via le programme Sarah [Wills 2000] nous a permis de déterminer les seuls modèles magnétiques compatibles avec le groupe d'espace nucléaire, le vecteur propagation ainsi que les sites de Wyckoff des atomes de cobalt magnétiques. Dans la maille nucléaire de groupe d'espace  $P\bar{6}m2$ , les atomes de cobalt occupent des sites cristallographiques 2h et 2i. Pour ces sites et en considérant un vecteur propagation  $k=[00\frac{1}{2}]$ , la décomposition de la représentation magnétique s'écrit :

$$\Gamma = 0 \Gamma_1^{(1)} + 1 \Gamma_2^{(1)} + 1 \Gamma_3^{(1)} + 0 \Gamma_4^{(1)} + 1 \Gamma_5^{(2)} + 1 \Gamma_6^{(2)}$$

où  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  et  $\Gamma_4$  sont des représentations irréductibles d'ordre 1 et réelles alors que  $\Gamma_5$  et  $\Gamma_6$  sont des représentations irréductibles d'ordre 2 et complexes. Le tableau 3.2 présente les vecteurs de base  $\Psi$  associés à ces représentations irréductibles.



**Tableau 3.2: Vecteurs de base associés aux représentations irréductibles  $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_5$  et  $\Gamma_6$  pour des atomes magnétiques en positions 2h ou 2i dans le groupe d'espace  $P\bar{6}m2$  et avec un vecteur propagation  $k=[00\frac{1}{2}]$**

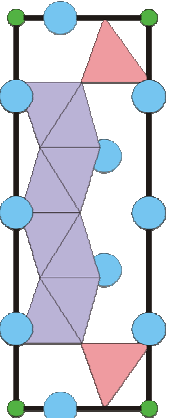
RI	Vecteur de base	Atome (a)			Atome (b)		
		$m_x$	$m_y$	$m_z$	$m_x$	$m_y$	$m_z$
$\Gamma_2$	$\Psi_1$	0	0	1	0	0	1
$\Gamma_3$	$\Psi_2$	0	0	1	0	0	-1
$\Gamma_5$	$\Psi_3$	$\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i$	$-\sqrt{3}i$	0	$\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i$	$-\sqrt{3}i$	0
	$\Psi_4$	$-\sqrt{3}i$	$\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i$	0	$-\sqrt{3}i$	$\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i$	0
$\Gamma_6$	$\Psi_5$	$\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i$	$-\sqrt{3}i$	0	$-\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}i$	$\sqrt{3}i$	0
	$\Psi_6$	$\sqrt{3}i$	$-\frac{3}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}i$	0	$-\sqrt{3}i$	$\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i$	0

L'indexation du diffractogramme de neutrons à 4 K (figure 3.2) montre l'absence systématique de contributions magnétiques sur les satellites des raies 00l. Ceci indique clairement l'orientation des spins des atomes magnétiques selon la direction cristallographique c. Par conséquent, seules les représentations irréductibles  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  (moments magnétiques parallèles à l'axe c) sont compatibles avec les données recueillies par diffraction neutronique. Ainsi, le problème se simplifie et finalement, pour chaque atome magnétique, deux possibilités sont à considérer pour l'orientation de ses moments magnétiques : la représentation irréductible  $\Gamma_2$  (Co(a)  $\uparrow$  et Co(b)  $\uparrow$ ) ou la représentation irréductible  $\Gamma_3$  (Co(a)  $\uparrow$  et Co(b)  $\downarrow$ ). Notons que le vecteur propagation  $k=[00\frac{1}{2}]$  implique qu'un atome Co(a)  $\uparrow$  translaté d'une maille selon c voit son moment magnétique retourné Co(a)'  $\downarrow$ .

Dans le cas d'une structure magnétique où l'ensemble des moments interagissent et s'ordonnent en dessous de  $T_N$ , les trois atomes de cobalt indépendants doivent satisfaire à la

même représentation irréductible. Par conséquent, il n'existe finalement que deux structures magnétiques à considérer : celle où tous les atomes de cobalt adoptent la représentation irréductible  $\Gamma_2$  et celle où tous les atomes de cobalt adoptent la représentation irréductible  $\Gamma_3$ . Le tableau 3.3 présente les deux modèles de structures magnétiques compatibles avec la théorie des groupes pour le composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ .

**Tableau 3.3 : Présentation des deux modèles de structures magnétiques compatibles avec la théorie des groupes et associés aux représentations irréductibles  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  pour le composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$**



	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$
<b>Co3(b)</b>	m3	-m3
<b>Co1(b)</b>	m1	-m1
<b>Co2(b)</b>	m2	-m2
<b>Co2(a)</b>	m2	m2
<b>Co1(a)</b>	m1	m1
<b>Co3(a)</b>	m3	m3

### 1.2.1.3 – Affinement de la structure magnétique

L'affinement de la structure magnétique a été réalisé à l'aide du programme FullProf [Rodriguez-Carvajal 1990]. Pour ce faire, nous avons considéré deux phases : une phase nucléaire comportant les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes de la maille et une phase magnétique, traitée dans le groupe d'espace triclinique P1, pour laquelle seront affinées les valeurs des moments magnétiques orientés selon c des atomes de cobalt. Comme nous bénéficions de deux jeux de données (un à longueur d'onde « courte »  $\lambda=1,594 \text{ \AA}$  et un à longueur d'onde « longue »  $\lambda=2,398 \text{ \AA}$ ), nous avons choisis une stratégie permettant de tirer les meilleures informations de chacun des enregistrements : la structure nucléaire a été affinée avec la longueur d'onde courte en bloquant la valeur des moments magnétiques puis les paramètres atomiques ainsi affinés ont été utilisés avec la longueur d'onde longue pour laquelle seuls les moments magnétiques ont été affinés. Les moments ainsi déterminés ont alors été utilisés avec la longueur d'onde courte. La procédure a été répétée

jusqu'à ce que l'on observe ni modification de la structure nucléaire pour  $\lambda=1,594 \text{ \AA}$ , ni modification des valeurs des moments magnétiques pour  $\lambda=2,398 \text{ \AA}$  (généralement, une dizaine de cycles suffisent). Les deux possibilités de structures magnétiques ont été testées et seul le modèle correspondant à la représentation  $\Gamma_2$  converge avec des facteurs d'accord acceptables (pour comparaison,  $R_{\text{mag}}(\Gamma_2)=0,093$  et  $R_{\text{mag}}(\Gamma_3)=0,576$  avec  $\lambda=2,398 \text{ \AA}$ ). Les figures 3.3.a et 3.3.b présentent la superposition des diffractogrammes observés et calculés ainsi que les facteurs d'accord pour les affinements réalisés aux longueurs d'onde  $\lambda=1,594 \text{ \AA}$  et  $\lambda=2,398 \text{ \AA}$  respectivement (modèle  $\Gamma_2$ ).

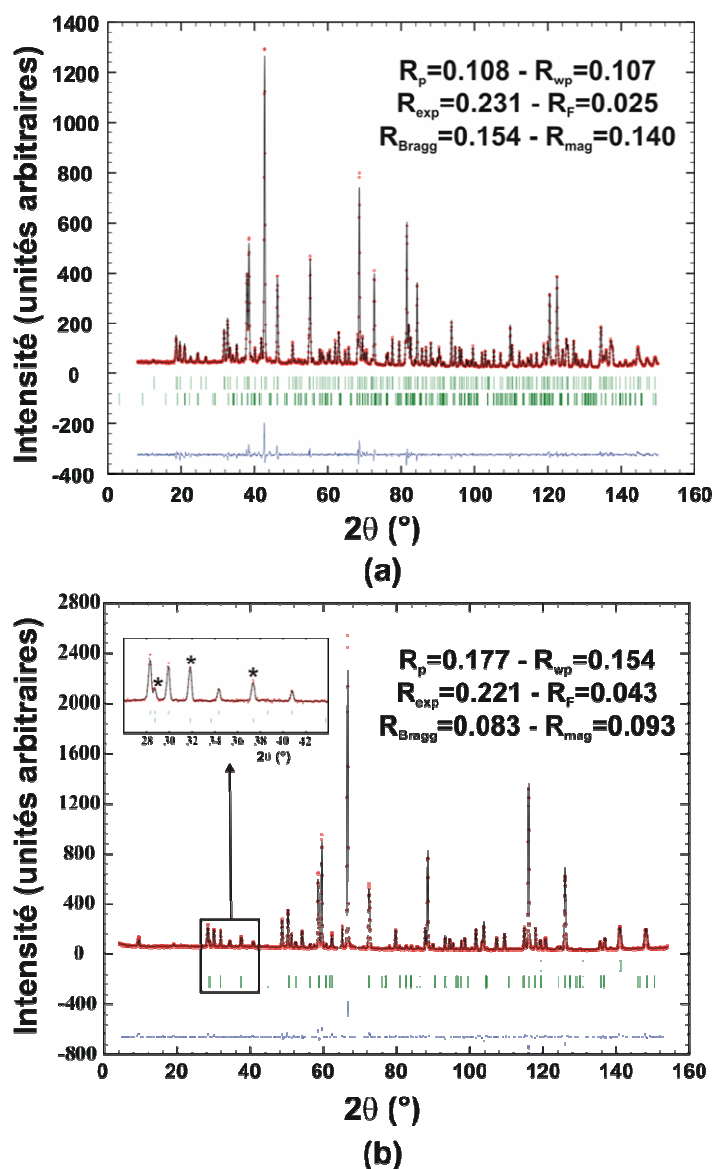


Figure 3.3 : Facteurs d'accord et superposition des diffractogrammes observés (...) et calculés (---) du composé  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  à 4 K aux longueurs d'onde (a)  $\lambda=1,594 \text{ \AA}$  et (b)  $\lambda=2,398 \text{ \AA}$  (données de diffraction des neutrons)

La structure magnétique de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ , vue selon la direction (010), est représentée figure 3.4. A l'intérieur d'un bloc élémentaire 6H (maille cristalline), les atomes de cobalt en site tétraédrique Co(3) s'ordonnent de façon ferromagnétique (Co3(a)  $\uparrow$  et Co3(b)  $\uparrow$ ) c'est-à-dire que les dimères tétraédriques  $Co_2O_7$  sont couplés de façon antiferromagnétique. Le moment magnétique des atomes tétraédriques Co(3) est beaucoup plus grand (2,85(7)  $\mu B$ ) que celui des atomes octaédriques (0,53(9) et 0,54(9)  $\mu B$  pour Co(1) et Co(2) respectivement) ce qui reflète l'importance des couplages antiferromagnétiques dans ce composé. Les unités tétramères  $Co_4O_{15}$  semblent jouer le rôle de transmetteur ferromagnétique entre les deux sites tétraédriques d'un bloc élémentaire 6H.

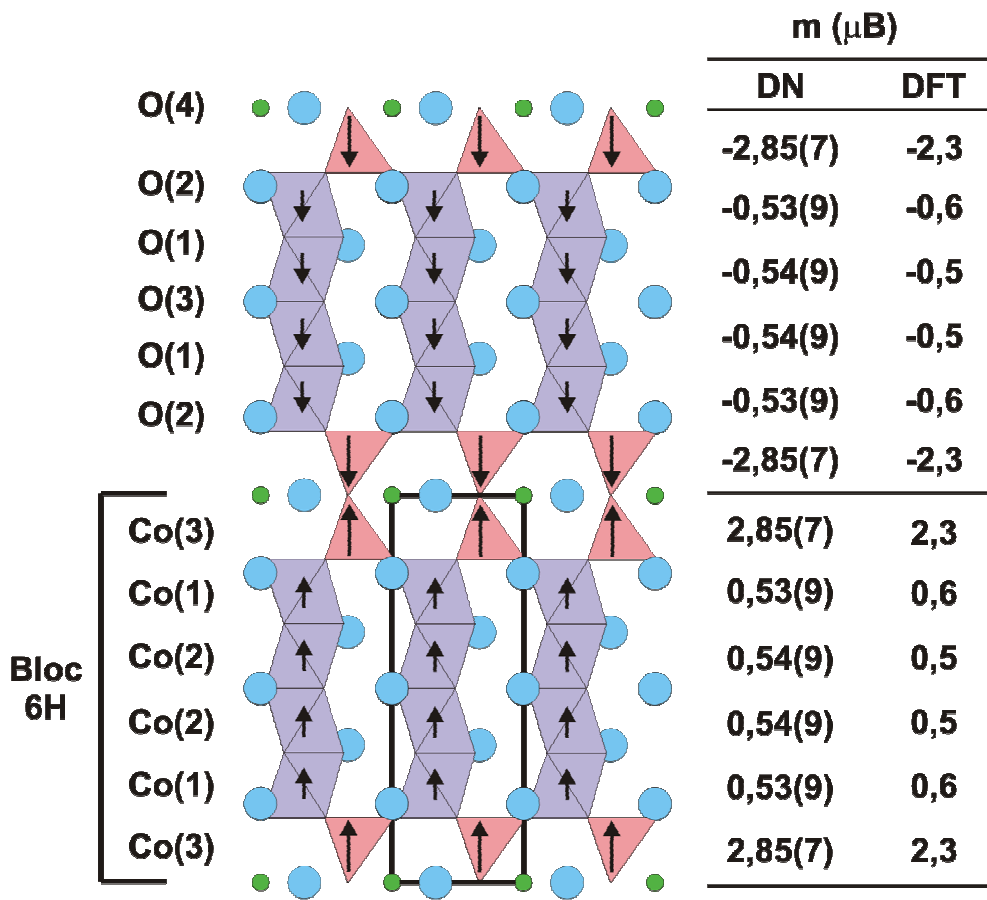


Figure 3.4 : Représentation de la structure magnétique à 4 K de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ . Le tableau présente les valeurs des moments magnétiques portés par chaque atome de cobalt déterminées à partir des données de diffraction des neutrons (DN) et par calculs DFT

Dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ , les propriétés magnétiques observées lors des mesures de susceptibilité (mise en évidence d'une transition para  $\rightarrow$  AF) sont globalement gouvernées par le caractère antiferromagnétique des dimères tétraédriques  $\text{Co}_2\text{O}_7$ , les unités tétramères  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$  semblant jouer un rôle de moindre importance. Ceci se ressent également au niveau des affinements Rietveld réalisés à partir des données de diffraction des neutrons. Il n'est en effet pas possible de mener à bien l'affinement de la structure magnétique sans considérer des moments magnétiques sur les atomes de cobalt tétraédriques. En revanche, nous pouvons fixer les moments magnétiques des atomes octaédriques à zéro et obtenir malgré tout un affinement convergent, moyennant environ 2% supplémentaires au niveau du facteur d'accord magnétique  $R_{\text{mag}}$ . Cette observation confirme le rôle prépondérant des dimères tétraédriques sur les tétramères octaédriques. Il est évident que le moment magnétique des atomes de cobalt octaédriques n'est pas nul puisque les unités  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$  assurent le transfert électronique entre deux  $\text{Co}(3)$  tétraédriques, ce qui confère à la structure magnétique un caractère tridimensionnel à l'origine des pics de diffraction magnétiques. Cependant, déterminer l'importance du rôle des atomes  $\text{Co}(1)$  et  $\text{Co}(2)$  semble difficilement accessible à partir des données de diffraction seules, tant les pics d'origine magnétique sont globalement gouvernés par le spin des dimères tétraédriques antiferromagnétiques. Pour tenter de mieux comprendre le système, nous avons réalisé des calculs *ab initio* de type DFT.

#### 1.2.1.4 – Confirmation de la structure magnétique par calculs DFT

Les calculs de type DFT ont été réalisés, en collaboration avec le Professeur Alexandre Legris (LMPGM, Villeneuve d'Ascq France), en utilisant le programme VASP (Vienna Ab initio Simulation Program) [Kresse 1993, Kresse 1996-a, Kresse 1996-b]. Seuls les calculs effectués avec une fonctionnelle de densité type GGA (Approximation des Gradients Généralisée) seront présentés ici. Les calculs ont aussi été effectués avec une fonctionnelle de type LDA (Approximation de la Densité Locale) et donnent sensiblement les mêmes résultats.

Pour confirmer le vecteur propagation  $k=[00\frac{1}{2}]$  déterminé à partir des données de diffraction des neutrons, les calculs de type DFT ont été effectués sur les deux modèles de structure magnétique suivants :

1 – une maille doublée selon c et formée par l'alignement antiferromagnétique de deux blocs élémentaires 6H ferromagnétiques

2 – une maille doublée selon  $c$  et formée par l'alignement ferromagnétique de deux blocs élémentaires  $6H$  ferromagnétiques (notons que dans ce cas, le doublement de la maille est inutile d'un point de vue purement cristallographique)

Les calculs *ab initio* montrent alors que la double maille avec des couplages antiferromagnétiques a une énergie  $0,46$  eV plus faible que la double maille avec des couplages ferromagnétiques. La structure antiferromagnétique étant la plus stable, le vecteur propagation mis en évidence par diffraction des neutrons est confirmé.

Dans la suite des calculs, un vecteur propagation  $k=[00\frac{1}{2}]$  a été considéré pour toutes les structures magnétiques testées, c'est-à-dire que le spin d'un atome  $Co(a) \uparrow$  translaté d'une maille selon  $c$  voit son moment magnétique retourné  $Co(a)' \downarrow$ . La maille comportant 3 sites cristallographiques magnétiques avec chacun 2 possibilités pour l'orientation des moments ( $Co(a) \uparrow$  et  $Co(b) \uparrow$  ou  $Co(a) \uparrow$  et  $Co(b) \downarrow$ ), il existe  $2^3=8$  structures magnétiques possibles. Les énergies totales des huit structures magnétiques possibles ont été calculées et la comparaison des valeurs d'énergie obtenues permet de dresser le bilan suivant :

1 – le couplage entre  $Co(3)$  (site tétraédrique) et  $Co(1)$  (site octaédrique) est toujours ferromagnétique. C'est un couplage très fort puisqu'aucune structure avec  $Co(3)$  et  $Co(1)$  couplés de façon antiferromagnétique ne semble stable

2 – le couplage  $Co(3)$ - $Co(3)$  est préférentiellement antiferromagnétique. Des structures avec un couplage  $Co(3)$ - $Co(3)$  ferromagnétique peuvent être stabilisées moyennant  $0,46$  eV supplémentaire

3 – les couplages  $Co(2)$ - $Co(2)$  et  $Co(1)$ - $Co(2)$  sont préférentiellement ferromagnétiques, bien que des structures avec des couplages antiferromagnétiques soient obtenues mais avec une énergie totale plus grande.

Les calculs de type DFT confirment donc la structure magnétique déterminée à partir des données de diffraction des neutrons, avec les atomes  $Co(3)$  couplés de façon antiferromagnétique dans les dimères  $Co_2O_7$  et les unités tétramères  $Co_4O_{15}$  qui jouent le rôle de transmetteurs ferromagnétiques [Kauffmann 2006]. Les valeurs des moments magnétiques des atomes de cobalt, calculées par calculs DFT, sont présentées figure 3.4. Notons le bon accord entre résultats expérimentaux (diffraction des neutrons) et calculs théoriques (DFT), en dépit du fait que les oxydes de métaux de transition (TMO) sont souvent gouvernés par de forts effets de corrélation qui sont difficilement modélisables par des calculs *ab initio* [Lopez Cacheiro 2003]. Les valeurs de moments magnétiques dans les octaèdres déterminées par calculs DFT et par diffraction des

neutrons sont en très bon accord ( $\sim 0,5 \mu\text{B}/\text{Co}$ ). En revanche, pour les sites tétraédriques, l'écart entre les deux techniques est un peu plus conséquent ( $\sim 2,3 \mu\text{B}/\text{Co}$  par DFT et  $\sim 2,8 \mu\text{B}/\text{Co}$  par diffraction des neutrons). Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer cette différence :

1 – le formalisme utilisé pour décrire la structure électronique n'est peut être pas le mieux adapté à ce type de structure. Des calculs récents effectués sur l'oxyde NiO aux niveaux DFT et DFT+U ont montré la nécessité d'ajouter un terme Hubbard au terme Hamiltonien pour tenir compte des effets de corrélation importants qui gouvernent les TMO [Rohrbach 2004]

2 – les calculs de type DFT indiquent l'existence d'un moment magnétique sur l'atome d'oxygène O(2) (jonction Co(3)-Co(1)) d'environ  $0,3 \mu\text{B}$  [Kauffmann 2006] qui n'est pas pris en compte lors de l'affinement sur le jeu de données neutrons. Aussi, en reportant le moment des trois atomes O(2) formant la base du tétraèdre sur l'atome de cobalt tétraédrique Co(3), on obtient un moment d'environ  $3,2 \mu\text{B}$  pour Co(3), plus proche du moment de  $2,8 \mu\text{B}$  affiné par diffraction des neutrons. Nous verrons dans la suite du manuscrit que l'existence d'un moment net sur l'atome d'oxygène est relativement bien comprise par un modèle faisant intervenir un mécanisme de transfert de charge

3 – compte tenu de la difficulté de modéliser par DFT les lacunes anioniques, les calculs *ab initio* ont été effectués sur une maille idéale de formule brute  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$  qui ne reflète pas la formule réelle ( $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ ).

---

### 1.2.2 – n=3 : $\text{Ba}_3\text{Co}_3\text{ClO}_{13}$

La figure 3.5 présente l'évolution en fonction de la température des diffractogrammes de neutrons enregistrés sur le diffractomètre D 1B (ILL, Grenoble, France) à la longueur d'onde  $\lambda=2,52 \text{ \AA}$  entre 200 et 1,5 K. Les données confirment la transition magnétique précédemment observée avec l'apparition de pics de diffraction d'origine magnétique aux alentours de  $T_N=110 \text{ K}$  (représentés par les étoiles sur la figure 3.5). Tous les pics magnétiques s'indexent dans la maille cristallographique (vecteur de propagation  $k=[000]$ ). Ces pics de diffraction supplémentaires apparaissant sur des réflexions systématiquement éteintes dans la maille nucléaire, nous pouvons en déduire que des inversions de moments magnétiques vont remettre en cause l'axe hélicoïdal  $6_3$  et/ou le plan de glissement c du groupe d'espace  $P6_3/\text{mmc}$ .

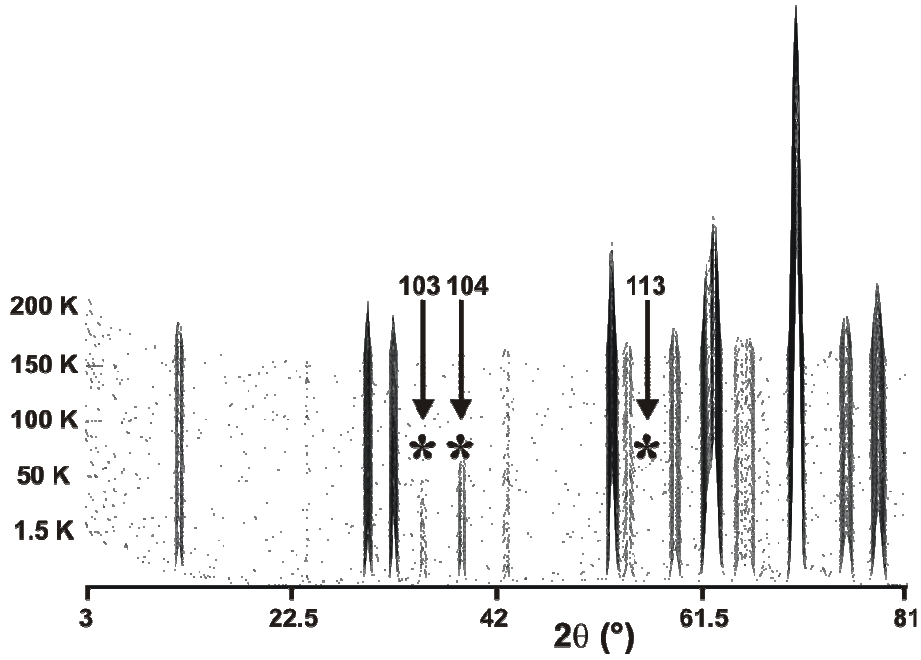


Figure 3.5 : Thermodiffractogrammes de neutrons du composé  $Ba_5Co_5ClO_{13}$

L'utilisation de la théorie des groupes a permis de déterminer les seuls modèles de structures magnétiques compatibles avec un groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , les sites de Wyckoff des atomes de cobalt magnétiques et un vecteur propagation  $k=[000]$ . La décomposition de la représentation magnétique des atomes Co(1) (position 4e) et des atomes Co(3) (position 4f) est la même et s'écrit :

$$\Gamma = 0 \Gamma_1^{(1)} + 1 \Gamma_2^{(1)} + 1 \Gamma_3^{(1)} + 0 \Gamma_4^{(1)} + 0 \Gamma_5^{(1)} + 1 \Gamma_6^{(1)} + 1 \Gamma_7^{(1)} + 0 \Gamma_8^{(1)} + 1 \Gamma_9^{(2)} + 1 \Gamma_{10}^{(2)} + 1 \Gamma_{11}^{(2)} + 1 \Gamma_{12}^{(2)}$$

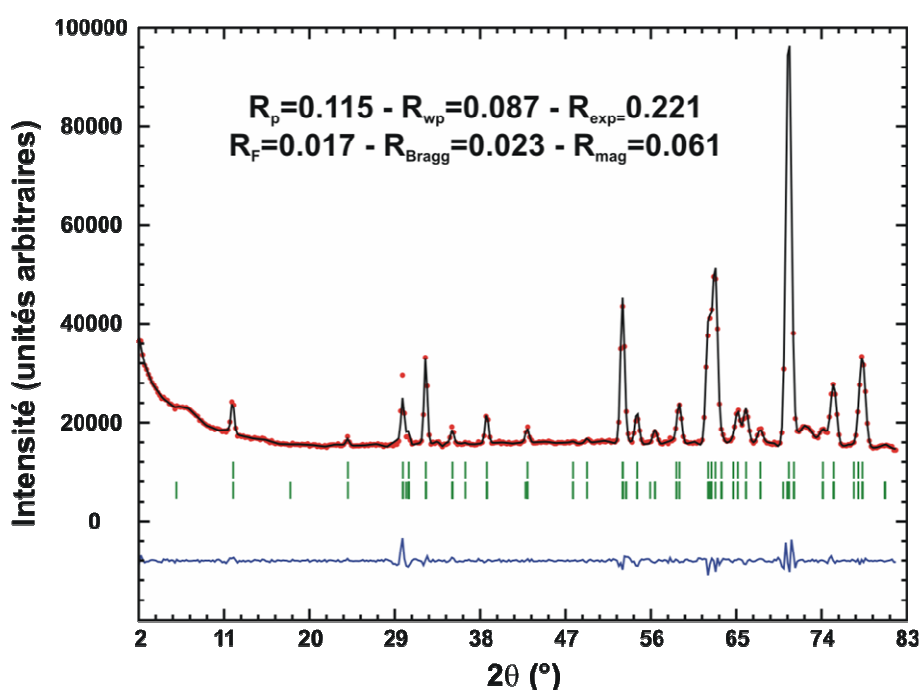
Pour les atomes Co(2) en position 2a, la décomposition de la représentation magnétique est :

$$\Gamma = 0 \Gamma_1^{(1)} + 0 \Gamma_2^{(1)} + 1 \Gamma_3^{(1)} + 0 \Gamma_4^{(1)} + 0 \Gamma_5^{(1)} + 0 \Gamma_6^{(1)} + 1 \Gamma_7^{(1)} + 0 \Gamma_8^{(1)} + 1 \Gamma_9^{(2)} + 0 \Gamma_{10}^{(2)} + 1 \Gamma_{11}^{(2)} + 0 \Gamma_{12}^{(2)}$$

Comme dans le cas traité précédemment, les représentations irréductibles d'ordre 1 correspondent à des structures magnétiques où les spins sont orientés selon l'axe cristallographique  $c$  tandis que les représentations d'ordre 2 reflètent des structures magnétiques avec des moments dans le plan  $(ab)$ . L'absence systématique de contribution magnétique sur les satellites des raies 00l sur le diffractogramme de neutrons à 1,5 K (figure 3.5) indique que les spins des atomes magnétiques sont orientés selon la direction cristallographique  $c$ , par



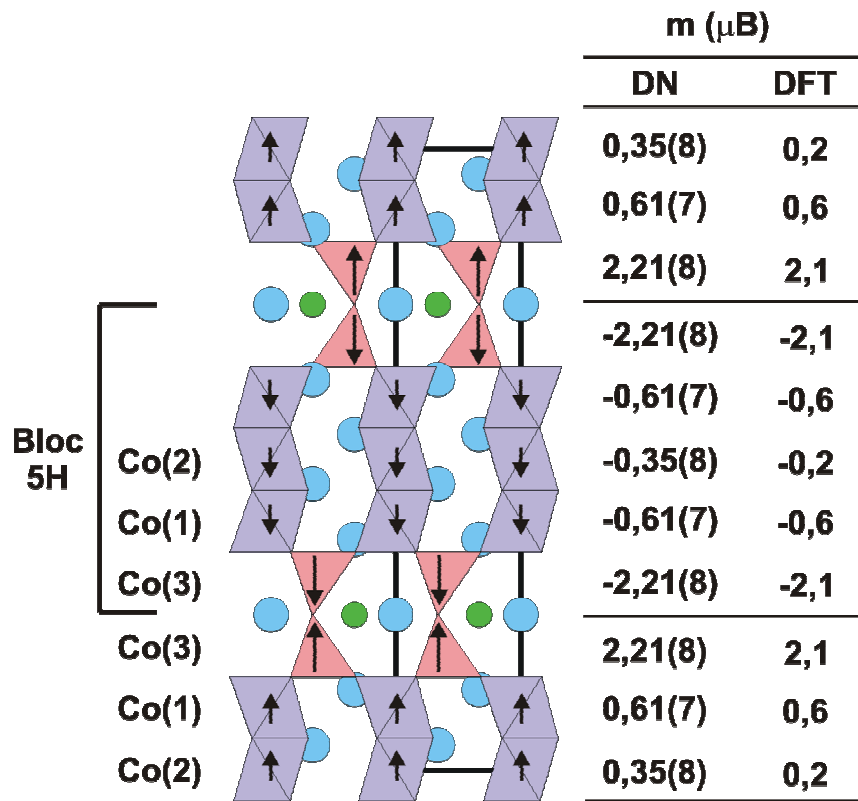
conséquent, seules les structures magnétiques faisant intervenir des représentations irréductibles d'ordre 1 sont à considérer. Par ailleurs, dans l'hypothèse où tous les atomes magnétiques interagissent les uns les autres, les trois atomes de cobalt (Co(1), Co(2) et Co(3)) doivent avoir la même représentation irréductible. Aussi, les deux seules structures magnétiques sont celles représentées par  $\Gamma_3$  et  $\Gamma_7$ . Parmi les deux possibilités, seule celle représentant une structure magnétique où les dimères tétraédriques  $\text{Co}_2\text{O}_7$  sont couplés de façon antiferromagnétique (représentation irréductible  $\Gamma_7$ ), conduit à un affinement convergent. La figure 3.6 présente la superposition des diffractogrammes observé et calculé ainsi que les facteurs d'accord pour l'affinement réalisé à la longueur d'onde  $\lambda=2,52 \text{ \AA}$  sur le diffractogramme à 1,5 K.



**Figure 3.6 :** Facteurs d'accord et superposition des diffractogrammes observé (...) et calculé (---) du composé  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  à 1,5 K à la longueur d'onde  $\lambda=2,52 \text{ \AA}$  (données de diffraction des neutrons)

La structure magnétique de  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ , vue selon la direction (010), est représentée figure 3.7. Comme pour le terme  $n=4$ , les atomes de cobalt en site tétraédrique Co(3) sont couplés de façon ferromagnétique à l'intérieur d'un bloc élémentaire 5H via les transmetteurs  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$ . Notons que la structure magnétique, déterminée à partir des données de diffraction des neutrons, a également été confirmée par calculs *ab initio* de type DFT. Les valeurs des moments magnétiques portés par chaque atome de cobalt sont présentées figure 3.7. De la même façon que dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ , les dimères tétraédriques antiferromagnétiques du terme  $n=3$  jouent un rôle

prépondérant sur les propriétés magnétiques observées lors des mesures de susceptibilité (transition para  $\rightarrow$  AF à  $T_N=110$  K). Les moments portés par les atomes de cobalt tétraédriques sont moins élevés dans le terme  $n=3$  ( $2,21(8)$   $\mu\text{B}/\text{Co}$ ) que dans le terme  $n=4$  ( $2,85(7)$   $\mu\text{B}$ ), ce qui reflète un couplage AF moins puissant, en bon accord avec la température de Néel plus basse de  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  par rapport à  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ . Finalement, comme dans la structure 6H, les atomes de cobalt octaédriques portent un moment magnétique plus faible que les atomes tétraédriques ( $0,61(7)$   $\mu\text{B}$  et  $0,35(8)$   $\mu\text{B}$  pour Co(1) et Co(2) respectivement), ce qui renforce l'idée qu'ils jouent un rôle de moindre importance sur les propriétés magnétiques du composé, bien qu'ils assurent les couplages magnétiques tridimensionnels dans la structure.



*Figure 3.7 : Représentation de la structure magnétique à 1,5 K de  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ . Le tableau présente les valeurs des moments magnétiques portés par chaque atome de cobalt déterminées à partir des données de diffraction des neutrons (DN) et par calculs DFT*

### 1.3 – Configurations de spin des atomes de cobalt octaédriques

Les affinements par la méthode de Rietveld réalisés sur les données de diffraction des neutrons à basse température des composés  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  et  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  ont montré, de façon claire, que les atomes de cobalt en sites tétraédriques portent un moment magnétique élevé d'environ 2,2-2,8  $\mu\text{B}/\text{Co}$ , ce qui nous amène à considérer qu'il existe 3 électrons célibataires par atome de cobalt tétraédrique  $\text{Co}(3)$  ( $1 \mu\text{B} \rightarrow 1$  électron). Dans l'hypothèse d'un modèle de charges ordonnées et localisées où les atomes de cobalt en sites octaédriques portent une charge +3 et ceux en sites tétraédriques une charge +4, l'existence de 3 électrons célibataires par  $\text{Co}(3)^{4+}$  implique un spin électronique  $S=3/2$ , c'est-à-dire une configuration *Spin Intermédiaire IS* ( $e_g^3 t_{2g}^2$ ) (voir tableau 3.1). La possibilité de stabiliser une telle configuration pour un cation en  $d^5$  en environnement tétraédrique sera discutée dans le chapitre 4.

Si la configuration des atomes de cobalt tétraédriques  $\text{Co}(3)^{4+}$  semble relativement claire (*Spin Intermédiaire*), il n'en est pas de même pour les atomes de cobalt octaédriques  $\text{Co}(1)^{3+}$  et  $\text{Co}(2)^{3+}$ . Les expériences de diffraction des neutrons ont en effet révélé que l'essentiel des couplages magnétiques observés dans les termes  $n=3$  et  $n=4$  sont régis par les atomes  $\text{Co}(3)$ , par conséquent, les moments affinés sur les atomes  $\text{Co}(1)$  et  $\text{Co}(2)$  sont peu fiables et ne nous permettent pas de trancher de façon claire quant aux configurations de spin adoptés par ces atomes. Pour déterminer l'état de spin des atomes de cobalt octaédriques, nous allons dans un premier temps faire certaines hypothèses de configurations de spin qui permettent d'expliquer en partie les moments effectifs expérimentaux obtenus à partir des mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  et  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ . Dans un deuxième temps, nous vérifierons que les configurations de spin proposées sont compatibles avec les moments effectifs expérimentaux des membres de la solution solide  $\text{Ba}_6\text{Co}_6(\text{Cl}_{1-x}\text{F}_x)\text{O}_{15,5}$ .

#### 1.3.1 – Etats de spin de $\text{Co}(1)$ et $\text{Co}(2)$ dans $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ et $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$

Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température présentées en 1.1 nous ont permis de déduire les valeurs des moments effectifs des deux composés oxychlorures, soit  $\mu_{\text{eff}}=11,26 \mu\text{B}/\text{u.f.}$  pour  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  et  $\mu_{\text{eff}}=9,21 \mu\text{B}/\text{u.f.}$  pour  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ . Considérant

les atomes  $Co(3)^{4+}$  en configuration *Spin Intermédiaire*, et compte tenu du fait qu'il existe dans les deux composés deux atomes  $Co^{3+}$  octaédriques indépendants pouvant chacun adopter trois configurations de spin différentes (*Bas Spin*, *Spin Intermédiaire* ou *Haut Spin*), il existe donc neuf possibilités d'états de spin différents pour les atomes Co(1) et Co(2) (présentées dans le tableau 3.4). Pour chacune d'entre-elles, il est possible de calculer un moment effectif théorique par la formule approchée  $\mu_{eff} = 2 \cdot \sqrt{S \cdot (S + 1)}$ , qui fait l'hypothèse d'un moment orbital bloqué. En notant  $S_1$  le spin de Co(1) et  $S_2$  le spin de Co(2), le calcul de moment effectif est réalisé par la formule  $\mu_{eff} = 2 \cdot \sqrt{2 \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{2} + 2 \times S_1 \cdot (S_1 + 1) + z \times S_2 \cdot (S_2 + 1)}$ , où  $S_1$  et  $S_2$  peuvent prendre les valeurs 0, 1 ou 2 pour des configurations *Bas Spin*, *Spin Intermédiaire* ou *Haut Spin* respectivement, et  $z$  est le nombre d'atomes Co(2) par bloc élémentaire 6H ou 5H ( $z=2$  pour  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $z=1$  pour  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ ). Les moments effectifs calculés pour chacune des neuf configurations de spin possibles pour les atomes Co(1) et Co(2) sont présentés dans le tableau 3.4. Y sont également répertoriés les écarts entre moments effectifs théoriques et moments effectifs expérimentaux.

Les moments effectifs calculés en fonction des configurations de spin des atomes de cobalt octaédriques couvrent une large gamme de valeurs. Pour tenter de trancher parmi toutes les possibilités, il semble judicieux de considérer que les états de spin de Co(1) et Co(2) sont les mêmes dans les termes  $n=3$  et  $n=4$  étant donné les grandes similitudes au niveau des distances Co-O des atomes de cobalt octaédriques dans chacun des deux composés (Co(1)-O=1,925(3) Å et Co(2)-O=1,891(2) Å dans  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et Co(1)-O=1,9261(6) Å et Co(2)-O=1,8952(6) Å dans  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ ). Pour rappel, l'étude des structures nucléaires des deux matériaux avaient montré que ces distances étaient plutôt compatibles avec les configurations *Haut Spin* pour Co(1) et *Bas Spin* pour Co(2). C'est cette solution que nous retiendrons pour expliquer les moments effectifs expérimentaux de nos composés. Dans  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ , la configuration de spin  $Co(3)^{4+}$  IS +  $Co(1)^{3+}$  HS +  $Co(2)^{3+}$  BS conduit à une valeur de moment effectif théorique de 8,83  $\mu B/u.f.$ , soit un écart de 22% à la valeur expérimentale (11,26  $\mu B/u.f.$ ). La différence entre les deux valeurs peut s'expliquer par un moment orbital important dont nous n'avons pas tenu compte dans la formule approchée permettant de calculer le moment effectif théorique. Dans  $Ba_5Co_5ClO_{13}$ , la même configuration de spin conduit à un écart entre moments effectifs théorique et expérimental plus faible (environ 4%). Rappelons toutefois que la valeur de moment effectif expérimental de 9,21  $\mu B/u.f.$  du terme  $n=3$  est largement approchée compte tenu de la non linéarité de la courbe  $\chi^1=f(I)$  dans le domaine paramagnétique et que, par conséquent, il est

difficile de conclure quant à l'importance du moment orbital dans ce composé. De façon générale, signalons que les modèles proposés ici sont idéaux. Ils permettent d'expliquer simplement les propriétés magnétiques observées, moyennant certaines hypothèses, mais ils ne peuvent pas modéliser de façon exacte les phénomènes complexes dont ces composés sont le siège.

**Tableau 3.4: Moments effectifs théoriques et écarts aux valeurs expérimentales en fonction des configurations de spin des atomes de cobalt pour  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $Ba_5Co_5ClO_{13}$**

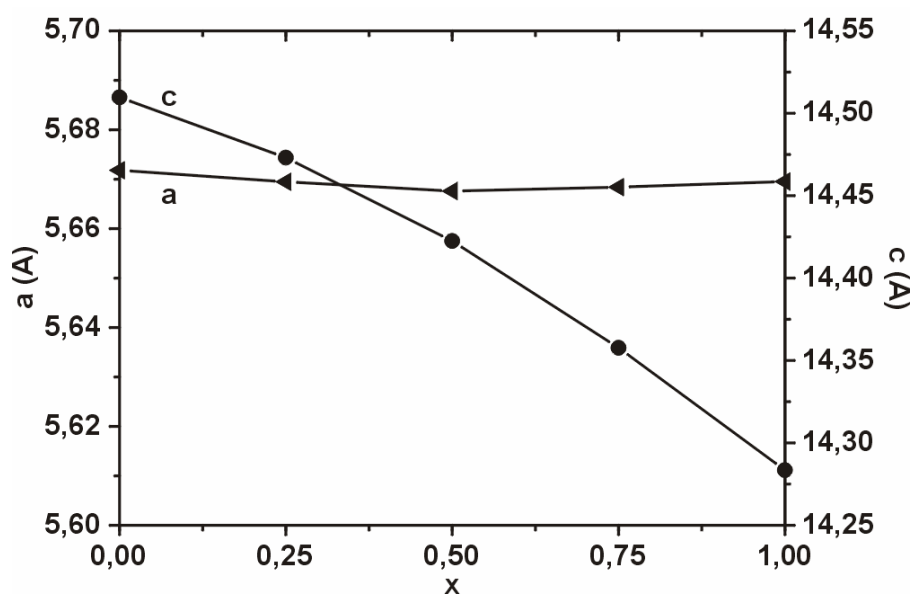
	$Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ ( $\mu_{\text{eff}}=11,26 \mu\text{B/u.f.}$ )		$Ba_5Co_5ClO_{13}$ ( $\mu_{\text{eff}}=9,21 \mu\text{B/u.f.}$ )	
	$\mu_{\text{eff}}$ théo. ( $\mu\text{B/u.f.}$ )	Ecart (%)	$\mu_{\text{eff}}$ théo. ( $\mu\text{B/u.f.}$ )	Ecart (%)
Co(3) <sup>4+</sup> IS				
Co(1) <sup>3+</sup> BS	5,47	51 %	5,47	41 %
Co(2) <sup>3+</sup> BS				
Co(3) <sup>4+</sup> IS				
Co(1) <sup>3+</sup> BS	6,78	40 %	6,16	33 %
Co(2) <sup>3+</sup> IS				
Co(3) <sup>4+</sup> IS				
Co(1) <sup>3+</sup> IS	6,78	40 %	6,78	26 %
Co(2) <sup>3+</sup> BS				
Co(3) <sup>4+</sup> IS				
Co(1) <sup>3+</sup> IS	7,87	30 %	7,34	20 %
Co(2) <sup>3+</sup> IS				
Co(3) <sup>4+</sup> IS				
Co(1) <sup>3+</sup> BS	8,83	22 %	7,34	20 %
Co(2) <sup>3+</sup> HS				
<b>Co(3)<sup>4+</sup> IS</b>				
<b>Co(1)<sup>3+</sup> HS</b>	<b>8,83</b>	<b>22 %</b>	<b>8,83</b>	<b>4 %</b>
<b>Co(2)<sup>3+</sup> BS</b>				
Co(3) <sup>4+</sup> IS				
Co(1) <sup>3+</sup> IS	9,69	14 %	8,36	9 %
Co(2) <sup>3+</sup> HS				
Co(3) <sup>4+</sup> IS				
Co(1) <sup>3+</sup> HS	9,69	14 %	9,27	-0,6 %
Co(2) <sup>3+</sup> IS				
Co(3) <sup>4+</sup> IS				
Co(1) <sup>3+</sup> HS	11,22	0,3 %	10,09	-9 %
Co(2) <sup>3+</sup> HS				

### 1.3.2 – Etats de spin de Co(1) et Co(2) dans la solution solide $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$

Pour tenter de mieux comprendre les configurations de spin adoptées par les atomes de cobalt au sein des connecteurs ferromagnétiques  $Co_4O_{15}$  ou  $Co_3O_{12}$ , des mesures de susceptibilité magnétiques ont été réalisées sur chacun des membres d'une solution solide  $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$  par extraction sous un champ continu de 1 tesla (mode DC). L'origine de cette étude provient d'un constat simple : les matériaux correspondants aux compositions limites  $x=0$  et  $x=1$  ( $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $Ba_6Co_6FO_{15,5}$ ), bien que parfaitement isostructuraux, montrent des caractéristiques dans le domaine paramagnétique différentes. Les mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur  $Ba_6Co_6FO_{15,5}$  révèlent en effet un moment effectif de  $6,82 \mu B/u.f.$ , largement plus faible que le moment effectif de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  ( $\mu_{eff}=11,26 \mu B/u.f.$ ). La structure magnétique de  $Ba_6Co_6FO_{15,5}$ , résolue à partir de données de diffraction des neutrons, est similaire à celle de la composition  $x=0$ , à savoir un fort moment dans les sites tétraédriques ( $2,50(4) \mu B/Co$ ) et un moment beaucoup plus faible dans les sites octaédriques. Il semble donc plausible d'envisager, dans l'oxyfluorure, que les atomes de cobalt tétraédriques  $Co(3)^{4+}$  adoptent une configuration *Spin Intermédiaire* ( $S=3/2$ ), comme cela a été évoqué précédemment dans le cas du composé oxychlorure. Par conséquent, l'écart entre les moments effectifs des deux composés trouve son origine dans des configurations de spin des atomes  $Co(1)^{3+}$  et  $Co(2)^{3+}$  différentes dans  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $Ba_6Co_6FO_{15,5}$ . L'étude des compositions limites et intermédiaires de la solution solide  $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$  peut donc nous apporter certaines informations concernant l'état de spin dans les tétramères  $Co_4O_{15}$ .

Commençons par donner brièvement la méthode de synthèse et quelques caractéristiques structurales de la solution solide  $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$ . Les différents membres ont été préparés pour  $x=0,25$ ,  $0,5$  et  $0,75$  en mélangeant  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $Ba_6Co_6FO_{15,5}$  en quantités stœchiométriques  $1-x/x$ . Les mélanges ont été finement broyés dans un mortier en agate puis portés à  $900^\circ C$  en creuset d'alumine. Plusieurs broyages intermédiaires ont été réalisés dans le but d'améliorer la réactivité du mélange de poudre. Les compositions  $x=0,5$  et  $x=0,75$  sont pures au bout de 48 heures. Leurs diffractogrammes de rayons X sont parfaitement similaires à ceux correspondant aux compositions  $x=0$  et  $x=1$ , les pics de diffraction étant légèrement décalés. Pour la composition  $x=0,25$ , le diffractogramme de rayons X montre un dédoublement de tous les pics, suggérant que la réaction n'est pas terminée au bout de 48 heures. Un chauffage du

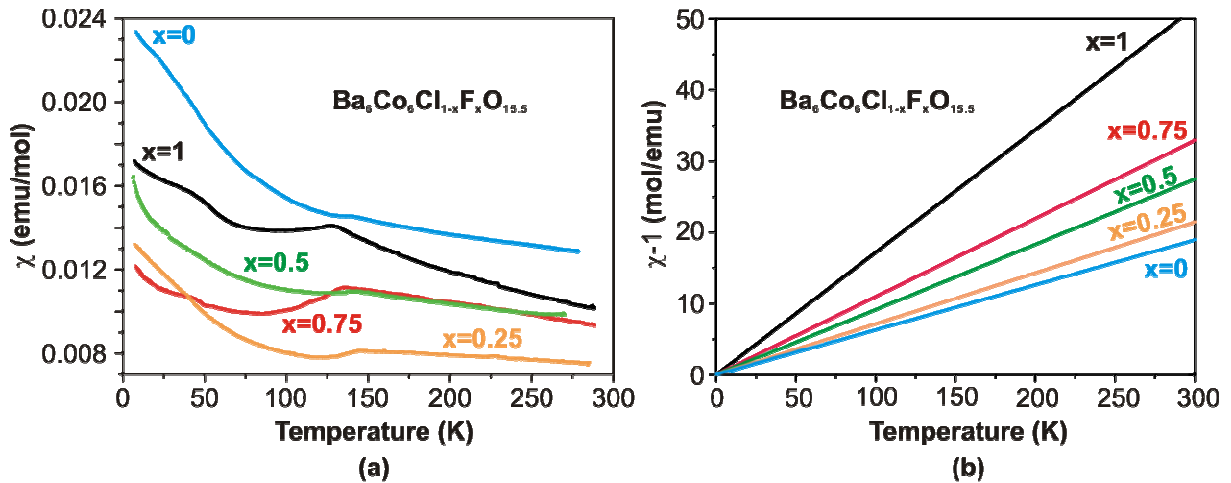
mélange pendant 72 heures de plus permet d'obtenir la composition  $x=0,25$  pure, sans dédoublement de pics ou de pics supplémentaires. L'étude des diffractogrammes de rayons X de chacun des membres de la solution solide ne révèle aucun pic de diffraction supplémentaire qui pourrait traduire l'existence d'une surstructure et par conséquent une mise en ordre anionique. Notons toutefois que le contraste F/Cl est faible comparé au pouvoir diffractant du réseau inorganique  $Ba_6Co_6O_{15,5}$ . L'évolution des paramètres de maille affinés sur poudre en fonction de la valeur de  $x$  est présentée figure 3.8. Comme nous l'avons vu lors de la comparaison des paramètres de maille des termes  $x=0$  et  $x=1$ , le paramètre de maille  $a$  est quasiment inchangé quelque soit la valeur de  $x$  tandis que le paramètre de maille  $c$  diminue quand  $x$  augmente. Ce résultat est en bon accord avec le remplacement progressif de gros anions chlore par de petits anions fluors au sein des couches  $[BaOX]$ .



**Figure 3.8 :** Evolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction de  $x$  pour les membres de la solution solide  $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$

La figure 3.9.a présente l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les compositions  $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$  et  $1$  de la solution solide  $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$ . Pour chacun des composés, le passage du domaine paramagnétique au domaine antiferromagnétique à  $T_N$  est clairement marqué et se situe dans une zone de températures comprises entre 145 et 125 K. Il n'existe pas, à première vue, de relation claire entre l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique et le rapport F/Cl dans ces matériaux.

Cependant, si nous déterminons la pente de la courbe  $\chi^{-1}=f(T)$  dans le domaine paramagnétique (linéaire), et que nous comparons la valeur de ces pentes pour chaque composition, nous pouvons en déduire que la pente augmente continûment avec la valeur de x (figure 3.9.b). En d'autres termes, la substitution des atomes de chlore par des atomes de fluor entraîne une diminution progressive du moment effectif dans le domaine paramagnétique. Il semble donc possible de « contrôler » l'état de spin des atomes de cobalt octaédriques dans les tétramères  $Co_4O_{15}$  par substitution F/Cl.



**Figure 3.9 :** Pour cinq membres de la solution solide  $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15.5}$  (a) évolution thermique de la susceptibilité magnétique et (b) représentation de la pente de la courbe  $\chi^{-1}=f(T)$  déduite du domaine paramagnétique

Comme nous l'avons vu en 1.3.1, la valeur de moment effectif expérimental de 11,26  $\mu B/u.f.$  pour  $Ba_6Co_6ClO_{15.5}$  s'explique plutôt bien en considérant la configuration de spin  $Co(3)^{4+} IS + Co(1)^{3+} HS + Co(2)^{3+} BS$ . Nous pouvons résumer l'état de spin des atomes magnétiques dans ce matériau par la formule  $Ba_6(Co^{4+}_{IS})_2(Co^{3+}_{BS})_2(Co^{3+}_{HS})_2ClO_{15.5}$  valable pour la composition limite  $x=0$  de la solution solide. Dans le composé entièrement fluoré, la configuration de spin  $Co(3)^{4+} IS + Co(1)^{3+} BS + Co(2)^{3+} BS$  conduit à une valeur de moment effectif théorique de 5,47  $\mu B/u.f.$  qui est en relativement bon accord avec la valeur déterminée expérimentalement ( $\mu_{eff}=6,82 \mu B/u.f.$ ), moyennant une certaine quantité de moment orbital non pris en compte par la formule approchée utilisée pour calculer le moment théorique. L'état de spin des atomes magnétiques pour la composition limite  $x=1$  s'écrit donc  $Ba_6(Co^{4+}_{IS})_2(Co^{3+}_{BS})_2(Co^{3+}_{BS})_2FO_{15.5}$ . Insistons à nouveau sur le fait que les configurations de spin proposées ici font intervenir des modèles idéaux. Il n'est bien entendu pas possible d'assurer un couplage magnétique



tridimensionnel si les atomes de cobalt octaédriques sont en configuration *Bas Spin* ( $S=0$ ). Ce modèle nous permet juste de déterminer de façon qualitative la configuration de spin adoptée par les atomes de cobalt octaédrique, à savoir une tendance *Haut Spin* pour Co(1) dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  et une tendance *Bas Spin* pour Co(1) dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{15,5}$ . Compte tenu des configurations de spin des atomes de cobalt dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  et  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{15,5}$ , nous pouvons résumer l'état de spin dans chacun des membres de la solution solide par la formule générale  $\text{Ba}_6(\text{Co}^{4+}_{\text{IS}})_2(\text{Co}^{3+}_{\text{BS}})_2(\text{Co}^{3+}_{\text{HS}})_{2-2x}(\text{Co}^{3+}_{\text{BS}})_{2x}\text{Cl}_{1-x}\text{F}_x\text{O}_{15,5}$  qui traduit le passage de  $x \text{Co}^{3+}_{\text{HS}}$  en  $x \text{Co}^{3+}_{\text{BS}}$  par substitution de  $x$  atomes de chlore par  $x$  atomes de fluor.

Comme nous l'avons déjà évoqué, il est possible de calculer, pour chaque terme de la solution solide, la valeur de moment effectif théorique engendrée par les états de spin proposés pour les atomes de cobalt. Toujours en faisant l'approximation que le moment orbital est bloqué ( $L=0$ ), nous calculons le moment théorique par la

formule  $\mu_{\text{eff}} = g_s \cdot \sqrt{2 \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{2} + (2-2x) \times 2 \times 3}$  avec  $g_s=2$ . Cependant, comme nous l'avons

indiqué précédemment, le moment orbital dans ce type de composés est loin d'être négligeable. Aussi, allons-nous utiliser une valeur de  $g_s$  différente de 2 qui permettra de représenter une certaine quantité de moment orbital non prise en compte par la formule approchée. Pour déterminer la valeur de  $g_s$ , nous allons utiliser le moment effectif expérimental obtenu pour  $x=1$

( $\mu_{\text{eff}}=6,82 \mu\text{B/u.f.}$ ). Le facteur  $g_s$  doit donc satisfaire à l'équation  $6,82 = g_s \times \sqrt{2 \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{2}}$ , soit

$g_s=2,5$ . Les valeurs de moment effectif théorique pour les autres compositions de la solution

solide seront donc calculées par la formule  $\mu_{\text{eff}} = 2,5 \times \sqrt{2 \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{2} + (2-2x) \times 2 \times 3}$ . Cette

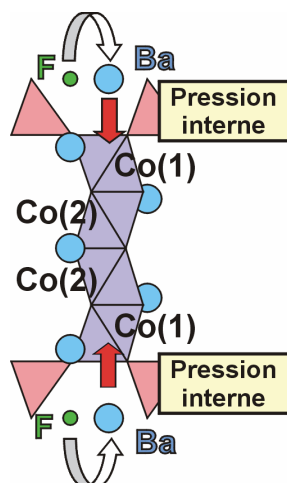
approche, bien que simpliste, permet d'obtenir des valeurs de moment effectif théoriques plus proches des valeurs expérimentales. Notons que la valeur de  $g_s=2,5$  que nous avons déterminé est en bon accord avec des valeurs de  $g_s$  dans d'autres phases cobaltites. Par exemple, il a été calculé que  $g_s=2,28$  dans le matériau  $\text{LaCoO}_3$  [Zobel 2002]. Le tableau 3.5 présente les moments effectifs expérimentaux et calculés par la formule approchée corrigée pour chacun des membres de la solution solide  $\text{Ba}_6\text{Co}_6(\text{Cl}_{1-x}\text{F}_x)\text{O}_{15,5}$ . Le bon accord entre moments effectifs théoriques et expérimentaux est remarquable et valide l'hypothèse de la transformation HS  $\rightarrow$  BS de l'état de spin de Co(1) par substitution des atomes de chlore par des atomes de fluor.

**Tableau 3.5 : Moments effectifs expérimentaux et théoriques de chaque membre de la solution solide  $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$**

$Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$	$\mu_{\text{eff}}$ expérimental ( $\mu\text{B/u.f.}$ )	$\mu_{\text{eff}}$ théorique ( $\mu\text{B/u.f.}$ )
$x=0$	11,26	11,04
$x=0,25$	10,58	10,15
$x=0,5$	9,35	9,18
$x=0,75$	8,54	8,10
$x=1$	6,82	6,82

Au vu des résultats précédents, la nature de l'halogène semble jouer un rôle important sur la configuration de spin du cobalt octaédrique terminal Co(1). Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 2, les composés oxychlorure et oxyfluorure ( $n=4$ ) diffèrent principalement par la valeur du paramètre de maille  $c$ . Pour rappel, les paramètres de maille affinés sur poudre sont  $a=5,670(1)$  Å,  $c=14,516(1)$  Å et  $V=404,1(1)$  Å<sup>3</sup> pour  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $a=5,6683(5)$  Å,  $c=14,277(3)$  Å et  $V=397,25(9)$  Å<sup>3</sup> pour  $Ba_6Co_6FO_{15,5}$ . La substitution des atomes de chlore par des atomes de fluor entraîne donc une compression du volume total de la maille d'environ 2%. Par analogie avec des travaux récents sur l'influence de la pression hydrostatique sur l'état de spin dans des matériaux à base de cobalt, nous pouvons dès lors suggérer un effet de type « pression chimique » pour expliquer la transformation HS  $\rightarrow$  BS de l'état de spin de Co(1). En effet, il a été montré pour des composés de formulation  $La_xSr_{1-x}CoO_3$  [Vanko 2006, Lengsdorf 2007] qu'en augmentant la pression (jusqu'à 14 GPa), on pouvait induire une transition continue de spin d'un état *Haut Spin* vers un état *Bas Spin*. On peut dans notre cas imaginer un effet similaire mais au lieu d'appliquer une pression externe, on appliquerait, par substitution du chlore par le fluor, une pression interne. L'influence des liaisons chimiques semble ainsi jouer un rôle important quant aux configurations de spin adoptées par les atomes de cobalt octaédriques comme cela a déjà été rapporté [Demazeau 1992-a, Demazeau 1992-b]. Un mécanisme plausible permettant d'expliquer ce changement de configuration de spin fait intervenir l'atome de baryum qui participe aux couches [BaOF] et [BaOCl]. En effet, cet atome de baryum est situé à la verticale de l'atome de cobalt terminal des unités trimères et tétramères (atome apical) et influe donc directement sur l'atome Co(1). Dans le cas des composés oxyfluorures, les distances Ba-Co(1) sont de 3,432(2) Å et 3,480(2) Å pour  $Ba_5Co_5FO_{13}$  et  $Ba_6Co_6FO_{15,5}$  respectivement tandis qu'elles sont plus longues

dans le cas des composés oxychlorures (3,600(2) Å et 3,56(2) Å pour  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  et  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ ). Ainsi, le remplacement de chlore par du fluor induit un déplacement de l'atome de baryum apical, atome de baryum qui va appliquer une « pression chimique » sur l'atome de cobalt Co(1) (figure 3.10). Les distances Ba-Co(1) plus courtes pour les composés fluorés que pour les composés chlorés montrent que l'atome de cobalt terminal Co(1) est plus comprimé dans les composés oxyfluorures que dans les composés oxychlorures. Cet effet de compression se répercute ainsi sur l'état de spin de Co(1), le faisant passer d'un état HS à un état BS par augmentation de la pression interne.



**Figure 3.10 :** Représentation schématique du mécanisme de pression interne induite par les atomes de baryum sur les atomes de cobalt Co(1)

## 1.4 – Force des couplages antiferromagnétiques

Les mesures de susceptibilité ont montré que les propriétés magnétiques des oxychlorures, des oxyfluorures et des membres de la solution solide  $\text{Ba}_6\text{Co}_6(\text{Cl}_{1-x}\text{F}_x)\text{O}_{15,5}$  étaient principalement dues au caractère antiferromagnétique du couplage Co(3)-Co(3) dans les dimères tétraédriques. Le rôle des connecteurs ferromagnétiques  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  est plus flou mais nous savons qu'ils assurent les couplages magnétiques tridimensionnels dans les structures et qu'il est possible de modifier l'état de spin des atomes de cobalt les constituant par effet de « pression chimique ».

La force du couplage magnétique dans ces composés se reflète principalement sur deux valeurs caractéristiques :

1 – la température de Néel ( $T_N$ ) : c'est la température à laquelle les couplages antiferromagnétiques (alignement des spins) prennent l'ascendant sur l'effet de l'agitation thermique (spins orientés de façon aléatoire). Plus la température de Néel est élevée, plus les couplages antiferromagnétiques sont forts

2 – la constante de Weiss  $\theta_c$  : elle est directement reliée à la force des couplages antiferromagnétiques notée  $J$ . Plus la valeur de  $\theta_c$  est négative, plus les couplages antiferromagnétiques sont importants. Il est possible d'obtenir une estimation de la force des couplages antiferromagnétiques  $J$  dans les composés étudiés en utilisant la formule  $\theta_c = \frac{zS(S+1)J}{3k}$ , valable dans l'approximation du champ moyen et où  $k$  est la constante de Boltzman ( $k=8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$ ) et  $z$  le nombre de plus proches voisins d'un atome magnétique donné portant un spin  $S$  [Kahn 1992, Kahn1993]. Rappelons que l'approximation du champ moyen consiste à dire que le champ que subit une particule au sein d'un système de  $N$  particules en interactions est approximativement la moyenne des champs créés par les autres particules.

Nous pouvons donc calculer la force des couplages antiferromagnétiques  $J$  pour chacun des membres de la solution solide. Pour faire le calcul de  $J$ , nous supposons que seuls les couplages antiferromagnétiques à l'intérieur des dimères tétraédriques  $Co_2O_7$  sont responsables de la valeur de  $\theta_c$  ce qui induit que chaque atome  $Co(3)^{4+}$  ( $S=3/2$ ) a un seul voisin ( $z=1$ ). Le calcul de  $J$  s'effectue alors par la formule  $J = \frac{3 \times \theta_c \times k}{\frac{3}{2} \times \frac{5}{2}}$ . Le tableau 3.6 présente les températures

de Néel, les constantes de Weiss et l'estimation de la force des couplages antiferromagnétiques  $J$  pour différentes compositions de la solution solide  $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$ .

**Tableau 3.6 : Températures de Néel, constantes de Weiss et estimation des constantes de couplages antiferromagnétiques pour différents membres de la solution solide  $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$**

$Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$	$T_N$ (K)	$\theta_c$ (K)	$J/k$ (K)	$J$ (eV)
$x=0$	135	-983	786	0,067
$x=0,25$	142	-1585	1268	0,109
$x=0,5$	140	-866	693	0,059
$x=0,75$	132	-681	545	0,047

<b>x=1</b>	126	-290	232	0,020
------------	-----	------	-----	-------

De façon générale, les valeurs de  $T_N$  et de  $J$  dans ces composés sont élevées et traduisent la force importante des couplages AF dans les dimères tétraédriques  $Co_2O_7$ . Cette « puissance » des couplages AF est illustrée par la linéarité à 4 K de la courbe  $M=f(H)$  du composé  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  (figure 3.1). L'application d'un champ de 5 teslas ne suffit en effet pas à « casser » l'ordre AF dans le matériau. Nous verrons dans la partie suivante du manuscrit que ce n'est pas le cas pour les composés oxybromures  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  et  $Ba_6Co_5BrO_{14}$ . Ceux-ci présentent en effet un ordre antiferromagnétique à basse température qui peut être détruit par application d'un champ magnétique, même faible.

L'évolution de la force des couplages antiferromagnétiques en fonction de  $x$  est principalement fonction de deux paramètres qui agissent en sens inverse :

- 1 – le remplacement des atomes de chlore par des atomes de fluor fait passer les atomes  $Co(1)$  octaédriques d'un état *Haut Spin* à un état *Bas Spin*, ce qui induit moins d'électrons célibataires pouvant réaliser le transfert de l'information magnétique. Par conséquent, les connecteurs ferromagnétiques sont moins efficaces pour des valeurs de  $x$  élevées, ce qui a tendance à diminuer la force des couplages AF
- 2 – la substitution des atomes de chlore par des atomes de fluor induit une compression nette du paramètre de maille  $c$  et donc une réduction des distances  $Co-Co$ , ce qui a tendance à augmenter la force des couplages AF. Néanmoins, les très faibles différences dans les distances  $Co-Co$  entre les deux composés limites (tableau 2.4) montrent que ce paramètre est de moindre importance

La diminution progressive de la force des couplages antiferromagnétiques au fur et à mesure que  $x$  augmente ( $\sim 0,067$  eV pour  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et  $\sim 0,020$  eV pour  $Ba_6Co_6FO_{15,5}$ ) est donc à relier aux états de spin des atomes de cobalt dans les connecteurs ferromagnétiques  $Co_4O_{15}$  qui sont plus élevés pour  $x=0$  ( $Co(1)^{3+}$  HS +  $Co(2)^{3+}$  BS) que pour  $x=1$  ( $Co(1)^{3+}$  BS +  $Co(2)^{3+}$  BS). Signalons toutefois l'anomalie au niveau de la composition  $x=0,25$  qui présente les valeurs de  $T_N$  et de  $J$  les plus élevées, donc les couplages AF les plus forts. Contrairement aux autres membres de la solution solide, pour cette composition particulière ( $x=0,25$ ), l'effet 2 semble prendre le dessus sur l'effet 1 dans la compétition qui les oppose.

---

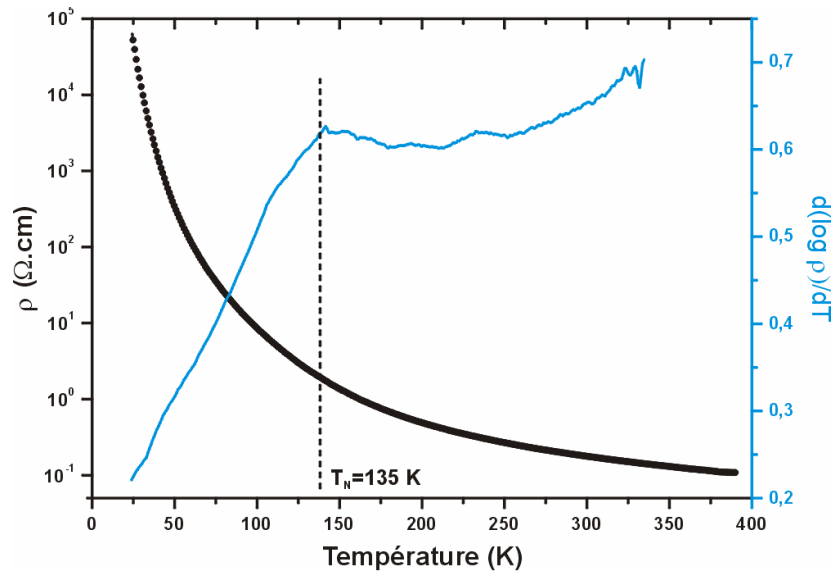
## 1.5 – Propriétés électriques

---

### 1.5.1 – Résistivité en fonction de la température

Des mesures de résistance en fonction de la température ont été effectuées sur un magnétomètre OXFORD MAGLAB EXA par la méthode classique des quatre pointes avec un courant continu de 100 nA. Les échantillons ont préalablement été mis sous la forme de parallélépipèdes puis frittés à la température de synthèse du matériau. La résistivité a été calculée à partir de la résistance via le facteur  $l/s \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ . Seules les propriétés électriques de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  ont pu être mesurées. En effet, compte tenu des conditions de synthèse particulières du composé  $Ba_5Co_5ClO_{13}$  (chauffage à haute température suivi d'une trempe), des barreaux frittés n'ont pas pu être réalisés pour ce matériau.

La figure 3.11 présente l'évolution de la résistivité de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  en fonction de la température, de 400 K à 4 K. L'allure de la courbe exprime un comportement semi-conducteur, puisque que la résistivité augmente quand la température diminue. La dérivée  $d(\log \rho)/d(T)$  en fonction de T confirme la température de Néel mise en évidence par les mesures de susceptibilité magnétique, avec un changement de régime à 135 K. A 400 K, la résistivité de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  est d'environ  $0,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ . Cette valeur est à comparer avec les valeurs de résistivité à la même température des composés 2H- $BaCoO_3$  ( $\sim 0,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ), 12H- $BaCoO_{2,6}$  ( $\sim 1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ) et 5H- $BaCoO_{2,74}$  ( $\sim 10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ). Les composés 12H et 5H de la famille  $BaCoO_{3,\delta}$  ont les résistivités les plus grandes, probablement du au fait que dans ces matériaux, les chaînes de polyèdres à base de cobalt sont rompues, ce qui n'est pas le cas dans le composé oxychlorure ou dans 2H- $BaCoO_3$ .



**Figure 3.11 : Evolution thermique de la résistivité de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et dérivée  $d(\log \rho)/d(T)$  en fonction de  $T$**

Dans le domaine de température exploré, le comportement du matériau est régi par des mécanismes de type « Variable Range Hopping » (noté VRH) c'est-à-dire que la dimensionnalité du système peut être mise en évidence par la linéarité d'une courbe  $\log \rho = f(T^{-x})$  [Hill 1976, Mansfield 1991]. Comme le montre la dérivée  $d(\log \rho)/d(T)$  en fonction de  $T$ , l'évolution thermique de la résistivité de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  présente deux régimes différents, selon que l'on se place à des températures supérieures ou inférieures à  $T_N = 135$  K :

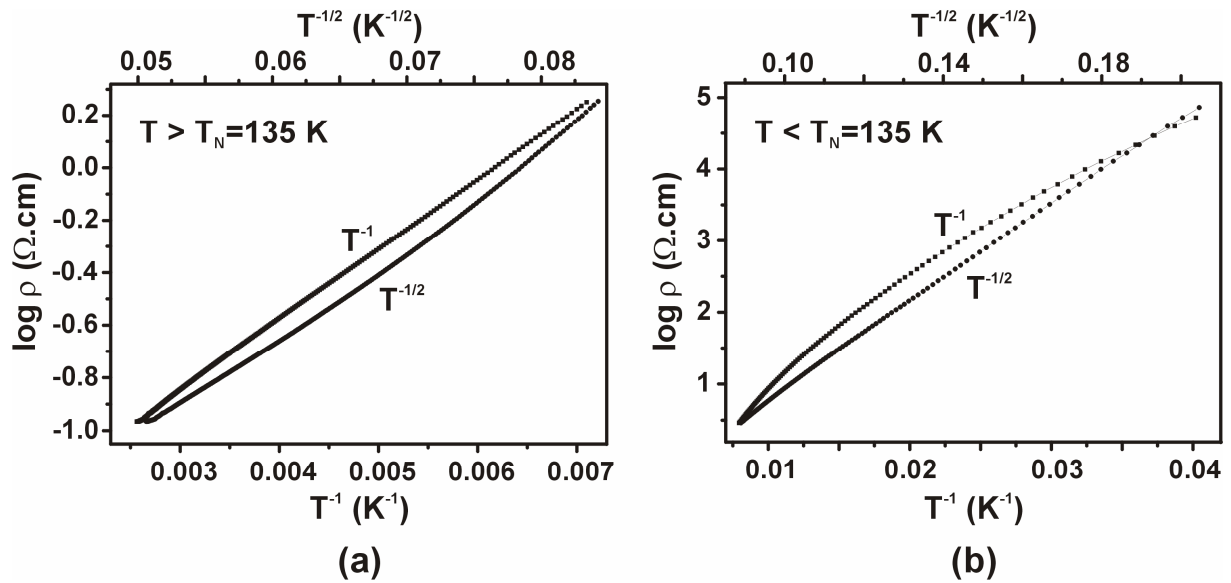
1 –  $T > T_N = 135$  K : l'évolution de la résistivité en fonction de la température suit une loi de type

Arrhenius  $\rho = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$  au vu de la linéarité de la courbe  $\log \rho = f(T^{-1})$  (figure 3.12.a). De cette

loi peut être déduite l'énergie d'activation  $E_a = 0,053$  eV. Dans ce domaine de température, la courbe  $\log \rho = f(T^{-1/2})$  n'est pas linéaire (figure 3.12.a) ce qui suggère une conductivité bidimensionnelle dans le plan (ab)

2 –  $T < T_N = 135$  K : dans cette gamme de température, la résistivité du matériau augmente brusquement au fur et à mesure que la température diminue. Le tracé des courbes  $\log \rho = f(T^{-1})$  et  $\log \rho = f(T^{-1/2})$  montre une linéarité de la courbe en  $T^{-1/2}$  (figure 3.12.b) qui est généralement observée, pour des mécanismes de type VRH, soit dans le cas de « Hopping 1D » entre états localisés (localisation de type Anderson [Anderson 1958]), soit dans le cas d'un gap de type Coulomb avec de fortes interactions électrons – électrons indépendantes de la dimensionnalité du système (modèle de type Efros-Shklovskii [Efros 1975]). Compte tenu de la qualité de nos

données expérimentales, le modèle type Efros-Shklovskii ne peut pas être totalement exclu. Néanmoins, nous pouvons supposer qu'en dessous de  $T_N$ , l'alignement des spins, dû à la mise en place de couplages magnétiques dans le matériau, favorise un chemin de conduction le long de l'axe c. De ce fait, le mécanisme de type « Hopping 1D » semble l'hypothèse la plus plausible avec une conductivité électronique le long de l'axe c dans les chaînes de polyèdres à base de cobalt. Cependant, n'oublions pas que les mesures de résistivité ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents, et que, par conséquent, le caractère monodimensionnel du chemin de conduction peut être largement atténué par des effets de joints de grains.

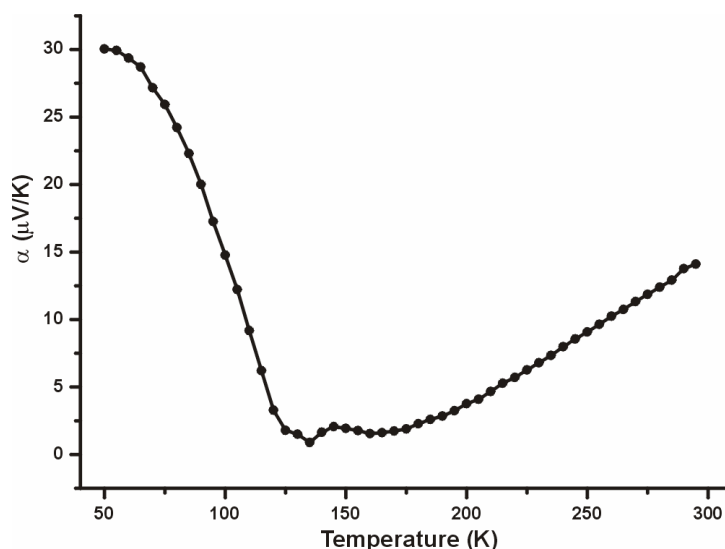


**Figure 3.12 :** Représentation des courbes  $\log \rho = f(T^{-1})$  et  $\log \rho = f(T^{-1/2})$  dans les domaines de température (a) de 400 K à  $T_N = 135 \text{ K}$  et (b) de  $T_N = 135 \text{ K}$  à 4 K

### 1.5.2 – Pouvoir thermoélectrique

La figure 3.13 présente l'évolution du coefficient thermoélectrique de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  en fonction de la température à champ nul. Le coefficient Seebeck est petit et positif sur la gamme de température explorée, ce qui indique que les propriétés de transport sont régies par des porteurs de type p, autrement dit des trous. Ce résultat est en bon accord avec le fait que la conduction dans le composé est réalisée par le transfert d'un centre portant un excédent de trous ( $Co^{4+}$ ) vers un centre accepteur ( $Co^{3+}$ ). Ceci implique l'existence de métaux de transition à des degrés d'oxydation et ce qui confirme la valence mixte (+3,33) des atomes de cobalt dans le matériau.





**Figure 3.13 : Evolution thermique du coefficient thermoélectrique de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$**

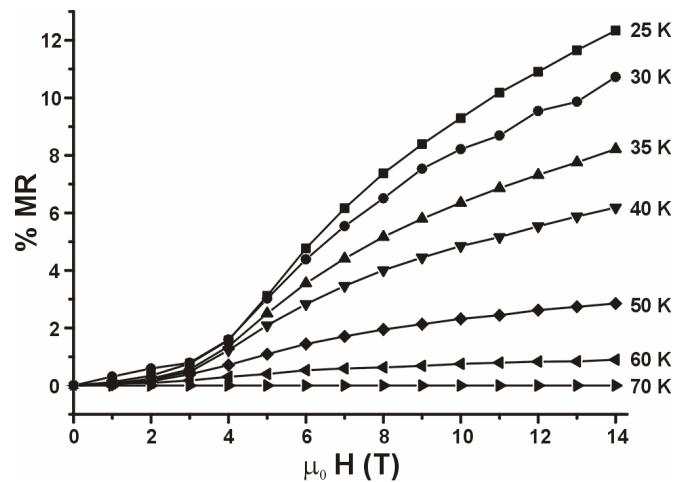
Pour des températures supérieures à  $T_N=135$  K, le coefficient Seebeck décroît progressivement au fur et à mesure que la température diminue pour atteindre une valeur quasi nulle à la température de Néel. Ceci conforte le fait que la mobilité des porteurs de type p (les trous) est activée thermiquement (linéarité de la courbe  $\log \rho=f(T^{-1})$  dans ce domaine de température). En théorie, quand  $\alpha = 0$ , la mobilité des trous est équivalente à celle des électrons conduisant à une diminution de la conductivité. En dessous de  $T_N=135$  K, l'augmentation rapide du coefficient thermoélectrique confirme la mise en place de couplages magnétiques qui modifient le facteur de dégénérescence de spin  $\beta$ , comme cela a été reporté dans de nombreux cas [Mentré 1997]. Notons que, de façon étonnante, la valeur de  $\alpha$  est petite, contrairement à ce qui est attendu considérant la résistivité élevée du matériau. Peu de résultats ont été reportés dans la littérature concernant le coefficient Seebeck de matériaux avec des chemins de conduction monodimensionnels. Dans  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ ,  $\alpha$  est positif et élevé ( $\alpha \sim +500 \mu\text{V/K}$  à 175 K) [Yamaura 2001], en bon accord avec la résistivité élevée mesurée sur des échantillons monocristallins. Par ailleurs,  $\alpha$  est quasi nul dans  $\text{Ba}_2\text{CoO}_4$  (dans la structure, tous les atomes de cobalt sont en environnement tétraédrique), même si la résistivité est élevée et le comportement électrique de type semi-conducteur [Boulahya 2006]. Une hypothèse avancée pour expliquer ce faible pouvoir thermoélectrique est une possible hybridation des orbitales des atomes métalliques avec celles des atomes d'oxygène. Dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ , de tels phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer le faible pouvoir thermoélectrique mesuré en considérant la possibilité de magnétisme itinérant provenant des mécanismes de couplages directs dans les unités tétramères  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$ .

### 1.5.3 – Magnétorésistance

Les mesures de magnétorésistance ont été réalisées sur un appareil 14T PPMS Quantum Design. A température fixée, le champ magnétique a été varié de 0 à 14 teslas par pas de 1 tesla et la résistivité correspondante enregistrée. La magnétorésistance est calculée par la formule

$$\%MR = 100 \cdot \left( \frac{\rho_H - \rho_{H=0}}{\rho_H} \right) \text{ où } \rho_H \text{ est la résistivité à champ magnétique donné et } \rho_{H=0} \text{ la résistivité}$$

à champ nul.



*Figure 3.14 : Evolution de la magnétorésistance de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  en fonction de la température et du champ magnétique appliqué*

La figure 3.14 présente l'évolution de la magnétorésistance de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. La magnétorésistance du composé augmente progressivement en même temps que le champ magnétique augmente ou que la température diminue, pour atteindre une valeur d'environ 12 % à 14 teslas et 25 K. Etant donné les effets de joints de grain dû au fait que l'échantillon est sous forme pulvérulente, seule une analyse qualitative des phénomènes observés sera réalisée. La magnétorésistance peut ainsi être

décrite par une fonction de type  $\ln\left(\frac{\rho_H}{\rho_{H=0}}\right)$  proportionnelle à  $H^2$  pour des champs magnétiques

faibles et qui a tendance à saturer à champ magnétique élevé. Cette observation, combinée au fait que la magnétorésistance augmente quand la température diminue, est en bon accord avec la modélisation attendue pour des systèmes VRH de type « Hopping 1D » ou ES, le mécanisme par « Hopping » semblant le plus plausible comme développé dans la partie consacrée à l'étude de la résistivité en fonction de la température.

---

## 2 – Les bromo-cobaltites $\text{Ba}_{n+3}\text{Co}_{n+2}\text{BrO}_{3n+5}$

Comme pour les oxychlorures de cobalt de la partie précédente, les propriétés magnétiques des termes  $n=3$  et  $n=4$  de la famille oxybromure  $\text{Ba}_{n+3}\text{Co}_n\text{Co}_2\text{BrO}_{3n+5}$  ont été étudiées en détail, cette étude étant rendue possible par la préparation d'échantillons pulvérulents monophasés. Commençons par les mesures de susceptibilité magnétique.

---

### 2.1 – Mesures de susceptibilité magnétique : mise en évidence de deux transitions à basse température

Les susceptibilités magnétiques des deux phases ont été mesurées sur un magnétomètre Oxford Maglab EXA à partir d'échantillons pulvérulents polycristallins. Les expériences ont été réalisées en mode DC par extraction sous un champ magnétique continu de 1 tesla entre 300 et 4K en conditions FC. De plus, nous avons bénéficié de mesures magnétiques complémentaires sur SQUID à l'ICMCB (Université de Bordeaux, France).

---

#### 2.1.1 – Compétition entre couplages ferro et antiferromagnétiques

La figure 3.15.a présente l'évolution de la susceptibilité magnétique et de son inverse en fonction de la température pour le terme  $n=4$ ,  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$ . L'allure de  $\chi=f(T)$  est relativement complexe, et met en évidence une première transition aux alentours de  $T_1=50$  K et une seconde vers  $T_2=30$  K. Dans son domaine paramagnétique, la courbe  $\chi^{-1}=f(T)$  a été modélisée par une loi de type Curie-Weiss qui conduit aux valeurs caractéristiques  $\theta_C=55$  K et  $\mu_{\text{eff}}=7,64$   $\mu\text{B}/\text{u.f.}$  (soit  $\mu_{\text{eff}}=3,12$   $\mu\text{B}/\text{Co}$ ). L'allure de la courbe aux alentours de  $T_1$  est plutôt caractéristique d'une mise en ordre antiferromagnétique avec, au refroidissement, une évolution semblable à celle du passage d'une température de Néel (susceptibilité magnétique qui augmente puis diminue au passage de  $T_1$ ). Aussi nous attribuons la première transition magnétique observée à l'apparition de couplages antiferromagnétiques dans le matériau à  $T_1=50$  K. Par ailleurs, la valeur de  $\theta_C$  positive ( $\theta_C=55$  K) amène à conclure à l'existence d'interactions ferromagnétiques prédominantes. En

dessous de  $T_2$ , l'allure générale de la courbe  $\chi=f(T)$  évoque l'existence d'un moment net dans l'échantillon. Cet aspect sera confirmé par les mesures d'aimantation (présentées dans la suite du manuscrit) qui s'écartent notablement de la linéarité et révèlent un caractère d'hystérèse des courbes  $M=f(H)$ . Nous pouvons dès lors en déduire une compétition importante entre couplages ferro et antiferromagnétiques dans le matériau à basse température. Nous verrons dans la suite du manuscrit que ces phénomènes sont dépendants de l'application ou non d'un champ magnétique extérieur.

L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique et de son inverse pour le composé  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  ( $n=3$ ) est présentée figure 3.15.b. De la même façon que pour le terme  $n=4$ , nous attribuons la première transition à une mise en ordre globalement antiferromagnétique à  $T_1=45$  K et la seconde transition à l'apparition de couplages ferromagnétiques rémanents à  $T_2=25$  K. Les constantes caractéristiques déduites du domaine paramagnétique linéaire valent  $\theta_C=45$  K et  $\mu_{\text{eff}}=7,98$   $\mu\text{B/u.f.}$  (soit  $\mu_{\text{eff}}=3,57$   $\mu\text{B/Co}$ ) pour le terme  $n=3$ .

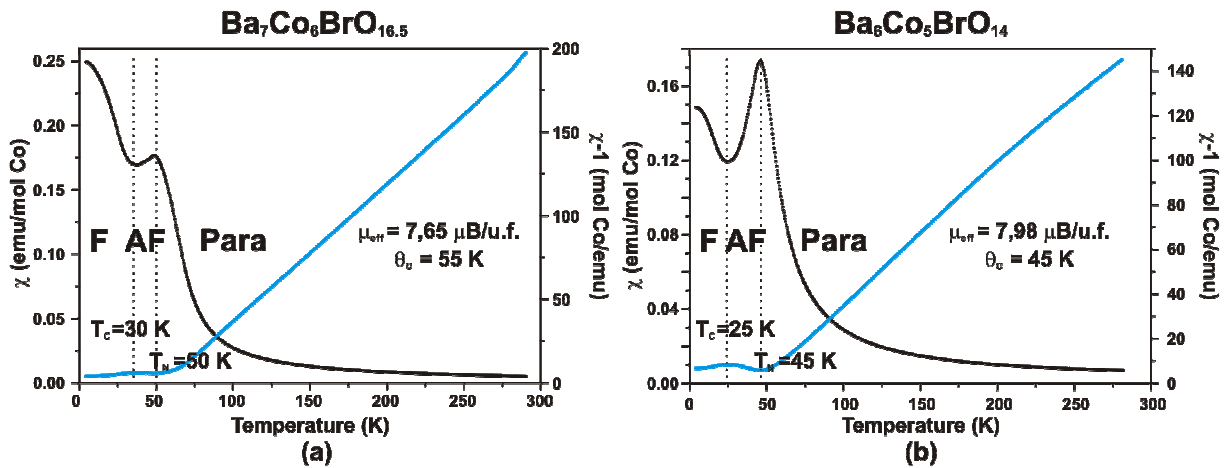


Figure 3.15 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique et de son inverse sous un champ magnétique continu de 1 tesla pour les composés (a)  $Ba_7Co_6BrO_{16.5}$  et (b)  $Ba_6Co_5BrO_{14}$

### 2.1.2 – “Pression chimique” induite par les doubles couches $[Ba_2O_2Br]$

Les valeurs de moments effectifs déduites des domaines paramagnétiques, sont sensiblement égales pour les deux composés oxybromures (7,65  $\mu\text{B/u.f.}$  et 7,98  $\mu\text{B/u.f.}$  pour les termes  $n=4$  et  $n=3$  respectivement). Elles sont inférieures aux valeurs de moment effectif

obtenues pour les composés oxychlorures (pour rappel,  $\mu_{\text{eff}}=11,26 \mu\text{B/u.f.}$  pour  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ ) mais relativement proches de celles mesurées pour les composés oxyfluorures ( $\mu_{\text{eff}}=6,82 \mu\text{B/u.f.}$  pour  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{15,5}$ ). Aussi, dans l'hypothèse d'un modèle idéal de charges localisées ( $\text{Co}^{3+}$  en sites octaédriques et  $\text{Co}^{4+}$  en sites tétraédriques), nous pouvons supposer que l'état de spin dans les composés oxybromures est globalement le même que dans les oxyfluorures, à savoir  $\text{Co}(3)^{4+}$  IS +  $\text{Co}(1)^{3+}$  BS +  $\text{Co}(2)^{3+}$  BS. Cette configuration conduit à un moment effectif théorique  $\mu_{\text{eff}}=5,47 \mu\text{B/u.f.}$  dans l'approximation du moment orbital bloqué, ou  $\mu_{\text{eff}}=6,82 \mu\text{B/u.f.}$  en utilisant  $g_s=2,5$  (présenté en 1.3.2) qui permet de tenir compte d'une contribution orbitale généralement importante dans le cas des cations cobalt. Rappelons que dans les composés de la solution solide  $\text{Ba}_6\text{Co}_6(\text{Cl}_{1-x}\text{F}_x)\text{O}_{15,5}$ , la présence de  $\text{Co}^{3+}$  *Haut Spin* et *Bas Spin* sur les sites octaédriques périphériques des sous-unités  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$  a été corrélée à un effet de « pression chimique » indirectement induit par la taille de l'anion. Ce dernier, en variant l'épaisseur de la couche centrale [BaOX], est capable de modifier la seconde sphère de coordination des atomes  $\text{Co}^{3+}$  concernés, notamment par le changement des distances apicales Ba-Co(1). Le tableau 3.7 présente un récapitulatif des distances Ba-Co(1) dans les oxyfluorures, oxychlorures et oxybromures étudiés dans ce manuscrit. Par analogie à ce qui a été dit précédemment, nous remarquons des distances apicales Ba-Co(1) courtes pour les composés bromés, en bon accord avec une configuration  $\text{Co}^{3+}$  *Bas Spin*. Notons qu'il est cependant difficile de comparer directement l'effet de compression induit par les couches [BaOX] et les doubles couches  $[\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}]$  compte tenu du fait que ces deux types de couches sont structurellement différentes.

**Tableau 3.7 : Distances Ba-Co(1) dans les termes n=3 et n=4 des composés oxyfluorures, oxychlorures et oxybromures**

	Distance Ba-Co(1) : terme n=3	Distance Ba-Co(1) : terme n=4	Etat de spin de l'atome Co(1)
<b>Oxybromures</b>	3,381(1) Å	3,398(2) Å	<i>Bas Spin</i> (S=0)
<b>Oxyfluorures</b>	3,432(2) Å	3,480(2) Å	<i>Bas Spin</i> (S=0)
<b>Oxychlorures</b>	3,600(2) Å	3,56(2) Å	<i>Haut Spin</i> (S=2)

---

## 2.2 – Structures magnétiques des phases oxybromures en l'absence de champ magnétique

Les expériences de diffraction des neutrons présentées dans cette partie ont été réalisées sur le diffractomètre G 41 (LLB, Saclay, France) à la longueur d'onde  $\lambda=2,425 \text{ \AA}$  entre 120 et 1,4 K. Il est important de noter que ces mesures ont été effectuées sans champ magnétique, par conséquent les phénomènes observés lors des mesures de susceptibilité magnétique ( $H=1$  tesla) et lors des expériences de diffraction neutronique ( $H=0$  tesla) ne sont pas tout à fait les mêmes.

---

### 2.2.1 – $n=4$ : $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$

La figure 3.16 présente l'évolution en fonction de la température des diffractogrammes de neutrons de  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  entre 120 et 1,4 K. Aux alentours de 70 K apparaissent des pics de diffraction supplémentaires d'origine magnétique (représentés par les étoiles sur la figure 3.16) que nous indexons en considérant un vecteur de propagation  $k=[000]$ , c'est-à-dire que la maille magnétique correspond à la maille nucléaire. Compte tenu des observations faites à partir des mesures de susceptibilité magnétique (transition para  $\rightarrow$  AF à  $T_1=50$  K), nous les attribuons à la mise en place d'un ordre antiferromagnétique à plus ou moins longue distance dès 70 K et optimale à 50 K. La deuxième transition magnétique, mise en évidence à partir des mesures de susceptibilité, n'est pas observée sur les diffractogrammes de neutrons ce qui indique qu'elle est probablement induite par l'effet du champ magnétique. Enfin, l'analyse très fine des intensités diffractées (présentée plus loin) dans la zone très basse température ( $\sim 10$  K) permet de mettre en évidence une troisième transition, qui comme nous le verrons, correspond à une légère redistribution des moments magnétiques des atomes de cobalt. Par conséquent, à ce stade du manuscrit, nous nous contenterons de préciser que la structure antiferromagnétique reste globalement inchangée en l'absence de champ extérieur sur tout le domaine de température.

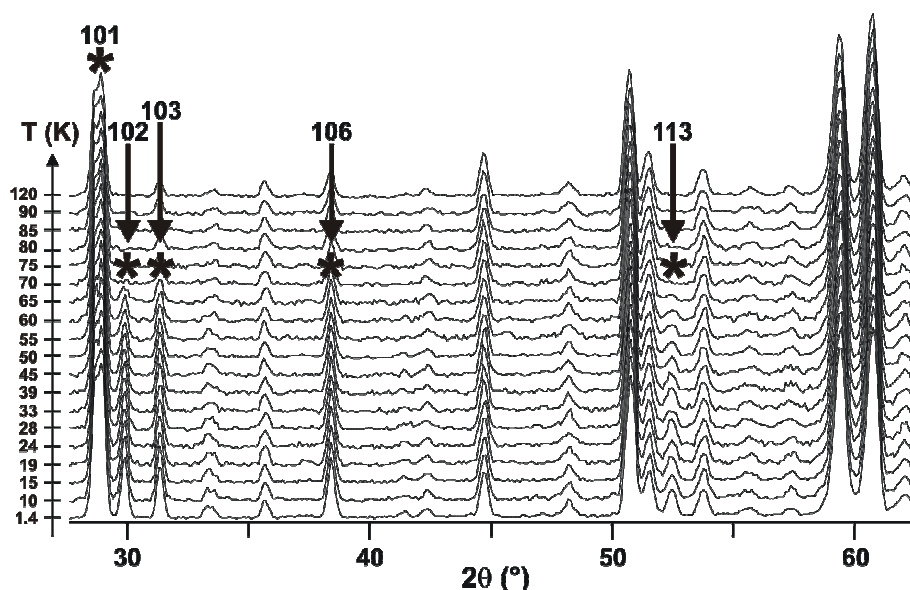


Figure 3.16 : Thermodiffractogrammes de neutrons du composé  $Ba_7Co_6BrO_{16.5}$

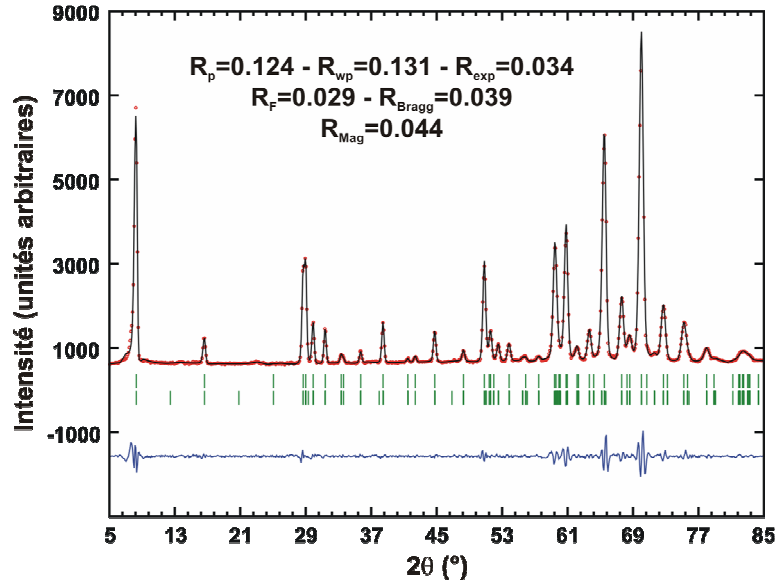
L'utilisation de la théorie des groupes a permis de déterminer les modèles de structures magnétiques compatibles avec le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , les trois atomes de cobalt magnétiques sur des sites cristallographiques 4f et le vecteur propagation  $k=[000]$ . Ainsi, la décomposition de la représentation magnétique correspondant aux positions 4f s'écrit :

$$\Gamma = 0 \Gamma_1^{(1)} + 1 \Gamma_2^{(1)} + 1 \Gamma_3^{(1)} + 0 \Gamma_4^{(1)} + 0 \Gamma_5^{(1)} + 1 \Gamma_6^{(1)} + 1 \Gamma_7^{(1)} + 0 \Gamma_8^{(1)} + 1 \Gamma_9^{(2)} + 1 \Gamma_{10}^{(2)} + 1 \Gamma_{11}^{(2)} + 1 \Gamma_{12}^{(2)}$$

L'absence systématique de contribution magnétique sur les raies  $00l$  sur le diffractogramme de neutrons à 1,4 K indique que les spins des atomes magnétiques sont orientés selon la direction cristallographique  $c$  c'est-à-dire que seulement certaines représentations irréductibles (ici d'ordre 1) sont à considérer. Dans l'hypothèse où tous les atomes magnétiques interagissent les uns avec les autres dans le domaine ordonné, les trois atomes de cobalt indépendants doivent satisfaire à la même représentation irréductible, autrement dit seuls les quatre modèles de structure magnétiques correspondants aux représentations  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_6$  et  $\Gamma_7$  ont été testés.

Comme dans le cas des composés oxychlorures, parmi les différents affinements réalisés, seul le modèle de structure magnétique correspondant à la représentation irréductible  $\Gamma_6$  converge avec des facteurs d'accord acceptables. Il représente une structure magnétique où deux blocs élémentaires 6H ferromagnétiques sont parfaitement antiferromagnétiques l'un par

rapport à l'autre. Les caractéristiques des structures magnétiques des composés oxychlorures présentées précédemment sont donc conservées. La figure 3.17 présente la superposition des diffractogrammes observé et calculé ainsi que les facteurs d'accord pour l'affinement réalisé à la longueur d'onde  $\lambda=2,425 \text{ \AA}$  sur le diffractogramme à 1,4 K en l'absence de champ magnétique.



*Figure 3.17: Facteurs d'accord et superposition des diffractogrammes observé (...) et calculé (----) du composé  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  à 1,4 K à la longueur d'onde  $\lambda=2,425 \text{ \AA}$  (données de diffraction des neutrons)*

Une vue de la structure magnétique de  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  est présentée figure 3.18. Les atomes de cobalt tétraédriques (Co(3)) portent un moment magnétique élevé de  $3,42(5) \mu B$  et sont couplés de façon ferromagnétique à l'intérieur d'un bloc 6H via les transmetteurs  $Co_4O_{15}$ . Les moments magnétiques portés par les atomes de cobalt octaédriques sont plus faibles ( $0,51(7) \mu B$  pour Co(1) et  $0,58(5) \mu B$  pour Co(2)) ce qui reflète le rôle prépondérant du couplage antiferromagnétique Co(3)-Co(3) sur les propriétés magnétiques du matériau. De façon générale, les couplages magnétiques dans les blocs 6H sont les mêmes dans l'oxychlorure  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  et l'oxybromure  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  avec un moment fort dans les sites tétraédriques et un moment plus faible dans les sites octaédriques. Cependant, deux différences importantes sont à noter entre les blocs magnétiques 6H des deux composés :

- 1 – le moment magnétique porté par Co(3) est bien plus élevé dans le composé oxybromure ( $3,42(5) \mu B/Co$ ) que dans le composé oxychlorure ( $2,85(7) \mu B/Co$ )
- 2 – nous avons vu que dans le cas de  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ , le moment magnétique porté par les atomes de cobalt octaédriques jouait un rôle peu important sur la qualité de l'affinement puisque nous



pouvions considérer un moment nul sur Co(1) et Co(2) moyennant environ 2% supplémentaire sur le facteur d'accord magnétique  $R_{\text{mag}}$ . Dans le cas de  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$ , si nous considérons les atomes Co(1) et Co(2) comme diamagnétiques, la qualité de l'affinement est considérablement dégradée (le facteur d'accord magnétique passe de  $R_{\text{mag}}=4,4\%$  à  $R_{\text{mag}}=13,6\%$ )

Ces différences, qui seront développées dans la discussion finale, trouvent vraisemblablement leur origine dans le fait que, dans le composé oxybromure, les blocs 6H adjacents ne sont pas connectés (structure bidimensionnelle) contrairement aux phases de type oxychlorure. La propagation de « l'information magnétique » selon  $c$  est donc limitée dans  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$ , ce qui se traduit par un moment magnétique sur Co(3) plus important et des moments sur les sites octaédriques plus localisés que dans le cas de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ . Dans le composé oxybromure, les électrons semblent confinés dans les blocs 6H, sans véritable transfert inter-blocs, contrairement au composé oxychlorure.

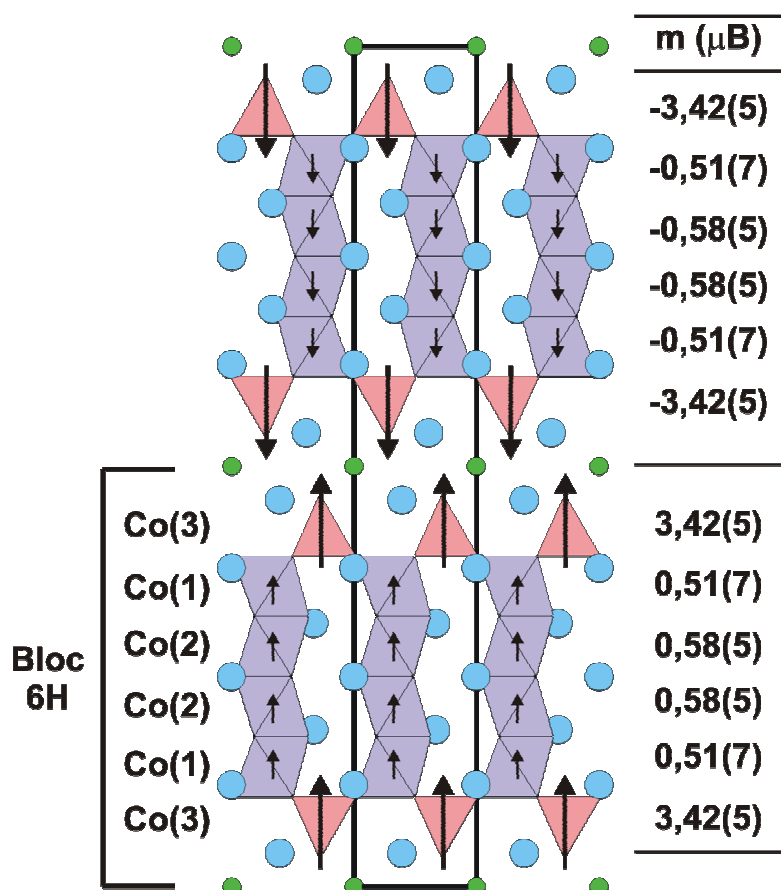
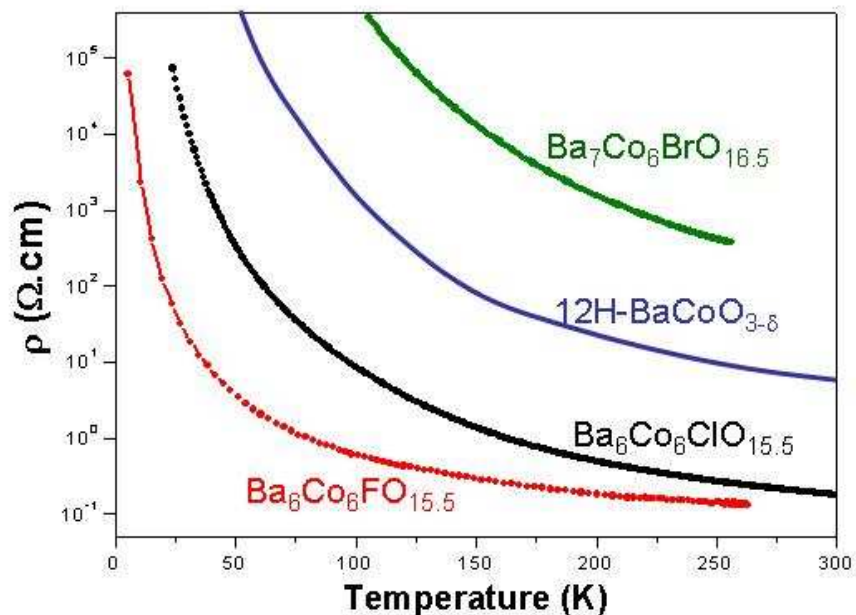


Figure 3.18 : Représentation de la structure magnétique à 1,4 K de  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$  sans champ magnétique. Le tableau présente les valeurs des moments magnétiques portés par chaque atome de cobalt

L'effet de confinement des électrons peut également être mis en évidence par la comparaison des résistivités des différentes phases cobaltites et halogéno-cobaltites. La figure 3.19 présente la superposition des évolutions thermiques des résistivités des composés  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  (résistance mesurée par la méthode des quatre pointes),  $12H-BaCoO_{2,6}$ , et  $6H-Ba_6Co_6XO_{15,5}$  ( $X=F$  et  $Cl$ ). Les quatre composés ont des comportements semi-conducteurs sur le domaine de température exploré. Les structures tridimensionnelles oxyfluorures et oxychlorures ont la résistivité la plus faible, probablement dû au fait que les blocs élémentaires 6H sont connectés le long de l'axe c ce qui assure une bonne mobilité des électrons. La structure bidimensionnelle 12H a une résistivité moyenne à cause de la déconnexion des blocs élémentaires le long de l'axe c. Enfin, la déconnexion claire et la distance importante entre deux blocs élémentaires 6H adjacents dans le composé oxybromure lui confère la résistivité la plus grande. L'évolution de la résistivité en fonction de la dimensionnalité des édifices cristallins image relativement bien une mobilité électronique réduite dans le cas du composé oxybromure, et donc un effet de confinement des électrons plus important.



*Figure 3.19 : Superposition des évolutions thermiques des résistivités des composés  $14H-Ba_7Co_6BrO_{16,5}$ ,  $12H-BaCoO_{2,6}$  et  $6H-Ba_6Co_6XO_{15,5}$  ( $X=F$  et  $Cl$ ).*

### 2.2.2 – n=3 : $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$

L'évolution en température des diffractogrammes de neutrons de  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  enregistrés à champ magnétique nul sur le diffractomètre G 41 (LLB, Saclay) à la longueur d'onde  $\lambda=2,425$  Å entre 120 et 1,5 K, est présentée figure 3.20. Comme pour le terme n=4 de la famille oxybromure, seule la transition paramagnétique  $\rightarrow$  antiferromagnétique est nettement observable sur les données de neutrons avec l'apparition de pics de diffraction supplémentaires aux alentours de 50 K, confirmant la température de Néel précédemment déterminée ( $T_1 = 45$  K). L'indexation des pics de diffraction d'origine magnétique est réalisée considérant un vecteur propagation  $k=[003/2]$  (doublement de la maille  $R\bar{3}m$  selon c). La mise en ordre ferromagnétique, observée sur les mesures de susceptibilité magnétique, n'est pas détectée sur les diffractogrammes de neutrons. La structure antiferromagnétique est par conséquent conservée sur tout le domaine basse température en l'absence de champ magnétique appliqué.

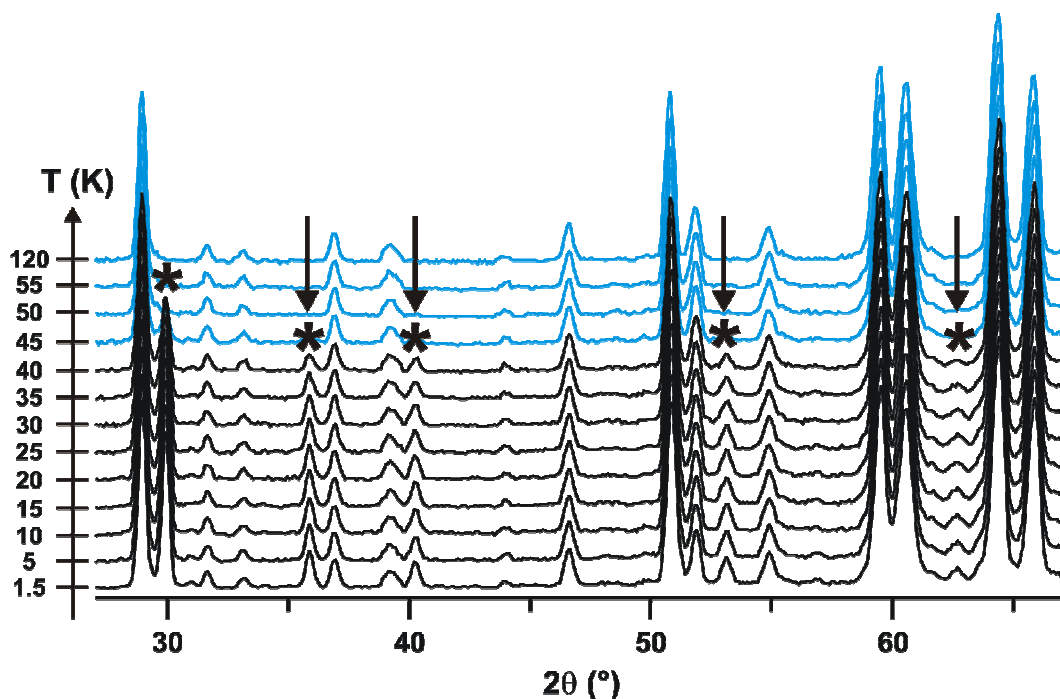


Figure 3.20 : Thermodiffractogrammes de neutrons du composé  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$

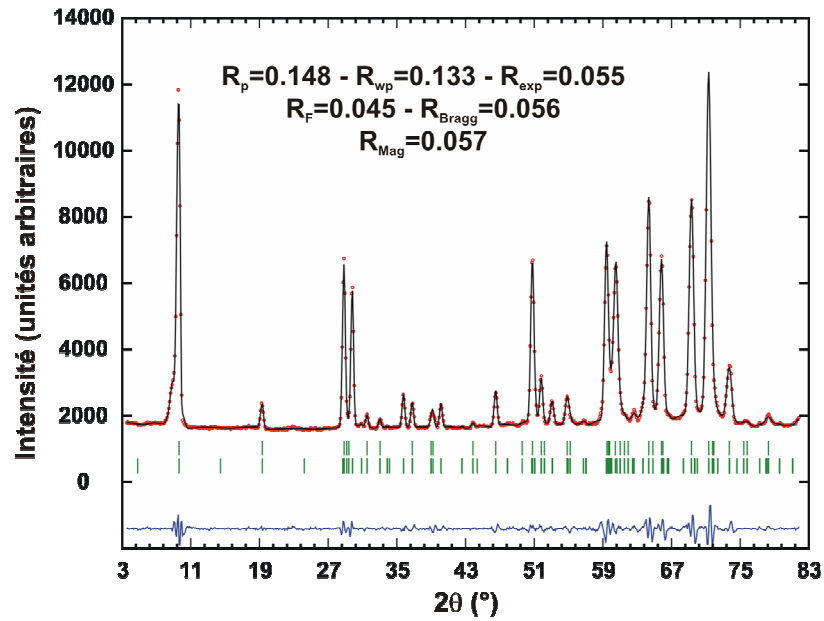
Dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  et considérant un vecteur propagation  $k=[003/2]$ , la décomposition de la représentation magnétique des sites 6c (Co(1) et Co(3)) s'écrit :

$$\Gamma = 0 \Gamma_1^{(1)} + 1 \Gamma_2^{(1)} + 1 \Gamma_3^{(1)} + 0 \Gamma_4^{(1)} + 1 \Gamma_5^{(2)} + 1 \Gamma_6^{(2)}$$

Pour les sites 3b (Co(2)), la décomposition de la représentation magnétique est :

$$\Gamma = 0 \Gamma_1^{(1)} + 1 \Gamma_2^{(1)} + 0 \Gamma_3^{(1)} + 0 \Gamma_4^{(1)} + 0 \Gamma_5^{(2)} + 1 \Gamma_6^{(2)}$$

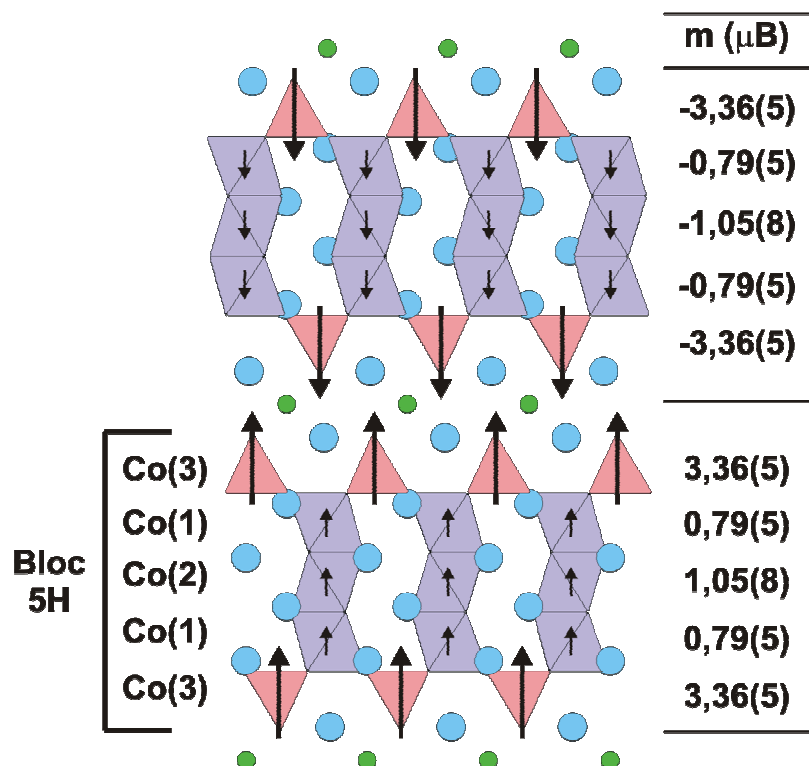
Une fois encore, sur le diffractogramme de neutrons à 1,5 K, l'absence systématique de contribution magnétique sur les raies 00l indique que les spins des atomes magnétiques sont orientés selon la direction cristallographique c (correspondant ici aux représentations irréductibles d'ordre 1). Comme les trois atomes de cobalt (Co(1), Co(2) et Co(3)) doivent avoir la même représentation irréductible (dans l'hypothèse où tous les atomes magnétiques interagissent les uns les autres), la seule structure magnétique possible est celle représentée par  $\Gamma_2$ . L'affinement de la structure magnétique a par conséquent été conduit en considérant ce modèle. La figure 3.21 présente la superposition des diffractogrammes observé et calculé ainsi que les facteurs d'accord pour l'affinement réalisé en l'absence de champ magnétique appliqué à la longueur d'onde  $\lambda=2,425 \text{ \AA}$  sur le diffractogramme à 1,5 K.



*Figure 3.21 : Facteurs d'accord et superposition des diffractogrammes observé (...) et calculé (---) du composé  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  à 1,5 K à la longueur d'onde  $\lambda=2,425 \text{ \AA}$  (données de diffraction des neutrons)*

La structure magnétique de  $Ba_6Co_5BrO_{14}$ , selon la direction (010), est représentée figure 3.22. Tous les atomes formant un bloc 5H sont couplés de façon ferromagnétique avec des

moments de  $3,36(5) \mu\text{B}$  sur les atomes tétraédriques Co(3) et  $0,79(5) \mu\text{B}$  et  $1,05(8) \mu\text{B}$  sur les atomes octaédriques Co(1) et Co(2) respectivement. Comme dans les composés étudiés précédemment, deux blocs 5H adjacents sont couplés de façon antiferromagnétique. Nous retrouvons les caractéristiques évoquées dans le cas du terme  $n=4$ , à savoir un moment magnétique sur les atomes tétraédriques plus élevé que dans les cas des composés oxychlorures et un moment porté par les atomes octaédriques non négligeable (ne pas considérer de moment magnétique sur les atomes Co(1) et Co(2) implique une dégradation du facteur d'accord magnétique de  $R_{\text{mag}}=5,7\%$  à  $R_{\text{mag}}=15,2\%$ ). Comme pour  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$ , ces deux résultats suggèrent un blocage de la diffusion magnétique dû à la déconnexion des blocs 5H élémentaires qui conduit à des moments magnétiques élevés et localisés.



*Figure 3.22 : Représentation de la structure magnétique à 1,4 K de  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  en l'absence de champ magnétique. Le tableau présente les valeurs des moments magnétiques portés par chaque atome de cobalt*

Les phénomènes de magnétisme que nous avons mis en évidence pour  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$  et  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  sont intéressants et relativement complexes. A ce point de l'étude, nous savons que :

1 – en l'absence de champ magnétique appliqué, un ordre antiferromagnétique apparaît dans les deux composés, aux alentours de  $T_1=70$  K pour le terme  $n=4$  et  $T_1=45$  K pour le terme  $n=3$ . Dans les blocs élémentaires  $6H$  et  $5H$ , tous les atomes sont couplés de façon ferromagnétique et deux blocs élémentaires adjacents sont antiferromagnétiques de part et d'autre de la couche centrale  $[Ba_2O_2Br]$

2 – en présence d'un champ magnétique (ici  $H=1$  tesla dans nos conditions expérimentales), une seconde transition est observée à plus basse température ( $T_2=30$  K pour le terme  $n=4$  et  $T_2=25$  K pour le terme  $n=3$ ) sur les mesures de susceptibilité magnétique. Elle pourrait correspondre à l'apparition d'une contribution ferromagnétique importante dans les matériaux, sous l'effet du champ appliqué.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué (terme  $n=3$  et  $n=4$ ) vont nous permettre d'élucider partiellement les phénomènes observés. De plus, nous avons bénéficié d'expériences de diffraction des neutrons sous champ (uniquement pour le terme  $n=4$ ) qui vont également s'avérer importantes dans la compréhension globale de ces systèmes. Voyons maintenant en détails l'évolution du magnétisme de ces composés sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

---

## 2.3 – Evolution des structures magnétiques des phases oxybromures sous l'action d'un champ magnétique à 4 K

---

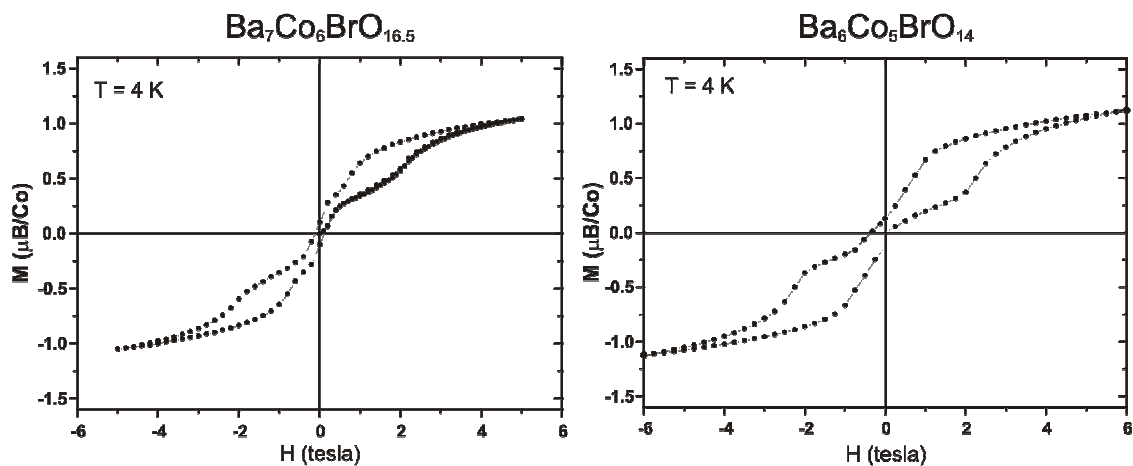
### 2.3.1 – Courbes d'aimantation à 4 K

Nous savons qu'à 4 K et en l'absence de champ magnétique, les structures magnétiques des deux composés oxybromures sont régies par des couplages antiferromagnétiques. Si ces couplages étaient suffisamment forts, la courbe  $M=f(H)$  à 4 K devrait être linéaire, comme dans le cas de l'oxychlorure  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$  (figure 3.1). Or l'évolution de l'aimantation de  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  et  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  en fonction du champ magnétique appliqué a une allure complexe (au moins deux plateaux successifs avec allure d'hystérèse) qui traduit un alignement progressif mais partiellement réversible des spins (figure 3.23). Cette allure particulière en « marches d'escalier » a déjà été observée dans certains composés [[Raveau 2006](#), [Zhu 2007](#), [Hébert 2007](#)]. De plus, notons l'existence de moments rémanents d'environ  $0,1 \mu B/Co$  et de champs coercitifs d'environ  $0,2$  tesla pour les deux matériaux oxybromures, ce qui confirme l'apparition d'un moment net et

donc la suppression de l'ordre antiferromagnétique. Cette observation (assortie à la valeur de  $\theta_c \sim 50$  K pour les deux composés bromés) est importante car elle met en évidence la faiblesse des couplages AF inter-blocs par rapport aux échanges F intra-blocs. Aussi nous pouvons estimer les valeurs de constantes de couplages ferromagnétiques au sein des blocs, comme cela a été fait pour les couplages antiferromagnétiques dans les dimères tétraédriques  $\text{Co}_2\text{O}_7$  des composés oxychlorures. En considérant des interactions homogènes d'un atome de cobalt tétraédrique vers ses six voisins du plan (ab) et ses sept voisins reliés via les connecteurs ferromagnétiques linéaires dans le plan supérieur, nous calculons les constantes de couplages ferromagnétiques intra-blocs

par la formule  $J = \frac{3 \times \theta_c \times k}{13 \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{2}}$  valable dans l'approximation du champ moyen [Kahn 1992, Kahn

1993]. Nous en déduisons les valeurs de constantes de couplages intra-blocs  $J=0,00024$  eV (ou  $J/k=2,8$  K) pour  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  et  $J=0,00029$  eV (ou  $J/k=3,4$  K) pour  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$ . Si nous considérons que les blocs élémentaires sont sensiblement inchangés entre les divers composés, nous pouvons immédiatement constater la faiblesse de ces échanges ferromagnétiques intra blocs par rapport aux couplages antiferromagnétiques dans les dimères  $\text{Co}_2\text{O}_7$  (par exemple,  $J=0,067$  eV dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ ). Par conséquent, ce résultat valide nos calculs antérieurs qui négligeaient les couplages ferromagnétiques intra-blocs dans le cas des composés oxychlorures.



**Figure 3.23 :** Evolution à 4 K de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour les composés  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$  et  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$

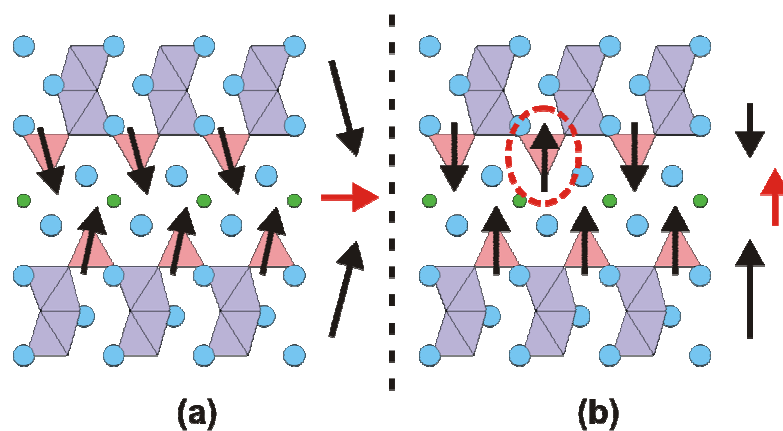
A partir des courbes  $M=f(H)$  à 4 K, il est possible d'estimer par extrapolation une valeur de moment à saturation, soit  $1,2 \mu\text{B}/\text{Co}$  pour les termes  $n=4$  et  $n=3$ . Par ailleurs, en supposant qu'à champ magnétique élevé tous les blocs élémentaires  $5H$  et  $6H$  sont couplés de façon ferromagnétique (spin alignés dans le même sens et la même direction), nous pouvons calculer une valeur de moment à saturation théorique grâce aux moments magnétiques affinés sur les

données de diffraction des neutrons. Pour  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$ , un bloc 6H est constitué de deux atomes Co(1) ( $0,51 \mu B$ ), deux atomes Co(2) ( $0,58 \mu B$ ) et deux atomes Co(3) ( $3,42 \mu B$ ), soit un moment magnétique de  $9,02 \mu B/u.f.$  (ou  $1,50 \mu B/Co$ ). De la même façon, pour un bloc 5H de  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  ( $0,79 \mu B/Co(1)$ ,  $1,05 \mu B/Co(2)$  et  $3,36 \mu B/Co(3)$ ), nous calculons un moment magnétique  $9,35 \mu B/u.f.$  (ou  $1,87 \mu B/Co$ ). Les valeurs de moment à saturation expérimentales ( $1,2 \mu B/Co$  pour les deux composés) sont suffisamment proches des valeurs calculées à partir du modèle hypothétique proposé ( $1,50 \mu B/Co$  pour  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  et  $1,87 \mu B/Co$  pour  $Ba_6Co_5BrO_{14}$ ) pour admettre qu'à champ magnétique élevé, tous les blocs élémentaires sont couplés de façon ferromagnétique les uns avec les autres.

Pour expliquer les courbes d'aimantation à 4K et notamment l'apparition progressive d'un moment net à partir de l'ordre AF mis en évidence par diffraction neutronique, deux schémas plausibles peuvent être imaginés :

1 – « *basculement des spins* » : les moments magnétiques, couplés de façon AF suivant c, dévient progressivement de cet axe sous l'application d'un champ magnétique. Nous pouvons donc suggérer l'ouverture d'un angle de « *canting* » conduisant à l'apparition d'un moment net dans le plan (ab) (figure 3.24.a), jusqu'à alignement de l'ensemble des moments dans le plan à champ magnétique élevé

2 – « *retournement des spins* » : le champ magnétique appliqué induit un retournement progressif des moments. Certains couplages AF à champ nul deviennent ferromagnétiques sous l'action du champ, ce qui conduit à une structure antiferromagnétique non compensée (donc ferrimagnétique) et à l'apparition d'un moment net le long de l'axe c (figure 3.24.b). A champ magnétique élevé, un ordre ferromagnétique selon c est attendu.



**Figure 3.24 : Structures hypothétiques permettant d'expliquer l'apparition d'un moment net à partir d'une structure antiferromagnétique : (a) structure avec un angle de canting, (b) structure ferrimagnétique. Le moment net résultant est représenté par la flèche rouge.**



La présence de deux plateaux, similaires sur chacune des courbes d'aimantation à 4 K, laisse supposer qu'il existe des états d'aimantation relativement stables, dans lesquels les structures magnétiques évoluent peu même si le champ magnétique est modifié. L'existence de ces plateaux est tout à fait compatible avec les deux structures magnétiques hypothétiques :

1 – dans le cas de la structure faisant intervenir un angle de « canting », nous pouvons envisager que chacun des deux plateaux correspond à des valeurs particulières de cet écart à la colinéarité (figure 3.25.a). Partant d'une structure antiferromagnétique à champ nul, l'application d'un champ magnétique conduit à la stabilisation d'une structure avec un certain angle de « canting »  $\theta_1$  privilégié (premier plateau). Celle-ci est conservée sur une gamme de champs d'environ 1 tesla, puis la structure magnétique dévie progressivement vers un deuxième angle  $\theta_2$  stable dans la gamme de champ magnétique atteinte (deuxième plateau). Finalement, l'augmentation du champ doit conduire à un ordre ferromagnétique dans le plan ab

2 – dans le cas de la structure ferrimagnétique, les plateaux des courbes  $M=f(H)$  peuvent traduire la plus grande facilité de retournement de certains moments en rapport avec leur environnement local (figure 3.25.b). Dans ce cas, le retournement ou non de tel ou tel moment est conditionné par l'intensité du champ magnétique. Rappelons le désordre structural mis en évidence dans les doubles couches  $[\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}]$  (voir chapitre 2) qui permet de distinguer des  $\text{Co}^{4+}$  différents de par leur environnement bromé.

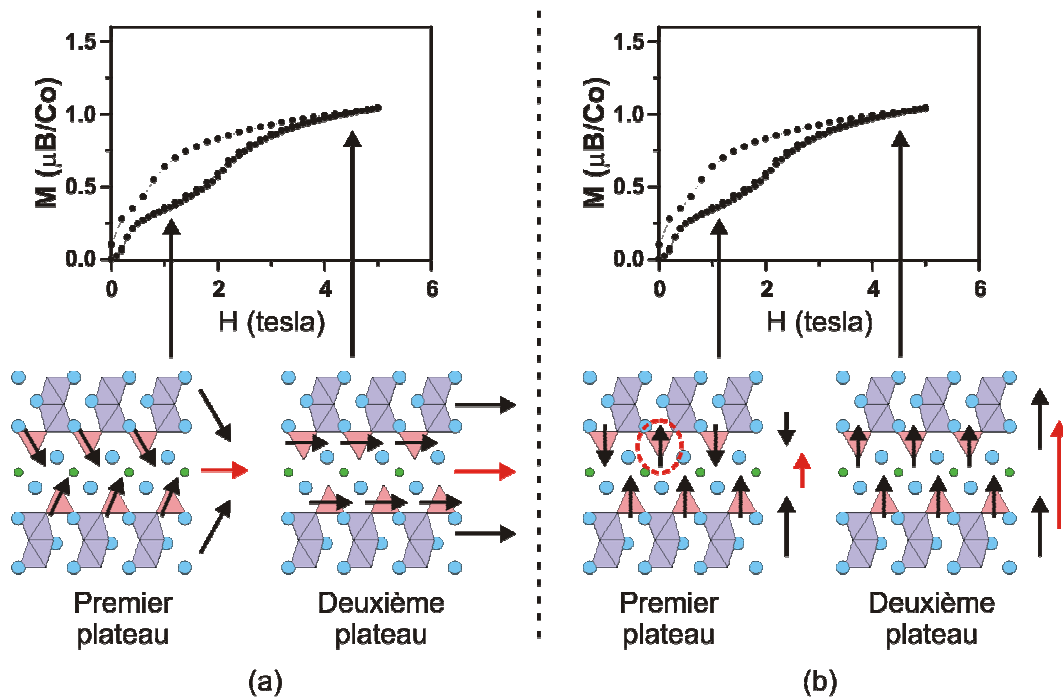


Figure 3.25 : Origine possible des plateaux sur les courbes  $M=f(H)$  – (a) structures magnétiques avec angle de « canting » et (b) structures ferrimagnétiques

Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué ne permettent pas, à elles seules, de choisir entre les deux hypothèses permettant d'expliquer l'apparition d'un moment net dans les composés oxybromures sous l'action d'un champ magnétique. Pour trancher parmi ces deux possibilités, des expériences de diffraction des neutrons sous champ ont été réalisées à basse température.

### 2.3.2 – Diffraction des neutrons sous champ magnétique

Les expériences de diffraction sous champ ont été effectuées sur le diffractomètre D 1B (ILL, Grenoble, France) à la longueur d'onde  $\lambda=2,52$  Å. L'échantillon est introduit dans un système réfrigérant (cryostat à queue fine) le tout placé dans un entrefer d'aimant qui permet de générer un champ magnétique vertical (champ maximal = 1,2 T). Pour obtenir le plus d'informations possibles, un grand nombre de diffractogrammes ont été collectés en faisant varier la température ( $2\text{ K} < T < 150\text{ K}$ ), le champ magnétique appliqué ( $0 < H < 1,2\text{ T}$ ) et la nature de l'échantillon (sous forme pulvérulente ou sous forme de cylindre fritté pour empêcher tout retournement des grains).

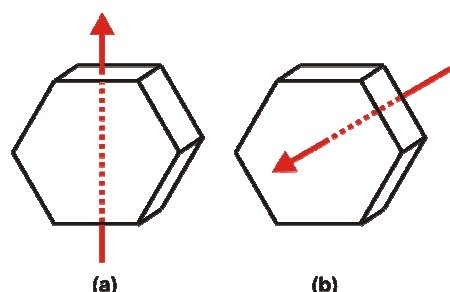
Dans les deux structures hypothétiques permettant d'expliquer l'ouverture d'une hystérèse sur les courbes  $M=f(H)$ , le moment net est orienté différemment par rapport aux axes cristallographiques :

1 – dans le cas de la structure de type « *basculement des spins* », nous avons vu que la résultante des divers moments en interaction est orientée dans le plan (ab). A l'échelle d'une cristallite ayant la morphologie d'une plaquette hexagonale, le moment résultant serait donc parallèle aux faces les plus grandes de type 00l (figure 3.26.a)

2 – dans le cas de la structure ferrimagnétique de type « *retournement des spins* », le moment résultant est orienté selon la direction cristallographique c. A l'échelle de la cristallite, le moment net serait donc perpendiculaire aux faces 001 et traverserait donc les faces les plus grandes des plaquettes hexagonales (figure 3.26.b)

Par conséquent, l'application d'un champ magnétique sur des cristallites libres (préparation pulvérulente) doit avoir pour conséquence l'orientation de toutes les cristallites selon une direction privilégiée, fonction de la direction du moment net portés par les cristallites et de la direction du champ magnétique appliqué. D'un point de vue diffraction, si les cristallites sont orientées dans une direction privilégiée, certains plans de diffraction sont mieux « vus » par les

neutrons que d'autres ce qui se traduit par de l'intensité supplémentaire sur les pics correspondant aux plans privilégiés. C'est le phénomène bien connu d'orientation préférentielle, qui est souvent néfaste et gênant pour des affinements par la méthode de Rietveld, mais qui, dans ce cas particulier, va nous permettre de déterminer la direction du moment net résultant dans les cristallites de  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$  et donc d'éliminer un modèle ou un autre.



**Figure 3.26 : Orientation du moment net (flèche rouge) dans une cristallite en forme de plaquette hexagonale – (a) moment dans le plan  $ab$  (structure avec angle de *canting*) et (b) moment parallèle à  $c$  (structure ferrimagnétique)**

Pour connaître l'orientation des cristallites sous l'effet du champ magnétique, deux diffractogrammes de neutrons ont été collectés à partir d'une préparation pulvérulente de  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$ , l'un sans champ magnétique et l'autre en présence d'un champ magnétique de 1,2 teslas. La superposition des deux diffractogrammes est donnée figure 3.27. En l'absence de champ magnétique (diffractogramme noir), nous obtenons le diffractogramme classique d'une préparation pulvérulente de l'oxybromure  $n=4$  où toutes les cristallites sont orientées de façon aléatoire. Sous l'action du champ magnétique, le diffractogramme est clairement modifié (diffractogramme rouge) avec une nette augmentation de l'intensité des réflexions 100, 110 et 200. Parallèlement, les réflexions 00l sont légèrement diminuées. Cette observation traduit un réarrangement important des cristallites qui, d'une part, confirme l'apparition d'un moment net sous l'action d'un champ et, d'autre part, indique l'orientation des cristallites selon une direction privilégiée. Les plans 100, 110 et 200 étant en position de diffraction de manière privilégiée, nous en déduisons que le faisceau de neutrons a majoritairement « tapé » dans les faces les plus grandes des plaquettes hexagonales (faces correspondant au plan (ab)). Or comme les cristallites s'orientent de façon à aligner leur moment résultant selon la direction verticale du champ magnétique  $H$  appliqué, nous en déduisons que le moment net porté par les cristallites est perpendiculaire à l'axe  $c$  (figure 3.28.a) et que par conséquent il provient de l'apparition d'un angle de « *canting* » dans la structure AF sous l'effet du champ magnétique. Si le moment net était généré par une structure ferrimagnétique et donc orienté selon  $c$  (figure 3.28.b), les plans de diffraction privilégiés auraient été les plans 00l.

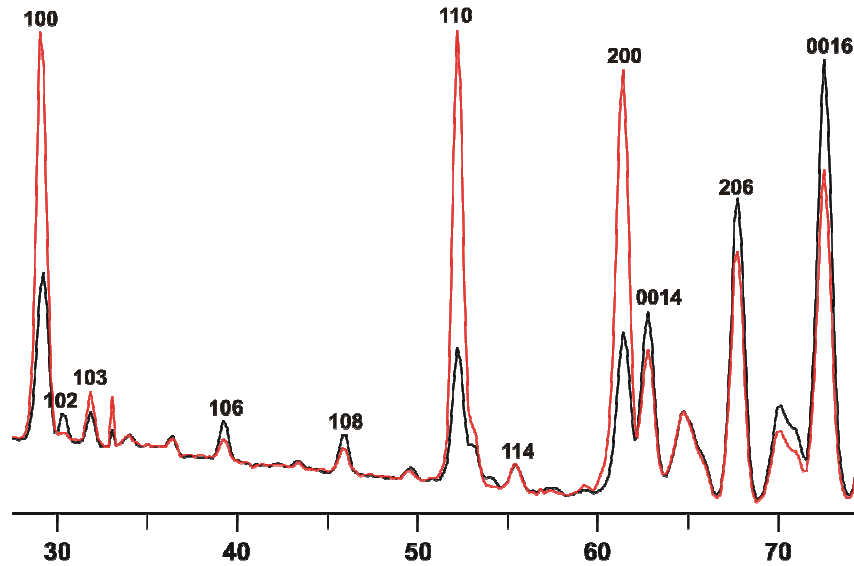


Figure 3.27: Diffractogrammes de neutrons à 60 K d'un échantillon pulvérulent de  $Ba_7Co_6BrO_{16.5}$  à champ nul (noir) et avec un champ magnétique de 1,2 teslas (rouge)

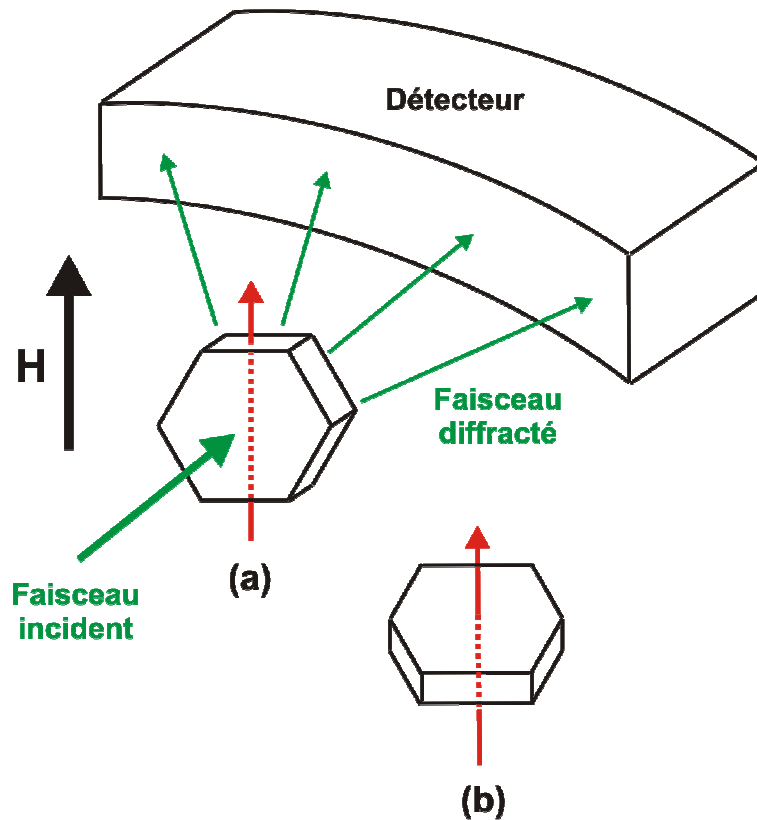


Figure 3.28 : Selon le champ vertical appliqué, orientation des cristallites (a) avec un moment net dans le plan (ab) (structure avec angle de « canting ») et (b) parallèle à c (structure ferrimagnétique)

## 2.4 – Diagrammes de phase magnétiques

Nous savons qu'en l'absence de champ magnétique et en dessous d'une certaine température ( $T_1=70$  K pour  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  et  $T_1=50$  K pour  $Ba_6Co_5BrO_{14}$ ), les propriétés magnétiques des deux composés oxybromures sont gouvernées par le couplage AF de deux blocs élémentaires 6H ou 5H adjacents. A 4 K, l'application d'un champ magnétique conduit à des structures magnétiques globalement antiferromagnétiques mais avec un certain angle de « canting » qui induit l'existence d'un moment net dans ces matériaux (l'angle de « canting » étant fonction du champ magnétique appliqué). Le comportement magnétique de ces matériaux dépend de deux paramètres distincts mais complémentaires :

1 – l'effet de température : les courbes  $M=f(H)$  à 4 K montrent l'existence d'un moment rémanent à champ nul, moment rémanent qui n'est pas observé pour des températures plus élevées (supérieures à 30 K)

2 – l'effet du champ magnétique appliqué avec la déviation possible des moments magnétiques (la valeur de l'angle de « canting » étant dépendante de la valeur du champ).

Pour comprendre le comportement magnétique des composés oxybromures sur tout le domaine basse température et en fonction du champ appliqué, il apparaît intéressant d'établir leurs diagrammes de phase magnétiques  $T=f(H)$ .

### 2.4.1 – n=3 : $Ba_6Co_5BrO_{14}$

La susceptibilité magnétique d'un échantillon polycristallin de  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  a été mesurée en mode AC (champ alternatif de 40 Oe et fréquence de 5051 Hz) à l'aide d'un magnétomètre OXFORD MAGLAB EXA entre 150 et 4 K (domaine de température le plus significatif). Pour comprendre l'influence du champ magnétique sur la réponse en susceptibilité de l'échantillon, les mesures ont été réalisées à champ continu nul puis avec des champs continus de 1 et 4 teslas. Ces mesures de susceptibilités en mode AC ont été complétées par des mesures d'aimantation  $M=f(H)$  réalisées à différentes températures. Les figures 3.29.a et 3.29.b présentent l'évolution thermique de la susceptibilité AC et la réponse en aimantation du composé  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  (rappelons que  $\chi_{AC}$  est calculé par la formule  $\chi_{AC} = \sqrt{(\chi')^2 + (\chi'')^2}$  et représente la

pende  $\frac{dM}{dH_{AC}}$ ).

A champ continu nul, l'évolution de la courbe  $\chi_{AC}=f(T)$  confirme les deux transitions observées lors des mesures de susceptibilité en mode AC :

1 – le premier pic à  $T_1=45$  K correspond à une transition d'un état paramagnétique vers une structure globalement antiferromagnétique mais avec des spins légèrement « canted » sous l'action du champ magnétique alternatif de 40 Oe. Dans ce domaine de température, la suppression du champ magnétique implique que les moments portés par les atomes de cobalt se réalignent selon c pour conduire à une structure parfaitement AF (pas de moment net et donc pas de moment rémanent sur les courbes  $M=f(H)$  correspondantes)

2 – le second pic à  $T_2=25$  K avait été associé, à partir des mesures de susceptibilité DC, à la mise en place de couplages ferromagnétiques dans l'échantillon (valeur positive de  $\theta_C$ ). Nous savons maintenant que ces couplages ferromagnétiques sont induits par l'angle de « canting » qui a pour conséquence l'existence d'un moment net dans le plan ab. Cette seconde transition correspond en fait à une irréversibilité de la structure AF « canted ». En effet, en dessous de 30 K, les courbes  $M=f(H)$  montrent l'existence d'un moment rémanent à champ nul. Dans ce domaine de température, la suppression du champ magnétique n'a pas pour effet le réalignement des spins selon c et la structure avec un angle de « canting » est conservée, même à champ nul (d'où le moment net et donc le moment rémanent sur les courbes  $M=f(H)$  correspondantes)

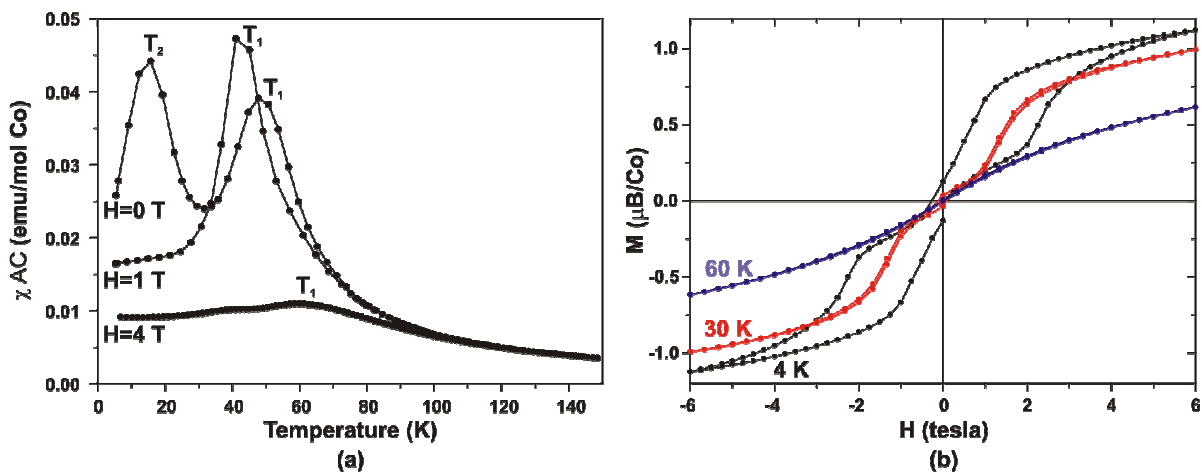


Figure 3.29 : Courbes  $\chi_{AC}=f(T)$  avec des champs continus de 0, 1 et 4 teslas et courbes  $M=f(H)$  à 60, 30 et 4 K du composé  $Ba_6Co_5BrO_{14}$

Avec un champ continu de 1 tesla, seul le pic correspondant à la première transition ( $T_1=45$  K) apparaît sur la courbe  $\chi_{AC}=f(T)$ . Cette transition faisant passer le matériau d'un état paramagnétique vers un état ferromagnétique (globalement AF mais avec un angle de « canting » induit par le champ de 1 tesla), l'effet du champ magnétique alternatif est suffisamment sensible

pour se répercuter sur la susceptibilité AC. En revanche, la seconde transition étant plus subtile, elle n'est pas observée puisque le champ alternatif a peu d'influence sur le matériau par rapport au champ continu de 1 tesla. En effet, les moments des atomes de cobalt sont déjà très fortement orientés de part et d'autres de  $T_2$  sous l'effet du champ continu de 1 tesla et aucune modification significative ne peut être induite à cette température par le faible champ AC.

Finalement, avec un champ continu de 4 teslas, une très légère bosse est observée sur la courbe  $\chi_{AC}=f(T)$  au passage de la première transition. Avec un champ si élevé, le système est proche de la saturation, ce qui se traduit sur les courbes  $M=f(H)$  par une faible pente à haut champ. La pente  $\frac{dM}{dH}$  étant quasiment la même quelle que soit la température, aucun pic n'est observé sur la courbe  $\chi_{AC}=f(T)$  à 4 teslas.

Le comportement magnétique de  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  sur le domaine basse température peut être résumé par le diagramme de phase magnétique simplifié présenté figure 3.30 :

- au dessus de  $T_1=45$  K, le composé est dans l'état paramagnétique et les spins portés par les atomes de cobalt sont orientés de façon aléatoire
- à champ nul et pour toute température inférieure à  $T_1=45$  K, le composé s'ordonne magnétiquement via l'association antiferromagnétique de deux blocs 5H adjacents ferromagnétiques
- en dessous de  $T_1=45$  K et en présence d'un champ magnétique, la structure reste globalement antiferromagnétique mais les courbes d'aimantation traduisent des structures non-colinéaires induites par le champ (existence d'un angle de « canting » qui génère un moment net dans le plan ab). On peut distinguer approximativement trois domaines en fonction du champ magnétique :
  - 1 –  $0 < H < 1$  tesla  $\rightarrow$  moment net faible (angle de « canting » faible)
  - 2 –  $1 < H < 3$  teslas  $\rightarrow$  moment net moyen (angle de « canting » moyen) : ce domaine de champ magnétique correspond au premier plateau de la courbe  $M=f(H)$  à 4 K (figure 3.23)
  - 3 –  $H > 3$  teslas  $\rightarrow$  moment net fort : nous supposons que tous les moments magnétiques s'alignent dans la même direction pour former une structure ferromagnétique dans le plan (ab)
- entre  $T_1=45$  K et  $T_2=25$  K, l'application d'un champ magnétique induit un angle de « canting » sur la structure AF mais cet angle disparaît par suppression du champ magnétique (état réversible)

– en dessous de  $T_2=25$  K, l'application d'un champ magnétique induit un angle de « canting » qui est conservé (bien que plus faible) même en l'absence de champ magnétique (rémanence magnétique) : ceci se traduit sur la courbe  $M=f(H)$  à 4 K par l'existence d'un moment rémanent à champ nul

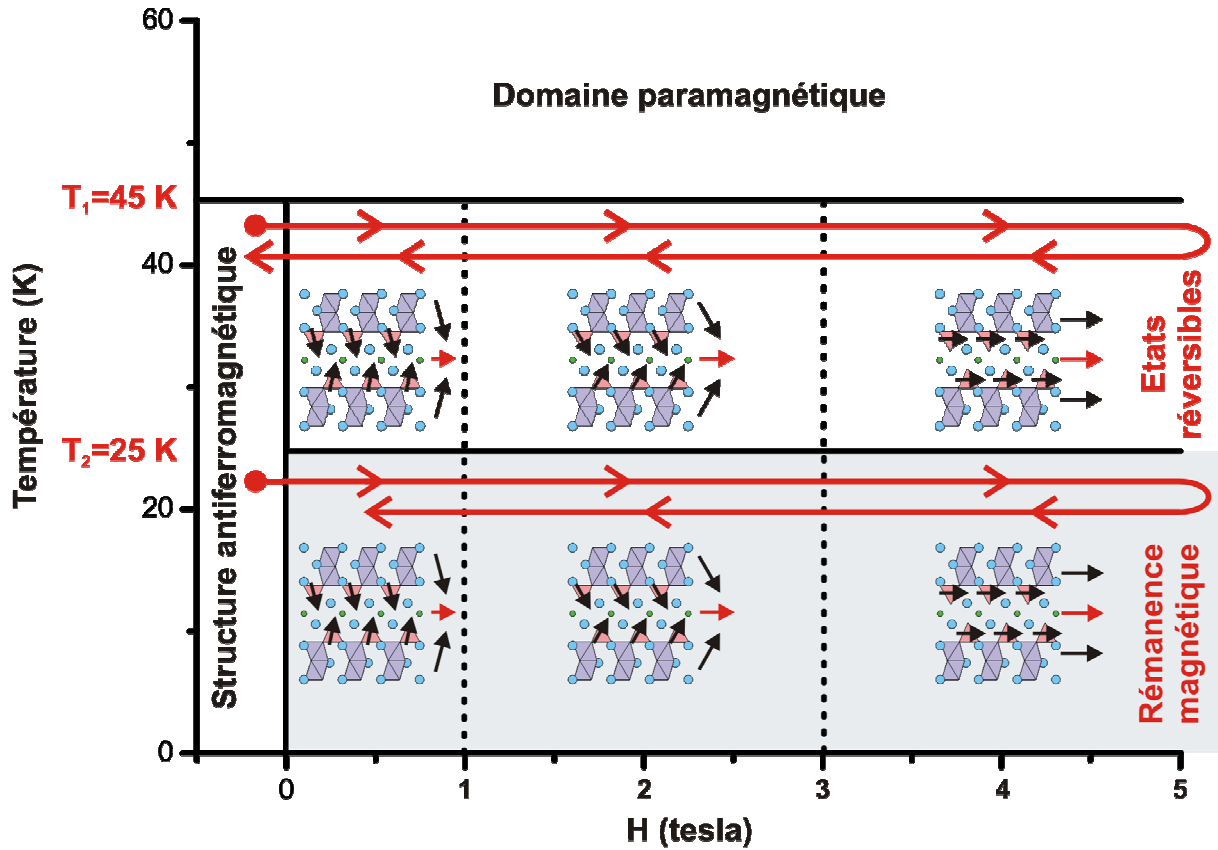


Figure 3.30 : Diagramme de phase magnétique simplifié du composé  $Ba_6Co_3BrO_{14}$

#### 2.4.2 – $n=4$ : $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$

Le cas de l'oxybromure  $n=4$  est plus complexe que celui du terme  $n=3$ . L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique AC (mêmes conditions expérimentales que pour  $Ba_6Co_3BrO_{14}$ ) ainsi que les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué pour différentes températures sont représentées sur les figures 3.31.a et 3.31.b respectivement. Comme précédemment, les deux transitions observées lors des mesures de susceptibilité en mode DC le sont aussi en mode AC. La première à  $T_1=50$  K est attribuée à la mise en place d'une structure antiferromagnétique facilement modifiable (angle de « canting ») alors que la seconde, à  $T_2=30$  K, correspond à une frontière en température en dessous de laquelle la suppression du champ magnétique appliqué ne permet plus de revenir à l'état parfaitement antiferromagnétique (rémanence magnétique).



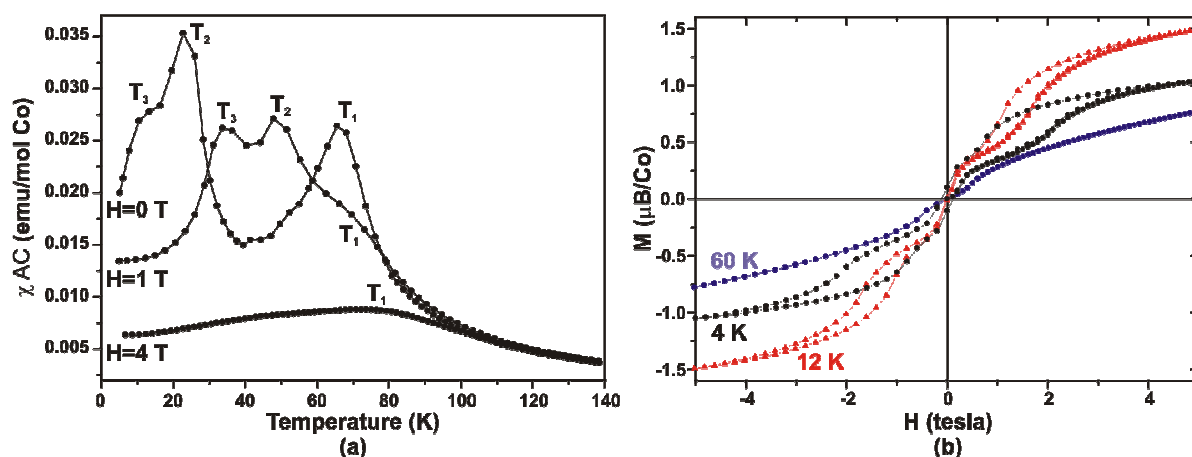
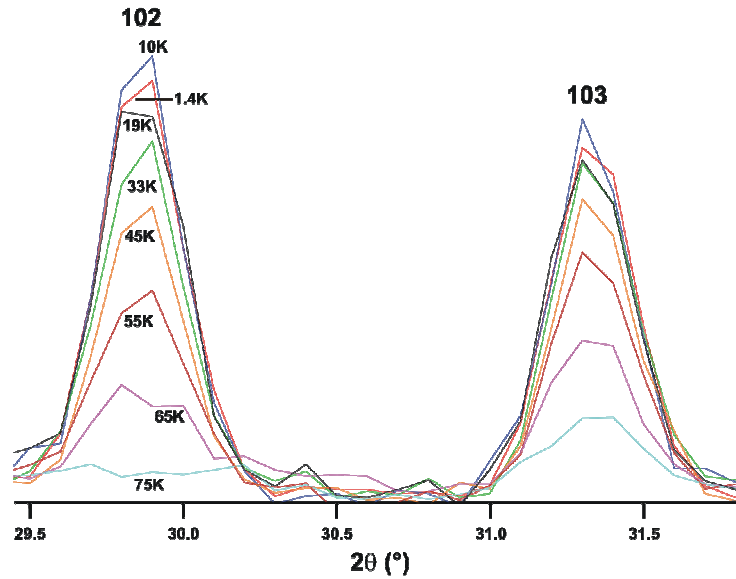


Figure 3.31: Courbes  $\chi_{AC}=f(T)$  avec des champs continus de 0, 1 et 4 teslas et courbes  $M=f(H)$  à 60, 12 et 4 K du composé  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$

Une troisième transition est observée aux alentours de  $T_3=15$  K (épaulement du deuxième pic de la courbe  $\chi_{AC}=f(T)$  à champ continu nul). Cette transition est également observée sur les courbes d'aimantation. En effet, le moment à saturation est, de façon surprenante, plus important à 12 K qu'à 5 K. On note de ce fait une diminution progressive du moment à saturation en dessous de  $T_3$ . De la même manière, les données de diffraction des neutrons collectées à champ nul indiquent des nuances subtiles « anormales » en dessous de  $T_3$  : les intensités des raies 102 et 103 diminuent au passage de cette température (figure 3.32), à l'inverse de ce qui est généralement observé (classiquement, l'intensité des pics magnétiques augmente quand la température diminue). Bien sur, cette évolution est trop faible pour conduire à des différences significatives sur les valeurs de moments affinés en fonction de la température. Une hypothèse envisageable serait une redistribution des moments locaux au passage de cette troisième transition. Nous focaliserons sur les atomes de cobalt octaédriques dont l'arrangement diffère entre les composés  $n=3$  (trimères  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$ ) et  $n=4$  (tétramères  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$ ). Ainsi, une partie des moments localisés sur les sites octaédriques serait redistribuée en dessous de 10 K, impliquant une diminution des moments locaux et donc une diminution de l'intensité des réflexions magnétiques caractéristiques, ainsi qu'un moment à saturation plus faible. En d'autres termes, les valeurs de moments magnétiques des atomes de cobalt octaédriques, telles qu'elles ont été déterminées à partir du jeu de données neutrons collectés à 1,4 K (0,51(7)  $\mu_B/\text{Co}(1)$  et 0,58(5)  $\mu_B/\text{Co}(2)$ ) sont vraisemblablement sous estimées par rapport à ce qu'elles étaient à 10 K. Notons que cette transition n'est pas observée dans le cas de l'oxybromure  $n=3$  dont les moments portés par les atomes de cobalt octaédriques sont plus importants que pour le terme  $n=4$  (0,79(5)  $\mu_B/\text{Co}(1)$  et 1,05(8)  $\mu_B/\text{Co}(2)$ ).



*Figure 3.32: Evolution thermique des pics 102 et 103 (données de diffraction des neutrons) à champ nul du composé  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$*

La courbe  $\chi_{AC}=f(T)$  enregistrée avec un champ continu de 1 tesla (figure 3.31) est complexe et très différente de ce qui avait été observé dans le cas de  $Ba_6Co_5BrO_{14}$ . En effet, deux pics apparaissent sur la courbe de susceptibilité AC de  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$ , le premier à une température inférieure à  $T_1$  et le second, à une température supérieure à  $T_2$ . Nous pouvons supposer que ces deux pics correspondent aux transitions à  $T_2$  et  $T_3$ , les valeurs de température ayant été modifiées par application du champ magnétique continu de 1 tesla. Les deux composés oxybromures ne se comportent donc pas de la même façon dans cette gamme de champ magnétique. La figure 3.33 présente la superposition des courbes  $M=f(H)$  à 4 K des composés  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  et  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$ . Alors que pour le terme  $n=3$ , l'aimantation augmente progressivement au fur et à mesure que le champ magnétique appliqué augmente, l'aimantation du terme  $n=4$  atteint très vite le premier palier (dès 0,5 tesla). La différence entre les courbes  $\chi_{AC}=f(T)$  sous champ continu de 1 tesla des termes  $n=3$  et  $n=4$  s'explique donc par un état magnétique sondé qui n'est pas le même pour chacun des deux composés. L'évolution thermique de la susceptibilité alternative du composé  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  reste cependant encore très mal comprise.

Finalement, avec un champ continu de 4 teslas (figure 3.31), le système tend vers la saturation quelle que soit la température (faible pente des courbes  $M=f(H)$  à haut champ). De ce fait, seule une très légère bosse est observée sur la courbe  $\chi_{AC}=f(T)$  du composé  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$  au passage de la première transition.

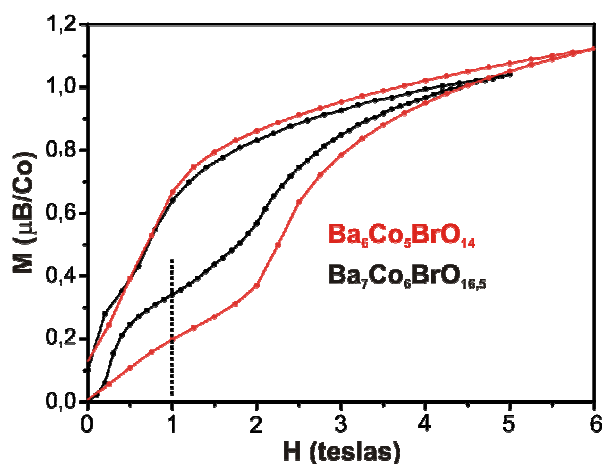


Figure 3.33 : Superposition des courbes  $M=f(H)$  à 4 K des composés  $Ba_6Co_5BrO_{14}$  et  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$

Le diagramme de phase magnétique simplifié présenté figure 3.34 résume le comportement magnétique de  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$ . Il est globalement similaire à celui du terme  $n=3$ , la principale différence résidant dans l'existence d'une troisième transition au cours de laquelle, les moments magnétiques portés par les atomes de cobalt octaédriques sont possiblement redistribués. Il faut également noter l'évolution des valeurs de  $T_2$  et  $T_3$  en fonction du champ magnétique appliqué.

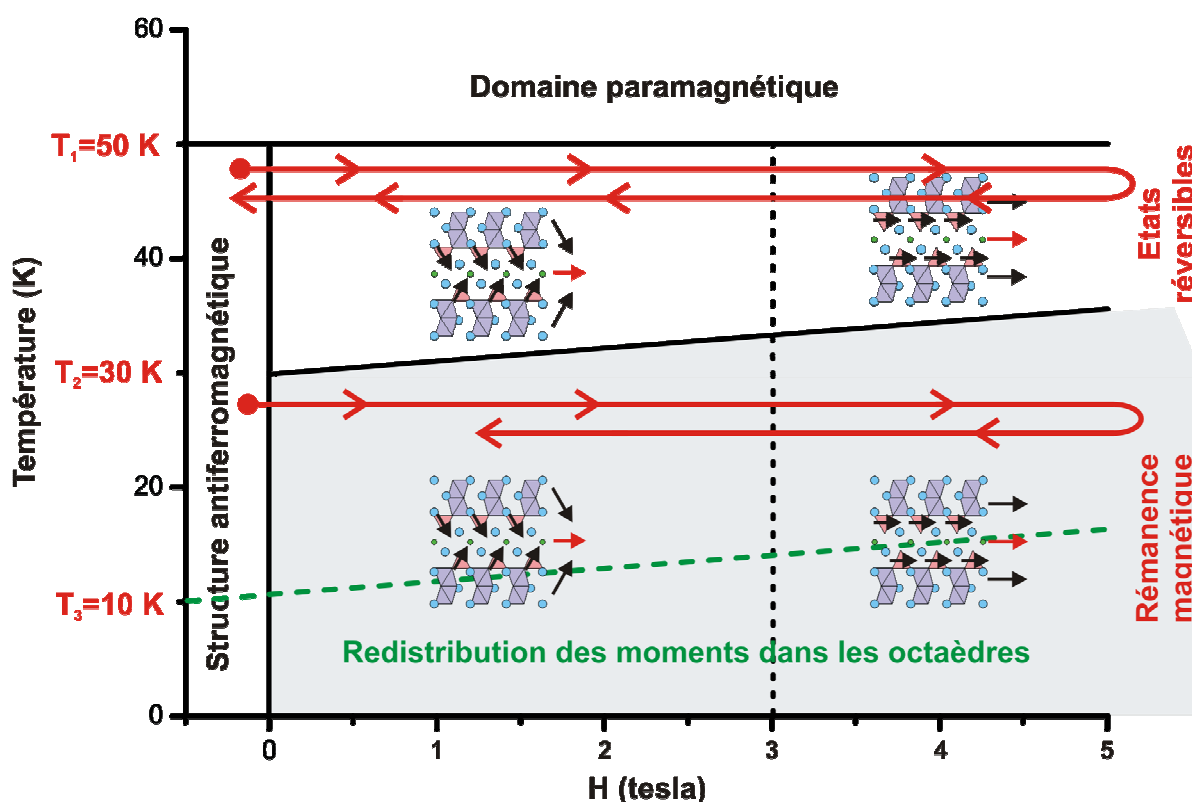
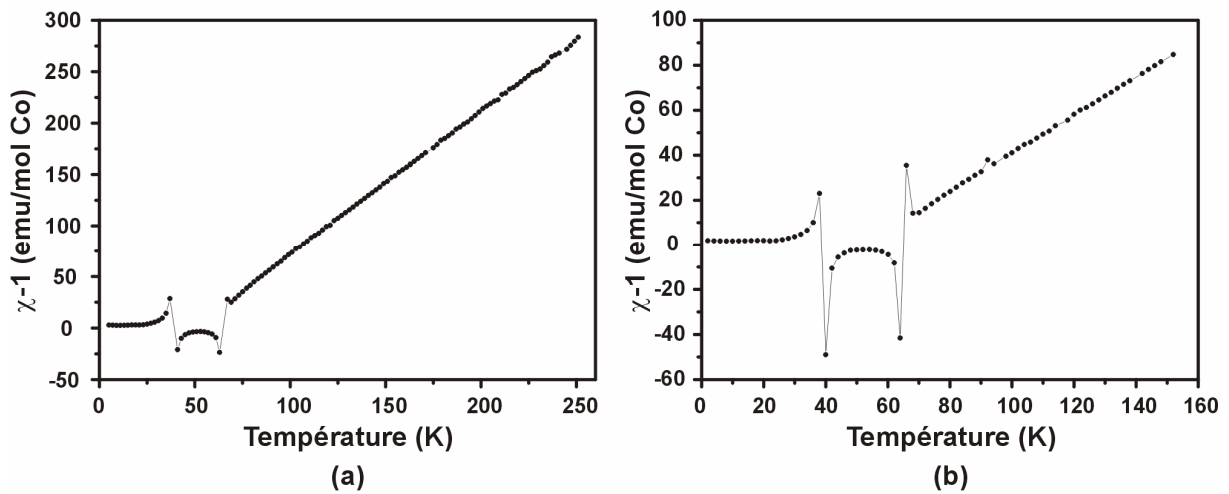


Figure 3.34 : Diagramme de phase magnétique simplifié du composé  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$

De façon générale, le comportement magnétique du terme oxybromure  $n=4$  est plus complexe que celui du terme  $n=3$ . Signalons un résultat récent surprenant et encore totalement inexpliqué : à champ magnétique très faible (10 Oe), la courbe  $\chi^{-1}=f(T)$  enregistrée en mode DC présente une susceptibilité négative sur le domaine de températures comprises entre les deux transitions. Ce phénomène est observé que les grains soient libres (figure 3.35.a) ou bloqués dans de la résine époxy (figure 3.35.b). Cette observation renforce l'idée que ces composés sont particulièrement originaux du point de vue de leurs propriétés magnétiques et des études complémentaires sont en cours.



*Figure 3.35 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique sous un champ magnétique continu de 10 Oe pour le composé  $Ba_7Co_6BrO_{16,5}$*

### 3 – Conclusion

Terminons ce chapitre axé sur les relations entre dimensionnalité et magnétisme des halogéno-cobaltites par un bref résumé des points importants mis en évidence. La figure 3.35 présente une fiche regroupant ces différentes caractéristiques.

1 – quel que soit le composé chloré ou bromé considéré, les couplages magnétiques à l'intérieur d'un bloc élémentaire 5H ou 6H sont toujours ferromagnétiques

2 – les moments portés par les atomes de cobalt tétraédriques sont toujours forts (de l'ordre de 3  $\mu\text{B}$ ) ce qui indique qu'ils jouent un rôle prépondérant sur les propriétés magnétiques et électriques de ces composés

3 – les atomes de cobalt octaédriques portent un moment faible (de l'ordre de 0,5  $\mu\text{B}$ ). Ce sont de véritables connecteurs ferromagnétiques qui assurent des couplages tridimensionnels dans les structures

4 – dans les structures connectées tridimensionnelles (fluoro- et chloro-cobaltites), le couplage antiferromagnétique entre deux blocs élémentaires adjacents est très fort et ne peut pas être supprimé sous l'effet d'un champ magnétique

5 – dans les structures déconnectées bidimensionnelles (bromo-cobaltites), le couplage inter-blocs est antiferromagnétique à champ nul. C'est un couplage faible qui peut être annulé par application d'un champ magnétique. Sous l'effet du champ, les spins portés par les atomes de cobalt s'alignent progressivement dans le plan (ab)

6 – quel que soit le composé considéré, les atomes de cobalt tétraédriques sont vraisemblablement en configuration *Spin Intermédiaire* ( $S=3/2$ ). L'état de spin des atomes de cobalt octaédrique est indirectement contrôlé par la nature l'élément halogène par effet de « pression chimique »

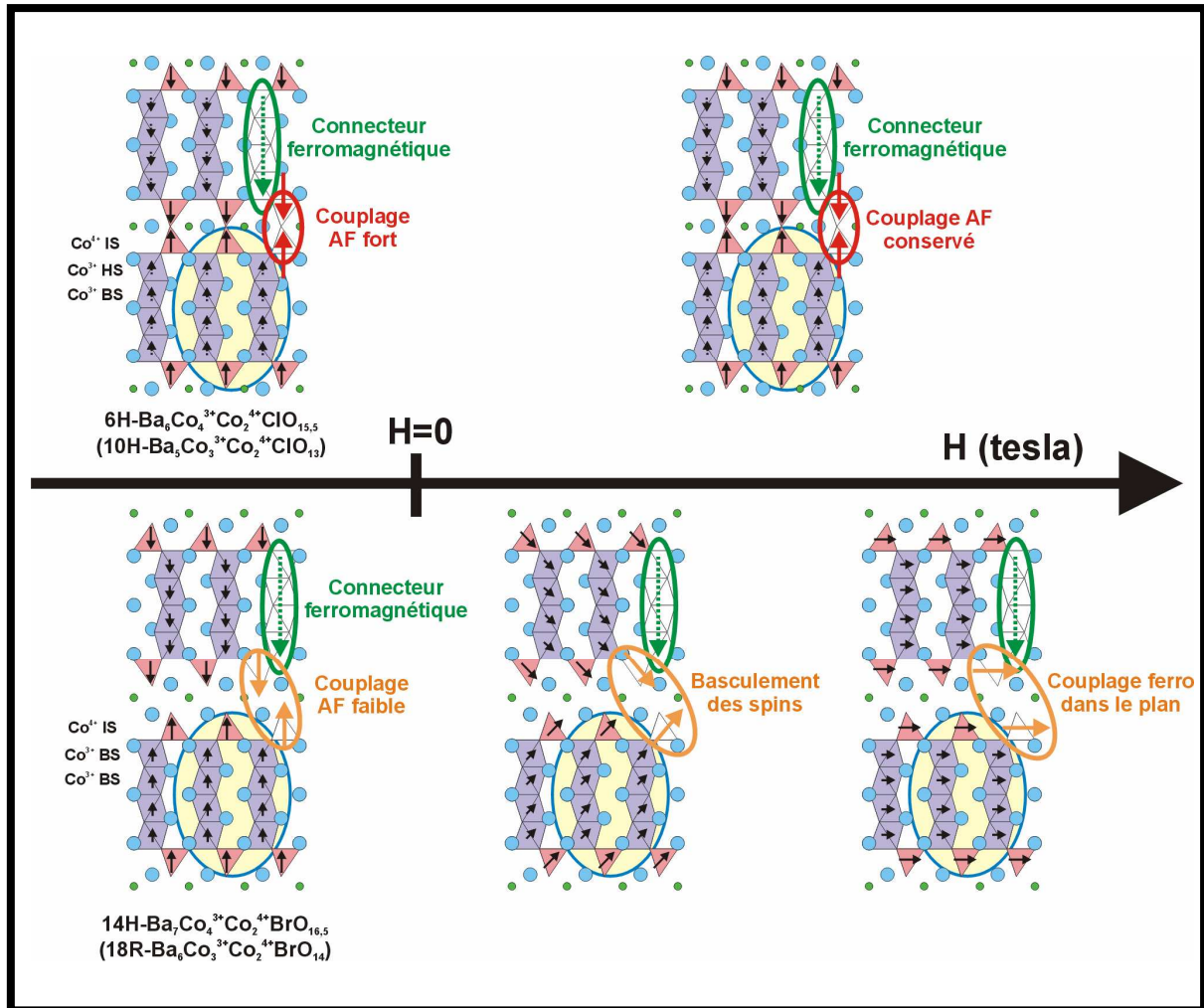


Figure 3.35 : Fiche résumée reprenant l'ensemble des résultats importants du chapitre 3



## Chapitre 4 –

# Electrons, magnétisme et dimensionnalité

### 1 – Magnétisme et cobaltites : rappels

1.1 – Cobaltites de basse dimensionnalité

1.2 – Halogéno-cobaltites

### 2 – Configuration électronique de l'atome $\text{Co}(3)^{4+}$ tétraédrique

2.1 – Stabilisation de la configuration  $\text{Co}^{4+}$  *Spin Intermédiaire* en environnement tétraédrique

2.1.1 – Diagramme de phase  $J_H/D_q=f(k)$

2.1.2 – Déformation du tétraèdre → Levée de dégénérescence des niveaux énergétiques

2.2 – Configuration électronique de type transfert de charge

### 3 – Magnétisme des oligomères octaédriques $\text{Co}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Co}_4\text{O}_{15}$

### 4 – Jonction tétraèdre/octaèdre

### 5 – Interactions magnétiques inter-blocs

5.1 – Cobaltites 5H et 12H → couplages ferromagnétiques inter-blocs

5.2 – Fluoro- et chloro-cobaltites 10H et 6H → couplages antiferromagnétiques inter-blocs

5.3 – Bromo-cobaltites 18R et 14H → couplages antiferromagnétiques inter-blocs facilement déviables

5.4 – Redistribution des moments et effets de covalence



Comme cela a déjà largement été évoqué dans les chapitres précédents, les structures des cobaltites  $\text{BaCoO}_{3,\delta}$  et des halogéno-cobaltites sont reliées les unes aux autres par des similitudes très fortes, en l'occurrence l'existence de blocs bidimensionnels identiques. Du point de vue structural, ces matériaux diffèrent essentiellement par la connectivité entre blocs élémentaires et du point de vue électronique, par les valences formelles des atomes de cobalt et les configurations électroniques qu'ils adoptent. Ce chapitre est, par conséquent, dédié à un examen comparé des propriétés physiques des cobaltites et halogéno-cobaltites présentées dans ce mémoire. En particulier, l'analyse de leurs propriétés magnétiques et la répartition des moments dans les différents édifices nous serviront de point de départ pour une analyse plus poussée de l'ensemble de cette série. Commençons par faire un rappel bibliographique des propriétés magnétiques des cobaltites les plus étudiées actuellement en relation avec nos composés. Ici nous focaliserons sur des composés à structure 1D ou pseudo-1D par analogie avec les trimères  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  et tétramères  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$  qui forment les sous-unités structurales de nos phases.

---

## 1 – Magnétisme et cobaltites : rappels

---

### 1.1 – Cobaltites de basse dimensionnalité

La phase « mère » de l'ensemble des cobaltites et halogéno-cobaltites est la perovskite hexagonale  $\text{BaCoO}_3$  [Taguchi 1977]. Cette structure 2H est constituée d'octaèdres  $\text{Co}^{4+}\text{O}_6$  reliés par les faces, le tout formant des colonnes infinies le long de l'axe c. Les colonnes d'octaèdres sont parfaitement isolées les unes des autres, conférant à la structure un caractère monodimensionnel (structure 1D). Il a été établi que dans les octaèdres  $\text{CoO}_6$ , les atomes de cobalt au degré d'oxydation +4 sont en configuration *Bas Spin* ( $S=1/2$ ). Les couplages inter-chaines sont positifs (ferromagnétiques), tandis que des calculs récents ont montré l'existence d'une compétition forte entre couplages inter-chaînes ferro- et antiferromagnétiques [Pardo 2004-a]. Cela conduit, à basse température, à un composé faiblement ferromagnétique (le moment mesuré à 4 K sous un champ de 5 teslas est de  $0,15 \mu\text{B}/\text{Co}$ , ce qui est relativement faible [Yamaura 2000]). Il n'y a cependant pas de consensus définitif à propos de l'état fondamental de  $\text{BaCoO}_3$  et il a été récemment suggéré la possibilité d'existence de domaines ferromagnétiques isolés les uns des autres dans une matrice globalement non-magnétique [Pardo

2004-b]. La figure 4.1.a présente une structure magnétique « idéalisée » de ce composé. A notre connaissance, aucune donnée de diffraction des neutrons n'a été rapportée à ce jour.

Le composé  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  [Maignan 2000] a lui aussi été très étudié de par son caractère structuralement monodimensionnel. Il correspond au terme  $n=1$  de la série  $\text{A}_{n+2}\text{B}'\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$  avec  $\text{A}=\text{Ca}$  et  $\text{B}=\text{B}'=\text{Co}$  [Boulaya 2000]. Dans cette famille de composés, les structures sont bâties à partir de colonnes infinies de prismes  $\text{B}'\text{O}_6$  et d'octaèdres  $\text{BO}_6$  qui partagent des faces et s'arrangent suivant des séquences prismes-octaèdres complexes, suivant la valeur de  $n$ . Pour  $n=1$  (cas de  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ), prismes et octaèdres s'alternent suivant  $c$ . D'un point de vue magnétique, les atomes de cobalt  $\text{Co}^{3+}$  en environnement prismatique adoptent une configuration *Haut Spin* ( $S=2$ ) tandis que ceux en environnement octaédrique sont en configuration *Bas Spin* ( $S=0$ ). A l'intérieur d'une chaîne, les atomes  $\text{Co}^{3+}$  HS sont couplés de façon ferromagnétique alors que les couplages inter-chaînes sont principalement antiferromagnétiques [Aasland 1997]. Un phénomène de frustration magnétique est attendu de part les couplages AF inter-chaînes, même si une première étude par diffraction de neutrons a suggéré une structure ferrimagnétique bâtie à partir des colonnes ferromagnétiques. Dans ce composé, l'application d'un champ magnétique suffisamment puissant a pour effet l'alignement de tous les spins dans la même direction : la valeur de moment à saturation ( $5 \mu\text{B}/\text{u.f.}$ ) s'explique relativement bien en considérant des atomes de cobalt octaédriques *Haut Spin* ( $S=2$ ) et moyennant un certain pourcentage de contribution orbitale [Maignan 2004]. La figure 4.1.b illustre les caractéristiques magnétiques de  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .

Partant de la structure de référence  $2\text{H-BaCoO}_3$ , l'introduction de couches déficitaires en oxygène de type  $[\text{BaO}_2]$  conduit à la formation du composé  $5\text{H-Ba}_3\text{Co}_5\text{O}_{14}$  ( $= 5\text{H-BaCoO}_{2,8}$ ) dont la structure est formée d'unités trimères  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  connectées à leurs extrémités à des tétraèdres isolés  $\text{CoO}_4$  (le tout formant un bloc élémentaire 5H). Dans ce composé, les atomes de cobalt ont un degré d'oxydation moyen de  $+3,6$ . Aucun modèle avec des charges localisées et ordonnées n'a été proposé mais les atomes de cobalt en sites tétraédriques sont vraisemblablement au degré d'oxydation  $+4$  alors que les cations octaédriques seraient à valence mixte  $+3/+4$ . A basse température, le composé adopte une structure entièrement ferromagnétique avec des moments affinés de  $3,1$  à  $3,5 \mu\text{B}$  sur les atomes octaédriques et de  $4,2 \mu\text{B}$  sur les atomes tétraédriques. Tous les moments dévient de l'axe  $c$  via un angle de « canting » de  $63^\circ$ , cet angle étant à priori responsable du faible moment à saturation observé à  $4 \text{ K}$  avec un champ de  $16 \text{ teslas}$  ( $1,7 \mu\text{B}/\text{Co}$ ). Aussi il a été suggéré, dans ce cas, la création de domaines qui annulent la composante

coplanaire des moments mais ce n'est qu'une hypothèse [Boulaya 2005, Maignan 2006]. Les caractéristiques magnétiques de 5H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14</sub> sont résumées figure 4.1.c.

Composé similaire au précédent, 12H-BaCoO<sub>2,6</sub> est formé d'unités tétramères Co<sub>4</sub>O<sub>15</sub> connectées à leurs extrémités à des tétraèdres isolés CoO<sub>4</sub> (bloc élémentaire 6H). Les atomes de cobalt en sites tétraédriques sont au degré d'oxydation +4 tandis que les sites octaédriques sont occupés par des atomes Co<sup>3+</sup> et Co<sup>4+</sup>, le tout conduisant à une valence moyenne du cobalt de 3,2. Les auteurs rapportent une structure entièrement ferromagnétique le long de l'axe c, avec des moments de 1 μB et 3,2 μB dans les sites octaédriques et tétraédriques respectivement [Jacobson 1980]. Cependant, l'étude de la structure magnétique du composé est très peu détaillée et certains points sont contestables. En outre, en considérant les caractéristiques similaires des courbes d'aimantation de la forme 5H et de la forme 12H, il a également été supposé une structure ferromagnétique inclinée de c suivant un angle proche de 63° [Maignan 2006] et l'existence de domaines compte tenu du faible moment à saturation mesuré (1,2 μB/Co sous un champ de 5 teslas [Hébert 2007]). La figure 4.1.d représente cette structure magnétique hypothétique de 12H-BaCoO<sub>2,6</sub>.

## 1.2 – Halogéno-cobaltites

**Chloro-cobaltites** : Le remplacement, dans les deux composés oxydes précédents, des couches [BaO<sub>2</sub>] par des couches [BaOCl], conduit aux composés 10H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>ClO<sub>13</sub> et 6H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>15,5</sub>, formés respectivement de blocs élémentaires 5H et 6H. Dans ces structures, deux blocs élémentaires adjacents sont connectés ensemble via l'oxygène des couches [BaOCl] formant ainsi des dimères tétraédriques Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. A partir des données de diffraction des neutrons et des dosages de l'état d'oxydation du cobalt, nous avons déduit un modèle de charges ordonnées avec des atomes Co<sup>3+</sup> en sites octaédriques et des atomes Co<sup>4+</sup> en sites tétraédriques. Les structures magnétiques de ces matériaux oxychlorures sont similaires : les blocs sont ferromagnétiques, et le couplage entre les blocs est antiferromagnétique au niveau des dimères Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les moments portés par les atomes de cobalt octaédriques sont faibles voire nuls (de 0 à 0,6 μB/Co) et assez forts dans les atomes Co<sup>4+</sup> tétraédriques (de 2,2 à 2,8 μB/Co). Dans ces deux structures, tous les moments sont orientés selon c, comme le montrent les figures 4.1.e et 4.1.f.

**Fluoro-cobaltites** : Un travail mené en parallèle au laboratoire a mis en évidence des composés isostructuraux des oxychlorures 10H et 6H, formés à partir de l'empilement de couches  $[\text{BaO}_3]$  et de couches  $[\text{BaOF}]$ . Il s'agit des matériaux  $10\text{H-Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$  et  $6\text{H-Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{15,5}$  [Ehora 2007]. Dans ces phases, la valence moyenne des atomes de cobalt est expliquée par un modèle de charges ordonnées et localisées identique à celui proposé dans le cas des composés oxychlorures. Comme nous l'avons vu, la taille de l'anion halogénure influe vraisemblablement sur la configuration de spin de l'atome de cobalt terminal des unités  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  ou  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$  par effet de « pression chimique ». Les moments portés par les atomes magnétiques dans les composés fluorés sont de ce fait nettement plus faibles que dans leurs homologues chlorés. Si la structure magnétique de  $6\text{H-Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{15,5}$  est parfaitement similaire à celle de  $6\text{H-Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  (spins alignés selon l'axe c et fort couplage AF dans les dimères  $\text{Co}_2\text{O}_7$ ), il n'en est pas de même pour les structures magnétiques de  $10\text{H-Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$  et  $10\text{H-Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ . En effet, le terme n=3 oxyfluorure possède la particularité d'avoir des moments alignés dans le plan (ab), tout en conservant un fort couplage AF entre les deux atomes de cobalt tétraédriques des unités  $\text{Co}_2\text{O}_7$ . Nous tenterons de justifier cette différence fondamentale dans la suite du manuscrit. Les structures magnétiques des phases  $10\text{H-Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$  et  $6\text{H-Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{15,5}$  sont présentées sur les figures 4.1.g et 4.1.h respectivement.

**Bromo-cobaltites** : Une fois encore, les composés bromés  $18\text{R-Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  et  $14\text{H-Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$  sont constitués de blocs élémentaires 5H et 6H, déconnectés les uns des autres par des doubles couches désordonnées  $[\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}]$ . Par analogie aux composés fluorés et chlorés, un modèle de charges avec des  $\text{Co}^{3+}$  en sites octaédriques et des  $\text{Co}^{4+}$  en sites tétraédriques semble tout à fait plausible dans ces phases. Leur structure magnétique est basée sur des couplages ferromagnétiques entre tous les atomes d'un bloc élémentaire, avec des moments forts dans les sites tétraédriques ( $3,4 \mu\text{B}/\text{Co}$ ) et des moments plus faibles localisés dans les sites octaédriques (de  $0,5$  à  $1 \mu\text{B}/\text{Co}$  selon la phase considérée). Deux blocs élémentaires adjacents sont couplés de façon antiferromagnétique. Nous pouvons résumer et simplifier l'analyse magnétique de ces composés présentée dans le chapitre précédent en disant qu'à champ nul, les spins des atomes magnétiques sont alignés selon c mais l'application d'un champ magnétique, même faible, les dévie très facilement jusqu'à une orientation ferromagnétique dans le plan (ab). Les figures 4.1.i et 4.1.j regroupent les caractéristiques magnétiques de  $18\text{R-Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  et  $14\text{H-Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{16,5}$ . Le tableau 4.1 regroupe les données extraites du domaine paramagnétiques ainsi que les caractéristiques des structures magnétiques des halogéno-cobaltites présentées dans ce mémoire.

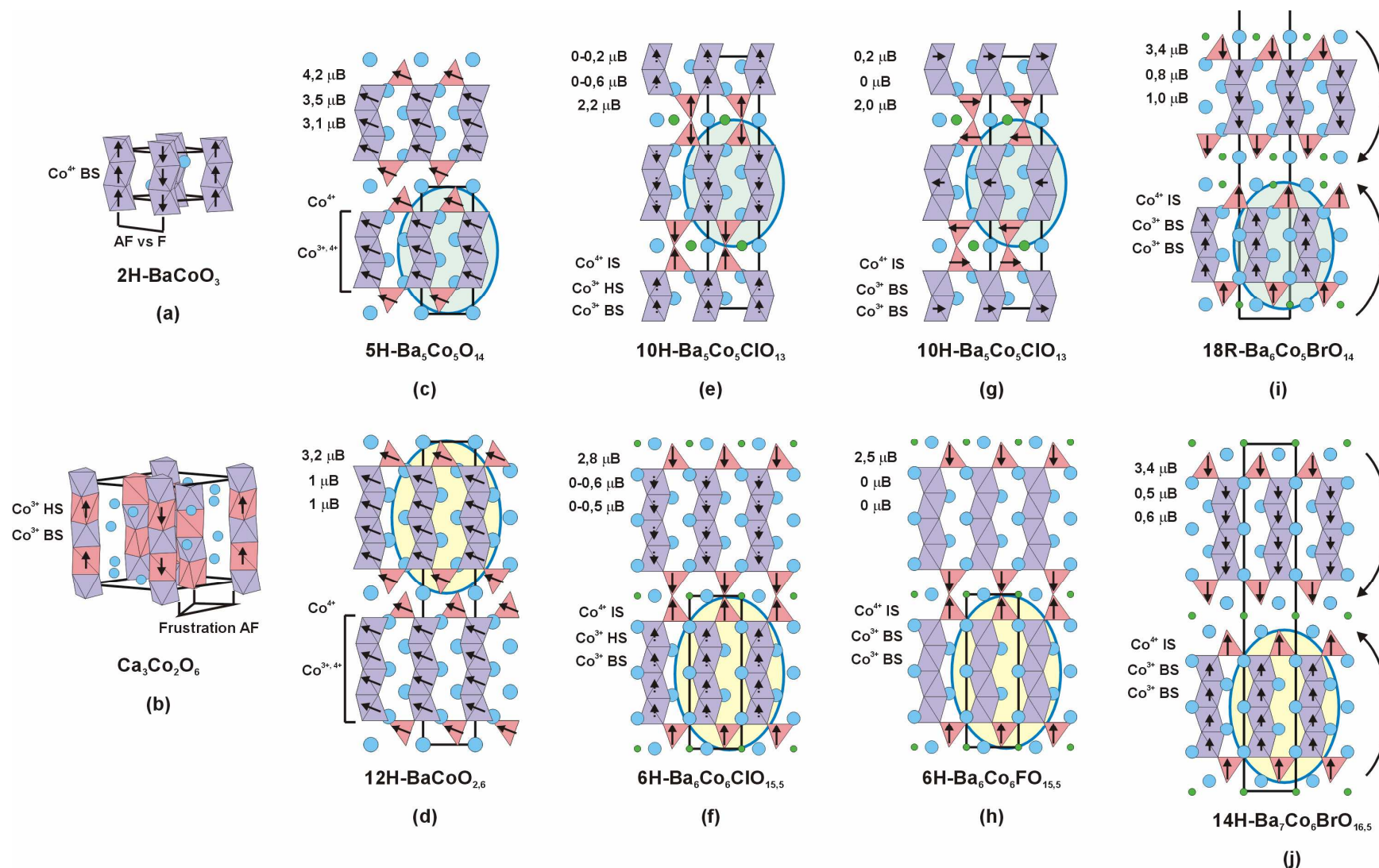


Figure 4.1 : Structures magnétiques et valeurs des moments de (a)  $2H-BaCoO_3$ , (b)  $Ca_3Co_2O_6$ , (c)  $5H-Ba_5Co_5O_{14}$ , (d)  $12H-BaCoO_{2,6}$ , (e)  $10H-Ba_5Co_5ClO_{13}$ , (f)  $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ , (g)  $10H-Ba_5Co_5FO_{13}$ , (h)  $Ba_6Co_6FO_{15,5}$ , (i)  $18R-Ba_6Co_5BrO_{14}$  et (j)  $14H-Ba_7Co_6BrO_{16,5}$

**Tableau 4.1: Données extraites du domaine paramagnétique et caractéristiques des structures magnétiques des différentes halogénocobaltites présentées dans ce mémoire**

Composé	Données extraites du domaine paramagnétique			Caractéristiques des structures magnétiques		
	a (Å) – c (Å) S.G.	$\mu_{\text{eff}}$ (mB/u.f.) $\theta_c$ (K)	Interprétation	$T_N$ (K)	Vecteur k	Moments affinis ( $\mu_B$ )
<b>10H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>FO<sub>13</sub></b>	5,689(1) – 23,700 (2) P6 <sub>3</sub> /mmc	6,97 -311	2 Co(3) <sup>4+</sup> IS (S=3/2) 2 Co(1) <sup>3+</sup> BS (S=0) 1 Co(2) <sup>3+</sup> BS (S=0)	122	[000]	Co(3) : $\rightleftharpoons$ 1,94(4) Co(1) : 0 Co(2) : $\rightleftharpoons$ 0,24(4)
<b>6H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>FO<sub>15,5</sub></b>	5,668(1) – 14,227(2) P-6m2	6,82 -278	2 Co(3) <sup>4+</sup> IS (S=3/2) 2 Co(1) <sup>3+</sup> BS (S=0) 2 Co(2) <sup>3+</sup> BS (S=0)	126	[001/2]	Co(3) : $\uparrow\downarrow$ 2,50(4) Co(1) : 0 Co(2) : 0
<b>10H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>ClO<sub>13</sub></b>	5,698(1) – 24,469(3) P6 <sub>3</sub> /mmc	9,21 -766	2 Co(3) <sup>4+</sup> IS (S=3/2) 2 Co(1) <sup>3+</sup> HS (S=2) 1 Co(2) <sup>3+</sup> BS (S=0)	110	[000]	Co(3) : $\uparrow\downarrow$ 2,21(7) Co(1) : $\uparrow\downarrow$ 0 – 0,61(7) Co(2) : $\uparrow\downarrow$ 0 – 0,35(8)
<b>6H-Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>15,5</sub></b>	5,671(1) – 14,456 (3) P-6m2	11,26 -983	2 Co(3) <sup>4+</sup> IS (S=3/2) 2 Co(1) <sup>3+</sup> HS (S=2) 2 Co(2) <sup>3+</sup> BS (S=0)	135	[001/2]	Co(3) : $\uparrow\downarrow$ 2,85(7) Co(1) : $\uparrow\downarrow$ 0 – 0,53(9) Co(2) : $\uparrow\downarrow$ 0 – 0,54(9)
<b>18R-Ba<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>BrO<sub>14</sub></b>	5,657(1) – 43,166(2) R-3m	7,98 45	2 Co(3) <sup>4+</sup> IS (S=3/2) 2 Co(1) <sup>3+</sup> BS (S=0) 1 Co(2) <sup>3+</sup> BS (S=0)	45	[003/2]	Co(3) : $\uparrow\downarrow$ 3,36(7) Co(1) : $\uparrow\downarrow$ 0,79(5) Co(2) : $\uparrow\downarrow$ 1,05(8)
<b>14H-Ba<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>BrO<sub>16,5</sub></b>	5,666(1) – 33,367(2) P6 <sub>3</sub> /mmc	7,65 55	2 Co(3) <sup>4+</sup> IS (S=3/2) 2 Co(1) <sup>3+</sup> BS (S=0) 2 Co(2) <sup>3+</sup> BS (S=0)	50	[000]	Co(3) : $\uparrow\downarrow$ 3,42(5) Co(1) : $\uparrow\downarrow$ 0,51(7) Co(2) : $\uparrow\downarrow$ 0,58(5)

Les structures des cobaltites et des halogéno-cobaltites peuvent être entièrement décrites par la nature du bloc élémentaire les constituant (5H ou 6H) et la façon dont les blocs sont reliés (interface entre les blocs). Par conséquent, d'un point de vue structural, ces blocs élémentaires peuvent être considérés comme des entités indépendantes. Par ailleurs, la comparaison des huit structures magnétiques de ces composés montre qu'indépendamment des moments portés sur les atomes de cobalt octaédriques, les sous-unités trimères et tétramères se comportent comme des connecteurs ferromagnétiques relativement forts entre les atomes de cobalt en sites tétraédriques qui portent un moment magnétique d'environ 2 à 3  $\mu\text{B}/\text{Co}$ . La nature des couplages inter-blocs et l'orientation des moments est guidée par la connectivité entre les blocs. Nous allons maintenant examiner les configurations électroniques probables sur chacun des sites magnétiques et en déduire la nature des couplages sur la base de modèles simples et en tenant compte de nos résultats expérimentaux. Le cas du composé  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ , sera plus particulièrement développé.

---

## 2 – Configuration électronique de l'atome $\text{Co}(3)^{4+}$ tétraédrique

Comme cela a déjà largement été évoqué, l'atome de cobalt tétraédrique joue un rôle prépondérant dans les propriétés magnétiques de tous ces composés. Aussi, la connaissance de sa configuration électronique est de première importance pour la compréhension des phénomènes magnétiques observés. Rappelons que, pour l'ensemble des composés, un nombre quantique  $S=3/2$  associé à une configuration de *Spin Intermédiaire* des atomes  $\text{Co}(3)^{4+}$  explique assez bien les valeurs de moments effectifs calculées à partir des mesures de susceptibilité magnétique ainsi que les valeurs de moments magnétiques affinés sur la base des données de diffraction des neutrons à basse température. Néanmoins, une configuration électronique de type transfert de charge peut également être évoquée pour ce cation tétraédrique pour tenir compte des phénomènes magnétiques observés. Comme nous allons le voir, un modèle unique ne permet pas d'expliquer à lui seul toutes les propriétés physiques observées. Dans certains cas, le modèle  $\text{Co}^{4+}$  *Spin Intermédiaire* est le plus adapté tandis que dans d'autres cas, c'est le modèle de type transfert de charge qui sera retenu pour expliquer d'autres caractéristiques physiques de nos matériaux. Etudions ces deux modèles en détail.

---

## 2.1 – Stabilisation de la configuration $\text{Co}^{4+}$ *Spin Intermédiaire* en environnement tétraédrique

L'attribution de la configuration  $\text{Co}^{4+}$  *Spin Intermédiaire* ( $S=3/2 \rightarrow 3$  électrons célibataires  $\rightarrow 3 \mu\text{B}/\text{Co}$ ) s'est faite, au départ, sur la base des valeurs des moments magnétiques déterminées à partir des données de diffraction des neutrons à basse température dans les composés oxychlorures ( $\sim 2,8 \mu\text{B}/\text{Co}(3)$  dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  et  $\sim 2,2 \mu\text{B}/\text{Co}(3)$  dans  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ ). Par ailleurs, considérer des configurations  $\text{Co}^{4+}$  *Bas Spin* ( $S=1/2 \rightarrow 1 \mu\text{B}/\text{Co}$ ) ou  $\text{Co}^{4+}$  *Haut Spin* ( $S=5/2 \rightarrow 5 \mu\text{B}/\text{Co}$ ) dans ces composés impliquerait soit une contribution orbitale géante, soit une dilution du moment local trop importante par des effets de type covalence des liaisons Co-O, par rapport aux valeurs affinées expérimentalement sur les sites tétraédriques. L'assignation d'un état électronique *Spin Intermédiaire* pour un atome  $\text{Co}^{4+}$  en environnement tétraédrique pose cependant quelques problèmes au vu de récents calculs théoriques effectués sur des métaux de transition 3d qui démontrent qu'une telle configuration n'est pas stable pour un tétraèdre parfait.

---

### 2.1.1 – Diagramme de phase $J_{\text{H}}/D_{\text{q}}=f(k)$

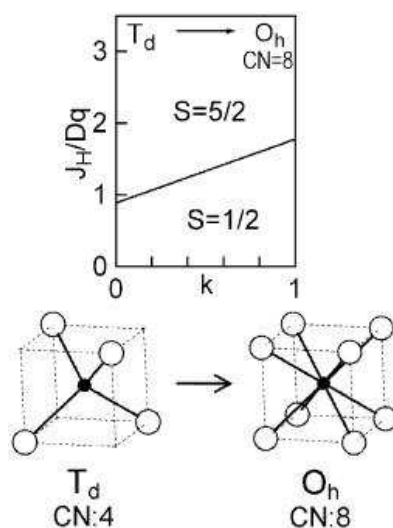
Il est connu que la stabilisation ou non d'une configuration de spin donnée dans les oxydes de métaux de transition est principalement fonction de trois paramètres :

- 1 – l'énergie du champ cristallin ( $D_{\text{q}}$ )
- 2 – l'énergie d'échange intra-atomique ( $J_{\text{H}}$ )
- 3 – les énergies de répulsion coulombienne ( $U$  et  $U'$ )

Afin de comprendre la compétition qui oppose les effets d'échange et de corrélation ( $J_{\text{H}}$ ,  $U$  et  $U'$ ) à ceux du champ cristallin, une approche simple a été proposée par Pouchard *et al.* [Pouchard 2001, Pouchard 2003] : l'évolution de la contribution du champ cristallin avec la distorsion d'un site de géométrie donnée a été simplement modélisée à l'aide d'une interpolation linéaire entre le site non distordu et le site complètement distordu. Cette approche conduit à l'établissement de diagrammes de phase permettant de prévoir le domaine de stabilité d'un état de spin en fonction des paramètres d'échange ( $J_{\text{H}}$ ), de champ cristallin ( $D_{\text{q}}$ ) et de distorsion ( $k$ ).



La figure 4.2 présente le diagramme de phase  $J_H/D_q=f(k)$  obtenu dans le cas d'un cation  $d^5$  tétraédrique (symétrie  $T_d$  – CN : 4) dont l'environnement créé par ses ligands se transforme progressivement en cube (symétrie  $O_h$  – CN : 8). Lors de cette transformation, les quatre atomes ligands formant le tétraèdre initial ne bougent pas tandis que quatre nouveaux atomes apparaissent, pointant chacun vers un sommet libre du cube. Dans cet exemple, le site non distordu correspond à l'environnement tétraédrique ( $k=0$ ) tandis que le site complètement distordu correspond à l'environnement cubique ( $k=1$ ). Aussi nous voyons que pour un cation en  $d^5$  (cas de  $Co^{4+}$ ) parfaitement tétraédrique, la configuration *Spin Intermédiaire* ( $S=3/2$ ) n'est pas prévue puisque seules les configurations *Bas Spin* ( $S=1/2$ ) et *Haut Spin* ( $S=5/2$ ) apparaissent comme stables en variant le rapport  $J_H/D_q$ .



**Figure 4.2 :** Diagramme de phase  $J_H/D_q=f(k)$  pour un cation en  $d^5$  dans le cas d'une transformation (symétrie  $T_d$  – CN : 4)  $\rightarrow$  (symétrie  $O_h$  – CN : 8)

### 2.1.2 – Déformation du tétraèdre $\rightarrow$ Levée de dégénérescence des niveaux énergétiques

La figure 4.3.a présente l'orientation des orbitales  $t_{2g}$  d'un atome en environnement tétraédrique. En dessinant le tétraèdre dans un cube, ces orbitales passent par le centre des arêtes du cube (contrairement aux orbitales  $e_g$  qui passent par les arêtes du tétraèdre, non représentées ici) et sont donc énergétiquement équivalentes. Dans le tétraèdre idéal, chaque orbitale est à égale

distance du sommet oxygéné et les niveaux électroniques correspondant sont représentés par les cases quantiques figure 4.3.b :

– deux cases quantiques correspondant aux orbitales  $e_g$  (les plus éloignées de l'oxygène de pointe)

avec l'énergie la plus basse ( $E = -\frac{3\Delta}{5}$ )

– trois cases quantiques correspondant aux orbitales  $t_{2g}$  (les plus proches de l'oxygène de pointe)

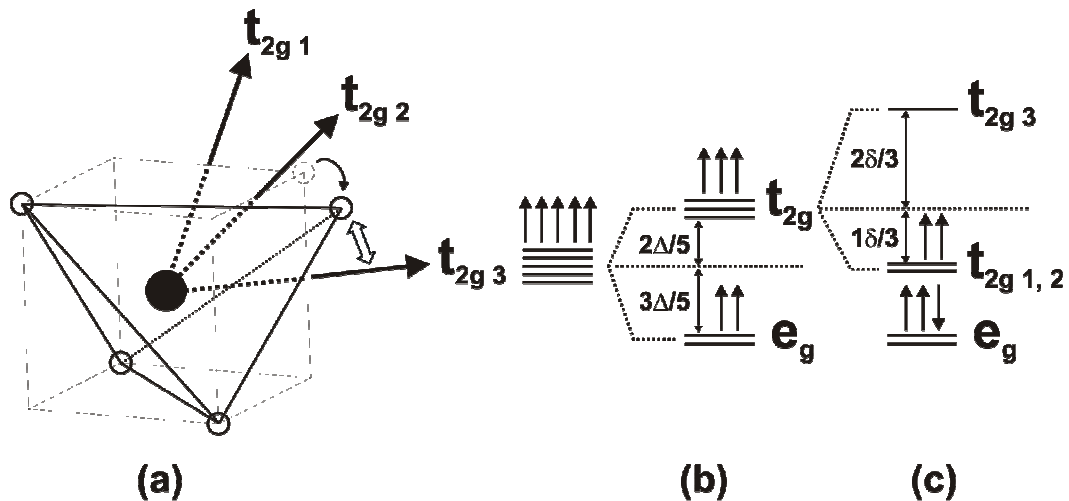
avec l'énergie la plus haute ( $E = \frac{2\Delta}{5}$ )

Les orbitales les plus proches de l'oxygène sont donc clairement défavorisées. A partir de cette répartition des niveaux énergétiques, les configurations *Bas Spin* ( $e_g^4 t_{2g}^1$ ) et *Haut Spin* ( $e_g^2 t_{2g}^3$ ) dépendent du champ cristallin et correspondent aux deux cas extrêmes de remplissage des cases quantiques :

– la configuration *Bas Spin* est obtenue lorsque les deux cases de plus basses énergies sont entièrement remplies (4 électrons), le cinquième électron se positionnant sur une case de haute énergie  $\rightarrow$  1 seul électron célibataire d'où  $S=1/2$

– la configuration *Haut Spin* est obtenue lorsque que les cinq cases quantiques sont remplies chacune par un électron  $\rightarrow$  5 électrons célibataires d'où  $S=5/2$  (figure 4.3.b)

L'étude fine des structures nucléaires des composés présentés dans ce manuscrit avait montré que l'environnement des atomes Co(3) n'est pas parfaitement tétraédrique, du fait d'un split de l'atome d'oxygène de pointe d'une position centrale vers une position triple occupée à 33 % qui peut déplacer le sommet oxygéné à environ 0,7 Å de sa position idéale. Cette caractéristique n'a pas été clairement reportée pour les composés oxydes 5H-Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14</sub> et 12H-BaCoO<sub>2,6</sub> mais les facteurs d'agitation thermique importants des atomes d'oxygène participant aux couches [BaO<sub>2</sub>] suggèrent un désordre oxygéné possible du même type. Sur la figure 4.3.a est représenté le déplacement de l'oxygène délocalisé de sa position centrale idéale : il se rapproche clairement de l'orbitale  $t_{2g\ 3}$  qui est de ce fait défavorisée par rapport aux orbitales  $t_{2g\ 1}$  et  $t_{2g\ 2}$ . Il en résulte un éclatement des niveaux énergétiques des niveaux  $t_{2g}$  (figure 4.3.c) avec deux cases quantiques favorisées d'énergie plus basse ( $t_{2g\ 1}$  et  $t_{2g\ 2}$ ) et une case quantique défavorisée de haute énergie ( $t_{2g\ 3}$ ). Cette levée de dégénérescence des niveaux électroniques est supposée responsable de la stabilisation de la configuration *Co<sup>4+</sup> Spin Intermédiaire* en environnement tétraédrique déformé. Le remplissage qui découle de notre diagramme énergétique est donc  $e_g^3 t_{2g}^2$  ( $S = 3/2$ ). Compte tenu de la déformation observée sur les sites tétraédriques de chacun des composés et des valeurs de moments magnétiques affinées d'environ 3  $\mu$ B/Co(3), l'attribution de la configuration *Co(3)<sup>4+</sup> IS* ( $S=3/2$ ) semble donc tout à fait plausible.



**Figure 4.3 :** (a) orientation des orbitales  $t_{2g}$  d'un atome en environnement tétraédrique, (b) remplissage des cases quantiques en configuration Haut Spin et (c) remplissage des cases quantiques en configuration Spin Intermédiaire

Par anticipation sur certains résultats développés plus loin dans le manuscrit, nous pouvons établir un bilan des avantages et des inconvénients de ce modèle :

- 1 – il permet d'expliquer relativement bien les moments effectifs observés pour l'ensemble des composés, en considérant  $S=3/2$  pour  $\text{Co}(3)^{4+}$  et diverses combinaisons de  $S$  pour les atomes  $\text{Co}^{3+}$  octaédrique en fonction de la « pression chimique » générée par l'anion halogène
- 2 – il justifie également les valeurs de moments affines localement sur le site tétraédrique (entre  $1,94 \mu\text{B}/\text{Co}$  pour  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$  et  $3,42 \mu\text{B}/\text{Co}$  pour  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$ ). Comme nous l'expliquons dans la suite du mémoire, nous considérons, suivant la valeur observée, que le moment est :

- réduit (quand  $m < 3 \mu\text{B}$ ) par des effets majoritaires du type « réduction de spin par diffusion magnétique » qui peuvent être considérés comme des effets de covalence des liaisons Co-O. Ces effets concernent majoritairement les structures connectées ( $X=\text{F}, \text{Cl}$ )
- exacerbé (quand  $m > 3 \mu\text{B}$ ) par un couplage spin-orbite majoritaire. Cet effet concerne les deux composés déconnectés bromés

- 3 – en revanche, la configuration  $\text{Co}^{4+}$  Spin Intermédiaire n'explique pas, suivant des modèles simples (règles de Kanamori-Goodenough-Anderson (KGA) [[Kanamori 1959](#), [Goodenough 1963](#), [Anderson 1963](#)]) le couplage fortement ferromagnétique à la jonction octaèdre tétraèdre (liaison  $\text{Co}(1)^{3+}-\text{O}-\text{Co}(3)^{4+}$ ). D'autres effets seront invoqués pour expliquer ce couplage positif.

## 2.2 – Configuration électronique de type transfert de charge

Pour expliquer les phénomènes de magnétisme complexes observés, l'existence d'une configuration électronique de type transfert de charge pour l'atome Co(3) tétraédrique peut être envisagée. Cette configuration particulière découle de l'instabilité de certains métaux dans leurs hauts degrés d'oxydation ou dans des environnements chimiques particuliers. Dans ces cas, le métal peut céder un trou à un atome d'oxygène voisin selon l'équation  $M^{n+} \rightarrow M^{(n-1)+} + L$  (où L est le trou du ligand). Citons les exemples connus de  $\text{NaCu}^{3+}\text{O}_4$  [Hu 2001],  $\text{LiNi}^{3+}\text{O}_2$  [Reistma 2005] et  $\text{SrFe}^{4+}\text{O}_3$  [Bocquet 1992] dans lesquels les transferts de charge métal  $\rightarrow$  ligands ont pu être expérimentalement observés, soit par spectroscopie XPS soit par spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils du métal et de l'oxygène. Dans le cas du cobalt, malgré l'absence de preuves spectroscopiques, une configuration électronique  $\text{Co}^{4+}$  *Bas Spin* de ce type est invoquée dans certains travaux dédiés à  $\text{BaCoO}_3$  [Felsler 1999, Yamaura 2000]. Ainsi, les atomes de cobalt octaédriques passeraient d'une configuration  $\text{Co}^{4+} : t_{2g}^5 e_g^0$  ( $S=1/2$ ) à une configuration  $\text{Co}^{3+} L : t_{2g}^5 e_g^1 L$  ( $S=1/2$ ). Dans le cas de  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  (dont la structure est, pour rappel, formée de colonnes infinies alternant  $\text{Co}^{3+}$  *Haut Spin* en environnement prismatique et  $\text{Co}^{3+}$  *Bas Spin* en environnement octaédrique), les calculs des moments portés sur chaque atome sont également en faveur d'une configuration de ce type pour les atomes  $\text{Co}^{3+}$  HS qui passeraient d'une configuration électronique  $t_{2g}^4 e_g^2$  ( $S=2$ ) à une configuration  $\text{Co}^{2+} L : t_{2g}^5 e_g^2 L$  ( $S=2$ ) [Wu 2005]. Ici, la contribution ferromagnétique des couplages inter-chaînes est rendue possible par un moment magnétique délocalisé du site métallique vers les atomes d'oxygène voisins. C'est typiquement pour des raisons similaires que nous avons envisagé cette possibilité.

Dans les halogéno-cobaltites étudiées, nous pouvons imaginer, pour l'atome de cobalt tétraédrique, une configuration  $\text{Co}(3)^{4+}$  *Bas Spin*  $e_g^4 t_{2g}^1$  ( $S=1/2$ ) qui donnerait lieu par transfert de charge à  $\text{Co}^{3+} L e_g^4 t_{2g}^2 L$  ( $S=1/2$ ). Dans ce cas, le moment localisé sur l'atome  $\text{Co}^{3+}$  ( $e_g^4 t_{2g}^2$   $S=1$ ) est théoriquement de  $2 \mu\text{B}$  alors que des valeurs  $S=1/2$  doivent être considérées dans le domaine paramagnétique pour l'ensemble ( $\text{Co}^{3+} L$ ). Comme pour le modèle présenté précédemment, le bilan des aspects positifs et négatifs de ce modèle peut être établi :

1 – en considérant une configuration électronique de type transfert de charge, le moment magnétique affiné par diffraction des neutrons doit se rapprocher de  $2 \mu\text{B}/\text{Co}(3)$ . Il faut donc, pour expliquer l'écart entre valeurs affinées et valeurs attendues, considérer une forte

contribution orbitale dans la plupart des composés. Cependant, dans le cas des matériaux oxybromures ( $\sim 3,4 \mu\text{B}/\text{Co}$ ), l'écart est tellement important qu'il implique une contribution orbitale « géante » et donc suspecte

2 – le moment relativement fort ( $0,3 \mu\text{B}$ ), localisé par calculs DFT sur l'oxygène O(2) dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ , est bien compris par la configuration électronique de type transfert de charge. Il faut cependant relativiser ce résultat car, d'une certaine manière, la configuration de transfert de charge peut être considérée comme une conséquence extrême d'une forte covalence Co-O. En d'autres termes, ce moment localisé pourrait découler uniquement d'un effet de covalence

3 – si le moment porté par O(2) assiste le couplage  $\text{Co}^{4+}\text{-O-Co}^{3+}$ , il le fait de manière ferromagnétique suivant un échange du type  $\text{Co}\uparrow\text{-O}\downarrow\text{-Co}\uparrow$  qui correspond à nos données expérimentales. Encore une fois, nous insistons sur le fait que le moment localisé sur l'atome O(2) peut se concevoir sans l'intervention de la configuration de transfert de charge, et que cette « assistance ferromagnétique » est valable également dans un modèle de  $\text{Co}^{4+}$  *Spin Intermédiaire*

4 – finalement, la valeur formelle  $S=1/2$  pour l'ensemble ( $\text{Co}^{3+}$  L) ne permet pas de justifier les valeurs de moments effectifs de l'ensemble des composés. En effet, il faudrait pour cela considérer la plupart des atomes  $\text{Co}^{3+}$  octaédriques comme cations *Haut Spin*, ce qui ne coïncide pas avec les moments faibles affinés à partir des données de diffraction des neutrons

Nous retiendrons donc le modèle de configuration  $\text{Co}^{4+}$  *Spin Intermédiaire*, mieux adapté à nos résultats, même si la superposition partielle des deux modèles ne peut être complètement exclue en l'absence de données spectroscopiques. C'est donc suivant ce formalisme que l'ensemble des résultats des chapitres précédents ont été appréhendés.

### 3 – Magnétisme des oligomères octaédriques $\text{Co}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Co}_4\text{O}_{15}$

Dans les unités trimères  $\text{Co}^{3+}_3\text{O}_{12}$  ou tétramères  $\text{Co}^{3+}_4\text{O}_{15}$ , les moments magnétiques tels qu'ils ont été affinés à partir des données de diffraction des neutrons à basse température sont faibles voire nuls, en bon accord avec les moments effectifs déterminés via les mesures de susceptibilité magnétique. Pour rappel, la configuration électronique  $\text{Co}^{3+}$  *Bas Spin* avait été attribuée pour tous les atomes de cobalt octaédriques dans les composés oxyfluorures et oxybromures, tandis qu'un mélange  $\text{Co}^{3+}$  *Haut Spin* / *Bas Spin* avait été proposé dans le cas des composés oxychlorures. L'assignation de la configuration  $\text{Co}^{3+}$  *Bas Spin* pour la majorité des atomes de cobalt octaédriques dans ces matériaux pose cependant plusieurs problèmes. D'une

part, les distances Co-O dans les unités oligomères sont généralement comprises entre 1,89 et 1,92 Å ce qui semble peu compatible avec une configuration  $\text{Co}^{3+}$  *Bas Spin* au vu des distances relevées dans les trimères  $\text{Co}^{3+}_3\text{O}_{12}$  *Bas Spin* du composé  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  [Ehora 2007] ou dans les octaèdres  $\text{Co}^{3+}\text{O}_6$  *Bas Spin* de la phase  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  (distances Co-O comprises entre 1,92 et 1,95 Å). D'autre part, le caractère *Bas Spin* ( $S=0$ ) des atomes  $\text{Co}^{3+}$  explique assez mal les couplages magnétiques tridimensionnels qui apparaissent à des températures de Néel assez élevées. Ces quelques points particuliers indiquent des phénomènes magnétiques relativement complexes au sein des oligomères linéaires.

Dans les phases cobaltites et halogéno-cobaltites comparées ici, les unités trimères  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  et tétramères  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$ , alignées le long de l'axe  $c$ , sont en étroite relation avec le caractère monodimensionnel de la perovskite 2H-BaCoO<sub>3</sub> malgré une valence différente des atomes de cobalt. Dans de telles entités formées d'octaèdres joints par les faces, le recouvrement orbitalaire peut se faire de deux façons différentes : par liaison directe métal – métal via les orbitales  $t_{2g}$  ce qui donne lieu à des recouvrements de type  $\sigma$ - $t_{2g}$  ou  $\Pi$ - $t_{2g}$  ou par super échange M-O-M à 90°. Etant donné les distances Co-Co relativement courtes dans ces unités  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  ou  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$ , le couplage direct métal – métal est vraisemblablement prédominant. Il est connu que ce type de couplage est prioritairement :

- antiferromagnétique pour un recouvrement entre orbitales moitié pleine/moitié pleine
- ferromagnétique pour un recouvrement entre orbitales vide/moitié pleine
- ferromagnétique pour un recouvrement entre orbitales pleine/moitié pleine

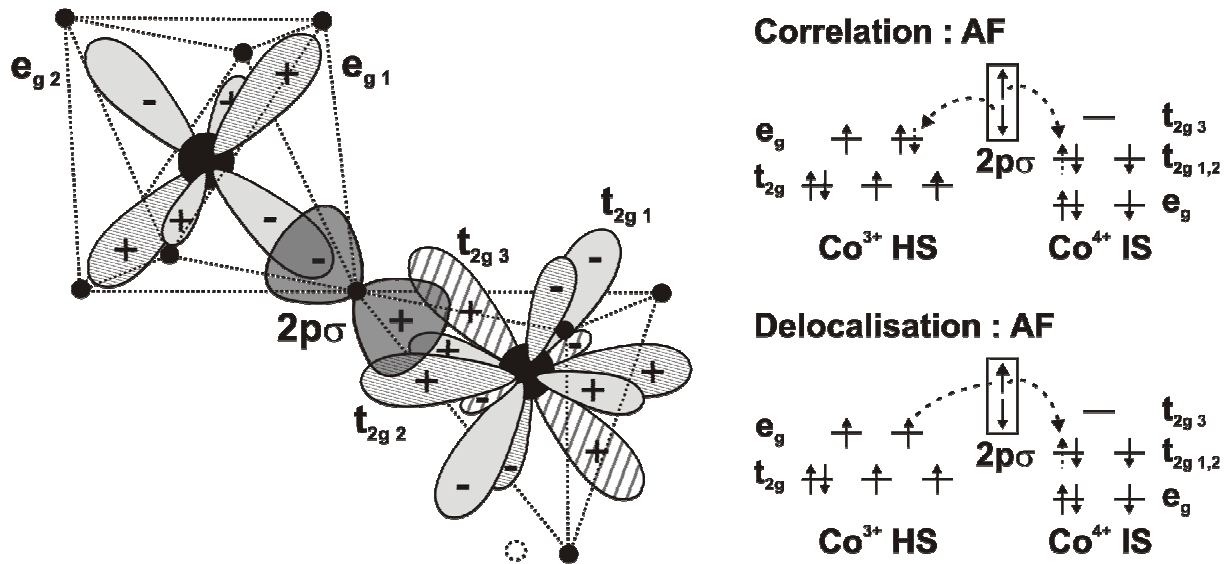
Examinons par exemple le composé  $\text{Sr}_{1+x}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$  dont la structure est formée d'unités dimères et trimères d'octaèdres  $\text{Mn}^{4+}$  isolées par des atomes  $\text{Cu}^{2+}$  en environnement prismatique. Les règles de Kanamori–Goodenough–Anderson prévoient, pour ces atomes  $\text{Mn}^{4+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ) dans des octaèdres reliés par les faces, des interactions ferromagnétiques quel que soit le type de super échange  $\text{Mn}^{4+}$ -O- $\text{Mn}^{4+}$  considéré ( $e_g$ -p- $t_{2g}$  par délocalisation,  $e_g$ -p- $t_{2g}$  par corrélation ou  $e_g$ -p- $\sigma$ -p- $\sigma$ - $e_g$  par corrélation). Mais en réalité, les résultats expérimentaux indiquent clairement des couplages antiferromagnétiques le long des chaînes prévus par le couplage direct  $\text{Mn}^{4+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  (orbitales moitié pleine/moitié pleine). C'est donc ce type de couplage qui prédomine.

Dans les composés oxychlorures, nous avons considéré, pour expliquer les valeurs de moments effectifs déterminées expérimentalement, des configurations *Haut Spin* pour  $\text{Co}(1)^{3+}$  et *Bas Spin* pour  $\text{Co}(2)^{3+}$ . Il est clair que, dans ce cas, le couplage direct métal – métal est virtuel

puisque les atomes  $\text{Co}(2)^{3+}$  ne portent pas de moment magnétique ( $S=0$ ). Cependant le transfert  $t_{2g}-t_{2g}$  du type « orbitales pleine/moitié pleine » est ferromagnétique en bon accord avec les calculs de type DFT et les structures magnétiques affinées. Ceci traduit une sorte de « ferromagnétisme itinérant » confiné dans les sous-unités linéaires. Pour les composés où l'ensemble des atomes  $\text{Co}^{3+}$  sont associés à une configuration *Bas Spin*, nous devons envisager une réalité légèrement différente, via ce même type de transfert. Rappelons que les moments localisés sont nuls dans le cas des oxyfluorures mais que le rôle de connecteurs ferromagnétiques des sous-unités est indiscutable, ce qui renforce l'idée de ferromagnétisme itinérant créé au sein de la bande de conduction.

## 4 – Jonction tétraèdre/octaèdre

La liaison  $\text{Co}(1)\text{-O-Co}(3)$  ne peut être assurée que par les orbitales  $e_g$  de  $\text{Co}(1)$  (octaèdre),  $p\sigma$  de l'atome d'oxygène et  $t_{2g}$  de  $\text{Co}(3)$  (tétraèdre), comme le montre la figure 4.4. Nous avons déjà évoqué les limites des règles de KGA dans l'hypothèse pourtant retenue d'une configuration  $\text{Co}^{4+}$  *Spin Intermédiaire*. En effet, dans l'approximation d'un couplage M-O-M à  $180^\circ$  (l'angle  $\text{Co}(1)\text{-O-Co}(3)$  est d'environ  $164^\circ$  dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$  par exemple), ces règles appliquées à une interaction  $\text{Co}^{3+}$  *Haut Spin* – O –  $\text{Co}^{4+}$  *Spin Intermédiaire* conduisent à la prédiction de couplages antiferromagnétiques, quel que soit le mécanisme de transfert des électrons considérés (transfert par corrélation ou par délocalisation). Ceci est contraire à ce qui est observé par diffraction des neutrons ou à partir des calculs de type DFT, ces deux techniques montrant clairement un couplage  $\text{Co}(1)\text{-Co}(3)$  ferromagnétique. Cependant, la liaison  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Co}^{4+}$  étant constituée de métaux de transition avec des degrés d'oxydation différents, nous pouvons appliquer un modèle de double échange de Zener ( $\text{M}^{n+}\text{-O-M}^{(n+1)+}$ ) qui prévoit un couplage ferromagnétique entre les deux atomes du métal de transition. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà évoqué, nous pouvons imaginer une assistance du moment ferromagnétique commun porté par l'atome d'oxygène qui assure la liaison entre les deux atomes de cobalt  $\text{Co}(1)$  et  $\text{Co}(3)$ .



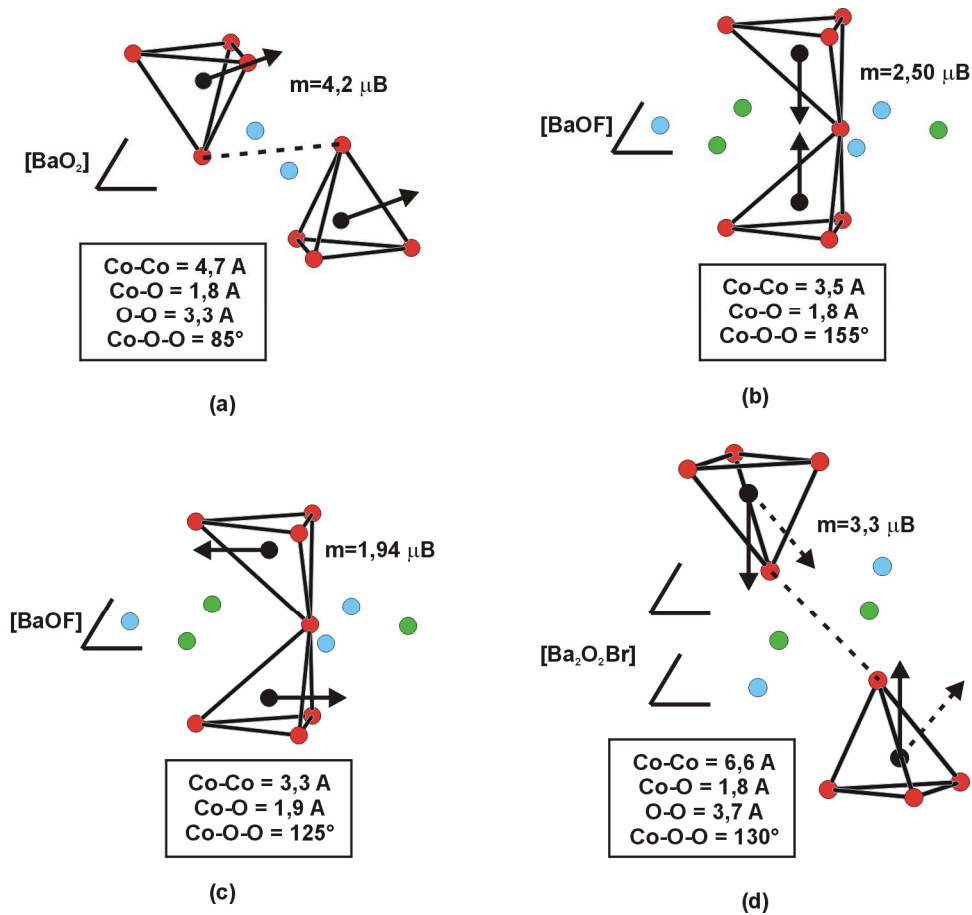
*Figure 4.4 : (a) orientation des orbitales  $t_{2g}$  de Co(1),  $p\sigma$  de O et  $e_g$  de Co(3) participant à la jonction octaèdre tétraèdre et mécanismes de transfert des électrons par corrélation ou par délocalisation*

A ce stade, la comparaison des structures magnétiques des composés oxydes, oxyfluorures, oxychlorures et oxybromures a montré que quel que soit le matériau considéré, les couplages magnétiques à l'intérieur d'un bloc élémentaire 5H ou 6H sont toujours ferromagnétiques. Ce phénomène est d'autant plus marquant qu'il est indépendant du caractère localisé des moments (cas des oxydes ferromagnétiques), partiellement localisé (oxychlorures AF et oxybromures AF dont les moments peuvent être déviés de l'axe c) ou complètement délocalisé (cas des oxyfluorures AF). Cette caractéristique est fondamentalement importante car elle met en évidence l'importance de la connectivité entre les blocs sur les propriétés propres à chaque composé.

## 5 – Interactions magnétiques inter-blocs

Dans cette dernière partie, un bilan des différents types d'interactions magnétiques inter-blocs va être dressé spécifiquement par type de composés. Il nous permettra d'établir l'influence, sur la force des échanges et l'orientation des moments, de la géométrie des contacts Co-Co à l'interface entre blocs élémentaires. La figure 4.5 présente les paramètres géométriques (distances et angles), l'orientation et la valeur des moments des différents types d'interface inter-blocs répertoriés.





**Figure 4.5 :** Paramètres géométriques, orientation et valeur des moments des interfaces inter-blocs dans (a) les chloro-cobaltites et  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{15,\delta}$  (b)  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$  et (c) les cobaltites  $\text{BaCoO}_{3,\delta}$  et (d) les bromo-cobaltites

## 5.1 – Cobaltites 5H et 12H → couplages ferromagnétiques inter-blocs

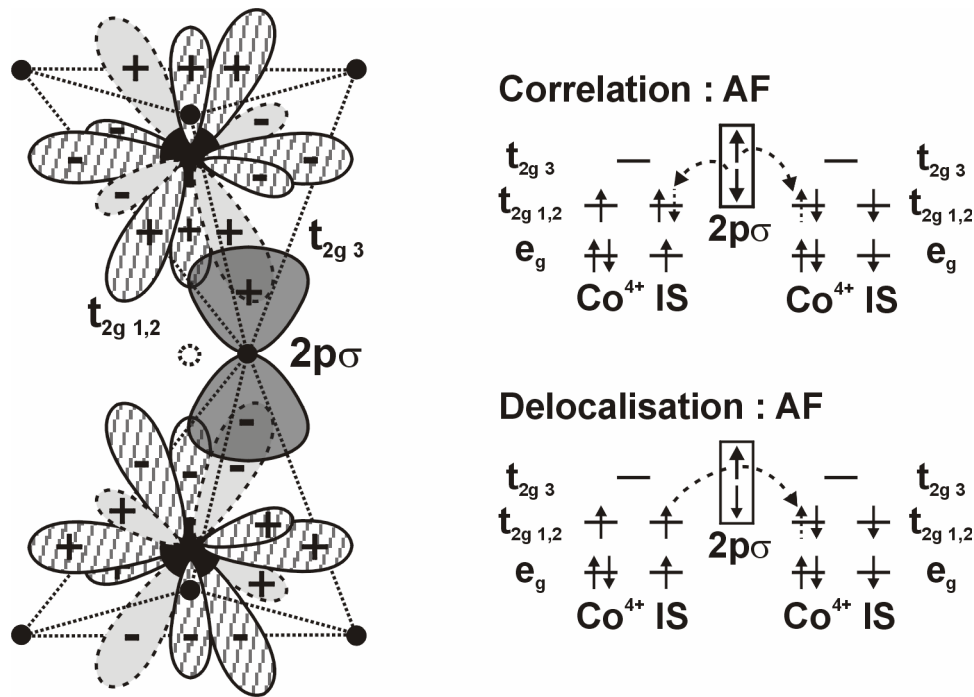
Dans 5H- $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{O}_{14}$  et 12H- $\text{BaCoO}_{2,6}$ , l'interface entre les blocs est réalisée, d'un point de vue structural, par une couche c-[ $\text{BaO}_2$ ] et il n'existe pas de connexion tridimensionnelle inter-blocs. Les couplages intra et inter-blocs sont ferromagnétiques. Un mécanisme de super super échange Co-O-O-Co permet la connexion magnétique inter-blocs (distance Co-Co  $\sim 4,7 \text{ \AA}$ , Co-O  $\sim 1,8 \text{ \AA}$ , O-O  $\sim 3,3 \text{ \AA}$  et angle Co-O-O  $\sim 85^\circ$ , figure 4.5.a). Les deux atomes d'oxygène étant dans le même plan (ab), on peut suggérer un recouvrement de type  $\sigma$  dans le plan des orbitales 2p des atomes d'oxygène. Rappelons que, dans ces composés, les moments magnétiques sont inclinés de  $63^\circ$  par rapport à l'axe c d'après l'affinement de la structure magnétique de 5H- $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{O}_{14}$  probablement en relation étroite avec le chemin de super super échange Co-O-O-Co.

Par ailleurs, en relativement bon accord avec les longues distances Co-Co ( $\sim 4,7 \text{ \AA}$ ) à cette interface, ces couplages ferromagnétiques limitants sont de force intermédiaire comme l'indiquent les températures de Curie ( $T_C \sim 50 \text{ K}$  pour les deux composés 5H et 12H), par comparaison avec les températures de Néel largement supérieures des composés connectés ( $X=F, Cl$ ). Paradoxalement, pour ces deux composés, les aimantations montrent l'existence possible de domaine « durs » tournés les uns par rapport aux autres dans le plan (ab), qui conduisent à des moments non saturables même sous haut champ magnétique et qui ne rendent compte que de la composante magnétique suivant l'axe c. A très basse température, ces domaines très stables s'expriment par des évolutions discontinues de  $M(H)$  en « marches d'escalier ».

---

## 5.2 – Fluoro- et chloro-cobaltites 10H et 6H → couplages antiferromagnétiques inter-blocs

Dans  $10H\text{-Ba}_5\text{Co}_3\text{XO}_{13}$  et  $6H\text{-Ba}_6\text{Co}_6\text{XO}_{15,5}$  ( $X=F$  ou  $Cl$ ), la connexion entre les blocs élémentaires 5H et 6H est réalisée par un oxygène commun appartenant à la couche d'interface h-[BaOCl] ce qui confère aux deux structures un véritable caractère tridimensionnel. Ce caractère 3D se répercute sur les structures magnétiques des composés avec un très fort couplage antiferromagnétique inter-blocs réalisé dans les dimères tétraédriques  $\text{Co}_2\text{O}_7$ . La force du couplage AF est illustrée par les valeurs fortement négatives de  $\theta_C$  dans le domaine paramagnétique qui conduisent à des énergies de couplage très élevées (par exemple,  $J/k_B = -780 \text{ K}$  pour  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ ). L'interaction antiferromagnétique est assurée par du super échange via la liaison  $\text{Co}(3)\text{-O-Co}(3)$  (distance Co-Co  $\sim 3,5 \text{ \AA}$ , Co-O  $\sim 1,8 \text{ \AA}$ , et angle Co-O-Co  $\sim 155^\circ$ , figure 4.5.b). L'analyse des orbitales permettant d'expliquer la liaison  $\text{Co}(3)\text{-O-Co}(3)$  montre que seules les orbitales  $t_{2g}$  des atomes  $\text{Co}^{4+}$  tétraédriques se recouvrent avec les orbitales 2p de l'atome d'oxygène (figure 4.6). Comme nous l'avons déjà vu, compte tenu de la modification du champ cristallin dû au déplacement de l'atome d'oxygène commun, une orbitale est défavorisée (orbitale  $t_{2g,3}$  en pointillés sur la figure 4.6). Nous pouvons donc prédire le signe des échanges intra-dimère  $\text{Co}_2\text{O}_7$ , suivant les règles de KGA, sur la base du remplissage électronique de la configuration  $\text{Co}^{4+}$  *Spin Intermédiaire*. Cette analyse prévoit des couplages antiferromagnétiques, que ce soit en considérant le modèle par corrélation ou par délocalisation.



**Figure 4.6 :** (a) orientation des orbitales  $t_{2g}$  de Co(3) et  $p\sigma$  de O participant à la jonction tétraèdre tétraèdre et mécanismes de transfert des électrons par corrélation ou par délocalisation

Dans les deux oxychlorures et dans l'oxyfluorure  $6\text{H-Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{15,5}$ , l'analyse des données de diffraction des neutrons a montré que les moments portés par les atomes magnétiques sont alignés selon l'axe  $c$ . Ce n'est pas le cas dans l'oxyfluorure  $10\text{H-Ba}_5\text{Co}_3\text{FO}_{13}$  dans lequel les moments sont alignés dans le plan  $(ab)$  compte tenu des raies magnétiques  $00l$  et  $0kl$  intenses observées sur les diagrammes de diffraction des neutrons à basse température (travail de thèse de G. Ehora). Dans ce cas, un rapprochement important des deux cations  $\text{Co}^{4+}$  et une distorsion importante des dimères tétraédriques est à noter avec des paramètres géométriques considérablement modifiés (distance  $\text{Co-Co} \sim 3,3 \text{ \AA}$ ,  $\text{Co-O} \sim 1,9 \text{ \AA}$ , et angle  $\text{Co-O-Co} \sim 125^\circ$ , figure 4.5.c). Cette distorsion importante modifie vraisemblablement l'orientation des orbitales  $t_{2g}$ , conduisant à une importante composante dans le plan  $(ab)$  des orbitales magnétiques. Ce résultat nous semble particulièrement important car il montre une orientation perpendiculaire des moments dans des phases de même structure, et met donc en évidence la « sensibilité orbitale » de l'interface  $\text{Co-O-Co}$ . En outre, la possibilité d'une orientation intermédiaire des moments dans les composés oxydes  $5\text{H}$  et  $12\text{H-BaCoO}_{3,8}$  (angle de canting de  $63^\circ$  par rapport à l'axe  $c$ ), trouve maintenant un fondement scientifique.

### 5.3 – Bromo-cobaltites 18R et 14H → couplages antiferromagnétiques inter-blocs facilement déviables

Du point de vue magnétique, le cas des composés 18R-Ba<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>BrO<sub>14</sub> et 14H-Ba<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>BrO<sub>16,5</sub> représente en fait l'étape intermédiaire entre les oxydes ferromagnétiques et les oxychlorures antiferromagnétiques. La double-couche [Ba<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br] d'interface entre deux blocs 5H ou 6H déconnecte chaque bloc les uns des autres dans le plan (ab) et suivant c. A première vue, l'analyse des distances Co-Co à l'interface ( $\sim 6,6$  Å) peut laisser imaginer que ces blocs élémentaires se comporteraient comme des clusters magnétiques indépendants. Il n'en est rien puisque qu'en l'absence de champ magnétique, ces phases s'ordonnent de façon antiferromagnétique suivant c. Le couplage se fait *à priori* par du super super échange Co-O-O-Co à longue distance (distance Co-Co  $\sim 6,6$  Å, Co-O  $\sim 1,8$  Å, O-O  $\sim 3,7$  Å et angle Co-O-O  $\sim 130^\circ$ , figure 4.5.d), mais implique des forces de couplages antiferromagnétiques inter-blocs faibles puisque les couplages ferromagnétiques intra-blocs prédominent sur le signe positif de  $\theta_c$ . De fait, l'application d'un champ magnétique dévie les moments dans le plan (ab), en bon accord avec les orientations multiples des moments dans les composés précédents.

### 5.4 – Redistribution des moments et effets de covalence

L'examen approfondi des résultats réunis dans le tableau 4.1 permet de tirer des informations complémentaires aux températures d'ordre magnétique et aux orientations des moments. En effet, l'examen deux par deux des résultats suivant la nature de l'halogène montre une bonne corrélation entre les valeurs des moments effectifs (domaine paramagnétique) et la somme des moments localisés sur chaque site (domaine ordonné). Cela implique que, sur l'ensemble du domaine de température, les mêmes « électrons » s'expriment globalement, même si ils peuvent se redistribuer de part et d'autre de  $T_N$ . Par exemple, les nuances observées entre Ba<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>ClO<sub>15,5</sub> ( $\mu_{\text{eff}}=11,26$   $\mu\text{B/u.f.}$ ,  $m(\text{Co}^{4+})=2,85$   $\mu\text{B}$ ) et Ba<sub>5</sub>Co<sub>5</sub>ClO<sub>13</sub> ( $\mu_{\text{eff}}=9,21$   $\mu\text{B/u.f.}$ ,  $m(\text{Co}^{4+})=2,21$   $\mu\text{B}$ ) traduisent clairement une contribution magnétique plus importante du cation tétraédrique dans le cas du terme  $n=4$  qui peut être due à un couplage spin-orbite plus important et à des effets de réduction du moment (agitation thermique, effet de covalence, ...) plus faibles dès les hautes températures. Dans le cas des oxyfluorures, les valeurs de  $\mu_{\text{eff}}$  comparables sont

redistribuées différemment en dessous de  $T_N$ , avec la localisation d'un moment sur l'octaèdre central ( $m(\text{Co}^{3+})=0,24 \mu\text{B}$ ) au détriment du moment local tétraédrique dans le cas de la structure 10H. Cet exemple illustre bien l'importance de cette localisation magnétique plus ou moins forte suivant les composés. L'examen des données des composés bromés indique que, sur l'ensemble des sites cristallographiques, un moment net se localise, contrairement aux composés fluorés pourtant similaires dans le domaine paramagnétique. Nous pouvons directement relier cet effet à la connectivité inter-blocs et donc à la possibilité ou non de dilution des moments locaux via la covalence des liaisons Co-O. De la même manière, rappelons que la structure magnétique du composé 5H-BaCoO<sub>3,8</sub> (déconnecté) indique des moments très importants sur les sites tétraédriques ( $m(\text{Co}^{4+})=4,2 \mu\text{B}$ ). Outre l'absence de ponts Co-O-Co au niveau du site tétraédrique, cette valeur traduit également une dilution faible vers les sous-unités linéaires en raison des moments locaux importants sur les atomes de cobalt octaédriques (de 3,1 à 3,5  $\mu\text{B}$ ) exacerbés par leur valence mixte  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ .

## **Conclusion**

L'objectif principal de ce travail était la synthèse et la caractérisation structurale de nouvelles phases halogéno-cobaltites puis l'établissement des relations qui existent entre la dimensionnalité de leurs structures cristalline et électronique et les propriétés magnétiques qu'elles présentent.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé les notions d'empilement de couches compactes qui permettent de décrire les structures des phases de type perovskite hexagonale. Après avoir décrit les différents types de couches existantes, nous avons vu comment il était possible de transformer une structure monodimensionnelle en une structure bi- ou tridimensionnelle. Nous avons également défini les relations structurales existantes entre différentes cobaltites avec des arrangements 1D, 2D et 3D et introduit le concept de bloc élémentaire (5H ou 6H), point commun entre les composés étudiés par la suite dans ce manuscrit.

Le deuxième chapitre était consacré à l'étude détaillée des structures des matériaux 10H- $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{XO}_{13}$ , 6H- $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{XO}_{16}$ , (X=Cl, F), 18R- $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  et 14H- $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$ . Toutes ces phases peuvent être découpées en blocs élémentaires communs (5H et 6H) qui s'assemblent différemment. Cette notion est particulièrement importante car elle permet, par comparaison, de "déconvoluer" les propriétés inter-blocs des propriétés intra-blocs. Par exemple, dans tous les cas, nous avons pu mettre en évidence un désordre structural au niveau de l'oxygène tétraédrique assurant la connexion au niveau de l'inter couche. Ce désordre conduit à la stabilisation d'une configuration de spin particulière ( $\text{Co}^{4+}$  *Spin Intermédiaire*) pour l'ensemble des halogéno-cobaltites de la famille présentée. Par contre, les propriétés électriques et magnétiques « globales » dépendent de la connectivité entre les blocs (voir prochain paragraphe). Au niveau de la stabilité de nos phases en température, l'étude du comportement thermique de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$  sous argon a montré une transition de phase et la formation d'un nouveau matériau ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{ClO}_5$ ). L'évolution thermique sous air a mis en évidence une transition de phase réversible  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16} \leftrightarrow \text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ , c'est à dire une transformation du terme n=4 en terme n=3. Finalement, dans la seconde partie du deuxième chapitre, la détermination structurale de deux nouvelles bromo-cobaltites a été décrite, avec en particulier l'existence d'atomes désordonnés, notamment dans l'environnement anionique des atomes de cobalt tétraédriques. Enfin, à haute température, une transformation de phase  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17} \leftrightarrow \text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  (n=4  $\leftrightarrow$  n=3) a été mise en évidence.

Le troisième chapitre, dédié à l'étude complète des propriétés magnétiques des fluoro-, chloro- et bromo-cobaltites présentées précédemment, a permis de mettre en lueur les relations entre structures, dimensionnalité et magnétisme. Dans tous les composés, les mesures de susceptibilité magnétique combinées aux données de diffraction de neutrons ont mis en évidence un ordre antiferromagnétique à basse température. Dans tous les cas, les blocs élémentaires se comportent comme des entités indépendantes ferromagnétiques mais interagissent différemment selon le composé considéré. Les divers comportements magnétiques peuvent être corrélés à la nature chimique et magnétique de l'interface inter-bloc. Ainsi, les composés « connectés » sont caractérisés par des couplages forts au sein des dimères tétraédriques  $\text{Co}_2\text{O}_7$  (à l'interface). Les composés déconnectés tels que les bromo-cobaltites ou les oxydes  $\text{BaCoO}_{3,\delta}$  de structure très proches montrent des interactions de nature différentes suivant la géométrie de l'interface Co-Co. L'ensemble des comportements a été décrit en fonction de la nature précise de la région inter-blocs. Notons que dans le cas du brome, une mise en ordre AF est effective sous champ nul. Cependant, l'application d'un champ magnétique modifie la structure AF et conduit à une structure ferromagnétique, notamment par la création d'un angle de « canting » entre les moments qui s'ouvre avec H. Des expériences de diffraction des neutrons sous champ magnétique ont permis de mieux comprendre les phénomènes complexes observés.

Dans le dernier chapitre, après un bref rappel des caractéristiques structurales et magnétiques des halogéno-cobaltites mises en évidence dans les chapitres précédents, et une comparaison avec des matériaux oxydes de structures comparables, nous avons tenté de comprendre dans ces édifices les interactions entre-électrons au niveau électrique et magnétique. Notre interprétation s'appuie sur les résultats expérimentaux mais aussi par analogie à des phases similaires très étudiés, via l'utilisation de modèles simples propres à la physico-chimie du solide.

Les perspectives qui s'offrent à nous à l'issue de ce travail sont assez nombreuses. Les substitutions chimiques sur certains sites du cobalt offrent une voie intéressante quant à la modification du magnétisme intrinsèque. Une piste envisagée concerne des substitutions Fe/Mn Co/Mn. A priori, on s'attend à une ségrégation Co tétraédrique, Mn/Fe octaédrique [Miranda 2007]. Ceci permettrait de mieux cerner l'influence de ces différents sites sur les propriétés physiques de ces composés. Un premier résultat sur le composé mixte Mn/Co, avec une structure analogue à la structure 12H  $\text{BaCoO}_3$ , a permis de mettre en évidence l'absence de mise en ordre magnétique tridimensionnel (pas de pics magnétiques sur les diffractogrammes à basse température). Il serait également intéressant d'étendre le travail entamé sur les évolutions



thermiques à haute température avec l'objectif de former de nouvelles phases à partir de précurseurs originaux (par exemple, composés Bromés sous argon). Faute de temps, nous n'avons pas pu nous intéresser en détail au composé formé lors de ces études. Bien évidemment, l'étude des solutions solides Cl-Br et F-Br est envisagée dans l'ensemble des composés présentés. En effet dans le cas simple de  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{Cl}_{1-x}\text{F}_x\text{O}_{16}$ , nous avons pu montrer un phénomène inédit de « pression chimique » induit par substitution anionique.

L'aspect électrochimique ouvre également des pistes intéressantes. En effet, nous avons pu montrer l'existence d'une réduction/ré-oxydation partielle réversible (pertes en ATG confirmées par spectrométrie de masse) à haute température qui implique l'existence d'espèces anioniques mobiles, mais également d'électrons mobiles. Cette conductivité mixte suggèrent une bonne potentialité comme matériaux d'électrode pour des systèmes électrochimiques telles que les SOFC, etc ...

# Bibliographie

## (140 références)

- Aasland 1997 : Aasland S., Fjellvåg H., Hauback B., « *Magnetic properties of the one-dimensional  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$*  », Solid State Comm. **101**(3), 187-192 (1997)
- Altomare 1997 : Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G., Giacobazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Spagna R., « *SIR97* », Bari, Rome, Italy, (1997)
- Anderson 1958 : Anderson P. W., « *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices* », Phys. Rev. **109**, 1492 (1958)
- Anderson 1963 : Anderson P.W., Rado G.T., Suhl H., « *In Magnetism* », Eds. Academic Press, **Vol. 1** Chapter 2, New York (1963)
- Antipov 1990 : Antipov E.V., Shpanchenko R.V., Lykova L.N., Kovba L.M., « *Crystal structure of alpha- $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$*  », Kristallografiya **35**, 213-214 (1990)
- Bensch 1990 : Bensch W., Schmalte H.W., Reller A., « *Structure and thermochemical reactivity of  $\text{CaRuO}_3$  and  $\text{SrRuO}_3$*  », Solid State Ionics **43**, 171-177 (1990)
- Bocquet 1992 : Bocquet E., Fujimori A., Mizokawa T., Saitoh T., Namatame H., Suga S., Kimizuka N., Takeda Y., Takano M., « *Electronic structure of  $\text{SrFe}^{4+}\text{O}_3$  and related Fe perovskite oxides* », Phys. Rev. **B 45**, 1561 (1992)
- Boulahya 2000-a : Boulahya K., Parras M., Vegas A., Gonzalez-Calbet J.M., « *A comparative crystal chemical analysis of  $\text{Ba}_2\text{CoO}_4$  and  $\text{BaCoO}_3$*  », Solid State Sciences **2**, 57-64 (2000)
- Boulahya 2000-b : Boulahya K., Parras M., Gonzales-Calbet J., « *New commensurate phases in the family  $(\text{A}_3\text{Co}_2\text{O}_6)(a)(\text{A}_3\text{Co}_3\text{O}_9)(\beta)$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )* », Mater. Chem. **12**, 25 (2000)
- Boulahya 2005 : Boulahya K., Parras M., Gonzalez-Calbet J.M., « *Ferromagnetism in  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{O}_{14}$ : A structural, transport, thermal, and magnetic study* », Phys. Rev. **B71** 144402 (2005)
- Boulahya 2006 : Boulahya K., Parras M., Gonzalez-Calbet J.M., Amador U., Martinez J.L., Fernandez-Diaz M.T., « *Structural, Magnetic, and Electrical Behavior of Low Dimensional  $\text{Ba}_2\text{CoO}_4$*  », Chem. Mater. **18** (16) 3898 (2006)

- Bruker 2004 : Bruker Analytical X-ray Instruments Inc. SAINT+, Version 7.12. Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (2004)
- Chamberland 1982 : Chamberland B.L., « *Crystal Structure of the 4H BaCrO<sub>3</sub> Polytype* », J. of Solid State Chem. **43**, 309-313 (1982)
- Coppens 1965 : Coppens P., Eibschuetz M., « *Determination of the Crystal Structure of Yttrium Orthoferrite and Refinement of Gadolinium Orthoferrite* », Acta Cryst **19**, 524-531 (1965)
- Dance 1984 : Dance J.M., Darriet J., Hagenmuller P., Tressaud A., « *Crystal structure of the high temperature form of Cs<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>CdF<sub>12</sub>: A new 10H hexagonal Perovskite type* », Zeit. Anorg. Allgem. Chem. **508**, 93-99 (1984)
- Delattre 2004 : Delattre J.L., Stacy A.M., Siegrist T., « *Structure of ten-layer orthorhombic Ba<sub>5</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (BaFeO<sub>2.8</sub>) determined from single crystal X-ray diffraction* », J. of Solid State Chem. **177**, 928-935 (2004)
- Demazeau 1992-a : Demazeau G., Byeon S.H., Hagenmuller P., « *Influence des Liaisons Chimiques sur la Transition Spin Faible → Spin Fort du Cobalt (III) (3d<sup>7</sup>) au sein d'Oxydes de Type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>* », Z. anorg. Allg. Chem **610**, 91-98 (1992)
- Demazeau 1992-b : Demazeau G., Byeon S.H., Dance J.M., Choy J.H., Pouchard M., Hagenmuller P., « *The LS → HS transition of cobalt (III) in an oxide lattice with the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure : correlations with the chemical bonding environment of the (CoO<sub>6</sub>) octahedron in the perovskite layers* », Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **29**, 283-300 (1992)
- Donohue 1965 : Donohue P.C., Katz L., Ward R., « *The crystal structure of barium ruthenium oxide and related compounds* », Inorg. Chem. **4**, 306-310 (1965)
- Durif 1959 : Durif A., « *Structure cristalline des orthovanadates et orthoarseniates de baryum et de strontium* », Acta Cryst. **12**, 420-421 (1959).
- Efros 1975 : Efros A.L., Shklovskii B.I., « *Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems* », J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, L49 (1975)
- Ehora 2007-a : Ehora G., Daviero-Minaud S., Colmont M., André G., Mentré O., « *Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>: New inorganic building blocks with magnetic ordering through super-super exchanges only* », Chem. Mater. **19**, 2180-2188 (2007)
- Ehora 2007-b : Ehora G., Renard C., Daviero-Minaud S., Mentré O., « *New BaCoO<sub>3□</sub> Polytypes by Rational Substitution of O<sup>2-</sup> for F<sup>-</sup>* », Chem. Mater. **19** 2924-2926 (2007)
- Elwell 1980 : Elwell D., « *High-Temperature Solution Growth* », Ed. Pergamon Press : New York, vol. Chapter **12**, p432 (1980)

- Fauth 2002 : Fauth F., Suard E., Caignaert V., Mirebeau I., « *Spin-state ordered clusters in the perovskite  $NdBaCo_2O_{5.47}$*  », Phys. Rev. **B 66**, 184421 (2002)
- Felser 1999 : Felser C., Yamaura K., Cava R. J. « *The Electronic Structure of Hexagonal  $BaCoO_3$*  », J. Solid State Chem., **146**, 411-417 (1999)
- Floros 2000 : Floros N., Michel C., Hervieu M., Raveau B., « *A new hexagonal 16L perovskite-related structure:  $Ba_4Ca_{1-x}Mn_{3+x}O_{12-d}$*  », Chem. Mater. (2000) **12**, 3197-3201
- Gilmore 1996 : Gilmore C.J., « *Maximum Entropy and Bayesian Statistics in Crystallography: a Review of Practical Applications* », Acta Cryst. **A52**, 561-589 (1996)
- Glazer 1972 : Glazer A.M., « *The classification of tilted octahedra in perovskites* », Acta Cryst. **B28**, 3384-3392 (1972)
- Goodenough 1963 : Goodenough J.B., « *Magnetism and the Chemical Bond* », Interscience-Wiley, New York (1963)
- Goodenough 2004 : Goodenough J.B., « *Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites* », Rep. Prog. Phys. **67**, 1915-1973 (2004)
- Gushee 1957 : Gushee B.E., Katz L., Ward R., « *The Preparation of a Barium Cobalt Oxide and other Phases with Similar Structures* », J. of the Am. Chem. Soc. **79**, 5601-5603 (1957)
- Hébert 2007 : Hébert S., Pralong V., Pelloquin D., Maignan A., « *Hexagonal perovskite cobaltites: Unconventional magnetism at low temperature* », J. Magn. Magn. Mater. **316**, 394 (2007)
- Hewat 1973 : Hewat A.W., « *Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate. Neutron powder profile refinement of the structures* », J. Phys. C **6**, 2559-2572 (1973)
- Hill 1976 : Hill R.M., « *Variable Range Hopping* », Phys. Stat. Sol. **34**, 601-613 (1976)
- Hong 1997-a : Hong S.T., Sleight A.W., « *Crystal structure of 4H  $BaRuO_3$ : high pressure phase prepared at ambient pressure* », J. Solid State Chem. **128**, 251-255 (1997)
- Hong 1997-b : Hong S.T., Sleight A.W., « *Crystal structure of new 10-layer perovskite-related oxyhalide,  $Ba_5Ru_{1.6}W_{0.4}Cl_2O_9$*  », J. Solid State Chem. **132**, 407-410 (1997)
- Hu 2001 : Hu Z., Drechsler S.L., Malek J., Rosner H., Neudert R., Knupfer M., Golden M. S., Fink J., Karpinski J., Kaindl G., Hellwig C., Jung Ch., « *Localisation of doped holes in edge-shared  $CuO_2$  chain cuprates: consequences for dynamic spectral weight transfer* », Cond. Mat. **0108138** (2001)
- Hu 2004 : Hu Z., Wu H., Haverkort M.W., Hsieh H.H., Lin H.J., Lorenz T., Baier J., Riechl A., Bonn I., Felser C., Tanaka A., Chen C.T., Tjeng L.H., « *Different Look at the Spin State of  $Co^{3+}$  Ions in a  $CoO_5$  Pyramidal Coordination* », Phys. Rev. **B 92** 207402 (2004)

- Jacobson 1974 : Jacobson A.J., Collins B.M., Fender B.E.F., « *A powder neutron-diffraction determination of the structure of  $Ba_5W_3LO_{15}$*  », Acta Cryst **B 30**, 816-819 (1974)
- Jacobson 1980 : Jacobson A.J., Hutchison J.L., « *An Investigation of the Structure of  $12HBaCoO_{2.6}$  by Electron Microscopy and Powder Neutron Diffraction* », J. Solid State Chem. **35**, 334-340 (1980)
- Jansen 1975 : Jansen M., « *Die Kristallstruktur von  $Na_4CoO_4$*  », Zeit. Anorg. Allgem. Chem. **417**, 35-40 (1975)
- Kahn 1992 : Kahn O., Pei Y., Journaux Y., « *Inorganic Materials* », Wiley, New York (1992)
- Kahn 1993 : Kahn O., « *Molecular Magnetism* », VCH, New York (1993)
- Kanamori 1959 : Kanamori J., « *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals* », J. Phys. Chem. Solids **10**, 87-98 (1959)
- Katz 1964 : Katz L., Ward R., « *Structure Relations in Mixed Metal Oxides* », Inorg. Chem. **3**(2); 205-211 (1964)
- Kauffmann 2006 : Kauffmann M., Mentré O., Legris A., Tancret N., Abraham F., Roussel P., « *3D-magnetic ordering of  $Co^{4+}$  dimers in a new  $Co^{3+,4+}$  oxychloride: Neutron diffraction analysis and DFT calculations* », Chem. Phys. Lett. **432**, 88-93 (2006)
- Kauffmann 2007-a : Kauffmann M., Tancret N., Abraham F., Roussel P., « *New cobaltite materials containing  $CdI_2$ -type layers: Synthesis and structures of  $Ba_2Co_4ClO_7$  and  $Ba_2Co_4BrO_7$*  », Solid State Sciences, sous presse (2007)
- Kauffmann 2007-b : Kauffmann M., Roussel P., « *New oxybromide cobaltites with layered perovskite-related structures:  $18R-Ba_6Co_3BrO_{14}$  and  $14H-Ba_7Co_6BrO_{17}$*  », Acta Cryst. **B63**, 589-596 (2007)
- Kauffmann 2007-c : Kauffmann M., Roussel P., Abraham F., « *Layered ruthenium hexagonal perovskites: The new series  $[Ba_2Br_{2-2x}(CO_3)_x][Ba_{n+1}Ru_nO_{3n+3}]$  with  $n=2, 3, 4, 5$*  », J. Solid State Chem. **180**, 1957-1966 (2007)
- Kemmler-Sack 1981 : Kemmler-Sack S., Treiber U., « *Die Struktur der rhomboedrischen 9 L-Stapelvarianten  $Ba_3W(VI)_{2-x}Nb(V)_xO_{9.5x}$*  », Zeit. Anorg. Allgem. Chem. **478**, 198-204 (1981)
- Kittel 1998 : Kittel C., « *Kittel : Physique de l'Etat Solide* », Dunod Université, Paris (1998)
- Korotin 1996 : Korotin M.A., Ezhov S., Solovyev I.V., Anisimov V.I., Khomskii D.I., Sawatzky G.A., « *Intermediate-spin state and properties of  $LaCoO_3$*  », Phys. Rev. B **54**(8), 5309-5316 (1996)
- Kresse 1993 : Kresse G., Hafner J., « *Ab initio molecular dynamics for liquid metals* », Phys. Rev. B **47**, 558 - 561 (1993)

- Kresse 1996a : Kresse G., Furthmüller J., « *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set* », Comput. Mat. Sci. **6**, 15-50 (1996)
- Kresse 1996b : Kresse G., Furthmüller J., « *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set* », Phys. Rev. **B 54**, 11169 - 11186 (1996)
- Kusaba 2002 : Kusaba H., Sakai G., Shimanoe K., Miura N., Yamazoe N., « *Oxygen-sorptive and -desorptive properties of perovskite-related oxides under temperature-swing conditions for oxygen enrichment* », Solid State Ionics **152-153** 689-694 (2002)
- Leib 1985 : Leib W., Mueller-Buschbaum H., « *Ein neuer Bautyp der Oxohalogenferrate:  $Ba_3Fe_2O_5Cl_2$  und  $Ba_3Fe_2O_5Br_2$*  », Zeit. Anorg. Allgem. Chem. **521**, 51-56 (1985)
- Leib 1987 : Leib W., Mueller-Buschbaum H., « *Zur Kenntnis von  $Ba_{10}Fe_8Pt_2Cl_2O_{25}$*  », Zeit. Anorg. Allgem. Chem. **551**, 7-12 (1987)
- Lengsdorf 2007 : Lengsdorf R., Rueff J.P., Vanko G., Lorenz T., Tjeng L.H., Abd-Elmeguid M.M., « *Spin-state driven metal-insulator transition in  $(La,Sr)CoO_3$  under high-pressure* », Phys. Rev. B **75** 181401 (2007)
- Liu 1994 : Liu G., Greedan J.E., « *The synthesis, structure, and characterization of a novel 24-layer oxide:  $Ba_8V_7O_{22}$  with  $V(III)$ ,  $V(IV)$ , and  $V(V)$*  », J. Solid State Chem. **108**, 371-380 (1994)
- Lopez Cacheiro 2003 : Lopez Cacheiro J., Iglesias M., Pardo V., Baldomir D., Arias J.E., « *Possible Spin Configurations and Magnetism in  $BaCoO_3$  Perovskite* », Int. J. Quantum Chem. **91**, 252-256 (2003)
- Maignan 2000 : Maignan A., Michel C., Masset A.C., Martin C., Raveau B., « *Single crystal study of the one dimensional  $Ca_3Co_2O_6$  compound: five stable configurations for the Ising triangular lattice* », Eur. Phys. J. B **15**, 657-663 (2000)
- Maignan 2004-a : Maignan A., Caignaert V., Raveau B., Khomskii D., Sawatzky G., « *Thermoelectric Power of  $HoBaCo_2O_{5.5}$  : Possible Evidence of the Spin Blockade in Cobaltites* », Phys. Rev. Lett. **93**, 026401 (2004)
- Maignan 2004-b : Maignan A., Hardy V., Hébert S., Drillon M., Lees M.R., Petrenko O., Paul D.Mc K., Khomskii D., « *Quantum tunneling of the magnetization in the Ising chain compound  $Ca_3Co_2O_6$*  », J. Mater. Chem. **14**, 1231 (2004)
- Maignan 2006 : Maignan A., Hébert S., Pelloquin D., Pralong V., « *Large magnetoresistance in a ferromagnetic cobaltite: The  $12H Ba_{0.9}CoO_{2.6}$*  », J. Solid State Chem. **179** 1852-1856 (2006)
- Mansfield 1991 : Mansfield R., « *Hopping transport in solids* », edited by Pollak M. and Shklovskii B.I., Amsterdam (1991)

- Mattausch 1972: Mattausch H.J., Mueller-Buschbaum H., « *Zur Kristallstruktur von  $Ba_3(CrO_4)_2$*  », Zeit. Naturforsch., B. Anorg. Chem., **27**, 739-744 (1972)
- McCusker 1999 : McCusker L.B., von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P., « *Rietveld refinement guidelines* », J. Appl. Cryst. **32** 36-50 (1999)
- Mentré 1997 : Mentré O., Dhaussy A.C., Abraham F., Steinfink H., « *Effect of Iron Substitution on the Structural, Electric, and Magnetic Properties in R-Type  $PbFe_xV_{6-x}O_{11}$ , a Frustrated System* », J. Solid State Chem. **130** 223 (1997)
- Meisel 1932 : Meisel K., « *Rheniumtrioxyd III. Mitteilung: Ueber die Kristallstruktur des Rheniumtrioxyds* », Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie **207**, 121-128 (1932)
- Meyer 1978 : Meyer G.M., Nelmes R.J., Hutton J., « *High-resolution (direct space) studies of anharmonic motion associated with the structural phase transition in  $SrTiO_3$*  », Ferroelectrics **21**, 461-462 (1978)
- Miranda 2007 : Miranda L., Ramirez-Castellanos J., Varela A., Gonzalez-Calbet J., Parras M., « *Structural Chemistry and Magnetic Properties of the  $BaMn_{0.4}Co_{0.6}O_{2.83}$  Hexagonal Perovskite* », Chem. Mater. **19**, 1503-1508 (2007)
- Müller-Buschbaum 1990 : Müller-Buschbaum H, Abed M., «  *$Ba_2InAlO_5$ : Ein weiterer Strukturtyp bei Oxometallaten der Formel  $A_2M_2O_2$*  », Z. Anorg. Allg. Chem. **591**, 174 (1990)
- Naray-Szabo 1943 : Naray-Szabo S., « *Die Strukturen von Verbindungen  $ABO_3$ , Schwesterstrukturen* », Naturwissenschaften **31**, 466-466 (1943)
- Natta 1926-a : Natta G., Reina A., « *Cobalt oxides and oxide hydrates, crystal structure* », Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, Serie 7 **1926**, 48-57 (1926)
- Natta 1926-b : Natta G., Schmidt F., « *Oxides and hydrates of cobalt* », Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti, Serie 8 **4**, 145-149 (1926)
- Negas 1971 : Negas T., Roth R.S., « *Phase equilibria and structural relations in the system  $BaMnO_{3-x}$*  », J. Solid State Chem. **3**, 323-339 (1971)
- Neubacher 1991 : Neubacher M., Mueller-Buschbaum H., « *Ein Halogenooxoruthenat (IV, V):  $Ba_6Ru_{2.5}Mn_{0.5}O_{12}Cl_2$  mit neuem Strukturtyp* », Zeit. Anorg. Allgem. Chem. **602**, 143-147 (1991)

- Neubacher 1992-a : Neubacher M., Mueller-Buschbaum H., « *Zur Kenntnis von  $Ba_6Ru_2PtO_{12}Cl_2$*  », Zeit. Anorg. Allgem. Chem. **609**, 59-62 (1992)
- Neubacher 1992-b : Neubacher M., Mueller-Buschbaum H., « *Ein neues Erdalkalimetall-Chlorooxometallat mit  $Ir^{5+}$ :  $Ba_5IrIn_2Al_2O_{13}Cl$*  », J. of Alloys Compd. **183**, 18-233 (1992)
- Palatinus 2005 : Palatinus L., van Smaalen S., « *BayMEM – A computer program for application of the Maximum Entropy Method in reconstructions of electron densities in arbitrary dimension* », University of Bayreuth, Germany (2005)
- Pardo 2004-a : Pardo V., Blaha P., Iglesias M., Schwarz K., Baldomir D., Arias J.E., « *Magnetic structure and orbital ordering in  $BaCoO_3$  from first-principles calculations* », Phys. Rev. B. **70**, 144422 (2004)
- Pardo 2004-b : Pardo V., Rivas J., Baldomir D., Iglesias M., Blaha P., Schwartz K. Arias J.E., « *Evidence for magnetic clusters in  $BaCoO_3$*  », Phys. Rev. B **70**, 212404 (2004)
- Parras 1995 : Parras M., Varela A., Seehofer H., Gonzalez-Calbet J.M., « *HREM Study of the  $BaCoO_{3-y}$  System: Evidence for a New 5H Phase* », J. Solid State Chem. **120**, 327-331 (1995)
- Patterson 1965 : Patterson A.L., Kasper J.S., « *International Tables for X-Rays Crystallography* », Volume **2**, 342, Kynock Press, Birmingham, England (1965)
- Pelloquin 2007 : Pelloquin D., Pérez O., Martinet G., Hébert S., Maignan A., « *The Oxide  $Ba_6Ga_2Co_{11}O_{26}$ : A New Close-Packed Stacking Derived from the Hexagonal Perovskite* », Chem. Mater. **19**, 2685-2662 (2007)
- Petricek 2005 : Petricek V., Dusek M., Palatinus L., « *JANA2000* », Praha, Czech Republic (2005)
- Petricek 2007 : Petricek V., Dusek M., Palatinus L., « *JANA2006 version alpha* », Praha, Czech Republic (2007)
- Pouchard 2001 : Pouchard M., Villesuzanne A., Doumerc J.P., « *Spin state behavior in some cobaltites (III) and (IV) with perovskite or related structure* », J. Solid State Chem. **162**, 282-292 (2001)
- Pouchard 2003 : Pouchard M., Villesuzanne A., Doumerc J.P., « *Exchange and correlation effects in transition-metal oxides  $3d^n$  ( $n=4, 5$  and  $6$ )* », C.R. Chim. **6** 135-145 (2003)
- Proffen 1997 : Proffen T., Neder R.B., « *DISCUS: a program for diffuse scattering and defect-structure simulation* », J. Appl. Cryst. **30**, 171-175 (1997)
- Radaelli 2002 : Radaelli P.G., Cheong S.W., « *Structural phenomena associated with the spin-state transition in  $LaCoO_3$*  », Phys. Rev. **B 66**, 094408 (2002)



- Ralph 2001 : Ralph J.M., Schoeler A.C., Krumpelt M., « *Materials for lower temperature solid oxide fuel cells* », J. Mat. Science **36**, 1161-1172 (2001)
- Raveau 2006 : Raveau B., Shimon C., Caignaert V., Pralong V., Lefevre F.X., « *Enhancement of ferromagnetism by nickel doping in the '112' cobaltite  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$*  », J. Phys. Condens. Matter **18**, 10237-10247 (2006)
- Reitsma 2005 : Reitsma A., Feiner L.F., Oles A.M., « *Orbital and spin physics in  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{NaNiO}_2$*  », New J. Phys. **7**, 121 (2005)
- Rietveld 1967 : Rietveld H.M., « *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement* », Acta Cryst. **22**, 151-152 (1967)
- Rietveld 1969 : Rietveld H.M., « *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures* », J. Appl. Cryst. **2**, 65-71 (1969)
- Rodriguez 1990 : Rodriguez -Carvajal J., « *FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis* », Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990)
- Rohrbach 2004 : Rohrbach A., Hafner J., Kresse G., « *Molecular adsorption on the surface of strongly correlated transition-metal oxides: A case study for  $\text{CO}/\text{NiO}(100)$*  », Phys. Rev. B **69**, 075413 (2004)
- Ruddlesden 1957 : Ruddlesden S. N., Popper P., « *New compounds of the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type* », Acta Cryst. **10**, 538-539 (1957)
- Scheldrick 2006 : Scheldrick G.M., « *SADABS, Bruker - Siemens Area Detector Absorption and Other Correction* », Version 2006/1, Goettingen Germany, (2006)
- Scheske 1993 : Scheske S., Mueller-Buschbaum H., « *Zur Kenntnis von  $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{O}_{15}\text{Br}_2$*  », J. Alloys Compd. **198**, 25-27 (1993)
- Shpanchenko 1991 : Shpanchenko R.V., Antipov E.V., Paromova M.V., Kovba L.M., « *Crystal structure of  $\text{Ba}_7\text{Sc}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$*  », Zhurnal Neorganicheskoi Khimii **36**, 1402-1407 (1991)
- Shpanchenko 1994 : Shpanchenko R.V., Abakumov A.M., Antipov E.V., Kovba L.M., « *Crystal structure of  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$*  », J. Alloys Compd. **206**, 185-188 (1994)
- Shpanchenko 1995 : Shpanchenko R.V., Abakumov A.M., Antipov E.V., Nistor L., van Tendeloo G., Amelinckx S., « *Structural study of the new complex oxides  $\text{Ba}_{7-y}\text{Sr}_y\text{R}_2\text{-xAl}_2\text{Zr}_{1+x}\text{O}_{13+x/2}$  ( $\text{R} = \text{Gd-Lu, Y, Sc}$ )* », J. Solid State Chem. **118**, 180-192 (1995)
- Strauss 1951 : Strauss S.W., Fankuchen I., Ward R., « *Barium Cobalt Oxide of the Perovskite Type* », J. Am. Chem. Soc. **73**, 5084-5086 (1951)

- Sugiyama 1990 : Sugiyama K., Tokonami M., « *The crystal structure refinements of the strontium and barium orthophosphates* », Miner. J. **15**, 141-146 (1990)
- Sun 2006 : Sun J., Yang M., Li G., Yang T., Liao F., Wang Y., Xiong M., Lin J., « *New Barium Cobaltite Series  $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$ : Intergrowth Structure Containing Perovskite and  $CdI_2$ -Type Layers* », Inorg. Chem. **45** 9151-9153 (2006)
- Taguchi 1977 : Taguchi H., Takeda Y., Kanamaru F., Shimada M., Koizumi M., « *Barium cobalt trioxide* », Acta Cryst **B33**, 1298-1299 (1977)
- Takada 2003 : Takada K., Sakurai H., Takayama-Muromachi E., Izumi F., Dilanian R.A., Sasaki T., « *Superconductivity in two-dimensional  $CoO_2$  layers* », Nature **422**, 53-55 (2003)
- Tancret 2004-a : Tancret N., Roussel P., Abraham F., « *Layered perovskite-related ruthenium oxychlorides: crystal structure of two new compounds  $Ba_5Ru_2Cl_2O_9$  and  $Ba_6Ru_3Cl_2O_{12}$*  », J. Solid State Chem. **177** 806-816 (2004)
- Tancret 2004-b : Tancret N., Roussel P., Abraham F., « *New  $Ba_3M_{5-x}Pt_xClO_{13}$  ( $M=Fe, Co$ ) oxychlorides with layered perovskite-related structure* », J. Solid State Chem. **177** 1023-1031 (2004)
- Tancret 2005 : Tancret N., Roussel P., Abraham F., « *Synthesis and structure of  $Ba_6Co_6ClO_{16}$ , a new cobalt oxychloride with a layered perovskite-related structure* », J. Solid State Chem. **178**, 3066-3073 (2005)
- Teneze 2000 : Teneze N., Mercurio D., Trolliard G., Frit B., « *Cation-deficient perovskite-related compounds  $(Ba, La)_nTi_{n-1}O_{3n}$  ( $n=4,5$  and  $6$ ): a Rietveld refinement from neutron powder diffraction data* », Mat. Res. Bull. **35**, 1603-1614(2000)
- Terasaki 1997 : Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K., « *Large thermoelectric power in  $NaCo_2O_4$  single crystals* », Phys. Rev. B **56**, R12685 (1997)
- Valldor 2002 : Valldor M., Andersson M., « *The structure of the new compound  $YBaCo_4O_7$  with a magnetic feature* », Solid State Sciences **4**, 923-931 (2002)
- Vanko 2006 : Vanko G., Rueff J.P., Mattila A., Nemeth Z., Shukla A., « *Temperature- and pressure-induced spin-state transitions in  $LaCoO_3$*  », Phys. Rev. **B 73**, 024424 (2006)
- Sakata 1990 : Sakata M., Sato M., « *Accurate Structure Analysis by the Maximum-Entropy Method* », Acta Cryst. **A46**, 263-270 (1990)
- Smaalen 2003 : van Smaalen S., Palatinus L., Schneider M., « *The maximum-entropy method in superspace* », Acta. Cryst. **A59** 459-469 (2003)
- Sun 2006 : Sun J., Yang M., Li G., Yang T., Liao F., Wang Y., Xiong M., Lin J., « *New Barium Cobaltite Series  $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$ : Intergrowth Structure Containing Perovskite and  $CdI_2$ -Type Layers* », Inorg. Chem. **45**, 9151-9153 (2006)

- Vegard 1916 : Vegard L., « *Results of crystal analysis* », Phil. Mag., Serie 6 **32**, 505-518 (1916)
- Vente 2000 : Vente J.F., Battle P.D., « *Structural Chem. and electronic properties of the hexagonal perovskites  $BaIr_{1-x}Co_xO_{3-d}$  ( $x = 0.5, 0.7, 0.8$ )* », J. Solid State Chem. **152**, 361-373 (2000)
- Welberry 2001 : Welberry T.R., « *Diffuse X-ray scattering and strain effects in disordered crystals* », Acta Cryst. **A57**, 244-255 (2001)
- Weller 1999 : Weller M.T., Skinner S.J., «  *$Ba_3Mn_2O_8$  determined from neutron powder diffraction* », Acta Cryst. **C 55**, 154-156 (1999)
- Wilkens 1991-a : Wilkens J., Müller-Buschbaum H., « *Ueber Halogenooxo-Ruthenate: Zur Kenntnis von  $Ba_5RuTaO_9Cl_2$*  », J. Less Common Met. **171**, 255-262 (1991)
- Wilkens 1991-b : Wilkens J., Müller-Buschbaum H., « *Single-Crystal Investigation of a New Ruthenium Chloride Oxide,  $Ba_7Ru_4O_{15}Cl_2$*  », Acta Chem. Scand. **45** 812-815 (1991)
- Wilkens 1992-a : Wilkens J., Mueller-Buschbaum H., « *Roentgenstrukturanalyse verzwillingter Einkristalle von  $Ba_6IrNb_2O_{12}Cl_2$*  », J. Alloys Compd. **179**, 187-193 (1992)
- Wilkens 1992-b : Wilkens J., Mueller-Buschbaum H., « *Darstellung und Strukturaufklärung von  $Ba_8Ru_{3,33}Ta_{1,67}O_{18}Cl_2$*  », J. Alloys Compd. **184**, 195-201 (1992)
- Wilkens 1992-c : Wilkens J., Mueller-Buschbaum H., «  *$Ba_8Ru_3Ta_2O_{18}Br_2$  - Synthese und Strukturaufklärung eines neuen Oxidbromids des Rutheniums* », J. Alloys Compd. **182**, 265-270 (1992)
- Wills 2000 : Wills A.S., « *SARAb-2K Representational Analysis* », Physica B **276** 680 (2000)
- Wold 1954 : Wold A., Ward R.: « *Perovskite-type oxides of cobalt, chromium and vanadium with some rare earth elements* » J. Am. Chem. Soc. **76**, 1029-1030 (1954)
- Wu 2005 : Wu H., Haverkort M.W., Hu Z., Khomskii D.I., tjeeng L.H., « *Nature of magnetism in  $Ca_3Co_2O_6$*  », Phys. Rev. Lett. **95**(8), 1-4 (2005)
- Wyckoff 1926 : Wyckoff R.W.G., Crittenden E.D., « *Herstellung und Kristallstruktur von Ferrooxyd ( $FeO$ )* », Zeit. Krist. **63**, 144-147 (1926)
- Yamaura 2000 : Yamaura K., Cava R.J., « *Magnetic, electric and thermoelectric properties of the quasi-1D cobalt oxides  $Ba_{1-x}La_xCoO_3$  ( $x=0, 0.2$ )* », Solid State Comm. **115** 301 (2000)
- Yamaura 2001 : Yamaura K., Young D.P., Siegrist T., Besnard C., Svensson C., Liu Y., Cava R.J., « *Synthesis, crystal structure and magnetic and electric properties of the cross-linked chain cobalt oxychloride  $Ba_5Co_5ClO_{13}$*  », J. Solid State Chem. **158**, 175-179 (2001)
- Yang 2003 : Yang Z.H., Lin Y.S., « *High-Temperature Oxygen Sorption in a Fixed Bed Packed with Perovskite-Type ceramic Sorbents* », Ind. Eng. Chem. **42** 4376-4381 (2003)

- Zhu 2007 : Zhu D., Cao P., Liu W., Ma X., Maignan A., Raveau B., « *Ferromagnetism and high magnetic moments induced by Ba substitution for Ca in charge ordered  $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$*  », Materials Lett. **61**, 617-620 (2007)
- Zobel 2002 : Zobel C., Kriener M., Bruns D., Baier J., Grüninger M., Lorenz T., « *Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in  $LaCoO_3$*  », Phys. Rev. B **66**, 020402 (2002)



## **Annexe 1 –**

# **Techniques expérimentales**

**1 – Méthodes de synthèse**

**2 – Analyses élémentaires**

**3 – Analyses thermiques**

**4 – Dosage d'oxydoréduction**

**5 – Diffraction des rayons X**

5.1 – Résolution structurale sur monocristal

5.2 – Affinement structural sur poudre par la méthode de Rietveld

**6 – Diffraction des neutrons**

**7 – Méthode du maximum d'entropie (MEM)**

**8 – Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

**9 – Propriétés magnétiques**

**10 – Propriétés électriques**

**11 – Pouvoir thermoélectrique (PTE)**

Ce chapitre a pour but de présenter de façon brève les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse ou la caractérisation des matériaux présentés dans ce manuscrit. Certaines méthodes de calcul y sont également expliquées de façon succincte. La lecture de cette partie n'est pas essentielle à la compréhension de ce mémoire mais le lecteur pourra s'y référer si besoin.

---

## 1 – Méthodes de synthèse

Tous les matériaux présentés dans ce mémoire ont été synthétisés par voie solide en creuset d'alumine. La préparation d'un composé est faite par réaction à l'état solide d'un mélange de poudres commerciales présentant une pureté supérieure à 99,5%. Les réactifs pulvérulents, pesés en quantités stoechiométriques, sont broyés finement dans un mortier en agate afin d'obtenir un milieu réactionnel homogène puis portés à haute température. Pour favoriser la diffusion des ions à travers les interfaces solide-solide, il est souvent nécessaire d'utiliser des températures supérieures à 900°C et de réaliser plusieurs broyages intermédiaires qui augmentent la réactivité. Les produits obtenus se présentent généralement sous la forme de cristallites d'une taille proche de la dizaine de microns.

L'analyse d'un matériau par diffraction des rayons X sur monocristal demande la synthèse d'un cristal d'une qualité et d'une taille suffisante (généralement, plusieurs centaines de microns) : de tels monocristaux peuvent être obtenus par synthèse en flux [Elwell 1980]. Dans notre cas, le réactif ayant la température de fusion la plus basse (généralement  $\text{BaCl}_2$  ( $T_F=963$  °C) ou  $\text{BaBr}_2$  ( $T_F=880$  °C)) est introduit en très large excès par rapport aux autres réactifs lors de la réalisation du mélange de poudre initial. Chauffer ce mélange à des températures de l'ordre de 1100°C a pour conséquence la création d'un milieu fondu à haute température qui solubilise les espèces chimiques présentes. Les réactifs se dissolvent ainsi sous forme d'ions dans le flux et peuvent donc diffuser et réagir plus facilement. Un refroidissement lent du mélange (généralement de l'ordre de 10 °C/h) permet de moduler la solubilité et donc de précipiter les phases souhaitées sous forme de monocristaux de taille suffisante. Notons cependant que, dans la plupart des cas, les préparations obtenues par synthèse en flux ne sont malheureusement pas monophasées.

---

## 2 – Analyses élémentaires

Les analyses des éléments chimiques contenus dans les monocristaux synthétisés ont été réalisées par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) sur un microscope électronique à balayage JEOL JSM – 5300 équipé d'un système IMIX de Princeton Gamma Technology. L'échantillon est déposé sur une bande de graphite conductrice, elle-même fixée sur un porte-échantillon en aluminium recouvert d'une fine plaque d'or. Le principe de l'analyse EDS repose sur la désexcitation des atomes lors du transfert d'énergie entre le faisceau électronique et le matériau, et qui se traduit par l'émission de photons X d'énergie caractéristique de l'atome excité. Moyennant une étude statistique convenable, l'enregistrement du spectre des raies émises par chaque élément présent dans le matériau permet d'accéder aux proportions relatives de chaque constituant de la structure. Cette technique est toutefois peu précise avec l'appareil dont nous disposons, surtout pour les éléments les plus légers et ceux présents en faible quantité.

---

## 3 – Analyses thermiques

La méthode ATD (Analyse Thermique Différentielle) est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée en fonction de la température. Elle permet d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur. La technique ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique) est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température, par une variation de masse. Notons qu'en couplant l'appareil ATG avec un spectromètre de masse, il est possible d'analyser les gaz résiduels dégagés lors de l'expérience.

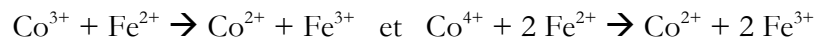
---

## 4 – Dosage d'oxydoréduction

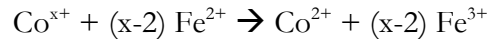
Une quantité précise de la poudre à analyser (environ 0,1 gramme) est dissoute dans un mélange d'acide (constitué d'environ 100 mL d'acide chlorhydrique 2 N et 50 mL d'acide phosphorique 1 N) en présence d'un excès d'ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  en quantité connue (20 mL d'une



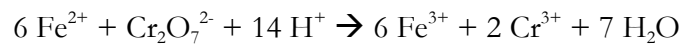
solution de  $\text{FeCl}_2$  0,1 N). Les ions cobalt  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$  libérés lors de la dissolution sont réduits par les ions ferreux selon les réactions :



soit le bilan global :



Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  non oxydés en  $\text{Fe}^{3+}$  lors des réactions précédentes sont dosés en retour par une solution de dichromate de potassium ( $\sim 0,01$  N) en présence d'un indicateur coloré (diphénylamine sulfonate de baryum à 0,05 %) selon :



La différence entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  mis en œuvre et ceux dosés en fin de réaction permet de calculer la valeur de  $x$  et donc d'en déduire le degré d'oxydation moyen du cobalt dans l'échantillon étudié.

---

## 5 – Diffraction des rayons X

C'est la technique de choix pour la caractérisation de tout nouveau matériau cristallisé. Elle permet aussi bien la détermination des positions atomiques d'un composé inconnu que le suivi de l'avancement d'une réaction ou la vérification de la pureté d'une poudre synthétisée.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les distances interatomiques à l'intérieur d'un cristal ce qui permet l'apparition d'interférences constructives. Chaque atome de numéro atomique  $Z$  contient  $Z$  électrons qui gravitent autour du noyau, les rayons X interagissant avec ces électrons. Dans les expériences de diffraction des rayons X, l'amplitude diffractée par tous les atomes du cristal est appelée facteur de structure  $F_{hkl}$  (directement relié aux coordonnées des atomes dans la maille). En théorie, si on connaît la valeur de  $F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\Phi}$ , on a directement accès aux cartes de densité électronique et donc à la structure du matériau. Or

l'expérience ne permet d'obtenir que le carré du module du facteur de structure  $|F_{hkl}|^2$  qui est directement proportionnel aux intensités diffractées  $I_{hkl}$  mesurées par le détecteur. La phase  $\Phi$  est quant à elle inaccessible. En pratique, on fait l'hypothèse d'une certaine structure et donc d'une certaine répartition de la densité électronique et on vérifie que l'hypothèse est valable en comparant les facteurs de structure calculés et observés.

Les observations ci-dessous donnent les grandes lignes des opérations qui ont été effectuées pour la résolution des structures par diffraction des rayons X sur monocristal ou pour l'affinement structural par la méthode de Rietveld à partir d'un jeu de données obtenu sur poudre.

---

## 5.1 – Résolution structurale sur monocristal

Les déterminations structurales répertoriées dans la suite du manuscrit ont généralement été effectuées en suivant l'ordre chronologique suivant :

- 1 – Choix à l'aide d'une loupe binoculaire d'un monocristal de qualité, suffisamment gros pour pouvoir être manipulé et suffisamment petit pour réduire les phénomènes d'absorption (généralement, de l'ordre de la centaine de microns)
- 2 – Montage du monocristal sur une tige en verre et alignement sur un diffractomètre quatre cercles Bruker X8 CCD 4K utilisant une anticathode au molybdène ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ )
- 3 – Phase de test du monocristal (sur une quarantaine de photos) qui permet d'évaluer sa qualité ainsi que certaines données cristallographiques comme la symétrie ou les paramètres de maille
- 4 – Détermination d'une stratégie de collecte optimale et enregistrement des intensités diffractées jusqu'à un angle  $2\theta$  suffisamment grand pour avoir un jeu de données le plus complet possible (généralement,  $2\theta > 80^\circ$ )
- 5 – Intégration des intensités et correction de divers facteurs à l'aide du programme Saint 7.12 [Bruker 2004]
- 6 – Correction d'absorption à partir du programme SADABS 2006/1 [Scheldrick 2006]
- 7 – Résolution structurale à l'aide du programme Jana2000 : les positions des atomes lourds ont été déterminées par méthode directe (programme SIR97 [Altomare 1997]), tandis que les atomes plus légers comme les atomes d'oxygène ont été localisés par synthèse de Fourier-différence ou par la Méthode du Maximum d'Entropie (MEM) [Smaalen 2003]

8 – Vérification de la validité des structures déterminées par le calcul des facteurs d'accord définis

$$\text{par } R = \frac{\sum \|F_{obs} - F_{cal}\|}{\sum |F_{obs}|} \text{ et } R_w = \frac{\sum w(\|F_{obs} - F_{cal}\|)^2}{\sum w(F_{obs})^2}$$

## 5.2 – Affinement structural sur poudre par la méthode de Rietveld

Pour l'enregistrement des intensités diffractées sur poudre, deux diffractomètres de rayons X ont été utilisés. Le diffractomètre Huber G670 en géométrie de Guinier, équipé d'un monochromateur avant, utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ), a généralement été utilisé pour des enregistrements rapides. Le diffractomètre Bruker D8 en géométrie Bragg-Brentano, utilisant les radiations  $\text{CuK}\alpha_1, \alpha_2$  ( $\lambda_{\text{moyen}}=1,54178 \text{ \AA}$ ), permet d'obtenir des diffractogrammes de rayons X de très bonne qualité. Cependant sa géométrie en réflexion amplifie les phénomènes d'orientation préférentielle, ce qui pose problème pour certains matériaux.

Les affinements structuraux par la méthode de Rietveld [Rietveld 1967, Rietveld 1969] réalisés à l'aide du programme FullProf [Rodriguez-Carvajal 1990] ou du programme Jana2000 [Petricek 2005], ont été effectués selon les étapes suivantes :

- 1 – Modélisation du profil (étape dite de Pattern Matching) en affinant le décalage de zéro, les paramètres de maille, la forme des pics (généralement modélisée par une fonction de type Pseudo-Voigt), le bruit de fond, les paramètres d'asymétrie (si besoin)
- 2 – Affinement des paramètres structuraux : facteur d'échelle, positions atomiques, facteurs d'agitation thermique, taux d'occupation (si besoin)
- 3 – Calculs des facteurs d'accord de profil définis par

$$R_p = \frac{\sum |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum |y_{iobs}|}, R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum w_i y_{iobs}^2}}, R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum w_i y_{iobs}^2}}, R_f = \frac{\sum |F_{obs} - F_{cal}|}{\sum |F_{obs}|}$$

$$\text{et } R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum |I_{obs}|} \text{ où } R_p, R_{wp} \text{ et } R_{exp} \text{ sont les facteurs d'accord associés au profil et } R_f \text{ et}$$

$R_{Bragg}$  les facteurs d'accord associés à la structure. Le terme N-P+C représente le nombre de degrés de liberté du système (N=nombre de données, P=nombre de paramètres et C=nombre de contraintes)

## 6 – Diffraction des neutrons

Le neutron est un des composants du noyau des atomes. Il a la particularité de présenter des interactions avec les noyaux des atomes (diffraction nucléaire) mais également avec leurs spins (diffraction magnétique) grâce au moment magnétique qu'il porte.

La diffraction neutronique peut être utilisée pour obtenir des informations structurales. Dans le cas des rayons X, le facteur de structure électronique est fonction du facteur de diffusion atomique directement relié aux nombres d'électrons d'un atome donné : ceci a pour conséquence que les atomes les plus lourds (possédant le plus d'électrons) sont les mieux vus par les rayons X et que deux atomes de numéros atomiques voisins ont sensiblement la même valeur de facteur de diffusion atomique, ce qui les rend difficiles à distinguer l'un de l'autre. Dans le cas des neutrons, le facteur de structure nucléaire est fonction de la longueur de diffusion (également appelée longueur de Fermi) et il n'y a pas de relation entre les longueurs de diffusion de deux atomes de numéros atomiques voisins (figure 1.1). Les neutrons offrent par conséquent un contraste totalement différent de celui des rayons X, contraste qui permet d'affiner précisément les paramètres structuraux des atomes légers. La complémentarité des rayons X et des neutrons peut être mise à profit pour tirer parti des propriétés de chacune des deux techniques (voir les affinements couplés présentés dans ce manuscrit).

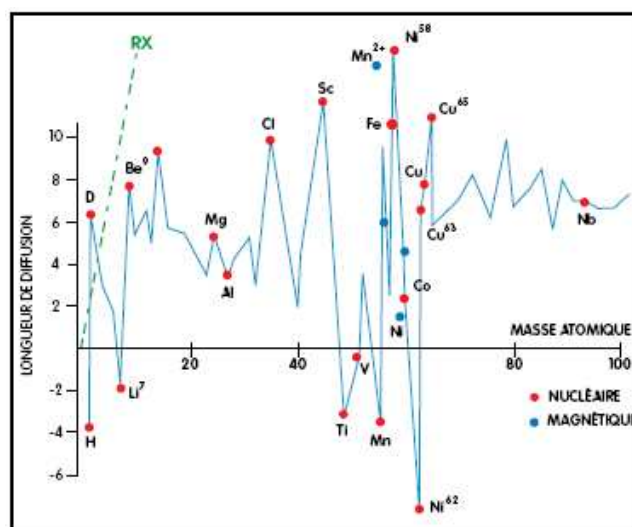


Figure 1.1 : Longueurs de diffusion des neutrons pour différents atomes

La diffraction des neutrons peut, par ailleurs, être utilisée pour déterminer les structures magnétiques à basse température. En effet, avec son spin ( $S=1/2$ ), le neutron interagit avec les électrons non appariés des atomes qui sont donc porteurs de moments magnétiques. En dessous de la température de transition magnétique, l'arrangement tridimensionnel des moments magnétiques portés par certains atomes du cristal étudié donne lieu à la diffraction d'origine magnétique, qui se traduit sur les diffractogrammes par l'apparition de pics supplémentaires. L'indexation de ces pics renseigne sur l'orientation des moments magnétiques dans la maille cristalline tandis que leur intensité permet d'avoir accès aux valeurs des moments.

---

## 7 – Méthode du maximum d'entropie (MEM)

La transformation de Fourier joue un rôle majeur dans le domaine de la cristallographie puisqu'elle permet la visualisation dans l'espace réel de la densité tridimensionnelle de systèmes physiques à partir des données de diffraction (poudre ou monocristaux, rayons X, neutrons, électrons ou autres). Néanmoins, cette technique de calcul souffre de certaines limitations, comme par exemple les effets de troncature dans l'espace réciproque associés aux transformées de Fourier expérimentales.

La Méthode du Maximum d'Entropie (MEM ou MaxEnt) [Smaalen 2003] est une technique de calcul issue de la recherche en astronomie et utilisée dans le domaine de la cristallographie depuis les années 1990. L'intérêt majeur de la MEM par rapport aux transformées de Fourier classiques provient du fait qu'elle permet de calculer des cartes de Fourier à partir de jeux de données incomplètement phasés ou de pics de Bragg qui se recouvrent. La Méthode du Maximum d'Entropie permet, par ailleurs, de prendre en compte les barres d'erreurs expérimentales et réduit considérablement les effets de troncatures des transformées de Fourier expérimentales. Cette méthode est donc particulièrement adaptée pour observer de façon précise les désordres structuraux qui affectent certains atomes des mailles cristallines.

Les calculs par la Méthode du Maximum d'Entropie réalisés pour certains des composés présentés dans ce manuscrit ont été effectués à l'aide du programme BayMEM [Palatinus 2005]. En pratique, seuls les données partiellement phasées, les barres d'erreurs et le pouvoir diffractant  $F(000)$  sont entrés dans le programme. Les calculs par MEM reposent sur une théorie qui est construite pour donner la distribution de probabilité de densité électronique (cas des rayons X)

ou nucléaire (cas des neutrons) la plus probable, c'est-à-dire celle qui possède la plus forte valeur d'entropie  $H$  définie par  $H = - \sum_{pixels} \rho \times \ln\left(\frac{\rho}{\tau}\right)$ . Notons les similitudes de cette formule avec la

formule définissant l'entropie thermodynamique, d'où le nom de Méthode du Maximum d'Entropie. La maille cristalline est divisée, pour le calcul, en différents pixels de même taille.  $\tau$  représente une densité de distribution contenant les informations déjà connues comme, par exemple, la valeur de  $F(000)$  tandis que  $\rho$  est la distribution de densité calculée. Après calculs, des plans de densité électronique ou nucléaire peuvent ainsi être reconstruits à partir des données recueillies par MEM. La validité des calculs effectués par MEM est vérifiée par la valeur du

$$\text{facteur d'accord } R_{MEM} = \frac{\sum |F_{obs} - F_{MEM}|}{\sum |F_{obs}|}.$$

## 8 – Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) constitue, aujourd'hui, l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique en physique de la matière condensée et en chimie quantique. Cette théorie est une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (voire bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. Elle repose sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) qui stipule que toutes les propriétés électroniques d'une molécule peuvent être déterminées à partir de sa densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Formellement, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, fonctionnelle qui demeure inconnue du fait de l'impossibilité de résoudre exactement un problème à plusieurs électrons. Dans leur article de 1965, Kohn et Sham ont étendu à la densité le principe variationnel, en montrant que la fonction  $\rho(\vec{r})$  exacte correspond au minimum de l'énergie, ce qui permet la recherche de solutions approchées, sous réserve que l'on sache évaluer l'énergie. Pour effectuer les calculs, nous distinguons deux grandes familles de fonctionnelles :

1 – fonctionnelles locales (notées LDA pour Approximation de la Densité Locale) : cette méthode est dite locale, dans le sens où la valeur de la fonctionnelle en un point de l'espace ne dépend que de la densité électronique  $\rho$  en ce point. Les résultats obtenus sont corrects si la densité électronique ne présente pas de zones inhomogènes

2 – fonctionnelles non-locales (notées GGA pour Approximation des Gradients Généralisée) : dans le cas où la densité électronique présente des zones inhomogènes, il faut inclure des

corrections aux méthodes locales. Celles-ci utilisent le gradient de la densité électronique aux points considérés, qui sont une mesure de l'inhomogénéité en ces points

En pratique, les calculs *ab initio* de l'énergie totale effectués pour certains composés et présentés dans la suite du manuscrit ont été réalisés à l'aide du programme VASP (Vienna Ab initio Simulation Program) [[Kresse 1993](#), [Kresse 1996-a](#), [Kresse 1996-b](#)], en collaboration avec le Professeur Alexandre Legris du Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (LMPGM) de Lille.

---

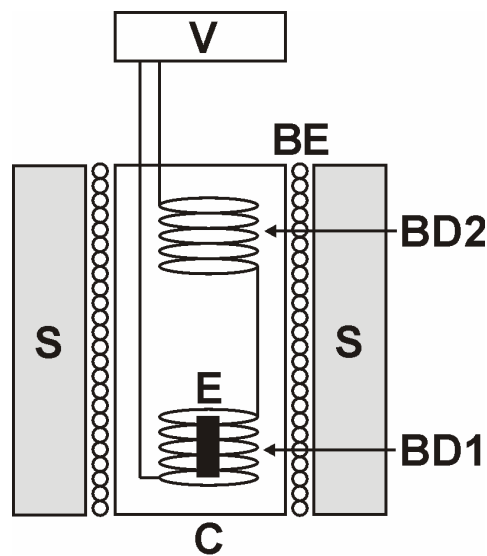
## 9 – Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur un magnétomètre Oxford Maglab EXA 9T. Le montage utilisé est celui présenté figure 1.2 et qui permet de mesurer la susceptibilité statique (mode DC) ou dynamique (mode AC). La poudre à analyser est préalablement enfermée entre deux demies gélules pour éviter tout mouvement des grains. L'échantillon E est ensuite fixé au bout d'une canne puis introduit dans un calorimètre C permettant un balayage en température de 2 K à la température ambiante.

Pour la mesure en mode DC, un champ magnétique homogène continu H créé par un solénoïde S est utilisé (généralement de l'ordre de 1 T pour les composés rapportés dans ce manuscrit). L'échantillon est placé au centre d'une première bobine de détection BD1, puis déplacé verticalement (extraction axiale) au centre d'une seconde bobine BD2, mais bobinée en sens inverse de telle façon que les deux bobines soient reliées en série-opposition. La variation de flux créée par le déplacement de l'échantillon induit une force électromotrice (mesurée par le voltmètre numérique V) dont l'intégration par rapport au temps d'extraction permet d'obtenir la variation de flux totale, proportionnelle au moment magnétique M porté par l'échantillon. A partir de la mesure de l'aimantation M de l'échantillon en fonction du champ continu H, il est possible de calculer la susceptibilité magnétique statique  $\chi_{DC} = \frac{M}{H}$ . Cette mesure ne donne aucune indication sur la dynamique de l'aimantation.

Lors de la mesure en mode AC, un champ alternatif  $H_{AC}$  est appliqué par la bobine d'excitation BE (bobinage primaire). L'ensemble de détection est composé des deux bobines BD1 et BD2 reliées en série-opposition (bobinage secondaire). Le champ magnétique issu de la

bobine primaire génère des courants induits de sens opposé dans les deux moitiés du bobinage secondaire. En l'absence d'échantillon, la tension aux bornes du secondaire est nulle. En présence d'un échantillon, le système est déséquilibré et la variation de flux engendrée, proportionnelle à la susceptibilité AC du matériau, est représentée sous la forme  $\chi_{AC} = \frac{dM}{dH_{AC}} = \chi' - i\chi''$ .  $\chi'$  est la réponse active de l'échantillon et  $\chi''$  la réponse réactive correspondant à la dissipation. La susceptibilité AC permet d'étudier la dynamique du système ce qui nous donne de l'information sur les processus de relaxation dans le matériau. On détermine généralement  $\chi_{AC}$  en fonction de la fréquence et de l'amplitude de l'excitation, éventuellement en fonction d'un champ statique appliqué.



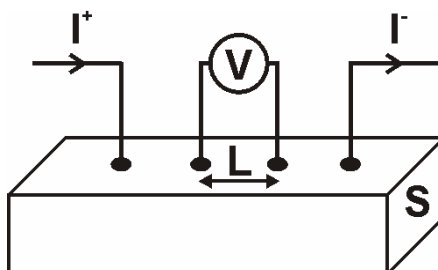
*Figure 1.2 : Montage d'un ensemble de détection de la susceptibilité magnétique*

De façon générale, l'étude de l'évolution de la susceptibilité magnétique ainsi que de son inverse en fonction de la température permet de connaître le comportement magnétique du composé étudié. Dans le domaine paramagnétique (domaine haute température), les courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont été modélisées par une loi de type Curie-Weiss  $\chi^{-1} = \frac{T - \theta_c}{C}$ . La constante de Curie  $C$  permet de remonter au moment effectif dans la phase paramagnétique et renseigne sur la configuration de spins des atomes magnétiques de la maille considérée (dans notre cas, les atomes de cobalt). Le signe de la constante de Weiss  $\theta_c$  indique la nature des couplages magnétiques prédominants (antiferromagnétiques si négatif, ferromagnétiques si positif).



## 10 – Propriétés électriques

Les mesures de résistance électriques en fonction de la température ont été réalisées par la méthode quatre pointes sur un magnétomètre Oxford Maglab EXA 9T. Si l'échantillon se présente sous forme de poudre, cette dernière est préalablement mise sous la forme d'un barreau parallélépipédique puis frittée. Les mesures électriques effectuées sur les échantillons pulvérulents permettent d'obtenir la résistance globale du matériau. Il est aussi possible d'effectuer ce type de mesure directement sur des monocristaux si ceux-ci sont suffisamment gros. Dans ce cas, nous accédons à l'anisotropie de la résistivité qui est une donnée particulièrement importante pour les matériaux bidimensionnels. Pour la mesure, quatre contacts sont effectués sur l'échantillon à l'aide de fils d'or et de laque d'argent. Un courant très faible  $I$  est injecté sur les deux pointes extérieures tandis que la réponse en tension est mesurée par un voltmètre sur les deux pointes centrales espacées d'une distance  $L$  (figure 1.3). Connaissant  $I$  et mesurant  $U$ , il est facile d'en déduire la résistance  $R$  du matériau à température donnée. La résistivité  $\rho$  du matériau est ensuite calculée via la relation  $\rho = \frac{S}{L} \times R$  où  $S$  représente la section de l'échantillon perpendiculaire aux quatre pointes.



*Figure 1.3 : Montage d'un ensemble de mesure de la résistivité*

Le montage décrit précédemment peut également être utilisé pour mesurer la résistance du matériau sous l'effet d'un champ magnétique. Les mesures sont généralement réalisées à température constante pour des champs variant de 0 à 14 teslas. La variation de la résistance du matériau en fonction du champ magnétique appliqué est appelée magnétorésistance, notée  $MR$  et définie par  $\%MR = 100 \cdot \left( \frac{\rho_H - \rho_{H=0}}{\rho_H} \right)$  où  $\rho_H$  est la résistivité à champ magnétique donné et  $\rho_{H=0}$  la résistivité à champ nul.

## 11 – Pouvoir thermoélectrique (PTE)

Le pouvoir thermoélectrique (PTE) consiste en l'apparition d'une différence de potentiel électrique sous l'effet d'un gradient thermique appliqué aux jonctions d'un couple de métaux. Il s'agit de l'effet Seebeck. Les mesures du pouvoir électrique (aussi appelé coefficient Seebeck) ont été réalisées dans un système PPMS Quantum Design. L'échantillon pulvérulent est préalablement mis sous la forme d'un barreau parallélépipédique puis fritté. Il est plaqué à ses extrémités sur deux blocs constitués par un même métal servant de référence (cuivre), ces deux pièces métalliques étant maintenues respectivement aux températures  $T$  et  $T+\Delta T$ . Il apparaît alors aux bornes du barreau une différence de potentiel  $\Delta V$  due à l'effet thermoélectrique (figure 1.4). Le PTE du couple échantillon / métal de référence, noté  $S_{A/B}$ , est calculé par la formule  $S_{A/B} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$  où  $S_{A/B} = S_A + S_B$  avec  $S_A$  le coefficient Seebeck de l'échantillon et  $S_B$  celui du métal de référence. La mesure ne permet donc pas la détermination directe du PTE absolu de l'échantillon mais, connaissant  $S_B$ , il est possible d'en déduire  $S_A$ . Pour des échantillons homogènes, le PTE mesuré est une grandeur indépendante de la géométrie et des dimensions de l'échantillon.

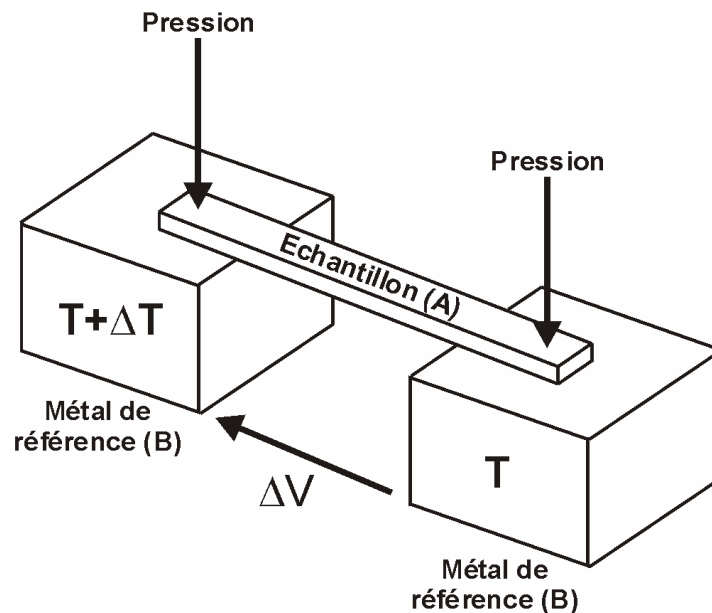


Figure 1.4 : Montage d'un ensemble de mesure du pouvoir thermoélectrique





# New cobaltite materials containing CdI<sub>2</sub>-type layers: Synthesis and structures of Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>

Matthieu Kauffmann, Nathalie Tancret, Francis Abraham, Pascal Roussel\*

UCCS, Equipe Chimie du Solide, CNRS UMR 8181, ENSC Lille – UST Lille, BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq cedex, France

Received 5 March 2007; received in revised form 31 May 2007; accepted 29 June 2007

## Abstract

Single crystals of the title compounds were prepared by solid-solid reaction using BaCl<sub>2</sub> or BaBr<sub>2</sub> flux at 1100 °C. The structures of these two new cobaltites were solved and refined in the trigonal symmetry with space group  $R\bar{3}m$ :  $a = 5.716(2)$  Å,  $c = 45.01(3)$  Å for Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and  $a = 5.7434(5)$  Å,  $c = 46.151(9)$  Å for Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>. The two compounds are isostructural and their structures can be considered as the intergrowth along [001] of hexagonal blocks (Ba<sub>2</sub>Co<sub>8</sub>O<sub>14</sub>)<sup>2-</sup> built from a close-packing of [O<sub>4</sub>] and [BaO<sub>3</sub>] layers with octahedral and tetrahedral cobalt, separated by fluorite-type double layers (Ba<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> or (Ba<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. The main difference between Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub> is due to the fluorite-type layers: (Ba<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> double layers are perfectly ordered while (Ba<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> blocks are affected by a structural disorder through the bromine atoms.

© 2007 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

**Keywords:** Cobaltites; Barium cobalt oxyhalide; Hexagonal perovskite; Maximum Entropy Method (MEM); Crystal structure

## 1. Introduction

Numerous perovskite-related materials exhibit unusual and interesting properties such as high  $T_c$  superconductivity, piezoelectricity or colossal magneto-resistance among others [1,2]. These phenomena are still insufficiently understood and the comprehension of the mechanism leading to these spectacular properties is of particular interest for the scientists working in the area of new materials. Therefore perovskite-type compounds are intensively studied. In this way, for instance, the well-known manganites have been largely investigated because of their interesting properties: a wide range of valence states and the possibility to adopt several polyhedral configurations as, for example, octahedral or tetrahedral environments. The research on manganites materials has led, for example, to the discovery of colossal magneto-resistance [3,4]. Compared to these compounds, the cobaltites exhibit

one additional degree of freedom provided by the cobalt spin-state. Indeed, Co<sup>3+</sup> atoms (3d<sup>6</sup>) in O<sub>6</sub> octahedral environment can adopt either the low-spin LS ( $t_{2g}^6e_g^0$ ,  $S = 0$ ), the intermediate spin IS ( $t_{2g}^5e_g^1$ ,  $S = 1$ ) or the high-spin HS ( $t_{2g}^4e_g^2$ ,  $S = 2$ ) configurations [5,6]. The possibility to stabilize several spin configurations is of great interest, as illustrated for instance in the LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> series where the metal-insulator transition is due to a spin-blockade mechanism attributed to the presence of high-spin and low-spin of Co<sup>3+</sup> ions [7]. Moreover, the discovery of large thermopower properties in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [8] has reinforced the interest of the research in cobaltites materials. In this series of layered cobalt oxides, candidates for thermoelectric materials, CdI<sub>2</sub>-type layers were proposed to be at the origin of these interesting physical properties.

Recently, Sun et al. have reported the existence of a new barium cobaltite series Ba<sub>n+1</sub>Co<sub>n</sub>O<sub>3n+3</sub>(Co<sub>8</sub>O<sub>8</sub>), in which Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> and Ba<sub>3</sub>Co<sub>10</sub>O<sub>17</sub> ( $n = 1$  and  $n = 2$  terms, respectively) were isolated [9]. These structures have been described as intergrowth of perovskite layers and CdI<sub>2</sub>-type oxide layers. These CoO<sub>2</sub> layers (of CdI<sub>2</sub>-type) are also present in the misfit layered cobaltites series [Tl<sub>1-x</sub>Sr<sub>2+x-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>][CoO<sub>2</sub>]<sub>z</sub> and

\* Corresponding author. Tel.: +33 03 20 33 64 34; fax: +33 03 20 43 68 14.  
E-mail address: pascal.roussel@ensc-lille.fr (P. Roussel).

Table 1  
Crystal data, intensity collection and structure refinement parameters for Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>

	Ba <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> ClO <sub>7</sub>	Ba <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> BrO <sub>7</sub>
<i>Crystallographic data</i>		
Formula weight (g mol <sup>-1</sup> )	3947.1	4213.9
Crystal system	Trigonal	Trigonal
Space group	<i>R</i> $\bar{3}m$	<i>R</i> $\bar{3}m$
Unit cell dimensions (Å)	<i>a</i> = 5.716(2) <i>c</i> = 45.01(3)	<i>a</i> = 5.7434(5) <i>c</i> = 46.151(9)
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	1273.6(1)	1318.4(3)
Z	6	6
Density calculated (g cm <sup>-3</sup> )	5.14	5.31
<i>F</i> (000)	1758	1866
Crystal size (μm)	160 × 100 × 30	170 × 100 × 30
<i>Intensity collection</i>		
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
2θ range (°)	8.14–62.46	5.30–56.88
Index range	−8 ≤ <i>h</i> ≤ 7 −7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 −64 ≤ <i>l</i> ≤ 63	−7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 −7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 −58 ≤ <i>l</i> ≤ 59
Reflections collected	2763	3512
Reflections observed	2025	2605
Criterion for observation	<i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )	<i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )
<i>R</i> <sub>int</sub> initial	0.1280	0.2187
Absorption correction	SADABS	SADABS
<i>R</i> <sub>int</sub> final	0.0361	0.0543
Redundancy	4.86	7.47
μ (Mo Kα) (mm <sup>-1</sup> )	17.076	20.738
<i>Refinement</i>		
Data/restraints/parameters	568/0/37	470/1/44
Weighting scheme	Unit	Unit
Final <i>R</i> indices ( <i>R</i> , <i>wR</i> ) obs	0.0510/0.0561	0.0497/0.0491
Final <i>R</i> indices ( <i>R</i> , <i>wR</i> ) all	0.0648/0.0638	0.0608/0.0557
Final <i>R</i> indices ( <i>R</i> , <i>wR</i> ) MEM	0.0347/0.0204	0.0312/0.0196
Extinction coefficient	0	0
Max, min Δρ (e <sup>-</sup> Å <sup>3</sup> )	5.53/−1.45	4.62/−2.03

seem to be responsible for the very interesting high thermo-power or low resistivity properties of these materials [10].

In the present paper, we report on the synthesis and structural characterization of two new isostructural oxyhalide cobaltites, Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>, which adopt hexagonal 18R structures (18R meaning that 18-layers are necessary to describe the unit cell in space group *R* $\bar{3}m$ ). These structures can be described by the stacking along [001] of fluorite-type double layers (Ba<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> or (Ba<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> and blocks (Ba<sub>2</sub>Co<sub>8</sub>O<sub>14</sub>)<sup>2-</sup> built up from CdI<sub>2</sub>-type oxide layers, which make them potential candidates for thermoelectric materials.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis

Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub> single crystals were grown using a flux technique. A 1:1:10 molar mixture of BaCO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O or BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O was well ground in an agate mortar and heated in air at 1100 °C for 48 h in an alumina crucible. The mixture was then slowly cooled at 30 °C/h to room temperature. After dissolving the excess of BaCl<sub>2</sub> or BaBr<sub>2</sub> with hot water, black hexagonal plate-like crystals of approximate size 0.1–2 mm were isolated from the reaction product.

Well-developed single crystals were analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy on a JEOL JSM-5300 scanning microscope equipped with an IMIX system of Princeton Gamma Technology. Measurements revealed the presence of barium, cobalt, oxygen and chlorine or bromine for Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub> respectively. Semi-quantitative analysis realized on several points of the crystals confirmed the formula of each compounds.

Table 2  
Atomic coordinates and anisotropic displacement parameters of Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub>

Atom	Wyck.	Occ.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Ba(1)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.29279(4)	0.0234(4)
Ba(2)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.42884(4)	0.0141(4)
Co(1)	9 <i>d</i>	1	1/2	0	1/2	0.0063(7)
Co(2)	3 <i>b</i>	1	0	0	1/2	0.009(1)
Co(3)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.78131(7)	0.0075(7)
Co(4)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.10132(7)	0.0086(7)
O(1)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.8555(3)	0.004(3)
O(2)	18 <i>h</i>	1	0.180(1)	−0.180(1)	0.4764(2)	0.009(3)
O(3)	18 <i>h</i>	1	0.490(1)	−0.490(1)	0.4232(2)	0.011(3)
Cl(1)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.6378(2)	0.044(3)
Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>
Ba(1)	0.0270(6)	0.0270(6)	0.0163(7)	0.0135(3)	0	0
Ba(2)	0.0100(4)	0.0100(4)	0.0221(7)	0.0050(2)	0	0
Co(1)	0.0056(7)	0.004(1)	0.0086(9)	0.0021(5)	0.0007(4)	0.0014(8)
Co(2)	0.007(1)	0.007(1)	0.014(2)	0.0033(6)	0	0
Co(3)	0.0067(8)	0.0067(8)	0.009(1)	0.0034(4)	0	0
Co(4)	0.0067(8)	0.0067(8)	0.013(1)	0.0033(4)	0	0
O(1)	0.003(4)	0.003(4)	0.006(6)	0.001(2)	0	0
O(2)	0.009(3)	0.009(3)	0.009(3)	0.005(3)	0.001(2)	−0.001(2)
O(3)	0.005(3)	0.005(3)	0.022(4)	0.001(3)	0.000(2)	−0.000(2)
Cl(1)	0.055(4)	0.055(4)	0.021(3)	0.027(2)	0	0

Table 3  
Atomic coordinates and anisotropic displacement parameters of Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	<i>U</i> <sub>iso</sub> or <i>U</i> <sub>eq</sub>
Ba(1)	6c	1	0	0	0.28962(4)	0.0250(5)
Ba(2)	6c	1	0	0	0.43085(3)	0.0114(4)
Co(1)	9d	1	1/2	0	1/2	0.0070(8)
Co(2)	3b	1	0	0	1/2	0.008(1)
Co(3)	6c	1	0	0	0.78257(7)	0.0069(8)
Co(4)	6c	1	0	0	0.10260(7)	0.0094(8)
O(1)	6c	1	0	0	0.8550(3)	0.003(4)
O(2)	18h	1	0.181(1)	−0.181(1)	0.4766(2)	0.009(3)
O(3)	18h	1	0.4911(9)	−0.4911(9)	0.4252(2)	0.009(3)
Br(1)	18h	0.254(4)	0.026(2)	−0.026(2)	0.6382(1)	0.024(4)
Br(2)	6c	0.24(1)	0	0	0.0209(6)	0.062(8)
Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>
Ba(1)	0.0300(7)	0.0300(7)	0.0149(8)	0.0150(3)	0	0
Ba(2)	0.0092(5)	0.0092(5)	0.0162(7)	0.0046(2)	0	0
Co(1)	0.0059(8)	0.004(1)	0.010(1)	0.0022(6)	−0.0003(5)	−0.0006(9)
Co(2)	0.006(1)	0.006(1)	0.012(2)	0.0028(6)	0	0
Co(3)	0.0049(9)	0.0049(9)	0.011(1)	0.0025(5)	0	0
Co(4)	0.007(1)	0.007(1)	0.013(1)	0.0038(5)	0	0
O(1)	0.002(4)	0.002(4)	0.005(7)	0.001(2)	0	0
O(2)	0.010(3)	0.010(3)	0.005(4)	0.003(4)	0.002(2)	−0.002(2)
O(3)	0.007(3)	0.007(3)	0.016(4)	0.007(4)	0.000(2)	−0.000(2)
Br(1)	0.026(5)	0.026(5)	0.006(2)	0.003(3)	0.002(1)	−0.002(1)
Br(2)	0.026(6)	0.026(6)	0.14(2)	0.013(3)	0	0

## 2.2. Crystal structure determination

For the structure determination, single crystals of Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub> were selected, mounted on a glass fibre and aligned on a Bruker X8 APEX2 diffractometer. Intensities were collected at room temperature using Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) selected by a graphite monochromator. The  $\omega$ -scan angle and the *D<sub>x</sub>* parameter (distance between the single crystal and the CCD detector) were fixed, respectively, to 0.3°/frame and 54 mm for Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and to 0.5°/frame and 40 mm for Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>, depending on the crystal quality and spot shapes. For both compounds, acquisition time was 20 s per frame. The diffracted intensities were collected up to  $2\theta = 62.46^\circ$  with 2763 reflections and a redundancy of 4.86 in the space group  $R\bar{3}m$  for Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and  $2\theta = 56.88^\circ$  with

3512 reflections and a redundancy of 7.47 in the space group  $R\bar{3}m$  for Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>. After data collection, the intensities were integrated and corrected for Lorentz, polarisation and background effects using the Saint 7.12 software [11]. The SADABS 2006/1 program [12] was used to correct absorption effects using a semi-empirical method based on redundancy. Details of the data collection and refinements are given in Table 1. The hexagonal unit cell parameters were refined to  $a = 5.716(2)$  Å,  $c = 45.01(3)$  Å and  $a = 5.7434(5)$  Å,  $c = 46.151(9)$  Å for Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>, respectively.

Crystal structures were determined for both compounds in the  $R\bar{3}m$  space group by direct methods using SIR97 program [13], which readily established the heavy atom positions (Ba, Co and Cl or Br). Oxygen atoms positions were found by Fourier difference map calculations. Anisotropic displacement parameters were attributed to all atoms in the last cycles of

Table 4  
Selected bond distances *d* (Å) in Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub>

	<i>d</i> (Å)	
	Ba <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> ClO <sub>7</sub>	Ba <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> BrO <sub>7</sub>
Co(1)—O(1)	1.928(7) × 2	1.936(7) × 2
Co(1)—O(2)	1.909(7) × 4	1.923(9) × 4
Co(2)—O(2)	2.078(7) × 6	2.100(8) × 6
Co(3)—O(2)	1.982(8) × 3	1.973(8) × 3
Co(3)—O(3)	1.910(8) × 3	1.919(8) × 3
Co(4)—O(1)	1.94(2) × 1	1.96(1) × 1
Co(4)—O(3)	1.823(7) × 3	1.814(7) × 3
Co(1)—Co(1)	2.858	2.8717
Co(1)—Co(2)	2.858	2.8717
Co(1)—Co(3)	2.865(3)	2.870(3)

Table 5  
Selected bond valence BV for Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>ClO<sub>7</sub> and Ba<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>BrO<sub>7</sub> (calculations were performed with  $R_0 = 1.692$  for Co<sup>2+</sup>, 1.700 for Co<sup>3+</sup> and 1.720 for Co<sup>4+</sup>, *b* was fixed to the common value 0.37)

		Co(1) BV	Co(2) BV	Co(3) BV	Co(4) BV
Ba <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> ClO <sub>7</sub>	Co <sup>2+</sup>	3.26(3)	2.12(2)	3.03(3)	2.60(3)
	Co <sup>3+</sup>	3.33(3)	2.17(2)	3.10(3)	2.66(3)
	Co <sup>4+</sup>	3.52(3)	2.29(2)	3.27(3)	2.81(3)
Ba <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> BrO <sub>7</sub>	Co <sup>2+</sup>	3.17(3)	1.99(2)	3.02(3)	2.63(3)
	Co <sup>3+</sup>	3.24(3)	2.04(2)	3.09(3)	2.68(3)
	Co <sup>4+</sup>	3.42(3)	2.15(2)	3.26(3)	2.83(3)

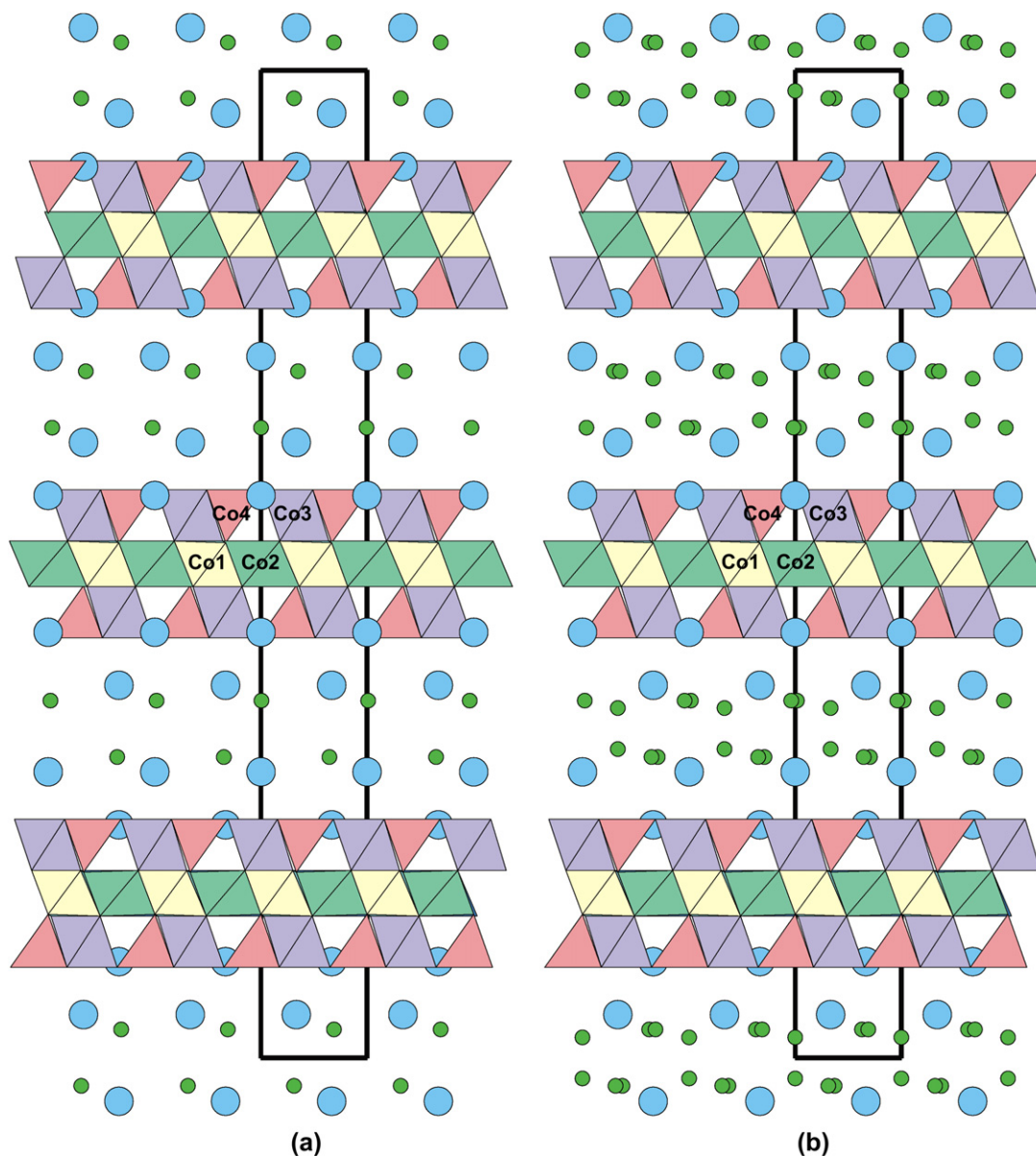


Fig. 1. View along [010] of (a)  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  and (b)  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$ .

refinement. Full-matrix least-squares structure refinements against  $F$  were carried out using the JANA2000 program [14].

As already reported in one of our previous paper [15], the introduction of bromine atoms in this type of layered compounds can lead to structural disorder. We thus undertook a Maximum Entropy Method (MEM) analysis of the diffraction data collected on  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  and  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$ . MEM is a model-free method which is used to calculate accurate electron densities in solids using experimental phased structure factors as input. This method has been proved to be particularly suited to determine structural aspects of disorder and anharmonic vibrations [16]. To calculate the precise electron density distribution, the MEM analysis was carried out using the computer program BAYMEM [17]. The total number of electrons in the unit cell has been fixed to  $F(000)$  values

(1758  $e^-$  and 1866  $e^-$  for  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  and  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$ , respectively) and the unit cell was divided in a grid of  $72 \times 72 \times 486$  pixels to ensure a good resolution (better than 0.1 Å for the two studied compounds). All calculations were performed with an initial flat electron density with all the independent reflections. The reliability factor of the MEM,  $R_{\text{MEM}} = \sum |F_{\text{obs}} - F_{\text{MEM}}| / \sum |F_{\text{obs}}|$  is given in Table 1 ( $F_{\text{obs}}$  is obtained by the structural refinement and  $F_{\text{MEM}}$  is the structure factor calculated from the electron density obtained by the MEM).

### 3. Results and discussion

The atomic coordinates and anisotropic displacement parameters deduced from the single crystal refinements are listed

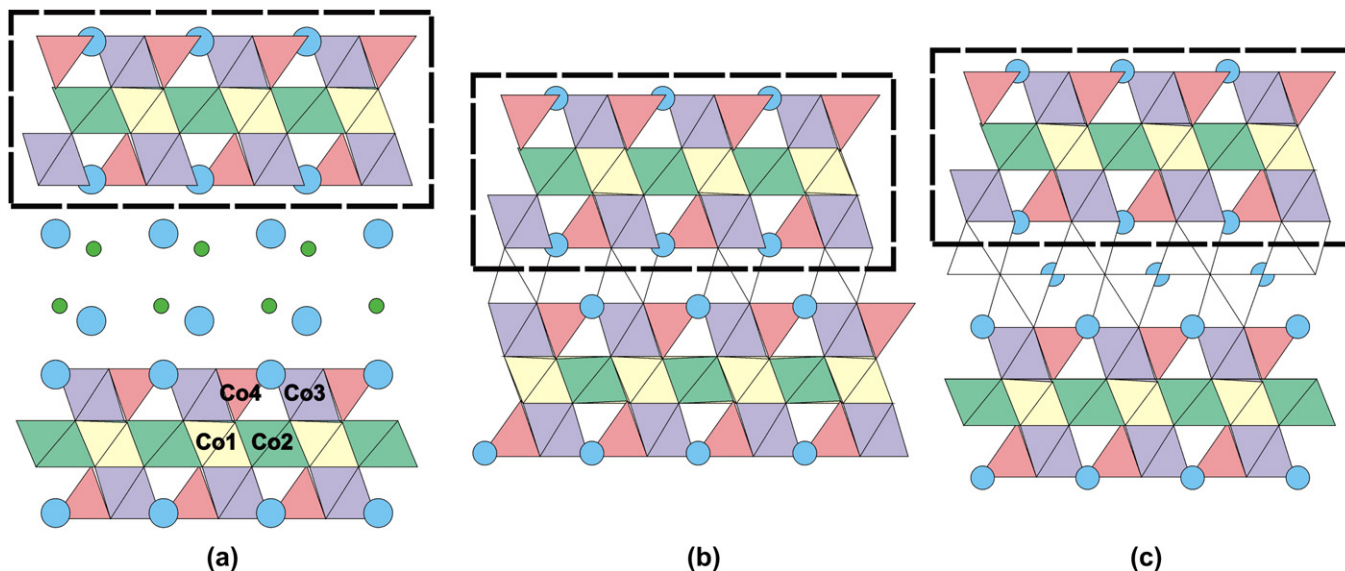


Fig. 2. View along [010] of (a)  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{XO}_7$ , (b)  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  and (c)  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ . The  $(\text{Ba}_2\text{Co}_8\text{O}_{14})^{2-}$  blocks encountered in the two series are encircled with dotted lines.

in Tables 2 and 3 for  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  and  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$ , respectively. Selected bond lengths and bond valence sums (BVS) are reported in Tables 4 and 5. Views of the structures along (010) are represented in Fig. 1a and b. The two compounds are isostructural and can be described as perovskite-related materials with an 18-layers stacking along the  $c$ -axis of  $[\text{O}_4]$ ,  $[\text{BaO}_3]$  and  $[\text{BaX}]$  ( $X = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ ) layers. In the stacking sequence, two  $[\text{O}_4]$  layers are sandwiched by two  $[\text{BaO}_3]$  layers, leading to the creation of octahedral and tetrahedral sites where the cobalt atoms are localized. These blocks are separated by double fluorite-type  $(\text{Ba}_2\text{X}_2)^{2+}$  layers. Thus, the structure can be considered as the intergrowth of two different types of blocks represented by a  $(\text{cccc}^{\prime}\text{h}^{\prime})_3$  stacking sequence with the notation of Katz and Ward [18] (where  $\text{h}^{\prime}$  denotes a lacunar  $[\text{BaX}]$  layer): one hexagonal close-packed block

$(\text{Ba}_2\text{Co}_8\text{O}_{14})^{2-}$  and one fluorite-type double layers  $(\text{Ba}_2\text{Cl}_2)^{2+}$  or  $(\text{Ba}_2\text{Br}_2)^{2+}$ .

$(\text{Ba}_2\text{Co}_8\text{O}_{14})^{2-}$  blocks have recently been evidenced in  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  and  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$  [9,19]. These compounds have been described as intergrowth structures containing  $\text{CdI}_2$ -type layers (formed from two close-packed oxygen layers) and perovskite-type layers (built from  $[\text{BaO}_3]$  layers) with either a single-octahedral layer ( $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ) or a double-octahedral layer ( $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ ). The  $\text{CdI}_2$ -type and the perovskite-type layers are connected together through a so-called “interface layer” containing octahedral and tetrahedral sites. Fig. 2 presents the similarities between the structures of  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{XO}_7$  ( $X = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ ) and those obtained for  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  and  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$  viewed along [010]. It is thus possible to make an analogy with the compounds described by Sun

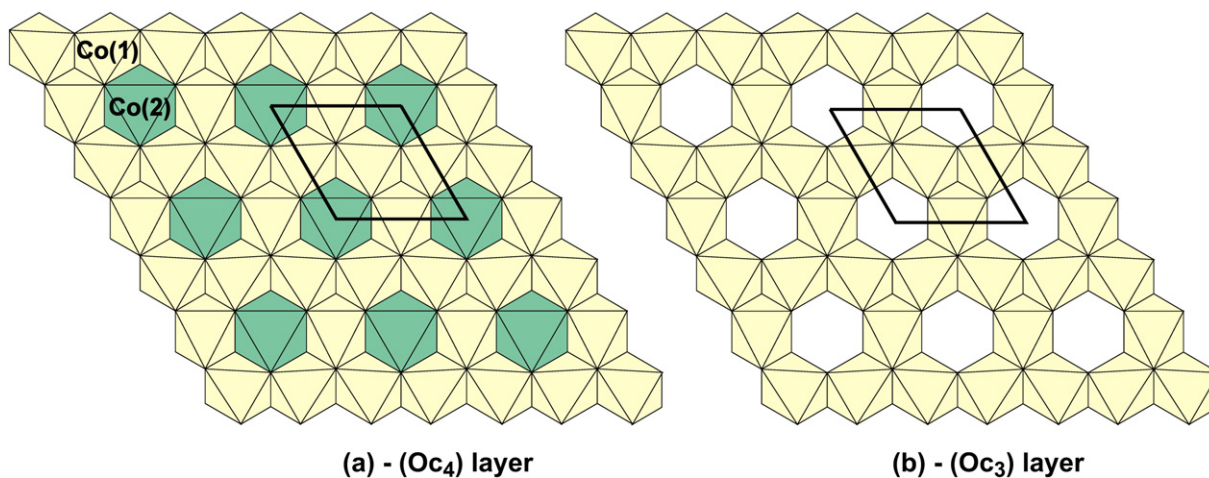


Fig. 3. Schematic representations of (a) central block of edge-sharing octahedra ( $\text{Oc}_4$ ) of  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  and  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$  and (b) true Kagomé lattice ( $\text{Oc}_3$ ) with its windows.



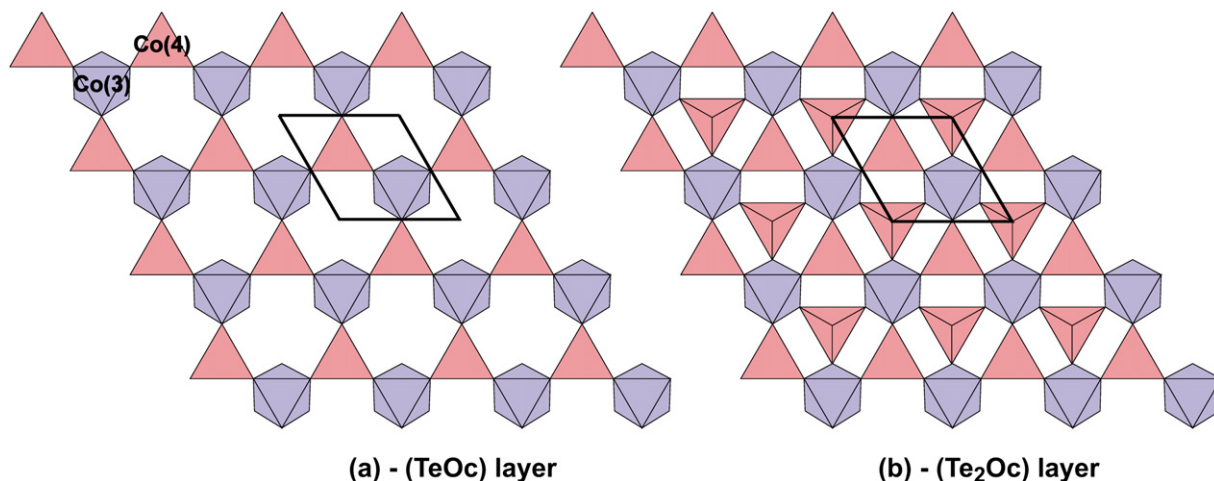


Fig. 4. Schematic representations of mixed layers built up from corner-sharing octahedra and tetrahedra (a) (TeOc) layer of  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  and  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$  and (b) ( $\text{Te}_2\text{Oc}$ ) layer.

et al.: in the oxyhalides, the  $(\text{Ba}_2\text{Co}_8\text{O}_{14})^{2-}$  blocks are composed by a  $\text{CdI}_2$ -type block and the “interface layer” of the  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  and  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$  compounds. The main difference between these two classes of materials lies in the connection between the blocks: while in  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  and  $\text{Ba}_3\text{Co}_{10}\text{O}_{17}$ , the  $(\text{Ba}_2\text{Co}_8\text{O}_{14})^{2-}$  blocks are linked together by one or two

octahedra, respectively, (in white on Fig. 2), in  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{XO}_7$  they are clearly disconnected the ones from the others by double  $(\text{Ba}_2\text{Cl}_2)^{2+}$  or  $(\text{Ba}_2\text{Br}_2)^{2+}$  layers. One could thus imagine the formation of  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  by removing the  $(\text{Ba}_2\text{Cl}_2)^{2+}$  or  $(\text{Ba}_2\text{Br}_2)^{2+}$  layers of  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{XO}_7$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ ) and connecting the “interface layers” via an octahedral  $\text{CoO}_6$  slice. Such

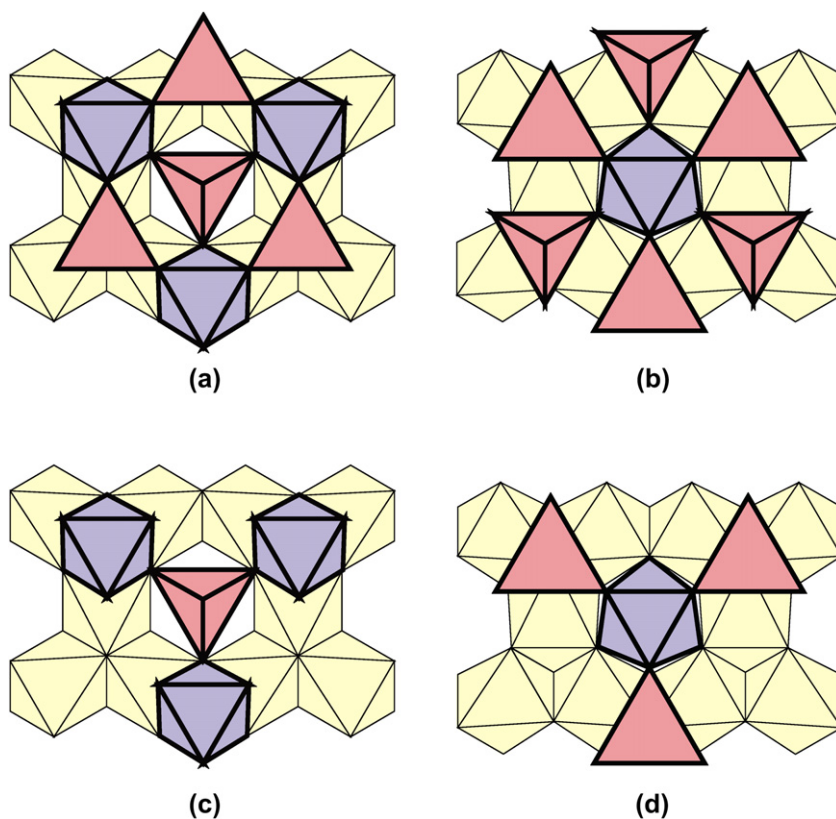


Fig. 5. Schematic representations of the different types of junctions: (a)  $J_{K/T}$  between  $(\text{Oc}_3)$  and  $(\text{Te}_2\text{Oc})$ , (b)  $J_{K/O}$  between  $(\text{Oc}_3)$  and  $(\text{Te}_2\text{Oc})$ , (c)  $J_{K/T}$  between  $(\text{Oc}_3)$  and  $(\text{TeOc})$ , (d)  $J_{K/O}$  between  $(\text{Oc}_3)$  and  $(\text{TeOc})$ .

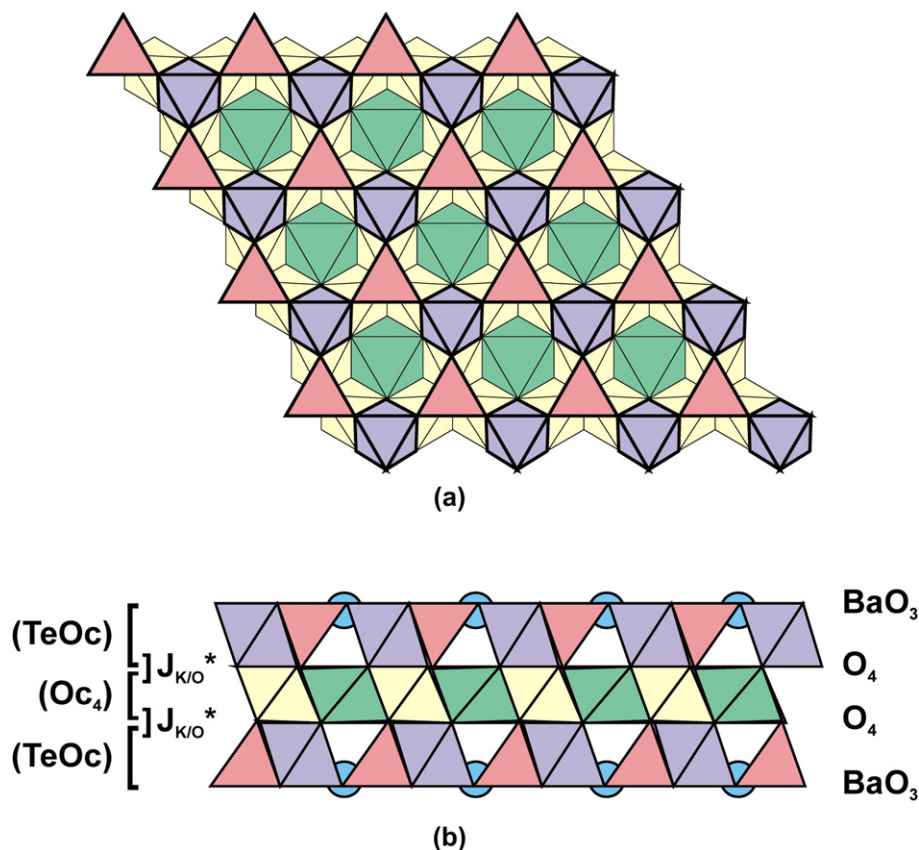


Fig. 6. Schematic representation of  $(\text{Ba}_2\text{Co}_8\text{O}_{14})^{2-}$  block (a) viewed along (001) and (b) viewed along (010).

types of relations between oxides and oxyhalides have been recently reported in oxychlorides and oxybromides of ruthenium with hexagonal perovskite-type structures [15,20].

Another way to describe the oxyhalides under study is to refer to the well-known series of spinel oxides [21]. Indeed, spinel can be described as the alternate stacking of different types of polyhedral layers: a cation deficient octahedral layer (whose cationic lattice is called as *Kagomé*, see hereafter) and a mixed layer built up from corner-sharing octahedra and tetrahedra. The  $(\text{Ba}_2\text{Co}_8\text{O}_{14})^{2-}$  blocks can thus be described using the formalism developed for the spinel oxides.

The central block is formed by the (AB) stacking of  $[\text{O}_4]$  layers, thus creating a sheet of edge-sharing cobalt-octahedra (Fig. 3a). This arrangement can be considered as a *Kagomé* lattice (Fig. 3b), denoted in the literature  $(\text{Oc}_3)$ , in which all octahedral sites are fully occupied. Co(1) atoms are in the real octahedral sites of the *Kagomé* lattice whereas Co(2) occupy the *Kagomé* windows. This distribution leads to a complete octahedral layer of the  $\text{CdI}_2$ -type but with two different crystallographic sites for the cobalt atoms. By analogy to the  $(\text{Oc}_3)$  layer, we will note this fully occupied *Kagomé* lattice  $(\text{Oc}_4)$ . Numerous compounds are constituted of  $(\text{Oc}_3)$  octahedral layers, like for example, the spinel oxide  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [22], the olivine  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  [23] or the double hexagonal  $\text{LiFe-SnO}_4$  [24]. In the present compounds, the calculated valence bond sums for Co(1) and Co(2) indicate a  $\text{Co}(1)^{3+}/\text{Co}(2)^{2+}$

distribution. Furthermore, the average Co–O bond lengths of 1.915(7) Å for Co(1) and 2.078(7) Å for Co(2) in  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  (1.927(9) Å for Co(1) and 2.100(8) Å for Co(2) in  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$ ) confirm the  $\text{Co}(1)^{3+}/\text{Co}(2)^{2+}$  repartition with bond distances longer for  $\text{Co}^{2+}$  than for  $\text{Co}^{3+}$ , in agreement with the charge distribution proposed in  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  [9].

The second type of sheet is built up from corner-sharing octahedra and tetrahedra, resulting from the (AB) stacking of  $[\text{O}_4]$  and  $[\text{BaO}_3]$  layers (Fig. 4a). Each tetrahedron is connected to three octahedra through the oxygen of the  $[\text{BaO}_3]$  layer. This *mixed-polyhedra* block can be considered as a  $(\text{Te}_2\text{Oc})$  layer (Fig. 4b) in which one half of tetrahedral sites are empty. This kind of  $(\text{TeOc})$  layer has been already evidenced in the  $\text{LiLnMo}_3\text{O}_8$  compound for example [25]. The bond valence sums calculation for octahedral Co(3) suggest a  $\text{Co}^{3+}$  valence state. The Co–O bond distance of 1.946(8) Å for both  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  and  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$  materials is similar to the  $\text{Co}(1)^{3+}\text{--O}$  bond length of the *Kagomé* layer, confirming the suggested  $\text{Co}(3)^{3+}$  valence state. Finally, the BVS calculation for Co(4) indicates a slightly over-bonded character. However, as commonly observed in this kind of materials, one should note the possibility of oxygen vacancies, thus leading to a possible  $\text{Co}(4)^{2+}$  tetrahedral cobalt.

In the literature, two kinds of junctions have been observed to connect an  $(\text{Oc}_3)$  block with a  $(\text{Te}_2\text{Oc})$  layer.

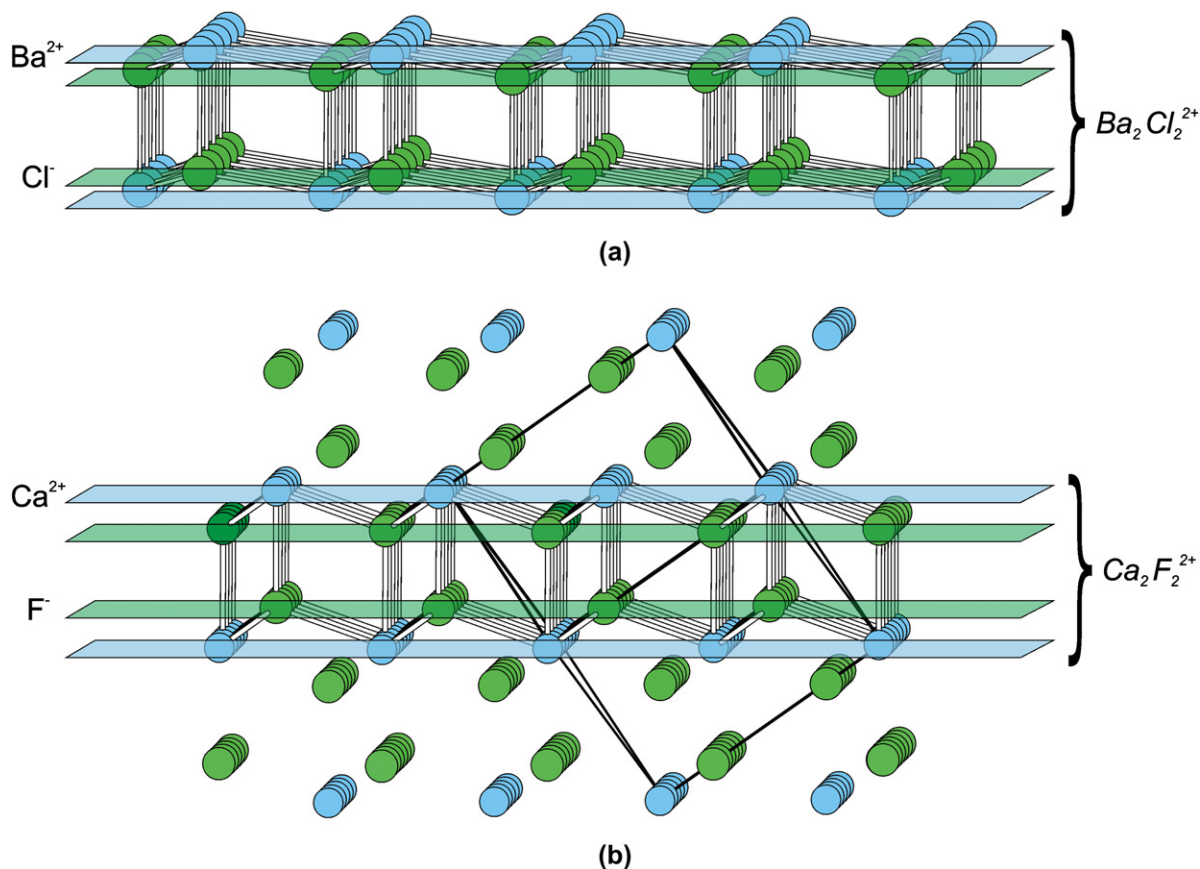


Fig. 7. Schematic representation of (a)  $(\text{Ba}_2\text{Cl}_2)^{2+}$  block viewed along [010] and (b) structure reference fluorite viewed along [011].

- The junction  $J_{K/T}$  is obtained by the occlusion of the *Kagomé* windows by a tetrahedron of the  $(\text{Te}_2\text{Oc})$  layer (Fig. 5a). In this configuration, the tetrahedron shares three corners with the octahedra of the *Kagomé* windows. This kind of  $J_{K/T}$  junction is observed, for example, in the spinel oxide structure [22].
- The junction  $J_{K/O}$  exists when a *Kagomé* windows is blocked by an octahedron of the  $(\text{Te}_2\text{Oc})$  layer by sharing three corners (Fig. 5b). This type of  $J_{K/O}$  junction has been evidenced for double hexagonal  $\text{LiFeSnO}_4$  [24].

In the same manner,  $J_{K/T}$  and  $J_{K/O}$  junctions have been reported for connecting  $(\text{Oc}_3)$  and  $(\text{TeOc})$  layers (Fig. 5c and d). For example, in  $\text{LiLnMo}_3\text{O}_8$  [25], the  $(\text{Oc}_3)$  and  $(\text{TeOc})$  layers are connected alternatively by  $J_{K/T}$  and  $J_{K/O}$  junctions.

In the compounds reported here, the junction between  $(\text{Oc}_4)$  and  $(\text{TeOc})$  layers is ensured by sharing the corners of polyhedra, the oxygen atoms of  $[\text{O}_4]$  layers making the connexion between the two blocks. Central O(1) oxygen of tetrahedral Co(4) units is the common oxygen of three edge-sharing Co(1) octahedra while O(2) oxygen of octahedral Co(3) units ensures the connexion between three Co(2) octahedra. To our knowledge, it is the first time that this kind of junction is observed for the connection of  $(\text{Oc}_3)$ -like ( $=(\text{Oc}_4)$ ) and  $(\text{TeOc})$  layers. In that way, the connections of polyhedral layers in  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  and  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$ , as compared to the different

types of junctions previously reported in the literature, can be considered as a  $J_{K/O}$  junction translated by  $(a+b)/2$  (Fig. 6a), hereafter noted as  $J_{K/O}^*$ . In summary, the  $(\text{Ba}_2\text{Co}_8\text{O}_{14})^{2-}$  block viewed along [010] (Fig. 6b) can be schematized as a  $(\text{TeOc})-(\text{Oc}_4)-(\text{TeOc})$  stacking, with a  $J_{K/O}^*$  junction between each layer.

The  $(\text{Ba}_2\text{Cl}_2)^{2+}$  double layers are completely related to the reference structure *fluorite* ( $\text{CaF}_2$ ) [26]. This later consists of infinite planes of Ca and F, thus making a compact framework of  $\text{FCa}_4$  tetrahedra. In Fig. 7 is presented the  $(\text{Ba}_2\text{Cl}_2)^{2+}$  block of  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  viewed along [010] (a) and the fluorite structure viewed along [011] (b). One should note the perfect similarities between the  $(\text{Ba}_2\text{Cl}_2)^{2+}$  double layers and an isolated  $(\text{Ca}_2\text{F}_2^{2+})$  block of fluorite. In this way, we can consider the  $(\text{Ba}_2\text{Cl}_2)^{2+}$  blocks in  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{ClO}_7$  as fluorite-type double layers.

The  $(\text{Ba}_2\text{Br}_2)^{2+}$  double layers of  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$  are strongly related to the  $(\text{Ba}_2\text{Cl}_2)^{2+}$  blocks but with some interesting differences. While Ba(1) atoms occupy exactly the same position (6c), the positions of halides are modified, considering Cl or Br atoms. The most significant two- and three-dimensional electron density (ED) images in the region of the chlorine and bromine atoms are shown in Fig. 8. These images clearly show that while the chlorine atom Cl(1) is localized on its 6c site (a), bromine is split over two distinct positions: Br(1) displays a triangular shape around a 6c site

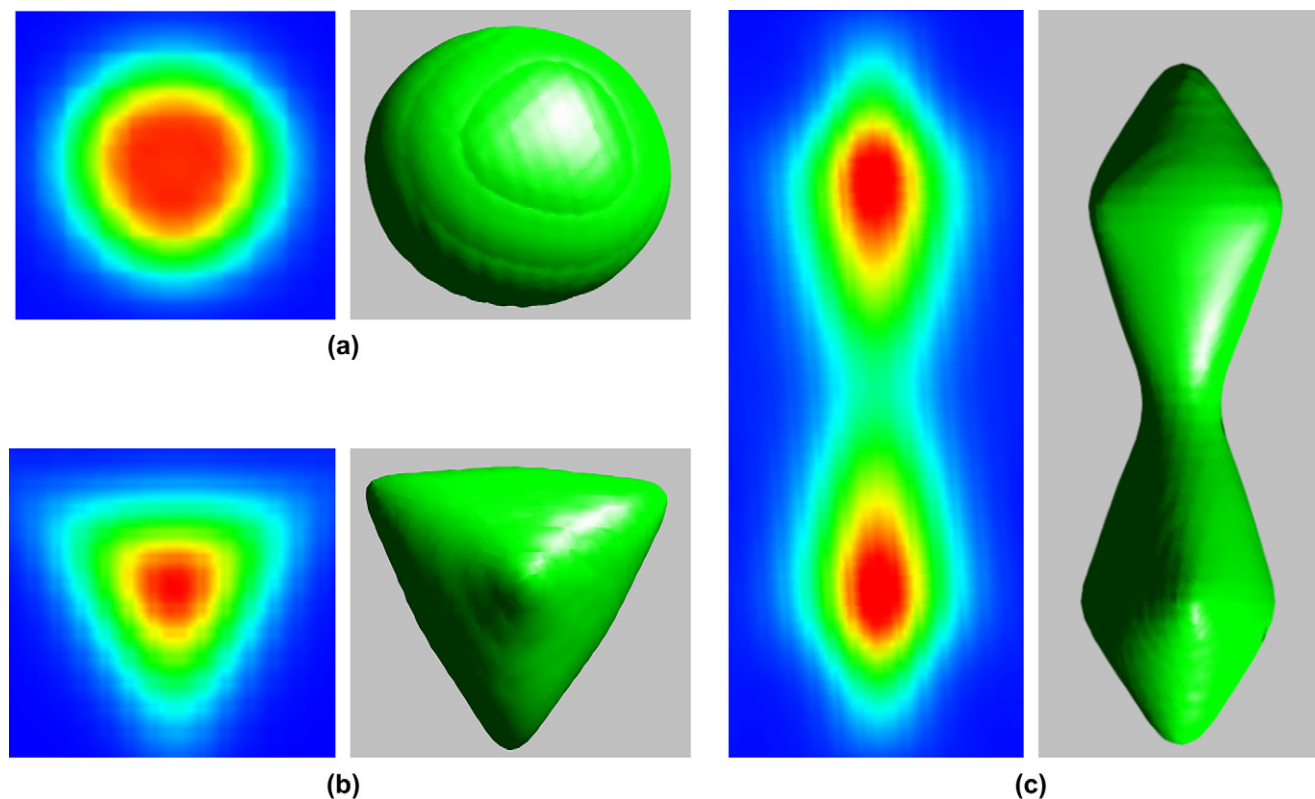


Fig. 8. Two- and three-dimensional electron density (ED) images for (a) Cl(1) atom, (b) Br(1) atom and (c) Br(2) atom.

(b), occupying a  $18h$  site at 25%, and Br(2) is split on a  $6c$  position occupied at 25% (c). Note that the occupations have been constrained together to fulfill the chemical composition  $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{BrO}_7$ . In summary, atoms in the area of the  $(\text{Ba}_2\text{Br}_2)^{2+}$  double layers are affected by a structural disorder, while the other atoms are well ordered. This aspect has already been pointed out for other compounds containing bromine atoms [15].

#### 4. Conclusion

To summarize the main findings of the work presented here, we have determined the structures of two new isostructural cobaltites. They are built by the stacking of fluorite-type layers and interesting blocks containing  $(\text{CoO}_2)$  layers. The role of the halide seems to be of particular interest for the modification of the structures: replacing the chlorine by a bromine atom leads to the creation of disordered layers. This last point confirms the previous studies made on barium ruthenates with either chlorine or bromine-based layers [15,20]. Syntheses of pure powders suitable for a full physical characterization are in progress.

#### 5. Supporting information available

Further details concerning the nuclear structural determinations and the Maximum Entropy Method analysis may be obtained upon request from the authors.

#### Acknowledgements

M.K. is indebted to “CNRS” and “Région Nord Pas-de-Calais” for financial support. The “Fonds Européen de Développement Régional (FEDER)”, “CNRS”, “Région Nord Pas-de-Calais” and “Ministère de l’Education Nationale, de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche” are acknowledged for funding X-ray diffractometers. The authors want to thank Dr. Olivier Mentré for fruitful discussion.

#### References

- [1] F.S. Galasso, *Perovskites and High T Superconductors*, Gordon & Breach Science Publishers Ltd, New York, 1990.
- [2] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, R. Mahesh, *Chem. Mater.* 8 (10) (1996) 2421.
- [3] R. Von Helmut, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1994) 2331.
- [4] V. Caignaert, A. Maignan, B. Raveau, *Solid State Commun.* 95 (1995) 357.
- [5] M. Korotin, S. Ezhov, I. Solovyev, V. Anisimov, D. Khomskii, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5309.
- [6] J.B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Solid State Chem.* 8 (1973) 325.
- [7] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 026401.
- [8] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* 56 (1997) R12685.
- [9] J. Sun, M. Yang, G. Li, T. Yang, F. Liao, Y. Wang, M. Xiong, J. Lin, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9151.
- [10] A. Maignan, L. Wang, S. Hébert, D. Pelloquin, B. Raveau, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1231.
- [11] Bruker Analytical X-ray system, “SAINT+, Version 7.12”, Madison USA, 2004.

- [12] G.M. Scheldrick, SADABS, Bruker—Siemens Area Detector Absorption and Other Correction, Version 2006/1, Goetingen Germany, 2006.
- [13] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97 A Package for Crystal Structure Solution by Direct Methods and Refinement, Bari Rome Italy, 1997.
- [14] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, The Crystallographic Computing System JANA2000, Praha Czech Republic, 2005.
- [15] M. Kauffmann, P. Roussel, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* 180(7) (2007) 1957.
- [16] B. Bagautdinov, J. Luedecke, M. Schneider, S. van Smaalen, *Acta Cryst. B* 54 (1998) 626.
- [17] L. Palatinus, S. Van Smaalen, BAYMEM — A Computer Program for Application of the Maximum Entropy Method in Reconstruction of Electron Densities in Arbitrary Dimension, 2005.
- [18] L. Katz, R. Ward, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 205.
- [19] G. Ehora, S. Daviero-Minaud, M. Colmont, G. André, O. Mentré, *Chem. Mater.* 19(9) (2007) 2180.
- [20] N. Tancret, P. Roussel, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 806.
- [21] R. Ward, in: F.A. Cotton (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 1, Interscience, New York, 1959, p. 465.
- [22] P. Fischer, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* 124 (1967) 275.
- [23] M. Futerglender, *Kristallografiya* 3 (1958) 494.
- [24] J. Choisnet, M. Hervieu, B. Raveau, P. Tarte, *J. Solid State Chem.* 40 (1981) 344.
- [25] P. Strobel, Y. Le Page, S.P. McAlister, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 242.
- [26] W. Gerlach, *Phys. Rev.* 19 (1925) 248.

# Layered ruthenium hexagonal perovskites: The new series $[\text{Ba}_2\text{Br}_{2-2x}(\text{CO}_3)_x][\text{Ba}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+3}]$ with $n = 2, 3, 4, 5$

Matthieu Kauffmann, Pascal Roussel\*, Francis Abraham

UCCS, Equipe Chimie du Solide, CNRS UMR 8181, ENSC Lille—UST Lille, BP 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq cedex, France

Received 6 March 2007; received in revised form 7 May 2007; accepted 22 May 2007

Available online 29 May 2007

## Abstract

Single crystals of the title compounds were prepared by solid state reactions from barium carbonate and ruthenium metal using a  $\text{BaBr}_2$  flux and investigated by X-ray diffraction method using  $\text{Mo}(\text{K}\alpha)$  radiation and a Charge Coupled Device (CCD) detector. A structural model for the term  $n = 2$ ,  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{Br}_2\text{O}_9$  (**1**) was established in the hexagonal symmetry, space group  $P6_3/mmc$ ,  $a = 5.8344(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 25.637(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ . Combined refinement and maximum-entropy method (MEM) unambiguously show the presence of  $\text{CO}_3^{2-}$  ions in the three other compounds (**2**, **3**, **4**). Their crystal structures were solved and refined in the trigonal symmetry, space group  $P\bar{3}m1$ ,  $a = 5.8381(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.3083(6) \text{ \AA}$  for the term  $n = 3$ ,  $\text{Ba}_6\text{Ru}_3\text{Br}_{1.54}(\text{CO}_3)_{0.23}\text{O}_{12}$  (**2**), and space group  $R\bar{3}m$ ,  $a = 5.7992(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 52.866(2) \text{ \AA}$  and  $a = 5.7900(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 59.819(2) \text{ \AA}$  for the terms  $n = 4$ ,  $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{Br}_{1.46}(\text{CO}_3)_{0.27}\text{O}_{15}$  (**3**), and  $n = 5$ ,  $\text{Ba}_8\text{Ru}_5\text{Br}_{1.64}(\text{CO}_3)_{0.18}\text{O}_{18}$  (**4**), respectively. The structures are formed by the periodic stacking along  $[001]$  of  $(n+1)$  hexagonal close-packed  $[\text{BaO}_3]$  layers separated by a double layer of composition  $[\text{Ba}_2\text{Br}_{2-2x}(\text{CO}_3)_x]$ . The ruthenium atoms occupy the  $n$  octahedral interstices created in the hexagonal perovskite slabs and constitute isolated dimers  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  of face-shared octahedra (FSO) in **1** and isolated trimers  $\text{Ru}_3\text{O}_{12}$  of FSO in **2**. In **3** and **4**, the  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  units are connected by corners either directly (**3**) or through a slab of isolated  $\text{RuO}_6$  octahedra (**4**) to form a bidimensional arrangement of  $\text{RuO}_6$  octahedra. These four oxybromocarbonates belong to the family of compounds formulated  $[\text{Ba}_2\text{Br}_{2-2x}(\text{CO}_3)_x][\text{Ba}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+3}]$  where  $n$  represents the thickness of the octahedral string in hexagonal perovskite slabs. These compounds are compared to the oxychloride series.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

**Keywords:** Hexagonal perovskite; Ruthenium oxybromides; Ruthenium mixed valence; Layered oxycarbonates

## 1. Introduction

In the cubic and hexagonal barium-containing perovskite-type oxides, the stacking of compact hexagonal  $[\text{BaO}_3]$  layers creates octahedral holes occupied by a small metal atom  $M$  to give various structures depending on the stacking sequence of the  $[\text{BaO}_3]$  layers. If a layer (noted  $c$ ) is surrounded by two different layers, the  $\text{MO}_6$  octahedra on both sides of this layer are connected by a corner. On the contrary, if the layer (noted  $h$ ) is surrounded by two identical layers, the  $\text{MO}_6$  octahedra are then face-shared. Except for the simplest  $hh$  sequence where 1D-arrangement of face-shared octahedra (FSO) is formed, all the structures are built from a 3D-framework of edge- and corner-shared

octahedra. For a given  $M$  atom, several sequences can be observed corresponding to various polymorphs with transitions in function of the temperature or the pressure. The example of  $\text{BaRuO}_3$  is very informative [1]. At atmospheric pressure,  $\text{BaRuO}_3$  adopts a 9R structure with  $(hhc)_3$  stacking sequence and contains  $\text{Ru}_3\text{O}_{12}$  trimers of FSO linked together by corner sharing. At 15 kbar,  $\text{BaRuO}_3$  transforms to a 4H structure with  $(hc)_2$  stacking sequence and  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  dimers of FSO linked together by corner sharing. At 30 kbar, this structure transforms to a 6H structure with  $(hcc)_2$  stacking sequence and contains  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  dimers of FSO linked by corner sharing with a layer of isolated octahedra. Finally, a cubic  $3c$  perovskite structure is expected for  $\text{BaRuO}_3$  at about 120 kbar [1]. The introduction of  $[\text{Ba}_2\text{Cl}_2]$  double layers within the  $[\text{BaO}_3]$  stacking breaks the 3D-arrangement and results in the formation of  $[\text{Ba}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+3}]^{2-}$  slabs of  $n$  octahedra

\*Corresponding author. Fax: +33 3 20 43 68 14.

E-mail address: [pascal.roussel@ensc-lille.fr](mailto:pascal.roussel@ensc-lille.fr) (P. Roussel).

thickness in the compounds formulated  $[\text{Ba}_2\text{Cl}_2][\text{Ba}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+3}]$  reported for  $M = \text{Ru}$  and  $n = 2, 3$  [2], 4 [3] and for a mixed site  $M = 3.33 \text{ Ru} - 1.67 \text{ Ta}$  and  $n = 5$  [4]. In these layered 2D structures, the mean oxidation degree (MOD) of the  $M$  metal decreases from +5 for  $n = 2$  to +4 for  $n = \infty$  which corresponds to infinite thickness of the 2D fragment i.e. to 3D 9R-BaRuO<sub>3</sub>. Two similar compounds with  $[\text{Ba}_2\text{Br}_2]$  double layers intercalated in the  $[\text{BaO}_3]$  stacking have been reported for  $n = 4$  and 5 in  $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{Br}_2\text{O}_{15}$  [5] and  $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{Br}_2\text{O}_{18}$  [6], respectively. In the present paper we describe the crystal structure of all the terms for the bromide series from  $n = 2$  to 5 that contain only Ru as transition metal in octahedral sites. In fact, presence of carbonate ions in the double barium layers leads to the formula  $[\text{Ba}_2\text{Br}_{2-2x}(\text{CO}_3)_x][\text{Ba}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+3}]$  for this series. The crystal structure of the term  $n = 3$  for the chloride series has been revisited and carbonate ions localized in the double barium layers.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis

The starting materials,  $\text{BaCO}_3$  (Fisher, 99%), Ru (Touzart and Matignon, 99%) and  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Prolabo, Rectapur, 99%), were used as received. Two compositions of these reactants corresponding to the stoichiometries 3/3/10 and 3/1/10, respectively, were mixed and heated in an alumina crucible from room temperature to 1100 °C in 10 h. After a 48 h maintenance at this temperature the samples were cooled to 500 °C at 15 °C/h and finally to room temperature by cut off the furnace. After dissolving the excess of  $\text{BaBr}_2$  with hot water, black hexagonal-plate crystals were found in the two experiments. For each synthesis, several single crystals were tested on a single crystal X-ray diffractometer, hexagonal unit cells are always obtained with the same  $a$ -parameter ( $a \sim 5.8 \text{ \AA}$ ) and  $c$ -parameter depending on the starting synthesis compositions. For the first one, two types of crystals were identified with  $c \sim 25.6$  and  $15.3 \text{ \AA}$  corresponding to  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{Br}_2\text{O}_9$  (**1**) and  $\text{Ba}_6\text{Ru}_3\text{Br}_2\text{O}_{12}$  (**2**), respectively. For the second one, two other types of crystals with  $c \sim 52.9$  and  $59.8 \text{ \AA}$  corresponding to  $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{Br}_2\text{O}_{15}$  (**3**) and  $\text{Ba}_8\text{Ru}_5\text{Br}_2\text{O}_{48}$  (**4**), respectively, were obtained. Several crystals from the two preparations were analyzed by energy dispersive spectroscopy using a JEOL JSM-5300 scanning microscope equipped with a PGT digital spectrometer, confirming the presence of Ba, Ru and Br.

### 2.2. Crystal structure determination

For structure determinations, crystals of the four compounds were selected, mounted on glass fibers and aligned on a Bruker X8 APEX 2 X-ray diffractometer. Intensities were collected at room temperature using  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) selected by a graphite monochromator. Individual frames were measured using a

strategy combining  $\omega$  and  $\varphi$  scans with a rotation of  $0.3^\circ$  and an acquisition time of 20 s per frame. After every data collection, intensities were reduced and corrected for Lorentz, polarization and background effects using the Saint 7.12 software [7]. Once the data processing was performed, the absorption corrections were computed by a semi-empirical method based on redundancy using the SADABS 2006/1 program [8]. Details of the data collection and refinement are given in Table 1.

Compound **1** crystallizes in the hexagonal system and a crystal structure approach was realized in the centrosymmetric  $P6_3/mmc$  space group. The three other compounds crystallize in the trigonal system and the crystal structures were solved in the centro-symmetric space groups  $P\bar{3}ml$  for **2** and  $R\bar{3}m$  for **3** and **4**. The structures were determined by direct methods using SIR97 program [9], which readily established the heavy atom positions (Ba, Ru, Br). Oxygen atoms were localized from difference Fourier maps. The last cycles of refinement included atomic positions, anisotropic displacement parameters for all non-oxygen atoms, and isotropic displacement parameters for oxygen atoms. Full-matrix least squares structure refinements against  $F$  were carried out using the JANA 2000 program [10]. In a first step, the crystal structures were refined without carbonate ions and with the Br atoms in the same positions than the Cl atoms in the analogous chlorides which correspond, for  $n = 4$  and 5, to the positions used in the previously reported  $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{Br}_2\text{O}_{15}$  [5] and  $\text{Ba}_8\text{Ru}_3\text{Ta}_2\text{Br}_2\text{O}_{18}$  [6]. The obtained structural parameters (hereafter the ideal model) are in good agreement with the previously reported results and are given in Table 2 for compound **3**, as example. However, large unusual values of the displacement parameters for Br atoms, particularly in the (001) plane, were obtained for the four compounds. Furthermore, significant residual electron densities were observed around the bromine sites. This fact strongly suggests that one should apply additional structure refinements, e.g. using displacement parameters together with lowering the site-symmetry for bromine atoms and/or further thermal parameters. For many types of disorder it is difficult to derive an appropriate model based on atoms and harmonic displacement parameters. It can be necessary to use many different sites with a partial occupancy of the atoms. Alternatively, information on disorder can be obtained from a Fourier map generated from the phases of the structure factors calculated for the “best” model and their observed intensities. Another possibility lies in the use of the maximum-entropy method (MEM), a model-free method which may be used for calculating electron densities in solids using experimental phased structure factors as input [11–14]. To calculate the precise electron density (ED) distribution, the MEM analysis was carried out with the computer program BAYMEM [15]. In the present analysis, the total number of electrons in the unit cell was fixed to the  $F(000)$  values (1020, 634, 2274 and 2646  $e^-$  for **1**, **2**, **3**, **4**, respectively) and the unit cell was divided into a grid of

Table 1

Crystal data, intensity collection and structure refinement parameters for Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (**1**), Ba<sub>6</sub>Ru<sub>3</sub>Br<sub>1.54</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.23</sub>O<sub>12</sub> (**2**), Ba<sub>7</sub>Ru<sub>4</sub>Br<sub>1.46</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.27</sub>O<sub>15</sub> (**3**) and Ba<sub>8</sub>Ru<sub>5</sub>Br<sub>1.64</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.18</sub>O<sub>18</sub> (**4**)

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<i>Crystallographic data</i>				
Formula weight (g mol <sup>-1</sup> )	1192.7	1456.2	1738.6	2035.1
Crystal system	Hexagonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Space group	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>P-3m1</i>	<i>R-3m</i>	<i>R-3m</i>
Unit cell dimensions (Å)	<i>a</i> = 5.8344(2) <i>c</i> = 25.637(2)	<i>a</i> = 5.8381(1) <i>c</i> = 15.3083(6)	<i>a</i> = 5.7992(1) <i>c</i> = 52.866(2)	<i>a</i> = 5.7900(1) <i>c</i> = 59.819(2)
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	755.77(7)	451.86(2)	1539.73(7)	1736.71(7)
<i>Z</i>	2	1	3	3
Density calculated (g cm <sup>-3</sup> )	5.24	5.35	5.62	5.88
<i>F</i> (000)	1020	625	2241	2625
Crystal size	120 × 60 × 20	130 × 70 × 20	140 × 90 × 30	150 × 90 × 30
<i>Intensity collection</i>				
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
2 Theta range (deg)	3.18–84.64	2.66–87.26	4.62–96.50	2.04–82.20
Index range	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 9 −9 ≤ <i>k</i> ≤ 11 −48 ≤ <i>l</i> ≤ 43	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 11 −10 ≤ <i>k</i> ≤ 11 −23 ≤ <i>l</i> ≤ 29	−7 ≤ <i>h</i> ≤ 11 −12 ≤ <i>k</i> ≤ 8 −73 ≤ <i>l</i> ≤ 106	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 −10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 −109 ≤ <i>h</i> ≤ 95
Reflections collected	21 589	14 011	13 472	18 600
Reflections observed	13 719	9608	10 510	11 766
Criterion for observation	<i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )	<i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )	<i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )	<i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )
<i>R</i> <sub>int</sub> before abs. corr.	0.2696	0.1898	0.1732	0.1667
Absorption correction	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.51	0.68	0.62	0.63
<i>R</i> <sub>int</sub> after abs. corr.	0.0720	0.0607	0.0352	0.0597
Redundancy	19.97	10.12	6.70	12.10
μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> )	20.065	18.731	18.940	19.453
<i>Refinement</i>				
Data/restraints/parameters	1074/0/20	1385/1/42	2010/1/50	1537/1/54
Weighting scheme	Unit	Unit	Unit	Unit
<i>Ideal model</i>				
Final <i>R</i> indices ( <i>R</i> , <i>wR</i> ) <sub>obs</sub>	0.1221/0.1198	0.0736/0.0809	0.0479/0.0541	0.0554/0.0603
Final <i>R</i> indices ( <i>R</i> , <i>wR</i> ) <sub>all</sub>	0.1472/0.1309	0.0885/0.1052	0.0604/0.0602	0.0772/0.0900
Max, min Δρ (e <sup>-</sup> Å <sup>3</sup> )	18.99/−19.30	23.23/−6.96	15.05/−8.40	9.47/−11.88
<i>Split-atom model without CO<sub>3</sub></i>				
Final <i>R</i> indices ( <i>R</i> , <i>wR</i> ) <sub>obs</sub>	–	0.0625/0.0716	0.0373/0.0448	0.0488/0.0538
Final <i>R</i> indices ( <i>R</i> , <i>wR</i> ) <sub>all</sub>	–	0.0766/0.0979	0.0500/0.0517	0.0703/0.0854
Max, min Δρ (e <sup>-</sup> Å <sup>3</sup> )	–	8.71/−7.77	7.59/−6.14	7.54/−9.81
<i>Split-atom model with CO<sub>3</sub></i>				
Final <i>R</i> indices ( <i>R</i> , <i>wR</i> ) <sub>obs</sub>	–	0.0540/0.0619	0.0298/0.0354	0.0457/0.0492
Final <i>R</i> indices ( <i>R</i> , <i>wR</i> ) <sub>all</sub>	–	0.0688/0.0942	0.0423/0.0435	0.0670/0.0841
Final <i>R</i> indices ( <i>R</i> , <i>wR</i> ) <sub>mem</sub>	–	0.0628/0.0430	0.0260/0.0128	0.0462/0.0326
Max, min Δρ (e <sup>-</sup> Å <sup>3</sup> )	–	6.72/−3.97	5.63/−2.81	7.05/−9.10
Extinction coefficient	0	0	0.070(4)	0

72 × 72 × 486 pixels to ensure a good spatial resolution (better than 0.081 Å for all the studied compounds). All independent reflections were used in the process. A particular attention was paid to the strategy of the data collection in order to obtain high angle data (up to 2θ = 96.5° for Ba<sub>7</sub>Ru<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>15</sub>, for example). All calculations were performed with an initial flat ED. The reliability factor of the MEM, *R*<sub>MEM</sub> is indicated in Table 1, with  $R_{MEM} = \frac{\sum |F_{obs} - F_{MEM}|}{\sum |F_{obs}|}$ , where *F*<sub>obs</sub> is obtained by the structural refinement and *F*<sub>MEM</sub> is the structure factor calculated from the ED obtained by the MEM.

The visualized three- (3D) and two-dimensional (2D) ED images are shown on Fig. 1a in the region of the bromine atom for **3**, as example. These images clearly showed that the ED at the Br (6c) site broadened like a triangular form indicating that bromine ions are distributed over three split sites in a 18*h* site (Br(1)). In the same manner, the Ba(1) site displayed a triangular shape indicating a small splitting over the 3-fold axis. The Ba(2) site showed a slightly elongated ED with an egg-shape (Fig. 1b) indicating a two position splitting. The disorder observed using the MEM was then introduced in the refinement process and therefore the ideal structure model was modified in such a way

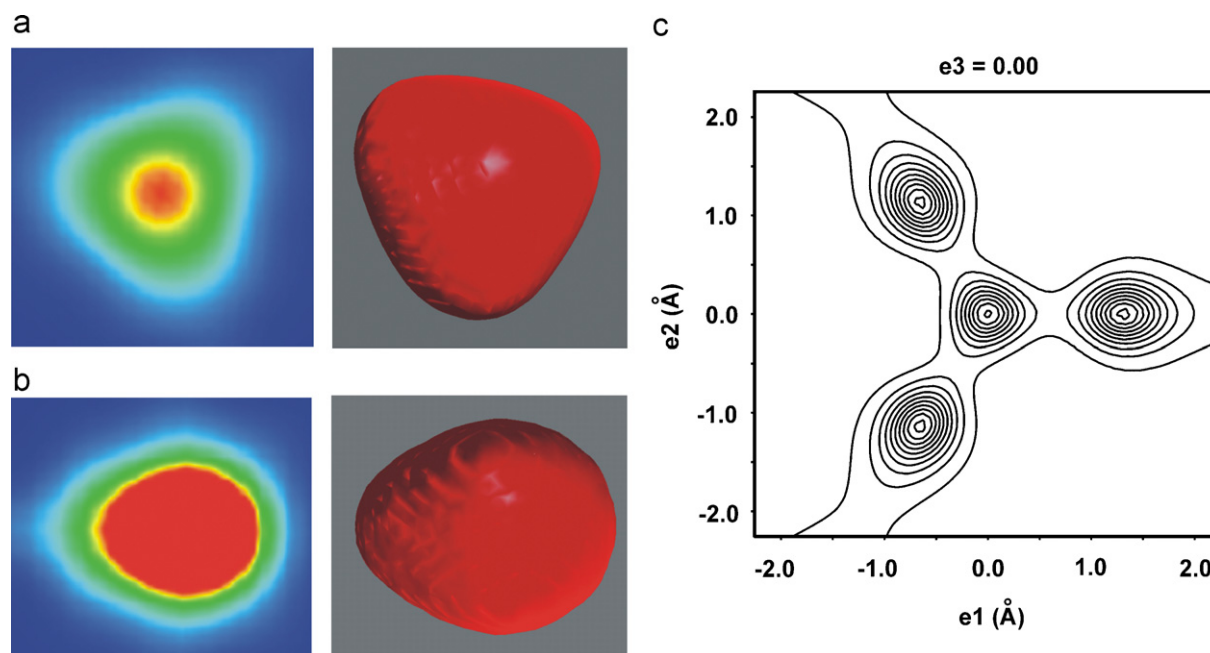


Table 2

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for the average structure of **3** corresponding to  $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{Br}_2\text{O}_{15}$ 

Atom	Wyck.	Occ.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}$ or $U_{\text{eq}}$
Ba(1)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.20567(2)	0.0236(2)
Ba(2)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.91766(1)	0.0117(1)
Ba(3)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.28692(1)	0.0085(1)
Ba(4)	3 <i>a</i>	1	0	0	0	0.0105(2)
Ru(1)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.59518(2)	0.0067(1)
Ru(2)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.64672(1)	0.0054(1)
O(2)	18 <i>h</i>	1	0.4949(5)	−0.4949(5)	0.08902(9)	0.012(1)
O(3)	18 <i>h</i>	1	0.8190(5)	−0.8190(5)	0.95596(8)	0.0086(9)
O(4)	9 <i>e</i>	1	1/2	0	0	0.010(1)
Br(1)	6 <i>c</i>	1	0	0	0.14228(5)	0.061(1)
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba(1)	0.0293(3)	0.0293(3)	0.0121(3)	0.0147(1)	0	0
Ba(2)	0.0092(1)	0.0092(1)	0.0167(3)	0.00462(7)	0	0
Ba(3)	0.0079(1)	0.0079(1)	0.0099(2)	0.00393(6)	0	0
Ba(4)	0.0079(2)	0.0079(2)	0.0157(3)	0.00393(9)	0	0
Ru(1)	0.0056(1)	0.0056(1)	0.0089(3)	0.00278(7)	0	0
Ru(2)	0.0049(1)	0.0049(1)	0.0066(2)	0.00244(7)	0	0
O(2)	0.014(1)	0.014(1)	0.011(1)	0.010(1)	−0.0027(6)	0.0027(6)
O(3)	0.009(1)	0.009(1)	0.009(1)	0.005(1)	0.0005(6)	−0.0005(6)
O(4)	0.011(2)	0.006(2)	0.012(2)	0.003(1)	0.0007(8)	0.001(2)
Br(1)	0.081(2)	0.081(2)	0.0210(9)	0.0408(8)	0	0

Anisotropic displacement parameters.

Fig. 1. Electron density representation calculated using the maximum entropy method for compound **3**: (a) 2D and 3D view of Br(1) atom; (b) 2D and 3D view of Ba(2) atom; and (c) 2D contour view of the carbonate ion.

that Br(1) and Ba(1) ions at the 6*c* sites were divided into three positions, corresponding to one third of 18*h* sites, while Ba(2) was split over two 6*c* positions. The occupancy parameters of the Ba ions were constrained to unity to fulfil the chemical composition ( $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{Br}_2\text{O}_{15}$  at this stage). This model is called the split-atom model without  $\text{CO}_3$  and

allows reducing considerably the residual density in all structures (see Table 1). Finally, analysis of the ED also showed a density in form of clover centered on a 6*c* position with three petals corresponding to a 18*h* position with distances compatible with a carbonate ion (Fig. 1c). Therefore a carbonate ion was introduced with an

occupancy factor adjusted to respect the electro-neutrality of the compound considering the same oxidation degree of the ruthenium as in the corresponding oxychloride (see the discussion below). Henceforth this model is called the split-atom model with  $\text{CO}_3$ . The refinement was somewhat improved ( $R_{\text{obs}} = 0.0298$  and  $wR_{\text{obs}} = 0.0354$  to compare to  $R_{\text{obs}} = 0.0479$  and  $wR_{\text{obs}} = 0.0541$  for the ideal model) and the residual densities were acceptable ( $\text{Max } \Delta\rho = 5.63 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  in the split-atom model with  $\text{CO}_3$  to compare to  $15.05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ). Another formalism which was proved to lead to a good fit to the data is the formalism of anharmonic displacement parameters [16]. This model was tested in the present study but without significant improvements of the  $R$  factors and with many parameters and consequently strong correlations. The “simple” split-atom model with  $\text{CO}_3$  was then used in the final refinement. All the details and results are given in Table 1. The MEM analysis was conducted in the same way on all the prepared compounds and leads to the same conclusions concerning the disorder for compounds **2** and **4**. Ba(1), Ba(2) and Br(1) atoms are split in the same manner than in  $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{Br}_2\text{O}_{15}$  and  $\text{CO}_3$  carbonate ions localized. In summary, all the atoms in the vicinity of the  $[\text{Ba}_2\text{Br}_2]$  layers are disordered, whereas the rest of the structure is perfectly ordered. For compound **1**, ED was observed in the vicinity of Br(1) atoms and between the Ba(1) and Ba(2) layers. Unfortunately, in spite of many hypotheses and tests, the results of the structural refinement could not significantly be improved. Thus only the structural approach leading to the average model (Table 3) is considered in this paper for compound **1**. Considering these results, MEM analysis was carried out using the diffraction data collected for the oxychloride compound  $\text{Ba}_6\text{Ru}_3\text{Cl}_2\text{O}_{12}$  reported in [2] for which high atomic displacement parameter was refined for the chlorine atom. Analogous conclusions were obtained, carbonate ions are unambiguously observed within the double  $[\text{Ba}_2\text{Cl}_2]$  layers and the split-atom model leads to

the formula  $\text{Ba}_6\text{Ru}_3\text{Cl}_{1.36}(\text{CO}_3)_{0.32}\text{O}_{12}$  and to an improvement of the refinement ( $R_{\text{obs}} = 0.0323$  and  $wR_{\text{obs}} = 0.0321$  to compare to  $R_{\text{obs}} = 0.0391$  and  $wR_{\text{obs}} = 0.0572$ ).

### 3. Crystal structures descriptions and discussion

The atomic coordinates and displacement parameters are given in Tables 4–6 for **2–4**, respectively. Selected bond lengths are listed in Table 7. Valence bond sums were calculated using the expression of bond valence  $S_{ij}$  between two atoms  $i$  and  $j$  given by Brown [17],  $S_{ij} = \exp(R_0 - R_{ij})/b$  where  $R_{ij}$  are the observed bond distances and  $R_0$  and  $b$  are empirical constants. For these calculations  $R_0 = 1.834 \text{ \AA}$  for  $\text{Ru}^{4+}$  [18] and  $1.888 \text{ \AA}$  for  $\text{Ru}^{5+}$  [19] with the commonly taken  $b$  value,  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [20] were used. The crystal structures of the four compounds  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{Br}_2\text{O}_9$  (**1**),  $\text{Ba}_6\text{Ru}_3\text{Br}_{1.54}(\text{CO}_3)_{0.23}\text{O}_{12}$  (**2**),  $\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{Br}_{1.46}(\text{CO}_3)_{0.27}\text{O}_{15}$  (**3**) and  $\text{Ba}_8\text{Ru}_5\text{Br}_{1.64}(\text{CO}_3)_{0.18}\text{O}_{18}$  (**4**) can be described as an intergrowth of  $[\text{Ba}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+3}]^{2-}$  anionic hexagonal perovskite slabs and  $[\text{Ba}_2\text{Br}_{2-2x}(\text{CO}_3)_x]^{2+}$  double layers and thus can be formulated  $[\text{Ba}_2\text{Br}_{2-2x}(\text{CO}_3)_x][\text{Ba}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+3}]$  with  $n = 2, 3, 4, 5$  for **1, 2, 3, 4**, respectively.

#### 3.1. The stacking sequences

The four structures can be described from the stacking along the  $c$ -axis of  $[\text{BaO}_3]$  and  $[\text{BaBr}]$  layers in various sequences. In  $[\text{BaBr}]$  layers, the barium atoms occupy the same positions as in the corresponding  $[\text{BaO}_3]$  layers but the oxygen atoms are removed. So in the stacking sequence they are noted with a ' to indicate the deficient  $[\text{BaBr}]$  layers. The four compounds differ by the number ( $n + 1$ ) of successive  $[\text{BaO}_3]$  layers,  $n = 2, 3, 4, 5$  for compounds **1, 2, 3, 4**, respectively, resulting in the formation of  $[\text{BaO}_3]_{n+1}$  slabs stacked in the  $[001]$  direction and separated by two  $[\text{BaBr}]$  layers. For the two first terms the slabs contain only two types of  $[\text{BaO}_3]$  layers leading to  $(hhh)$  and  $(hhhh)$

Table 3  
Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for the average structure of  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{Br}_2\text{O}_9$  (**1**)

Atom	Wyck.	Occ.	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$ or $U_{\text{eq}}$
Ba(1)	4 <i>f</i>	1	1/3	2/3	0.91916(1)	0.0393(9)
Ba(2)	4 <i>f</i>	1	1/3	2/3	0.17207(8)	0.0140(4)
Ba(3)	2 <i>d</i>	1	1/3	2/3	3/4	0.0116(5)
Ru(1)	4 <i>e</i>	1	0	0	0.19579(9)	0.0096(4)
O(2)	12 <i>k</i>	1	0.164(2)	0.328(3)	0.8424(5)	0.017(2)
O(3)	6 <i>h</i>	1	0.146(1)	0.292(3)	1/4	0.002(2)
Br(1)	4 <i>f</i>	1	1/3	2/3	0.4520(3)	0.094(4)
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba(1)	0.049(1)	0.049(1)	0.0189(9)	0.0247(6)	0	0
Ba(2)	0.0117(4)	0.0117(4)	0.0185(7)	0.0059(2)	0	0
Ba(3)	0.0081(5)	0.0081(5)	0.0187(9)	0.0041(3)	0	0
Ru(1)	0.0075(5)	0.0075(5)	0.0138(8)	0.0038(2)	0	0
Br(1)	0.126(6)	0.126(6)	0.028(3)	0.063(3)	0	0

Anisotropic displacement parameters for the non-oxygen atoms.

Table 4  
Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for Ba<sub>6</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Br<sub>1.54</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.23</sub> (2)

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U <sub>iso</sub> or U <sub>eq</sub>
Ba(1)	6i	0.333	0.658(4)	−0.658(4)	0.6331(1)	0.022(2)
Ba(2a)	2d	0.916(8)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.7898(1)	0.0108(3)
Ba(2b)	2d	0.084(8)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.760(2)	0.0108(3)
Ba(3)	2d	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.07789(9)	0.0117(2)
Ru(1)	2c	1	0	0	0.8271(1)	0.0090(3)
Ru(2)	1a	1	0	0	0	0.0076(3)
Br(1)	6i	0.257(6)	0.320(6)	−0.320(6)	0.5838(3)	0.037(5)
C(1)	2c	0.115(9)	0	0	0.44(1)	0.0150
O(1)	6i	0.115(9)	0.124(9)	−0.124(9)	0.566(5)	0.0150
O(2)	6i	1	0.162(1)	−0.162(1)	0.2324(6)	0.014(2)
O(3)	6i	1	0.8451(9)	−0.8451(9)	0.0791(5)	0.011(2)
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ba(1)	0.026(4)	0.026(4)	0.0159(6)	0.014(2)	0.003(2)	−0.003(2)
Ba(2a)	0.0096(3)	0.0096(3)	0.0132(8)	0.0048(1)	0	0
Ba(2b)	0.0096(3)	0.0096(3)	0.0132(8)	0.0048(1)	0	0
Ba(3)	0.0093(3)	0.0093(3)	0.0166(5)	0.0046(1)	0	0
Ru(1)	0.0070(3)	0.0070(3)	0.0130(5)	0.0035(1)	0	0
Ru(2)	0.0058(4)	0.0058(4)	0.0111(7)	0.0029(2)	0	0
Br(1)	0.043(6)	0.043(6)	0.012(2)	0.011(9)	0.005(3)	−0.005(3)
O(2)	0.015(3)	0.015(3)	0.016(3)	0.010(3)	−0.003(1)	0.003(1)
O(3)	0.012(2)	0.012(2)	0.011(3)	0.008(3)	0.001(1)	−0.001(1)

Anisotropic displacement parameters for the non-carbonate atoms.

Table 5  
Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for Ba<sub>7</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>15</sub>Br<sub>1.46</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.27</sub> (3)

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U <sub>iso</sub> or U <sub>eq</sub>
Ba(1)	18h	0.333	0.0065(6)	−0.0065(6)	0.20556(2)	0.0231(6)
Ba(2a)	6c	0.919(8)	0	0	0.91787(3)	0.0100(2)
Ba(2b)	6c	0.081(8)	0	0	0.9112(3)	0.0100(2)
Ba(3)	6c	1	0	0	0.28691(1)	0.00872(8)
Ba(4)	3a	1	0	0	0	0.0107(1)
Ru(1)	6c	1	0	0	0.59517(1)	0.00688(9)
Ru(2)	6c	1	0	0	0.64672(1)	0.00568(9)
Br(1)	18h	0.243(3)	0.014(2)	−0.014(2)	0.14232(4)	0.039(2)
C(1)	6c	0.135(4)	0	0	0.482(1)	0.0150
O(1)	18h	0.135(4)	0.125(3)	−0.125(3)	0.5180(5)	0.0150
O(2)	18h	1	0.4948(4)	−0.4948(4)	0.08886(7)	0.0125(9)
O(3)	18h	1	0.8191(3)	−0.8191(3)	0.95597(6)	0.0085(7)
O(4)	9e	1	1/2	0	0	0.010(1)
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ba(1)	0.0309(8)	0.0309(8)	0.0130(2)	0.0196(9)	−0.0045(4)	0.0045(4)
Ba(2a)	0.0091(1)	0.0091(1)	0.0119(4)	0.00453(5)	0	0
Ba(2b)	0.0091(1)	0.0091(1)	0.0119(4)	0.00453(5)	0	0
Ba(3)	0.00803(9)	0.00803(9)	0.0101(1)	0.00402(5)	0	0
Ba(4)	0.0080(1)	0.0080(1)	0.0160(3)	0.00401(6)	0	0
Ru(1)	0.0058(1)	0.0058(1)	0.0091(2)	0.00289(5)	0	0
Ru(2)	0.0051(1)	0.0051(1)	0.0068(2)	0.00255(5)	0	0
Br(1)	0.041(2)	0.041(2)	0.0116(7)	0.002(4)	0.004(1)	−0.004(1)
O(2)	0.014(1)	0.014(1)	0.012(1)	0.010(1)	−0.0028(5)	0.0028(5)
O(3)	0.0085(7)	0.0085(7)	0.0093(9)	0.0048(8)	0.0004(4)	−0.0004(4)
O(4)	0.011(1)	0.007(1)	0.013(2)	0.0034(7)	0.0008(6)	0.002(1)

Anisotropic displacement parameters for the non-carbonate atoms.

Table 6

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for Ba<sub>8</sub>Ru<sub>5</sub>O<sub>18</sub>Br<sub>1.66</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub> (4)

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U <sub>iso</sub> or U <sub>eq</sub>
Ba(1)	18h	0.333	0.011(3)	−0.011(3)	0.36796(4)	0.022(2)
Ba(2a)	6c	0.90(4)	0	0	0.7413(2)	0.0114(7)
Ba(2b)	6c	0.10(4)	0	0	0.736(1)	0.0114(7)
Ba(3)	6c	1	0	0	0.44046(2)	0.0103(2)
Ba(4)	6c	1	0	0	0.81193(2)	0.0108(2)
Ru(1)	6c	1	0	0	0.08422(3)	0.0086(3)
Ru(2)	6c	1	0	0	0.13025(3)	0.0073(3)
Ru(3)	3b	1	0	0	$\frac{1}{2}$	0.0165(6)
Br(1)	18h	0.277(7)	0.983(3)	−0.983(3)	0.31205(9)	0.062(5)
C(1)	6c	0.08(1)	0	0	0.006(5)	0.0150
O(1)	18h	0.08(1)	0.87(1)	−0.87(1)	0.016(2)	0.0150
O(2)	18h	1	0.161(1)	−0.161(1)	0.0687(1)	0.014(3)
O(3)	18h	1	0.1525(9)	−0.1525(9)	0.8916(1)	0.010(2)
O(4)	18h	1	0.164(1)	−0.164(1)	0.1476(1)	0.012(2)
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ba(1)	0.024(2)	0.024(2)	0.0142(6)	0.007(2)	−0.003(1)	0.003(1)
Ba(2a)	0.0114(3)	0.0114(3)	0.011(2)	0.0057(2)	0	0
Ba(2b)	0.0114(3)	0.0114(3)	0.011(2)	0.0057(2)	0	0
Ba(3)	0.0093(3)	0.0093(3)	0.0122(4)	0.0047(1)	0	0
Ba(4)	0.0100(3)	0.0100(3)	0.0122(4)	0.0050(1)	0	0
Ru(1)	0.0080(3)	0.0080(3)	0.0097(5)	0.0040(2)	0	0
Ru(2)	0.0068(3)	0.0068(3)	0.0081(5)	0.0034(2)	0	0
Ru(3)	0.0160(7)	0.0160(7)	0.017(1)	0.0080(3)	0	0
Br(1)	0.056(4)	0.056(4)	0.016(2)	−0.014(9)	−0.009(3)	0.009(3)
O(2)	0.016(3)	0.016(3)	0.014(3)	0.010(3)	0.002(1)	−0.002(1)
O(3)	0.012(2)	0.012(2)	0.010(3)	0.008(3)	−0.001(1)	0.001(1)
O(4)	0.014(3)	0.014(3)	0.009(3)	0.008(3)	−0.002(1)	0.002(1)

Anisotropic displacement parameters for the non-carbonate atoms.

Table 7

Ruthenium–oxygen and ruthenium–ruthenium distances (Å) in Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (1), Ba<sub>6</sub>Ru<sub>3</sub>Br<sub>1.54</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.23</sub>O<sub>12</sub> (2), Ba<sub>7</sub>Ru<sub>4</sub>Br<sub>1.46</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.27</sub>O<sub>15</sub> (3) and Ba<sub>8</sub>Ru<sub>5</sub>Br<sub>1.64</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.18</sub>O<sub>18</sub> (4)

	1	2	3	4
	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)
Ru(1)–O(2)	1.92(1) × 3	1.870(7) × 3	1.864(3) × 3	1.862(9) × 3
Ru(1)–O(3)	2.02(1) × 3	2.125(7) × 3	2.110(3) × 3	2.105(6) × 3
Ru(2)–O(3)	–	1.980(7) × 6	1.991(3) × 3	2.012(6) × 3
Ru(2)–O(3)	–	–	1.9785(3) × 3	1.945(7) × 3
Ru(3)–O(3)	–	–	–	2.046(7) × 6
Ru(1)–Ru(2)	2.780(3)	2.647(1)	2.7252(7)	2.753(3)

sequences. For the two other terms, one or two cubic close-packed *c* layers are introduced at the middle of the (*h**h**h*) sequence to give (*h**h**ch**h*) and (*h**h**ch**ch*) sequences. In the four compounds the [BaBr] layers correspond to a (*h*'*h*') slab, so the complete layers sequences of both [BaO<sub>3</sub>] and [BaBr] layers are (*h**h**h**h*'*h*')<sub>2</sub> for *n* = 2, (*h**h**h**h*'*h*') for *n* = 3, leading to hexagonal lattices (10H and 6H sequences, respectively) and (*h**h**ch**h*'*h*')<sub>3</sub> for *n* = 4 and (*h**h**ch**ch*'*h*')<sub>3</sub> for *n* = 5 with rhombohedral lattice (21R and 24R sequences, respectively).

### 3.2. The RuO<sub>6</sub> octahedral arrangement

The ruthenium atoms occupy the *n* octahedral holes created by the [BaO<sub>3</sub>] layers leading to [Ba<sub>*n*+1</sub>Ru<sub>*n*</sub>O<sub>3*n*+1</sub>] slabs. For *n* = 2, 4 and 5, Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> dimers of FSO are formed, they are isolated for *n* = 2, connected by corner sharing for *n* = 4 and through isolated RuO<sub>6</sub> octahedra for *n* = 5. Finally, for *n* = 3, isolated Ru<sub>3</sub>O<sub>12</sub> columns of three FSO are formed. The four slabs can be deduced from the three polytypes of BaRuO<sub>3</sub> by separating the blocks on both sides from a shear plane which is a *c* layer (Fig. 2) and, of course, by adding a [BaO<sub>3</sub>] layer to border one of the two blocks giving a sheet [Ba<sub>*n*+1</sub>Ru<sub>*n*</sub>O<sub>3*n*+1</sub>]. For *n* = 2 and 4, the slabs are deduced from the same 4H polytype but with a single and a double stage separation respectively. For *n* = 3, the slabs are deduced from the 9R polytype. Finally, the *n* = 5 slabs are obtained from the 6H polytype by withdrawing one layer of isolated RuO<sub>6</sub> octahedra out of two. The *n* = 1 slab could result from the supposed 3C polytype but is unexpected because it would be made only of isolated octahedra. The insertion between the perovskite-type blocks of cationic [Ba<sub>2</sub>Br<sub>2–2*x*</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>*x*</sub>]<sup>2+</sup> layers leads to 2+ charge of the perovskite-type blocks that implies an oxidation of the ruthenium atom to

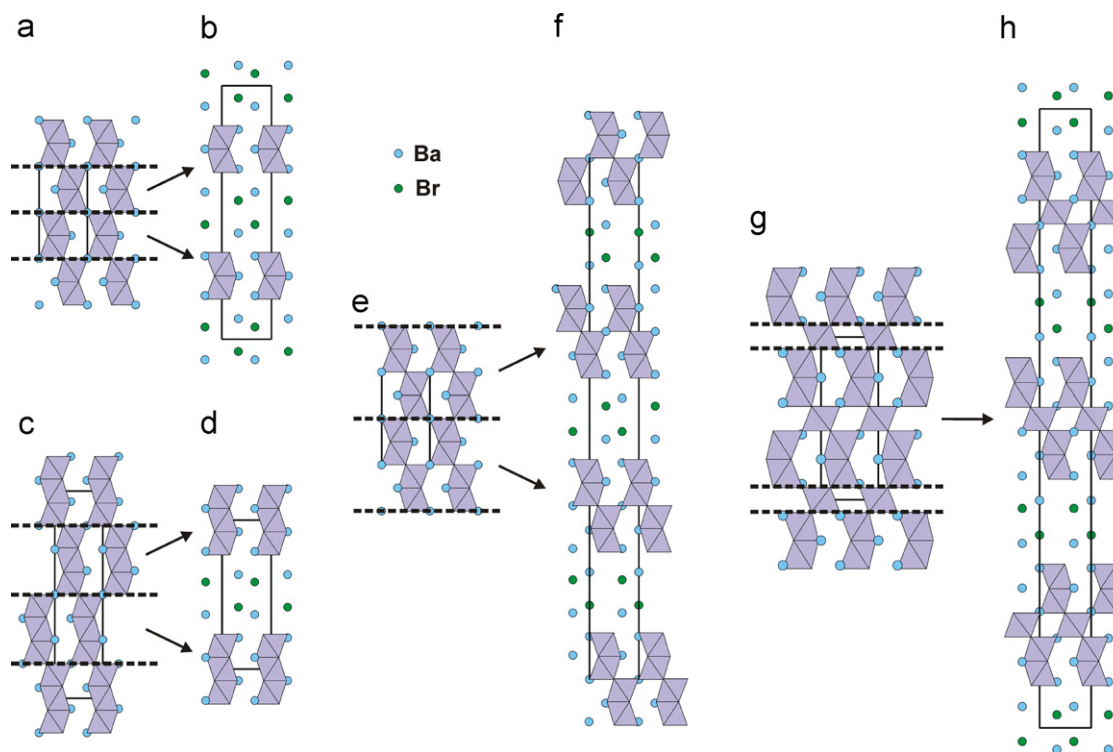


Fig. 2. Projection along [0 1 0] of: (a) 4H-BaRuO<sub>3</sub>; (b) Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>9</sub>  $n = 2$ ; (c) 9R-BaRuO<sub>3</sub>; (d) Ba<sub>6</sub>Ru<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>12</sub>  $n = 3$ ; (e) 4H-BaRuO<sub>3</sub>; (f) Ba<sub>7</sub>Ru<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>15</sub>  $n = 4$ ; (g) 6H-BaRuO<sub>3</sub>; and (h) Ba<sub>8</sub>Ru<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>18</sub>  $n = 5$ . The four ideal structures of the series [Ba<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>][Ba<sub>*n*+1</sub>Ru<sub>*n*</sub>O<sub>3*n*+3</sub>] can be deduced from the three polytypes of BaRuO<sub>3</sub> by separating the blocks on both sides from a shear plane which is a *c* layer and by intercalation of [Ba<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] double layers.

the mean degree  $(4 + 2/n)$ . Thus the transformation from BaRuO<sub>3</sub> to the oxyhalides compounds can be called oxidative intercalation. The same type of oxidative intercalation of [Ba<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] layers has been recently reported to explain the transformation of Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> [21,22] in the oxyhalides [Ba<sub>2</sub>X<sub>2</sub>][Ba<sub>2</sub>Co<sub>8</sub>O<sub>14</sub>],  $X = \text{Cl}, \text{Br}$  [23].

Dimers of FSO are very common in ruthenium compounds. If the ruthenium atoms were at the center of the neighboring FSO, the Ru–Ru distance, which corresponds to the average thickness of close-packed layers, should be 2.37 Å. The repulsion between Ru atoms which would lead to the destabilization of the structure can be prevented by the formation of a Ru–Ru metal bond as observed in Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> dimers containing Ru<sup>4+</sup> or Ru at the MOD of +4.5 with Ru–Ru distances smaller than in the metal itself (2.65 Å). For example the Ru–Ru distance is 2.537 Å in 4H-BaRuO<sub>3</sub> [24], 2.481–2.515 Å in 6H-Ba<sub>3</sub>M<sup>4+</sup>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>,  $M = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$  [25] and Ti [26], and 2.517–2.563 Å in Ba<sub>3</sub>M<sup>3+</sup>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> compounds,  $M = \text{Y}$  [27,28], in [27,29], La, Nd, Sm–Tb, Ho, Er, Yb, Lu [27,28,30,31]. The Ru<sup>5+</sup> atom with low spin configuration  $d^3$  is more favorable than the Ru<sup>4+</sup> atom with low spin configuration  $d^4$  to the formation of Ru–Ru bond. However, in the Ba<sub>3</sub>M<sup>2+</sup>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> compounds,  $M = \text{Co}, \text{Zn}$  [29,32], Mg, Ca, Sr, Cd [33–35], the Ru–Ru distances are in the range from 2.652 to 2.701 Å that indicates that the Ru–Ru metal bond no longer exists. In Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>, the Ru–Ru distance is even longer (2.780(3) Å) and compar-

able to that observed in the corresponding oxychloride compound (2.819(4) Å). The Ru<sup>5+</sup>–Ru<sup>5+</sup> repulsion is reduced by the shortening of the O(2)–O(2) edge of the common face to 2.56(2) Å. The [Ba<sub>2</sub>X<sub>2</sub>][Ba<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>] oxyhalides can be deduced from the Ba<sub>3</sub>M<sup>2+</sup>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> oxides by the replacement of M<sup>2+</sup> cations by [Ba<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> layers between [Ba<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> slabs that leads to a greater distance between the slabs allowing a lengthening of the intradimer Ru–Ru distance. Finally, the change of the nature of the cationic species between the [Ba<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>] slabs, monovalent-, divalent-, trivalent-ions or [Ba<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> or [Ba<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> layers [36,37], provides access to the Ru–Ru distances which cover all the range between the Ru–Ru distances reported in Ru<sub>2</sub>O<sub>10</sub> dimers of edge-shared octahedra with strong metal–metal bonding in La<sub>4</sub>Ru<sub>6</sub>O<sub>19</sub> (2.488 Å) [38] and no metal–metal bonding in La<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> (2.990 Å) [39].

In **3** and **4** that contain ruthenium at the MOD +4.5 and +4.4, respectively, the Ru–Ru distances within the dimers indicate clearly that there is no metal–metal bond. Furthermore the distances are slightly lower to that calculated in **1**, in agreement with the lower MOD of ruthenium and consequently weaker repulsion. In addition, whereas the average Ru–O distances do not allow to propose a charge distribution on the ruthenium atoms, the bond valence sums (BVS) indicate a tendency showing that ruthenium ions are mainly Ru<sup>4+</sup> at the Ru(2) site and Ru<sup>5+</sup> at the Ru(1) site in **3**. On the contrary, in **4**, the greater Ru(3)–O bonds and the smaller BVS value reveals

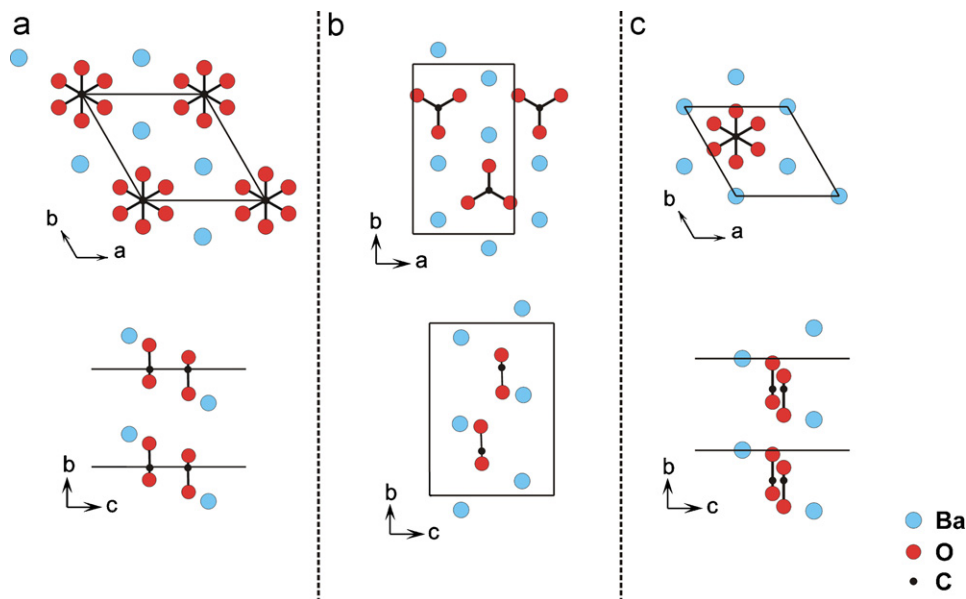


Fig. 3. View along  $[001]$  and  $[100]$  of the  $[\text{Ba}_2\text{CO}_3]$  sheets in: (a)  $\text{Ba}_6\text{Ru}_3\text{Br}_{1.54}(\text{CO}_3)_{0.23}\text{O}_{12}$  with disorder of  $\text{CO}_3$  groups; (b) witherite- $\text{BaCO}_3$  with aragonite-type structure, and (c)  $\text{BaCO}_3\text{-II}$ .

the presence of  $\text{Ru}^{4+}$  in the  $\text{Ru}(3)\text{O}_6$  octahedra connecting the dimers, thus the charge repartition within the dimers is rather similar in **3** and **4**.

Finally in **2**, the Ru–Ru distance within the trimer FSO is similar to that calculated for the corresponding chlorine compound and greater than in  $9\text{R-BaRuO}_3$  [2], in agreement with the increase of MOD. Both the average Ru–O distances and the BVS do not permit to determine unambiguously the charge repartition in the three sites although the most probable distribution is  $\text{Ru}^{5+}\text{-Ru}^{4+}\text{-Ru}^{5+}$  as in  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$  [19].

### 3.3. The Br, $\text{CO}_3$ disorder in the $[\text{Ba}_2\text{X}_2]^{2+}$ layers

In the ideal structure, the Br atoms occupy all the tetrahedral sites created between two [Ba] layers leading to a fluorite type sheet. However, the Ba(2) atoms that border the perovskite slab belong to the coordination polyhedra of the Br atom better described as a trigonal bipyramid. In the actual structure, the C atom of a carbonate anion is located above or below the octahedral site between the [Ba] layers, the oxygen atoms being directed towards the Br atoms that should be removed. So, three Br atoms are replaced by one carbonate anion leading to a slightly lower MOD of the ruthenium atoms or to the formation of clusters of carbonate ions. In fact, one can also suppose the existence of  $[\text{Ba}_2\text{Br}_2]$  layers and  $[\text{Ba}_2\text{CO}_3]$  layers (Fig. 3a) identical to those met in  $\text{BaCO}_3$ . In the mineral witherite [40], with aragonite-type structure, the carbonate anions are displaced from the octahedral site to a tetrahedral one within a hexagonal close-packing of [Ba] layers (Fig. 3b). In  $\text{BaCO}_3\text{-II}$  [41], the carbonate ions are disordered on both sides of the octahedral sites (Fig. 3c) as in the currently described compounds. The presence of carbonate ions has been reported in many

compounds with perovskite-related structures as, for examples, in high- $T_c$  superconductors [42–45], in Ruddlesden–Popper materials such as  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_6\text{CO}_3$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) [46] where they substitute layers of metal octahedra. In  $6\text{H-Ba}_3(\text{Ru}_{1.69}\text{Co}_{0.31})(\text{Na}_{0.95}\text{Ru}_{0.05})\text{O}_{8.69}$  [47], part of the  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  dimeric units of the parent compound  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  [48], are replaced by one  $\text{RuO}_5$  and one  $\text{CO}_3$  group. Finally in  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.60}$ , carbonate ions and Ba atoms form  $[\text{Ba}(\text{CO}_3)_{0.60}]$  rods, related to the  $\text{BaCO}_3$  aragonite-type structure, intergrowth with  $2\text{H-}[\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_6]$  columns [49].

## 4. Conclusion

Single crystals of the terms  $n = 2, 3, 4$  and  $5$  of the series  $[\text{Ba}_2\text{Br}_{2-2x}(\text{CO}_3)_x][\text{Ba}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+3}]$  have been isolated. For  $n = 2$  and  $3$ , the  $[\text{Ba}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+3}]^{2-}$  slabs contain, respectively,  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  and  $\text{Ru}_3\text{O}_{12}$  entities resulting from face-shared octahedra (FSO), and giving one-dimensional (1D) ruthenium octahedra arrangement. For  $n = 4$  and  $5$ , the  $[\text{Ba}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+3}]^{2-}$  slabs contain also  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  dimers of face-shared octahedral further connected directly or by layers of isolated  $\text{RuO}_6$  octahedra giving 2D arrangements. The mean oxidation state of Ru decreases from  $+5$  for  $n = 2$  to  $+4.4$  for  $n = 5$ . One interesting point of this series is to show the possibility of  $[\text{Ba}_2\text{CO}_3]$  layers between perovskite-type blocks that opens a new way of synthesis of interesting oxycarbonates.

## References

- [1] J.M. Longo, J.A. Kafalas, Mater. Res. Bull. 3 (1968) 687.
- [2] N. Tancret, P. Rousset, F. Abraham, J. Solid State Chem. 177 (2004) 806.

- [3] M. Neubacher, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 602 (1991) 143.
- [4] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compds.* 179 (1992) 187.
- [5] St. Scheske, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compds.* 198 (1993) L25.
- [6] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compds.* 182 (1992) 265.
- [7] Bruker Analytical X-ray system, "SAINT+, Version 7.12", Madison, USA, 2004.
- [8] G.M. Scheldrick, SADABS, Bruker-Siemens Area Detector Absorption and Other Correction, Version 2006/1, Goettingen, Germany, 2006.
- [9] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97 A Package for Crystal Structure Solution by Direct Methods and Refinement, Bari, Rome, Italy, 1997.
- [10] V. Petricek, M. Dusek L. Palatinus, The Crystallographic Computing System JANA2000, Praha, Czech Republic, 2005.
- [11] C.J. Gilmore, *Acta Crystallogr. A* 52 (1996) 561.
- [12] R.J. Papoular, *Acta Crystallogr. A* 47 (1991) 293.
- [13] B. Bagautdinov, J. Luedecke, M. Schneider, S. van Smaalen, *Acta Cryst. B* 54 (1998) 626.
- [14] M. Sakata, M. Sato, *Acta Crystallogr. A* 46 (1990) 263.
- [15] L. Palatinus, S. Van Smaalen, BAYMEM—a computer program for application of the maximum entropy method in reconstruction of electron densities in arbitrary dimension, 2005.
- [16] W.F. Kuhs, *Acta Crystallogr. A* 48 (1992) 80.
- [17] I.D. Brown, in: M. O'Keefe, A. Navrotsky (Eds.), *Structure and Bonding in Crystals*, vol. II, Academic Press, New York, 1980, pp. 1–30.
- [18] M.E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr. B* 47 (1991) 192.
- [19] C. Dussarat, F. Grasset, R. Bontchev, J. Darriet, *J. Alloys Compds.* 233 (1996) 15.
- [20] Brown, Altermatt, *Acta Crystallogr. B* 41 (1985) 244.
- [21] J. Sun, M. Yang, G. Li, T. Yang, F. Liao, Y. Wang, M. Xiong, J. Lin, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9151.
- [22] G. Ehora, S. Daviero-Minaud, M. Colmont, G. André, O. Mentré, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2180.
- [23] M. Kauffmann, N. Tancret, F. Abraham, P. Roussel, *Solid State Science* (2007), accepted for publication.
- [24] S.-T. Hong, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 132 (1997) 407.
- [25] Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, A. Tobo, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3135.
- [26] D. Verdoes, H.W. Zandbergen, D.J.W. Ijdo, *Acta Crystallogr. C* 41 (1985) 170.
- [27] Y. Doi, K. Matsuhira, Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.* 165 (2002) 317.
- [28] M. Rath, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compds.* 210 (1994) 119.
- [29] J.T. Rijssenbeek, Q. Huang, R.W. Erwin, H.W. Zandbergen, R.J. Cava, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 65.
- [30] Y. Doi, Y. Hinatsu, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1792.
- [31] Y. Doi, Y. Hinatsu, Y. Shimojo, Y. Ishii, *J. Solid State Chem.* 161 (2001) 113.
- [32] P. Lightfoot, P.D. Battle, *J. Solid State Chem.* 89 (1990) 174.
- [33] J. Darriet, M. Drillon, G. Villeneuve, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* 19 (1976) 213.
- [34] J. Darriet, J.L. Soubeyroux, A.P. Murani, *J. Phys. Chem. Solids* 44 (3) (1983) 269.
- [35] H.W. Zandbergen, D.J.W. Ijdo, *Acta Crystallogr. C* 40 (1984) 919.
- [36] F. Grasset, M. Zakhour, J. Darriet, *J. Alloys Compds.* 287 (1999) 25.
- [37] F. Grasset, C. Dussarat, J. Darriet, *J. Mater. Chem.* 7 (9) (1997) 1911.
- [38] F. Abraham, J. Trehoux, D. Thomas, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 43.
- [39] F. Abraham, J. Trehoux, D. Thomas, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 805;
- A. Cotton, C.E. Rice, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 137.
- [40] C.M. Holl, J.R. Smith, H.M.S. Laustsen, S.D. Jacobsen, R.T. Downs, *Phys. Chem. Miner.* 27 (2000) 467.
- [41] K.O. Stromm, *Acta Chem. Scand. Ser A* 29 (1975) 105.
- [42] M. Huvé, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, C. Martin, B. Raveau, *Physica C* 205 (1993) 219.
- [43] C. Greaves, R.P. Slater, *Physica C* 175 (1991) 172.
- [44] B. Domengès, M. Hervieu, B. Raveau, *Physica C* 207 (1993) 65.
- [45] M. Hervieu, P. Boullay, B. Domengès, A. Maignan, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 105 (1993) 300.
- [46] Y. Bréard, C. Michel, A. Maignan, F. Studer, B. Raveau, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1273.
- [47] E. Quarez, M. Huvé, F. Abraham, O. Mentré, *Solid State Sci.* 5 (2003) 951.
- [48] K.E. Stitzer, M.D. Smith, W.R. Gemmill, H.-C. zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13877.
- [49] K. Boulahya, U. Amador, M. Parras, J.M. Gonzales-Calbert, *Chem. Mater.* 12 (2000) 966.