



**HAL**  
open science

## Des fluorures aux ferroïques, l'empire de la cristallochimie

Michaël Josse

► **To cite this version:**

Michaël Josse. Des fluorures aux ferroïques, l'empire de la cristallochimie. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. tel-00842197

**HAL Id: tel-00842197**

**<https://theses.hal.science/tel-00842197>**

Submitted on 8 Jul 2013

**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.



# MÉMOIRE

PRÉSENTÉ A

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Michaël JOSSE,

Maître de Conférences en Chimie des Matériaux à l'Université Bordeaux 1

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR 9048 CNRS

POUR L'OBTENTION D'UNE

### **Habilitation à Diriger les Recherches**

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la Matière Condensée

### **Des fluorures aux ferroïques, l'empire de la cristalochimie**

Soutenue le 11 Décembre 2012, devant le Jury composé de:

Mme. EL-GHOZZI, Malika	Maître de Conférences, ICCF, Clermont-Ferrand	Présidente
M. RAVEAU, Bernard	Professeur, CRISMAT, Caen	Rapporteur
M. HEGER, Gernot	Professeur, RWTH, Aachen	Rapporteur
M. ETOURNEAU, Jean	Professeur, ICMCB, Bordeaux	Rapporteur
M. PAYEN, Christophe	Professeur, IMN, Nantes	Examineur
M. MAGLIONE, Mario	Directeur de Recherches, ICMCB, Bordeaux	Examineur

## SOMMAIRE

I	CV	1
II	Responsabilité et implications d'intérêt collectif	3
III	Enseignement et encadrement à l'université Bordeaux 1	6
IV	Production scientifique	8
V	Introduction	18
VI	La cristallographie, démarche empirique : exemple des fluoroterbates	23
VII	Etude des TTB " $\text{Ba}_2\text{LnFe}(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{15}$ " : apports de la cristallographie	35
VIII	Cristallographie prospective	59
IX	Perspectives	67
X	Conclusion	71

## REMERCIEMENTS

*La réflexion développée dans ce mémoire s'est construite après mon recrutement au sein de l'ICMCB, alors dirigé par Claude DELMAS, et de l'équipe "Ferroélectriques", alors dirigée par Mario Maglione. Je les remercie ici de la confiance qu'ils m'ont accordé, et remercie également tous les collègues de l'équipe "Ferroélectriques" de l'époque qui, d'une manière ou d'une autre, ont facilité mon intégration.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à tous les membres du jury,*

*Monsieur Bernard RAVEAU, Professeur au CRISMAT, Caen, et membre de l'Académie des Sciences, pour l'honneur qu'il a fait au cristallographe que je suis, en acceptant d'examiner ce mémoire.*

*Monsieur Gernot HEGGER, Professeur à l'Institut für Kristallographie d'Aix la Chapelle, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce mémoire, malgré sa faible teneur en cristallographie et en neutronique !*

*Monsieur Jean ETOURNEAU, Professeur à l'ICMCB, Bordeaux, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce mémoire, et pour le temps qu'il m'a consacré au cours de nombreuses discussions, depuis mon arrivée à l'ICMCB. Ses conseils, scientifiques ou pédagogiques, me sont précieux.*

*Monsieur Christophe PAYEN, Professeur à l'IMN, Nantes, pour avoir accepté de prendre connaissance de ce mémoire, et pour la patience dont il fait preuve face à mes démarches empiriques dans l'étude des tungstates de manganèse. Nos échanges sont pour moi une grande source d'enrichissement.*

*Monsieur Mario MAGLIONE, Directeur de Recherches à l'ICMCB, Bordeaux, pour la patience et les efforts qu'il a consacré au développement de ma culture "ferroélectrique". L'exercice scientifique est enrichissant et encore plus enthousiasmant lorsqu'il y est impliqué.*

*Madame Malika EL-GHOZZI, Maître de Conférence à l'Université Blaise Pascal, pour avoir accepté de prendre connaissance de ce mémoire malgré les inévitables redondances avec des écrits précédents dont elle est familière. Ma culture cristallographique (et empirique !) lui doit beaucoup, et pour cela mon incommensurable gratitude est toujours à son crédit.*

*Les années passant, et le recul grandissant, certaines expériences fondatrices prennent tout leur sens et toute leur importance. C'est pourquoi je tiens à exprimer à nouveau, ici, ma reconnaissance au Professeur Daniel AVIGNANT. Ses enseignements ont éveillé mon intérêt pour la cristallographie, que j'ai ensuite exercée sous sa direction, et c'est avec conviction que je reprends ici l'un de ses principes concernant la prospection.*

*Je tiens également à remercier l'ensemble des membres l'ICMCB, qui est un environnement de travail exceptionnel, et qui le reste grâce à la collectivité dont nous faisons tous nécessairement partie. C'est donc avec conviction que j'exprime ma gratitude à l'égard de la communauté de l'ICMCB.*

## Quelques Citations...

*La magie ignore la longue chaîne des causes et des effets et, surtout, ne se soucie pas d'établir, par de multiples contrôles, s'il y'a un rapport entre cause et effet. [...]*

*La confiance, l'espérance en la magie ne s'est absolument pas dissoute avec l'arrivée de la science expérimentale. Le désir de simultanéité entre cause et effet s'est transféré dans la technologie, qui semble fille naturelle de la science. [...]*

*La technologie fait tout pour qu'on perde de vue l'enchaînement des causes et des effets. [...]*

*Or ce qui apparaît de la science à travers les mass media, ce n'est - je regrette de le dire - que son aspect magique, quand elle transparait et, quand elle transparait, c'est parce qu'elle promet une technologie miraculeuse.*

*Il y'a parfois un pactum sceleris entre scientifique et mass media qui fait que le scientifique ne peut pas résister à la tentation ou croit de son devoir de communiquer une recherche en cours, parfois aussi dans le but de rassembler des fonds, mais voilà que la recherche est aussitôt diffusée comme découverte - au risque d'une grande déception quand on s'aperçoit que le résultat n'est pas encore prêt.[...]*

*Il est difficile de faire savoir au public que la recherche est faite d'hypothèses, d'expériences de contrôle, de preuves de falsification. [...]*

*On se rend compte ici de la façon dont il peut arriver, et cela arrive, que l'on annonce des coupes sombres dans le budget de la recherche et que l'opinion publique reste indifférente. [...] elle n'est pas habituée aux saisons longues et coûteuses de la recherche. [...]*

*Il existe et il a existé, c'est vrai, des divulgateurs sérieux, mais même dans ce cas, le titre (à scandale, fatalement) l'emporte toujours sur le contenu de l'article [...]*

*Il revient à l'école et à toutes les initiatives qui peuvent la remplacer, y compris les sites Internet fiables, d'éduquer lentement les jeunes à une juste compréhension des processus scientifiques. C'est la tâche la plus dure parce que le savoir transmis par les écoles se dépose souvent dans la mémoire comme une suite d'épisodes miraculeux : Mme Curie qui rentre un soir et, à partir d'une tâche sur une feuille de papier, découvre la radioactivité, le docteur Fleming qui jette un regard distrait sur de la mousse et découvre la pénicilline [...]*

*Et pourtant, une des missions de l'homme de science, en plus de la recherche sévère, est aussi la vulgarisation éclairée. [...]*

*Et pourtant, si l'on doit imposer une image non magique de la science, nous ne devons pas l'attendre des mass media ; ce sont les hommes de science eux-mêmes qui devront la construire peu à peu dans la conscience collective, en commençant par les plus jeunes.*

**Umberto Eco, "Science, Technologie et Magie"  
tiré du recueil "A reculons comme une écrevisse", Grasset, 2006**

SEONNT

*Cmome l'ont des crhueerhcs de Cgadmibre prruoé*

*Par de la roeifxlen et bueoacup d'eexcpnéeris*

*Il itmrpoe tres peu qu'en un mot siot blrloiué*

*L'orrde des leertts prvorvu qu'eles snoeit perténses*

*Dnas luer mot et suuortt que mneestt ienécghnas*

*La pclae de la prréeime et de la dreèrine*

*Lrette. Si ces cnoonidtis snot viifréés*

*On puet snas torp d'etrfos lrie une pshare ernèite*

*Tles si je les en ciros snot les ftais. La roasin*

*En sieart que nrote oiel siasit gnleombealt*

*Tuot mot. Snas l'éepler nrote eisrpt l'adpnerhée*

*Cmome un tuot. Il n'a pas d'arute rneenmseenigt*

*Bieosn puor deércfhfir le snes, puor qu'il le rdene*

*Cilar, il s'aigt d'une souibtiastsin*

***Anthologie de l'ouLiPo, Marcel Benabou et Paul Fournel (Éditeurs), NRF, 2009***

*On ne sait bien où conduit un chemin qu'en le parcourant ou, tout au moins, en y jetant un coup d'oeil pour voir s'il se termine, à peu de distance, en cul-de-sac, ou s'il n'a pas de fin visible. Même les impasses ont leurs intérêts ; il est de nous éclairer aussi bien sur les limites que sur les pouvoirs qui sont associés à telle contraintes ou tels mécanismes.*

*Prenons le poème composé d'un seul mot [...]*

*J'ai bien peur que le poème à une seule lettre se trouve de l'autre côté de la limite permise. Mais on peut bien s'amuser, non ? [...]*

***François Le Lionnais, La Littérature Potentielle, 1973.***

***in Anthologie de l'ouLiPo, Marcel Benabou et Paul Fournel (Éditeurs), NRF, 2009***

*Table de nain*  
Nain fois nain nain  
Nain fois deuil deuil  
Nain fois toit toit  
Nain fois carte carte  
Nain fois sein sein  
Nain fois scie scie  
Nain fois sexe sexe  
Nain fois huitre huitre  
nain fois œuf œuf  
Nain fois disque disque

*Table de deuil*  
Deuil fois nain deuil  
Deuil fois deuil carte  
Deuil fois toit scie  
Deuil fois carte huitre  
Deuil fois sein disque  
Deuil fois scie bouse  
deuil fois sexe carrosse  
Deuil fois huitre baise  
deuil fois œuf disque-huitre  
deuil fois disque vin

**Paul Fournel.**

*in Anthologie de l'ouLiPo, Marcel Benabou et Paul Fournel (Editeurs), NRF, 2009*

- *Dites moi, Alfred. Qu'est-ce que vous appelez la philosophie vous ?*
- *Figurez-vous, monsieur, qu'un jour un de ces jeunes gens a oublié sur une banquette un traité de philosophie à l'usage du baccalauréat. Comme vous voyez, c'était donc quelque chose de très sérieux. Eh bien, monsieur, j'ai trouvé ça un véritable logogriphe. Sans compter que c'était incomplet. Par exemple, il n'y avait pas un mot sur le magnétisme ni sur les planètes ni sur la statistique. C'est surprenant, non ?*

**Raymond Queneau**  
*Les derniers jours (1936)*

*C'est avec la logique que nous prouvons et avec l'intuition que nous trouvons.*

**Henri Poincaré.**

*L'imagination est plus importante que le savoir.*

**Albert Einstein.**

*Rien n'est plus proche du vrai que le faux*

**Albert Einstein**

## I - CURRICULUM VITAE

Michaël Josse, 35 ans

### → Situation actuelle

*Depuis Février 2005* : **Maître de Conférences** à l'Université Bordeaux 1, affecté à l'ICMCB dans le groupe 4 « Matériaux Ferroélectriques, Céramiques et Composites ».

*Profil* : **Cristallochimiste** : Fluorures et Oxydes / Nouvelles Compositions / Structures Cristallines et Magnétiques / Propriétés Diélectriques.

### → Cursus

2003/2004 **ATER** ENS Chimie Clermont-Fd, Lab. des Matériaux Inorganiques (LMI).

1999/2003 **DEA/Doctorat** de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, L.M.I. : « **Analyse du comportement cristallochimique et magnétique de l'ion Tb<sup>4+</sup> en milieu fluoré et implication des orbitales 4f** ». Directeurs: Dr. M. El-Ghozzi et Pr. D. Avignant

1995/1999 **DEUG, Licence, Maîtrise de Chimie**, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd.

### → Formations Scientifiques

2010 Ecole Thématique **International School on Aperiodic Crystals**, Carqueiranne

2009 Ecole Thématique **Apports des Symétries en Matière Condensée**, Hyères

2007 Ecole Thématique **European School on Multiferroics**, Grenoble

2007 Ecole Thématique « **Diffraction des neutrons** », Maubuisson

2007 Ecole Thématique « **New Architectures for Passive Electronics** », La Clusaz

2004 **Post-Doc** au Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, Dijon (4 mois).

2001 Ecole Thématique « **Neutrons et Matériaux** », Trégastel

2000 **Formation Annuelle à la Neutronique**, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay

### → Responsabilités et Implications d'intérêt collectif

#### → Projets

2011-2012 **Porteur** d'un **PHC-Gilbert** (coopération scientifique France-Lituanie)

2009-2013 **Porteur** du projet **ANR Jeune Chercheur** « CROCRODIEL » (170 k€)

2009-2012 **Porteur** du **projet région** cofinçant une BDI CNRS-Aquitaine (108 k€)

2006-2009 Partenaire du **STREP** « MaCoMuFi »

#### → Encadrement

- **Thèse de doctorat**

2010-2013 Pierre Heijboer, (co-directeur : M. Velazquez)

2009-2013 Marjorie Albino, (co-directeur : M. Velazquez)

2006-2009 Elias Castel, (co-directeur : M. Maglione)

- **Post-doctorat**

2009-2010 Romain Bodeux (avec D. Michau)

2006-2007 François Roulland

- **Master Recherche**

2011-2012 Sébastien Dupuis

2011-2012 Anthony Bertrand

2008-2009 Marjorie Albino

→Expertises

2009- **Expert**, comités de sélection du **LLB** (2009- ) et de l'**ILL** (2009-2011)

2008 **Membre du jury de thèse** de Lynda Meddar « **Synthèses, caractérisations structurales et physico-chimiques de nouveaux fluorures de zirconium, de terbium et de thorium tétravalent** » (Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 18/02/2008)

2008- **Referee** « Angewandte Chemie » « Advanced Functionnal Materials »  
« Chemistry a European Journal » (... 11 revues au total)

→ Responsabilités pédagogiques

2007-2018 **Responsable** (2011, co-resp. auparavant) du **Master FAME** à Bordeaux

2007-2009 **Responsable** de la **spécialité** « Méthodes Physico-Chimiques d'Analyse » (MPCA) de la Licence Professionnelle Chimie Industrielle (LPCI)

→Organisation de manifestations scientifiques

2012-2013 **Membre du comité d'organisation** de « 14th European Conference on Solid State Chemistry » (Bordeaux, 2013)

2009-2011 **Co-organisateur** de « EMF2011 », **chairman** session 4 « Multiferroics / interface related coupling in artificial structures », **co-éditeur** (proceedings, Ferroelectrics).

2007 **Co-organisateur** des 15èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN15)

→Autres

2010-2011 Membre **élu** du conseil d'administration de la **SFN** (collège des usagers)

2008-2011 Participant du **GDR CNRS** n°3163 « Multiferroïques »

→ Prix, distinctions, primes et congés spéciaux

2010-2011 **CRCT** d'un an (CNU33) pour une **mobilité** (EPFL, Laboratoire de Cristallographie)

2010-2014 **Prime d'Excellence Scientifique** (ex PEDR)

2005 **Prix du Jeune Chercheur de la Ville de Clermont-Ferrand**

Prix spécial de la Banque Populaire

## II - RESPONSABILITE ET IMPLICATIONS D'INTERET COLLECTIF, PROJETS

*Dans la suite sont décrits, par ordre rétrochronologique, les principales responsabilités, implications d'intérêt collectif et projets que j'assume ou ai assumés depuis mon recrutement comme Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1 en février 2005. Un récapitulatif des projets en préparation ou non financés est également donné.*

### **- Bénéficiaire d'un an de CRCT (section 33 CNU) pour une mobilité à l'EPFL.**

Cette mobilité m'a permis de me familiariser avec l'étude des **cristaux aperiodiques** et le formalisme du superspace au sein du Laboratoire de Cristallographie (**Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne**) et de découvrir un environnement de travail différent de la recherche française, au sein de laquelle j'avais développé toutes mes activités. Un projet Marie Curie (« Intra-European Fellowship » (IEF)), non retenu, avait été déposé pour financer cette mobilité.

### **- Porteur d'un Partenariat Hubert Curien « Gilibert » (coopération France-Lituanie)**

Suite à notre découverte d'un comportement original dans la solution solide  $Ba_2Pr_{1-x}Nd_xFeNb_4O_{15}$ , nous avons été contactés par une **équipe lituanienne** spécialisée dans la **spectroscopie diélectrique large bande**, afin de réaliser des caractérisations avancées visant à élucider le comportement diélectrique dans ce système (et ses homologues). Un Partenariat Hubert Curien (PHC) finance les déplacements liés à cette collaboration qui a déjà donné lieu à plusieurs communications et à une publication.

### **- Membre des comités de sélection du Laboratoire Léon Brillouin (2009- ) et de l'Institut Laue Langevin (2009-2011), élu SFN (2010-2011)**

J'ai été invité à rejoindre les **comités d'experts** de ces **sources de neutrons** pour participer à l'évaluation et à la sélection des propositions d'expérience concernant les **études structurales**. Cette sollicitation fait suite à ma forte implication dans l'utilisation de la diffraction neutronique (50 jours de faisceau au LLB depuis 2005). Par ailleurs j'ai été élu au conseil d'administration (2010–2011) de la Société Française de Neutronique (SFN), dont je suis membre depuis 2001.

### **- Co-organisateur de EMF2011**

Notre équipe a obtenu l'organisation du congrès « **European Meeting on Ferroelectricity** » en 2011. J'ai assumé une **responsabilité organisationnelle et scientifique** dans ce congrès (chairman de la session « **Multiferroics ; interface related coupling in artificial structures** », co-éditeur des proceedings parus dans la revue « **Ferroelectrics** »).

**- Porteur du projet ANR jeune Chercheur « CROCRODIEL », 2009-2013**

Le projet CROCRODIEL (Croissance Cristalline d'Oxydes Diélectriques), vise au **développement** et à la **compréhension** de la prometteuse **famille de composites multiferroïques à température ambiante  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$**  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ). Le projet vise d'une part à préparer **des monocristaux centimétriques** (déjà obtenus pour  $Ln = La, Pr$ ) afin de mieux comprendre leurs propriétés et les mécanismes fondamentaux sous-jacents, par des caractérisations structurales et physico-chimiques poussées. D'autre part, le développement de ces matériaux composites sous forme de **couches minces** (obtenues par PVD, Physical Vapour Deposition) et **d'échantillons massifs à microstructure contrôlée** de type DSE (Directionally solidified Eutectics, obtenus par fusion de zone) permettra d'évaluer leur potentiel applicatif. Au terme de ce projet, l'équipe rassemblée pour CROCRODIEL (1 MCF, 1CR, 2 IR) aura montré sa capacité à élaborer et à étudier de manière efficace et coordonnée des matériaux diélectriques, sous plusieurs mises en formes : **poudre, céramique, couche mince, monocristal**, pour des **matériaux monophasés** ou des **matériaux composites**.

**- Porteur du projet région « Etude par Diffraction Neutronique d'Oxydes Multiferroïques Monocristallins »**

Ce projet s'appuie sur le contrat de collaboration entre le tissu scientifique de la région aquitaine et le LLB. Il vise à étudier des **oxydes multiferroïques sous forme monocristalline**, qu'ils soient **connus** de la communauté ou qu'il s'agisse de matériaux **inédits** de notre conception. La mise en œuvre des techniques de la croissance cristalline nous permet d'étudier leurs propriétés structurales et physico-chimiques. Une **collaboration déjà active avec l'Institut des Matériaux de Nantes** se voit renforcée à l'occasion de ce projet, qui permet le cofinancement d'une thèse de 2009 à 2012 (BDI CNRS-Région).

**- Responsable du Master Européen FAME ([www.fame-master.com](http://www.fame-master.com)) à Bordeaux**

Après avoir participé au **groupe de travail** qui a réuni 7 universités pour **construire le Master Européen FAME (ERASMUS MUNDUS)**, j'assure depuis 2011 (renouvellement du support européen) la **responsabilité de ce parcours** (auparavant co-responsable avec Thierry Toupance (Pr., ISM)). Grâce au support de l'union européenne, et par la mise en place de cours en anglais, le Master FAME offre un réel potentiel d'ouverture internationale pour l'Université Bordeaux 1 et ses partenaires.

**- Partenaire du STREP « MaCoMuFi », du GDR « multiferroïques »**

Les résultats obtenus durant ce projet ont démontré la **validité de notre démarche basée sur la flexibilité cristallochimique de la charpente TTB**, à travers l'obtention de matériaux multiferroïques originaux et le contrôle de leurs propriétés. Notre participation au GDR « multiferroïques » nous permet de nous insérer dans cette **communauté française**.

**- Co-organisateur des JDN15 (Dr. Arnaud Desmedt, CR CNRS, ISM)**

Les JDN, organisées sous couvert de la SFN, débutent par une **école thématique** qui aborde chaque année de nouveaux aspects de la diffusion neutronique. A la suite de l'école sont organisées les **rencontres Rossat-Mignod** au cours desquelles la communauté (**une centaine de personnes**) expose ses résultats les plus récents. L'organisation des JDN15 est en phase avec l'implication de la région Aquitaine envers les grands instruments.

**- Projets en préparation, cours d'évaluation et projets non financés :**

- **ANR Blanche Internationale** France-Canada (INRS-EMT, Pr. A. Pignolet), « **Multiferroic Composites synthesized In Situ** », MultiCoInS. Suite aux résultats obtenus dans le cadre de l'ANR CROCRODIEL, 2012. Non Financé (expertise : financement recommandé).

- **Projet Région**, « Cristallographie des Ferroïques et Exploration » (CHREX), co-financement (CNRS) d'une bourse de thèse, 2012. Non Financé (financement recommandé).

- **Marie Curie International Incoming Fellowship** : « Multiferroic Composite Optimization: Interfaces, synthesis Routes and Sintering » (MultiCOptIRS) (Fellow : R. Kambale ; Scientist in Charge : M. Josse) 2011, Non Financé (note "fellow" insuffisante).

- **Projet Région** « Multiferroïques Composites en Couches Minces » (MultiCoCo) Cofinanc. Post-doc. Aquitaine-Québec, 2011, Non Financé (expertise : financement recommandé)

- **Projet Bonus Qualité Recherche** : « Multifonctionnalité et Interfaces dans les Matériaux Inorganiques » (MIMI), 2011, Non Financé (expertise : ?)

- **Marie Curie Intra-European Fellowship** : « Ferromod » (Fellow : M. Josse ; Scientist in Charge : M. Schiltz) 2010, Non Financé. (Eligible, *Sci. & Tech.* : 4,40/5 ; Researcher 4,30/5)

- **Co-financement par le CEA** d'une thèse ANR, 2010, Non Financé.

- **ANR Jeune Chercheur**: « Challenges Around Relaxor Magneto-Electrics » (CHARME), (Porteur R. Haumont, Partenaire M. Josse), 2007, Non Financé.

### III - ENSEIGNEMENT ET ENCADREMENT A L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

Mon service, fréquemment excédentaire, est usuellement constitué d'environ 25 % de cours magistraux (CM), 65% de Travaux Dirigés (TD) et 10% de Travaux Pratiques (TP), et se situe **essentiellement en 1er cycle** (plus de 80%). Une partie de ces enseignements correspond à la création et à la mise à jour de ressources pédagogiques disponibles en ligne (ULYSSE : supports, compléments de cours, exercices, annales...). De 2006 à 2008, je suis également intervenu au Département Universitaire des Sciences d'Agen, localisé à 140 kms du campus Pessac-Talence.

Mes interventions sont concentrées sur les enseignements de L1 et L2, avec également un CM et les TD associés en Licence Professionnelle Chimie Industrielle (LPCI), au cours duquel les étudiants sont familiarisés avec les **matériaux** (définitions, classements, élaboration, caractérisation, du point de vue de la chimie analytique).

En L1, l'essentiel de mes enseignements concerne l'**atomistique** et les **notions fondamentales de la chimie** (TD, TP) au 1er semestre. Je dispense également des enseignements sur le thème de la **méthodologie en sciences expérimentales** (TD). Au second semestre, j'introduis les **notions de cristallographie** pour les étudiants de la Licence de Chimie (CM/TD en alternance) et du Cycle Préparatoire de Bordeaux (CPBx) (CM en alternance, TD).

En L2 mon activité pédagogique est orientée vers la formation en chimie du solide, en abordant **le solide réel** (CM/TD en alternance). J'encadre également des étudiants pour la **Formation au Projet Professionnel**, afin d'initier chez eux des démarches et questionnement qui favoriseront leur orientation, leur réussite et leur insertion dans le monde du travail (ici, principalement le "portefeuille de compétences").

J'interviens en M2 sur les aspects chimiques liés aux **propriétés diélectriques des matériaux**. Je délivre également à ce niveau un cours sur la **diffraction des neutrons**, auquel sont associés des TP au Laboratoire Léon Brillouin (Saclay). Ces enseignements de Master sont dispensés **en anglais** dans le cadre du Master FAME.

A mon arrivée en 2005, j'ai participé au montage d'un module de travaux pratiques intitulé "**Découverte de la Chimie des Matériaux**" dont j'ai ensuite assuré la responsabilité pendant 4 ans. Je mène actuellement une réflexion sur la création d'un cours de **cristallochimie** de niveau Master.

De 2007 à 2009, j'ai été **responsable de la spécialité « Méthodes Physico-Chimiques d'Analyses »** (MPCA) de la Licence Professionnelle Chimie Industrielle (LPCI).

J'ai cédé cette responsabilité à la rentrée 2009, mais reste impliqué dans cette filière (cours, projets tutorés, jurys de stage et de recrutement).

Dès 2005, j'ai participé au groupe de travail réuni dans le cadre du réseau d'excellence "**Functional Advanced Materials Engineering**" (FAME) afin de mettre en place un **Master** du même nom. Cette formation internationale a ouvert ses portes en 2007, grâce à un soutien financier de l'union européenne dans le cadre du programme européen **ERASMUS MUNDUS**. J'ai alors assumé la **co-responsabilité** de ce programme pour l'université Bordeaux 1 avec le Pr. T. Toupance, puis en suis devenu le **responsable** en 2011, après le renouvellement du soutien financier européen. D'importants efforts sont désormais dédiés à la **pérennisation** de ce programme, jusqu'à présent très dépendant des aides européennes.

Depuis mon arrivée à l'université Bordeaux 1 (02/2005) j'encadre ou j'ai encadré :

#### - 2 **Post-Doctorants**

- Romain Bodeux (co-encadrant D. Michau), 12/2009 - 11/2010 (Financement ANR CROCRODIEL), qui a travaillé sur les couches minces et multicouches à base de TTB. Il est actuellement post-doctorant à l'IRDEP (Chatou)

- Francois Roulland, 09/2006 – 12/2007 (Financement STREP MacoMuFi), a travaillé sur le frittage des TTB. Il est MCF à l'IPCMS (Strasbourg)

#### - 3 **Doctorants**

- Pierre Heijboer (co-encad. M. Velazquez ("MV")) 1/10/2010 – 30/09/2013 (Financement ANR CROCRODIEL) "Croissance et étude par diffusion neutronique de nouveaux systèmes ferroïques monocristallins et composites"

- Marjorie Albino (co-encad. P. Veber, MV), 1/10/2009 – 03/2013 (Fin. Aquitaine-CNRS), "Etude par diffusion neutronique d'oxydes multiferroïques monocristallins"

- Elias Castel (co-encadrant M. Maglione), thèse soutenue le 3/11/2009 (Financement MESR), " Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formule  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ". D'abord JSPS fellow au NIMS, Tsukuba, Japon, il est actuellement post-doctorant au PSI, Villigen, Suisse

#### - 3 **Stagiaire de Master 2 Recherche**

- Anthony Bertrand, 2011-2012 (2012-2015, Thèse au SPCTS, Limoges)

- Sébastien Dupuis, 2011-2012 (2012-2015 : Thèse au CIRIMAT, Toulouse)

- Marjorie Albino, 2008-2009

- 6 stagiaires de la **Licence de Chimie**,

- 1 stagiaire de **DUT**

- 18 stagiaires de **Licence Professionnelle** dans le cadre de projets tutorés

## IV - PRODUCTION SCIENTIFIQUE

### → CO-EDITEUR INVITE (avec C. Elissalde et M. Maglione)

**Ferroelectrics**, actes (avec comité de lecture) du congrès EMF2011

volume 427 ( DOI 10.1080/00150193.2012.680875 )

volume 428 ( DOI 10.1080/00150193.2012.681272 )

volume 429 ( DOI 10.1080/00150193.2012.681617 )

volume 430 ( DOI 10.1080/00150193.2012.682546 )

### → PUBLICATIONS AVEC COMITE DE LECTURE (19)

0) « **Growth and characterization of centimeter-sized  $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$  crystals from high temperature solution under controlled atmosphere** »

M. Albino, P. Veber, E. Castel, M. Velazquez, Kurt Schenk, Gervais Chapuis, R. Decourt, M. Lahaye, S. Pechev, M. Maglione, A. Cousson, F. Porcher, M. Josse, en préparation

0) « **About the anomalous magnetic behavior and the multiferroic properties of  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$**  »

Q. Liu, D. Sallagoity, M. Josse, O. Toulemonde, en préparation pour soumission, Inorg. Chem.

0) « **Growth and characterization of  $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$  /  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  bilayers** »

R. Bodeux, D. Michau, M. Josse, M. Maglione, en préparation pour soumission, Thin Solid Films

0) « **Dielectric properties of tetragonal tungsten bronze films deposited by RF magnetron sputtering** »

R. Bodeux, D. Michau, M. Josse, M. Maglione, soumise, Thin Solid Films

1) « **Coexistence of ferroelectric and relaxor states in  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$  ceramics** »

M. Kinka, M. Josse, E. Castel, S. Bagdzevicius, V. Samulionis, R. Grigalaitis, J. Banys, M. Maglione, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Freq. Contr., 2012, 59(9), 1879-1882

2) « **Dielectric study of unexpected transitions in multiferroic  $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$  ceramics** »

M. Josse, L. Meddar, P. Deniard, S. Jobic, C. Payen, R. Decourt and M. Maglione, Ferroelectrics, 2012, 428(1), 94-100

3) « **Increasing the phase transition temperatures in spin frustrated multiferroic  $\text{MnWO}_4$  by Mo-doping** »

L. Meddar, M. Josse, M. Maglione, A. Guet, C. La, P. Deniard, R. Decourt, C. Lee, C. Tian, S. Jobic, M.-H. Whangbo, C. Payen, Chem. Mater., 2012, 24, 353-360

4) « **Crystal growth and characterization of Tetragonal Tungsten Bronze ferroniobates  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$**  »

E. Castel, P. Veber, M. Albino, M. Velazquez, S. Pechev, D. Denux, J.-P. Chaminade, M. Maglione, M. Josse, J. Cryst Growth, 2012, 340, 156-165

5) « **Cation ordering in  $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$  double tungstate** »

M. Albino, S. Pechev, P. Veber, M. Velazquez, M. Josse, Acta Cryst. 2012, C68, i7-i8

- 6) « **Magnetic behaviour of the  $\text{MTbF}_6$  fluoroterbates ( $\text{M}=\text{Cd, Ca, Sr, }(\alpha/\beta)\text{-Ba}$ )** »  
M. Josse, M. El-Ghozzi, D. Avignant, G. André, F. Bourée, O. Isnard, J. Solid. State. Chem., 2012, 185, 229-237
- 7) « **Effect of Nonmagnetic Substituents Mg and Zn on the Phase Competition in the Multiferroic Antiferromagnet  $\text{MnWO}_4$**  »  
L. Meddar, M. Josse, P. Deniard, C. La, G. André, F. Damay, V. Petricek, S. Jobic, M.-H. Whangbo, M. Maglione, and C. Payen, Chem. Mater. 2009, 21, 5203–5214
- 8) « **Flexible relaxor materials:  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$  tetragonal tungsten bronze solid solution** »  
E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, J. Phys.: Condens. Matter, 2009, 21(45) 452201 (5pp)
- 9) « **Influence of ceramic process and Eu content on the composite multiferroic properties of the  $\text{Ba}_{6-2x}\text{Ln}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$  TTB system** »  
F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, Solid State Sci., 2009, 11(9), 1709-1716
- 10) « **In-situ formation of barium ferrite in iron-doped “TTB”: Elaboration of room temperature multiferroic composites** »  
E. Castel, M. Josse, F. Roulland, D. Michau, L. Raison, M. Maglione, J. Magn. Mater., 321(11), 2009, 1773-1777
- 11) « **The  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  “tetragonal tungsten bronze”: Towards RT composite multiferroics** »  
M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, E. Castel, A. Simon, D. Michau, R. Von der Mühl, O. Nguyen, M. Maglione, Solid State Sci., 11(6), 2009, 1118-1123
- 12) « **Magnetic structures of the  $\text{M}_2\text{TbF}_6$  ( $\text{M} = \text{Li, K, Rb}$ ) fluorides : a complex behavior resulting from frustration** ».  
M. Josse, M. El-Ghozzi, D. Avignant, G. André, F. Bourée, J. Solid State Chem., 180(5), 2007, 1623-1635.
- 13) « **Anti- $\text{KSbF}_6$  structure of  $\text{CaTbF}_6$  and  $\text{CdTbF}_6$  : a confirmation of the singular crystal chemistry of  $\text{Tb}^{4+}$  in fluorides.**»  
M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, J. Cellier, D. Avignant. Acta Cryst., B61, 2005, 1-10.
- 14) « **Crystal structure of  $\text{RbAl}_2\text{Tb}_4\text{F}_{22}$  : a 2nd example of mixed-valence fluoroterbate with a random distribution of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{4+}$  ions** »  
M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant. Solid State Sci., (7)1, 2005, 89-96.
- 15) « **Mixed-valence induced during the intercalation of lithium ions into uranium fluorides** »  
E. Mapemba, M. Dubois, M. Josse, M. El-Ghozzi, D. Avignant. J. Phys. Chem. Solids, 65(2-3), 2004, 591-596
- 16) « **Magnetism of  $\text{Tb}^{4+}$  ion in fluorides : correlation with crystal-structure** »  
M. Josse, M. El-Ghozzi, M. Dubois, D. Avignant, G. André, F. Bourée. Physica B, 350 (1-3) Suppl. 1, 2004, E43-E45.

17) « **Synthesis and crystal structures of new mixed-valence terbium fluorides with a random distribution between Tb<sup>3+</sup> and Tb<sup>4+</sup>** »

M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant, J. Alloys Comp, 374, 2004, 213-218.

18) « **Neutron diffraction study of the magnetic structures of one-dimensional M<sub>2</sub>TbF<sub>6</sub> (M = Li, K, Rb) fluorides: frustration, incommensurability and magnetic interactions** ».

M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant, G. André, F. Bourée, M. Guillot. J. Alloys Comp, 374, 2004, 207-212.

19) « **Synthesis and crystal structure of Rb<sub>2</sub>AlTb<sub>3</sub>F<sub>16</sub> : a new mixed-valence terbium fluoride** »

M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant. Solid State Sci., 5, 2003, 1141-1148.

## → COMMUNICATIONS ORALES

- Conférences invitées (6 ; orateur : 2+1)

1) « **Phase diagram of  $\text{Ba}_2\text{Nd}_{(1-x)}\text{Pr}_{(x)}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$  solid solutions** »

M. Kinka, R. Grigalaitis, M. Albino, E. Castel, **M. Josse**, V. Samulionis, S. Bagdzevicius, J. Banys, M. Maglione, 2<sup>nd</sup> Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics, Lviv (Ukraine), 09-13 Septembre 2012

2) « **Broadband dielectric response of TTB niobates** »

J. Banys, M. Kinka, R. Grigalaitis, M. Albino, E. Castel, **M. Josse**, V. Samulionis, S. Bagdzevicius, M. Maglione, 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (ISFD) and the 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF), Ekaterinburg (Russie), 20-24 Août 2012

3) « **Chemical tuning of the phase transition temperatures in magnetoelectric antiferromagnet  $\text{MnWO}_4$**  »

L. Meddar, **M. Josse**, M. Maglione, P. Deniard, S. Jobic, M.-H. Whangbo, C. Payen, EMF2011, Bordeaux, 26 juin – 2 juillet 2011 (NB : orateur prévu C. Payen, que j'ai remplacé en raison d'un empêchement de dernière minute)

4) « **Unexpected behaviours in the room temperature composite multiferroic system  $\text{Ba}_2\text{LnFe}(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{15}$**  »

**M. Josse**, E. Castel, M. Albino, R. Bodeux, D. Michau, P. Veber, M. Velazquez, M. Maglione, Matériaux 2010, Nantes, 18-22 Octobre 2010

5) « **New compositions and architecture of ferroelectric materials.** »

M. Maglione, C. Elissalde, S. Mornet, D. Michau, S. Payan, A. Simon, R. Von der Mühl, **M. Josse**, International Symposium on Materials Chemistry, Mumbai, Inde, 4-8 décembre 2006.

6) « **Crystal-chemistry design of new single-phase multiferroics** »

**M. Josse**, O. Bidault, C. Elissalde, D. Michau, A. Simon, R. Von der Mühl, M. Maglione, European Crystallographic Meeting 23, Leuven, Belgique, 6-11 Août 2006 / Acta Cryst A62, 2006, S120

- Communications orales dans des congrès internationaux (14)

1) « **Original dielectric behaviors related to the Tetragonal Tungsten Bronze structure** »

M. Albino, **M. Josse**, P. Veber, M. Velazquez and M. Maglione, 2nd ESR Workshop, COST MP0904, Novi Sad, Serbie, 16-18 Nov. 2011

2) « **TTB crystal growth by the vertical optical floating zone method: optimization of rod sintering and growth parameters** »

P. Heijboer, **M. Josse**, M. Velazquez, P. Veber and M. Maglione, 2nd ESR Workshop, COST MP0904, Novi Sad, Serbie, 16-18 Nov. 2011

3) « **Dielectric studies of  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$  ceramics** ».

J. Banys, S. Bagdzevicius, M. Kinka, V. Samulionis, R. Grigalaitis, E. Castel, **M. Josse** and M. Maglione. International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF 2011), Vancouver, Canada (24-27 juillet 2011).

- 4) « **Original dielectric behaviors related to the Tetragonal Tungsten Bronze structure** »  
M. Albino, M. Josse, P. Veber, M. Velazquez, M. Maglione, EMF2011, Bordeaux, 26 ju.-2 juil. 2011
- 5) « **Growth and characterization of TTB thin films issued from a  $A_{0.4}A'_{0.2}B_{0.2}B'_{0.8}O_3$  composite multiferroic system** »  
R. Bodeux, D. Michau, M. Josse, M. Maglione, E-MRS fall meeting, Varsovie, Pologne, 14-17 Sept. 2010
- 6) « **Original relaxor to ferroelectric cross-over in  $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$  solid solution** »  
E. Castel, M. Josse, M. Maglione, IMF-ISAF, X'ian, Chine (23-27 Août 2009).
- 7) « **Cationic substitutions to control magnetic and ferroelectric properties in  $Ba_2LnFeM_4O_{15}$  (M=Nb,Ta) Tetragonal Tungsten Bronzes** »  
E. Castel, M. Josse, F. Roulland, D. Michau, M. Maglione, FAME Summer School on Inorganic Fonctionnal Materials, Sao Pedro do Sul, Portugal, 6-11 juillet 2008.
- 8) « **Structural and physical properties modulation in iron doped Tetragonal Tungsten Bronze ferroelectrics by cationic substitutions.** »  
E. Castel, M. Josse, F. Roulland, D. Michau, M. Maglione, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 26-30 Mai 2008.
- 9) « **Rare-earth and iron substituted TTBs : not yet multiferroics** »  
E. Castel, F. Roulland, M. Josse, D. Michau, M. Maglione, RFE2008, Clermont-Ferrand, 2-4 Avril 2008.
- 10) « **Etude magnétique comparative des fluorures de terbium tétravalents.** »  
Meddar L., El-Ghozzi M. Avignant D., Josse M., Paulsen C., André G., Vèmes rencontres franco-espagnoles sur la chimie et la physique de l'état solide (RFE 2008), Clermont-Ferrand, 2-4 avril 2008.
- 11) « **Tetragonal Tungsten Bronze niobates and tantalates as bulk multiferroic materials** »  
E. Castel, M. Josse, M. Maglione, FAME 3rd Joint Summer School, Madeira, Portugal, 29 sept.-6 oct. 2007.
- 12) « **Tetragonal Tungsten Bronzes for Multiferroic properties** »  
F. Roulland, M. Josse, E. Castel, D. Michau, M. Maglione, FAME 3rd Joint Summer School, Madeira, Portugal, 29 sept.-6 oct. 2007.
- 13) « **Single-phased multiferroic materials** »  
F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Pollet, D. Michau, M. Maglione, FAME WP5 Winter School, La Clusaz, France, 14-21 janvier 2007.
- 14) « **Mixed valence fluoroterbates** »  
M. Josse, M. El-Ghozzi, M. Dubois, D. Avignant., IIIèmes rencontres franco-espagnoles (RFE2004), Montpellier, 30 mars – 2 Avril 2004
- Communications orales dans des congrès nationaux (5)
- 1) « **Dielectric properties of PVD deposited thin films from the  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  composite multiferroic system** »  
R. Bodeux, D. Michau, M. Josse, M. Maglione, Matériaux 2010, Nantes, 18-22 Octobre 2010

2) « **Croissance cristalline d'oxydes diélectriques et multiferroïques** »

M. Albino, P. Veber, M. Velazquez, M. Maglione, **M. Josse.**, Journées Cristech 2010, Autrans, 4-6 Octobre 2010

3) « **Les fluoroterbates : synthèse, cristallographie et analyse de la topologie prévalant à l'apparition de l'ordre magnétique** »

**M. Josse**, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant, G. André, F. Bourée, M. Guillot, JDN12, Praz sur Arly, Mai 2004.

4) « **Etude de valences mixtes induites par l'insertion d'ions lithium dans les fluorures  $\text{LiM}^{\text{III}}\text{M}^{\text{IV}}_3\text{F}_{16}$  (M = U, Th ou Ce)** »

M. Dubois, E. Mapemba, **M. Josse**, M. El-Ghozzi, D. Avignant. ,GFECI, Murol, 24-28 mars 2003.

5) « **Comportement magnétique du terbium tétravalent en milieu fluoré** »

**M. Josse**, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant , Matériaux 2002, Tours, 21-25 octobre 2002.

- Séminaires hors congrès (4) :

1) « **Unexpected behaviours in the room temperature composite multiferroic system  $\text{Ba}_2\text{LnFe}(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{15}$**  » Université de Vilnius (Lituanie, 23/11/2011)

2) « **A little bit of crystal chemistry, from fluorides to ferroics** » Laboratoire de Cristallographie (EPFL, Lausanne, 11/10/2010),

3) « **TTB : Cristallographie de composites multiferroïques à l'ambiante**» Institut des Matériaux de Nantes (17/10/2008),

4) «**Comportement magnétique de l'ion  $\text{Tb}^{4+}$  en milieu fluoré : observations expérimentales et généralisation**» Laboratoire Léon Brillouin (Saclay, 4/7/2003),

- Communications par affiche dans des congrès internationaux (12) :

1) « **Dielectric study of unexpected transitions in multiferroic  $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$  ceramics** »

**M. Josse**, L. Meddar, P. Deniard, S. Jobic, C. Payen, R. Decourt and M. Maglione, European Meeting on Ferroelectricity, Bordeaux (France), 26 Juin - 1<sup>er</sup> Juillet 2011

3) «**Broadband Dielectric Spectroscopy of  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$  Materials** ».

M. Kinka, **M. Josse**, E. Castel, S. Bagdzevicius, V. Samulionis, R. Grigalaitis, J. Banys, M. Maglione. European Meeting on Ferroelectricity, Bordeaux (France), 26 Juin - 1<sup>er</sup> Juillet 2011

2) « **Tailoring the ferroelectric properties of  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  "Tetragonal Tungsten Bronzes"** »

E. Castel, F. Roulland, **M. Josse**, D. Michau, M. Maglione. European School on Multiferroics (ESMF), Grenoble (France), 2-6 juillet 2007

3) «  **$\text{Ba}_2\text{EuFeNb}_4\text{O}_{15}$  "Tetragonal Tungsten Bronze" : an alternative ceramic oxide toward multiferroic properties** »

F. Roulland, D. Michau, **M. Josse**, E. Castel, M. Maglione. European School on Multiferroics (ESMF), Grenoble (France), 2-6 juillet 2007

4) « **Ba<sub>2</sub>NdFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> "Tetragonal Tungsten Bronze" : deposition of thin solid films** »  
D. Michau, **M. Josse**, M. Maglione. European School on Multiferroics (ESMF), Grenoble (France), 2-6 juillet 2007

5) « **Tailoring the ferroelectric properties of Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> "Tetragonal Tungsten Bronzes"** »  
E. Castel, F. Roulland, **M. Josse**, D. Michau, M. Maglione. International Symposium on Integrated Ferroelectrics, Bordeaux (France), 9-11 Mai 2007

6) « **Ba<sub>2</sub>NdFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> "Tetragonal Tungsten Bronze" : deposition of thin solid films** »  
D. Michau, **M. Josse**, M. Maglione. International Symposium on Integrated Ferroelectrics, Bordeaux (France), 9-11 Mai 2007

7) « **Ba<sub>2</sub>EuFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> "Tetragonal Tungsten Bronze" : an alternative ceramic oxide toward multiferroic properties** »  
F. Roulland, D. Michau, **M. Josse**, E. Castel, M. Maglione. International Symposium on Integrated Ferroelectrics, Bordeaux (France), 9-11 Mai 2007

8) « **Metamagnetic behaviour of  $\beta$ -BaTbF<sub>6</sub>** »  
M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant, G. André, F. Bourée, O. Isnard. IIIèmes rencontres franco-espagnoles (RFE2004), Montpellier (France), 30 mars – 2 Avril 2004

9) « **Magnetic behavior of the Tb<sup>4+</sup> ion in fluorides : on the way to a direct correlation with crystal-structure** »  
M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant, G. André, F. Bourée. European Conference on Neutron Scattering 2003 (ECNS 2003), Montpellier (France), 3-6 septembre 2003.

10) « **Neutron diffraction study of the magnetic structures of one-dimensional M<sub>2</sub>TbF<sub>6</sub> (M = Li, K, Rb) fluorides :frustration, incommensurability and magnetic interactions** »  
M. Josse, M. El-Ghozzi, D. Avignant, G. André, F. Bourée, M. Guillot. Fifth International Conference on f-Elements (ICFE5), Genève (Suisse), 24-29 Août 2003.

11) « **Synthesis and crystal structures of new mixed-valence terbium (III/IV) fluorides with a random distribution between Tb<sup>3+</sup> and Tb<sup>4+</sup>** »  
M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant. Fifth International Conference on f-Elements (ICFE5), Genève (Suisse), 24-29 Août 2003.

12) « **Mixed-valence induced during the intercalation of lithium ions into lanthanide and actinide fluorides** »  
E. Mapemba, M. Dubois, **M. Josse**, M. El-Ghozzi, D. Avignant. International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC), Poznan (Pologne), 1-5 juin 2003.

- Communications par affiche dans des congrès nationaux (14):

1) «**Crystal growth by the floating zone method and characterization of Ba<sub>2</sub>LaFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> Tetragonal Tungsten Bronze** »  
P. Heijboer, M. Velazquez, A. Cousson, P. Veber, F. Porcher, M. Maglione, **M. Josse**, Journées CRISTECH 2012, Carry le Rouet (France), 15-17 Octobre 2012

- 2) « **Growth by the optical floating zone method, crystal structure and physical properties of pure and Mg-doped MnWO<sub>4</sub> centimeter-sized single crystals**»  
M. Albino, M. Velazquez, **M. Josse**, P. Veber, O. Viraphong, A. Largeteau, F. Porcher, A. Cousson, M. Maglione, Journées CRISTECH 2012, Carry le Rouet (France), 15-17 Octobre 2012
- 3) « **Croissance et caractérisation du TTB Ba<sub>2</sub>LaFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> par fusion de zone en four à image** »  
P. Heijboer, A. Cousson, M. Velazquez, F. Porcher, P. Veber, **M. Josse**. 20èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 20), Seignosse (France), 22-24 Mai 2012
- 4) « **Structural studies of solid solution Ba<sub>2</sub>NdFeNb<sub>4-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>15</sub> with Tetragonal Tungsten Bronze Structure** »  
M. Albino, F. Porcher, M. Velazquez, P. Veber, M. Maglione, **M. Josse**. 20èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 20), Seignosse (France), 22-24 Mai 2012
- 5) « **Structural properties of Ba<sub>2</sub>LnFe(Nb, Ta)<sub>4</sub>O<sub>15</sub> TTBs studied by XRD/Neutron powder diffraction** »  
M. Albino, E. Castel, **M. Josse**, F. Porcher, G. André, M. Maglione. 18èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 18), Rémuzat (France), 8-10 Juin 2010
- 6) « **X-Ray and neutron Diffraction Study of incommensurate, Ferroelectric, substituted TTBs** »  
E. Castel, F. Roulland, **M. Josse**, D. Michau, M. Maglione. 16èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 16), Albé (France), 28-30 Mai 2008
- 7) « **Propriétés magnétiques d'un nouveau fluoroterbate K<sub>2</sub>CaTb<sub>2</sub>F<sub>12</sub>** »  
L. Meddar, M. El-Ghozzi, D. Avignant and G. André, F. Bourée, **M. Josse**, C. Paulsen 16èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 16), Albé (France), 28-30 Mai 2008.
- 8) « **Les Bronzes Quadratiques "BQ" Ba<sub>2</sub>LnFeM<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (M = Nb, Ta) sont-ils multiferroïques ?** »  
E. Castel, F. Roulland, D. Michau, **M. Josse**, M. Maglione. Journées de l'école doctorale des sciences chimiques, Talence (France), 3 Avril 2008
- 9) « **Tailoring the ferroelectric properties of Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> "Tetragonal Tungsten Bronzes"** »  
E. Castel, F. Roulland, **M. Josse**, D. Michau, M. Maglione. , 15èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 15), Maubuisson (France), 10-16 Mai 2007
- 10) « **Crystal structure and magnetic study of the new fluoroterbate K<sub>2</sub>CaTb<sub>2</sub>F<sub>12</sub>** »  
L. Meddar, **M. Josse**, M. El-Ghozzi, G. Renaudin, D. Avignant and G. André, 15èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 15), Maubuisson (France), 10-16 Mai 2007.
- 11) « **Study of the 4f<sup>7</sup>-4f<sup>7</sup> magnetic interaction within 1D and 2D fluoroterbates** »  
L. Meddar, **M. Josse**, G. Renaudin, M. El-Ghozzi, D. Avignant, G. André and F. Bourée, 14èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 14), Murol (France), 13-19 Mai 2006.
- 12) « **Crystal-Chemical study of M<sup>II</sup>TbF<sub>6</sub> fluoroterbates (M<sup>II</sup> = Ca, Sr, Ba, Cd) and relationship with other compounds** »

**M. Josse, M. El-Ghozzi, L. Meddar, D. Avignant, G. André, F ; Bourée.** 13èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 13), Anglet (France), 4-10 Juin 2005.

13) « **Antiferromagnétisme dans les fluoroterbates  $\beta$ -BaTbF<sub>6</sub> et KTbF<sub>5</sub> : généralisation des conditions d'apparition de l'ordre magnétique à longue distance** »

**M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant, G. André, F ; Bourée, M. Guillot.** 11èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 11), Presqu'île de Giens (France), 26-31 Mai 2002.

14) « **Correlation between polyhedra linking and magnetic ordering in tetravalent terbium fluorides** »

**M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant, G. André, F ; Bourée, M. Guillot.** 10èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN 10), Trégastel (France), 12-16 Mai 2001.

- Autres communications par affiche (1)

1) « **Comportement magnétique de l'ion Tb<sup>4+</sup> en milieu fluoré : observations expérimentales et généralisation** »

**M. Josse,** représentant l'équipe « Composés fluorés inorganiques » du LMI. Conseil scientifique du LLB, Saclay, 3-4 juillet 2003.

→ Travaux mis en valeur (2)

o « **Ferroelectric correlations in materials** »

Europhysics News, 40(6) (2009) 15

Mise en valeur de J. Phys. Cond. Mat 21 (2009) 452201 (publication n°8)

o « **Fluoroterbates : crystal structures and magnetic properties** »

LLB scientific report, (2005) 24-25

Mise en valeur de Physica B 350 (1-3) Suppl. 1, 2004, E43-E45 (publication n°16)

→ Résumé production scientifique et bibliométrie (en Octobre 2012, Web of Knowledge)

o 19 publications dans des revues internationales

o 2(+1) conférences invitées en tant qu'orateur, 6 au total

o 19 communications orales dont 14 dans des congrès internationaux

o 26 communications par affiche dont 12 dans des congrès internationaux

o h-index de 5

o Publication n°11 (Juin 2009, citée 23 fois) : Pour les articles publiés en 2009 et après, fait partie des 10 publications les plus citées de la revue « Solid State Sciences » (total : 1254 articles) et de l'ICMCB (total : 584 articles)

### *Préambule :*

*Ce mémoire n'a peut-être pas été conçu et rédigé comme il est d'usage pour une HDR, si un tel usage existe. Il illustre avant tout la réflexion continue qui a été la mienne depuis mon recrutement, pour définir au mieux ma place et mon apport au sein du laboratoire qui m'a recruté, l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.*

*J'ai entrepris la rédaction de ce mémoire lorsque cette réflexion m'a permis d'affirmer avec confiance que je sais quel chercheur je suis, et quelle(s) recherche(s) je souhaite placer au cœur de mon activité, tant concernant leur nature que la manière de les mener. Cela me permet désormais de mieux définir et orienter mes activités à court, moyen et long terme.*

*C'est par cette réflexion, combinée avec l'expérience et les nouvelles compétences accumulées depuis ma prise de fonction à l'université Bordeaux 1, que je peux aujourd'hui revendiquer la maturité nécessaire à la conduction d'une activité indépendante et autonome, mais toujours étroitement reliée aux activités des mes collègues les plus proches.*

*Ce mémoire ne prétend pas établir de nouveaux paradigmes, ou porter un jugement sur le contexte actuel de la recherche dans le domaine des matériaux. Il tente simplement d'illustrer cette réflexion et ses perspectives, en s'appuyant sur les résultats issus de mes activités de recherche au cours de la dernière décennie.*

## V - INTRODUCTION

Un matériau, tel que défini par l'Académie Française est une « matière utilisée pour fabriquer, construire quelque chose »<sup>1</sup>. De ce point de vue, et très certainement dans l'acception générale de ce mot, un matériau est donc perçu comme un moyen plutôt qu'une fin, une ressource plutôt qu'un produit. Le matériau est néanmoins un objet de recherche couvrant une surface disciplinaire conséquente, et se situant au cœur de l'activité de nombreux chercheurs.

Dans un nombre significatif de ces activités, le matériau est effectivement un moyen plus qu'une finalité. Ainsi dans les sciences du vivant, la capacité de greffer des molécules biologiquement actives à la surface de certains matériaux permet de développer de nouvelles méthodes de délivrance des médicaments. En physique des particules, la réponse de certains matériaux à des perturbations externes (rayonnements, particules...) est exploitée pour la conception de détecteurs de très grande sensibilité (scintillateurs, bolomètres...). Pour l'archéologue, la caractérisation des archéomatériaux renseigne à la fois sur leur provenance (donc le commerce dont ils ont pu faire l'objet), et la manière dont ils ont été élaborés (donc le niveau technologique de la culture qui les a produits). L'archéologie a d'ailleurs significativement allongé l'histoire des matériaux, à travers la récente découverte d'un atelier de fabrication de pigments vieux de 100 000 ans<sup>2</sup>. Comme dans les cas précédents, ces pigments préhistoriques étaient avant tout des moyens, permettant l'expression d'une culture.

Le matériau est néanmoins la finalité de nombreuses problématiques de recherche qui s'attachent à l'améliorer, le développer, l'optimiser. Les matériaux sont bonifiés par des conceptions de plus en plus élaborées (chimie douce, couches minces, croissance cristalline, mais aussi frittage flash, synthèse micro-ondes...). Leurs propriétés, qu'il s'agisse de matériaux de structure ou fonctionnels, sont de plus en plus finement contrôlées, ajustées (par le contrôle ou l'utilisation des défauts par exemple), pour répondre aux contraintes de leur mise en œuvre ou au développement de nouvelles applications. Depuis les plus subtiles substitutions chimiques jusqu'aux architectures les plus alambiquées, les matériaux se

---

<sup>1</sup> <http://www.academie-francaise.fr/dictionnaire/>

MATÉRIAU n. m. XVIIe siècle, au pluriel ; XIXe siècle, au singulier. De *materiaus*, pluriel de *material*, forme ancienne de *matériel*.

1. Toute matière utilisée pour fabriquer, construire quelque chose. *Un matériau friable, résistant. L'aluminium est un matériau léger. L'argile et le verre sont des matériaux réfractaires. Un matériau employé en électronique, en aéronautique, en mécanique. Étudier la résistance des matériaux. Spécialt. Tout élément servant à la construction d'un bâtiment. Ces tuiles, ces planches feront d'excellents matériaux. Choisir la brique, le béton pour matériau. Une entreprise de fourniture de matériaux. Des matériaux provenant de démolitions.[...]*

<sup>2</sup> C. S. Henshilwood *et al*, *Science*, 2011, **334**, 219-222

complexifient (multimatériaux, métamatériaux, matériaux multifonctionnels...). En conséquence, les stratégies de recherche se diversifient et les approches disciplinaires traditionnelles (chimie, sciences des matériaux, physique...) ne sont plus simplement développées en parallèle : elles s'hybrident et sont sujettes, comme l'objet de leurs études, à la création d'interfaces et à l'interdiffusion.

Au plus près du matériau, et à l'interface de ces différentes approches, la cristallographie vise à fournir une compréhension du matériau en tant qu'édifice cristallin, et à établir des relations composition-structure-propriétés. La cristallographie est une activité polymorphique, qui se structure fréquemment autour de l'un des champs disciplinaires suivants :

- la cristallographie, à travers la détermination, la description et la compréhension des structures cristallines, éventuellement aperiodiques
- la chimie du solide, à travers l'étude de l'influence des substitutions sur la liaison chimique, la structure cristalline et les propriétés physiques
- la science des matériaux, à travers l'étude de l'influence des méthodes et conditions d'élaboration sur la structure, la microstructure et les propriétés
- la physique du solide, avec la transposition des tendances déduites empiriquement dans la modélisation du matériau ou de ses propriétés

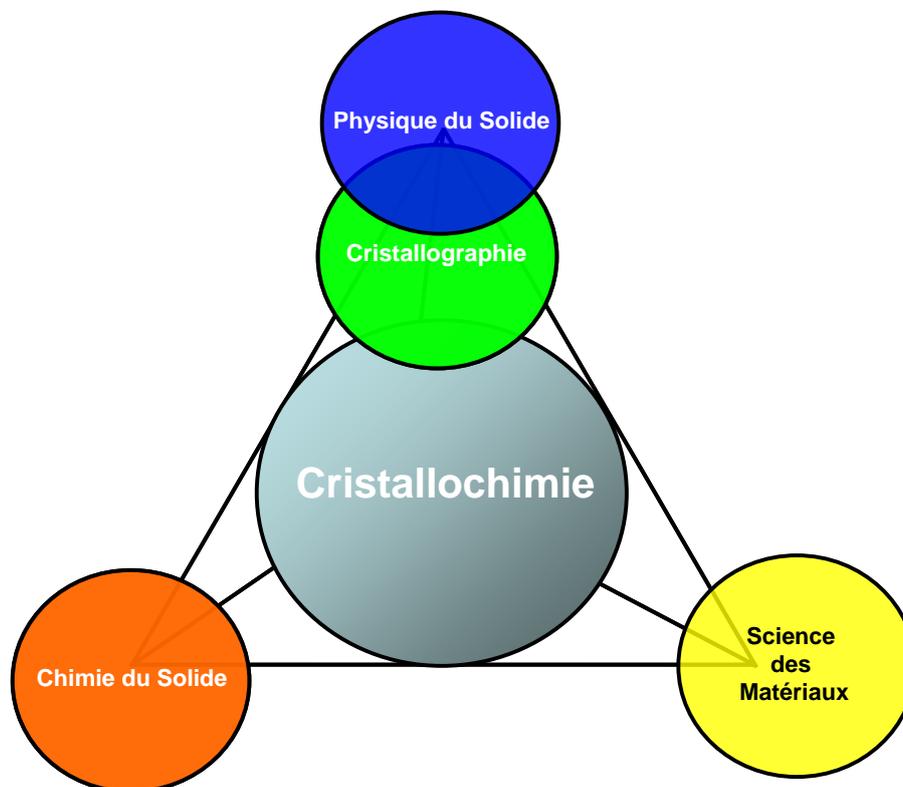


Figure 1 : environnement disciplinaire de la cristallographie

La figure 1 résume la situation de la cristallographie par rapport aux principaux champs disciplinaires associés aux matériaux. La position de la cristallographie n'est pas nécessairement centrale comme pourrait le suggérer cette figure, construite, évidemment, du point de vue du cristallographe. Du point de vue de la physique du solide par exemple, la cristallographie peut être une interface vers la chimie du solide, la science des matériaux...

La cristallographie peut aussi être une activité auto-suffisante, qui verra le cristallographe approfondir l'étude d'une famille ou d'une classe donnée de matériaux et tenter de rationaliser l'apparition des différents édifices cristallins qui la caractérisent.

Dans tous les cas, parce que la structure des solides n'est qu'encore difficilement prédite *ab initio*, la cristallographie est une démarche par essence empirique<sup>3</sup> qui repose sur l'étude comparative de faits expérimentaux, pour extraire les tendances se développant au sein de différentes familles de solides, et aussi entre elles. Ainsi pour alimenter sa réflexion, le cristallographe doit rassembler un éventail significatif de faits expérimentaux et les analyser dans leur globalité.

Cette analyse est nécessairement de nature qualitative initialement, le volume considérable d'information à traiter rendant illusoire une modélisation physique dans des délais raisonnables, sans l'exclure pour les cas les plus remarquables et représentatifs. Les canevas théoriques ne sont pas pour autant absents des travaux du cristallographe: il peut, en amont, s'en inspirer pour circonscrire le territoire à étudier, chercher à confirmer ou contredire une théorie, ou encore, en aval, examiner ses résultats expérimentaux à l'aune des concepts théoriques disponibles au moment de l'étude.

Le recul nécessaire à l'exercice cristallographique, et les inévitables délais expérimentaux, font donc de la cristallographie une activité qui laisse peu de place aux développements théoriques, bien qu'ils puissent l'inspirer, et s'inscrit dans le temps long de la recherche. Par ailleurs, parce qu'elle est principalement orientée vers une compréhension fondamentale des relations composition-structurepropriétés, la cristallographie n'a

---

<sup>3</sup> <http://www.academie-francaise.fr/dictionnaire/>

EMPIRIQUE adj. XIV<sup>e</sup> siècle. Emprunté du latin *empiricus*, « médecin empirique », du grec *empeirikos*, « qui se dirige par l'expérience ».

Qui s'appuie sur l'expérience plutôt que sur les données scientifiques et le raisonnement. **1.** Fondé sur la pratique et ses résultats. *Trouver la solution d'un problème par un procédé empirique. Se contenter de mesures empiriques. Une politique empirique, réaliste, sans références doctrinales. Une morale empirique.* Par ext. et péj. Approximatif, confus. *Recourir à des recettes empiriques et limitées.* **2.** MÉD. Qui refuse toute théorie médicale et se laisse guider par la seule expérience. *Une médecine empirique.* Par méton. Une médication empirique. Subst. Vieilli. Un empirique, médecin dont la pratique médicale n'avait pas de fondement scientifique. Auj. Le plus souvent péj. *Fustiger l'ignorance des empiriques.* **3.** PHIL. Qui est un résultat de l'expérience et ne se déduit d'aucun principe. *Une vérité empirique, obtenue par l'observation ou par induction à partir de faits bien établis. [...]*

généralement qu'une participation indirecte voire lointaine aux développements technologiques, bien qu'elle puisse jouer un rôle crucial dans l'émergence de nouvelles classes de matériaux. De telles caractéristiques la rendent peu compatible avec les canons actuels de la production scientifique, à l'aune desquels les activités des cristallogues sont jugées. En effet l'exercice cristallogue débouche rarement sur de nouveaux concepts, susceptibles d'inspirer une part significative de la "communauté matériaux", comme peuvent le faire des travaux plus théoriques de physique des solides par exemple. De même, les résultats de la cristallogue induisent peu d'opportunités technologiques à court ou moyen terme, qui émergent plus couramment d'études relevant de la science des matériaux. Ainsi, selon les canons actuels de la production scientifique, qualitativement, l'impact scientifique et/ou sociétal d'études cristallogues peut apparaître réduit, tandis que, quantitativement, le temps de la cristallogue peut suggérer une production scientifique limitée. On peut alors s'interroger sur l'opportunité de fonder son activité de recherche sur la démarche empirique qu'est la cristallogue à l'heure actuelle.

J'illustrerai et je développerai les sujets précédents dans le présent mémoire à l'aune de résultats que j'ai obtenus au cours de la dernière décennie. En effet, les études cristallogues de fluorures de terbium tétravalents offrent plusieurs exemples de la nature et de l'intérêt d'une démarche empirique. Par ailleurs, les études des oxydes de structure bronze quadratique de tungstène ont produit des conclusions qui n'auraient probablement pas été atteintes par des approches théoriques. De plus, la plupart de ces résultats empiriques n'auraient pas été obtenus, sans disposer d'une diversité suffisante de types structuraux et/ou de compositions. Je montrerai finalement comment ces travaux de cristallogue ont ouvert la voie à des développements orientés vers la science des matériaux, à travers l'obtention de financements et l'émergence de nouvelles collaborations.

Dans une réflexion plus générale, j'aborderai ensuite le problème, désormais critique dans l'étude des matériaux, du renouvellement des systèmes étudiés. En effet, par une dérive naturelle des recherches centrées sur les matériaux, renforcée actuellement par des choix politiques, la tendance est à une conception de matériaux répondant à un cahier des charges fonctionnel très précis, en lien avec un transfert technologique préemptant les travaux de recherche dans certains cas. Une telle démarche requiert un contrôle solide des risques et enjoint le chercheur à s'appuyer sur des systèmes bien connus pour développer ses activités. Si cela permet fréquemment de connaître encore plus subtilement les systèmes en question, cela freine inévitablement la recherche, la découverte et le développement de systèmes

inédits. La prospection (ou recherche exploratoire<sup>4,5</sup>) devient alors, par la force des choses, une activité secondaire, négligée voire abandonnée. Or dans l'étude des matériaux, comme dans toute démarche scientifique expérimentale, il est indispensable que la recherche soit *réjuvenée*<sup>6</sup> par la fraîcheur d'un matériel expérimental inédit, c'est-à-dire par des matériaux de compositions et/ou de structures inédites. C'est pourquoi la réactivation d'une activité de prospection, dans le cadre de la cristallographie, sera discutée à la fois sur la forme et sur le fond dans ce mémoire.

En conclusion de ce mémoire, la mise en perspective des résultats obtenus lors de l'étude de fluorures et d'oxydes ferroïques et des réflexions autour de la cristallographie empirique offrira l'opportunité de tracer les axes forts du développement de mes activités de cristallographe. Je m'appesantirai en particulier sur la position idéale du cristallographe pour créer des interfaces entre Chimie du Solide, Sciences des Matériaux et Physique du Solide, et sur la fécondité et la richesse de ces interfaces, notamment dans l'optique de démarches prospectives.

---

<sup>4</sup>[www.icmcb.u-bordeaux1.fr/une/ANMAT2011.pdf](http://www.icmcb.u-bordeaux1.fr/une/ANMAT2011.pdf) Le bilan de cette action nationale de formation du CNRS "De la nécessité d'une recherche exploratoire de nouvelles phases et d'édifices nouveaux" n'est malheureusement pas disponible en ligne.

<sup>5</sup> J.C. Bernier, L'actualité Chimique, 2011, **358**, 3

<sup>6</sup> Néologisme (ou barbarisme) fort à propos pour suggérer une cure de jouvence.

## **VI – LA CRISTALLOCHIMIE, DEMARCHE EMPIRIQUE : EXEMPLE DES FLUOROTERBATES**

De 1999 à 2004, j'ai développé des activités de recherche au sein du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (Université Blaise Pascal), d'abord en tant que doctorant puis en tant qu'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche. Ces travaux se sont attachés à faire progresser la compréhension de la cristallographie singulière des fluoroterbates (prédominance d'environnements octacoordinés) en s'appuyant sur la chimie du solide, par essence empirique. Cette démarche a également permis l'étude des corrélations structure cristalline / propriétés magnétiques des fluoroterbates, à l'aide d'analyses topologiques en particulier.

### **Empirisme**

"Empirisme" est un terme qui relève en premier lieu de la philosophie (des sciences éventuellement, cf annexe « empirisme »), mais qui peut se définir, dans le présent contexte, comme un comportement qui se base sur l'observation de la réalité et tient compte, avant tout, des faits. Si l'on peut questionner ce qu'est la réalité - mais ce n'est pas l'objet du présent mémoire - en ce qui concerne les matériaux, les faits sont essentiellement expérimentaux. Empirique qualifiera donc (dans ce manuscrit, pour le moins) la démarche qui s'attachera en premier lieu à analyser les résultats d'observations, sans nécessairement établir un lien direct avec la théorie (par la modélisation), mais en préservant une certaine cohérence avec celle-ci, lorsqu'elle existe.

Il me semble extrêmement important de préciser immédiatement qu'une telle démarche, de mon point de vue, ne s'oppose absolument pas à une approche théorique mais en est au contraire complémentaire. Elle peut en effet précéder une analyse théorique du système étudié qui confirmera formellement et affinera les conclusions extraites de l'analyse des résultats expérimentaux. Elle peut aussi, en mettant en évidence des corrélations inattendues, initier le développement de nouvelles théories et fournir le matériel expérimental nécessaire à leur validation. La démarche empirique peut enfin illustrer les conclusions d'une étude purement théorique dont elle s'est inspirée.

Néanmoins « empirisme » ou « empirique » sont des termes qui sont désormais fréquemment porteurs d'une connotation négative dans la communauté scientifique. Cette perception négative semble parfois latente dans la description du périmètre scientifique de revues rattachées aux sciences des matériaux. Ainsi la revue *Solid State Communications* précise aux auteurs envisageant la soumission d'un manuscrit:

« [...] A coherent quantitative treatment emphasizing new physics is expected rather than a simple accumulation of experimental data.[...] »

« [...] Une analyse quantitative cohérente mettant en lumière une physique nouvelle est attendue, plutôt qu'une simple accumulation de données expérimentales [...] ».

Cette position se justifie bien sûr par la soumission fréquente de manuscrits présentant une logorrhée de données expérimentales qui ne sont ni analysées, ni interprétées. Mais par extension, un manuscrit dont les conclusions s'appuient sur une démarche empirique et dans lequel, en l'absence de modélisation théorique (*i.e.* physique), un ensemble de faits expérimentaux sont analysés et interprétés, se verra parfois considéré comme une simple accumulation de données expérimentales, auxquelles sont adjointes quelques spéculations.

Sans sombrer dans une paranoïa injustifiée, il me semble néanmoins important de tenter de défendre les démarches et les interprétations empiriques, en tant qu'étape dans le processus d'exploration, d'analyse, de modélisation et de compréhension d'un matériau. J'essaierai donc d'illustrer dans ce qui suit, par des exemples adéquats tirés de mes travaux de recherche, la pertinence d'une démarche empirique telle que la cristallographie dans l'étude des matériaux.

### **Cristallographie des fluorures de terbium tétravalent**

L'étude de la cristallographie de l'ion  $Tb^{4+}$  en milieu fluoré repose sur une démarche de chimie du solide consistant à rationaliser les différents types structuraux rencontrés dans des fluorures basés sur cet ion. La conduite de cette activité nécessite par conséquent la réalisation de recherches exploratoires visant à identifier de nouveaux fluorures de terbium tétravalents, inédits par leur composition et/ou leur structure cristalline. C'est seulement lorsqu'un panel suffisamment diversifié de compositions et de structures est disponible qu'il est envisageable de procéder à une analyse cristallographique globale, ce qui fait de cette thématique un exemple de recherches basées sur une démarche empirique.

La spécificité cristallographique des fluorures de terbium tétravalent tient à la propension marquée de l'ion  $Tb^{4+}$  pour la coordinence 8<sup>7</sup>, une vingtaine de fluoroterbates présentant ce type d'environnement. Les études cristallographiques que j'ai réalisées sur les fluorures de terbium tétravalent pulvérulents issus des systèmes  $MF-TbF_4$  ( $M = K, Rb$ ) et  $M'F_2-TbF_4$  ( $M' = Ca, Sr, Ba, Cd$ ), ont concerné 7 composés, identifiés lors d'études

<sup>7</sup> M. El-Ghozzi & al, J. Fluor. Chem, 2001, 107(2), 229-233

antérieures mais non caractérisés, répartis dans 4 types structuraux, dont un inédit. Les résultats obtenus ont confirmé la propension de l'ion  $Tb^{4+}$  à adopter la coordinence 8 en milieu fluoré. Les fluorures  $CaTbF_6$  et  $CdTbF_6$  se distinguent en adoptant un type structural inédit « anti- $KSbF_6$  »<sup>8</sup>. Ces derniers constituent un nouvel exemple de la cristallogénie singulière de l'ion  $Tb^{4+}$  au sein des composés  $M^{II}M^{IV}F_6$ , puisqu'ils n'adoptent pas le type structural attendu, si l'on considère le rayon ionique de l'ion  $Tb^{4+}$  en coordinence 6, dans la série d'éléments tétravalents Sn/Hf/Zr/Tb/Pb/Tb/U/Th (figure 2 dessous). Ces fluorures représentent un type structural et un environnement inédits sur la carte des types structuraux associés aux composés  $M^{II}M^{IV}F_6$ .

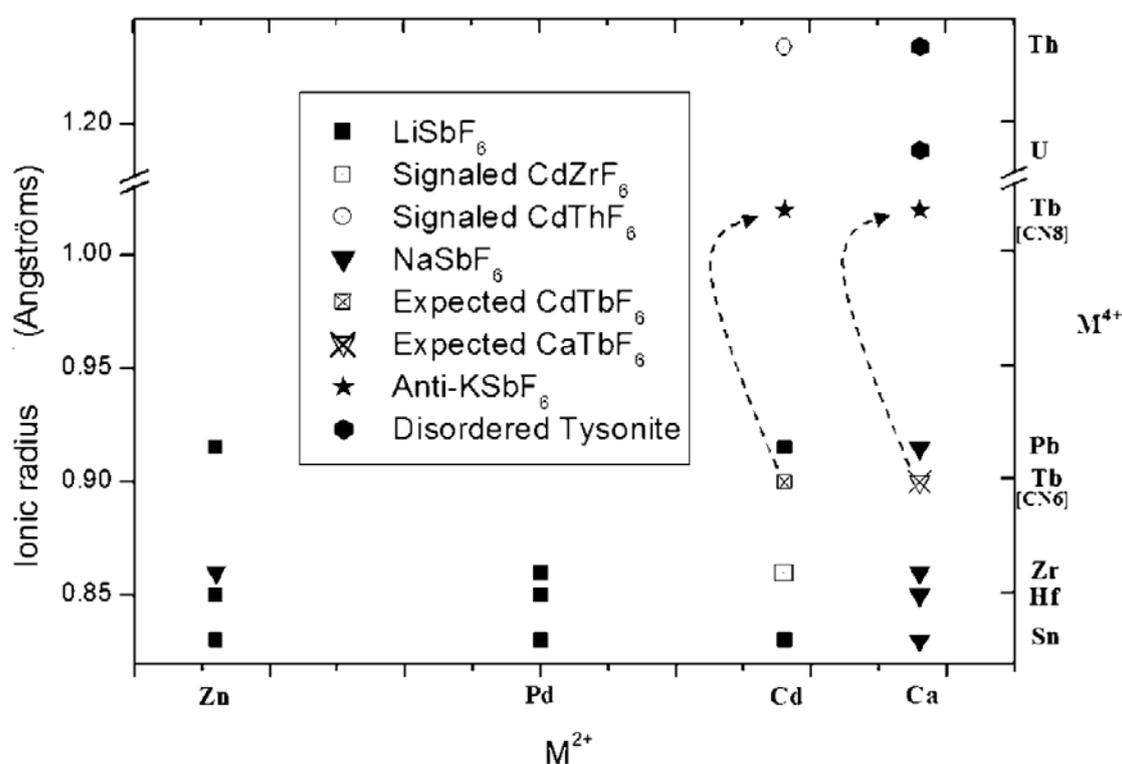


Figure 2 : carte de répartition des types structuraux en fonction du rayon des ions  $M^{II}$  et  $M^{IV}$

Dans cette carte apparaissent les types structuraux  $LiSbF_6$  et  $NaSbF_6$  (coordinence 6 de l'élément tétravalent), Tysonite désordonnée (coordinence 9 de l'élément tétravalent), et donc anti- $KSbF_6$  (coordinence 8 de l'élément tétravalent).

Chaque point dans cette carte s'appuie sur trois résultats expérimentaux de deux types différents : la structure cristalline du composé (issue de l'analyse d'un diagramme de diffraction), et les rayons ioniques de chacun des ions divalent et tétravalents impliqués

<sup>8</sup> M. Josse & al, Acta Cryst., 2005, B61, 1-10

(essentiellement issus de statistiques sur des structures impliquant ces ions, mais parfois extrapolés sur de telles bases empiriques).

Pris indépendamment des autres, chaque point de cette carte n'appelle aucun commentaire particulier. Mais une fois ces différents faits expérimentaux rassemblés dans la carte, de nouvelles corrélations, certes attendues, apparaissent et montrent le lien entre le rayon des ions impliqués dans le composé et sa structure cristalline. Il est ainsi possible de vérifier, au sein des différentes familles de composés (stannates, hafnates, zirconates...), la cohérence des types structuraux adoptés par leurs représentants. Et il est possible de mettre en évidence les anomalies cristallographiques, comme le type structural anti-KSbF<sub>6</sub> adopté par les composés CaTbF<sub>6</sub> et CdTbF<sub>6</sub>, alors que des structures de type NaSbF<sub>6</sub> et LiSbF<sub>6</sub> (respectivement) étaient attendues. Dans ce dernier cas, il devient alors nécessaire de faire appel à d'autres paramètres (liaison chimique, configuration électronique...) que le seul rayon ionique pour expliquer la cristallographie de ces fluoroterbates.

Pour tirer ces conclusions, aucune modélisation n'a été nécessaire - si l'on exclut la modélisation de la structure cristalline, qui ne nécessite pas à proprement parler le développement d'une « théorie » spécifique au composé ou au système - et l'on peut qualifier la démarche qui les a produits d'empirique. L'une des faiblesses des démarches empiriques, néanmoins, est que leurs conclusions, puisque soutenues par les résultats de l'expérience, sont perpétuellement falsifiables par de nouveaux résultats expérimentaux. Ainsi le moteur d'une démarche empirique ne doit pas être la recherche de nouveaux exemples, pour confirmer les tendances déjà observées, mais au contraire la recherche de contre-exemples à ces tendances qui enrichiront voire réorienteront l'activité de recherche.

De ce point de vue, la synthèse et la détermination des structures cristallines de deux fluoroterbates à valence mixte inédits, Rb<sub>2</sub>AlTb<sup>III</sup>Tb<sup>IV</sup><sub>2</sub>F<sub>16</sub><sup>9</sup> et RbAl<sub>2</sub>Tb<sup>III</sup>Tb<sup>IV</sup><sub>3</sub>F<sub>22</sub><sup>10</sup> (figure 3) a révélé de nouveaux aspects de la cristallographie particulière de l'ion Tb<sup>4+</sup> en milieu fluoré. En effet dans ces deux composés on trouve une distribution statistique Tb<sup>3+</sup>/Tb<sup>4+</sup>, les positions des ions terbium se décrivant à l'aide d'un unique atome cristallographiquement indépendant. Si dans le composé RbAl<sub>2</sub>Tb<sub>4</sub>F<sub>22</sub> les ions Tb<sup>3+</sup> et Tb<sup>4+</sup> adoptent un environnement octacoordiné, l'ion Tb<sup>4+</sup> adopte une coordinence 9 (en distribution statistique avec l'ion Tb<sup>3+</sup>) inattendue dans Rb<sub>2</sub>AlTb<sub>3</sub>F<sub>16</sub>, qui fait de ce matériau le premier contre-exemple à l'adoption systématique de la coordinence 8 pour cet ion.

---

<sup>9</sup> M. Josse & al, Solid States Sci., 2003, 5, 1141-1148

<sup>10</sup> M. Josse & al, Solid States Sci., 2005, 7, 89-96

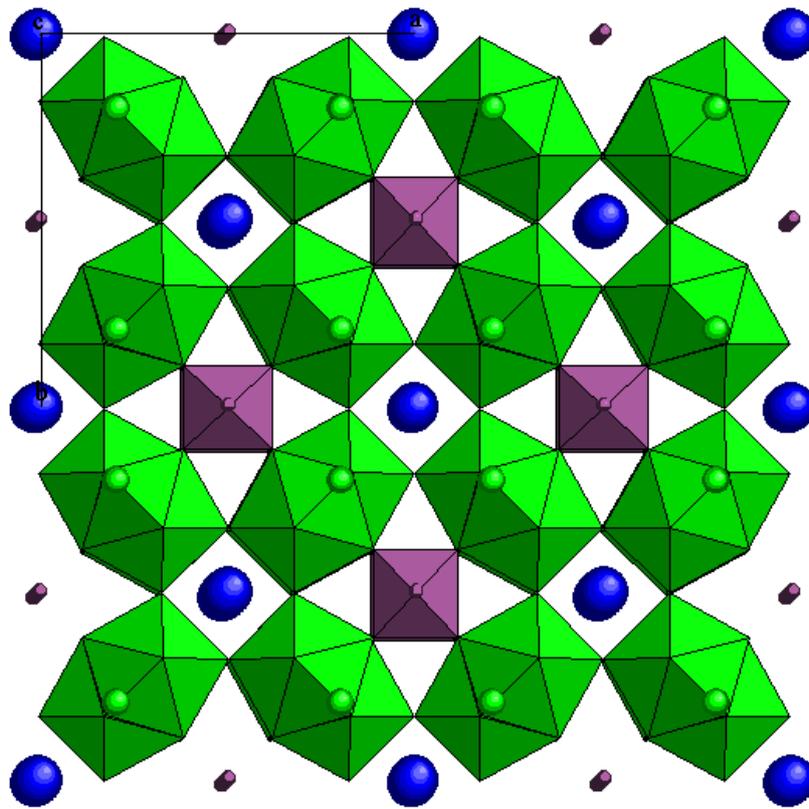


Figure 3 : Structure cristalline de  $Rb_2AlTb_4F_{22}$  projetée selon la direction  $[001]$ . identification des atomes ou polyèdres : Rubidium en bleu, aluminium en pourpre, terbium en vert. Fluors non représentés.

L'analyse de la structure cristalline du fluorure  $Rb_2AlTb_3F_{16}$ , qui a permis d'élucider la présence d'une valence mixte du terbium, s'est d'ailleurs appuyée sur une méthode empirique, le calcul de la valence électrostatique. En effet une ambiguïté subsistait quant à la nature de l'un des sites anioniques (site 2b,  $O^{2-}$  ou  $F^-$ ) dans ce matériau, qui ne pouvait être résolue par les moyens expérimentaux à notre disposition. Les tableaux 1 et 2 montrent comment une analyse certes empirique, mais rigoureuse, de la structure cristalline par la méthode de la valence électrostatique a permis d'établir un modèle auto-cohérent de structure cristalline, où les valences calculées des ions présentent un accord convaincant avec les valeurs théoriquement attendues si le site 2b est occupé par un ion fluorure. En effet la valence des ions terbium est en excellent accord avec la valeur théorique, tandis que la valence de l'ion fluorure, supérieure à la valeur attendue, reste cohérente avec la position particulière associée à ce site (au centre d'un trimère  $[Tb_3F_{22}]^{11-}$ ). Au contraire l'hypothèse d'une occupation de ce site par un ion  $O^{2-}$  conduit à des valences incohérentes.

Tableau 1 : Valence électrostatique dans  $Rb_2AlTb_3F_{16}$  : site 2b occupé par des atomes de fluor (F(4)).

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	$V_{ex.}$	$V_{th.}$
Rb	3 x 0,083	3 x 0,038	3 x 0,089 3 x 0,086	-	0,888	1
Al	-	6 x 0,493	-	-	2,96	3
2 Tb <sup>IV</sup> + 1 Tb <sup>III</sup>	2 x 0,349	2 x 0,431	4 x 0,399	0,410	3,566	3,66
Coordinance anionique	2 Rb + 2 Tb	Rb + Tb + Al	2 Rb + 2 Tb	3 Tb		
$V_{exp.}$	0,864	0,962	0,973	1,23		
$V_{th.}$	1	1	1	1		

Tableau 2 : Valence électrostatique dans  $Rb_2AlTb_3F_{16}$  : site 2b occupé par des atomes d'oxygène.

	F(1)	F(2)	F(3)	O	$V_{ex.}$	$V_{th.}$
Tb <sup>IV</sup>	2 x 0,349	2 x 0,431	4 x 0,399	0,510	3,666	4
Coordinance anionique	2 Rb + 2 Tb	Rb + Tb + Al	2 Rb + 2 Tb	3 Tb		
$V_{ex.}$	0,864	0,962	0,973	1,53		
$V_{th.}$	1	1	1	2		

Il est d'ailleurs important de mentionner que dans le cadre d'une démarche empirique, l'analyse critique des résultats et l'exercice du doute scientifique doivent être réalisés avec la plus grande rigueur, et qu'il convient de limiter au maximum les approximations et les arrangements sémantiques. En effet un panel de données expérimentales ne pouvant que rarement être considéré comme exhaustif, d'importantes précautions doivent être prises dans l'interprétation des résultats et en particulier dans l'affirmation des conclusions. En particulier, toute interprétation contredisant la conclusion envisagée doit être falsifiée par les faits expérimentaux, sans quoi la conclusion envisagée ne peut être établie. Ainsi dans l'exemple précédent, le résultat déterminant n'est pas la cohérence des calculs de valence électrostatique en considérant la présence d'un ion  $F^-$ , mais l'incohérence de l'hypothèse basée sur la présence d'un ion  $O^{2-}$ . En conséquence, dans de nombreux cas, les conclusions d'une démarche empirique s'expriment au conditionnel, non pas parce qu'elles sont approximatives,

confuses ou spéculatives, mais parce qu'elles restent, généralement, falsifiables.

Ainsi, les observations expérimentales mentionnées ci-dessus nous ont amenés à suggérer qu'en milieu fluoré, les sites exclusivement occupés par les ions  $Tb^{4+}$  (donc à l'exclusion des distributions statistiques  $Tb^{3+}/Tb^{4+}$ ) sont toujours des sites de coordinence 8. Cette assertion fut infirmée quelques années plus tard par les travaux de thèse de L. Meddar, qui ont fourni plusieurs contre-exemples<sup>11</sup>.

La large prédominance de la coordinence 8 au sein des fluoroterbates apparaissait néanmoins comme une anomalie cristallographique, dont il fut proposé qu'elle soit reliée à la configuration électronique  $4f^7$  de cet ion (demi-couche remplie de symétrie sphérique). Cette idée a incité à étudier le comportement magnétique des fluoroterbates, en particulier les interactions magnétiques, et à tenter d'établir des corrélations entre les propriétés cristallographiques et magnétiques de fluorures de terbium tétravalent. Dans ce but, la démarche empirique qui a produit ces résultats offre un avantage essentiel, la mise en évidence d'un panel de fluoroterbates aux caractéristiques structurales très diversifiées. Comme le montre le tableau suivant, des compositions et des dimensionnalités (concernant l'enchaînement des polyèdres de coordination du terbium) très variées ont été obtenues, sur lesquelles il fut possible de s'appuyer pour étudier, toujours empiriquement, les interactions magnétiques dans ces matériaux.

Tableau 3 : Composition et dimensionnalité d'une sélection de fluoroterbates.

	Dimensionnalité « Tb »		Dimensionnalité « Tb »
$Li_4TbF_8$	0D	$KTbF_5$	2D
$Cd_2TbF_8$	0D	$RbTbF_5$	2D
		$CsTbF_5$	2D
$Li_2TbF_6$	1D	$Ca_5Tb_3F_{22}$	2D
$K_2TbF_6$	1D	« $Ca_3Tb_2F_{14}$ »	2D
$Rb_2TbF_6$	1D	$Sr_5Tb_3F_{22}$	2D
$CaTbF_6$	1D		
$SrTbF_6$	1D	$\alpha\text{-BaTbF}_6$	3D
$\beta\text{-BaTbF}_6$	1D	$Na_7Tb_6F_{31}$	3D
$CdTbF_6$	1D	$K_7Tb_6F_{31}$	3D
<i>Fluorures de terbium à valence mixte</i>			
$KTb_3F_{12}$	1D	$K_2Tb_4F_{17}$	3D
$Rb_2AlTb_3F_{16}$	2D	$RbAl_2Tb_4F_{22}$	3D
$CsTb_6F_{24}$	3D		

<sup>11</sup> L. Meddar & al, ZAAC, 2008, 634(3), 565-570

## Comportement magnétique des fluoroterbates

Les fluoroterbates étudiés ont été sélectionnés en recherchant une complémentarité des types structuraux. Les enchaînements polyédriques à caractère uni, bi et tridimensionnels (du point de vue du sous-réseau des ions magnétiques) qui les constituent forment un échantillonnage propice à l'étude des interactions magnétiques<sup>12</sup>.

Ainsi, l'évolution de la structure cristalline des fluoroterbates avec leur stœchiométrie permet de disposer de matrices dans lesquelles les ions  $Tb^{4+}$  sont isolés (0D :  $K_3TbF_7$ ), forment des chaînes (1D :  $K_2TbF_6$ ), des couches (2D :  $KTbF_5$ ) ou encore des enchaînements tridimensionnels (3D :  $K_7Tb_6F_{31}$ ). Il est ainsi possible d'appréhender le magnétisme de ces composés en termes de dimensionnalité du réseau magnétique.

Par ailleurs, le fait de disposer de familles de fluoroterbates structurellement homogènes, tels que les composés  $M_2TbF_6$  ( $M = Li, K, Rb$ ),  $M'TbF_6$  ( $M' = Ca, Sr, \beta\text{-Ba}, Cd$ ) ou encore  $MTbF_5$  ( $M = K, Rb, Cs$ ), dans lesquelles les paramètres structuraux varient sensiblement avec la nature de l'élément alcalin ou alcalino-terreux, permet d'approfondir la caractérisation des interactions magnétiques mises en jeu dans ces fluoroterbates.

Grâce à cette diversité à la fois structurale et compositionnelle, comme illustré par la figure 3, il a donc été possible de mener une étude empirique du comportement magnétique des fluorures de terbium tétravalent, en s'appuyant uniquement sur la connaissance des structures cristallines et l'analyse des données de la diffraction neutronique.

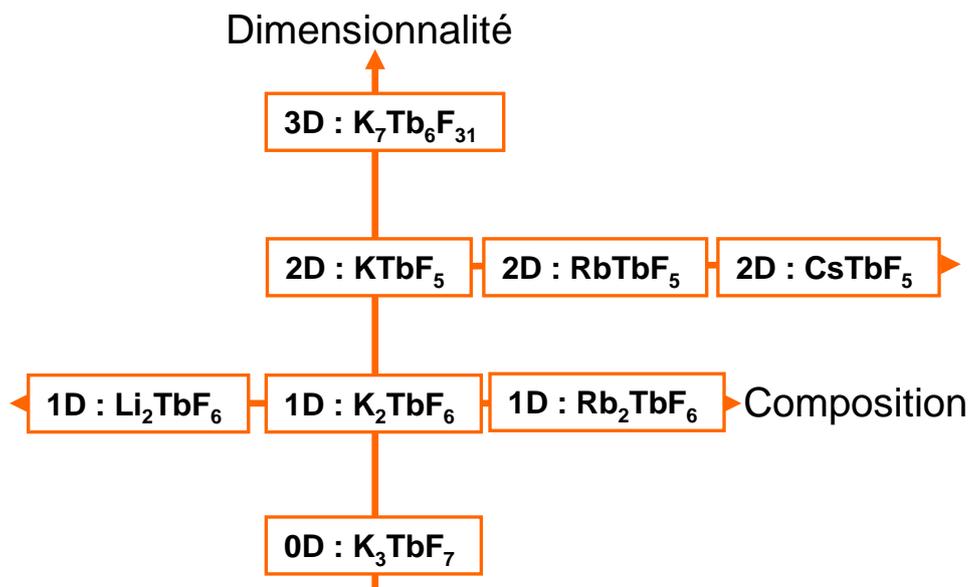


Figure 4 : Diversité structurale et compositionnelle des fluoroterbates

<sup>12</sup> Josse & al., Physica B, 2004, 350, e43-e45

Le tableau 4 résume les caractéristiques cristallographiques et magnétiques les plus pertinentes des fluoroterbates étudiés. Tandis que le magnétisme des terres rares est généralement dominé par des interactions de type dipolaire, dans le cas des fluoroterbates, l'apparition d'un ordre magnétique semble étroitement liée à l'existence de connexions par arêtes communes, dans l'enchaînement polyédrique caractérisant le sous-réseau des ions  $Tb^{4+}$ . Cela suggère fortement l'existence d'interactions d'échange, puisque les connexions des polyèdres impliquent le réseau anionique, tandis que les interactions dipolaires ne dépendent que du réseau des cations paramagnétiques.

Une première observation concernant ces résultats est que tous les composés à caractère unidimensionnel (dont l'enchaînement polyédrique repose sur la mise en commun d'arêtes) sont ordonnés magnétiquement. L'examen de la série des composés  $MTbF_5$  ( $M = K, Rb, Cs$ ), dans laquelle on constate l'absence d'ordre magnétique dans le composé  $CsTbF_5$ , suggère que la proportion d'arêtes communes dans l'enchaînement polyédrique est un facteur prépondérant dans l'établissement d'un ordre magnétique à longue distance. Cette assertion est renforcée par le comportement magnétique du composé dimorphe  $BaTbF_6$ , dont les deux variétés sont structurellement très différentes.

Il est alors intéressant de définir un paramètre caractérisant la nature des connexions polyédriques conduisant à l'enchaînement rencontré dans un composé donné, le mode de connexion des polyèdres :

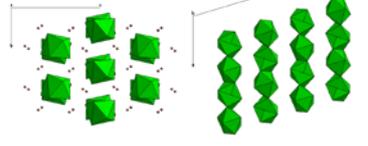
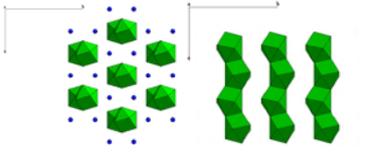
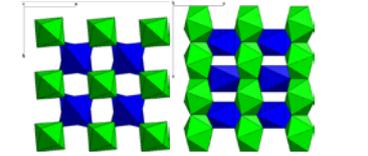
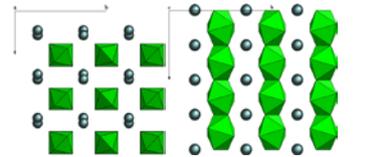
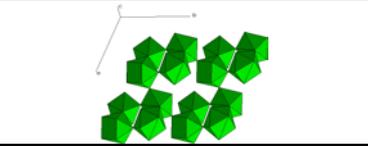
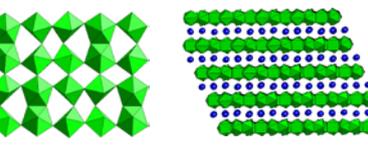
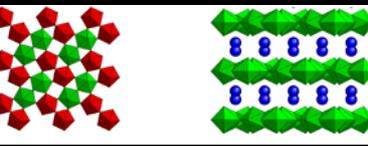
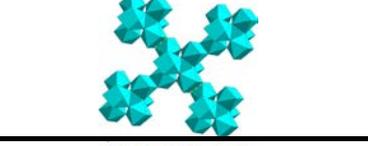
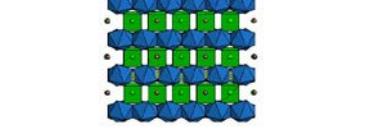
*« Le mode de connexion des polyèdres d'un atome cristallographiquement indépendant dans un type structural donné est le pourcentage relatif de sommets, arêtes et faces impliqués dans les connexions de ses polyèdres de coordination. »*

Par exemple, si un polyèdre de coordinence 8 partage une arête et six sommets avec les polyèdres voisins, il est impliqué dans 7 connexions, et le mode de connexion des polyèdres est égal à  $1/7 = 14,3\%$  d'arêtes et  $6/7 = 85,7\%$  de sommets (cas de  $\alpha$ - $ZrF_4$ ).

Il ressort de l'analyse de tous les résultats obtenus que tous les fluorures de terbium tétravalent présentant pour l'ion  $Tb^{4+}$  un mode de connexion des polyèdres supérieur ou égal à 50% d'arêtes sont ordonnés magnétiquement à 1,4 K.

La confirmation la plus significative de cette assertion est fournie par le comportement magnétique du fluorure dimorphe  $BaTbF_6$ , dont la variété basse température  $\alpha$  est caractérisée par un mode de connexion des polyèdres de 33% d'arêtes et ne présente pas d'ordre magnétique à 1,4 K ; tandis que la variété haute température  $\beta$  présente un mode de connexion des polyèdres de 100% d'arêtes et s'ordonne à  $T_N = 2,1$  K.

Tableau 4 Caractéristiques cristallographiques et magnétiques des fluoroterbates étudiés

Composé <i>Dimensionnalité</i>	Enchaînement polyédrique (CN** [8] de l'ion Tb <sup>4+</sup> )	PCM* Température d'ordre	Distances Tb-Tb (Å) (connexion)
Li <sub>2</sub> TbF <sub>6</sub> <i>1D</i>		100% arêtes T <sub>N</sub> = 2,02 K	3,74 / 3,83 (arêtes)
K <sub>2</sub> TbF <sub>6</sub> <i>1D</i>		100% arêtes T <sub>N</sub> = 1,6 K	3,72 (arêtes)
Rb <sub>2</sub> TbF <sub>6</sub> <i>1D</i>		100% arêtes T <sub>N</sub> = 2,1 K	3,77 (arêtes)
CaTbF <sub>6</sub> <i>1D</i>		100% arêtes T <sub>N</sub> ≅ 2,15 K	≈ 3,86 (arêtes)
CdTbF <sub>6</sub> <i>1D</i>		100% arêtes T <sub>N</sub> ≅ 2,75 K	≈ 3,85 (arêtes)
SrTbF <sub>6</sub> <i>1D</i>		100% arêtes T <sub>N</sub> = 2,65 K	≈ 3,85 (arêtes)
β-BaTbF <sub>6</sub> <i>1D</i>		100% arêtes T <sub>N</sub> = 2,10 K	3,88 (arêtes)
α-BaTbF <sub>6</sub> <i>3D</i>		66,6% sommets et 33,3% arêtes Aucun jusqu'à 1,4K	3,76 (arêtes) 4,26 / 4,32 / 4,61 (sommets)
KTbF <sub>5</sub> <i>2D</i>		50% arêtes et 50% sommets T <sub>N</sub> = 1,60 K	3,77 / 3,82 (arêtes) 4,11 / 4,20 (sommets)
RbTbF <sub>5</sub> <i>2D</i>		50% arêtes et 50% sommets T <sub>N</sub> ≅ 1,4 K	3,78 / 3,84 (arêtes) 4,12 / 4,19 / 4,28 (sommets)
CsTbF <sub>5</sub> <i>2D</i>		80% sommets et 20% arêtes Aucun jusqu'à 1,4K	3,76 (arêtes) 4,32 (sommets)
Na <sub>7</sub> Tb <sub>6</sub> F <sub>31</sub> <i>3D</i>		80% sommets et 20% arêtes Aucun jusqu'à 1,4K	3,69 (arêtes) 4,19 / 4,24 (sommets)
KTb <sup>III</sup> Tb <sup>IV</sup> <sub>2</sub> F <sub>12</sub> <i>1D</i>		100% arêtes (Tb <sup>4+</sup> -Tb <sup>4+</sup> ) 100% sommets (Tb <sup>3+</sup> -Tb <sup>4+</sup> ) T <sub>N</sub> = 3,65K	3,77 (arêtes) 4,29 (sommets)

\* PCM = mode de connexion des polyèdres (Polyhedra Connection Mode)

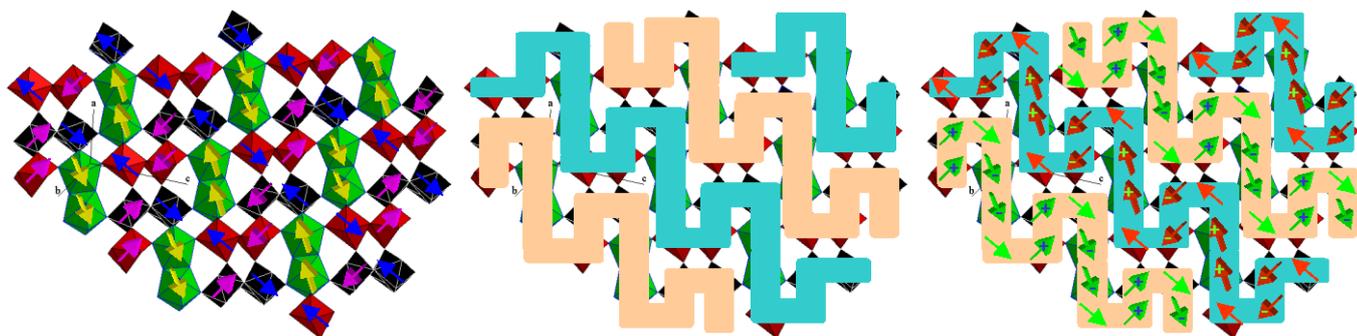
\*\* CN = coordinence

Cette corrélation entre mode de connexion des polyèdres et ordre magnétique incite à entreprendre une étude plus détaillée des interactions magnétiques dans les fluoroterbates.

Au premier abord les températures d'ordre très basses rencontrées dans les fluoroterbates illustrent la faible énergie mise en jeu dans les interactions magnétiques. Cela suggère que leur comportement magnétique résulte de l'établissement d'interactions dipolaires, généralement prédominantes dans de telles situations. De plus, en raison du caractère interne des orbitales 4f, les interactions d'échange directes sont *a priori* exclues, et les interactions indirectes (superéchange) sont considérées comme fortement improbables. Enfin bien que l'anisotropie magnétocristalline soit de première importance en ce qui concerne le magnétisme des éléments 4f, celle-ci ne peut être invoquée dans le cas de l'ion Tb<sup>4+</sup>. En effet sa configuration électronique 4f<sup>7</sup> est caractérisée par une distribution sphérique de la densité électronique qui n'affecte pas l'anisotropie magnétocristalline.

Par ailleurs le fait qu'une connexion par mise en commun d'une arête implique nécessairement une distance Tb – Tb plus courte (ce qui favorise les interactions dipolaires) ne justifie pas la relation mise en évidence entre le mode de connexion des polyèdres et l'apparition d'un ordre magnétique à longue distance à 1,4 K. En effet, l'analyse topologique des fluorures α-BaTbF<sub>6</sub> et β-BaTbF<sub>6</sub> montre que le premier est plus favorable à l'établissement d'interactions dipolaires<sup>13</sup>, et devrait être ordonné à une température supérieure à β-BaTbF<sub>6</sub> si seules ces interactions conditionnent son comportement magnétique.

La structure magnétique de KTbF<sub>5</sub> est d'ailleurs une preuve encore plus convaincante de l'existence de ces interactions d'échange, puisque les moments magnétiques « suivent » les chaînes crénelées de polyèdres connectés par des arêtes communes, qui apparaissent comme des « chemins de propagation » des interactions magnétiques. Un tel effet directionnel ne saurait être induit par des interactions dipolaires, et ne devrait avoir, en tout état de cause, aucun lien avec le réseau anionique.



<sup>13</sup> M. Josse & al, J. Solid State Chem., 2012, 185, 229-237

Figure 5 : structure magnétique de  $\text{KTbF}_5$  brute, chemins de propagation et corrélation entre les deux

A ce stade, on peut faire deux remarques sur la démarche empirique mise en jeu ici :

- en plus du panel de résultats expérimentaux, analysés globalement, on peut être conduit à développer des outils *ad-hoc* (ici, le mode de connexion des polyèdres) pour analyser et interpréter les faits expérimentaux. Sans remettre en cause la validité de cet outil, les conclusions qu'il a permis d'établir restent falsifiables : dans ce cas, un contre-exemple a été identifié par L. Meddar<sup>14</sup>.
- La remarquable corrélation entre les structures cristallines et magnétiques de  $\text{KTbF}_5$  a pu être établie grâce à une étude cristallographique approfondie de cette structure, spécifiquement orientée vers l'établissement de cette corrélation. Celle-ci a été initiée après la découverte du lien entre la mise en ordre magnétique et le mode des connexions des polyèdres.

Ainsi, la démarche empirique est dynamique, et il est important que les faits expérimentaux, les analyses et les conclusions soient régulièrement questionnés, à l'aune :

- de nouveaux faits expérimentaux,
- de la conception d'outils d'analyse *ad-hoc* inspirés des conclusions initialement tirées de l'étude du système,
- d'analyses réalisées sous un nouvel angle inspiré par les conclusions initialement tirées de l'étude du système.

### **Conclusion**

Les démarches empiriques mises en œuvre dans ces travaux ont alimenté les problématiques étudiées et les ont enrichies, en particulier grâce à la découverte :

- d'un nouvel exemple du comportement cristallographique particulier des fluoroterbates ( $\text{CaTbF}_6/\text{CdTbF}_6$ )
- de l'existence d'interaction de superéchange dans les fluoroterbates

Les analyses et interprétations qui ont permis d'obtenir ces résultats se sont appuyées exclusivement sur des données expérimentales (DRX, DN) et des outils empiriques (valence électrostatique, mode de connexion des polyèdres...), à l'exception de la modélisation des structures cristallines et magnétiques. La mise en évidence d'interactions de superéchange est un résultat remarquable<sup>15</sup>, puisqu'à l'heure actuelle, il n'existe pas de modèle théorique solidement établi pour de telles interactions, bien que certaines études aillent dans le sens de nos conclusions<sup>16</sup>.

---

<sup>14</sup> L. Meddar, "Etude magnétique du fluorure  $\text{K}_2\text{CaTb}_2\text{F}_{12}$ ", Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2008

<sup>15</sup> LLB scientific report, (2005) 24-25

<sup>16</sup> J. Kunes & al, J. Phys. Soc. Jap., 2005, 74(5), 1408–1411

## VII – L'ETUDE DES TTB " $Ba_2LnFe(Nb,Ta)_4O_{15}$ " : APPORTS DE LA CRISTALLOCHIMIE

Depuis février 2005, je développe au sein de l'équipe « Matériaux ferroélectriques, céramiques et composites » de l'ICMCB, dirigée par Mario Maglione jusqu'à cette année, la thématique « multiferroïques ». Celle-ci est désormais un axe de recherche bien établi que j'essaie d'animer par des choix originaux et créatifs, dans un contexte international marqué par une intense activité.

Les matériaux que nous étudions actuellement sont les Bronzes Quadratiques de Tungstène ou «Tetragonal Tungsten Bronze» (TTB), principalement sous forme de céramiques. Leur particularité tient dans les trois types de canaux présents dans leur charpente octaédrique, qui autorisent de nombreuses substitutions, aussi bien dans les canaux en question qu'au sein du réseau octaédrique (figure ci-dessous).

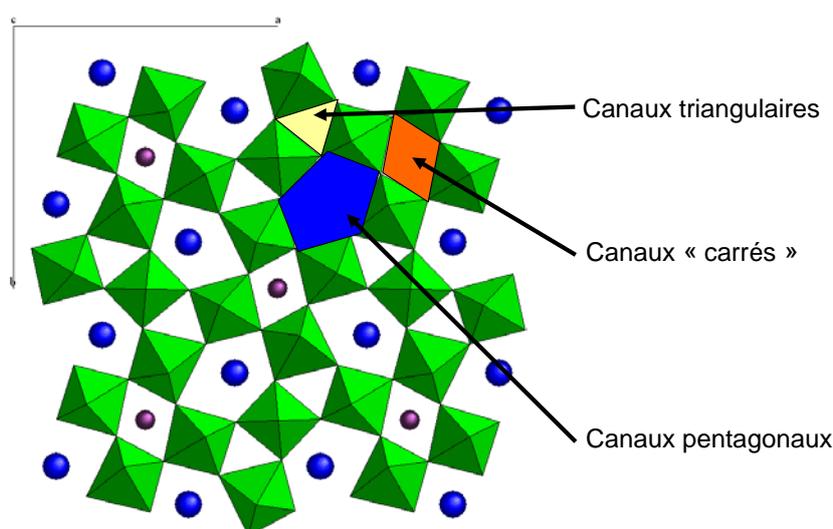


Figure 6 : Structure cristalline des TTB

Ces caractéristiques ont permis aux chimistes du solide de réaliser un large éventail de substitutions<sup>17</sup>, au sein des différents types de canaux ou dans la charpente octaédrique. Cela a conduit à la découverte des niobates ferroélectriques de structure TTB, dont le composé  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ <sup>18</sup> peut être considéré comme l'archétype. Les propriétés physiques intéressantes de ce matériau (ferroélectricité, optique non-linéaire...) ont engendré une intense activité de chimie du solide qui a débouché sur la découverte d'un grand nombre de nouvelles compositions ferroélectriques<sup>19</sup> et relaxeur<sup>20</sup>.

<sup>17</sup> A. Simon & al., C. R. Chimie, 2006, 9, 1268-1276 (par exemple)

<sup>18</sup> J.E. Geusic & al, Appl. Phys. Lett., 1967, 11, 269-271

<sup>19</sup> J. Ravez & al., J. Solid State Chem., 2001, 162(2), 260-265

<sup>20</sup> J. Ravez & al., C.R. Chimie, 2002, 5(3), 143-148

Le choix des TTB répond également à une volonté de diversifier les familles cristallochimiques dans lesquelles des propriétés multiferroïques<sup>21</sup> sont recherchées. En effet, en 2005-2006<sup>22</sup>, plus de 85% des publications dédiées aux multiferroïques s'intéressaient à des matériaux de type pérovskite ou étroitement reliés à ce type structural. En particulier, environ 50% de ces publications portaient sur BiFeO<sub>3</sub> ou un matériau de la même famille, et 25% portaient sur la famille des RMnO<sub>3</sub> (R = terre rare).

Il apparaissait ainsi opportun de diversifier les types structuraux, mais aussi les stratégies visant à découvrir de nouveaux matériaux multiferroïques, car la thématique des matériaux multiferroïques avait (ré)émergé au sein de la communauté de la physique du solide, et plus particulièrement des matériaux magnétiques. La stratégie prédominante était alors d'induire des distorsions polaires au sein de phases ferromagnétiques. Notre culture de la chimie du solide et des matériaux ferroélectriques apparaissait donc comme une opportunité d'explorer une voie originale, en cherchant à induire l'apparition d'une aimantation spontanée au sein d'une matrice ferroélectrique par des substitutions cationiques appropriées. C'est cette approche que nous avons développée, et défendue, dans le cadre de notre participation au projet européen "MaCoMuFi", qui a émergé du réseau d'excellence "FAME".

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la famille Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), suite à un court article de Fang & Roth<sup>23</sup> qui mentionnait, sans fournir de données expérimentales, le caractère ferroélectrique et ferrimagnétique, à température ambiante, de ces matériaux. Le groupe « Ferroélectriques » de l'ICMCB entretient en effet une longue tradition d'étude de matériaux de structure TTB, et ce système apparaissait donc comme un point de départ idéal pour le développement de matériaux multiferroïques. Nous avons confirmé que plusieurs représentants de cette famille présentent des propriétés physiques extrêmement intéressantes à température ambiante, ce qui a permis d'axer la thèse d'Elias Castel sur l'étude de cette famille. Ces propriétés sont liées, comme montré dans la suite, à la présence simultanée d'un composé ferromagnétique (ferrite de baryum BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) et d'un composé ferroélectrique (TTB) dans l'échantillon : il s'agit de composites multiferroïques. La particularité de ce système est que la phase ferromagnétique se forme spontanément au cours de la synthèse de la phase ferroélectrique, dans des proportions dictées par des phénomènes cristallochimiques.

---

<sup>21</sup> Un bref "glossaire" en annexe propose quelques éléments de définition, du point de vue du cristallographe, concernant les ferroïques, et parmi eux les ferroélectriques et les relaxeurs.

<sup>22</sup> M. Fiebig, J. Phys. D.: Appl. Phys. 38 (2005) R123-R152

<sup>23</sup> P.H. Fang & al., J. Appl. Phys., 1960, 31(5), S278

## Cristallochimie de composites multiferroïques

L'étude cristallochimique des composites, puisqu'il s'agit de systèmes multiphasés, n'est généralement pas considérée comme pertinente, voire digne d'intérêt. En effet les propriétés spécifiques d'un système composite dépendent plus, en premier lieu, de la nature, la qualité et les propriétés des interfaces que de la cristallochimie des phases qui le composent (bien que leurs orientations cristallographiques constituent très probablement l'ultime niveau de contrôle des interfaces). Néanmoins la famille des TTB de formulation  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  ne s'apparente pas, en premier lieu, à ce type de composites où deux phases *ad-hoc* ont été assemblées pour obtenir des propriétés exaltées, voire inaccessibles, grâce aux couplages interfaciaux. Dans ces composites, les propriétés diélectriques et magnétiques sont étroitement dépendantes d'un unique paramètre cristallochimique : le rayon ionique de la terre rare introduite dans la matrice TTB<sup>24</sup>. Dans cette famille de TTB, le réseau octaédrique est statistiquement occupé par les ions  $Fe^{3+}$  et  $Nb^{5+}$ . Les ions  $Ba^{2+}$  sont localisés dans les canaux pentagonaux, tandis que la terre rare occupe le canal carré. Ce dernier est le siège d'une distorsion significative liée à la présence des ions  $Ln^{3+}$ , qui sont réticents à adopter la coordinence 12 associée à ce canal (des coordinences 8 ou 9 sont plus répandues pour ces ions). En conséquence les ions  $O^{2-}$  des octaèdres adjacents se réarrangent, et les octaèdres eux-mêmes se réorientent, afin d'offrir un meilleur environnement pour la terre rare. Les réseaux cationiques correspondant aux sites octaédriques et aux canaux de section carrée et pentagonale sont peu affectés par ces distorsions induites par l'accommodation de la terre rare dans la matrice TTB. La figure 7 montre que les ions  $Ln^{3+}$ , à travers les distorsions qu'ils induisent, sont responsables de l'évolution non linéaire du volume de maille dans la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ . Pour les plus petites terres rares dans la série (Sm, Eu, Gd), des phases parasites de type  $LnNbO_4$  apparaissent en quantité significative (> 1%). La formation de ces phases secondaires indique que les petites terres rares ne sont pas totalement incorporées dans la matrice TTB. L'évolution du volume de maille des TTB pour les petites terres rares suggère que cette incorporation incomplète est liée à la capacité limitée de distorsion du réseau octaédrique tridimensionnel. On peut ainsi séparer la série en deux groupes, sur des bases cristallochimiques : La-Nd (accommodation totale ou quasi-totale des terres rares) et Sm-Gd (accommodation partielle des terres rares, formation de  $LnNbO_4$ ).

---

<sup>24</sup> M. Josse & al., Solid State Sci., 2009, 11(6), 1118-1123

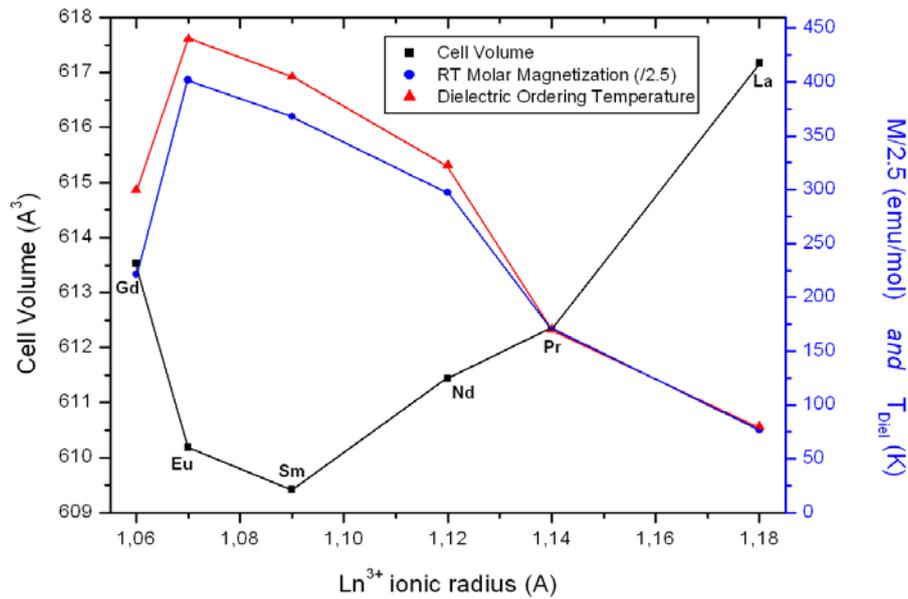


Figure 7 : Corrélations cristallochimiques dans le système  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$

La figure 7 montre également que les propriétés diélectriques sont intimement liées à la nature de la terre rare insérée, à travers l'évolution de la « température d'ordre diélectrique »  $T_{Diel}$ . Cependant les comportements diélectriques dans la série sont plus diversifiés, puisqu'on obtient un ferroélectrique pour  $Ln = Nd, Sm, Eu$ , et un relaxeur pour  $Ln = La, Pr, Gd$ . Dans les ferroélectriques, les polarisations telles qu'extraites des cycles ferroélectriques sont faibles ( $\sim 1 \mu C.cm^{-2}$ ), si on les compare aux polarisations des meilleurs TTB ferroélectriques ( $10-20 \mu C.cm^{-2}$ ). Ces faibles polarisations pourraient être dues aux distorsions du réseau anionique qui induisent des réorientations des dipôles, et réduisent ainsi la polarisation macroscopique. Les études structurales réalisées sur les TTB ferroélectriques de cette famille ont montré que les dipôles sont engendrés par une position excentrée des ions  $Nb^{5+}$  selon l'axe c.

Comme indiqué auparavant, les céramiques TTB de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  sont des composites multiferroïques, et possèdent toutes (sauf  $Ln = La$ ) une aimantation spontanée à température ambiante. Cette aimantation est elle aussi corrélée à la nature de la terre rare insérée dans la matrice TTB, qui influence donc directement leur comportement magnétique. La phase secondaire  $BaFe_{12}O_{19}$  (BFO), détectée par microsonde de Castaing, est responsable des propriétés magnétiques de nos céramiques et de leur nature de composites multiferroïques.

La présence de ferrite de baryum (et la teneur en BFO), peut être reliée à un mécanisme cristallochimique qui gouverne les autres caractéristiques de ce système. Comme mentionné précédemment, pour accommoder les ions  $Ln^{3+}$ , le réseau anionique du TTB doit subir des distorsions. Cependant ses capacités de distorsion sont limitées et induisent une accommodation partielle des ions  $Ln^{3+}$  (à l'exception de  $Ln = La$ ) et un déficit de charges

positives dans la matrice TTB. La neutralité électrique de la phase TTB est alors assurée par un réajustement du rapport Fe/Nb (1/4 pour la composition nominale, 1/4,8 pour Ln = Eu), conduisant à un appauvrissement en fer du TTB. En parallèle, la terre rare non accommodée par la matrice TTB réagit avec l'oxyde de niobium pour former une fergusonite  $\text{LnNbO}_4$ . Le système contient alors un excès d'oxyde de fer qui réagit avec une petite quantité de baryum pour former la phase ferromagnétique  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Finalement, il apparaît que la terre rare introduite dans la matrice TTB a une influence directe sur sa stabilité chimique, son comportement cristallographique et les propriétés physiques du système. En particulier les propriétés magnétiques et diélectriques sont directement corrélées au volume de maille, et ces trois variables dépendent d'un unique paramètre cristallographique, le rayon ionique de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$  présent dans les canaux de section carrée. Ainsi, les céramiques multiferroïques de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  peuvent être considérées comme des « composites cristallographiques ».

L'intérêt spécifique de ces matériaux réside dans la formation *in-situ* de la phase ferromagnétique (BFO) durant la synthèse de la phase ferroélectrique (TTB). Une telle situation est susceptible d'améliorer la qualité et la répartition des interfaces ferromagnétique/ferroélectrique dans le matériau composite, par rapport à un simple mélange de poudres. Par ailleurs cela permet, en réalisant des substitutions chimiques adéquates dans la phase ferroélectrique, de contrôler la quantité de phase ferromagnétique dans le composite.

Au final, le système comporte trois membres présentant des cycles d'aimantation et de polarisation à température ambiante (voir figure ci-dessous), ainsi que trois membres présentant un comportement relaxeur, peu commun en ce qui concerne les multiferroïques.

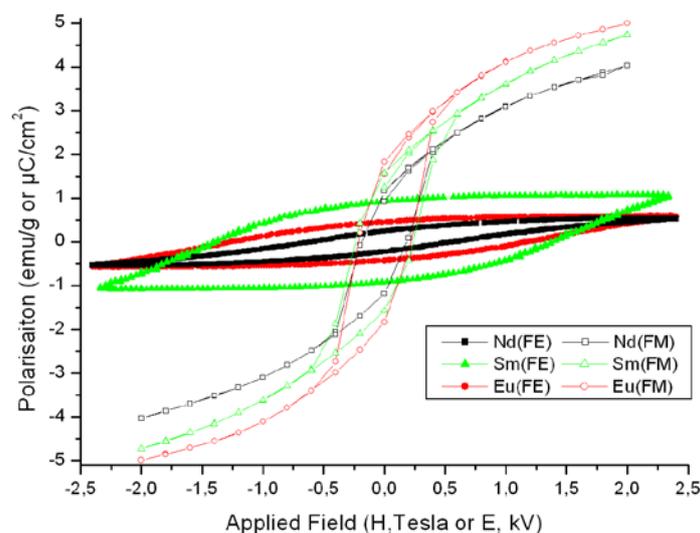


Figure 8 : cycles d'hystérésis ferroélectriques (FE) et ferromagnétiques (FM) à l'ambiante

Il est important ici, de percevoir l'apport essentiel de la cristallographie dans la compréhension de ce système. En effet l'observation de propriétés physiques intéressantes issues de phases secondaires ne paraît pas extraordinaire, mais dans ce cas l'étude cristallographique du système a permis de montrer ses spécificités, le contrôle de ses propriétés chimiques, structurales et physiques par un unique paramètre cristallographique n'étant pas la moindre. En prime, cette compréhension cristallographique ouvre des perspectives pour développer cette famille de matériaux, en particulier en tentant de contrôler plus finement le mécanisme à l'origine de la formation de la ferrite de baryum. Il est important de noter que ces résultats ont été obtenus grâce à une certaine diversité compositionnelle : bien que leurs propriétés physiques ne soient pas "enthousiasmantes", les céramiques à base de lanthane ont fourni le point de référence indispensable à une démarche purement empirique.

### **Contrôle des propriétés magnétiques des TTB multiferroïques**

La formation de la ferrite de baryum résultant de la présence d'oxyde de fer non incorporé dans la matrice TTB, il semble possible de provoquer cette réaction en ajoutant un excès d'oxyde de fer lors de la préparation des composites. Cela permettrait alors de contrôler, dans une certaine mesure, les propriétés magnétiques du système. Nous avons testé (thèse Elias Castel) cette hypothèse en incorporant 1, 2 et 5% massique d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en excès dans des composites basés sur  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$ <sup>25</sup>. En effet, l'absence d'une aimantation spontanée pour  $\text{Ln} = \text{La}$  permet de valider, en cas de succès, le mécanisme de formation de la ferrite de baryum. Parallèlement, la possibilité de contrôler par ce mécanisme la quantité de ferrite de baryum dans le système sera confirmée ou infirmée, pour  $\text{Ln} = \text{Eu}$ .

Dans les composites basés sur le lanthane, l'ajout d'oxyde de fer a provoqué l'apparition d'une aimantation spontanée à température ambiante, avec des cycles d'hysteresis caractéristiques de la réponse de la ferrite de baryum. L'amplitude de l'aimantation spontanée est apparue directement proportionnelle à la quantité d'hématite ajoutée pour  $\text{Ln} = \text{La}$ . Cela valide le mécanisme envisagé de formation de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  et confirme que ce mécanisme force la phase TTB à « libérer » du baryum en faible quantité pour permettre sa formation.

---

<sup>25</sup> E. Castel & *al.*, J. Magn. Magn. Mater., 2009, 321(11), 1773-1777

Dans les composites basés sur l'euporium, des résultats similaires ont été obtenus, confirmant que le mécanisme de formation de BFO peut être activé pour augmenter l'aimantation dans une composition déjà multiferroïque, comme le montre la figure 9.

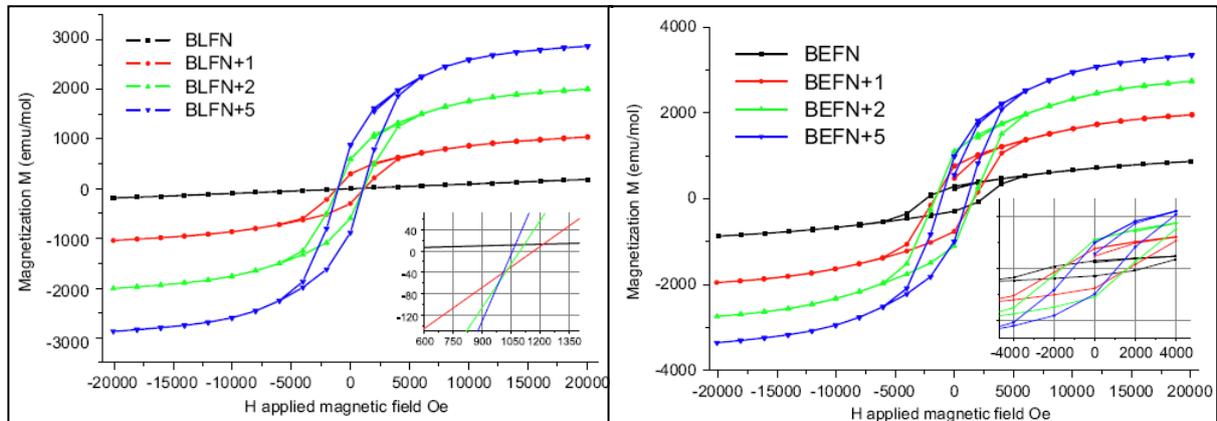


Figure 9 : Cycles d'hystérésis ferromagnétiques à l'ambiante de céramiques  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  ( $Ln = La, Eu$  : BLFN, BEFN) pour différent ajouts d'hématite (1, 2 et 5% : +1, +2, +5)

Le mécanisme chimique associé à la formation spontanée de ferrite de baryum dans ce système TTB peut alors être décrit par la relation suivante, pour  $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$  :



On retrouve dans cette relation la dépendance à un unique paramètre, la nature de la terre rare introduite dans la matrice TTB, qui se traduit ici par « x », la teneur en terre rare. On rend ainsi compte de la formation des 3 phases rencontrées dans le système, et de leurs teneurs respectives. A ce titre, on peut comparer les compositions attendues pour la phase TTB, d'après cette relation, à celle obtenue par microsonde, présentée dans le tableau 5.

Tableau 5 : Compositions des TTB, obtenues expérimentalement (haut) et calculées (bas)

Microsonde (hypothèses : occupation totale des sites octaédriques (Fe+Nb = 5), teneur en oxygène ajustée pour la neutralité électrique)					
Ln	Ba	Ln	Fe	Nb	O
Pr	1,95	0,95	0,96	4,04	14,91
Nd	1,98	1,01	0,96	4,04	15,03
Sm	1,88	0,85	0,87	4,13	14,78
Eu	1,92	0,80	0,86	4,14	14,76

Calculé pour différentes valeurs de x dans $Ba_{2-x/8}Ln_{1-x}Fe_{1-3x/2}Nb_{4+3x/2}O_{15-x/8}$						
x=LnNbO <sub>4</sub>	3x/24=BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Ba	Ln	Fe	Nb	O
0,02	0,0025	1,9975	0,98	0,97	4,03	14,9975
0,06	0,0075	1,9925	0,94	0,91	4,09	14,9925
0,1	0,0125	1,9875	0,9	0,85	4,15	14,9875
0,15	0,01875	1,98125	0,85	0,775	4,225	14,98125
0,2	0,025	1,975	0,8	0,7	4,3	14,975

L'accord est assez bon entre les compositions déterminées par microsonde et celles évaluées empiriquement à partir de la formule précédente. La teneur en ferrite de baryum évaluée par cette formule est d'ailleurs compatible avec sa non-détection par diffraction des rayons X (et par MEB dans plusieurs cas), puisqu'elle se situe en dessous du seuil de détection de ces techniques (~1%).

Après avoir validé et détaillé le mécanisme en jeu lors de la formation de BFO, et mis en évidence un procédé permettant d'améliorer les propriétés magnétiques du système, nous avons tenté de l'appliquer à d'autres systèmes de structure TTB. En effet les polarisations observées dans le système  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  sont assez faibles, et il serait intéressant de provoquer la formation de ferrite de baryum à partir de TTB tels que  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ , ou encore  $BaLaNb_5O_{15}$  (de comportement relaxeur). Cependant, quelle que soit la méthode de préparation, nous n'avons jamais pu déclencher la formation de BFO en ajoutant un excès d'hématite dans ces systèmes. Ce dernier constat montre la spécificité des composites multiferroïques issus du système  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ .

Il est important de rappeler que le mécanisme chimique à l'origine de la formation de BFO n'aurait pas pu être élucidé sans une compréhension fine de la cristallographie de ce système, et qu'il a été confirmé par une démarche empirique. Or, puisque ce mécanisme traduit l'équilibre compositionnel qui s'établit au cours de la préparation de ces matériaux, il revêt une importance critique dans le développement de nouvelles mises en formes (couches minces, monocristaux) pour ce système.

### **Comportements diélectriques inattendus, crossover ferroélectrique/relaxeur**

Dans ces exemples, une démarche « anodine » de la chimie du solide et de la cristallographie (l'étude de l'évolution des propriétés physiques et structurales au sein d'une solution solide), a permis de mettre en évidence des comportements diélectriques originaux.

#### *La solution solide $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$*

On peut trouver parmi les TTB de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  des ferroélectriques et des relaxeurs, et il est intéressant d'étudier le passage de l'un à l'autre de ces comportements. Cela a été réalisé avec la solution solide  $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$  (thèse Elias Castel) dans laquelle l'un des termes (Nd) est ferroélectrique, tandis que l'autre est relaxeur (Pr). Cette étude a révélé un comportement original avec la persistance des deux types de comportement

au sein des compositions intermédiaires de cette solution solide<sup>26</sup>. Ainsi, lorsque l'on refroidit des céramiques pour lesquelles  $0 < x < 1$ , on provoque une transition d'un état ferroélectrique à un état relaxeur. Une telle transition est inattendue car elle correspond, à première vue, à la disparition d'un ordre polaire à longue distance au profit d'un ordre polaire à courte distance.

Il est apparu que dans ce système, la substitution des ions  $\text{Nd}^{3+}$  par des ions  $\text{Pr}^{3+}$  provoque une diminution de l'amplitude de la transition ferroélectrique, qui cependant intervient à une température relativement stable dans tout le domaine de composition. Cette stabilité de la température de transition est également surprenante, les substitutions effectuées dans un matériau ferroélectrique affectant fortement, en général, sa température de transition.

Parallèlement, la signature d'un comportement relaxeur à basse température s'amplifie au fur et à mesure que la teneur en praséodyme augmente. Ces évolutions ne s'accompagnent pas de modifications significatives de la structure avec la composition, tout au moins pour ce qui concerne la diffraction des rayons X sur poudre.

Pour les compositions intermédiaires de la solution solide, un crossover ferroélectrique/relaxeur apparaît quel que soit le taux de substitution (voir figure 10). C'est également une caractéristique surprenante de cette solution solide, car si ce comportement a été identifié dans d'autres systèmes, cela a toujours été dans un domaine de composition restreint. Des mesures de cycles d'hysteresis ferroélectrique ont néanmoins confirmé les évolutions mises en évidence par des mesures diélectriques, et montré la diminution de la polarisation avec l'introduction d'ions  $\text{Pr}^{3+}$ , en accord avec l'effondrement de l'amplitude de la transition ferroélectrique.

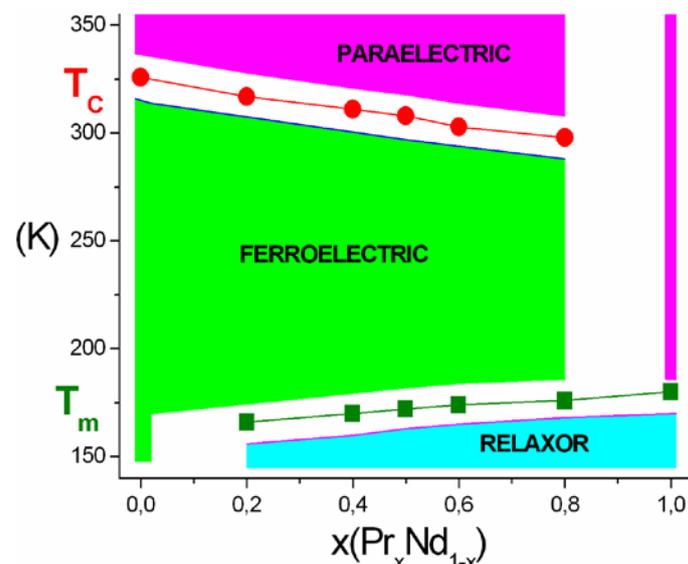


Figure 10 : diagramme de phase diélectrique de la solution solide  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$

<sup>26</sup> E. Castel & al., J. Phys. Cond. Mat., 2009, 21(45), 452201

Concernant l'état relaxeur, ses paramètres caractéristiques (énergie d'activation, température de Vogel-Fulcher) évoluent continûment avec la teneur en praséodyme, montrant l'implication de cet élément dans le mécanisme à l'origine de l'effet relaxeur. Cependant ce mécanisme n'a pas pu être élucidé au cours de cette étude.

Ces résultats originaux ont éveillé l'intérêt de la communauté européenne de physique des solides<sup>27</sup> et même suscité une controverse immédiate<sup>28</sup> concernant l'état relaxeur (susceptible d'être en réalité un état de verre dipolaire). Ils ont conduit l'équipe du Pr. Juras Banys (Université de Vilnius, Lituanie) à nous proposer une collaboration, concernant la caractérisation de ce système par spectroscopie diélectrique large bande<sup>29</sup>. Devant l'intérêt porté aux comportements diélectriques originaux dans les niobates de structure TTB, et dans le but de rassembler les données expérimentales nécessaires à une meilleure compréhension empirique de ces comportements, nous avons orienté une partie de nos activités vers leur recherche au sein d'autres solutions solides

*La solution solide  $Ba_{6-2x}Ln_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$*

Parmi les systèmes dérivés de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ , la solution solide  $Ba_{6-2x}Ln_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$  présente également un crossover d'un état ferroélectrique vers un état relaxeur. Dans ce système le crossover intervient cette fois essentiellement en fonction de la composition dans le système, plutôt qu'en fonction de la température comme précédemment.

Ce système avait été étudié originellement par François Roulland durant son post-doctorat pour ajuster la teneur en terre rare du TTB tout en maintenant les canaux pentagonaux et carrés remplis<sup>30</sup>. L'objectif, qui a été atteint, était d'obtenir des TTB dérivés de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  mais exempts de phases secondaires. Par ailleurs la formule qui le caractérise ( $Ba_{6-2x}Ln_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ ) est telle qu'une évolution des propriétés physiques dans ce système peut être attribuée, en première approximation, à l'évolution de la teneur en terre rare. En effet la formulation de cette solution solide est telle que le déficit en terre rare dans le canal de section carrée est compensé par l'accommodation de baryum qui garantit l'occupation totale des canaux de section carrée, tandis qu'un réajustement du rapport Fe/Nb garantit la neutralité électrique et la pleine occupation des sites octaédriques. On peut alors considérer la teneur en terre rare comme le paramètre majeur dans ce système. Au-delà de la

---

<sup>27</sup> Europhysics News, 2009, 40(6), 15

<sup>28</sup> V.A. Stephanovitch, J. Phys. Cond. Mat., 2010, 22(23), 235902

<sup>29</sup> M. Kinka & al., IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Freq. Contr., 2012, 59(9), 1879-1882

<sup>30</sup> F. Roulland & al., Solid State Sci., 2009, 11(9), 1709-1716

confirmation du lien étroit existant entre l'accommodation de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  et les propriétés physico-chimiques du système, un comportement diélectrique inattendu a été observé.

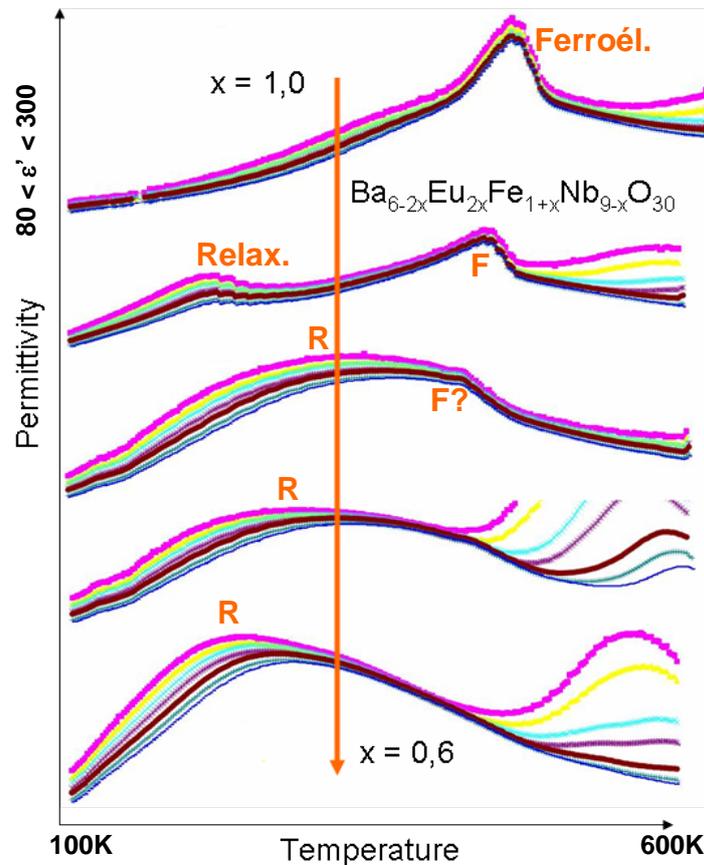


Figure 11 : Evolution de la partie réelle de la permittivité au sein de la solution solide  $\text{Ba}_{6-2x}\text{Eu}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$

En sus de la transition ferroélectrique vers 440K, dont l'amplitude décroît rapidement avec la diminution de la teneur en europium, une signature relaxeur a été observée. Celle-ci évolue significativement avec la composition, se manifestant à plus basse température, mais avec une plus grande amplitude, pour les faibles teneurs en europium (figure 11).

Contrairement au cas de la solution solide "Pr/Nd", on voit dans ce système une évolution significative de la signature diélectrique observée à basse température. Si le mécanisme impliqué dans le comportement relaxeur n'est pas formellement élucidé, le désordre introduit par le remplacement des ions  $\text{Eu}^{3+}$  par des ions  $\text{Ba}^{2+}$  au sein des canaux de section carrée pourrait jouer un rôle. En effet dans l'archétype des relaxeurs de type pérovskite,  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ , c'est le caractère non statistique, à l'échelle locale, de la distribution des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$  qui est à l'origine de la formation de nanorégions polaires, responsables de la signature diélectrique si caractéristique des relaxeurs.

Un autre élément remarquable dans le comportement de ce système, est qu'avec la substitution  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ , pour des raisons de neutralité électrique, la teneur en niobium, élément

ferroélectriquement actif, augmente. Cela signifie qu'au sein du réseau octaédrique, le nombre de dipôles (de sites ferroélectriquement actifs) augmente, et les corrélations ferroélectriques devraient donc se trouver renforcées (en termes de densité, de portée, sinon en termes d'amplitude...). Or, malgré ce constat, la transition ferroélectrique disparaît, et le comportement relaxeur apparaît à des températures de plus en plus basses lorsque la teneur en ions  $\text{Nb}^{5+}$  augmente. Cela montre que les propriétés diélectriques de ce système sont gouvernées par une force motrice plus complexe que la simple présence d'ions ferroélectriquement actifs, ou encore la perturbation des corrélations ferroélectriques par un désordre chimique. Il devient alors important d'augmenter encore la diversité des systèmes étudiés, en confirmant le comportement observé dans des systèmes similaires (réalisé par Pierre Heijboer et Anthony Bertrand pour le système  $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ), en étudiant d'autres mécanismes de substitution dans les TTB de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeN}_4\text{O}_{15}$ , ou en recherchant des comportements similaires dans des systèmes TTB significativement différents en termes de composition chimique. On peut par ailleurs relever que le comportement diélectrique de cette solution solide n'avait pas, initialement, retenu notre attention, comme on peut le constater dans l'article correspondant. Ce sont les résultats obtenus par ailleurs (système "Pr/Nd") qui nous ont conduit à réexaminer puis reconsidérer ce système et ses propriétés, ce qui illustre le caractère dynamique de la démarche empirique, mentionné précédemment.

#### *La solution solide $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$*

La substitution du niobium par le tantale est une démarche que l'on peut qualifier de classique dans l'étude des niobates ferroélectriques, de structure TTB ou non. Les ions  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$  ont en effet des caractéristiques cristallographiques relativement semblables (rayons ioniques semblables, prédominance des environnements hexacoordinés). Ils diffèrent cependant par la nature de la liaison métal-oxygène, et donc par l'amplitude des interactions ferroélectriques. Une première étude de ce type a été réalisée au cours de la thèse de doctorat d'Elias Castel, sur l'ensemble de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFe}(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{15}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ), et a montré le contrôle cristallographique qui peut être exercé sur ce système par la substitution Nb/Ta. La figure 12 montre en effet comment l'évolution du volume de maille, non-linéaire pour les niobates, redevient quasi-linéaire pour les tantalates. Un faible nombre de taux de substitution a été exploré au cours de cette étude, en raison de la couverture étendue concernant la nature de la terre rare insérée.

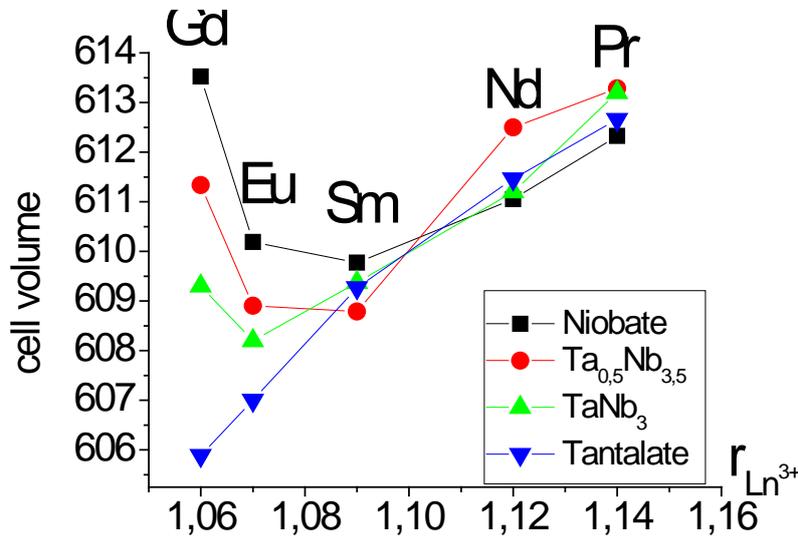


Figure 12 : évolution du volume de maille dans la famille  $Ba_2LnFe(Nb,Ta)_4O_{15}$

Dans ce système, la composition  $Ba_2NdFeNb_{3.5}Ta_{0.5}O_{15}$  a été source de questions en raison de la présence d'une très faible anomalie diélectrique aux environ de 300K, compatible avec une transition ferroélectrique et associée à une signature relaxeur à plus basse température. La confirmation de l'existence d'une transition ferroélectrique a été apportée ultérieurement par Marjorie Albino qui a entrepris une étude approfondie de la solution solide  $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ . Elle a ainsi identifié un nouveau système au sein duquel existe un crossover entre un état ferroélectrique et un état relaxeur, pour  $x < 0,5$  (figure 13).

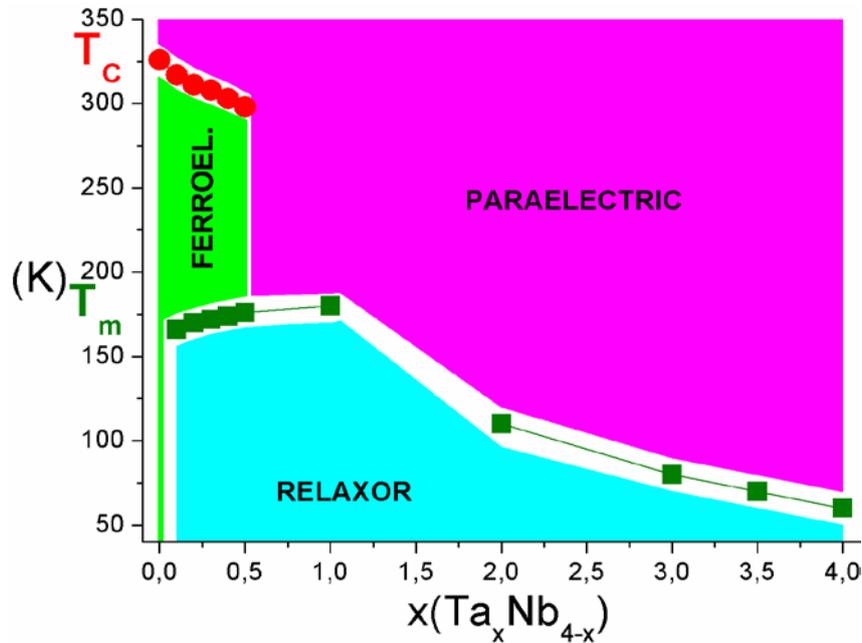


Figure 13 : diagramme de phases diélectrique de la solution solide  $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$

Le comportement de ce système présente des similitudes avec les deux systèmes précédents avec :

- la présence d'une séquence de transitions de phase paraélectrique-ferroélectrique-relaxeur au refroidissement, cette fois sur une gamme limitée de compositions ("Pr/Nd")

- La relative stabilité des températures de transition ferroélectrique et relaxeur lorsqu'elles coexistent ("Pr-Nd").

- La disparition abrupte de la transition ferroélectrique ("Ba/Eu").

- L'évolution de la signature relaxeur pour les plus forts taux de substitution ("Ba/Eu")

La combinaison de mesures diélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques, et des cycles ferroélectriques a confirmé la nature des différents comportements diélectriques, et en particulier de la phase relaxeur, dont les différentes réponses excluent l'hypothèse d'un verre dipolaire. On voit ainsi que des substitutions cationiques significativement différentes peuvent engendrer des comportements similaires au sein de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ . Il apparaît donc intéressant de rechercher des systèmes TTB de compositions différentes, afin de déterminer si ces comportements originaux sont propres à cette famille (comme la formation in-situ de ferrite de baryum, qui n'a pu être induite dans le système  $Ba_2NaNb_5O_{15}+\alpha-Fe_2O_3$ ) ou au contraire sont plus largement présents dans les niobates de structure TTB.

#### *La solution solide $Sr_2Na(Nb_{1-x}Ta_x)_5O_{30}$*

Au cours de plus de 40 années de travaux dévolus aux TTB par le groupe "ferroélectriques" de l'ICMCB, de nombreuses solutions solides ont été explorées. Parmi les premières, on compte le système  $Sr_2Na(Nb_{1-x}Ta_x)_5O_{30}$ <sup>31</sup> dans lequel une transition de phase intervient dans l'état ferroélectrique, pour les faibles taux de tantale. Le niobate formant l'un des termes de cette solution solide,  $Sr_2NaNb_5O_{15}$ , a par ailleurs fait l'objet d'études récentes visant à établir des relations structure-propriétés<sup>32,33</sup> concernant son comportement diélectrique particulier. Nous avons décidé de reprendre l'étude de la substitution Nb/Ta dans ce composé, et avons confirmé la transition de phase observée précédemment. Les caractérisations diélectriques, pyroélectriques voire piezoélectriques réalisées par Sébastien Dupuis et Marjorie Albino sur des céramiques de cette solution solide ont établi le comportement relaxeur associé à la transition intervenant dans l'état ferroélectrique. L'examen de l'évolution de la transition ferroélectrique elle-même a révélé une évolution vers un comportement relaxeur, ce qui signifie qu'on peut observer, au sein de certaines compositions de ce système, une séquence de transition de type paraélectrique-relaxeur-relaxeur (figure 14).

<sup>31</sup> J. P. Chaminade & al., Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, 10, 3751-3752

<sup>32</sup> Garcia-Gonzalez E. & al., Chem. Mater., 2007, 19, 3575-3580

<sup>33</sup> Torres-Prado A. & al., Inorg. Chem., 2011, 12091-12098

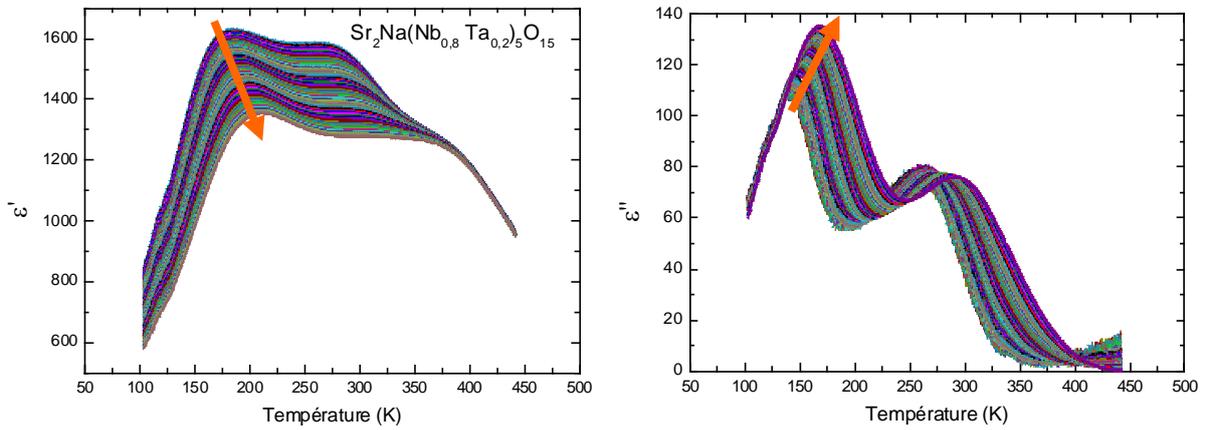


Figure 14 : partie réelle (gauche) et imaginaire (droite) de la permittivité du composé  $\text{Sr}_2\text{Na}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})_5\text{O}_{15}$  montrant la dépendance en fréquence (flèches : de  $5 \cdot 10^2$  à  $10^6$  Hz)

Le passage d'un comportement ferroélectrique à un comportement relaxeur est une observation courante lorsque l'on réalise une substitution au sein du réseau ferroélectrique (ici, Nb/Ta). La transition d'un état relaxeur à un autre état relaxeur est au contraire une observation surprenante, puisque les modèles usuels attribuent le comportement relaxeur à la formation de nano-régions polaires et à leurs interactions. Pour expliciter l'existence de la transition de phase relaxeur-relaxeur, il faut alors considérer soit une transformation de ces nano-régions, soit l'émergence d'un autre type de nano-régions ou d'un mécanisme susceptible de générer une réponse similaire. Une telle transition reste, en tout état de cause, inédite dans la littérature dédiée aux relaxeurs.

L'examen du diagramme de phase diélectrique de cette solution solide (figure 15) suggère que la phase "relaxeur I", qui existe dans tout le domaine de composition exploré, est indépendante de la phase "relaxeur II", qui dérive de la phase ferroélectrique, suite à la substitution du niobium par le tantale.

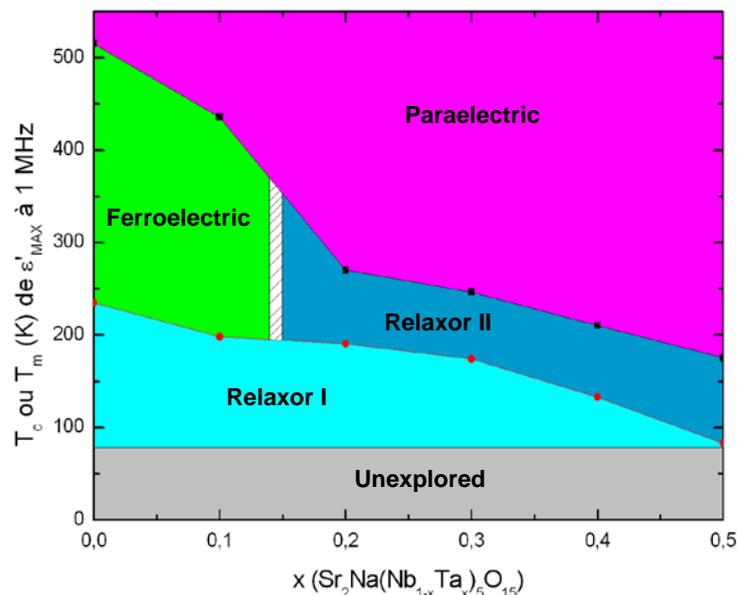


Figure 15 : Diagramme de phases diélectrique pour la solution solide  $\text{Sr}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{30}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ )

### Synthèse sur les TTB relaxeurs

Sans avoir décrit avec moult détails les différents systèmes étudiés, on voit à travers les exemples précédents tout l'intérêt des démarches visant à explorer des solutions solides pour identifier de nouvelles compositions d'intérêt, par leurs propriétés physiques remarquables ou l'originalité de leur comportement. Si de nombreuses études dans la littérature font état de TTB relaxeurs, voire discutent la nature des anomalies diélectriques observées à (généralement) basse température dans certains TTB, aucune n'avait reporté les séquences de transitions de phases présentées ci-dessus. Or la démarche empirique qui prévaut dans l'obtention de ces résultats nous amène à considérer une situation extrêmement originale où deux ordres dipolaires locaux apparaissent au sein d'un même matériau, voire coexistent. Le cheminement suivi illustre également quelques principes des démarches empiriques mentionnés précédemment, à savoir que des résultats expérimentaux peuvent toujours être reconsidérés à l'aune de découvertes plus récentes (système  $\text{Ba}_{6-2x}\text{Eu}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ), ou de moyens de caractérisation plus avancés (système  $\text{Sr}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{30}$ ).

#### **Aspects structuraux**

Paradoxalement, si lors de l'étude des matériaux et en particulier de leur cristallographie, les études structurales viennent en premier, dans le cas des TTB de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ , la compréhension cristallographique la plus fine de ces matériaux n'a pas encore été atteinte. Ceci en raison de la cristallographie très riche et complexe de la charpente TTB, et de sa propension à présenter des modulations, commensurables ou non.

La flexibilité cristallographique de la charpente TTB est clairement établie, puisque la quasi-intégralité des cations disponibles dans la classification périodique est susceptible d'être accommodée, depuis le petit et faiblement chargé  $\text{Li}^+$  jusqu'au petit et fortement chargé  $\text{W}^{6+}$  en passant par la plupart des métaux de transition, quelques éléments p comme  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , et bien sûr les lanthanides, voire les actinides ( $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ). On peut de plus substituer le fluor à l'oxygène dans le réseau anionique, voire élaborer des fluorures de structure TTB.

Toutes ces substitutions affectent la charpente octaédrique constitutive de la matrice TTB, qui dispose de degrés de libertés significatifs mais néanmoins limités pour accommoder ces différents cations. Un élément remarquable de la structure TTB est le canal de section carrée, qui peut être vu comme une "colonne pérovskite". Il existe en effet une filiation structurale entre pérovskite et TTB, ces derniers pouvant être obtenus par une rotation de  $45^\circ$  de certaines colonnes pérovskite au sein d'une structure du même nom (figure 16). Toute

distorsion de ce canal carré induira des rotations corrélées dans le reste du réseau octaédrique, voire des distorsions des octaèdres. Ces rotations et distorsions peuvent conduire à l'apparition d'une modulation structurale aperiodique, donc à une structure cristalline incommensurable. Les modulations s'établissent dans le plan (xOy), et, puisque les TTB cristallisent dans le système quadratique (sic), toute modulation s'établissant selon l'axe Ox sera nécessairement reproduite selon l'axe Oy par la symétrie d'ordre 4. Les structures cristallines des TTB, lorsqu'elles sont modulées, impliquent donc des modulations bidimensionnelles. Les distorsions des octaèdres résultent fréquemment dans un doublement du paramètre c.

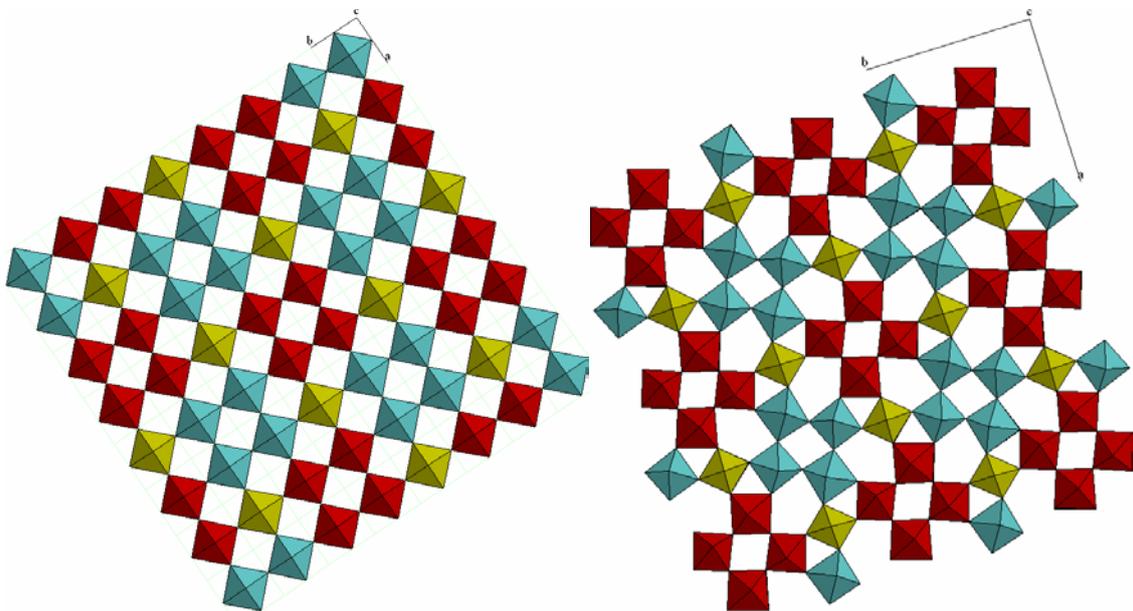


Figure 16 : filiation structurale entre pérovskite et TTB. : Rotation de 45° des colonnes pérovskites rouges.

C'est le cas dans le TTB ferroélectrique prototype,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BaNaNa), étudié de manière approfondie dans les années 80<sup>34</sup>, mais aussi dans le TTB relaxeur  $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN)<sup>35</sup>, pour lequel des modèles structuraux à 5 (3+2) dimensions basés sur le formalisme du superspace ont été établis. Dans le BaNaNa, une succession compliquée de transitions de phase a été identifiée, qui impliquent bien sûr l'état ferroélectrique, mais aussi un état ferroélastique responsable de deux phases incommensurables. Dans celles-ci, des modulations affectent principalement le réseau anionique. Dans les systèmes TTB mentionnés précédemment, et pour lesquels nous avons réalisé des études cristallographiques "conventionnelles" (*i.e.* à 3 dimensions *seulement*), les réseaux cationiques sont quasi-

<sup>34</sup> J. Schneck & al, Phys. Rev. B 23(1) (1981) 383-388, par exemple

<sup>35</sup> T. Woike & al., Acta Cryst. B59 (2003) 28-35, par exemple

quadratiques, ce qui laisse imaginer que des modulations dans le réseau anionique sont présentes dans nos TTB, et qu'elles pourraient donc jouer un rôle dans leurs comportements originaux.

En pratique, l'étude des TTB de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  par diffraction X sur poudre n'a que rarement permis d'obtenir des ajustements satisfaisants par la méthode de Rietveld, avec toutes les indications de l'existence de modulations incommensurables. Ces indications ont été confirmées par des études par diffraction neutronique<sup>36</sup> qui, à défaut de permettre l'établissement d'un modèle structural satisfaisant, ont montré les limites des modèles structuraux moyens établis grâce à la DRX sur poudre, et l'existence de satellites *a priori* incommensurables. Ces satellites apparaissent d'ailleurs dans un domaine de température restreint et borné par des anomalies de la permittivité diélectrique.

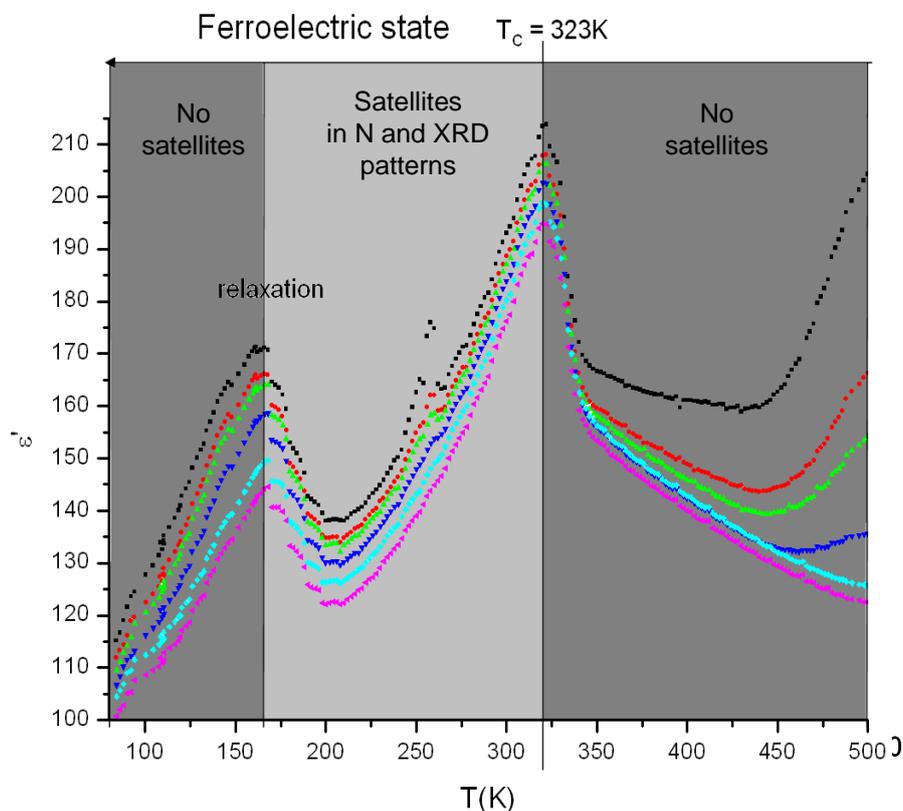


Figure 17 : corrélation entre la réponse diélectrique du TTB  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$  et l'existence de pics satellites dans les diffractogrammes X et neutrons sur poudre

Pour aller plus loin dans l'étude des propriétés structurales et physiques des bronzes quadratiques de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  en particulier, nous avons entrepris le développement de la croissance cristalline de ces matériaux. Les premiers essais, bien que conduisant à des batches inhomogènes (variations compositionnelles, structurales...) et à des

<sup>36</sup> rapport de l'expérience n°8061 réalisée sur le diffractomètre G4-1 au LLB, à Saclay, 2008

cristaux sub-millimétriques, nous ont permis de confirmer l'existence de modulations incommensurables. Comme attendu, ces modulations s'établissent dans le plan perpendiculaire à l'axe d'ordre 4 (en cohérence avec la préservation d'un réseau cationique essentiellement quadratique) et sont de nature bidimensionnelle. Bien que des modèles à 5 dimensions concernant la structure modulée des TTB existent dans la littérature, nous ne les avons pas immédiatement transposés au cas de nos TTB : nous avons d'abord souhaité maîtriser leur croissance cristalline et nous assurer, une fois des cristaux de taille et de qualité satisfaisantes obtenus, qu'ils sont bien représentatifs du système que nous souhaitons étudier. Ces travaux seront développés dans la section suivante.

On peut néanmoins remarquer, à ce stade, que par une pirouette de la cristallographie, une démarche empirique s'attachant à mieux comprendre les propriétés physiques et chimiques des TTB  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  produit des éléments permettant de mieux appréhender leur structure cristalline encore imparfaitement décrite. En particulier, les différentes solutions solides présentant des comportements diélectriques originaux reposent sur des mécanismes de substitution différents, impliquant différentes parties de la charpente TTB, voire des compositions chimiques différentes (Tableau 6). On peut alors s'inquiéter du niveau de complexité des relations composition-structure-propriétés dans les TTB. Néanmoins tous ces systèmes partagent un élément commun : leur réseau anionique. Ainsi les éléments expérimentaux rassemblés jusqu'ici pointent vers l'implication du réseau anionique, et très probablement de modulations aperiodiques l'affectant, dans l'apparition de comportements originaux, tant cristallographiques que physiques. De telles hypothèses ne sauraient être émises sans avoir connaissance des concepts physiques communément admis concernant les relaxeurs, ou encore des concepts de base de la cristallographie aperiodique, c'est-à-dire sans avoir eu l'occasion d'échanger avec des physiciens (la cristallographie, faut-il le rappeler, relève de la physique). L'importance des échanges avec la physique et la science des matériaux, pour le cristallographe, réapparaîtra dans la suite.

Tableau 6 : Mécanismes de substitution et comportements diélectriques de quelques solutions solides TTB

Solution Solide	Canaux Pentagonaux	Canaux Carrés	Réseau Octaédrique	Comportement
$\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$	-	Pr/Nd	-	Para-Ferro-Relaxeur
$\text{Ba}_{6-2x}\text{Ln}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$	-	Ba/Eu	Nb/Fe	Para-Ferro → Para-Relaxeur
$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$	-	-	Ta/Nb	Para-Ferro-Relaxeur
$\text{Sr}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{30}$	-	-	Ta/Nb	Para-Ferro-Relaxeur → Para-Relaxeur-Relaxeur

## **Développements : mises en forme des TTB**

Les comportements originaux observés dans les TTB de la famille  $Ba_2LnFe(Nb,Ta)_5O_{15}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) nous ont incités à les développer sous forme de couches minces et de monocristaux, avec un double objectif : d'une part accéder aux caractérisations plus avancées nécessaires à la compréhension de ce système, d'autre part tester son intérêt technologique en ce qui concerne les propriétés multiferroïques exprimées à température ambiante dans les céramiques composites. L'essentiel de ces travaux a été réalisé dans le cadre du projet CROCRODIEL (en cours), financé par le programme Jeunes Chercheuses et Jeunes Chercheurs de l'ANR, et en partie durant la thèse de Marjorie Albino, cofinancée par le CNRS et la région Aquitaine. Une contribution essentielle au développement de la croissance cristalline par la méthode des flux avait été préalablement apportée par Elias Castel durant sa thèse.

### *Nécessité et intérêts de la mise en forme*

Il convient tout d'abord de rappeler que l'étude des propriétés diélectriques des solides requiert des échantillons denses qui puissent être équipés d'électrodes pour établir les contacts électriques. Ainsi la préparation de céramiques est une étape indispensable de cette caractérisation. Néanmoins il faut distinguer cette nécessaire préparation de céramiques, de l'optimisation de la mise en forme, telle qu'elle pourrait être pratiquée par un céramiste. La frontière entre les deux est forcément floue, puisqu'un procédé céramique peut influencer sur des paramètres cristallographiques (ordre/désordre en lien avec la vitesse de refroidissement ou la durée d'un palier dans un cycle thermique par exemple). Dans tous les cas, les travaux de mise en forme (céramique, couches minces, cristaux) ouvrent pour le cristallographe une nouvelle fenêtre sur le système étudié. En effet les spécificités des conditions d'élaborations, la nature même des échantillons produits, peuvent donner accès à des informations cristallographiques inédites voire inaccessibles par ailleurs. Cependant la science des matériaux est une discipline à part entière, et développer une méthode de croissance cristalline pour une famille de matériaux, par exemple, peut représenter un travail alimentant plusieurs thèses et s'étendant sur de nombreuses années. Il convient donc de se situer entre, d'une part, la pratique nécessaire de la mise en forme et, d'autre part, l'optimisation poussée d'une mise en forme donnée, telle qu'elle peut être réalisée en sciences des matériaux. De ce point de vue, les travaux présentés ci-après n'envisagent pas une optimisation poussée des méthodes de mise en forme. Ils visent plutôt à développer des mises en forme susceptibles d'alimenter la démarche

cristallochimique, et à montrer, le cas échéant, la faisabilité d'une mise en forme orientée vers une démarche technologique.

### Croissance cristalline par la méthode des flux

Les premiers essais de croissance cristalline par la méthode des flux ont été réalisés en 2006 en collaboration avec Jean-Pierre Chaminade du centre de ressources "Croissance Cristalline" (CR1). Bien que n'ayant pas produit de monocristaux, ces essais ont permis d'identifier le métaborate de lithium  $\text{LiBO}_2$  comme un flux permettant de stabiliser les TTB de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  (les autres flux testés provoquant leur décomposition).

Ces travaux ont ensuite été repris par Elias Castel durant sa thèse de doctorat, en collaboration avec Philippe Veber (CR1). Il a ainsi été possible de définir une méthode de croissance permettant l'obtention de cristaux millimétriques pour l'ensemble de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ <sup>37</sup>.

Les conditions de croissances ont ensuite été optimisées par Marjorie Albino (en collaboration avec P. Veber, CR1) dans le cadre de sa thèse de doctorat, conduisant à l'obtention de batchs homogènes et de cristaux centimétriques pour la composition  $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ <sup>38</sup>. Les propriétés physiques et structurales de ces cristaux étant semblables à celles des céramiques homologues, il est désormais possible de s'engager dans un programme de caractérisation plus avancé, basé sur les cristaux obtenus.

Parallèlement, la croissance du TTB  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  par fusion de zone dans un four à image a été entreprise dans le cadre de la thèse de doctorat de Pierre Heijboer (en collaboration avec M. Velazquez, CR1). Cette double stratégie de croissance cristalline est liée aux propriétés multiferroïques composites de plusieurs représentants de la famille  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  : la fusion de zone en four à image laisse envisager la possibilité de faire croître des composites massifs à microstructure contrôlée (par exemple lamellaire). Bien entendu cet objectif requiert d'abord la détermination des conditions de croissance optimales pour ce système, compte-tenu de sa cristallochimie particulière. De telles conditions ont permis l'obtention d'un massif comportant plusieurs sections monocristallines centimétriques, dont une qui après analyse s'est révélée être un bicristal dont les individus présentent de subtiles différences structurales et compositionnelles. Ces différences pourraient représenter un élément crucial pour la compréhension cristallochimique la plus fine de ce système.

---

<sup>37</sup> E. Castel *et al.*, J. Cryst Growth, 2012, 340, 156-165

<sup>38</sup> M. Albino *et al.*, en préparation

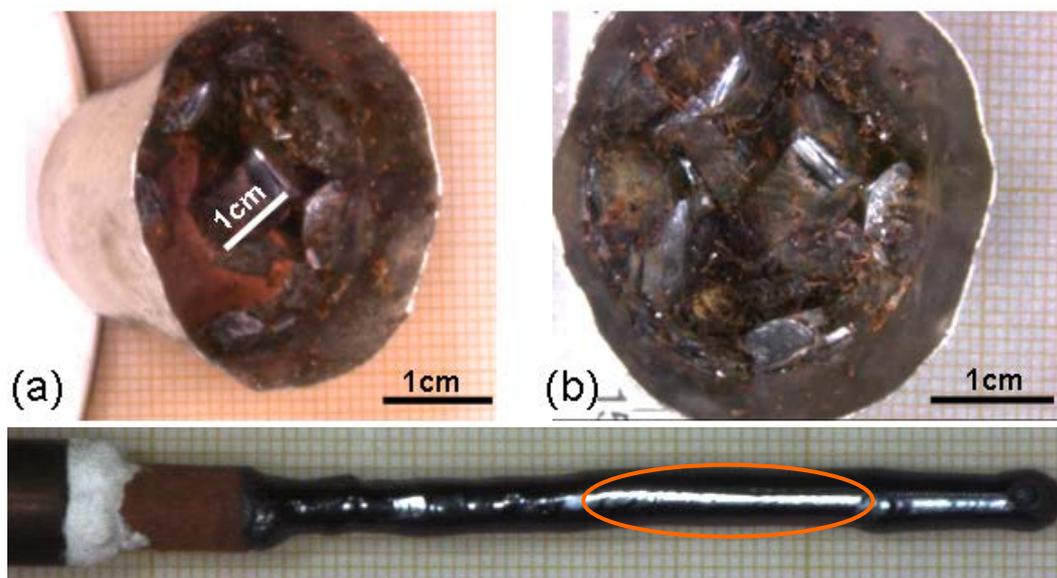


Figure 18 : Cristaux de composition  $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$  obtenus par la méthode des flux (partie supérieure) et par fusion de zone en four à image (partie inférieure, le bicristal se trouve dans la partie entourée)

Cependant, si des succès convaincants ont été obtenus, tant en flux qu'en fusion de zone, concernant la composition  $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ , la transposition des conditions de croissance aux autres représentants de cette famille, basés sur des terres rares plus petites, s'est avérée plus délicate. En effet les cristaux obtenus par la méthode des flux pour des compositions normalement ferroélectriques présentent en réalité un comportement relaxeur et des écarts significatifs par rapport à la stoechiométrie visée. De même les essais de croissance par fusion de zone d'un TTB basé sur le néodyme n'ont jamais permis d'atteindre un régime de croissance stable, ni d'obtenir des sections monocristallines.

Néanmoins, concernant les cristaux obtenus par la méthode des flux, les batchs sont homogènes, et l'obtention de monocristaux sub-centimétriques montre que les conditions de croissance restent valides, et permettent d'obtenir des cristaux qui restent représentatifs du système étudié. L'étude de ces cristaux pourra, là encore, permettre de mieux comprendre les subtilités cristalochimiques qui engendrent l'apparition d'un comportement relaxeur dans le système étudié, en lien avec les études céramique menées par ailleurs. De même, si les massifs de composition  $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$  obtenus par fusion de zone en four à image ne présentent pas de monocristal extractible, contrairement au cas de la méthode des flux, le caractère ferroélectrique de ce composé est conservé à l'issue de la croissance. Ce résultat laisse espérer qu'une optimisation future des conditions de croissance permette de disposer de monocristaux propices à l'étude des mécanismes à l'origine de la ferroélectricité dans ces TTB.

Il est important de noter, à ce stade, comment une démarche (la croissance cristalline) qui relève essentiellement de la science des matériaux, peut contribuer à la réflexion cristallographique de par les résultats (positifs ou négatifs) qu'elle amène. Les situations décrites ci-dessus ne sont qu'un exemple, et les discussions qui ont eu lieu au cours des phases d'optimisation des conditions de croissance ont enrichi la compréhension cristallographique du système étudié, de même que les résultats cristallographiques déjà acquis ont facilité l'optimisation des conditions de croissance.

### **Elaboration de film minces de TTB par PVD.**

Une des spécificité du groupe "Ferroélectriques" que j'ai rejoint en 2005 est de combiner les études céramiques et films minces, et en particulier de porter rapidement les nouvelles compositions mises au jours vers les films minces. Pour des raisons évidentes de miniaturisation, les matériaux fonctionnels en microélectronique sont souvent utilisés sous forme de couches minces au sein des composants, et dans ce but la PVD est une technique de choix. C'est ainsi que des travaux réalisés par Dominique Michau ont permis de mettre au point des conditions d'élaboration de couches minces de TTB par dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour Deposition, PVD). Ces conditions ont été utilisées par Romain Bodeux durant son post-doctorat, dans le cadre du projet CROCRODIEL, dans le but de développer des films minces basés sur le système composite multiferroïque  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ . Nous sommes parvenus à stabiliser la matrice TTB dans les films minces déposés, et, dans certaines conditions, à obtenir une forte texturation du film (qui est polycristallin)<sup>39</sup>.

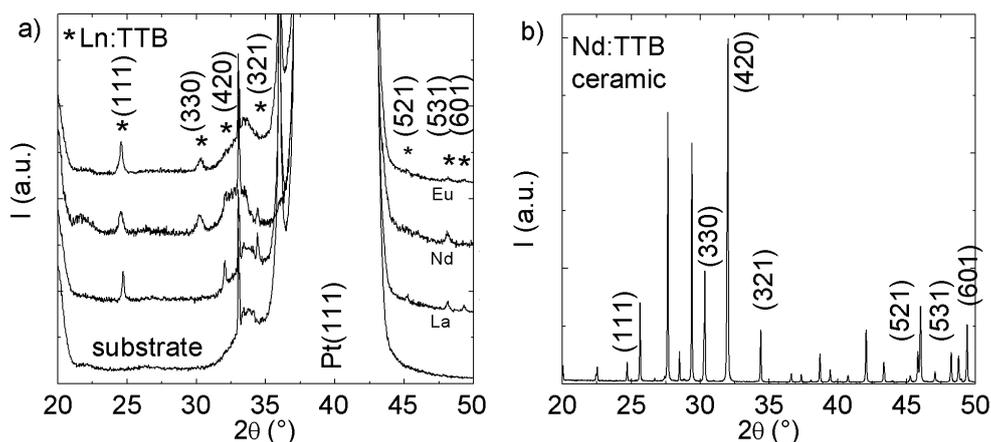


Figure 19 : Diffractogrammes X du substrat et de trois films minces  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  (Ln = La, Nd, Eu) (à gauche), diffractogramme X de la cible céramique Nd (à droite).

La figure 19 montre le diagramme de diffraction X de films TTB de composition  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  (Ln = La, Nd, Eu), et, pour comparaison, le diffractogramme X d'une cible

<sup>39</sup> R. Bodeux & al., Thin Solid Films, soumise

céramique à base de néodyme. Romain Bodeux a également pu montrer que des films TTB  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  peuvent être déposés sur des films de ferrite de baryum, ce qui ouvre la voie à l'optimisation des interfaces pour l'obtention d'un couplage magnétoélectrique. Ces résultats démontrent que les TTB multiferroïques, puisqu'on peut les obtenir sous forme de films minces, peuvent présenter un véritable intérêt technologique.

On voit ici qu'à partir d'une démarche cristallographique, empirique et somme toute fondamentale, il est possible, grâce aux résultats obtenus, de pousser l'exploration des composites multiferroïques de la famille  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  jusqu'aux marges de la technologie.

### **Conclusion**

L'étude des TTB  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ , abordée sous l'angle de la cristallographie et d'une démarche empirique, a permis de mettre en évidence des « composites cristallographiques » multiferroïques à température ambiante, et de comprendre certains mécanismes essentiels qui contrôlent leurs comportements. Cette compréhension a permis de montrer comment les propriétés physiques peuvent être contrôlées et optimisées dans ce système, et a conduit à identifier des comportements diélectriques originaux dans plusieurs solutions solides.

Par une forme de cycle vertueux, la compréhension cristallographique de ce système permet même de mieux appréhender certaines de ses caractéristiques structurales les plus subtiles, encore imparfaitement connues, alors que l'information structurale est généralement un prérequis de l'étude cristallographique.

Enfin les relations décrivant la formation des phases secondaires dans ces systèmes se sont révélées très utiles dans la compréhension des mécanismes intervenant au cours des expériences de croissance cristalline, en particulier lorsqu'elles impliquent l'usage d'un four à image, un méthode de croissance très récemment mise en œuvre concernant nos systèmes.

Ainsi l'approche cristallographique et les démarches empiriques apparaissent, dans l'étude des matériaux, comme des moyens pertinents de faire progresser les connaissances. Il est évident que cette pertinence sera d'autant plus élevée si d'autres approches (relevant de la physique, de la science des matériaux...) sont mises en œuvre parallèlement : l'exercice de la cristallographie ne saurait suffire à la compréhension des matériaux. Cependant, à l'interface de la chimie, de la physique et de la science des matériaux, la cristallographie peut contribuer à fluidifier le déroulement des travaux dans toutes ces disciplines, peut (voire doit) s'inspirer de leurs résultats, tout en produisant effectivement son propre champ de connaissances.

## VIII CRISTALLOCHIMIE PROSPECTIVE

*NB : cette partie est en fait la reproduction de ma contribution à l'action nationale « De la nécessité d'une recherche exploratoire de nouvelles phases et d'édifices nouveaux ».*

### Préambule

Les 5 et 6 octobre 2011 se tient à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, une réunion nationale autour « de la nécessité d'une recherche exploratoire de nouvelles phases et d'édifices nouveaux » (<http://aimat.dr14.cnrs.fr/>). A cette occasion, les différentes communautés concernées sont invitées à contribuer à la constitution d'un livre blanc, par les discussions prévues au cours de cette réunion, mais aussi par des contributions écrites. Le texte qui suit rassemble mes réflexions de jeune enseignant-chercheur sur ce sujet qui me tient à cœur. Ce texte n'a pas d'autre prétention que d'être un témoignage, inévitablement subjectif, partial, voire naïf, que chacun recevra à l'aune de sa propre expérience et de ses propres idées.

### 1. Cristallochimie Prospective

#### 1.1 À propos de la prospection

Dans une économie de la connaissance, la prospection pourrait s'entendre comme la recherche de nouveaux clients, de nouveaux marchés. Selon le dictionnaire<sup>40</sup> de l'Académie Française, la prospection est, de manière générale, l'« *action d'explorer méthodiquement, à la recherche de quelque chose* ». Ce terme m'évoque couramment l'exploration de territoires géographiques, visant essentiellement à déterminer leurs ressources. La prospection peut concerner des ressources minières<sup>41</sup>, énergétiques<sup>42</sup>, bien évidemment, mais aussi des ressources zoologiques, botaniques, archéologiques, cosmologiques, ethnologiques, linguistiques...

S'il existe une grande variété de ressources concernées par la prospection, il en va de même en ce qui concerne les territoires prospectés, qui ne sont pas nécessairement des espaces vierges. Ainsi j'ai rencontré, au début des années 2000, un agent du Bureau des Recherches Géologiques et Minières<sup>43</sup> qui, batée en main, prospectait un ruisseau de la chaîne des Puys. Devant mon étonnement, il m'a rappelé que le territoire évolue (dans ce cas, par

---

<sup>40</sup> Académie Française, <http://www.academie-francaise.fr/dictionnaire/>

<sup>41</sup> J. Aichler & al., J. Geosci-Czech, 2008, 53(2), 123

<sup>42</sup> A.R. Romo Perea & al., J. Renew. Sustain. Ener., 2011, 3, 023105 (Par exemple)

<sup>43</sup> BRGM, <http://www.brgm.fr/>

érosion essentiellement), ce qui peut mettre à jour de nouvelles ressources, et que l'intérêt des ressources elles-mêmes évolue également, ce qui peut inciter à approfondir la prospection de territoires dont les ressources ont été préalablement jugées de peu d'intérêt. Plus récemment, j'ai pu observer l'exploration méticuleuse par des botanistes, d'un carré du « pré » situé face à mon bureau, qui contenait, *a priori*, une espèce protégée. Ces situations illustrent le fait qu'il n'est pas nécessaire, pour prospecter, de se trouver dans des espaces inconnus: la prospection peut s'appuyer sur une exploration de notre environnement scientifique immédiat, même si ce n'est pas celui de la chimie du solide, en ce qui concerne le territoire « Matériaux ».

La prospection, quelle que soit la discipline concernée, possède nécessairement un contexte. Par exemple, réaliser des fouilles archéologiques préventives<sup>44</sup> ou conventionnelles ne procède pas tout à fait de la même démarche, et ne requiert pas forcément les mêmes moyens. Le contexte est susceptible de faire évoluer l'objet de la prospection (la ou les ressource(s)), ses moyens<sup>45</sup>, voire sa nature (on peut envisager une prospection initiale, approfondie ou de veille sur les ressources du territoire étudié).

Géologues, botanistes, archéologues, astronomes(...), la prospection fournit à de nombreux scientifiques un échantillon de ressources à étudier, à partir duquel ils développent leur activité et contribuent à une meilleure connaissance du territoire. Si l'accumulation des connaissances peut apparaître comme un édifice s'élevant vers une compréhension toujours plus fine du monde qui nous entoure, je pense que les activités prospectives et leurs résultats ne constituent pas le socle statique d'un édifice disciplinaire séquentiel (Fig. 20a), mais plutôt le moyen d'initier une dynamique constructive. La prospection fournit la matière première de la science et avec d'autres moyens, tels l'analyse, l'interprétation et la discussion, permet la construction de l'édifice disciplinaire. Mais la prospection peut, lors de cette construction, identifier de nouveaux territoires à explorer. Ainsi une prospection connectée aux développements de l'édifice disciplinaire, formant un ensemble à la dynamique auto-entretenu (Fig. 20b), offre à cet édifice de meilleures perspectives de progression. Cette situation dynamique est assez courante, par exemple avec les trois générations de satellites dédiés à l'étude du fond diffus cosmologique (COBE (1989), WMAP (2001), Planck (2009)). Chaque génération a poussé un peu plus loin l'exploration de ce rayonnement en s'appuyant sur les retombées scientifiques et techniques de la précédente, affinant notre connaissance des premiers instants de l'univers, en révélant des structures de plus en plus fines.

---

<sup>44</sup> Institut National des Recherches Archéologiques Préventives, <http://www.inrap.fr/archeologie-preventive/p-7-Accueil.htm>

<sup>45</sup> D. Kaimaris & al., J. Cult. Herit.(12)3 (2011) 263 (par exemple)

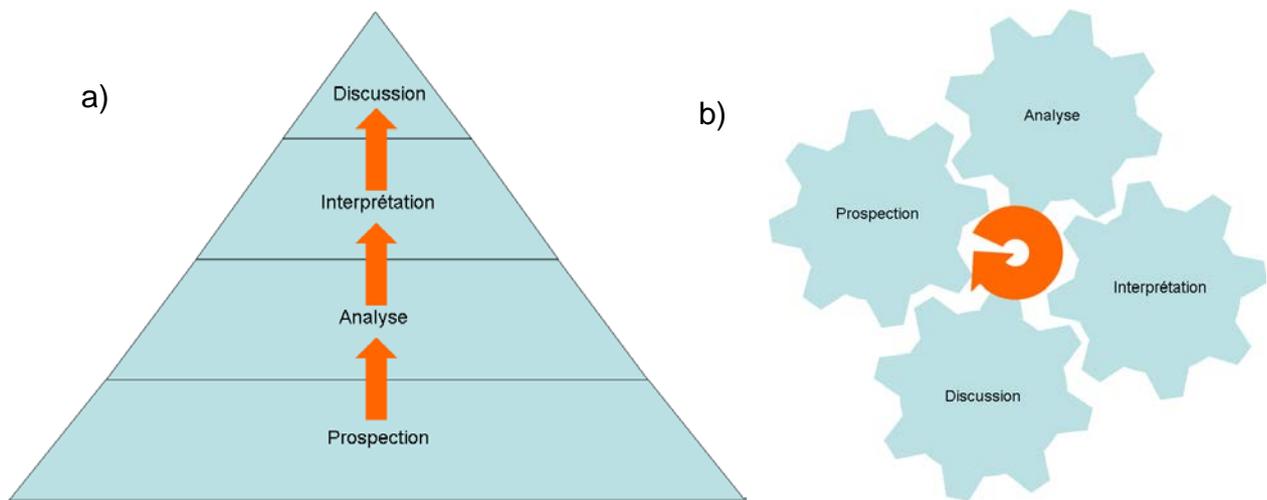


Figure 20: Aspect statique (a) ou dynamique (b) de la prospection

Quelle que soit la discipline, la prospection repose donc sur le recensement des territoires explorables et sur l'existence d'une dynamique d'exploitation qui s'attache à renouveler le contexte de la démarche prospective. Cette dynamique sera bien sur d'autant plus efficace qu'elle s'échappe de l'espace disciplinaire et s'enrichit de retombées transdisciplinaires.

### 1.2 Le cas du territoire « Matériaux »

Les concepts précédents sont tout à faits transposables à la « recherche exploratoire de nouvelles phases et d'édifices nouveaux » une prospection s'exerçant au sein du territoire « Matériaux ». Je pense cependant que partant de ce territoire « Matériaux », il est possible de définir des prospections ayant différents objets, moyens, et natures, de par la variété des contextes structurant ce territoire. On peut aisément identifier trois champs disciplinaires ayant un rôle structurel dans le territoire « Matériaux » :

- La Chimie du Solide
- La Science des Matériaux
- La Physique du Solide

Ils constituent des espaces dont les recouvrements sont essentiels au territoire « Matériaux » (Fig. 21). Bien sûr, chaque champ disciplinaire est lui-même un territoire indépendant, possédant une existence propre. Néanmoins la compréhension du territoire « Matériaux » progresse avant tout grâce aux recouvrements de ces champs disciplinaires. La compréhension fondamentale du matériau requiert l'élucidation des relations composition-structure-propriété qui connectent la chimie et la physique du solide. Le développement du matériau nécessite l'optimisation de sa stabilité, de sa formulation, de sa microstructure, pour

lesquels des moyens et méthodes spécifiques peuvent être développés, à l'interface de la chimie du solide et de la science des matériaux. La mise en œuvre du matériau passe par le contrôle des surfaces, interfaces, et de l'architecture qui lui permettront de remplir sa fonction, au sein de l'environnement requis par son application.

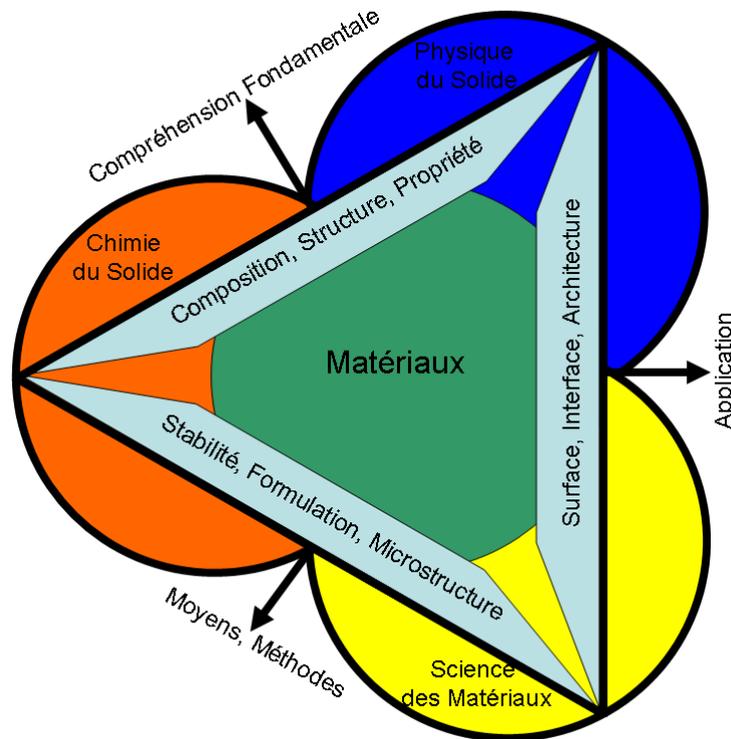


Figure 21: Le territoire Matériaux et son contexte

### 1.3 La Cristallochimie Prospective

Les relations structures-propriétés établies empiriquement sont le cœur de la Cristallochimie, tandis que la recherche de nouvelles compositions et de nouvelles phases (la prospection, donc), est un socle de la Chimie du Solide. A l'interface, la rationalisation des structures cristallines, l'établissement de filiations structurales permettent parfois de connecter des familles de matériaux chimiquement éloignées. Dans les deux cas, la nature empirique des démarches mises en jeu font de l'exercice de la Cristallochimie ou de la Chimie du Solide une recherche « culturelle », inscrite dans le temps. Les chimistes ou les cristallographes, avec le temps, apprivoisent la réactivité de certaines familles chimiques, les environnements de prédilection de certains ions... Ce sont ces « cultures », idéalement mises en commun, qui peuvent ouvrir la voie à la Cristallochimie Prospective, en facilitant l'identification de systèmes chimiques propices à la découverte de compositions et/ou de structures inédites. Mais la démarche peut-être bien plus riche si elle s'inspire aussi des résultats de la Physique

du Solide et de la Science des Matériaux. Ces dernières peuvent toutes deux être à l'origine de phases inédites, à travers la modélisation de composés hypothétiques, la stabilisation de nouvelles variétés polymorphiques par des conditions de synthèse originales (...). Si elle se structure ainsi, la Cristallographie Prospective peut devenir un engrenage important dans le territoire « Matériaux » et lui offrir d'intéressantes perspectives de renouvellement concernant les systèmes étudiés. Malheureusement, à l'heure actuelle, ce chemin semble insuffisamment emprunté, pour de multiples raisons envisagées ci-après.

## **2 - Désaffection vis-à-vis de la prospection dans la communauté « Matériaux »**

### *2.1 - Pourquoi les activités de prospection disparaissent*

La prospection fait rarement l'objet d'un abandon brutal, et semble plutôt disparaître à la faveur d'une dérive qui intervient à tous les niveaux, depuis les individus jusqu'aux institutions. On peut tenter d'identifier les différents mécanismes qui alimentent cette dérive.

A l'échelle de l'individu, ou de l'équipe, la tentation est grande, lorsqu'un matériau ou un système prometteur a été identifié, de se concentrer sur son développement, sur son optimisation. Cette démarche est parfaitement dans la continuité de la prospection, mais peut conduire à sa disparition. La prospection peut aussi apparaître peu attractive aux yeux des étudiants (qui s'orientent vers des stages ou des thèses plus appliqués et/ou moins risqués), des jeunes chercheurs (pour qui des activités moins risquées peuvent apparaître plus adéquates au démarrage de leur carrière), voire des chercheurs confirmés (qui ne veulent pas imposer le risque associé à leurs collaborateurs). Les individus ou les équipes peuvent également être sous la pression des éditeurs des revues estampillées « Matériaux », qui demandent, de manière désormais quasi-systématique, une interprétation quantitative des propriétés des matériaux étudiés. Une telle requête, compréhensible dans de nombreux cas, est contradictoire avec la démarche empirique sur laquelle repose généralement la prospection, et favorise la dérive vers le développement et l'optimisation de matériaux et systèmes déjà connus, ou s'inscrivant dans les modèles déjà établis.

A l'échelle des institutions, la prospection représente un exercice très risqué que les institutions évitent d'endosser, car il s'oppose au contrôle des risques inévitablement associé au financement de la recherche sur projet. La prospection est même incompatible avec de nombreux programmes précisément ciblés et avec la programmation extrêmement détaillée des travaux requise dans ce mode de financement. De même, les retombées de la prospection ne sont pas immédiates (l'intérêt de certains matériaux n'est pleinement révélé que plusieurs années, voire décennies, après leur découverte), ce qui n'est pas en phase avec les retours sur

investissement attendus à court et moyen terme dans la recherche financée sur projet. Enfin la volonté de développer l'innovation et les transferts technologiques fréquemment mise en avant par les institutions, rend plus difficile l'exercice d'une prospection perçue comme une recherche fondamentale, et favorise les activités centrées sur l'optimisation et le développement de matériaux connus.

## *2.2- Peut-on relancer la prospection ?*

Cette question a bien sûr de nombreuses réponses, qui se développent à toutes les échelles auxquelles la communauté « Matériaux » est structurée.

Il apparaît évident qu'une action nationale s'inscrivant a minima dans le moyen terme, tels que des programmes, financements (GDR, ANR...) voire colloques, dédiés aux activités de prospection, serait un atout majeur à cette relance. Il semble également important que de tels programmes soient profondément transdisciplinaires, afin que les différents champs qui structurent le territoire « Matériaux » y soient en forte interaction.

Au sein d'un laboratoire, il pourrait être intéressant qu'un groupe de réflexion identifie périodiquement les besoins des différentes équipes, la complémentarité de leurs démarches, et les systèmes chimiques versatiles qui peuvent potentiellement intéresser plusieurs équipes. Cela pourrait s'avérer extrêmement enrichissant pour tous, en particulier en cas de mélange des cultures (Chimiques, Physiques ou Physico-Chimiques) issues des différentes équipes qui constituent le laboratoire.

Au sein des groupes, et puisque la prospection apparaît comme une activité risquée à l'échelle individuelle, il paraît intéressant d'être en mesure d'identifier les systèmes à fort potentiel et de repartir au sein du groupe leur exploration. Cela permet d'assurer une continuité dans la prospection sans pour autant faire peser l'intégralité des risques associés sur un unique individu. La prospection devient alors un objet commun et non une thématique portée par un individu.

Pour le chercheur, l'introduction d'une activité prospective « connexe » à ses propres thématiques, en particulier dans les thèses qu'il encadre, offre une opportunité de diversification certaine, tout en minimisant les risques associés à cette démarche.

La prospection, une activité qui relève de l'intérêt général, a donc besoin d'être justement généralisée et non pas confiée (ou laissée) à quelques « explorateurs ». En effet en mutualisant les activités de prospection, on est en mesure de diluer le risque associé, tout en préservant, voire en développant, cet exercice fondamental qui pourvoie toute la communauté « Matériaux » (Figure 22).

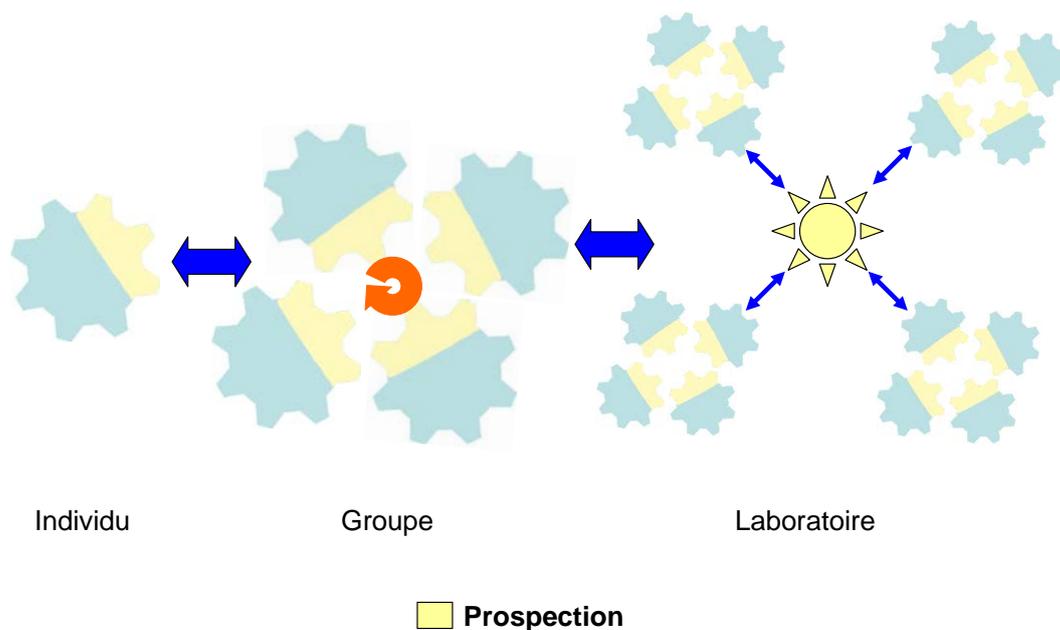


Figure 22: Organisation potentielle de la prospection à différentes échelles

Dans tous les cas, il semble important de rappeler que l'activité prospective n'a pas à se borner à l'exploration d'un système chimique totalement ou partiellement inconnu, et peut aussi prendre la forme de modélisations théoriques de systèmes hypothétiques (...), de nouveaux protocoles expérimentaux (...), et bien sûr de Cristallographie Prospective (Fig. 4).

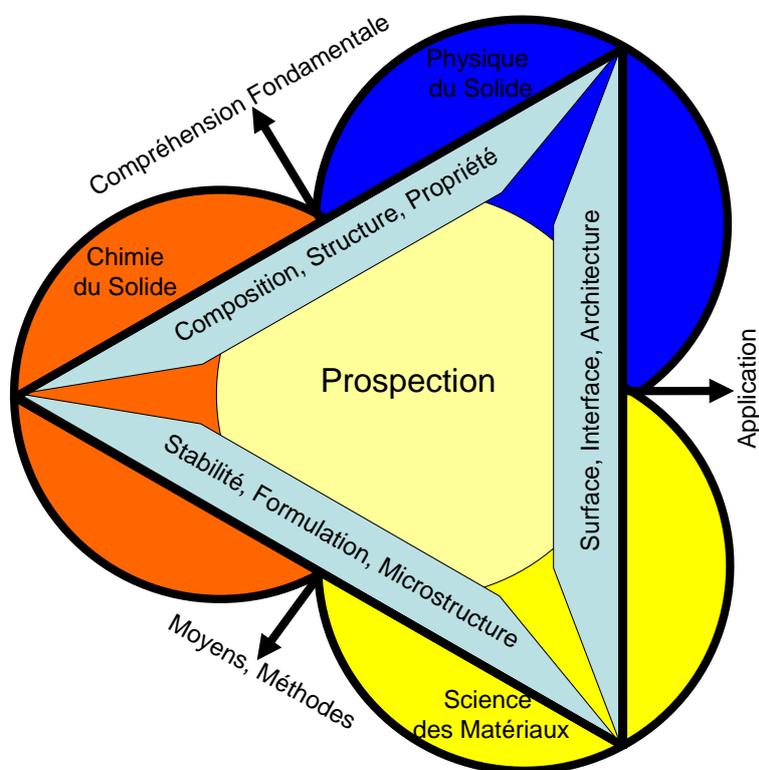


Figure 23: La prospection est l'affaire de tous !

### **3 - Conclusion**

La mise en place d'une action nationale montre combien la communauté « Matériaux » est concernée par le tarissement des activités prospectives à l'échelle nationale. Si de nombreuses raisons conjecturelles rendent l'exercice de la prospection délicat actuellement, il est également probable que cette prospection ne puisse plus constituer la pleine activité d'un chercheur ou d'une équipe, du fait de son caractère très risqué et de la prédominance des modes de financement imposant un contrôle des risques. Ainsi la prospection apparaît désormais comme une activité d'intérêt commun qui, bien qu'elle soit essentielle, doit être mutualisée pour survivre. A l'heure où le territoire « Matériaux » se définit avant tout par les interactions entre la Chimie du Solide, la Physique du Solide et la Science des Matériaux, il apparaît également important que toute démarche prospective s'enrichisse des cultures associées à ces trois champs disciplinaires qui structurent la communauté « Matériaux ».

## IX PERSPECTIVES

Après m'être consacré essentiellement à la cristallographie de la famille de TTB  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  à mon arrivée à l'ICMCB, la mise en place du projet ANR CROCRODIEL a orienté une importante part de mes efforts de recherche vers la croissance cristalline de ces matériaux (en collaboration avec le centre de ressources en croissance cristalline de l'ICMCB, P. Veber, M. Velazquez) et leur dépôt sous forme de couches minces (coll. D. Michau). Parallèlement, l'étude des comportements diélectriques originaux dans les TTB et des spécificités des TTB relaxeurs est devenu un point focal de ma démarche cristallographique. Dans mes activités futures, j'envisage de conserver ces deux axes (cristallographie, mise en forme), qui sont, pour l'un, le socle de mon activité de recherche, et pour l'autre, son extension logique. Ils seront néanmoins réajustés afin de permettre l'émergence d'un troisième axe de recherche dédié à la prospection. Les comportements relaxeurs occuperont à coup sûr une place particulière dans ces activités. Voici en quelques lignes la description de ces axes :

### *Cristallographie des ferroïques (TTB et autres)*

L'idée initiale ayant conduit aux TTB composites multiferroïques était d'induire l'apparition d'un ordre magnétique dans des ferroélectriques par des substitutions appropriées. Cette approche sera maintenue, à la fois concernant les TTB et concernant d'autres matrices ferroélectriques.

L'étude des comportements diélectriques originaux observés dans plusieurs solutions solides sera poursuivie et approfondie, afin d'élucider les critères prévalant à l'établissement de ces comportements. Une attention particulière sera portée à l'élucidation des différents mécanismes engendrant un comportement relaxeur dans les TTB. Afin de diversifier les données expérimentales à notre disposition, nous nous attacherons à explorer des solutions solides de structure TTB présentant un comportement original, et rechercherons ce type de comportement dans d'autres matrices. A moyen voire long terme, l'objectif est d'élucider les mécanismes microscopiques qui gouvernent la cristallographie de la matrice TTB et d'identifier des paramètres aisément mesurables et ajustables expérimentalement, afin de contrôler cristallographiquement cette matrice.

Il sera nécessaire de procéder à une diversification des matrices et systèmes étudiés, afin d'enrichir la culture cristallographique disponible autour des ferroïques. Néanmoins, les systèmes et matrices largement et efficacement étudiés dans la communauté (pérovskites, phases d'Aurivillius...) seront évités. Une activité « au long cours » pourra être développée

autour de la dimensionnalité dans les ferroélectriques : par analogie avec les systèmes magnétiques, peut-on trouver ou développer des oxydes ferroélectriques présentant un fort caractère uni- ou bi-dimensionnel (dans le second cas, on peut citer les phases d'Aurivillius). Dans le même ordre d'idée, une attention particulière pourrait être portée aux matrices ferroélectriques ne reposant pas sur des environnements octaédriques, qui jouent un rôle crucial dans l'émergence de la ferroélectricité dans certains modèles théoriques.

#### Mises en formes (TTB)

Ces activités seront poursuivies, en particulier la transposition aux couches minces des compositions intéressantes mises en évidence lors d'études cristallographiques qui est une spécificité de l'équipe « Ferroélectriques » que j'ai rejointe en 2005. Dans le cas des composites ferroélectriques, des travaux spécifiques liés à l'étude des interfaces ont déjà été initiés dans le cadre de l'ANR CROCRODIEL (multicouches par PVD, frittage flash (coll. D. Michau, C. Elissalde)), et pourront être développés plus avant, éventuellement dans le cadre de projet internationaux (resoumission du projet ANR international France-Canada "MultiCoInS").

Le développement de la croissance cristalline sera également poursuivi, afin de disposer de protocoles de croissance optimisés et d'obtenir des cristaux de grande qualité. La croissance cristalline par four à image, en cours de développement, sera plus spécifiquement mise à profit pour le développement de composites massifs à microstructure contrôlée (directionally solidified eutectics). Il s'agit d'un des objectifs du projet ANR CROCRODIEL.

La croissance cristalline par la méthode des flux pourra aussi être envisagée (et utilisée) dans le cadre des activités de prospection, comme cela est fait ou a été fait dans quelques groupes de recherche dans le monde.

Les travaux dédiés à la croissance cristalline faisant logiquement intervenir le centre de ressources "cristallogénèse" (CR1), leurs développements futurs restent bien sûr tributaires des moyens techniques, financiers et humains qui pourront y être engagés.

#### Prospection

Un travail prospectif dédié à la recherche de nouveaux matériaux ferroïques a été initié et sera développé de manière à devenir un axe de recherche solide et pérenne. Contrairement aux axes précédents déjà bien en place, celui-ci est émergent et nécessite d'être défini de manière plus précise.

Dans l'étude des matériaux, comme dans toute démarche scientifique expérimentale, il est indispensable que la recherche soit continûment alimentée par des matériaux de

compositions et/ou de structures inédites. Une prospection active, centrée sur les matériaux ferroïques, présente un facteur risque indéniable (comme toute recherche exploratoire), mais, corrélativement, offre une forte rétribution en cas de succès. Bien entendu la prospection ne doit pas être effectuée au hasard mais doit au contraire couvrir un terrain dont l'intérêt est clairement identifié. Ainsi, pour la recherche de nouveaux matériaux ferroïques voire multiferroïques, plusieurs critères permettent de restreindre significativement les systèmes chimiques potentiellement intéressants :

- La stabilité (chimique, mécanique, thermique...) des matériaux étant indispensable, il apparaît opportun de se concentrer sur des oxydes ou des systèmes oxygénés.
- Certains éléments favorisant l'apparition de la ferroélectricité ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , voire  $\text{W}^{6+}$ ) devront être présents, ou pouvoir être accommodés dans les systèmes explorés.
- Les systèmes incorporant également des ions paramagnétiques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ ) devront être considérés avec attention, puisqu'ils peuvent receler des multiferroïques.
- Les ressources minérales étant épuisables, il semble judicieux de favoriser des éléments abondamment présents dans la croûte terrestre (silicium, aluminium, fer...).

A partir de ces critères, et en prenant en compte la littérature, il est tout à fait raisonnable d'envisager l'identification de plusieurs systèmes présentant un potentiel suffisamment convaincant pour faire l'objet d'une prospection. Parallèlement, la consultation des bases de données cristallographiques peut permettre d'identifier des structures dans lesquelles des propriétés ferroïques pourraient être induites par des substitutions appropriées. Cette approche alternative, moins risquée, produira des résultats moins originaux mais avec de meilleures chances de succès.

Comme mentionné dans la section précédente, les activités de prospection pourront également s'inspirer de la physique des solides ou de la science des matériaux. Nous avons très récemment obtenu des résultats encourageants en densifiant par frittage flash à très basse température une phase qu'il est impossible de densifier par frittage conventionnel (coll. U.C. Chung, D. Michau, C. Elissalde). Sans développer en détail cette potentialité, il convient de rappeler la limitation imposée par les propriétés diélectriques qui nécessitent, pour être mesurées ou exploitées, des échantillons denses équipés de contacts électriques. Certaines classes de matériaux sont ainsi exclues de ce champ d'application en raison de la difficulté

voire de l'impossibilité de les densifier par des méthodes conventionnelles (frittage, croissance cristalline...).

### Conclusion

Comme l'indique clairement le fil rouge de ce manuscrit, les axes de recherches mentionnés ci-dessus seront développés dans le cadre d'une approche empirique, qui restera connectée aux canons théoriques du domaine, voire aux avancées plus récentes. Au final, il est espéré qu'un cycle vertueux reliant prospection, études cristallographiques, mises en forme, se mette en place afin, dans une certaine mesure, que l'activité s'autoalimente. En effet les résultats de ces trois axes de recherches sont fréquemment interféconds, tout autant par la nature des résultats expérimentaux en question que par les cultures complémentaires des chercheurs qui les mettent en œuvre.

## X CONCLUSION

A travers la réflexion présentée dans ce manuscrit, et les résultats qui l'illustrent, je pense avoir défendu la validité et l'intérêt d'une démarche empirique dans l'exercice de la cristallographie. J'ai également insisté sur le fait qu'une telle démarche ne doit pas s'affranchir des apports des autres champs disciplinaires du territoire "Matériaux" que sont la physique du solide et la science des matériaux. Ces approches sont en effet complémentaires et interfécondes, tant concernant l'étude et la compréhension des matériaux, que dans le cadre d'une prospection destinée à identifier de nouvelles compositions et de nouvelles phases.

Je pense avoir démontré ma capacité à rassembler les moyens nécessaires au développement de mes activités de recherche, à travers l'obtention de financement auprès de l'ANR (Projet Jeune Chercheur "CROCRODIEL") du CNRS et de la région Aquitaine (thèse cofinancée de Marjorie Albino). Bien que finalement non sélectionnés, plusieurs projets de recherche que j'ai récemment soumis ont vu la conclusion des expertises recommander leur financement (ANR Blanche Internationale MultiCoInS, projets région Aquitaine "MultiCoCo" et "CHREX").

Bien que cet aspect ne soit pas développé dans le présent manuscrit, j'ai également su développer, depuis mon entrée à l'ICMCB, des collaborations nationales (Pr. Christophe Payen, IMN, Université de Nantes<sup>46,47,48</sup>) et internationales (Pr. Juras Banys, Université de Vilnius, Lituanie<sup>49</sup> et Pr. Alain Pignolet, INRS-EMT, Canada<sup>50</sup>).

Finalement, les résultats concernant les niobates de structures TTB ont été obtenus dans le cadre de stages, thèses et post-doctorats dont j'ai défini les sujets et assuré l'encadrement quotidien (jusqu'à la rédaction du manuscrit et la soutenance concernant la thèse d'Elias Castel, les autres thèses étant en cours). Ils témoignent ainsi que j'ai atteint, en tant qu'enseignant-chercheur, la maturité me permettant de diriger une thèse de doctorat et de définir moi-même les orientations de mes recherches.

---

<sup>46</sup> L. Meddar & al., Chem. Mater., 2009, 21, 5203–5214

<sup>47</sup> L. Meddar & al., Chem. Mater., 2012, 24, 353–360

<sup>48</sup> M. Josse & al., Ferroelectrics, 2012, 428(1), 94-100

<sup>49</sup> M. Kinka & al., IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Freq. Contr., 2012, 59(9), 1879-1882

<sup>50</sup> Projet ANR Blanche Internationale "MultiCoInS"

## Annexe : l'empirisme

*extraits de l'entrée "empirisme" dans le "Dictionnaire d'histoire et de philosophie des sciences" (D. Lecourt, éditeur, PUF, 2006)*

[...] l'empirisme, conventionnellement appréhendé selon l'adage "il n'est rien dans l'intellect qui n'ait de source dans les sens" [...]

[...] ce qui est empiriquement reconnu n'est pas pour autant démonstrativement établi. [...]

[...] l'empirisme, en la circonstance, ne relève plus simplement de cette vision naïve d'une accumulation de données, d'un emboîtement d'expériences, destinés à constituer un corpus scientifique (quelles que soient les disciplines) indéfiniment amendable et perfectible dont la théorie serait, à chaque étape, chargée de faire le bilan et d'établir les perspectives. Ce qu'on appelle "empirisme" enfonce en réalité un coin entre la confiance spontanée ou acquise de l'individu dans la reproduction à l'identique de phénomènes observés et l'assurance réfléchie et démonstrativement acquise de la reproductibilité desdits phénomènes. Entre le constat d'un assentiment psychologique installé et l'impossibilité d'une justification rationnelle de ce constat, l'empirisme, ainsi appréhendé, est d'emblée critique et méthodiquement sceptique. [...]

[...] Quoi qu'il en soit, et contrairement à une image scolaire trop répandue, l'empirisme n'est certainement pas pour autant réductible à un antirationalisme militant [...] ; son propos est moins d'abaisser la raison que de mettre en lumière les difficultés de son exercice, les apories qu'elle secrète lorsque ses zélés défenseurs, les ultrarationalistes, tombent dans l'oubli des origines effectivement sensible de toute connaissance. En ce sens, l'empirisme serait plutôt invitation, voire incitation, à l'éveil de la raison à elle-même, à la prise de conscience des ses extraordinaires possibilités comme de ses limitations intrinsèques et, du même coup, rappel à l'humilité [...] . Moins que les sens eux-mêmes [...], c'est alors l'imagination qui se trouve mise aux commandes de la machine mentale, non pas pour substituer facilement une faculté à une autre, mais bien plutôt pour mettre en place les conditions d'une salutaire vigilance dans l'analyse et la construction de "mondes" divers [...]. L'empirisme doit, à cet égard, être perçu non pas comme une philosophie de la conformité à une norme préétablie, mais comme une philosophie de l'invention. C'est, semble-t-il, sur cette base que devrait s'organiser toute controverse, en particulier sur les rapports entre expérience et théorie, relativité et objectivité, voire le synthétique et l'analytique. Peut-être serait-on alors à même de tempérer la sévérité du verdict de Bachelard lorsqu'il affirmait que l'empirisme est "une philosophie périmée"

**D. Deleule, Professeur de Philosophie, Université Paris X**

## Glossaire

**Ferroïque:** K. Aizu a défini le terme “ferroic” (Phys. Rev. B, (1970) 2(3), 754), développé plus avant par Schmid qui a introduit le concept des “multiferroics” (Ferroelectrics, (1994) 162, 665) : un multiferroïque est un matériau qui possède au moins deux ordres ferroïques, idéalement interdépendants à travers un couplage<sup>51</sup>.

Un ferroïque est un matériau qui présente une polarisation spontanée. Cette polarisation peut être de nature magnétique (aimantation), électrique (polarisation diélectrique) ou élastique (déformation). Ces polarisations spontanées émergent d'un abaissement de symétrie lié à une transition de phase, celle-ci étant caractérisée par la perte d'éléments de symétrie (éventuellement spécifiques) :

- Renversement du temps ou symétrie d'inversion temporelle (ferromagnétisme)
- Symétrie d'inversion spatiale (ferroélectricité)
- Perte d'élément(s) de symétrie par un changement de système cristallin (ferroélasticité)

L'abaissement de symétrie permet l'existence de plusieurs orientations de la polarisation, qui s'organisent en domaines, séparés par des murs de domaines et organisés de manière à ce que la polarisation macroscopique résultante du matériau ferroïque soit nulle.

L'orientation des domaines peut être contrôlée par un champ externe (magnétique, électrique ou de contraintes) qui conduira à un état monodomaine de l'échantillon ferroïque. Le mécanisme de réorientation des domaines repose sur le mouvement des murs de domaine, ce qui conduit à un comportement non linéaire de la polarisation, et au cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroïque.

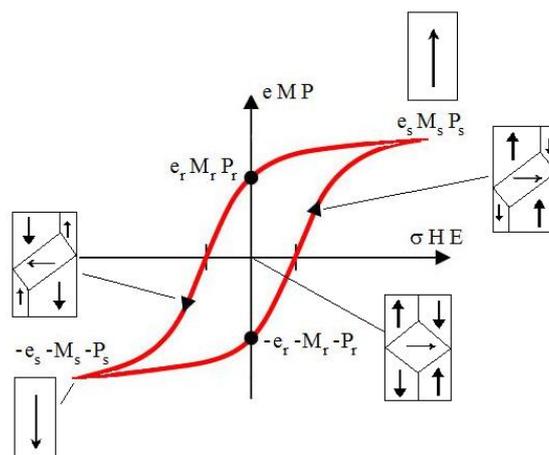


Figure: cycle d'hystérésis caractéristique des matériaux ferroïques ( $\sigma$ ,  $H$ ,  $E$  : contrainte, champ magnétique, champ électrique, resp. ;  $e$ ,  $M$ ,  $P$  : déformation, aimantation, polarisation, resp.), et domaines ferroïques.

<sup>51</sup> Un couplage existe nécessairement, sur le papier, dans un multiferroïque, mais la valeur du coefficient de couplage peut être trop faible pour donner lieu à un effet détectable. Par ailleurs le terme "multiferroïque" est couramment utilisé dans le sens de "ferroélectrique, ferromagnétique et magnétoélectrique".

**Ferroélectrique:** Un ferroélectrique est un matériau dans lequel une transition de phase induit soit l'apparition (displacif) soit l'organisation (ordre-désordre) de dipôles entre lesquels s'établissent des interactions à longue portée. Ces dipôles sont orientés selon une direction unique, ce qui implique que la transition de phase doit, si nécessaire, supprimer la symétrie d'inversion (qui induirait une compensation à l'échelle microscopique). Ce réseau tridimensionnel de dipôles engendre une polarisation spontanée qui est neutralisée à l'échelle macroscopique par la formation de domaines ferroélectriques. La transition ferroélectrique se caractérise par une divergence de la permittivité à une température (dite "de Curie") indépendante de la fréquence du champ électrique appliqué lors de la mesure diélectrique.

**Relaxeur:** Un relaxeur est un matériau possédant des dipôles entre lesquels s'établissent des interactions ferroélectriques, sans que le matériau ne subisse de transition de phase de nature cristalline. La différence entre les ferroélectriques et les relaxeurs concerne la portée des interactions ferroélectriques: l'ensemble du réseau cristallin (ferroélectrique) ou l'échelle locale (relaxeur). Cette situation induit la formation de nanorégions polaires (selon les modèles les plus largement admis actuellement) caractérisées par une réponse diélectrique dépendante de la fréquence. La rupture des corrélations ferroélectriques à longue portée dans les relaxeurs est usuellement due à une substitution chimique qui entrave leur établissement, (cf  $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3$  (PMN)). Les conséquences de cette situation sont l'absence d'une organisation en domaine dans les relaxeurs, qui présentent un cycle d'hystérésis refermé (la polarisation reste non-linéaire en fonction du champ électrique), et l'absence d'une transition de phase cristalline, les distorsions étant cantonnées à l'échelle locale.

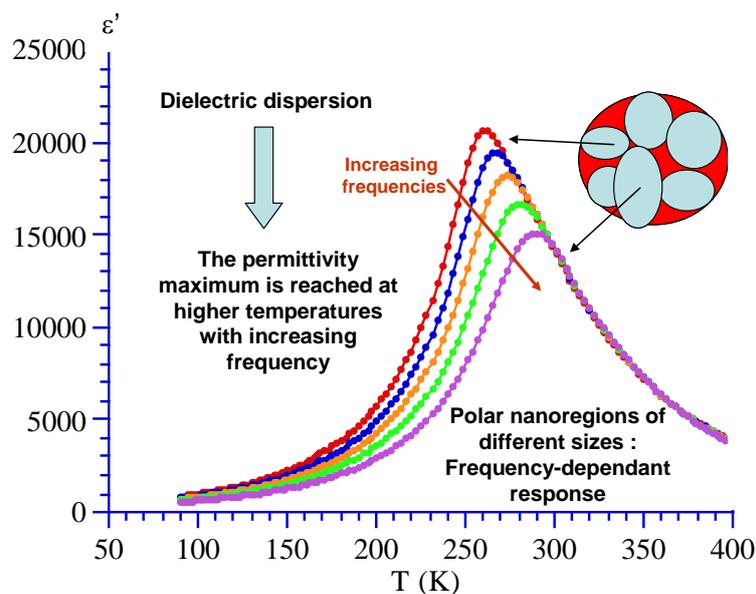


Figure: Signature diélectrique du comportement relaxeur

## 5 Publications représentatives :

### Cristallochimie

« **The  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  “tetragonal tungsten bronze”: Towards RT composite multiferroics** »

M. Josse, & *al.*, Solid State Sci., 11(6), 2009, 1118-1123

« **Anti-KSbF<sub>6</sub> structure of CaTbF<sub>6</sub> and CdTbF<sub>6</sub> : a confirmation of the singular crystal chemistry of Tb<sup>4+</sup> in fluorides.**»

M. Josse & *al.*, Acta Cryst., B61, 2005, 1-10.

### Structures Magnétiques

« **Magnetic behaviour of the MTbF<sub>6</sub> fluoroterbates (M=Cd, Ca, Sr, ( $\alpha/\beta$ )-Ba)** »

M. Josse & *al.*, J. Solid. State. Chem., 2012, 185, 229-237

### Propriétés Diélectriques

« **Flexible relaxor materials:  $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$  tetragonal tungsten bronze solid solution** »

E. Castel & *al.*, J. Phys.: Condens. Matter, 2009, 21(45) 452201 (5pp)

« **Dielectric study of unexpected transitions in multiferroic  $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$  ceramics** »

M. Josse & *al.*, Ferroelectrics, 2012, 428(1), 94-100