



HAL
open science

Cristallogénèse exploratoire, structure cristalline et propriétés physiques des deux nouveaux composés dans le système PbO-Fe₂O₃-P₂O₅

Moulay El Hassan El Hafid

► **To cite this version:**

Moulay El Hassan El Hafid. Cristallogénèse exploratoire, structure cristalline et propriétés physiques des deux nouveaux composés dans le système PbO-Fe₂O₃-P₂O₅. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14867 . tel-01386371

HAL Id: tel-01386371

<https://theses.hal.science/tel-01386371>

Submitted on 24 Oct 2016

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

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

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

École Doctorale des Sciences Chimiques

par

Moulay El Hassan EL HAFID

pour obtenir le grade du

DOCTEUR

spécialité : physico-chimie des matériaux

Cristallogénèse exploratoire, structure cristalline et propriétés physiques des deux nouveaux composés dans le système $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Soutenue le : 22 octobre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

Mr Mohamed Maazaz,	Professeur à l'Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc	(Rapporteur)
Mr Daniel Avignant,	Professeur émérite à l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	(Rapporteur)
Mr Alain Pautrat,	Chargé de recherche au CRISMAT-CNRS, Caen	(Examineur)
Mr Abdelaziz El Jazouli,	Professeur à l'Université Mohammedia, Casablanca, Maroc	(Examineur)
Mr Mario Maglione,	Directeur de recherche à l'ICMCB-CNRS, Bordeaux	(Président)
Mr Claude Delmas,	Directeur de recherche à l'ICMCB-CNRS, Bordeaux	(Directeur de thèse)
Mr Matias Velazquez,	Chargé de recherche à l'ICMCB-CNRS, Bordeaux	(Encadrant)

A ma mère et mon père

A ma sœur et mon frère

Témoignage de mon amour et affection

"Chacun reconnaît sans peine la voix des autres. Mais on n'a pas l'habitude, voyez-vous, de s'entendre soi-même..."

André MALRAUX (La condition humaine)

Résumé

Dans ce travail nous avons découvert un nouvel oxyphosphate $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ dont nous avons déterminé la structure par diffraction des rayons X sur monocristal entre 293 K et 973 K (monoclinique, groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{m}$, $a = 7,55826 \text{ \AA}$, $b = 6,3759 \text{ \AA}$, $c = 10,4245 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,956^\circ$, $Z = 2$, à température ambiante). La mesure de la susceptibilité magnétique statique et les mesures de chaleur spécifiques effectuées sur monocristaux révèlent l'existence d'une séquence inhabituelle de transitions de phase de type ferromagnétiques à $T_{c1} = 31,8 \text{ K}$, $T_2 = 23,4 \text{ K}$ et $T_{c3} = 10 \text{ K}$. La mesure de la susceptibilité alternative suggère l'existence d'une dynamique type vitreuse entre $\sim 20 \text{ K}$ et T_{c3} . Nous avons réussi une première extraction des valeurs des exposants critiques (β , γ et δ) par les mesures de la susceptibilité magnétique alternative à la fois sur les poudres et les monocristaux de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et nous avons trouvé des valeurs compatibles avec celles prédites par la théorie du champ moyen.

Nous avons aussi étudié et caractérisé les poudres de la série des composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr , Pb) par la diffraction des rayons X, la microsonde Castaing (EPMA) couplée avec spectroscopie à dispersion des longueurs d'onde (WDS), la spectroscopie optique et Raman, les mesures calorimétriques (DSC et chaleur spécifique) et les mesures magnétiques. Les mesures d'aimantation, de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique effectuées sur les poudres de la série des composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr , Pb) ont confirmé la succession des trois transitions du second ordre de type ferromagnétique s'étendant sur l'intervalle de température $32 - 8 \text{ K}$. Les mesures de la réflexion diffuse révèlent l'existence de deux bandes d'absorption à 1047 et 837 nm dans les poudres de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, avec des sections efficaces $\sim 10^{-20} \text{ cm}^2$ typiques des transitions intraconfigurationnelles interdites de spin et forcées de dipôle électrique.

L'exploration du système $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a conduit à la découverte d'une nouvelle phase de type Langbeinite et de composition chimique $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$, dont la structure cristalline est déterminée par diffraction des rayons X à température ambiante sur monocristaux ($\text{P} 2_1 3$, $Z=4$, $a=9,7831(2) \text{ \AA}$). Cette phase ne subit aucune transition de phase sur la gamme de température $350 - 6 \text{ K}$ et ne présente aucun type d'ordre à longue portée en descendant jusqu'à 2 K .

Mots clefs

Phosphates, propriétés magnétiques, ferrimagnétisme, transition de phase, phénomène à point critique, diffraction des rayons X, chaleur spécifique, susceptibilité magnétique, spectroscopie Raman, réflexion diffuse.

Abstract

A new oxyphosphate compound $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ has been discovered. Its crystal structure was characterized by single crystal X-ray diffraction (XRD) between 293 and 973 K (monoclinic symmetry $P 2_1/m$, $a = 7.5826 \text{ \AA}$, $b = 6.3759 \text{ \AA}$, $c = 10.4245 \text{ \AA}$ and $\beta = 99.956^\circ$, $Z = 2$, at room temperature). DC magnetic susceptibility and specific heat measurements performed on single crystals unveiled an unusual sequence of second order ferromagnetic-like phase transitions at $T_{c1} = 31.8 \text{ K}$, $T_2 = 23.4 \text{ K}$ and $T_{c3} \sim 10 \text{ K}$. AC magnetic susceptibility suggests a glassy-like dynamics between $\sim 20 \text{ K}$ and T_{c3} . A first extraction of the critical exponents (β, γ, δ) was performed by ac magnetic susceptibility in both $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ powders and single crystals and the values were found to be consistent with mean-field theory.

$\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (A= Ca, Sr and Pb) powder compounds were studied by means of X-Ray diffraction (XRD), from 300 to 6 K in the case of A=Pb, electron-probe microanalysis (EPMA) coupled with wavelength dispersion spectroscopy (WDS), Raman and diffuse reflectance spectroscopies, specific heat and magnetic properties measurements. Magnetization, magnetic susceptibility and specific heat measurements carried out on $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (A= Ca, Sr and Pb) powders firmly establish a series of three ferromagnetic (FM)-like second order phase transitions spanned over the 32 – 8 K temperature range. Diffuse reflectance measurements reveal two broad absorption bands at 1047 and 837 nm, in both $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ powders, with peak cross sections $\sim 10^{-20} \text{ cm}^2$ typical of spin-forbidden and forced electric dipole intraconfigurational transitions.

Further exploration of the $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system led to the discovery of a new langbeinite phase, $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$, the crystal structure of which was solved by room temperature single crystal XRD ($P 2_1 3$, $Z=4$, $a=9,7831(2) \text{ \AA}$). This phase does not undergo any structural phase transition down to 6 K nor any kind of long range ordering down to 2 K.

Keywords

Phosphates, magnetic properties, ferrimagnetism, phase transition, critical point phenomena, X ray diffraction, specific heat, magnetic susceptibility, Raman spectroscopy, diffuse reflectance.

Remerciements

Je souhaite remercier dans ces quelques lignes les nombreuses personnes qui ont contribué à la réussite de cette thèse.

En premier lieu, j'adresse mes profonds remerciements à mon directeur de thèse M. Claude Delmas pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et m'avoir donné la chance de faire ma thèse ici à Bordeaux.

J'adresse mes profonds remerciements à M. Daniel Avignant et Mohamed Maazaz d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi qu'à Claude Delmas, Abdelaziz El Jazouli, Mario Maglione, Alain Pautrat et Matias Velazquez pour avoir accepté de se pencher sur ce travail et de faire partie de mon jury.

Je remercie également mon encadrant Matias Velazquez pour avoir suivi ce travail et m'avoir inculqué sa rigueur scientifique. Je lui suis très reconnaissant pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons pu partager (je garderai d'excellents souvenirs de nos conversations d'après déjeuner et de soirées), toutes ces discussions ayant grandement participé à l'avancement de mon travail d'un côté, et à mon épanouissement personnel de l'autre. Son attention et ses précieux conseils m'ont véritablement été d'une grande aide. Sans omettre le fait d'avoir partagé son bureau avec moi pendant toute la période de ce travail.

En deuxième lieu je tiens à remercier la personne sans laquelle je n'aurais jamais eu la chance de rencontrer M. Delmas et de venir à Bordeaux : Monsieur le professeur Abdelaziz El Jazouli ; merci pour les propositions et suggestions qui ont aidé à pousser ce travail en avant et pour le précieux suivi qu'il a également consacré à ce travail. Je tiens à le remercier aussi pour l'accueil chaleureux que j'ai eu au sein de son groupe au Laboratoire de Chimie des Matériaux Solides lorsque j'étais étudiant à la Faculté Ben M'sik à Casablanca. Je ne le remercierai jamais assez pour l'aide et le soutien qu'il m'a fourni.

Je suis très reconnaissant envers Oudomsack Viraphong avec qui j'ai pris grand plaisir à travailler et qui a apporté une belle dynamique à mon travail. Merci pour l'immense support technique dédié à ce travail dès le début : l'étalonnage des fours de traitement thermique, le montage des fours de croissance Bridgman et les soudures des tubes de platine et des tubes de quartz destinés à la croissance, sans oublier le fameux acide de Viraphong pour le nettoyage des tubes de quartz.

Une grande pensée pour Philippe Veber et un grand remerciement pour les conversations et l'aide qu'il m'a fournies tout au long de ce travail, et notamment pour l'orientation des cristaux par la méthode de Laue et l'utilisation du programme Orientexpress.

Je remercie Alain Largeteau et Nicolas Penin pour le matériel de haute pression et les fours que j'ai abondamment utilisé pour la fabrication des barreaux des composés sur lesquels j'ai travaillé.

D'une manière générale je tiens à remercier tous les membres du centre de ressources (CR1) : Matias Velazquez, Alain Largeteau, Philippe Veber, Oudomsack Viraphong pour leur accueil chaleureux, leur gentillesse, leur aide indéfectible et les bons moments que j'ai passé au sein de ce groupe.

Deux chercheurs du Crismat (Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux de Caen) ont contribué de façon remarquable à ce travail. Le premier se nomme Alain Pautrat pour la caractérisation et l'étude des propriétés magnétiques de l'oxyphosphate $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$. Je lui suis très reconnaissant d'avoir effectué les mesures de susceptibilité alternative, les interprétations de ces mesures, l'extraction des exposants critiques, en plus des autres mesures comme l'aimantation rémanente. Le second avec qui j'ai eu le plaisir de dialoguer à l'ICMCB et à Casablanca, se nomme Olivier Perez. Sa contribution aux résolutions structurales sur monocristaux des deux nouvelles compositions mises en évidence dans de ce travail, ajoutées à la résolution structurale des paramètres de maille des monocristaux de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ de la température ambiante jusqu'à 973 K a été décisive. Je tiens à le remercier chaleureusement pour ces efforts qui ont énormément apporté à ce travail.

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail :

Emmanuel Veron du CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation d'Orléans) pour les mesures DSC ;

Alain Wattiaux pour les mesures Mössbauer, les discussions et son professionnalisme dans la transmission des expériences réalisées ;

Eric Lebraud pour les analyses de diffraction des rayons X à basse température et à température ambiante, pour le sourire et les conversations amicales que nous avons eues ;

Olivier Nguyen pour les mesures magnétiques ;

Rodolphe Decourt pour les mesures de chaleur spécifique ;

Michel Lahaye pour l'analyse élémentaire (EPMA et cartographie WDS) ;

Sonia Gomez pour les analyses MEB/EDS ;

Michel Couzi de l'ISM (Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux) pour les mesures Raman et sa profondeur d'analyse.

Un grand merci à toutes les autres personnes de l'ICMCB que j'ai eu le plaisir de côtoyer ces au cours de ces trois années de thèses, en particulier Stanislas Péchev, Rekia Belhoucif, Pierre Heijboer et Gabriel Buse (Gabi), du CR1.

Je tiens à remercier de façon appuyée Dominique Denux pour sa gentillesse, son sourire chaleureux et surtout pour les longues conversations que nous avons eues et dont je garderai sûrement de bons souvenirs (qui sait, peut-être un autre Hassan et un autre Dominique sont en conversation quelque part dans cet inimaginablement gigantesque espace-temps alors qu'un autre Hassan et un autre Dominique ne se sont jamais rencontrés ?).

Sans oublier de remercier l'ensemble des membres de l'ICMCB, à savoir le personnel du service d'accueil, service informatique ou encore le personnel d'administration : Sandrine Quillateau, Laurent Smialy, Fabien Palencia, Edgar Borg, Daniel Chotteau, Frédérique Bonnet, Sylvie Létard, Gérard Lebreton et Carole Malburet, en m'excusant pour celles et ceux que j'ai oublié.

L'idée de venir en France fut initiée et implantée dans mon esprit par une personne que je tiens à remercier chaleureusement pour l'aide et le soutien qu'il m'avait montré lorsque j'étais encore étudiant à Marrakech, Monsieur le professeur Mohamed Maazaz : merci infiniment pour tous les moments que j'ai passé au sein du laboratoire de chimie du solide à la Faculté des sciences Semlalia à Marrakech, j'en garderai toujours des souvenirs inoubliables. Merci à tous.

Sommaire

I- Introduction générale.....	11
II- Phosphates de métaux de transition 3d et 4f : quelques statistiques et propriétés physico-chimiques	27
II-1- Classification des structures phosphatées	27
II-1-1- Orthophosphates	28
II-1-2- Polyphosphates	30
II-1-2-a- Diphosphates	30
II-1-2-b- Polyphosphates (n>2).....	31
II-1-2-c- Cyclophosphates.....	31
a) Cyclophosphates anhydres	32
a-1) Cyclotriphosphates	32
a-2) Cyclotétraphosphates.....	34
a-3) cyclopentaphosphates	39
a-4) cyclohexaphosphates	40
a-5) Cyclooctaphosphates	43
a-6) Cyclononaphosphates	44
a-7) Cyclodecaphosphates	45
a-8) Cyclododecaphosphates	46
b) Cyclophosphates hydratés	47
b-1) Cyclotriphosphates hydratés	47
b-2) Cyclotétraphosphates	49
b-3) Cyclopentaphosphates.....	49
b-4) Cyclohexaphosphates.....	50
b-5) Cyclooctaphosphates.....	52
b-6) Cyclodecaphosphates	53
c) Hydroxy-cyclophosphates	54
c-1) Hydroxy-cyclotriphosphates.....	54
c-2) Hydroxy-cyclotétraphosphates.....	55
c-3) Hydroxy-cyclohexaphosphates.....	56
c-4) Hydroxy-cyclooctaphosphates	56
d) Halogéno-cyclophosphates.....	57
d-1) Halogéno-cyclotriphosphates	57
d-2) Halogéno-cyclohexaphosphates	58
II-1-2-d- Caténaphosphates ou polyphosphates à chaînes infinies	58
a) Caténaphosphates anhydres.....	60
d-3) mono-caténaphosphates	60
d-4) Bi-caténaphosphates	61
d-5) Tri-caténaphosphates.....	63
d-6) Tétra-caténaphosphates	67
d-7) Penta-caténaphosphates.....	71
d-8) Hexa-caténaphosphates	72
d-9) Hepta-caténaphosphates	73
e) Caténaphosphates hydratés.....	73
f) Oxy-caténaphosphates	74
II-1-2-e- Phosphates mixtes	74
II-1-2-f- Ultraphosphates.....	75
II-2- Statistiques et propriétés physico-chimiques des phosphates non-centrosymétriques	80
II-3- Les méthodes de cristallogénèse.....	83
II-4- Croissance cristalline des phosphates	87
II-4-1- Cristaux pour l'ONL.....	87

II-4-2- Cristaux pour batterie	89
II-4-3- Divers cristaux	90
II-5- Les systèmes AO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ (A=Ca, Sr, Pb).....	94
II-5-1- Le système SrO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	95
II-5-2- Le système PbO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	97
II-5-3- Le système CaO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	103
III- Croissance cristalline de la phase PbFe ₃ O(PO ₄) ₃ par combinaison Bridgman/flux, analyse des cristaux obtenus, résolution sur monocristal et description structurale	118
III-1- Synthèse, croissance et résolution structurale des phases AFe ₃ O(PO ₄) ₃ (A=Ca, Sr, Pb)	118
III-1-1- Synthèse des poudres	118
III-2- Croissance cristalline de SrFe ₃ O(PO ₄) ₃	119
III-2-1- Essais de croissance par fusion de zone verticale associée au four à image	119
III-2-2- Microscopie électronique à balayage + analyse chimique par EDS	124
III-2-2-a- Résultats	124
III-2-3- Etude Mössbauer	124
III-2-3-a- Appareillage	124
III-2-3-b- Résultats	125
III-3- Croissance cristalline de PbFe ₃ O(PO ₄) ₃	126
III-3-1- Méthode de la zone flottante verticale associée au four à image :	126
III-3-2- Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec EDS	130
III-3-3- Analyse par spectroscopie Mössbauer	131
III-4- Croissance par combinaison Bridgman/flux.....	132
III-5- Analyse des cristaux obtenus par croissance par combinaison Bridgman/flux.....	134
III-5-1- Analyse MEB/EDS	134
III-5-2- Microsonde Castaing EPMA et analyse des cartographies élémentales par WDS	135
III-5-3- L'orientation cristallographique du cristal	137
III-5-4- Caractérisation par diffraction des RX, affinement structural	138
III-5-5- Résolution structurale sur monocristal	142
III-6- Description de la structure cristallographique	148
III-7- Analyse enthalpique différentielle.....	153
III-8- Croissance cristalline et facettage.....	154
III-8-1- Discussion	155
III-8-2- Facettage.....	156
III-9- Conclusion	167
IV- Propriétés magnétiques des phases AFe ₃ O(PO ₄) ₃ (A=Ca, Sr, Pb) poudres et des monocristaux de la phase PbFe ₃ O(PO ₄) ₃	173
IV-1- Rappel sur la théorie des transitions de phase du second ordre	173
IV-1-1- Analogie entre les transitions liquide → gaz et paramagnétique → ferromagnétique du second ordre.....	173
IV-2- Hamiltonien d'interactions entre moments magnétiques. Dimensionnalité du paramètre d'ordre et dimensionnalité d'espace.....	175
IV-3- Résultats généraux sur les transitions magnétiques du second ordre.....	176
IV-3-1- Comportement critique, lois de puissance, lois d'échelle.....	176
IV-3-2- Classes d'universalité.....	178
IV-4- Détermination de l'exposant critique de la susceptibilité magnétique statique	180
IV-4-1- Méthodes	180
IV-5- Exemple de phosphates magnétiques	182
IV-6- Les propriétés magnétiques des cristaux et des frittés de PbFe ₃ O(PO ₄) ₃	185
IV-6-1- Conditions expérimentales.....	185
IV-6-1-a- Susceptibilité magnétique et cycles d'aimantation	185
IV-6-1-b- Chaleur spécifique	185

IV-7- Résultats et discussion.....	185
IV-7-1- Résultats	186
IV-7-1-a- Susceptibilité magnétique, aimantation, aimantation à l'isotherme	186
IV-7-1-b- La chaleur spécifique	190
IV-7-2- Discussion	191
IV-7-2-a- Susceptibilité magnétique	191
IV-7-2-b- Chaleur spécifique	192
IV-7-2-c- Structure-propriétés magnétique	192
IV-8- Chaleur spécifique et propriétés magnétiques des poudres $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb)	198
IV-8-1- Susceptibilité magnétique et aimantation	198
IV-9- Les propriétés magnétiques dynamiques des cristaux de $PbFe_3O(PO_4)_3$: extraction des exposants critiques	206
IV-9-1- Les mesures magnétiques AC	206
IV-9-2- Extraction des exposants critiques	208
IV-10- Les mesures optiques.....	212
IV-10-1- Appareillage	212
IV-10-2- Résultats et discussion	212
IV-11- Les mesures Raman.....	218
IV-11-1- Appareillage	218
IV-11-2- Résultats	218
IV-12- Conclusion.....	223
V- Synthèse et caractérisation de la nouvelle phase Langbeinite $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$	229
V-1- Introduction.....	229
V-2- Langbeinite : une introduction.....	232
V-2-1- Des phosphates de la famille des langbeinite	235
V-3- Synthèse et croissance cristalline de $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$	240
V-4- Détermination de la structure sur monocristal	241
V-5- Description structurale et propriétés magnétiques.....	245
V-5-1- Description de la structure.....	245
V-5-2- Propriétés magnétiques.....	251
V-6- Conclusion	254
VI- Conclusion et perspectives	255
VII- Annexes	261
VII-1- Four à image.....	261
VII-2- La spectroscopie EDS (Energy Dispersion Spectroscopy)	263
VII-3- La spectroscopie Mössbauer	264
VII-3-1- Les excitations nucléaires	264
VII-3-2- Les interactions hyperfines	265
VII-3-3- Fraction sans recul	266
VII-3-4- Le déplacement isomérique (δ)	266
VII-3-5- L'éclatement quadripolaire électrique (Δ)	267
VII-3-6- L'éclatement du champ magnétique hyperfin (CMH).....	269
VII-3-7- ^{57}Fe	271
VII-4- Méthode Bridgman : historique et aspects	274
VII-4-1- Croissance cristalline à partir des solutions à hautes température.....	278
VII-4-2- Définition du flux	279
VII-5- Microsonde Castaing EPMA et cartographie élémentaire WDS	282
VII-5-1- Méthode de correction	285
VII-5-2- Fonctionnement	286
VII-5-3- Cartes de répartition et Carte spectrale.....	287
VII-6- La méthode charge flipping	288
VII-7- SQUID	289

VII-8- Verre de spin	291
VII-8-1- Les propriétés d'un verre de spin.....	293
VII-8-1-a- Mesures de susceptibilité.....	293
VII-8-1-b- La chaleur spécifique.....	293
VII-8-1-c- Diffraction des neutrons	294
VII-8-2- Transitions de phases dans les verres de spin	294
VII-9- L'analyse de symétrie et de forme continues.....	300
VII-9-1- L'analyse de symétrie continue	300
VII-9-2- L'analyse de forme continue	300
VIII- Bibliographie.....	302

I- Introduction générale

Cette thèse de doctorat effectuée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux porte sur l'exploration de nouveaux systèmes oxydes pseudo-ternaires à base de phosphore, d'éléments de transition et d'autres éléments (alcalin, alcalino-terreux, etc.), et par conséquent sur la synthèse, la cristallogenèse et la caractérisation des propriétés physiques de nouvelles phases découvertes dans ces systèmes. Ce travail exploratoire, au premier degré, comporte plusieurs critères encadrant notre recherche. En effet, il s'agit de chercher de nouvelles phases phosphatées à base d'éléments de transition ou de terre rares présentant des propriétés magnétiques et/ou optiques éventuellement couplées entre elles.

Une recherche bibliographique a confirmé que de nombreux cristaux de phosphates et d'oxyphosphates chimiquement stables ont été abondamment étudiés en optique non linéaire, magnéto-optique et physique des lasers. Les sections efficaces d'absorption autour de 800 nm ($\sim 10^{-19}$ - 10^{-18} cm²) et les forces d'oscillateur des transitions optiques intraconfigurationnelles 4f-4f ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-5}) exceptionnellement élevées dans les cristaux de YPO₄ dopés Nd³⁺ ont été expliquées par la covalence des interactions entre les états 4f et 5d des ions de terre rare et les états 2p de l'O²⁻, ces derniers formant majoritairement le haut de la bande de valence [1]. L'émission ⁵D₀-⁷F₀ de l'Eu³⁺ particulièrement intense dans Ca_{10-x}Eu_x(PO₄)₆O_{1+x/2} a été interprétée en termes d'un mélange J-J' important, résultant simultanément d'un paramètre de champ cristallin B₀² anormalement élevé (~ -2000 cm⁻¹) et de la proximité en énergie du fondamental du premier sous-niveau de champ cristallin du multiplet ⁷F₁ (déduite de mesures de susceptibilité magnétique à basse température) [2]. La découverte en 1970 de la luminescence coopérative de paires d'ions Yb³⁺ a été faite dans des cristaux de YbPO₄ [3]. Concernant les pentaphosphates Nd_xT_{1-x}P₅O₁₄ (T=Y,La ; 0.1≤x≤1), la spectroscopie optique des solutions solides a également été étudiée de façon systématique dans des cristaux massifs. Un fonctionnement laser a été obtenu à 637.4 et 717 nm avec des cristaux de PrP₅O₁₄ [4-6], à 1051 nm avec des cristaux de NdP₅O₁₄ [5-7] et à 1055 nm avec des cristaux de K₃Nd(PO₄)₂ [8]. D'autres fonctionnements laser ont été établis autour de 1048 nm dans une série de cristaux de tétraphosphates LiNd_{0.5}T_{0.5}P₄O₁₂ (T=Gd,La) et LiNdP₄O₁₂, présentant de grands paramètres de stockage $\sigma_{\text{ém}}\tau_{\text{R}}\approx 3.8\times 10^{-23}$ cm².s [9]. Des efforts conséquents ont également été consacrés à la croissance et à la spectroscopie optique de cristaux de KTiOPO₄ et RbTiOPO₄ purs ou dopés T³⁺ (T=Nd,Er), ainsi que de cristaux de RbTiOPO₄ codopés Yb³⁺/Nb⁵⁺ destinés à la génération de seconde harmonique et au montage

d'OPO [10-12]. Par ailleurs, des couches minces amorphes de FePO_4 ont aussi été élaborées et utilisées comme guide d'onde grâce à leur indice de réfraction $\approx 1.6-1.7$ dans le visible [13]. En dépit d'une conductivité thermique souvent insuffisante pour le développement plus poussé de certaines applications, le seuil de dommage optique des phosphates reste élevé et leurs propriétés thermo-optiques s'avèrent correctes. La modification de la fluorescence issue du multiplet spin-orbite $^4F_{9/2}$ du Dy^{3+} dans des cristaux de DyPO_4 , qui présentent un comportement antiferromagnétique de type Ising 3D avec $T_N=3.4$ K, a été caractérisée en fonction de la polarisation du champ électrique et en fonction du champ magnétique à basse température [14]. Du fait de leur diversité structurale, qui permet d'explorer les effets de basse dimensionalité du réseau sur les propriétés magnétiques, du désordre chimique et des valences différentes conduisant à des sous-réseaux de spins distincts, de nombreux phosphates de métaux de transition ont été étudiés : la transition Kosterlitz-Thouless des cristaux antiferromagnétiques ($T_N=23.5$ K) de $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ [15], ou le comportement de type verre de spin de cristaux de $\beta\text{-(NH}_4\text{)Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ [16], en constituent des exemples saillants. Cependant, les monocristaux combinant à la fois un magnétisme de spins localisés et des propriétés spectroscopiques d'ions de terre rare demeurent assez rares. L'effet Faraday, effet magnétooptique linéaire et en transmission, dans un composé dopé par des ions de terre rare, repose simultanément sur la séparation par le couplage spin-orbite des bandes d'absorption optique (interconfigurationnelle $4f^n-4f^{n-1}5d$, transfert de charge, dipolaire électrique forcée $4f^n-4f^n$, etc.) du matériau et sur l'éclatement Zeeman induit par un champ magnétique appliqué (dans le cas d'un composé paramagnétique) ou sur la séparation d'échange résultant de l'aimantation macroscopique du cristal (dans le cas d'un composé ferro, ferri ou antiferromagnétique) [17]. De plus, il existe des composés magnétiques unidimensionnels dans lesquels des effets magnéto-optiques spectaculaires ont été révélés, comme l'exaltation de la force d'oscillateur de transitions interdites de spin, grâce au développement de corrélations magnétiques à température ambiante ne débouchant pas sur un ordre à longue distance [18].

Cette diversité, encourageante, nous a poussé à préciser le cadre de notre recherche. En effet, un certain nombre de critères structuraux ont guidé nos recherches visant à découvrir de nouvelles phases à propriétés magnétique, optique, voire magnétooptique, avec une attention plus portée sur l'effet Faraday et l'exaltation de luminescence par « violation » de la règle de spin.

On sait qu'une transition électronique entre deux niveaux initial et final décrits par les fonctions d'onde $|l^n LSJM_J\rangle$ et $|l'^n L'S'J'M_J'\rangle$ ne peut avoir lieu que si sa probabilité est non nulle :

$$|\langle l'^n L'S'J'M_J' | \vec{\mu} | l^n LSJM_J \rangle \cdot \vec{e}_k|^2 \neq 0$$

Le moment dipolaire ($\vec{\mu}$) désigne le moment dipolaire électrique, magnétique ou quadrupolaire. Cependant, les transitions dipolaires magnétiques (et plus encore les transitions quadrupolaires) sont, en général, de faible intensité comparée à celle des transitions dipolaires électriques. Le développement de l'inégalité ci-dessus donne lieu à deux types de transition optiques :

- Les transitions dipolaires électriques vérifiant les règles suivantes : $\Delta L = 0, \pm 1$ avec $0 \rightarrow 0$ exclue et transition entre niveaux d'énergies de parité opposée ;
- Les transitions dipolaires magnétiques vérifiant les règles suivantes : $\Delta S = 0$ avec $0 \rightarrow 0$ exclue et parité inchangée.

Or, les transitions intraconfigurationnelles (l^n) ($3d^5$ dans le cas du Fe^{3+} par exemple) n'étant permises qu'à l'approximation dipolaire magnétique. Il est nécessaire d'induire un mélange de configurations grâce aux composantes impaires du champ cristallin environnant l'ion optiquement actif, ce qui rend ainsi non nuls les éléments de matrice non diagonaux de l'hamiltonien de champ cristallin. C'est pourquoi ces transitions sont dites "dipolaires électriques forcées". Il importe de signaler ici qu'un élément nd ou nf occupant le centre d'un polyèdre muni d'un centre d'inversion ne présentera pas de transition dipolaire électrique dans son spectre optique. Donc, le premier critère retenu est la non centrosymétrie ponctuelle même si le réseau cristallin est globalement centrosymétrique.

Concernant les propriétés magnétiques, nous nous restreindrons évidemment aux phosphates présentant du magnétisme localisé avec un ordre à longue distance à température non nulle, la plus élevée possible. A défaut, les phosphates présentant un écart au comportement Curie-Weiss à des températures élevées garderont notre attention, car susceptible de subir le développement de corrélations magnétiques très intéressantes. Le théorème de Mermin-Wagner établit formellement l'absence d'ordre à longue distance dans un système de Heisenberg 2D. A dimensionnalité du paramètre d'ordre fixée on sait que l'intervalle thermique sur lequel s'étendent les fluctuations critiques au voisinage d'une transition du second ordre augmente quand d diminue. La plupart des composés phosphatés à propriétés magnétiques intéressantes présentent des températures de mise en ordre magnétique assez faibles. A l'exception de Fe_3PO_7 , qui présente une température de mise en

ordre de 160 K¹, les phosphates présentent généralement des températures inférieures à 100 K. Il sera donc envisageable d'essayer d'augmenter la température de mise en ordre par substitution cationique.

Donc, nous retiendrons les critères de température de mise en ordre magnétique élevée et de basse dimensionnalité du réseau formé par les polyèdres de cations magnétiques ($d = 1,2$).

Dans ce travail, les phosphates de Fe³⁺ ont particulièrement attiré notre attention. En effet, le cation Fe³⁺ présente des caractéristiques remarquables :

- il possède un spin élevé, $S = \frac{5}{2}$, et se trouve en configuration haut-spin dans l'immense majorité des oxydes ($D_q < \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) ;
- dans les phosphates, les couplages entre ions d^5 sont soit de type super-échanges à 180° ou 90° assez forts, soit de type super super-échanges ;
- il ne présente pas d'effet Jahn-Teller statique quelle que soit la symétrie ponctuelle ;
- le fondamental est un singulet orbital interdisant tout couplage spin-orbite ($L = 0$), ce qui simplifie *a priori* l'interprétation des propriétés magnétiques et optiques ;
- le fondamental est un sextuplet de spin unique parmi les 246 états excités issus de cette configuration (39% quartets de spin, tous les niveaux sont à moitié remplis), ce qui ne permet aucune transition intraconfigurationnelle («d-d», ni intra-atomique ni entre premiers voisins).

Outre la longue tradition de recherche commune à l'ICMCB (Bordeaux) et au LCMS (Casablanca) sur les matériaux phosphatés (exploration des diagrammes de phases, déterminations structurales, chimie du solide), notre intérêt pour les phosphates et oxyphosphates de métaux de transition 3d et/ou 4f visait donc le type de propriétés signalées ci-dessus. Dans ce travail, nous allons explorer des systèmes AO-Fe₂O₃-P₂O₅ avec A = Pb, Sr, Ca. Nous chercherons, en effet, des nouvelles phases que nous caractériserons par diverses techniques notamment la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, l'analyse élémentaire (EPMA, cartographies WDS) associée à la microscopie électronique en balayage. Afin d'étudier le caractère intrinsèque des propriétés physiques et leur anisotropie, nous essayerons d'obtenir ces phases sous forme de monocristaux, dont la croissance cristalline sera détaillée. Nous étudierons les propriétés physiques, c-à-d essentiellement les propriétés

¹ A. Modaresi & al. Journal of Solid State Chemistry 47, 145–255 (1983)

magnétiques et optiques, des poudres et des monocristaux obtenus. Enfin, nous essayerons de corréler la structure cristallographique aux propriétés magnétiques et optiques.

Chapitre 1

Phosphates de métaux de transition 3d
et 4f : quelques statistiques et propriétés
physico-chimiques

Sommaire

II- Phosphates de métaux de transition 3d et 4f : quelques statistiques et propriétés physico-chimiques	27
II-1- Classification des structures phosphatées	27
II-1-1- Orthophosphates	28
II-1-2- Polyphosphates	30
II-1-2-a- Diphosphates	30
II-1-2-b- Polyphosphates (n>2)	31
II-1-2-c- Cyclophosphates	31
a) Cyclophosphates anhydres	32
a-1) Cyclotriphosphates	32
a-2) Cyclotétraphosphates	34
a-3) cyclopentaphosphates	39
a-4) cyclohexaphosphates	40
a-5) Cyclooctaphosphates	43
a-6) Cyclononaphosphates	44
a-7) Cyclodécaphosphates	45
a-8) Cyclododécaphosphates	46
b) Cyclophosphates hydratés	47
b-1) Cyclotriphosphates hydratés	47
b-2) Cyclotétraphosphates	49
b-3) Cyclopentaphosphates	49
b-4) Cyclohexaphosphates	50
b-5) Cyclooctaphosphates	52
b-6) Cyclodécaphosphates	53
c) Hydroxy-cyclophosphates	54
c-1) Hydroxy-cyclotriphosphates	54
c-2) Hydroxy-cyclotétraphosphates	55
c-3) Hydroxy-cyclohexaphosphates	56
c-4) Hydroxy-cyclooctaphosphates	56
d) Halogéno-cyclophosphates	57
d-1) Halogéno-cyclotriphosphates	57
d-2) Halogéno-cyclohexaphosphates	58
II-1-2-d- Caténaphosphates ou polyphosphates à chaînes infinies	58
a) Caténaphosphates anhydres	60
d-3) mono-caténaphosphates	60
d-4) Bi-caténaphosphates	61
d-5) Tri-caténaphosphates	63
d-6) Tétra-caténaphosphates	67
d-7) Penta-caténaphosphates	71
d-8) Hexa-caténaphosphates	72
d-9) Hepta-caténaphosphates	73
e) Caténaphosphates hydratés	73
f) Oxy-caténaphosphates	74
II-1-2-e- Phosphates mixtes	74
II-1-2-f- Ultraphosphates	75
II-2- Statistiques et propriétés physico-chimiques des phosphates non-centrosymétriques	80
II-3- Les méthodes de cristallogénèse	83
II-4- Croissance cristalline des phosphates	87
II-4-1- Cristaux pour l'ONL	87

II-4-2- Cristaux pour batterie	89
II-4-3- Divers cristaux	90
II-5- Les systèmes AO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ (A=Ca, Sr, Pb).....	94
II-5-1- Le système SrO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	95
II-5-2- Le système PbO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	97
II-5-3- Le système CaO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	103

Liste des figures

Figure II-1 : les deux formes mésomères limites du groupement PO_4^{3-}	28
Figure II-2 : les distances P(2)–O(2) et Cr(2)–O(2) dans le composé $\alpha\text{-CrPO}_4$	29
Figure II-3 : le groupement $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ centro-symétrique.....	30
Figure II-4 : le groupement $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ dans le composé $\text{Na}_2\text{K}(\text{P}_3\text{O}_9)$	32
Figure II-5 : le groupement $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ dans le composé $\text{PbNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$	33
Figure II-6 : le groupement $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ dans le composé $\text{CaK}(\text{P}_3\text{O}_9)$	34
Figure II-7 : les couches phosphatées (distinguées par les couleurs grise et violette) du composé $\text{U}(\text{P}_4\text{O}_{12})$, les cercles gris correspondent aux cations U^{4+}	35
Figure II-8 : structure de $\text{NiCo}(\text{P}_4\text{O}_{12})$, les cercles en vert et cyan représentent Co^{2+} et Ni^{2+} , respectivement.....	35
Figure II-9 : structure globale du composé $\text{SrNa}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$. Les cercles vert et gris représentent, respectivement, les cations Na^+ et Sr^{2+}	35
Figure II-10 : l'orientation des groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ au sein d'une couche phosphatée du composé $\text{U}(\text{P}_4\text{O}_{12})$. La couche est parallèle au plan (001).....	36
Figure II-11 : la projection d'une couche phosphatée du composé $\text{NiCo}(\text{P}_4\text{O}_{12})$ parallèle au plan (10-1).	36
Figure II-12 : la couche phosphatée du composé $\text{SrNa}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$ parallèle au plan (001).	36
Figure II-13 : la structure globale du composé $(\text{NH}_2\text{NH}_3)_4(\text{P}_4\text{O}_{12})$. Les cercles en bleu et en cyan représentent, respectivement, les anions N^{3-} et N^{-1}	37
Figure II-14 : la structure globale du composé $\text{K}_2\text{Sr}(\text{P}_4\text{O}_{12})$. Les cercles cyans et gris représentent, respectivement, les cations K^+ et Sr^{2+}	37
Figure II-15 : l'arrangement des groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ selon la direction [011] dans $(\text{NH}_2\text{NH}_3)_4(\text{P}_4\text{O}_{12})$	38
Figure II-16 : l'arrangement des groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ selon la direction [100] dans $\text{K}_2\text{Sr}(\text{P}_4\text{O}_{12})$	38
Figure II-17 : structure globale du composé $\text{Cs}_4\text{Sr}_3\text{H}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$. On voit bien au centre l'axe 3.	38
Figure II-18 : l'arrangement des groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ parallèlement à la direction [111] (axe 3).....	39
Figure II-19 : l'arrangement des groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ autour de l'axe 3.	39
Figure II-20 : la structure globale du composé $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{P}_5\text{O}_{15})$. Les cercles vert et gris correspondent, respectivement, aux cations Na^+ et Mn^{3+}	39
Figure II-21 : l'organisation des groupements $[\text{P}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ dans la couche phosphatée du composé $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{P}_5\text{O}_{15})$	40
Figure II-22 : structure globale du composé $\text{CsCuIn}(\text{P}_6\text{O}_{18})$. Les cercles bleus et cyans représentent, respectivement, les cations $\text{Cu}^{2+}(\text{In}^{3+})$ et Cs^+	41
Figure II-23 : structure globale du composé $\text{Cs}_3\text{Mn}_4(\text{P}_6\text{O}_{18})_2$. Les cercles cyans, gris et verts représentent, respectivement, les cations Cs^+ , $(\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Mn}^{3+})$ et Mn^{2+}	41
Figure II-24 : l'arrangement des groupements $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ suivant la direction [-101] dans le composé $\text{CsCuIn}(\text{P}_6\text{O}_{18})$	42
Figure II-25 : l'arrangement des groupements $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ suivant la direction [010] dans le composé $\text{Cs}_3\text{Mn}_4(\text{P}_6\text{O}_{18})_2$	42

Figure II-26 : structure globale du composé $\text{Cu}_2\text{Li}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$. Les cercles cyans et gris correspondent, respectivement, Cu^{2+} et Li^+ . Les couches phosphatées sont parallèles au plan (110).....	42
Figure II-27 : la structure globale du composé $\text{Li}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$. Les cercles gris correspondent aux cations de Li^+ . Les couches phosphatées sont parallèles au plan (-101).....	43
Figure II-28 : structure globale du composé $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$. Les cercles cyans et gris représentent, respectivement, les cations Cs^+ et Mg^{2+} . Les polyèdres gris représentent les groupements $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$	43
Figure II-29 : la structure globale du composé $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$. Les cercles cyans et gris représentent, respectivement, les cations Ga^{3+} et K^+	44
Figure II-30 : la couche phosphatée du composé $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	44
Figure II-31 : la structure globale du composé $\text{Al}_3(\text{P}_9\text{O}_{27})$. Les cercles gris correspondent aux cations Al^{3+}	45
Figure II-32 : la couche phosphatée dans le composé $\text{Al}_3(\text{P}_9\text{O}_{27})$	45
Figure II-33 : la structure globale du composé $\text{Ba}_2\text{Zn}_3(\text{P}_{10}\text{O}_{30})$. Les cercles verts clairs et verts foncés correspondent, respectivement aux cations Ba^{2+} et Zn^{2+}	46
Figure II-34 : la couche phosphatée du composé $\text{Ba}_2\text{Zn}_3(\text{P}_{10}\text{O}_{30})$ parallèle au plan (a, c).	46
Figure II-35 : structure globale composé $\text{Cs}_3\text{V}_3(\text{P}_{12}\text{O}_{36})$. Les cercles verts et gris correspondent, respectivement aux cations Cs^+ et V^{3+}	47
Figure II-36 : le groupement phosphaté $[\text{P}_{12}\text{O}_{36}]^{12-}$	47
Figure II-37 : structure globale du composé $\text{BaNaP}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_3$. Les cercles cyans et verts correspondent, respectivement, aux cations Ba^{2+} et Na^+ . Les cercles rouges entouré par les petits cercles noirs représentent les molécules d'eau.	48
Figure II-38 : structure globale du composé $\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_3$. Les cercles gris et rouges représentent, respectivement, les cations de Pb^{2+} et les molécules d'eau.	49
Figure II-39 : structure globale du composé $\text{Sr}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6$. Les cercles gris et rouges représentent, respectivement, les cations de Sr^{2+} et les molécules d'eau. Les groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ sont ordonnés suivant la direction [100].....	49
Figure II-40 : structure globale du composé $\text{Na}_4(\text{NH}_4)\text{P}_5\text{O}_{15}(\text{H}_2\text{O})_4$. Les cercles verts, rouges et bleus représentent, respectivement, les cations de Na^+ , les molécules d'eau et les cations $(\text{NH}_4)^+$. Notons que les molécules d' H_2O et ceux de $(\text{NH}_4)^+$ partagent le même site c'est pourquoi le cercle est noté NO.	50
Figure II-41 : structure globale du composé $\text{Li}_3\text{Na}_3(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{12}$. Les cercles verts et gris représentent, respectivement, les cations de Na^+ et Li^+ alors que les cercles rouges et noirs présentent les molécules d'eau. Dans ce composé les groupements $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$ s'arrangent suivant la direction [010].....	51
Figure II-42 : structure globale du composé $\text{Cr}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{21}$. Les cercles rouges et noirs correspondent aux molécules d'eau. Les polyèdres gris correspondent aux environnements de Cr^{3+} qui sont de deux types : octaédriques [6] et décaédriques [10].....	52
Figure II-43 : structure globale du composé $(\text{NH}_4)_8(\text{P}_8\text{O}_{24})(\text{H}_2\text{O})_3$. Les cercles bleus et rouges correspondent, respectivement, aux molécules $(\text{NH}_4)^+$ et H_2O . Les petits cercles noirs représentent les atomes d'hydrogène.	53
Figure II-44 : structure globale du composé $\text{Ca}_4\text{K}_2(\text{P}_{10}\text{O}_{30})(\text{H}_2\text{O})_{16}$. Les cercles verts et cyans représentent, respectivement, les cations Ca^{2+} et K^+ , alors que les cercles rouges présentent les molécules d'eau.	54
Figure II-45 : la liaison des groupements $[\text{P}_{10}\text{O}_{30}]^{10-}$ par les cations Ca^{2+} . Les polyèdres verts représentent les environnements [7] qu'occupe les cartions Ca^{2+}	54

Figure II-46 : la structure globale du composé $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_3\text{O}_9)_2\text{Te}(\text{OH})_6$. Les groupements $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ s'arrangent dans ce composé suivant la direction $[010]$. Les cercles gris et bleus correspondent, respectivement, aux cations Te^{6+} et NH_4^+ . Les cercles rouges et noirs correspondent aux molécules d'eau mais aussi les ions OH^-	55
Figure II-47 : la structure globale du composé $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}(\text{Te}(\text{OH})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Les cercles gris et bleus correspondent, respectivement, aux cations Te^{6+} et NH_4^+ . Les cercles rouges et noirs correspondent aux molécules d'eau et aux anions OH^-	56
Figure II-48 : la structure globale du composé $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{Te}(\text{OH})_6)(\text{H}_2\text{O})_2$. Les cercles gris et bleus correspondent, respectivement, aux cations Te^{6+} et NH_4^+ . Les groupements $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ s'arrangent suivant la direction $[101]$	56
Figure II-49 : structure globale du composé $(\text{NH}_4)_8(\text{P}_8\text{O}_{24})(\text{Te}(\text{OH})_6)(\text{H}_2\text{O})_2$. Les cercles gris et bleus représentent, respectivement, les cations Te^{6+} et NH_4^+ . Les cercles rouges représentent OH^- et H_2O . les groupements $[\text{P}_8\text{O}_{24}]^{8-}$ s'arrangent suivant la direction $[1-1-1]$	57
Figure II-50 : structure globale du composé $\text{K}_4\text{Er}(\text{P}_3\text{O}_9)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$. Les cercles verts cyans et gris correspondent, respectivement, à Cl^- , K^+ et Er^{3+}	58
Figure II-51 : structure globale du composé $(\text{NH}_4)_7(\text{P}_6\text{O}_{18})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$. Les cercles vert, bleus et rouges représentent, respectivement, Cl^- , NH_4^+ et H_2O	58
Figure II-52 : la forme I de la chaîne infinie, à côté on voit la forme segment qui découle de la projection parallèlement à l'axe d'allongement.	61
Figure II-53 : la forme II.....	61
Figure II-54 : la forme III.....	61
Figure II-55 : la forme IV.....	61
Figure II-56 : la forme I de la chaîne infinie.	62
Figure II-57 : la forme II.....	62
Figure II-58 : la forme III.....	62
Figure II-59 : la forme IV.....	63
Figure II-60 : la forme V.....	63
Figure II-61 : la forme VI.....	63
Figure II-62 : la forme VII.....	63
Figure II-63 : la forme VIII.....	63
Figure II-64 : la forme I.....	65
Figure II-65 : la forme II.....	65
Figure II-66 : la forme III.....	65
Figure II-67 : la forme IV.....	65
Figure II-68 : la forme V.....	65
Figure II-69 : la forme VI.....	66
Figure II-70 : la forme VII.....	66
Figure II-71 : la forme VIII.....	66
Figure II-72 : la forme IX.....	66
Figure II-73 : la forme X.....	66
Figure II-74 : la forme XI.....	66
Figure II-75 : la forme XII.....	67
Figure II-76 : la forme I.....	68
Figure II-77 : la forme II.....	68

Figure II-78 : la forme III.....	69
Figure II-79 : la forme IV.....	69
Figure II-80 : la forme V.....	69
Figure II-81 : la forme VI.....	69
Figure II-82 : la forme VII.....	69
Figure II-83 : la forme VIII.....	69
Figure II-84 : la forme IX.....	70
Figure II-85 : la forme X.....	70
Figure II-86 : la forme XI.....	70
Figure II-87 : la forme XII.....	70
Figure II-88 : la forme XIII.....	70
Figure II-89 : la forme XIV.....	70
Figure II-90 : la forme I.....	71
Figure II-91 : la forme II.....	71
Figure II-92 : la forme III.....	72
Figure II-93 : la forme IV.....	72
Figure II-94 : la forme V.....	72
Figure II-95 : la forme I.....	73
Figure II-96 : la forme II.....	73
Figure II-97 : la forme de la chaîne phosphatée infinie dans le composé $Ba_2Li_3(PO_3)_7$	73
Figure II-98 : la forme de la chaîne phosphatée infinie dans le composé $La_3Cs_{15}(PO_3)_{24}(H_2O)_6$	74
Figure II-99 : la forme de la chaîne phosphatée infinie dans le composé oxyphosphate $UO_2H(PO_3)_3$	74
Figure II-100 : la chaîne infinie et le sous-réseau cyclotétraphosphates et caténaphosphate que présente le composé $Pb_2Cs_3(P_4O_{12})(PO_3)_3$	75
Figure II-101 : la chaîne infinie et le sous-réseau pyrophosphate et caténaphosphate que présente le composé $AgTa(PO_3)_2(P_2O_7)$ et $KTa(PO_3)_2(P_2O_7)$	75
Figure II-102 : le ruban infini P_5O_{14} (type I) [19].....	76
Figure II-103 : projection de la structure phosphatée du HoP_5O_{14} parallèlement à a [19].....	76
Figure II-104 : projection de la structure phosphatée du HoP_5O_{14} parallèlement à b [19].....	77
Figure II-105 : projection de la structure phosphatée du HoP_5O_{14} parallèlement à c [19].....	77
Figure II-106 : le ruban formant le squelette phosphaté de l'ultraphosphate $YCaP_7O_{20}$ [19].....	78
Figure II-107 : vue en perspective du groupement $[P_8O_{23}]^{6-}$ [19].....	78
Figure II-108 : répartition des phosphates (2102 composés) selon leur grand type de symétrie centro ou non centrosymétriques.....	80
Figure II-109 : représentation des composés phosphatés non centrosymétriques selon la class de Laue (576 composés).....	81
Figure II-110 : représentation des composés phosphatés non centrosymétriques selon la cristalochimie du groupe phosphaté (576 composés).....	81
Figure II-111 : répartition des phosphates non centrosymétriques selon leurs propriétés physiques générales (576 composés).....	82
Figure II-112 : répartition des phosphates non-centrosymétriques en composés de métaux de transition ou de terres rares (415 composés).....	82

Figure II-113 : tentative de classification des principales méthodes de cristallogenèse par solidification selon le caractère statique ou dirigé de cette dernière, l'état chimique pur ou dilué de la phase liquide et le procédé de refroidissement normal ou à nivellement de zone..	86
Figure II-114 : diagramme ternaire du système SrO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ . E=eutectique, P=Péritectique, T _{fus. NC} =Température de fusion non congruente, T _{fus. C} =Température de fusion congruente et T _{décom} = température de décomposition.	94
Figure II-115 : structure de SrFe ₂ (P ₂ O ₇) ₂ . Les atomes Fe1 et Fe2 sont dessinés en vert clair et en vert foncé, alors que le groupement pyrophosphate est représenté en violet. L'ion Sr ²⁺ est entouré de huit oxygènes.	95
Figure II-116 : dessin montrant les oxygènes intervenant dans les couplages par super super-échange entre les ions Fe1 d'un côté et les ions Fe2 de l'autre côté dans SrFe ₂ (P ₂ O ₇) ₂	96
Figure II-117 : chemins de couplage par super super-échange entre le Fe1 et Fe2 dans SrFe ₂ (P ₂ O ₇) ₂	97
Figure II-118 : dessin général de la structure cristallographique de Sr ₉ Fe(PO ₄) ₇	97
Figure II-119 : diagramme ternaire du système PbO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ . Les deux compositions PbFe ₃ O(PO ₄) ₃ et Pb ₃ Fe ₄ (PO ₄) ₆ sont synthétisés pour la première fois dans ce travail. E=eutectique, P=Péritectique, T _{fus. NC} =Température de fusion non congruente, T _{fus. C} =Température de fusion congruente et T _{décom} = température de décomposition.	98
Figure II-120 : dessin de la structure cristallographique de PbFe ₂ (P ₂ O ₇) ₂ . Les fers Fe1 et Fe2 sont représentés respectivement en cyan et vert, alors que le groupement pyrophosphate est représenté en violet. L'ion Pb ²⁺ est entouré de huit oxygènes.	99
Figure II-121 : dessin de la structure globale de Pb ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₄ . Les cations Pb ²⁺ (gris) occupent l'espace vide fourni par le squelette formé par les environnements du fer et du phosphore.	100
Figure II-122 : dessin du sous-réseau formé par les environnements des cations Pb ²⁺ dans Pb ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₄	101
Figure II-123 : dessin de la couche formée par les environnements des cations Pb ²⁺ . Les polyèdres transparents (au milieu) montrent l'unité structurale [Pb ₃ O ₁₈] constituant cette couche dans Pb ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₄	101
Figure II-124 : dessin de l'unité de construction du sous réseau des cations Pb ²⁺ où on voit les environnements oxygénés de Pb1 et Pb2 dans Pb ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₄	101
Figure II-125 : dessin montrant les chemins d'échange (traits en gras) entre les cations Fe ³⁺ dans la structure de Pb ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₄	102
Figure II-126 : dessin de la structure globale de Pb ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₄ (H ₂ O). Les boules rouges qui sont isolées dans les espaces vides représentent les atomes d'oxygène des molécules d'H ₂ O.	103
Figure II-127 : diagramme ternaire du système CaO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ . E=eutectique, P=Péritectique, T _{fus. NC} =Température de fusion non congruente, T _{fus. C} =Température de fusion congruente et T _{décom} = température de décomposition.	104
Figure II-128 : structure globale de Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇ où on voit que les cations Fe ³⁺ sont très éloignés les uns des autres.	105
Figure II-129 : l'octaèdre [FeO ₆] lié à travers ces six sommets à six groupements [PO ₄] dans Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇	105
Figure II-130 : dessin du réseau formé par les environnements des cations Ca ²⁺ dans Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇	106
Figure II-131 : dessin de la sous couche (Ca1, Ca2) formée par la connexion d'anneaux à six polyèdres [CaO ₈] dans Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇	106

Figure II-132 : dessin de l'unité structurale (anneau) formée par les polyèdres $[\text{Ca}_1\text{O}_8]$ et $[\text{Ca}_2\text{O}_8]$. On voit bien la sous-unité formée par les deux polyèdres et la face mise en commun (en pointillé) dans $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$	107
Figure II-133 : dessin de l'unité structurale formée par les trois polyèdres $[\text{Ca}_3\text{O}_9]$ dans $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$	107
Figure II-134 : dessin de la sous-couche formée par les cations polyèdres $[\text{Ca}_3\text{O}_9]$ dans $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$	108
Figure II-135 : les cinq premiers chemins d'échange dans le phosphate $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	109
Figure II-136 : dessin montrant la position de Sr^{2+} par rapport aux polyèdres de Fe^{3+} et P^{5+} les plus proches dans $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	110
Figure II-137 : dessin des chemins d'échange J1 et J2 dans lesquels le Sr^{2+} n'intervient pas dans $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	110
Figure II-138 : dessin des chemins d'échange J4 et J5 dans lesquels le Sr^{2+} peut intervenir dans $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	110

Liste des tableaux

Tableau II-1 : les cyclotriphosphates classés selon les groupes d'espace [20].	32
Tableau II-2 : les distances P–O dans le composé $\text{Na}_2\text{K}(\text{P}_3\text{O}_9)$ [20].	33
Tableau II-3 : les angles $\text{O}_p\text{--P--O}_p$ dans le composé $\text{Na}_2\text{K}(\text{P}_3\text{O}_9)$; O_p = oxygène pontant [20].	33
Tableau II-4 : les distances P–O dans le composé $\text{PbNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ [20].	33
Tableau II-5 : les angles $\text{O}_p\text{--P--O}_p$ dans le composé $\text{PbNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$; O_p = oxygène pontant [20].	33
Tableau II-6 : les distances P–O dans le composé $\text{CaK}(\text{P}_3\text{O}_9)$ [20].	34
Tableau II-7 : les angles $\text{O}_p\text{--P--O}_p$ dans le composé $\text{CaK}(\text{P}_3\text{O}_9)$; O_p = oxygène pontant [20].	34
Tableau II-8 : les cyclotétraphosphates classés selon les groupes d'espace [20].	35
Tableau II-9 : le classement des cyclohexaphosphates par groupe d'espace [20].	40
Tableau II-10 : les composés cyclooctaphosphates [20].	44
Tableau II-11 : les composés cyclododecaphosphatés [20].	46
Tableau II-12 : les composés cyclotriphosphatés hydratés classés par groupes d'espace [20].	48
Tableau II-13 : les composés cyclotétraphosphatés hydratés classés par groupes d'espace [20].	49
Tableau II-14 : les composés cyclohexaphosphatés hydraté classés par groupes d'espace [20].	51
Tableau II-15 : les composés cyclooctaphosphatés hydratés classés par groupes d'espace [20].	52
Tableau II-16 : les composés cyclodecaphosphatés hydratés classés par groupe d'espace [20].	53
Tableau II-17 : les composés Hydroxy-cyclotriphosphates classés par groupe d'espace [20].	55
Tableau II-18 : les composés Hydroxy-cyclohexaphosphatés classés par groupes d'espace [20].	56
Tableau II-19 : les composés hydroxy-cyclophosphatés [20].	57
Tableau II-20 : les fréquences d'élongation les plus connues pour les groupements cyclophosphates et caténaphosphates. Les intensités des bandes (f = forte, m = moyenne) et les attributions (sy = vibrations symétrique, asy = antisymétrique).	59
Tableau II-21 : le classement par groupe d'espace des composés mono-caténaphosphates [20].	60
Tableau II-22 : classement des composés mono-caténaphosphates par formes des chaînes phosphatées infinies [20].	60
Tableau II-23 : les composés bi-caténaphosphates classés selon le groupe d'espace [20].	62
Tableau II-24 : les composés bi-caténaphosphates classés par formes des chaînes infinies [20].	62
Tableau II-25 : le classement des composés tri-caténaphosphatés par groupes d'espace [20].	64
Tableau II-26 : le classement des composés tri-caténaphosphatés par formes des chaînes phosphatées infinies [20].	65
Tableau II-27 : le classement des composés tétra-caténaphosphates par groupes d'espace [20].	67

Tableau II-28 : le classement des composés tétra-caténaphosphates par formes des chaînes [20].	68
Tableau II-29 : le classement des composés penta-caténaphosphates par groupes d'espace [20].	71
Tableau II-30 : le classement des composés penta-caténaphosphates par formes des chaînes infinies [20].	71
Tableau II-31 : les composés hexa-caténaphosphates classés par groupes d'espace [20].	72
Tableau II-32 : les composés hexa-caténaphosphates classés par formes des chaînes [20].	72
Tableau II-33 : les composés phosphates mixtes [20].	74
Tableau II-34 : les ultraphosphates mis en évidence selon la base ICSD 2010.	79
Tableau II-35 : tableau récapitulatif des phosphates monocristallins les plus connus dans la littérature obtenus par diverses méthodes de croissance cristalline.	93

II- Phosphates de métaux de transition 3d et 4f : quelques statistiques et propriétés physico-chimiques

II-1- Classification des structures phosphatées

Les phosphates sont des oxydes contenant des groupements oxygénés du phosphore (V), conventionnellement classés selon les anions qu'ils contiennent et l'arrangement de ceux-ci [19]. Un grand nombre de phosphates solides ont été préparés ou découverts sous forme minérale. Leur diversité provient du fait que l'espèce phosphatée varie en passant d'un phosphate à l'autre, que cette espèce peut être coordonnée à un grand nombre de cations et de la présence, dans certains phosphates, d'autres groupements anioniques ou moléculaires, comme l'eau (H₂O).

Les structures phosphatées sont généralement rigides, résistantes aux attaques chimiques, insolubles (quand elles sont anhydres) et s'avèrent thermiquement stables. Cette rigidité permet d'utiliser ces matériaux comme des réserves pour les déchets nucléaires (les phosphates à base de NaZr₂(PO₄)₃ ainsi que les phosphates de fer et de plomb vitreux) ou comme des matériaux à expansion thermique négative ZrP_{2-x}V_xO₇. Certains phosphates solides ont des structures permettant la diffusion d'espèces chimiques neutres ou chargées, potentiellement utilisables comme matériaux échangeurs d'ions, conducteurs et catalyseurs microporeux. Il est intéressant de noter que les anions phosphates n'absorbent pas dans la région UV-visible et que les phosphates peuvent aussi être utilisés comme matériaux optiques en tant que verres, luminophores, milieux non-linéaires et lasers (paragraphe IV). Sans oublier de mentionner l'apatite, minéral phosphaté, formant la composante rigide des organismes vivants : os et dents. Les dépôts de la phosphorite sont considérés comme source importante des fertilisants phosphatés.

Les phosphates sont répartis en deux grandes familles : les phosphates simples (appelés aussi monophosphates ou orthophosphates) PO₄³⁻ et les phosphates condensés. Les phosphates condensés comportent plusieurs sous-groupes : les diphosphates ou pyrophosphates P₂O₇⁴⁻, cas particuliers des polyphosphates (portant aussi le nom d'oligophosphates) de formule générale P_nO_{3n+1}⁽ⁿ⁺²⁾⁻, les cyclophosphates de formule générale P_nO_{3n}ⁿ⁻, chaînes infinies appelés aussi catenaphosphates (PO₃⁻)_∞, et les ultraphosphates de

formule générale $P_{x+y}O_{3x+5y/2}^{x-}$. Dans la suite, nous détaillerons ces familles en donnant des exemples de composés connus appartenant à chacune d'elles.

II-1-1- Orthophosphates

Il s'agit du premier groupe des phosphates. Le groupement orthophosphate PO_4^{3-} (appelé aussi monophosphate et souvent abrégé "phosphate") est l'oxyanion de phosphore le plus abondant. Les liaisons covalentes dans le tétraèdre PO_4^{3-} peuvent être décrites comme quatre liaisons type σ liant chaque oxygène avec le phosphore P^{5+} et donnant lieu à une géométrie tétraédrique, en plus d'une liaison π qui résonne sur les quatre liaisons P–O donnant une structure tétraédrique moyenne avec un excès d'énergie de stabilisation sous forme d'énergie de résonance de la liaison π . De ce fait, on peut voir les liaisons P–O au sein du groupement PO_4^{3-} de deux façons différentes, a) et b), comme le montre la Figure II-1. Ces deux formes mésomères illustrent des caractères importants de la chimie des phosphates. En effet, a) montre que le groupement PO_4^{3-} peut former jusqu'à trois liaisons covalentes P(O)–X où X est un élément de valence élevée, notamment P^{5+} dans les phosphates condensés, alors que b) montre que dans le cas d'orthophosphates de métaux, les quatre atomes d'oxygène sont impliqués de façon égale dans des liaisons à caractère ionique prédominant. Dans les phosphates ioniques, les liaisons terminales P=O et P–O⁻ dans le même groupement tétraédrique sont équivalents et sont stabilisées par le recouvrement $P:3d\pi-O2p\pi$.

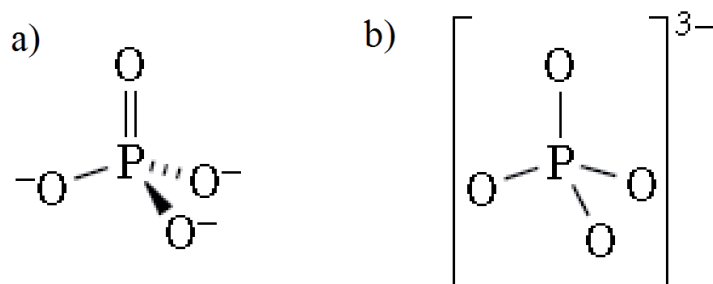


Figure II-1 : les deux formes mésomères limites du groupement PO_4^{3-} .

Le groupement orthophosphate adopte généralement une géométrie tétraédrique presque régulière. L'analyse des données géométriques de 80 structures cristallines orthophosphate déterminées sur monocristal donne une longueur de liaison moyenne P–O égale à 1,536 Å pour des distances situées entre 1,50 et 1,58 Å et pour des angles tétraédriques compris entre 97 et 115° [20]. Le groupement PO_4^{3-} peut présenter des

distorsions géométriques quand il se comporte comme ligand bidentate entraînant la formation d'un anneau à quatre atomes. La Figure II-2 montre la géométrie de l'anneau formé par le tétraèdre PO_4 et l'octaèdre CrO_6 qui partagent une arête dans $\alpha\text{-CrPO}_4$, déterminée par diffraction des neutrons à basse température [21].

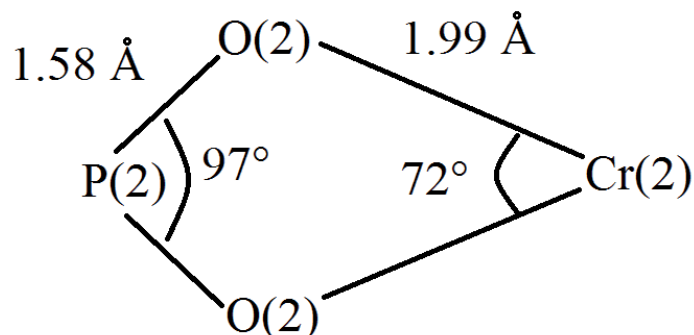


Figure II-2 : les distances $\text{P}(2)\text{-O}(2)$ et $\text{Cr}(2)\text{-O}(2)$ dans le composé $\alpha\text{-CrPO}_4$.

Les anions orthophosphates acides, monohydrogénophosphate HPO_4^- et dihydrogénophosphate $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, sont très réactifs. En effet, la protonation diminue la symétrie des liaisons puisque la liaison P-O(H) est une liaison simple et que, par conséquent, les oxygènes non liés à l'hydrogène sont davantage liés au phosphore. L'analyse cristallographique de 20 structures d'acides orthophosphates donne des distances P-O(H) comprises entre 1.56 et 1.62 Å [20]. Les oxygènes non protonés sont facilement coordonnés à des cations tandis que les sites protonés sont souvent non coordonnés mais établissent des liaisons hydrogènes avec les groupements P-OH proches, ou avec toute autre espèce appropriée. L'existence de cette liaison hydrogène avec les effets qui viennent d'être cités font que les structures à base d'acide phosphorique tendent à être plus ouvertes et même à être de faible dimensionnalité, contrairement aux structures à base d'orthophosphate.

La grande variété structurale représentée par les orthophosphates résulte du grand nombre de cations qui peuvent former des structures orthophosphate très stables, en plus de la possibilité d'incorporer davantage de groupements moléculaires, comme l'eau, ou même des groupements anioniques (phosphate polyanioniques). Pratiquement chaque élément métallique forme un orthophosphate, et parfois pour chaque valence de cet élément. On peut noter à titre d'exemples, $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ pour l'orthophosphate de fer et $\text{NaV}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{V}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{V}^{\text{V}}\text{OPO}_4$ pour l'orthophosphate de vanadium. Parmi les orthophosphates polyanioniques on trouve $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{SiO}_3)\text{PO}_4$, $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{F}$, $\text{Pb}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)$, $\text{LiMn}(\text{PO}_4)\text{H}$ et $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{S}$. En effet, la possibilité de

substituer les cations et/ou les groupements phosphates dans les orthophosphates augmente le nombre de nouvelles phases obtenues.

Dans la deuxième famille des phosphates, les phosphates condensés, on distingue quatre grands sous-ensembles : les polyphosphates, dont les diphosphates sont un sous-groupe, les cyclophosphates, les catenaphosphates et les ultraphosphates.

II-1-2- Polyphosphates

II-1-2-a- Diphosphates

Connus aussi comme pyrophosphates l'anion $P_2O_7^{2-}$ est la forme polyphosphate la plus répandue. La présence de l'oxygène pontant O_p induit une liaison $P-O_p$ plus longue que les autres liaisons terminales $P-O_t$. Les distances $P-O_p$ se situent entre 1.58 et 1.64 Å tandis que la longueur moyenne des liaisons $P-O_t$ (O_t = oxygène terminal) est de 1.512 Å. Les angles $P-O-P$ se situent entre 120 et 160°. Cependant, l'affinement des données de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons sur monocristal de $Mn_2P_2O_7$ type thortveitite dans lequel le groupement $P_2O_7^{2-}$ est centrosymétrique et la liaison $P-O_p-P$ est linéaire (Figure II-3) a montré que l'oxygène pontant se situe à 0.2 Å des deux côtés du point d'inversion, donnant ainsi un angle $P-O_p-P$ de 166°. En fait, cette valeur inhabituelle est due à la grande amplitude de vibration de l'oxygène pontant, et des longueurs des liaisons $P-O_p$ et des angles O_p-P-O_t anormaux.

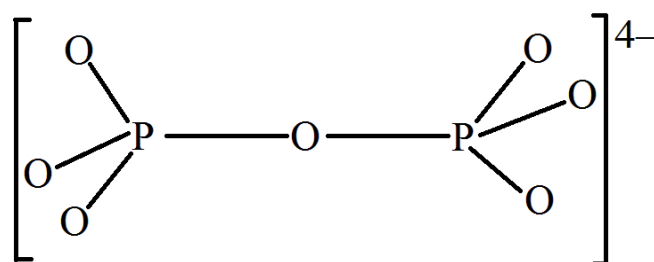


Figure II-3 : le groupement $P_2O_7^{2-}$ centro-symétrique.

Le caractère basique de l'oxygène pontant est très faible, ce qui fait que l'oxygène pontant ne compte jamais parmi les oxygènes formant l'environnement d'un cation même dans des composés avec une grande concentration en cations. C'est, en effet un caractère qu'on rencontre dans tous les phosphates condensés.

II-1-2-b- Polyphosphates (n>2)

La liaison des tétraèdres phosphatés sous forme de chaînes finies par la mise en commun d'un sommet entre deux tétraèdres successifs donne lieu à des anions polyphosphates de formule générale $P_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$ ($n>2$). Ces chaînes existent pour n allant jusqu'à 6 et deviennent difficiles à obtenir pour $n>6$. Un grand nombre de triphosphates ($n=3$) hydratés et anhydres ont été caractérisés. Les tétraphosphates ($n=4$) sont moins fréquents que les triphosphates, et les plus connus sont ceux anhydres. Un acide tétraphosphate bien connu est $(NH_4)_4H_2P_4O_{13}$. Les structures cristallines de plusieurs pentaphosphates ($n=5$) ont été résolues comme celle de $Mg_2Na_3P_5O_{16}$, $CsM_2P_5O_{16}$ (M)V, Fe) ou du phosphate mixte $Rb_2Ta_2H(PO_4)_2(P_5O_{16})$. Un hexaphosphate ($n=6$) $Ca_4P_6O_{19}$ [22] cristallisant dans le système P-1 est signalé. Pour les polyphosphates avec $n>6$, aucune phase solide n'a été isolée à ce jour.

Un grand nombre de solides dont la structure contient deux anions polyphosphates ont été reportés. Ils ont tous une structure complexe contenant au moins deux espèces cationiques, par exemple $K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$, $CsTa_2(PO_4)P_3O_{10}$, $NH_4Cd_6(P_2O_7)_2P_3O_{10}$ et $CaNb_2O(P_2O_7)P_4O_{13}$. Le composé $KAl_2(H_2P_3O_{10})P_4O_{12}$ quant à lui contient les anions dihydrogène-triphosphate et cyclotétraphosphate.

II-1-2-c- Cyclophosphates

Il s'agit d'anneaux qui peuvent contenir jusqu'à douze tétraèdres. Seuls ceux avec $n=3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$ et 12 ont pu être mis en évidence. La prédominance des cyclophosphates à nombre pair reflète leur capacité à s'empiler efficacement au sein des structures solides, ce qui est souvent traduit par la haute symétrie interne adoptée par ces anneaux. Un ensemble de cyclophosphates hydratés et anhydres a pu être synthétisé. Vu la faible basicité du groupement $P_2O_7^{4-}$ la forme acide de cet anion n'a pas pu être isolée. Une caractéristique structurale que présentent ces groupements cyclophosphates, surtout en présence des gros anneaux, est leur formation de couches lamellaires. Cette caractéristique permet d'avoir un grand degré d'hydratation. En effet, le cation dans ces structures est coordonné entre deux couches lamellaires dans le cas de la structure anhydre, tandis que dans le cas de la structure hydratée il est coordonné d'un côté par le groupement cyclophosphate et de l'autre côté par les molécules d'eau. Un cation complètement hydraté peut se trouver entre les couches

lamellaires de ces groupements cyclophosphates comme on peut avoir des molécules d'eau non coordinnantes positionnées entre les groupements cyclophosphates dans la même couche, sinon dans l'espace inter-lamellaire. Des exemples de phosphates hautement hydratés sont $\text{Cu}_3(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{14}$, $\text{Cd}_2\text{Na}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{14}$, $\text{Yb}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{16}$ et $\text{Cr}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{21}$.

a) Cyclophosphates anhydres

a-1) Cyclotriphosphates

Dans le groupe des cyclotriphosphates (Tableau II-1) les groupements $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ peuvent s'arranger de plusieurs façons selon le groupe d'espace dans lequel le composé phosphaté concerné peut être décrit. Si on regarde de près la forme du groupement phosphaté dans ces composés, on distingue trois types : le premier dont les angles O–P–O sont inférieurs à 100° (Figure II-4, Tableau II-2 et Tableau II-3), le second dont les angles O–P–P sont supérieurs à 100° (Figure II-5, Tableau II-4 et Tableau II-5) et le troisième, dans le composé $\text{CaK}(\text{P}_3\text{O}_9)$ possédant l'axe de symétrie 3 et dont les angles O–P–O sont égaux à $103,62^\circ$ (Figure II-6, Tableau II-6 et Tableau II-7).

Composés			Groupe d'espace
$\text{Na}_2\text{K}(\text{P}_3\text{O}_9)$	$\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9)$	$\text{K}_3(\text{P}_3\text{O}_9)$	P-1
$\text{Na}_2\text{H}(\text{P}_3\text{O}_9)$	$\text{Tl}_3(\text{P}_3\text{O}_9)$	$\text{PbNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$	
$\text{Na}_4\text{Ca}(\text{P}_3\text{O}_9)_2$			C 1 2/c 1
$\text{BaNa}(\text{P}_3\text{O}_9)$	$\text{HgK}(\text{P}_3\text{O}_9)$	$\text{AgBa}(\text{P}_3\text{O}_9)$	$\text{P}2_1 2_1 2_1$
$\text{CaCs}(\text{P}_3\text{O}_9)$			P n m a
$\text{CaK}(\text{P}_3\text{O}_9)$	$\text{CaMg}(\text{P}_3\text{O}_9)$		P -6 c 2

Tableau II-1 : les cyclotriphosphates classés par groupes d'espace [20].

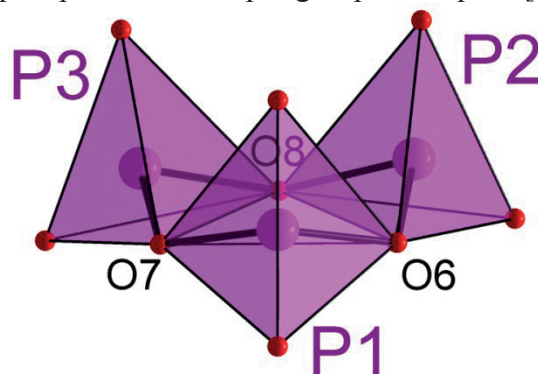


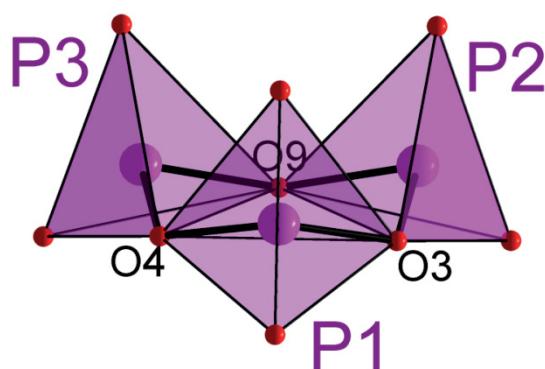
Figure II-4 : le groupement $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ dans le composé $\text{Na}_2\text{K}(\text{P}_3\text{O}_9)$.

Atomes		Distance P–O
P1	O2	1.475(18)
P1	O1	1.485(12)

P1	O7	1.623(17)
P1	O6	1.631(29)
P2	O3	1.477(22)
P2	O4	1.484(11)
P2	O6	1.619(22)
P2	O8	1.621(18)
P3	O5	1.481(12)
P3	O9	1.486(11)
P3	O8	1.622(26)
P3	O7	1.625(20)

Tableau II-2 : les distances P–O dans le composé $\text{Na}_2\text{K}(\text{P}_3\text{O}_9)$ [20].

O6P1O7	99.43(8)
O6P2O8	99.72(8)
O7P3O8	99.75(8)

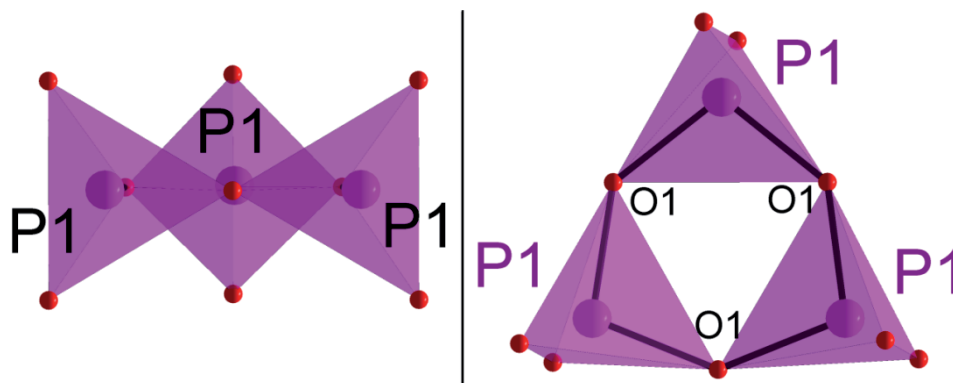
Tableau II-3 : les angles $\text{O}_p\text{--P--O}_p$ dans le composé $\text{Na}_2\text{K}(\text{P}_3\text{O}_9)$; O_p = oxygène pontant [20].Figure II-5 : le groupement $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ dans le composé $\text{PbNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$.

P1	O1	1.478(62)
P1	O2	1.502(55)
P1	O3	1.601(47)
P1	O4	1.613(26)
P2	O5	1.477(22)
P2	O6	1.495(62)
P2	O3	1.624(59)
P2	O9	1.625(30)
P3	O7	1.478(16)
P3	O8	1.493(68)
P3	O4	1.612(42)
P3	O9	1.618(46)

Tableau II-4 : les distances P–O dans le composé $\text{PbNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ [20].

O4P1O3	101.19(33)
O3P2O5	107.04(37)
O7P3O9	108.95(33)

Tableau II-5 : les angles $\text{O}_p\text{--P--O}_p$ dans le composé $\text{PbNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$; O_p = oxygène pontant [20].

Figure II-6 : le groupement $[P_3O_9]^{3-}$ dans le composé $CaK(P_3O_9)$.

P1	O2	1.478(1)
P1	O2	1.478(1)
P1	O1	1.592(3)
P1	O1	1.595(1)

Tableau II-6 : les distances P–O dans le composé $CaK(P_3O_9)$ [20].

O1P1O1	103.62(9)
--------	-----------

Tableau II-7 : les angles O_p-P-O_p dans le composé $CaK(P_3O_9)$; O_p = oxygène pontant [20].

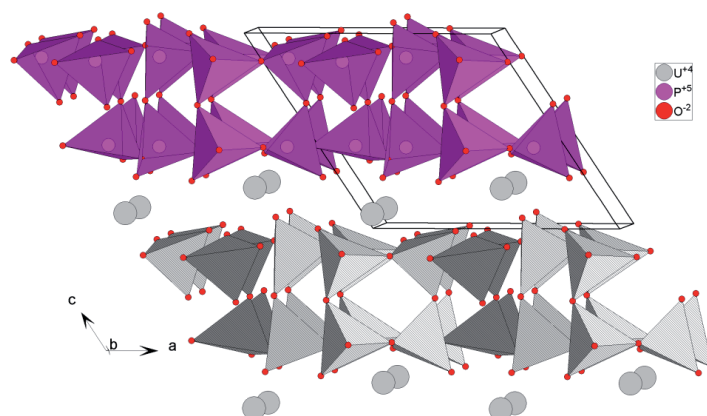
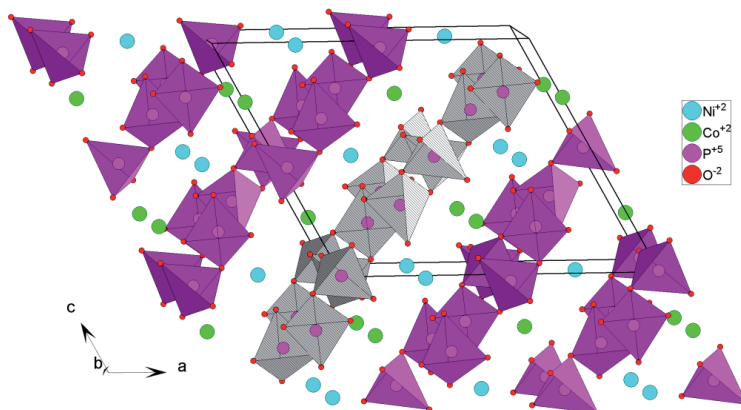
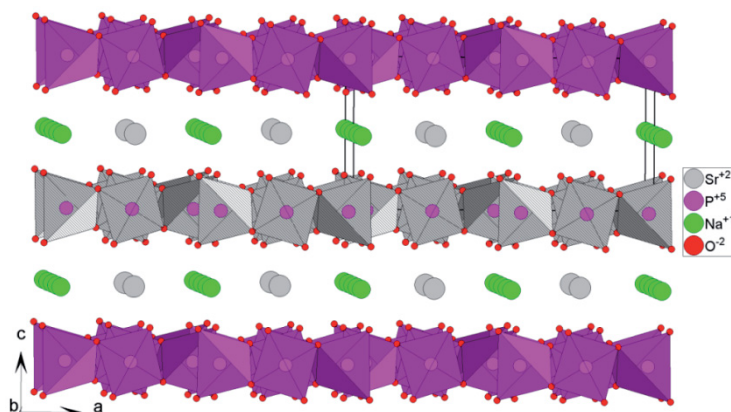
a-2) Cyclotétraphosphates

Du point de vue squelette phosphaté, les structures des cyclotétraphosphates (Tableau II-8) peuvent être réparties en trois types. Le premier contient les structures décrites par les groupes d'espace $P1$, $C1\ 2/c\ 1$, $C\ m\ c\ a$ et $P\ 4/n\ b\ m$ dans lesquelles les groupements $[P_4O_{12}]^{4-}$ forment des couches entre lesquelles les autres cations formant la structure globale occupent les sites formés par ces couches phosphatées (Figure II-7 à Figure II-9). Les différences entre ces couches résident dans la façon dont les groupements $[P_4O_{12}]^{4-}$ s'agencent les uns par rapport aux autres au sein d'une couche.

Composés			Groupe d'espace
U(P ₄ O ₁₂)			P1
(NH ₂ NH ₃) ₄ (P ₄ O ₁₂)			P-1
Cu ₂ (P ₄ O ₁₂)	Mn ₂ (P ₄ O ₁₂)	NiZn(P ₄ O ₁₂)	C 1 2/c 1
Fe ₂ (P ₄ O ₁₂)	BaCa(P ₄ O ₁₂)	Ni ₂ (P ₄ O ₁₂)	
Mg ₂ (P ₄ O ₁₂)	NiCo(P ₄ O ₁₂)	Co ₂ (P ₄ O ₁₂)	
(NH ₄) ₄ (P ₄ O ₁₂)			C m c
K ₂ Sr(P ₄ O ₁₂)			I -4
Tl ₄ (P ₄ O ₁₂)			P -4 2 ₁ c
SrNa ₂ (P ₄ O ₁₂)			P 4/n b m

$\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	$\text{Yb}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	$\text{Cs}_4\text{Sr}_3\text{H}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	I -4 3 d
$\text{CeNH}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$			

Tableau II-8 : les cyclotétraphosphates classés par groupes d'espace [20].

Figure II-7 : les couches phosphatées (distinguées par les couleurs grise et violette) du composé $\text{U}(\text{P}_4\text{O}_{12})$, les cercles gris correspondent aux cations U^{4+} .Figure II-8 : structure de $\text{NiCo}(\text{P}_4\text{O}_{12})$, les cercles en vert et cyan représentent Co^{2+} et Ni^{2+} , respectivement.Figure II-9 : structure globale du composé $\text{SrNa}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$. Les cercles vert et gris représentent, respectivement, les cations Na^+ et Sr^{2+} .

Dans la structure de $\text{U}(\text{P}_4\text{O}_{12})$, au sein d'une couche, les groupements cyclotétraphosphates $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ s'organisent de façon à ce que le plan nodal de chaque

groupelement $[P_4O_{12}]^{4-}$ soit perpendiculaire au plan **(a, b)** de la couche. Le plan nodal du groupelement $[P_4O_{12}]^{4-}$ est le plan qui lie les quatre cations phosphore P^{5+} (Figure II-10). Alors que dans les deux composés $NiCo(P_4O_{12})$ et $SrNa_2(P_4O_{12})$ les groupelements $[P_4O_{12}]^{4-}$ s'organisent de façon à ce que leurs plans nodaux soient parallèles au plan de la couche (Figure II-11 et Figure II-12).

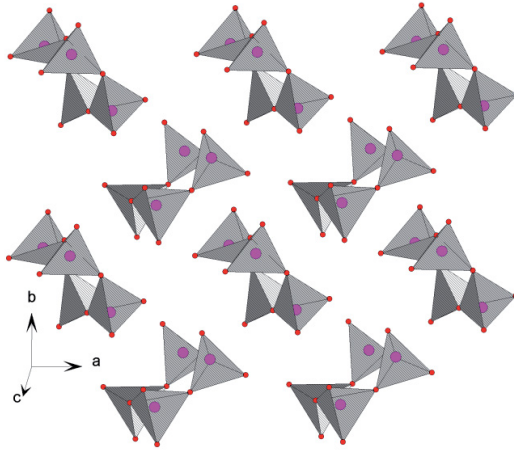


Figure II-10 : l'orientation des groupelements $[P_4O_{12}]^{4-}$ au sein d'une couche phosphatée du composé $U(P_4O_{12})$. La couche est parallèle au plan (001).

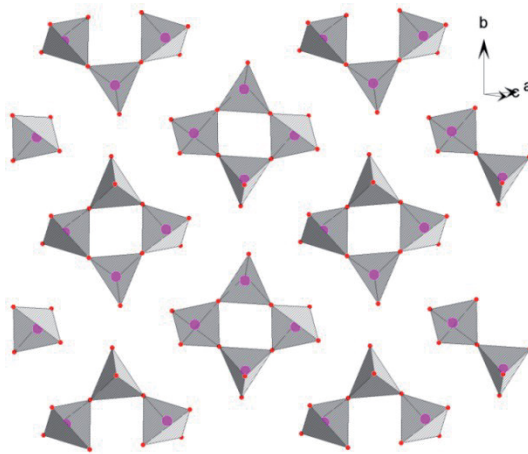


Figure II-11 : la projection d'une couche phosphatée du composé $NiCo(P_4O_{12})$ parallèle au plan (10-1).

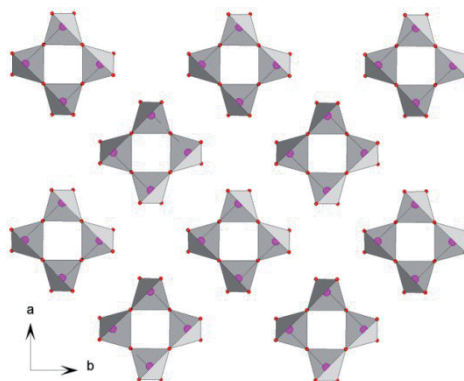


Figure II-12 : la couche phosphatée du composé $SrNa_2(P_4O_{12})$ parallèle au plan (001).

Le deuxième type est celui dont les structures sont décrites par les groupes d'espace P-1, I-4 et P4/n b m. Dans ces structures les groupements $[P_4O_{12}]^{4-}$ sont arrangés suivant des directions privilégiées, les cations occupent les espaces entre ces groupements (Figure II-13 à Figure II-16).

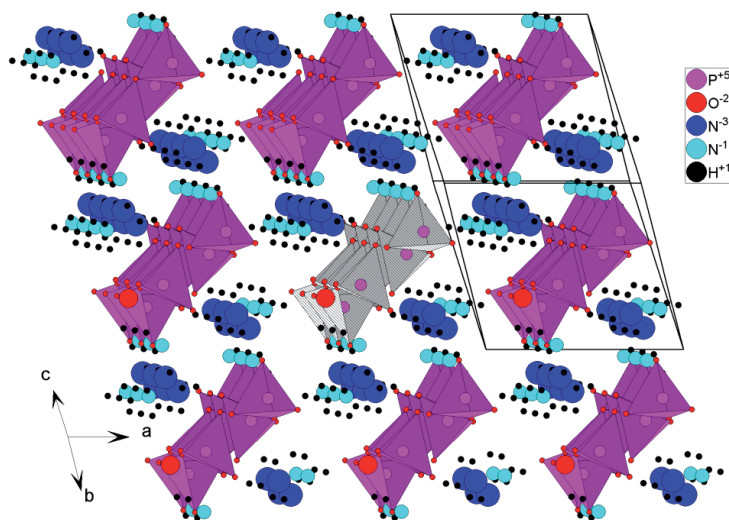


Figure II-13 : la structure globale du composé $(NH_2NH_3)_4(P_4O_{12})$. Les cercles en bleu et en cyan représentent, respectivement, les anions N^{3-} et N^{1-} .

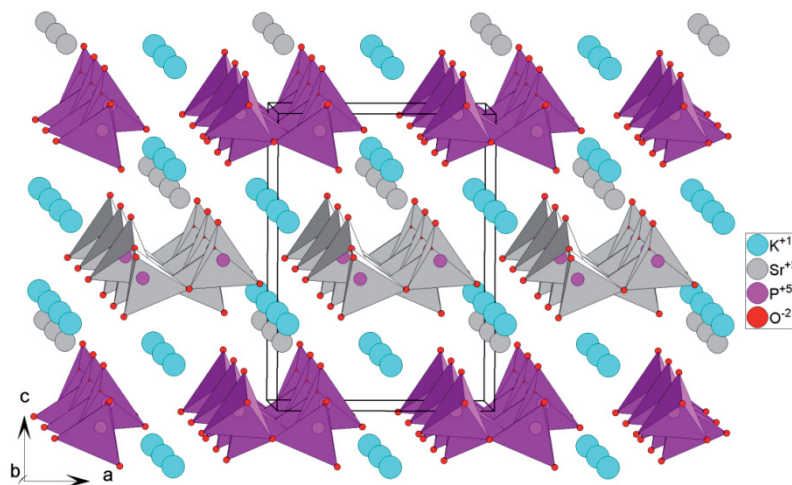


Figure II-14 : la structure globale du composé $K_2Sr(P_4O_{12})$. Les cercles cyans et gris représentent, respectivement, les cations K^+ et Sr^{2+} .

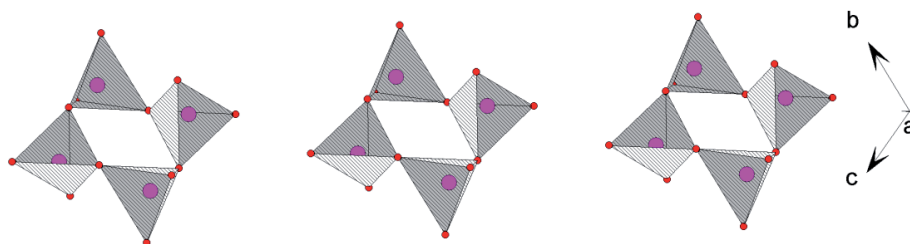


Figure II-15 : l'arrangement des groupements $[P_4O_{12}]^{4-}$ selon la direction $[011]$ dans $(NH_2NH_3)_4(P_4O_{12})$.

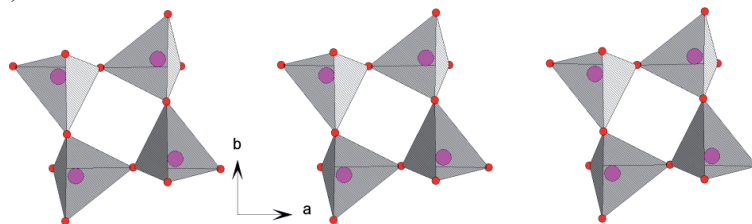


Figure II-16 : l'arrangement des groupements $[P_4O_{12}]^{4-}$ selon la direction $[100]$ dans $K_2Sr(P_4O_{12})$.

Le troisième type concerne les structures décrites par le groupe d'espace $I-4\ 3\ d$. Dans cette structure on remarque que les groupements $[P_4O_{12}]^{4-}$ s'agencent autour de la direction $[111]$ qui représentent l'axe de rotation 3 (Figure II-17 à Figure II-19).

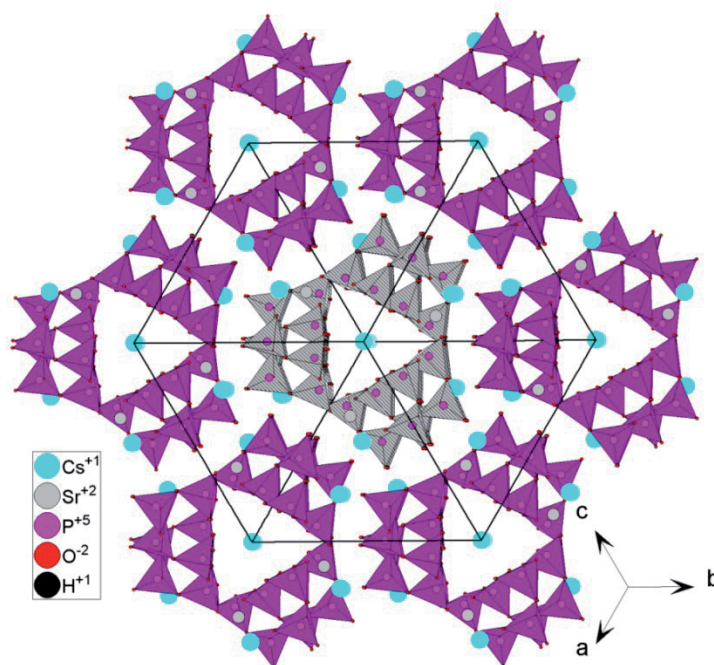


Figure II-17 : structure globale du composé $Cs_4Sr_3H_2(P_4O_{12})_3$. On voit bien au centre l'axe 3.

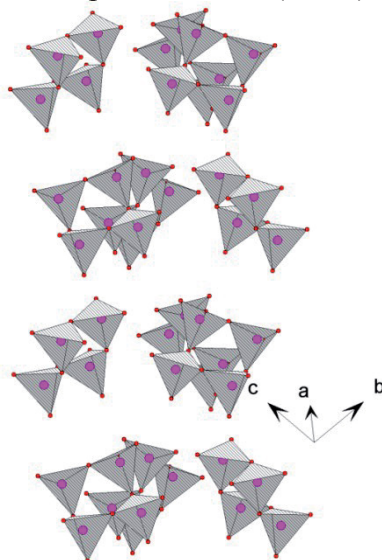


Figure II-18 : l'arrangement des groupements $[P_4O_{12}]^{4-}$ parallèlement à la direction $[111]$ (axe 3).

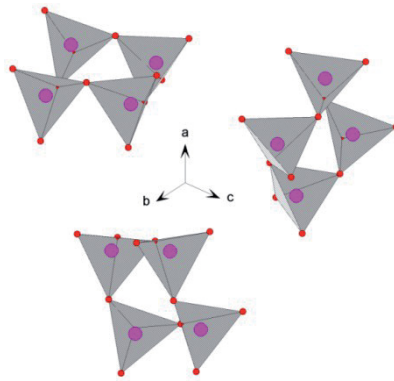


Figure II-19 : l'arrangement des groupements $[P_4O_{12}]^{4-}$ autour de l'axe 3.

a-3) cyclopentaphosphates

Ce groupe contient le composé $Na_2Mn(P_5O_{15})$. Ce composé est décrit par le groupe d'espace $P 12_1/m1$. Dans cette structure les groupements $[P_5O_{15}]^{5-}$ forment des couches parallèlement au plan (10-1) (Figure II-20 et Figure II-21). Les cations Na^+ et Mn^{3+} occupent les sites octaédriques existant dans l'espace entre les couches phosphatées.

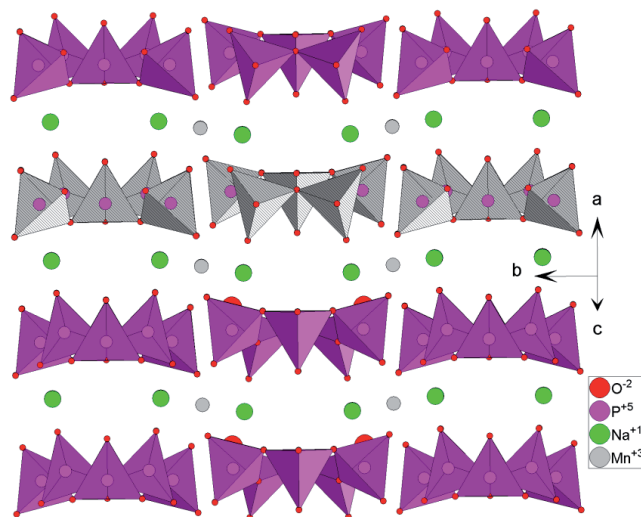


Figure II-20 : la structure globale du composé $Na_2Mn(P_5O_{15})$. Les cercles vert et gris correspondent, respectivement, aux cations Na^+ et Mn^{3+} .

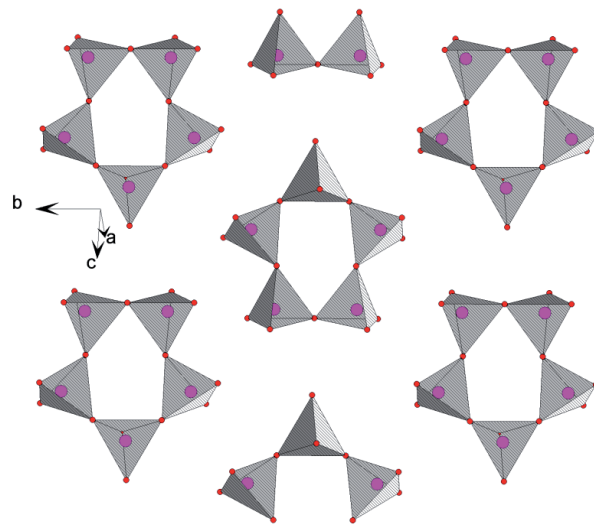


Figure II-21 : l'organisation des groupements $[P_5O_{15}]^{5-}$ dans la couche phosphatée du composé $Na_2Mn(P_5O_{15})$.

a-4) cyclohexaphosphates

Dans le groupe des cyclohexaphosphates (Tableau II-9) on distingue trois types de structures en considérant le squelette phosphaté. Le premier type est décrit par les groupes d'espace P-1 (sauf $Cu_2Li_2(P_6O_{18})$), $P1\ 2_1/n\ 1$ et $C1\ 2/m\ 1$. Dans ce type de structure les groupements $[P_6O_{18}]^{6-}$ s'arrangent suivant des directions privilégiées (Figure II-22 et Figure II-23).

Composés			Groupe d'espace
$Cu_2Li_2(P_6O_{18})$	$(N_2H_5)_2(N_2H_6)_2(P_6O_{18})$	$CsCuIn(P_6O_{18})$	P-1
$Cs_2Mg_2(P_6O_{18})$			$P\ 1\ c\ 1$
$Li_6(P_6O_{18})$	$Cr_2(P_6O_{18})$		$P\ 1\ 2_1/a\ 1$
$CsUO_2(P_6O_{18})$			$P\ 1\ 2_1/n\ 1$
$CsMn_2(P_6O_{18})$	$CsZnV(P_6O_{18})$	$Cs_3Mn_4(P_6O_{18})_2$	$C\ 1\ 2/m\ 1$
$Cs_3Mg_3In(P_6O_{18})_2$	$Cs_3Cd_3Mn(P_6O_{18})_2$	$Cs_3Cd_3V(P_6O_{18})_2$	
$Cs_3Zn_3Mn(P_6O_{18})_2$			
$Cs_2Zn_2(P_6O_{18})$		$Cs_2Mg_2(P_6O_{18})$	$P\ 2_1\ 3$

Tableau II-9 : le classement des cyclohexaphosphates par groupe d'espace [20].

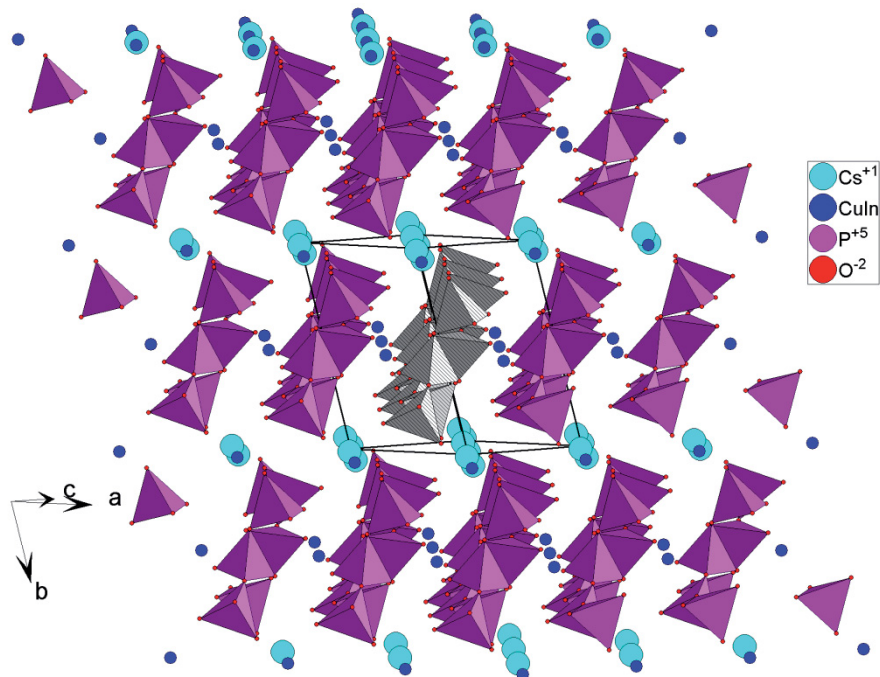


Figure II-22 : structure globale du composé $\text{CsCuIn}(\text{P}_6\text{O}_{18})$. Les cercles bleus et cyan représentent, respectivement, les cations $\text{Cu}^{2+}(\text{In}^{3+})$ et Cs^+ .

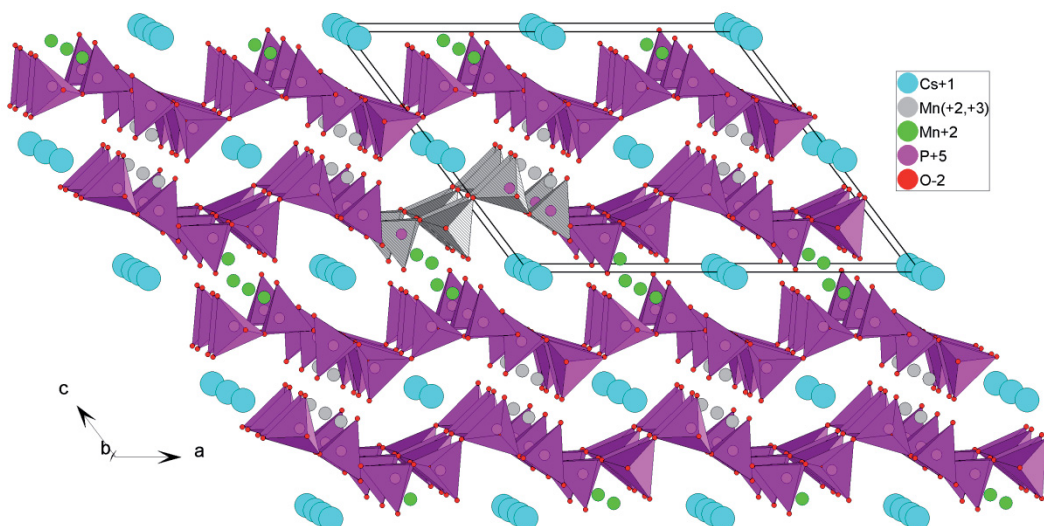


Figure II-23 : structure globale du composé $\text{Cs}_3\text{Mn}_4(\text{P}_6\text{O}_{18})_2$. Les cercles cyan, gris et verts représentent, respectivement, les cations Cs^+ , (Mn^{2+} et Mn^{3+}) et Mn^{2+} .

Notons que les groupements $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ dans ces types de structure sont généralement symétriques par rapport au point d'inversion existant au centre de ce groupement.

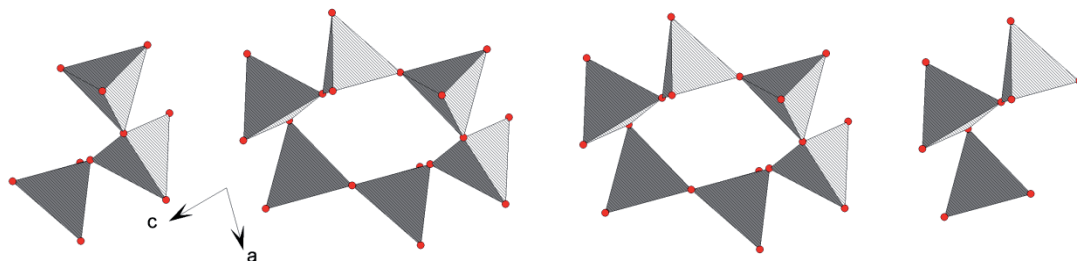


Figure II-24 : l'arrangement des groupements $[P_6O_{18}]^{6-}$ suivant la direction $[-101]$ dans le composé $CsCuIn(P_6O_{18})$.

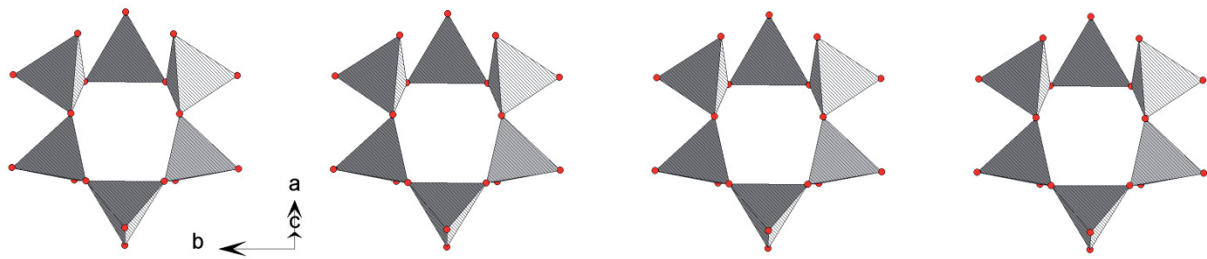


Figure II-25 : l'arrangement des groupements $[P_6O_{18}]^{6-}$ suivant la direction $[010]$ dans le composé $Cs_3Mn_4(P_6O_{18})_2$.

Le deuxième type comporte le composé $Cu_2Li_2(P_6O_{18})$, les structures sont décrites dans les groupes d'espace $P 1 2_1/n 1$ et $C 1 2/m 1$. Dans ces structures les groupements $[P_6O_{18}]^{6-}$ s'arrangent de façon à former des couches dont les cations sont logés dans les sites situés entre ces couches (Figure II-26 et Figure II-27).

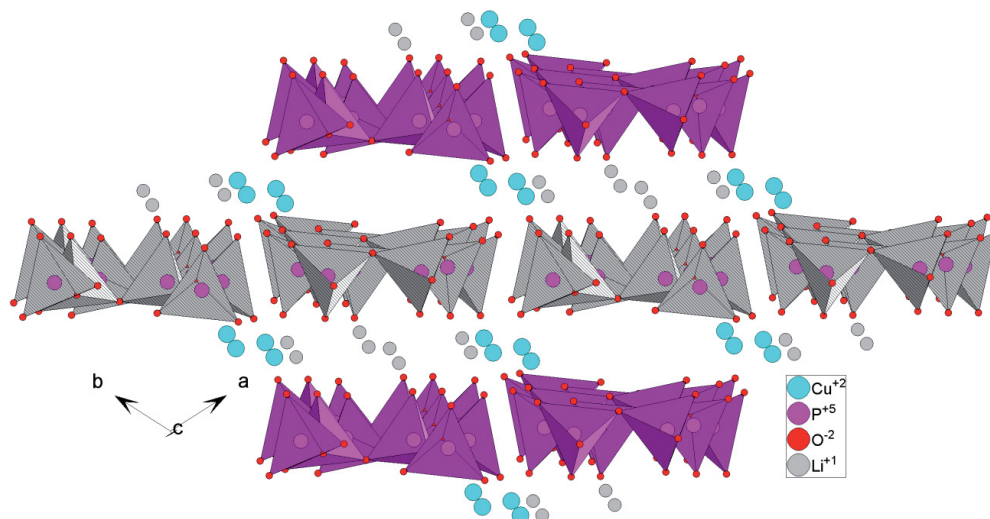


Figure II-26 : structure globale du composé $Cu_2Li_2(P_6O_{18})$. Les cercles cyans et gris correspondent, respectivement, Cu^{2+} et Li^+ . Les couches phosphatées sont parallèles au plan (110).

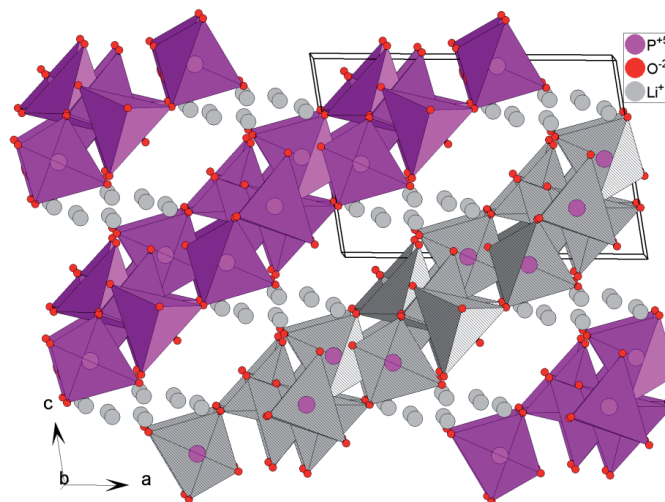


Figure II-27 : la structure globale du composé $\text{Li}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$. Les cercles gris correspondent aux cations de Li^{+} . Les couches phosphatées sont parallèles au plan (-101) .

Le troisième type comporte les composés dont les structures sont décrites dans les groupes d'espace $P 1 c 1$ et $P 2_1 3$. Dans cette structure les groupements $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ sont ordonnés de façon à donner une charpente tridimensionnelle (Figure II-28) dans laquelle on ne peut pas distinguer un arrangement particulier de ces groupements. Notons que les groupements $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ ne mettent en aucun cas des oxygènes en commun.

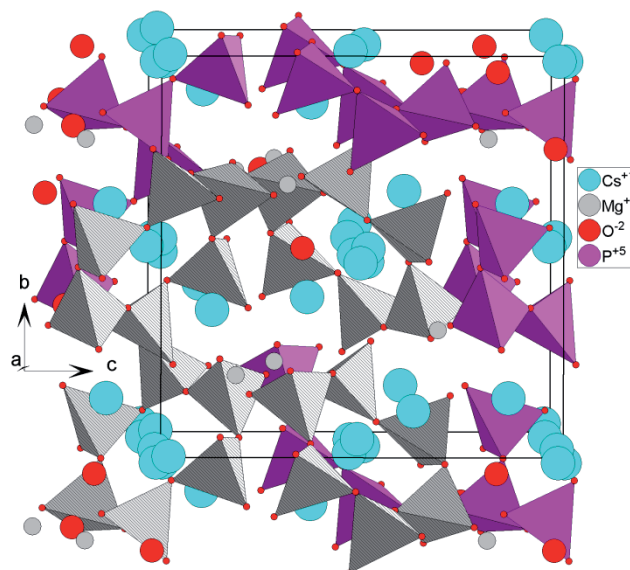


Figure II-28 : structure globale du composé $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$. Les cercles cyans et gris représentent, respectivement, les cations Cs^{+} et Mg^{2+} . Les polyèdres gris représentent les groupements $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$.

a-5) Cyclooctaphosphates

Ce groupe contient des composés A 1 2/m 1 (Tableau II-10). Dans cette structure les groupements $[P_8O_{24}]^{8-}$ forment des couches parallèlement au plan (-101). Les cations Ga^{3+} occupent les sites [6] et les cations K^+ dans les sites [10] (Figure II-29 et Figure II-30).

Composés		Groupe d'espace
$K_2Ga_2P_8O_{24}$	$Cu_3(NH_4)_2P_8O_{24}$	A 1 2/m 1

Tableau II-10 : les composés cyclooctaphosphates [20].

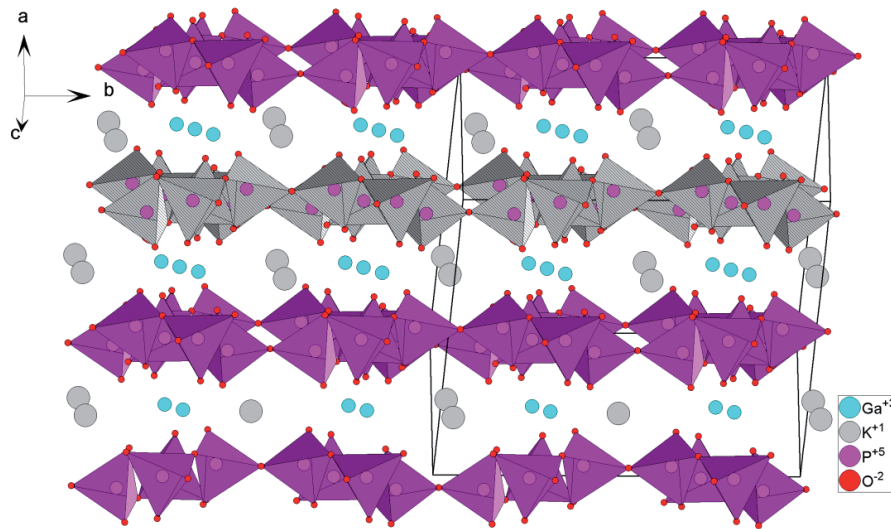


Figure II-29 : la structure globale du composé $K_2Ga_2P_8O_{24}$. Les cercles cyan et gris représentent, respectivement, les cations Ga^{3+} et K^+ .

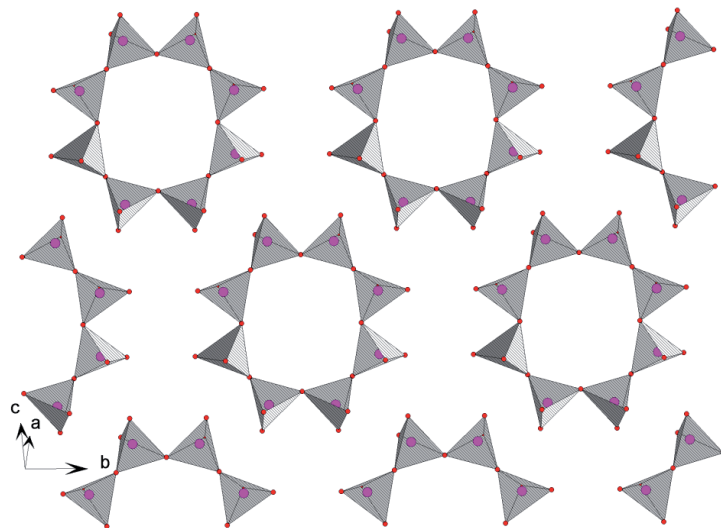


Figure II-30 : la couche phosphatée du composé $K_2Ga_2P_8O_{24}$.

a-6) Cyclononaphosphates

Ce sous-groupe du groupe des cyclophosphates ne contient qu'un seul composé $\text{Al}_3(\text{P}_9\text{O}_{27})$ dont la structure est décrite par le groupe d'espace $A 1 2/m 1$. Dans cette structure les groupements $[\text{P}_9\text{O}_{27}]^{9-}$ forment des couches parallèlement au plan (001) (Figure II-31 et Figure II-32). Les cations Al^{3+} occupent les sites [6] situés entre ces couches phosphatées.

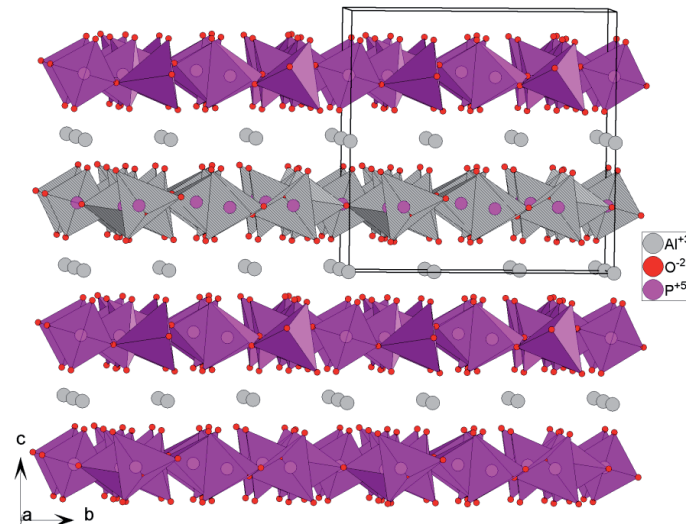


Figure II-31 : la structure globale du composé $\text{Al}_3(\text{P}_9\text{O}_{27})$. Les cercles gris correspondent aux cations Al^{3+} .

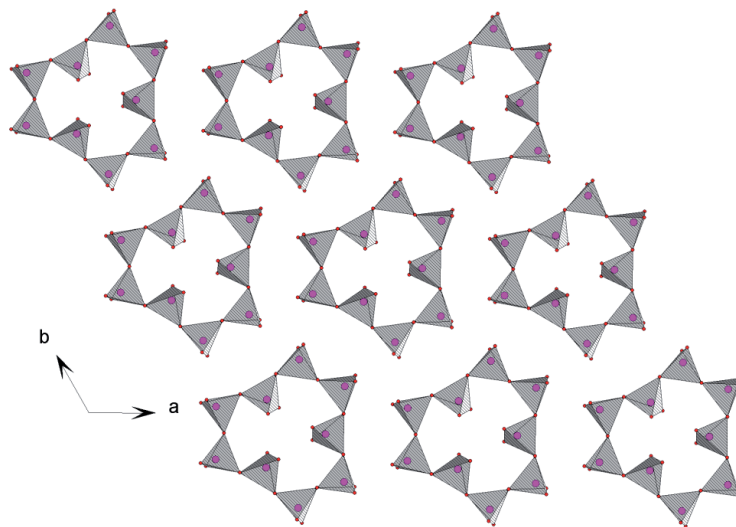


Figure II-32 : la couche phosphatée dans le composé $\text{Al}_3(\text{P}_9\text{O}_{27})$.

a-7) Cyclodecaphosphates

Ce sous-groupe contient un seul composé $\text{Ba}_2\text{Zn}_3(\text{P}_{10}\text{O}_{30})$ dont la structure est décrite par le groupe d'espace $P 1 21/n 1$. Dans cette structure les groupements $[\text{P}_{10}\text{O}_{30}]^{10-}$ forment des couches parallèlement au plan (010) (Figure II-33 et Figure II-34). Les cations Ba^{2+} occupent les sites [10] et les cations Zn^{2+} sont répartis en deux types : le premier type occupe les sites [6] et le deuxième type occupe les sites [4].

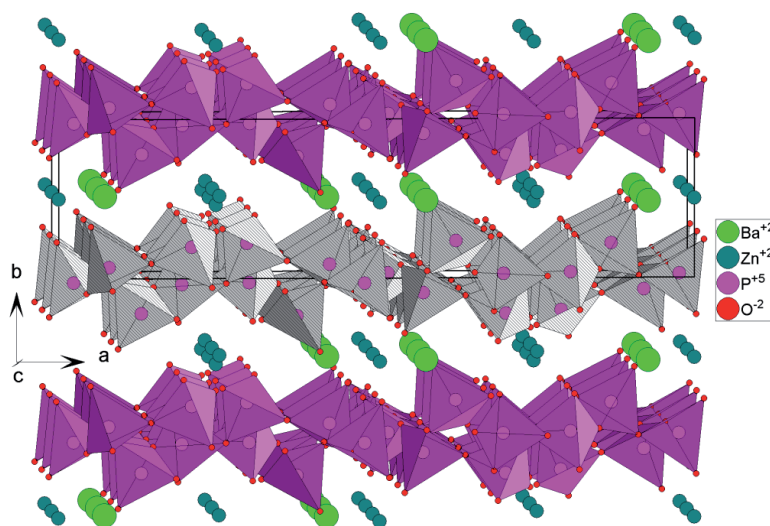


Figure II-33 : la structure globale du composé $\text{Ba}_2\text{Zn}_3(\text{P}_{10}\text{O}_{30})$. Les cercles verts clairs et verts foncés correspondent, respectivement aux cations Ba^{2+} et Zn^{2+} .

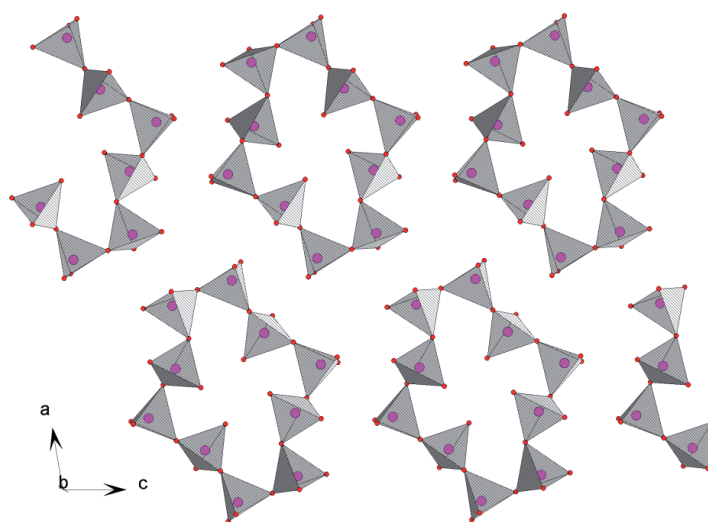


Figure II-34 : la couche phosphatée du composé $\text{Ba}_2\text{Zn}_3(\text{P}_{10}\text{O}_{30})$ parallèle au plan (a, c).

a-8) Cyclododecaphosphates

Ce sous-groupe contient deux composés dont les structures sont décrites dans le groupe d'espace $P a -3$ (Tableau II-11). Dans cette structure les groupements $[\text{P}_{12}\text{O}_{36}]^{12-}$ sont ordonnés de telle façon à donner une charpente phosphatée tridimensionnelle (Figure II-35 et Figure II-36).

Composés		Groupe d'espace
$\text{Cs}_3\text{V}_3(\text{P}_{12}\text{O}_{36})$	$\text{Cs}_3\text{In}_3(\text{P}_{12}\text{O}_{36})$	$P a -3$

Tableau II-11 : les composés cyclododecaphosphatés [20].

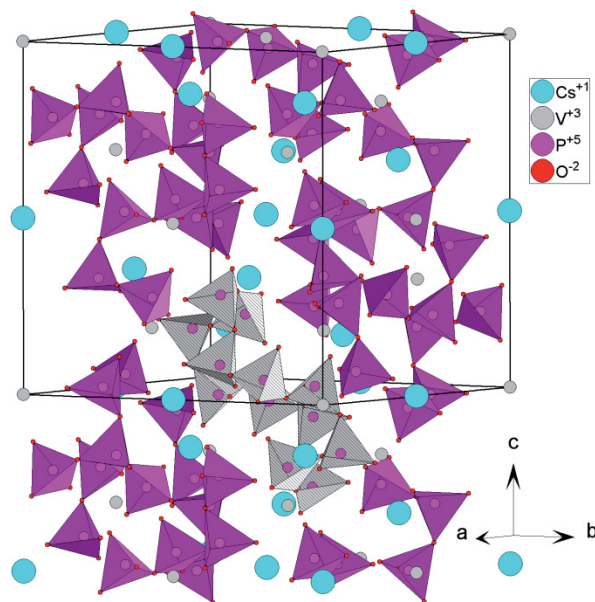


Figure II-35 : structure globale composé $\text{Cs}_3\text{V}_3(\text{P}_{12}\text{O}_{36})$. Les cercles verts et gris correspondent, respectivement aux cations Cs^+ et V^{3+} .

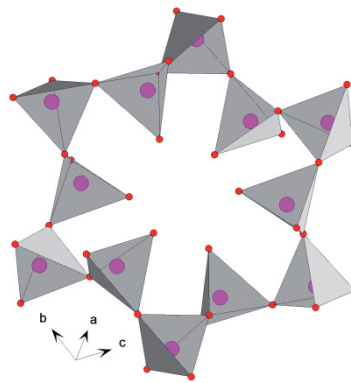


Figure II-36 : le groupement phosphaté $[\text{P}_{12}\text{O}_{36}]^{12-}$.

b) Cyclophosphates hydratés

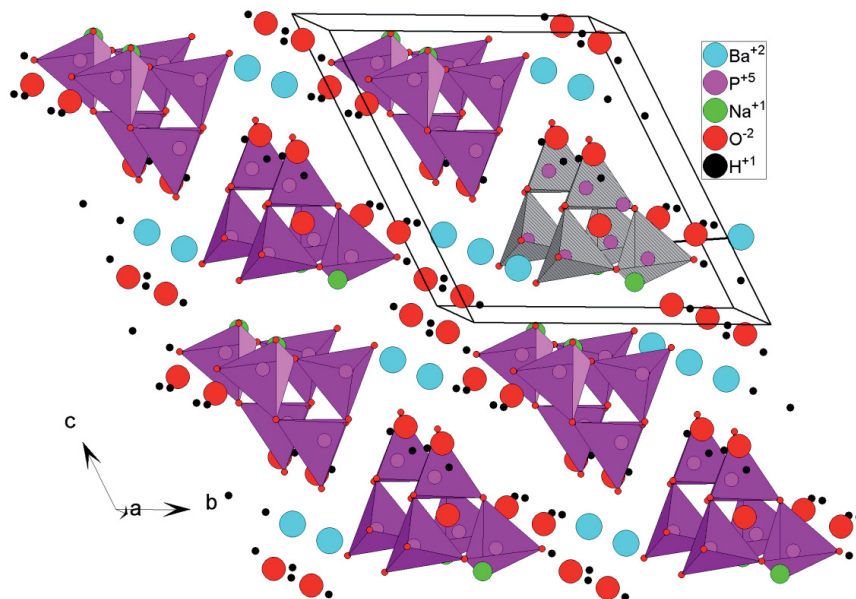
b-1) Cyclotriphosphates hydratés

Ce sous-groupe (Tableau II-12) peut être réparti, du point de vue du squelette phosphaté, en deux types. Le premier type comporte les structures décrites par les groupes d'espace P -1, P -6, P 1 21/c 1, F m 2 m, P -3 et R 3. Dans ces structures les groupements $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ s'arrangent suivant des directions privilégiées (Figure II-37).

Composés			Groupe d'espace
$\text{Ag}_3(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{H}_2\text{O})$	$\text{BaNaP}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{Rb}_3(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{H}_2\text{O})$	P-1
$\text{Cs}_3(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Na}_2\text{Li}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{H}_2\text{O})_6$	
$\text{Na}_4\text{Ni}(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{CuNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	
$\text{Ba}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_6$		

$\text{CeP}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{Pr}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{LaP}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_3$	P -6
$\text{Ni}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{H}_2\text{O})_4$			P 1 2 ₁ /c 1
$\text{CdK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{NiK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_7$		F m 2 m
$\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_3$			P 4 ₁ 2 ₁ 2 ₁
$\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$			P -3
$\text{Li}_3(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{Li}_3(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{H}_2\text{O})_3$		R 3
$\text{BiNa}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_9$	$\text{Na}_3\text{Yb}(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_9$		R -3 c

Tableau II-12 : les composés cyclotriphosphatés hydratés classés par groupes d'espace [20].

Figure II-37 : structure globale du composé $\text{BaNaP}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_3$. Les cercles cyans et verts correspondent, respectivement, aux cations Ba^{2+} et Na^+ . Les cercles rouges entourés par les petits cercles noirs représentent les molécules d'eau.

Le deuxième type comporte les composés dont les structures sont décrites par les groupes d'espace P 4₁ 2₁ 2 et R -3 c. Dans cette structure les groupements forment une charpente tridimensionnelle (Figure II-38).

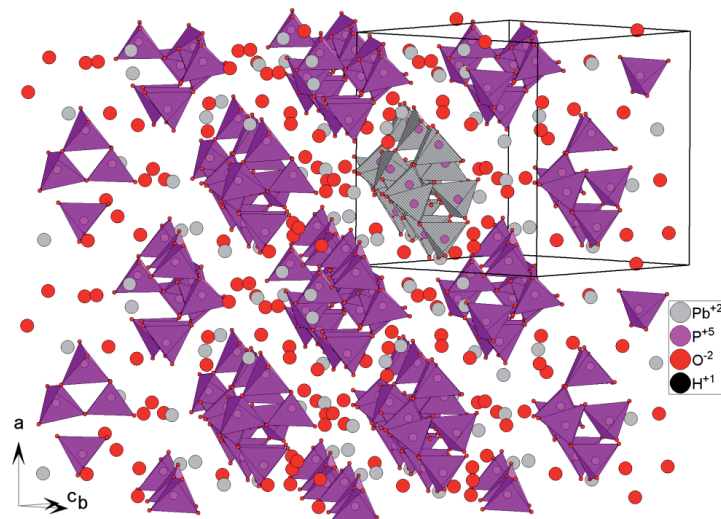


Figure II-38 : structure globale du composé $\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_3$. Les cercles gris et rouges représentent, respectivement, les cations de Pb^{2+} et les molécules d'eau.

b-2) Cyclotétraphosphates

Ce sous-groupe comporte des composés (Tableau II-13) dont les structures, sans exception, du point de vue de la charpente phosphatée, sont formées par l'arrangement des groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ suivant des directions privilégiées (Figure II-39).

Composés			Groupe d'espace
$\text{Sr}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Pb}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Pb}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_3$	P -1
$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_7$	$\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{Na}_2\text{K}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_2$	
$\text{Pb}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{CsNa}_3(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_3$	P 1 2 ₁ /a 1
$\text{CaNa}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_{5.5}$			P m a 2
$\text{Na}_2\text{Sr}(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{CsNa}_3(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_4$		I 2 m m
$\text{Cs}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_4$			P 41
$\text{K}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_2$			I -4

Tableau II-13 : les composés cyclotétraphosphatés hydratés classés par groupes d'espace [20].

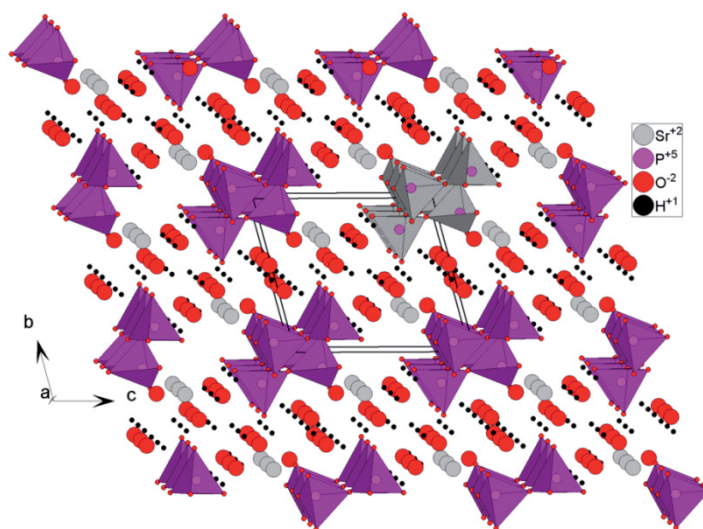


Figure II-39 : structure globale du composé $\text{Sr}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_6$. Les cercles gris et rouges représentent, respectivement, les cations de Sr^{2+} et les molécules d'eau. Les groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ sont ordonnés suivant la direction $[100]$.

b-3) Cyclopentaphosphates

Ce sous-groupe contient le composé $\text{Na}_4(\text{NH}_4)\text{P}_5\text{O}_{15}(\text{H}_2\text{O})_4$ dont la structure est décrite par le groupe d'espace P -1. Dans cette structure les groupements $[\text{P}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ s'arrangent suivant la direction [100] (Figure II-40).

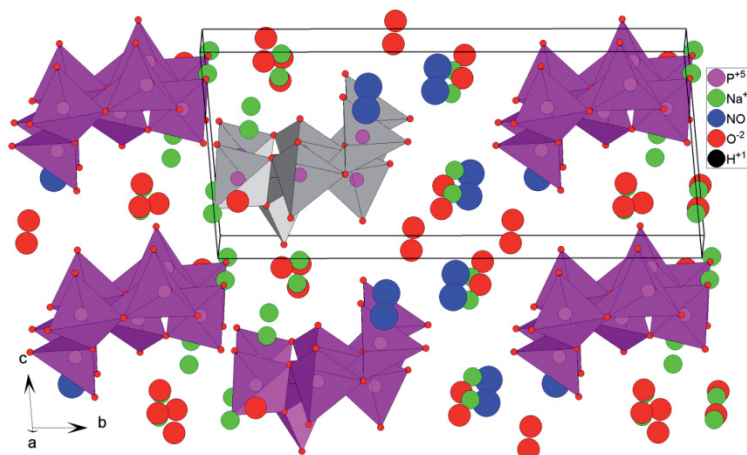


Figure II-40 : structure globale du composé $\text{Na}_4(\text{NH}_4)\text{P}_5\text{O}_{15}(\text{H}_2\text{O})_4$. Les cercles verts, rouges et bleus représentent, respectivement, les cations de Na^+ , les molécules d'eau et les cations $(\text{NH}_4)^+$. Notons que les molécules d' H_2O et ceux de $(\text{NH}_4)^+$ partagent le même site, c'est pourquoi le cercle est noté NO.

b-4) Cyclohexaphosphates

Ce sous-groupe (Tableau II-14) comporte des structures dont la description, du point de vue de la charpente phosphatée, permet de distinguer deux types : le premier type concerne les structures décrites dans les groupes d'espace P 1, P -1 et R -3 c. Dans les structures de ce type les groupements $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$ s'agencent selon des directions privilégiées (Figure II-41).

Composés			Groupe d'espace
$\text{K}_7(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$			P1
$\text{ZnNa}_4(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Cs}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Zn}_2(\text{NH}_4)_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_8$	P -1
$\text{Cs}_{3.064}\text{Li}_3(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{1.98}$	$\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{10}$	
$\text{Ag}_4\text{Li}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Cu}_2\text{Cs}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{Cu}_3(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{14}$	
$\text{Rb}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Ca}_2\text{Li}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{Na}_4\text{Rb}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_6$	
$\text{Cd}_2\text{Na}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{14}$	$\text{Li}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_5$		
$\text{Zn}_2\text{Cs}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_8$			P 1 2 ₁ 1
$\text{Nd}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_6$			P 1 2 ₁ /c 1
$\text{Li}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{8,24}$			C 1 21/c 1
$\text{Ca}_2(\text{NH}_4)_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Ce}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{10}$	$\text{Yb}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{16}$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
$\text{Cd}_3(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Ag}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})$	$(\text{NH}_4)_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})$	R -3

$\text{Li}_3\text{K}_3(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Ag}_3(\text{NH}_4)_3(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})$	
$\text{Li}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_3$		R -3 m
$\text{Li}_3\text{Na}_3(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{12}$		R -3 c
$\text{Cr}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{21}$		P -4 3 n

Tableau II-14 : les composés cyclohexaphosphatés hydratés classés par groupes d'espace [20].

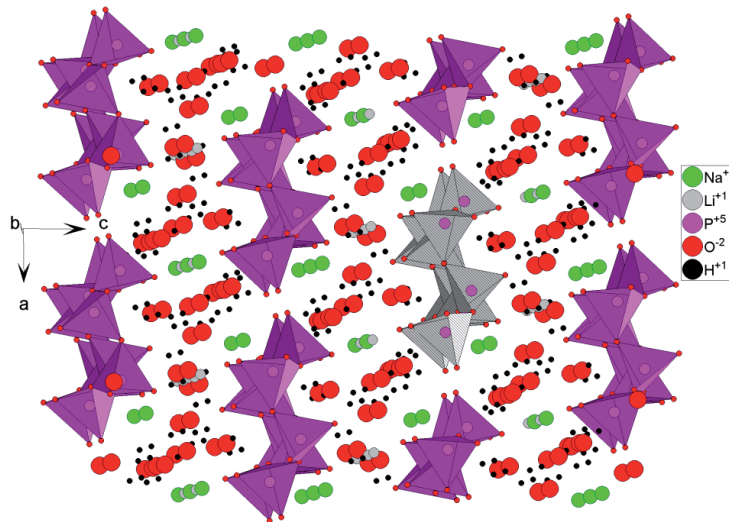


Figure II-41 : structure globale du composé $\text{Li}_3\text{Na}_3(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{12}$. Les cercles verts et gris représentent, respectivement, les cations de Na^+ et Li^+ alors que les cercles rouges et noirs présentent les molécules d'eau. Dans ce composé les groupements $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$ s'arrangent suivant la direction $[010]$.

Le deuxième type comporte les composés dont les structures sont décrites par les groupes d'espace $P 1 2_1 1$, $P 1 2_1/c 1$, $C 1 2_1/c 1$, $P 2_1 2_1 2_1$, R -3, R -3 m et P -4 3 n. Dans ce composé les groupements $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$ forment une charpente tridimensionnelle qui loge les cations formant le composé considéré. Notons à nouveau que les groupements $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$ sont isolés les uns des autres et ne partagent pas d'oxygène commun (Figure II-42).

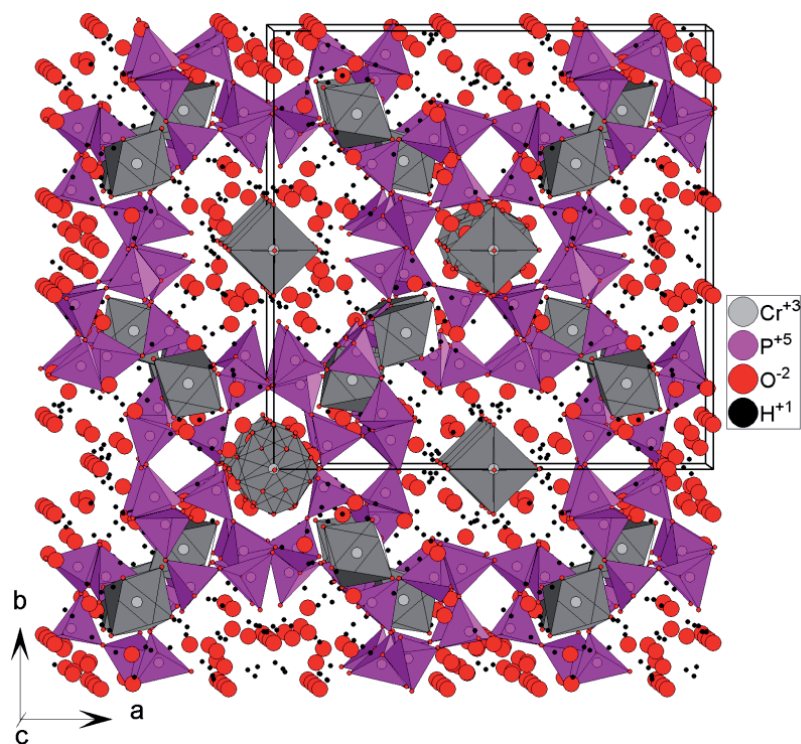


Figure II-42 : structure globale du composé $\text{Cr}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_{21}$. Les cercles rouges et noirs correspondent aux molécules d'eau. Les polyèdres gris correspondent aux environnements de Cr^{3+} qui sont de deux types : octaédriques [6] et décaédriques [10].

b-5) Cyclooctaphosphates

Ce sous-groupe comporte des composés (Tableau II-15) dont les structures sont décrites dans les groupes d'espace P -1 et C 1 c 1. Dans ces structures les groupements $[\text{P}_8\text{O}_{24}]^{8-}$ s'arrangent en formant une charpente tridimensionnelle (Figure II-43).

Composés		Groupe d'espace
$\text{Cs}_8(\text{P}_8\text{O}_{24})(\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{Na}_8(\text{P}_8\text{O}_{24})(\text{H}_2\text{O})_6$	P -1
$(\text{NH}_4)_8(\text{P}_8\text{O}_{24})(\text{H}_2\text{O})_3$		C 1 c 1

Tableau II-15 : les composés cyclooctaphosphatés hydratés classés par groupes d'espace [20].

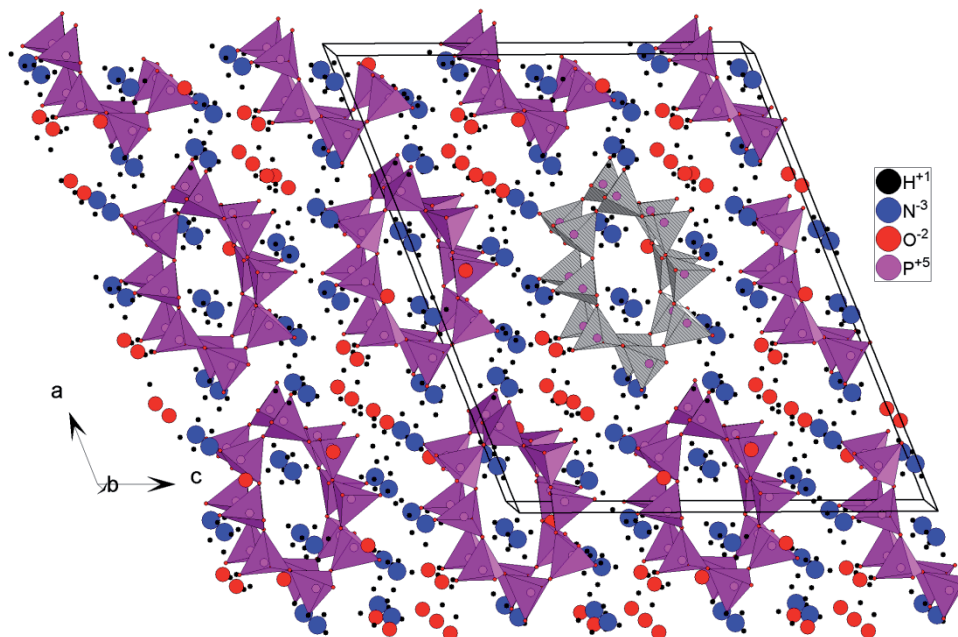


Figure II-43 : structure globale du composé $(\text{NH}_4)_8(\text{P}_8\text{O}_{24})(\text{H}_2\text{O})_3$. Les cercles bleus et rouges correspondent, respectivement, aux molécules $(\text{NH}_4)^+$ et H_2O . Les petits cercles noirs représentent les atomes d'hydrogène.

b-6) Cyclodécaphosphates

Ce sous-groupe contient les composés dont les structures sont décrites dans les groupes d'espace $P -1$ et $P n a 2_1$ (Tableau II-16). Ces deux composés présentent des structures dans lesquelles les groupements $[\text{P}_{10}\text{O}_{30}]^{10-}$ s'arrangent de façon à donner un squelette tridimensionnel (Figure II-44). En effet les groupements sont isolés les uns des autres par les cations Ca^{2+} , K^+ et les molécules d'eau. Si l'on scrute attentivement, on peut voir que dans le composé $\text{Ca}_4\text{K}_2(\text{P}_{10}\text{O}_{30})(\text{H}_2\text{O})_{16}$ les groupements $[\text{P}_{10}\text{O}_{30}]^{10-}$ s'arrangent suivant la direction $[001]$, tandis que si l'on isole une rangée de ces groupements, on discerne leur liaison par les cations Ca^{2+} qui occupent des sites formés par 7 oxygènes (Figure II-45).

Composés	Groupe d'espace
$\text{Ag}_4\text{K}_6(\text{P}_{10}\text{O}_{30})(\text{H}_2\text{O})_{10}$	$P -1$
$\text{Ca}_4\text{K}_2(\text{P}_{10}\text{O}_{30})(\text{H}_2\text{O})_{16}$	$P n a 2_1$

Tableau II-16 : les composés cyclodécaphosphatés hydratés classés par groupe d'espace [20].

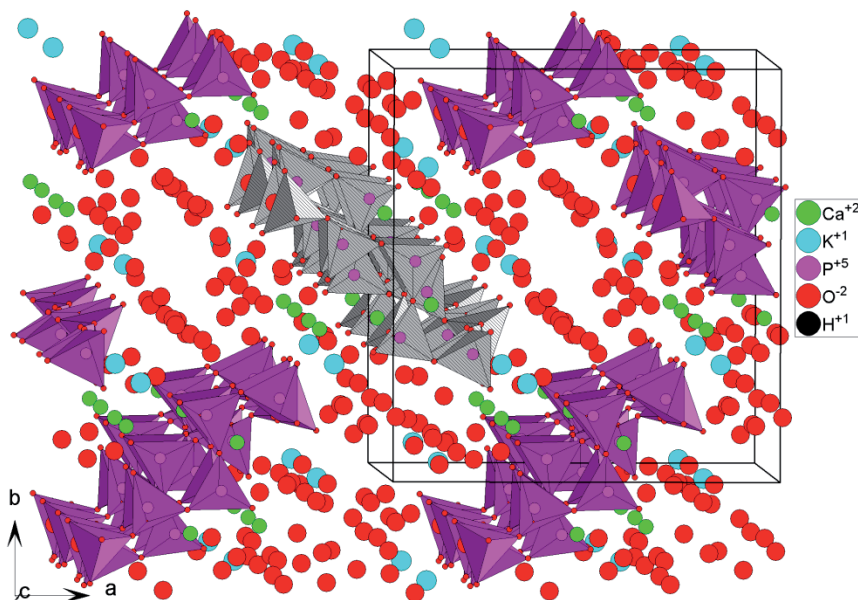


Figure II-44 : structure globale du composé $\text{Ca}_4\text{K}_2(\text{P}_{10}\text{O}_{30})(\text{H}_2\text{O})_{16}$. Les cercles verts et cyan représentent, respectivement, les cations Ca^{2+} et K^+ , alors que les cercles rouges présentent les molécules d'eau.

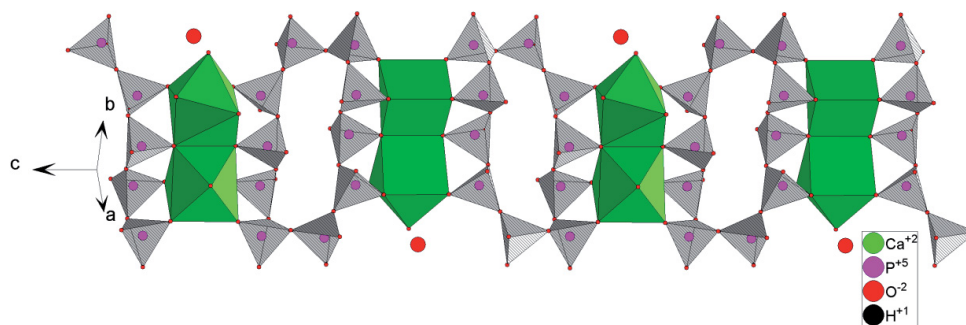


Figure II-45 : la liaison des groupements $[\text{P}_{10}\text{O}_{30}]^{10-}$ par les cations Ca^{2+} . Les polyèdres verts représentent les environnements [7] qu'occupe les cations Ca^{2+} .

c) Hydroxy-cyclophosphates

c-1) Hydroxy-cyclotriphosphates

Dans l'ensemble des structures de ce sous-groupe (Tableau II-17) les groupements $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ s'ordonnent suivant des directions privilégiées. Les cations et les molécules d'eau occupent l'espace entre ces rangées des groupements $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ (Figure II-46).

Composés	Groupe d'espace
$\text{Te}(\text{OH})_6\text{K}_3(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{H}_2\text{O})_2$	P 1 2 ₁ /c 1
$\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{BP}_3\text{O}_9(\text{OH})_4)$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
$(\text{NH}_4)_6(\text{P}_3\text{O}_9)_2\text{Te}(\text{OH})_6$	R -3

$(\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9)(\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9)(\text{Te}(\text{OH})_6)$	R -3 c
$(\text{Te}(\text{OH})_6)(\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	P 6 ₃ /m

Tableau II-17 : les composés Hydroxy-cyclotriphosphates classés par groupe d'espace [20].

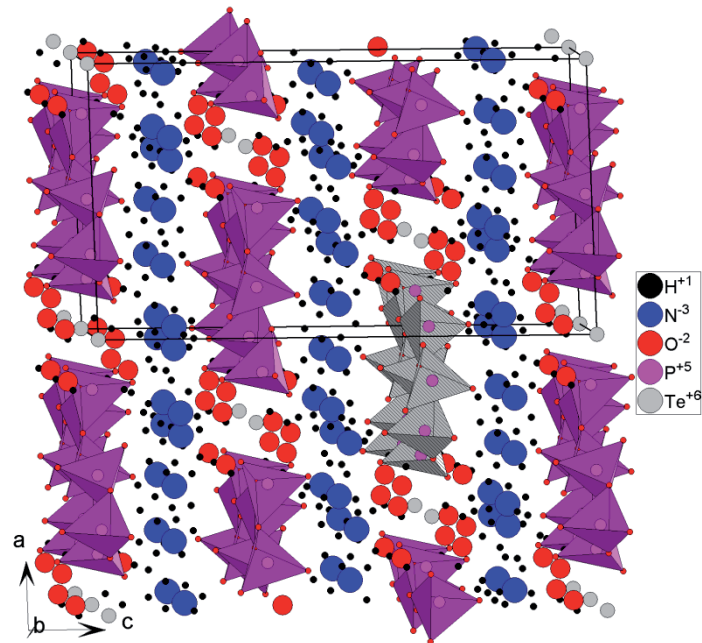


Figure II-46 : la structure globale du composé $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_3\text{O}_9)_2\text{Te}(\text{OH})_6$. Les groupements $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ s'arrangent dans ce composé suivant la direction $[010]$. Les cercles gris et bleus correspondent, respectivement, aux cations Te^{6+} et NH_4^+ . Les cercles rouges et noirs correspondent aux molécules d'eau mais aussi les ions OH^- .

c-2) Hydroxy-cyclotétraposphates

Ce sous-groupe contient le composé $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}(\text{Te}(\text{OH})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ dont la structure est décrite dans le groupe d'espace P -1. Dans cette structure les groupements $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ s'ordonnent suivant la direction $[010]$ (Figure II-47).

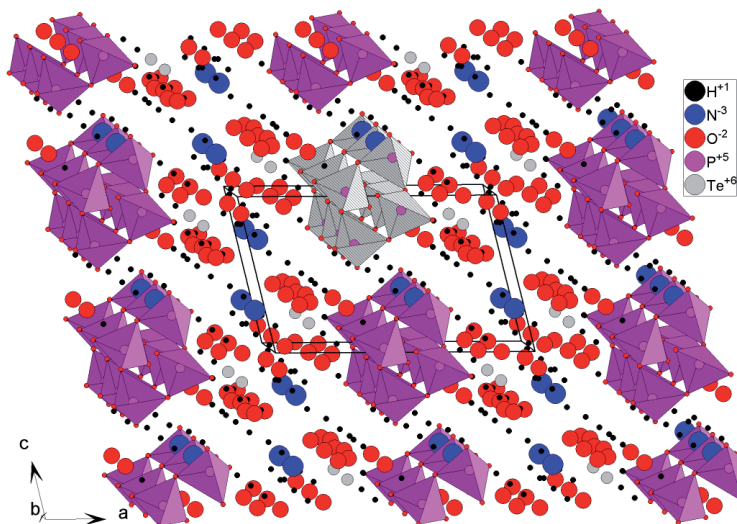


Figure II-47 : la structure globale du composé $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}(\text{Te}(\text{OH})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Les cercles gris et bleus correspondent, respectivement, aux cations Te^{6+} et NH_4^+ . Les cercles rouges et noirs correspondent aux molécules d'eau et aux anions OH^- .

c-3) Hydroxy-cyclohexaphosphates

Dans les structures de ce sous-groupe (Tableau II-18) les groupements $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ s'arrangent aussi selon des directions privilégiées (Figure II-48).

Composés		Groupe d'espace
$\text{Rb}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{Te}(\text{OH})_6)_3(\text{H}_2\text{O})_4$	$(\text{NH}_4)_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{Te}(\text{OH})_6)(\text{H}_2\text{O})_2$	P -1
$(\text{NH}_3(\text{OH}))_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{H}_2\text{O})_4$		
$\text{K}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{Te}(\text{OH})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_3$		R -3 c

Tableau II-18 : les composés Hydroxy-cyclohexaphosphatés classés par groupes d'espace [20].

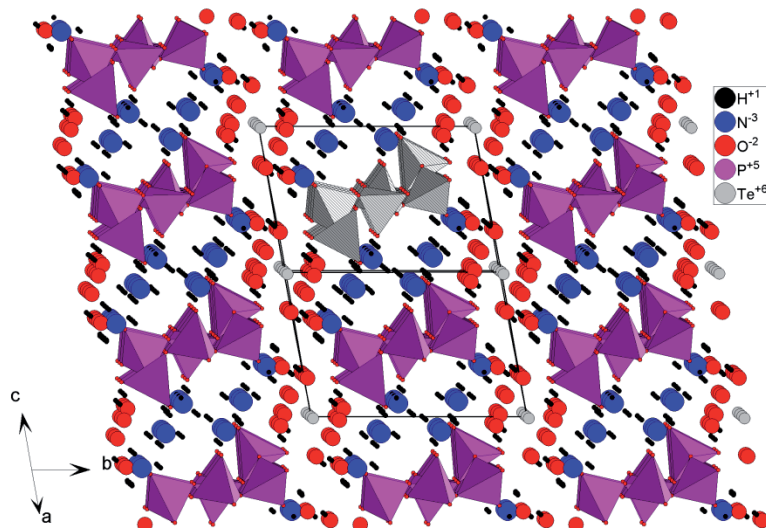


Figure II-48 : la structure globale du composé $(\text{NH}_4)_6(\text{P}_6\text{O}_{18})(\text{Te}(\text{OH})_6)(\text{H}_2\text{O})_2$. Les cercles gris et bleus correspondent, respectivement, aux cations Te^{6+} et NH_4^+ . Les groupements $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ s'arrangent suivant la direction $[101]$.

c-4) Hydroxy-cyclooctaphosphates

Ce sous-groupe contient deux composés (Tableau II-19) dont les structures sont décrites dans le groupe d'espace P -1. Les groupements $[\text{P}_8\text{O}_{24}]^{8-}$ cristallisent suivant des directions privilégiées (Figure II-49).

Composés		Groupe d'espace
$K_8Te(OH)_6(P_8O_{24})(H_2O)_2$	$(NH_4)_8(P_8O_{24})(Te(OH)_6)(H_2O)_2$	P -1

Tableau II-19 : les composés hydroxy-cyclophosphatés [20].

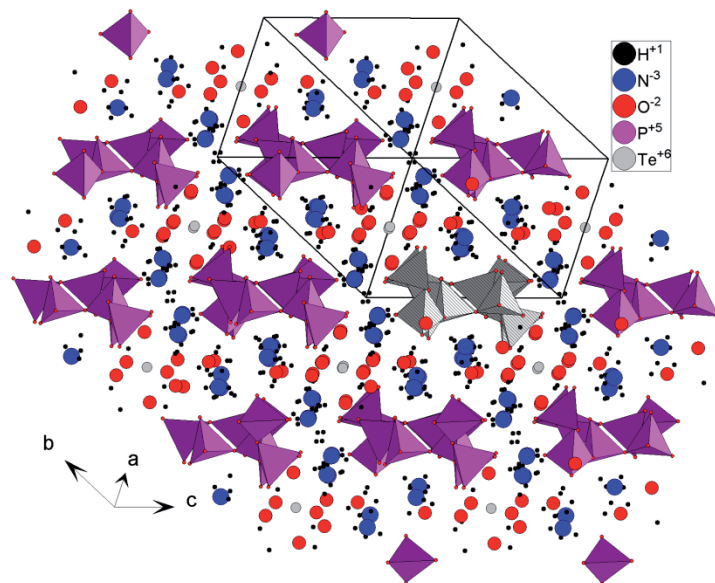


Figure II-49 : structure globale du composé $(NH_4)_8(P_8O_{24})(Te(OH)_6)(H_2O)_2$. Les cercles gris et bleus représentent, respectivement, les cations Te^{6+} et NH_4^+ . Les cercles rouges représentent OH^- et H_2O . les groupements $[P_8O_{24}]^{8-}$ s'arrangent suivant la direction $[1-1-1]$

d) Halogéno-cyclophosphates

d-1) Halogéno-cyclotriphosphates

Dans ce sous-groupe on trouve le composé $K_4Er(P_3O_9)_2Cl(H_2O)_3$ dont la structure est décrite dans le groupe d'espace P $6_3/m$. Dans cette structure les groupements $[P_3O_9]^{3-}$ s'arrangent le long de $[100]$ (Figure II-50).

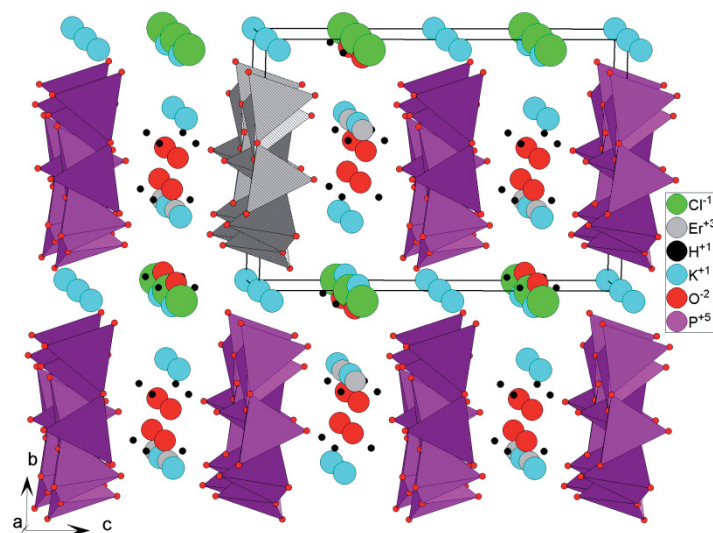


Figure II-50 : structure globale du composé $K_4Er(P_3O_9)_2Cl(H_2O)_3$. Les cercles verts, cyan et gris correspondent, respectivement, à Cl^- , K^+ et Er^{3+} .

d-2) Halogéno-cyclohexaphosphates

Dans ce sous-groupe on trouve le composé $(NH_4)_7(P_6O_{18})Cl(H_2O)$ dont la structure est décrite dans le groupe d'espace P-1. Les groupements $[P_6O_{18}]^{6-}$ sont isolés les uns des autres et entourés par les molécules NH_4^+ (Figure II-51).

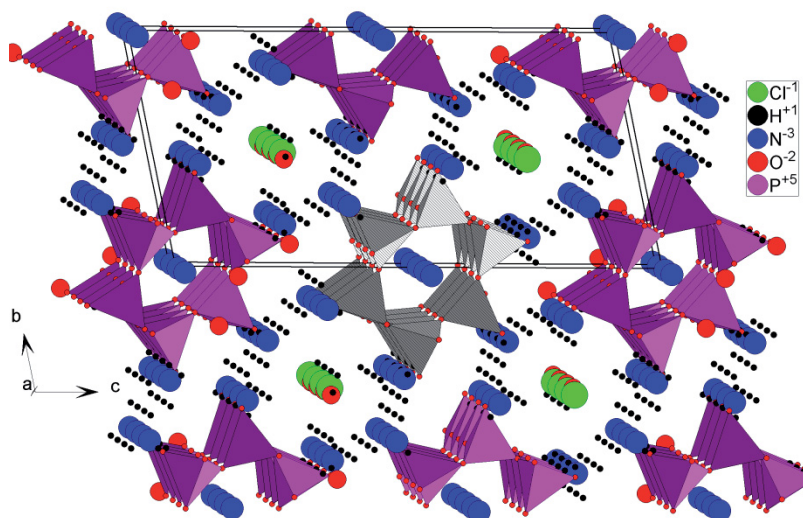


Figure II-51 : structure globale du composé $(NH_4)_7(P_6O_{18})Cl(H_2O)$. Les cercles vert, bleu et rouge représentent, respectivement, Cl^- , NH_4^+ et H_2O .

II-1-2-d- Caténaphosphates ou polyphosphates à chaînes infinies

Il s'agit de phosphates condensés de telle sorte qu'ils forment une chaîne infinie, de formule générale $(PO_3^-)_\infty$. Ces caténaphosphates sont formés à haute température ce qui fait que la majorité des structures signalées sont anhydres, par exemple $Al(PO_3)_3$, $KTr(PO_3)_4$ ($Tr = La, Nd, Er, Eu, Gd, Tb$) et $Ba_2Cu(PO_3)_6$. Les cations dans ces structures se situent entre les chaînes infinies parallèles donnant lieu à des structures tridimensionnelles fortement liées. La décomposition thermique des hydrogénophosphates produit les caténaphosphates acides correspondants : par exemple Na_2HPO_4 , $BiH(PO_3)_4$ et UO_2HPO_4 se décomposent en $Na_2H(PO_3)_3$, $BiH(PO_3)_4$ et $UO_2H(PO_3)_3$.

Les cyclophosphates et les polyphosphates à chaînes infinies ont, à priori, la même notation $(PO_3^-)_n$. Seule la résolution de la structure cristalline détermine laquelle des deux espèces est présente, bien que la spectroscopie IR peut être utile de ce point de vue (Tableau II-20).

Anion	IR		
	N	Bande (cm^{-1})	Attribution
$P_n O_{3n}^{3-}$ Cyclophosphates	= 3	760 – 780 (f)	(POP)sy
	= 4	670 – 750 (m)	—
	= 3,4	970 – 1050 (f)	(POP)asy
	≥ 6	910 – 940 (f)	—
$(PO_3^-)_\infty$ Caténaphosphates	—	1250 – 1300 (f)	(PO ₂)asy
		670 – 780 (m)	(POP)sy
		860 – 950 (f)	(POP)asy
		1250 – 1300	(PO ₂)asy

Tableau II-20 : les fréquences d'élongation les plus connues pour les groupements cyclophosphates et caténaphosphates. Les intensités des bandes (f = forte, m = moyenne) et les attributions (sy = vibrations symétrique, asy = antisymétrique)

On peut classer ces composés de deux manières : la première par rapport au groupe d'espace décrivant la structure de chaque composé, avec le désavantage que plusieurs composés ayant des formules chimiques différentes (n , l'indice du groupement $(PO_3)^-$ varie) sont décrits dans le même groupe d'espace ; la seconde peut se faire en tenant compte de deux critères : d'une part, le nombre de motifs $(PO_3)^-$ par formule chimique et d'autre part la forme de la chaîne phosphatée $(PO_3)_\infty$. Il est important de signaler que le nombre de motifs par formule est différent du nombre de motifs par maille (par exemple dans le cas de KPO_3 le nombre de motifs $(PO_3)^-$ par formule chimique vaut 1 alors que le nombre de motifs par maille vaut 8).

De ce fait, dans ce qui suit nous allons classer ces composés selon le nombre de motifs $(PO_3)^-$ par formule chimique. Ensuite, pour chaque classe nous procéderons à un sous classement tenant compte d'un côté du groupe d'espace et de l'autre de la forme de la chaîne phosphatée.

Nous savons qu'une chaîne phosphatée infinie s'allonge suivant une direction bien définie, d'où un critère de classement consistant à lier les phosphores formant la chaîne infinie pour révéler son caractère périodique, normalement traduit par la formule chimique. Un autre critère de classement consiste à définir à partir de la projection parallèlement à la direction

d'allongement la forme géométrique due à la superposition des tétraèdres $[\text{PO}_4]$ et des liaisons P–P permettant ainsi de distinguer facilement ces chaînes les unes des autres.

a) Caténaphosphates anhydres

d-3) mono-caténaphosphates

Le préfixe mono indique qu'il n'existe qu'un seul motif $(\text{PO}_3)^-$ par formule chimique (Tableau II-21).

Composés			Groupe d'espace
Li(PO ₃)			P 1 n 1
K(PO ₃)			P 1 21/a 1
Na(PO ₃)	Ag(PO ₃)	Rb(PO ₃)	P 1 21/n 1
(NH ₄)(PO ₃)			P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

Tableau II-21 : le classement par groupe d'espace des composés mono-caténaphosphates [20].

Ces composés sont classés selon quatre formes de la chaîne infinie. Le Tableau II-22 reclasse ces composés selon la forme des chaînes infinies, alors que les Figure II-52 à Figure II-55 montrent simultanément la projection suivant la direction de prolongement de chaque chaîne, la forme géométrique qui en découle et la manière dont se développe la chaîne parallèlement à la direction d'allongement. Notons que la projection des formes I et II donne la même forme du point de vue superposition des liaisons P–P (segment) mais qu'en revanche, du point de vue tétraèdre $[\text{PO}_4]$, la superposition est différente, d'où la différence entre les deux chaînes.

Composés		Forme de chaîne
K(PO ₃)	Rb(PO ₃)	Forme I
(NH ₄)(PO ₃)		Forme II
Li(PO ₃)		Forme III
Na(PO ₃)	Ag(PO ₃)	Forme IV

Tableau II-22 : classification des composés mono-caténaphosphates par forme des chaînes phosphatées infinies [20].

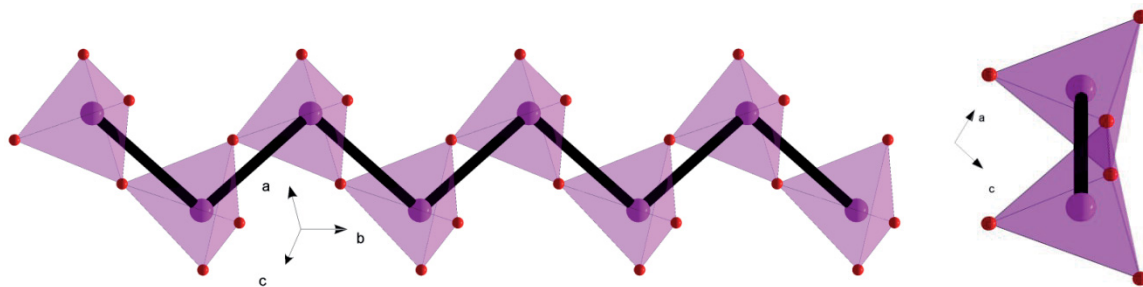


Figure II-52 : la forme I de la chaîne infinie, le dessin de droite montre la forme segment qui découle de la projection parallèlement à l'axe d'allongement.

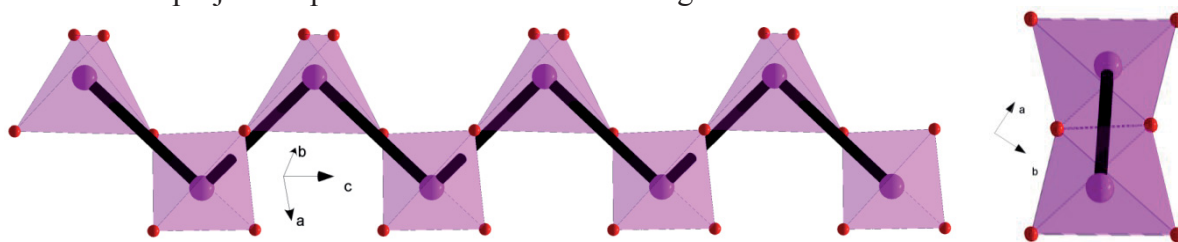


Figure II-53 : la forme II

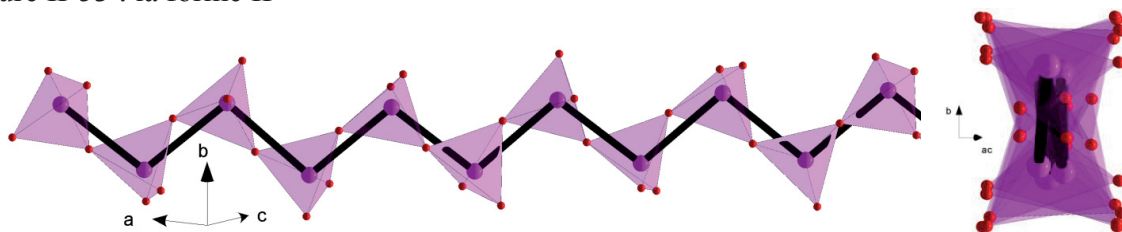


Figure II-54 : la forme III

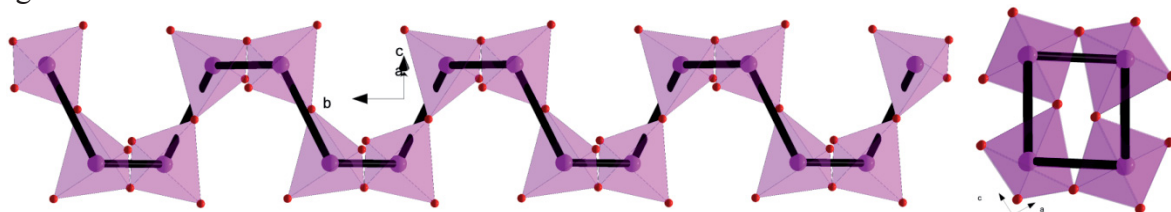


Figure II-55 : la forme IV.

d-4) Bi-caténaphosphates

Le préfixe bi indique que la formule chimique contient deux motifs $(\text{PO}_3)^-$. Le Tableau II-23 montre la classification de ces phosphates en tenant compte du groupe d'espace.

Composés			Groupe d'espace
Zn(PO ₃) ₂			C 1 c 1
AgK(PO ₃) ₂	LiK(PO ₃) ₂	Ca(PO ₃) ₂	P 1 2 ₁ /a 1
Ca(PO ₃) ₂ -β	Pb(PO ₃) ₂	Sr(PO ₃) ₂	P 1 2 ₁ /c 1
Be(PO ₃) ₂	Ba(PO ₃) ₂		P 1 2 ₁ /n 1
Cd(PO ₃) ₂			P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

$\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$	F d d 2
------------------------------	---------

Tableau II-23 : les composés bi-caténaphosphates classés par groupe d'espace [20].

Les composés phosphatés de ce sous-groupe peuvent être classés des formes les plus simples aux plus compliquées en fonction de la forme de la chaîne phosphatée (Tableau II-24). Les figures ci-dessous (Figure II-56 à Figure II-63) montrent chaque forme.

Composés				Forme de chaîne
$\text{Be}(\text{PO}_3)_2$				Forme I
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$				Forme II
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-}\beta$	$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	Forme III
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$				Forme IV
$\text{AgK}(\text{PO}_3)_2$				Forme V
$\text{LiK}(\text{PO}_3)_2$				Forme VI
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$				Forme VII
$\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2$				Forme VIII

Tableau II-24 : les composés bi-caténaphosphates classés par formes des chaînes infinies [20].

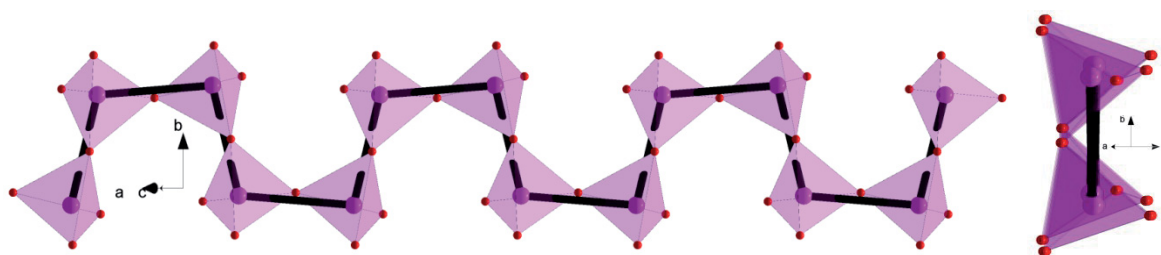


Figure II-56 : la forme I de la chaîne infinie.

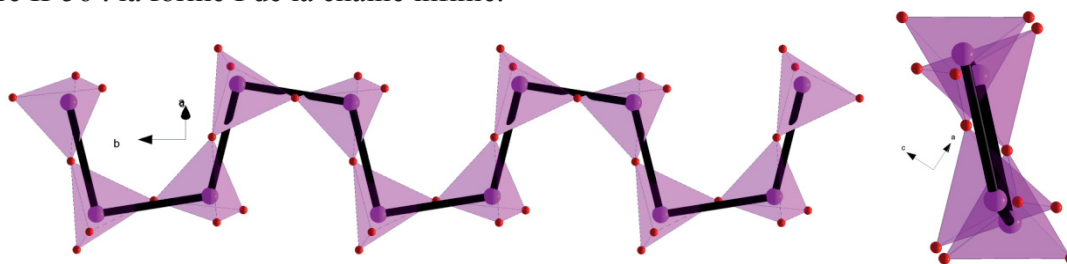


Figure II-57 : la forme II.

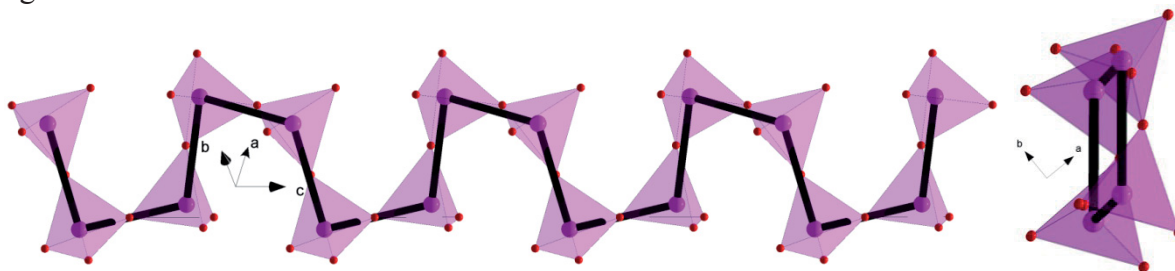


Figure II-58 : la forme III.

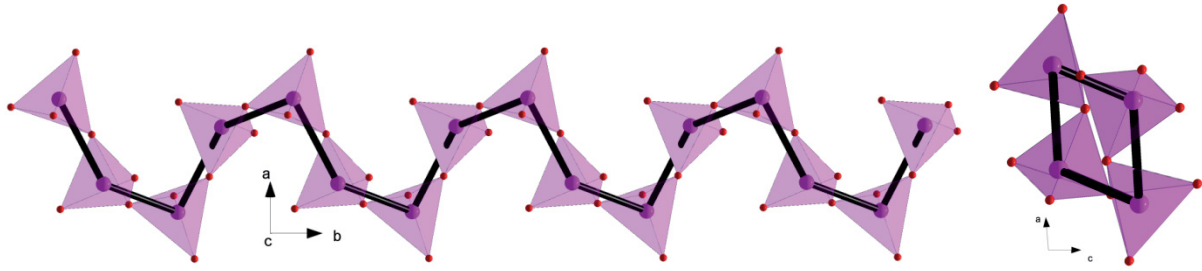


Figure II-59 : la forme IV.

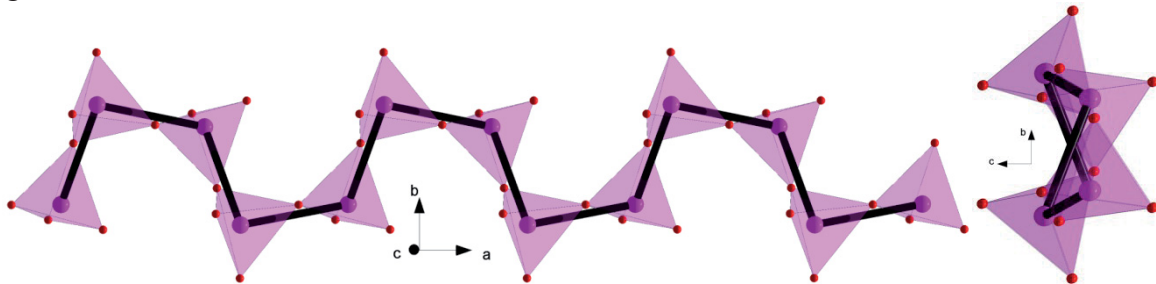


Figure II-60 : la forme V.

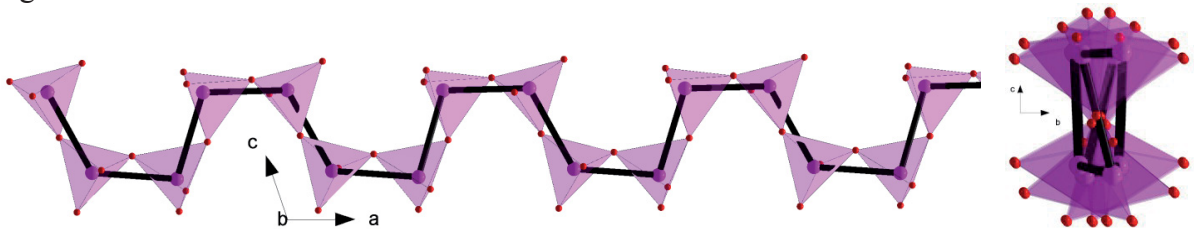


Figure II-61 : la forme VI.

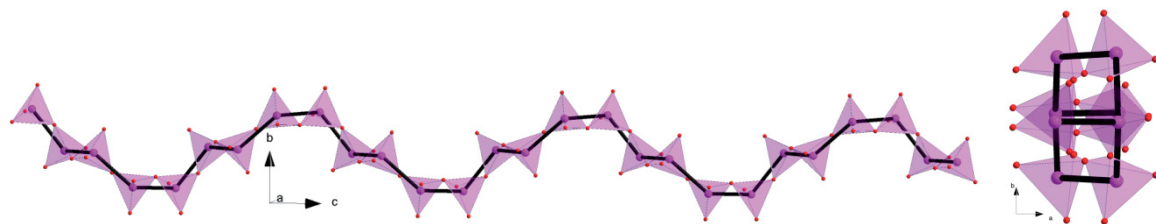


Figure II-62 : la forme VII.

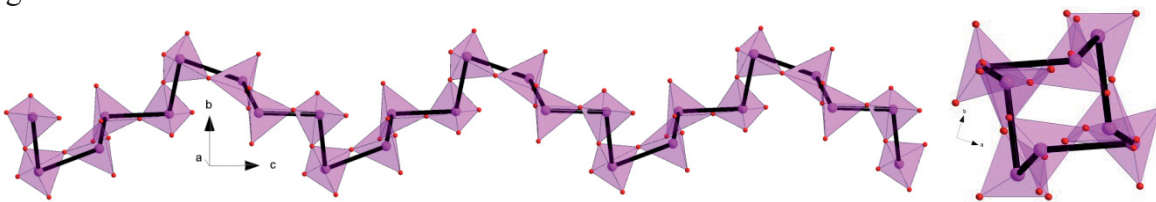


Figure II-63 : la forme VIII.

d-5) Tri-caténaphosphates

Le préfixe tri indique qu'il existe trois motifs $(\text{PO}_3)^-$ par formule chimique. Le Tableau II-25 montre le classement de ces phosphates par groupe d'espace permettant de décrire la structure de chacun.

Composés			Groupe d'espace
LiPb(PO ₃) ₃			P -1
Cr(PO ₃) ₃	Fe(PO ₃) ₃	Ga(PO ₃) ₃	C 1 c 1
In(PO ₃) ₃	Rh(PO ₃) ₃	V(PO ₃) ₃	
Sc(PO ₃) ₃	Lu(PO ₃) ₃	Dy(PO ₃) ₃	
Mo(PO ₃) ₃			I 1 a 1
Er(PO ₃) ₃	Ti(PO ₃) ₃	Al(PO ₃) ₃	I 1 c 1
Ru(PO ₃) ₃	Bi(PO ₃) ₃		P 1 2 ₁ /a 1
PbRb(PO ₃) ₃			P 1 2 ₁ /n 1
Y(PO ₃) ₃			C 1 2/c 1
LiFe(PO ₃) ₃	NaCd(PO ₃) ₃	AgMn(PO ₃) ₃	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
NaMn(PO ₃) ₃	LiCo(PO ₃) ₃	BeK(PO ₃) ₃	
CuLi(PO ₃) ₃	LiMn(PO ₃) ₃		
La(PO ₃) ₃	Ce(PO ₃) ₃	Gd(PO ₃) ₃	C 2 2 2 ₁
Pr(PO ₃) ₃	Nd(P ₃ O ₉)		
ZnAg(PO ₃) ₃		AgMg(PO ₃) ₃	P c c a
NaMg(PO ₃) ₃			P b c a
KNi(PO ₃) ₃			R 3
Yb(PO ₃) ₃			R -3
NiNH ₄ (PO ₃) ₃			R 3 2

Tableau II-25 : classification des composés tri-caténaphosphatés par groupes d'espace [20].

Classification selon la forme de la chaîne phosphatée infinie montrant l'existence de 12 formes différentes (Tableau II-26, Figure II-64 à Figure II-75).

Composés			Forme de chaîne
KNi(PO ₃) ₃		NiNH ₄ (PO ₃) ₃	Forme I
LiPb(PO ₃) ₃			Forme II
La(PO ₃) ₃	Ce(PO ₃) ₃	Gd(PO ₃) ₃	Forme III
Pr(PO ₃) ₃	Nd(P ₃ O ₉)		
Bi(PO ₃) ₃			Forme IV
BeK(PO ₃) ₃			Forme V
Cr(PO ₃) ₃	Fe(PO ₃) ₃	Ga(PO ₃) ₃	Forme VI
In(PO ₃) ₃	Rh(PO ₃) ₃	V(PO ₃) ₃	
Sc(PO ₃) ₃	Lu(PO ₃) ₃	Dy(PO ₃) ₃	
Ru(PO ₃) ₃	Mo(PO ₃) ₃	Er(PO ₃) ₃	
Ti(PO ₃) ₃	Al(PO ₃) ₃	Y(PO ₃) ₃	
NaMg(PO ₃) ₃			Forme VII
LiFe(PO ₃) ₃	LiCo(PO ₃) ₃	CuLi(PO ₃) ₃	Forme VIII
LiMn(PO ₃) ₃			
ZnAg(PO ₃) ₃		AgMg(PO ₃) ₃	Forme IX
NaCd(PO ₃) ₃	AgMn(PO ₃) ₃	NaMn(PO ₃) ₃	Forme X
PbRb(PO ₃) ₃			Forme XI

Yb(PO ₃) ₃	Forme XII
-----------------------------------	-----------

Tableau II-26 : classification des composés tri-caténaphosphatés par formes des chaînes phosphatées infinies [20].

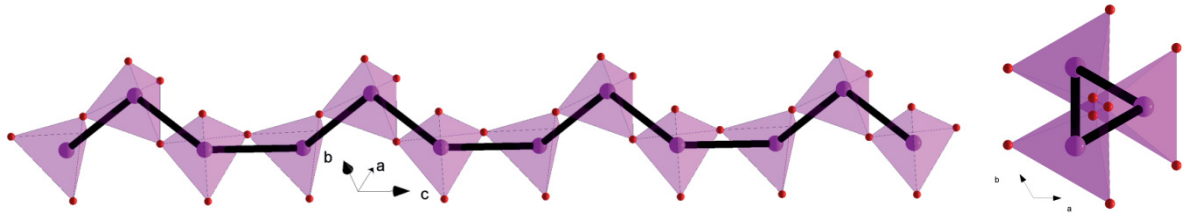


Figure II-64 : la forme I.

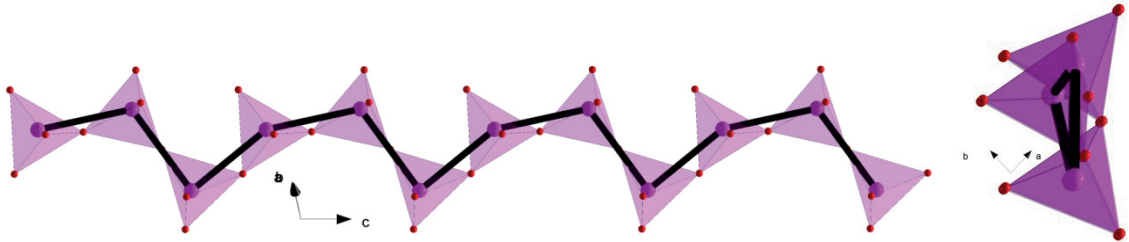


Figure II-65 : la forme II.

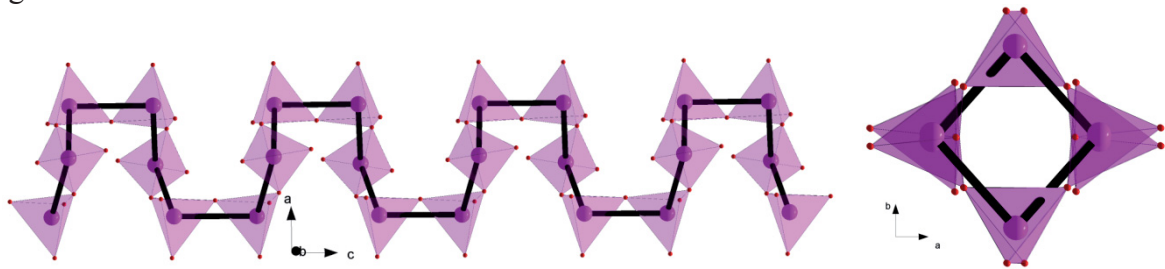


Figure II-66 : la forme III.

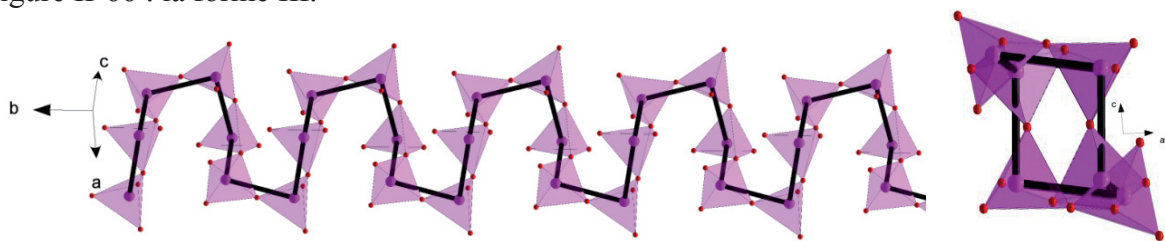


Figure II-67 : la forme IV.

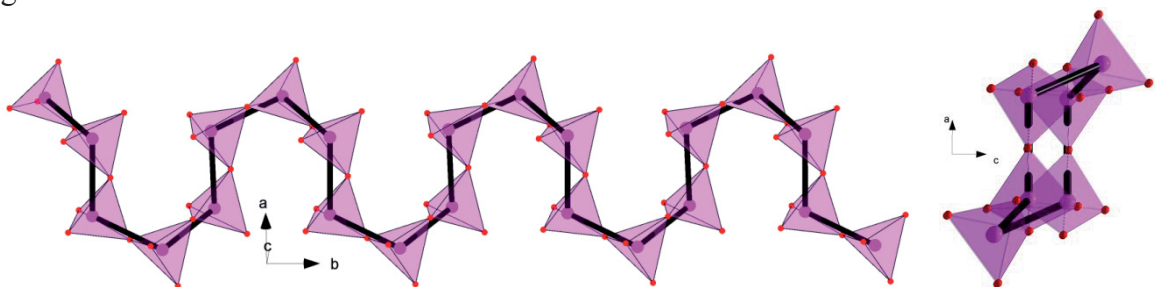


Figure II-68 : la forme V.

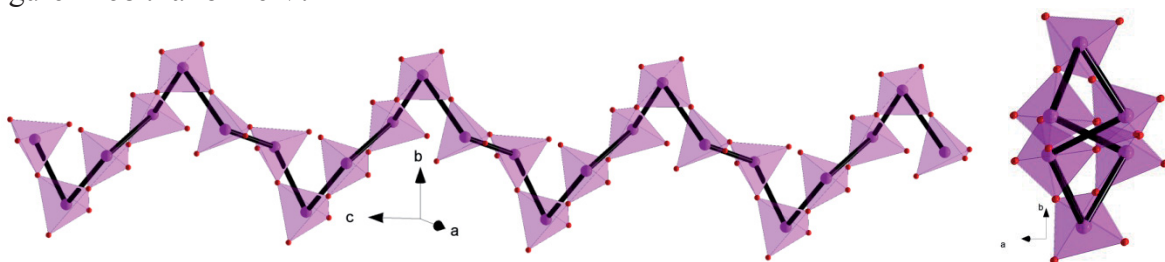


Figure II-69 : la forme VI.

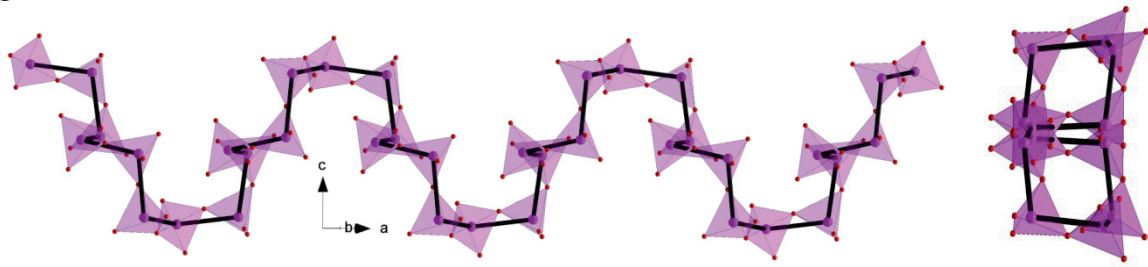


Figure II-70 : la forme VII.

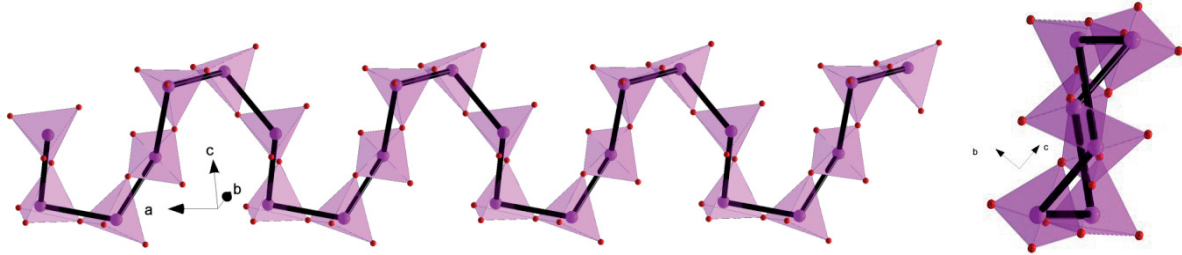


Figure II-71 : la forme VIII.

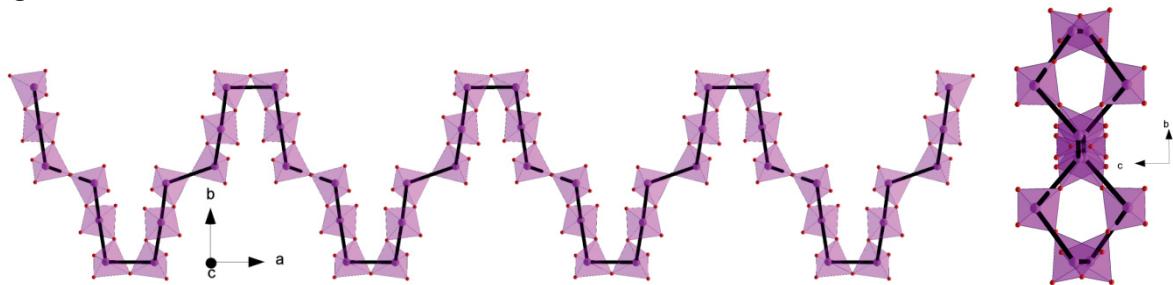


Figure II-72 : la forme IX.

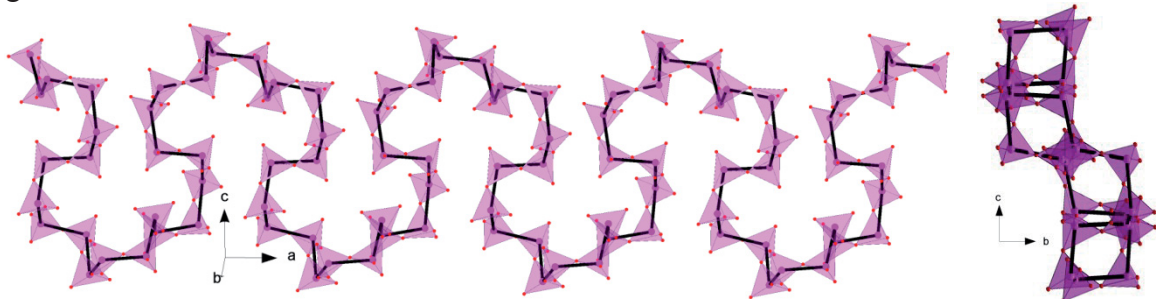


Figure II-73 : la forme X.

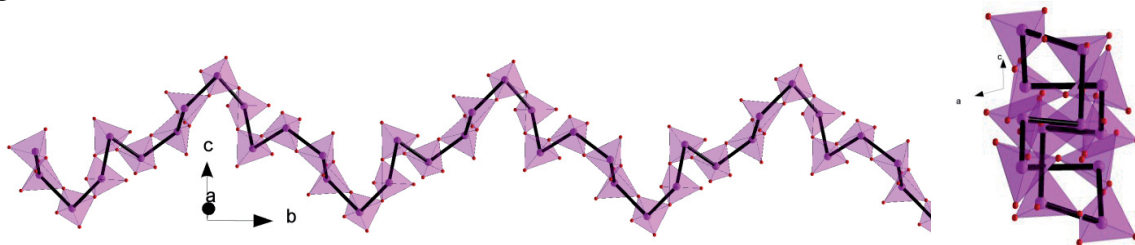


Figure II-74 : la forme XI.

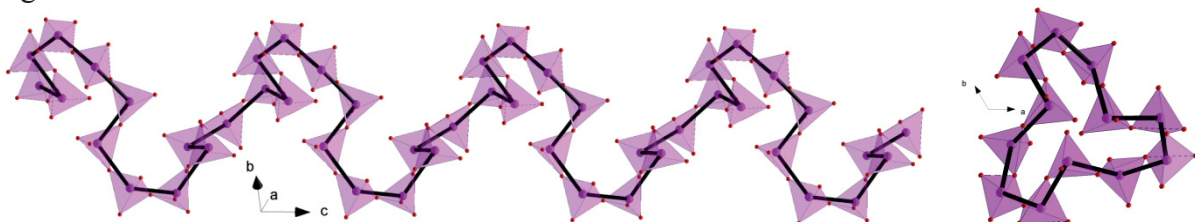


Figure II-75 : la forme XII.

d-6) Tétra-caténaphosphates

L'indice tétra signifie que la formule chimique comporte 4 motifs $(\text{PO}_3)^-$. Le Tableau II-27 montre la classification de ces phosphates par groupe d'espace.

Composés			Groupe d'espace
$\text{BiH}(\text{PO}_3)_4$	$\text{SmH}(\text{PO}_3)_4$	$\text{EuH}(\text{PO}_3)_4$	P -1
$\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$	$\text{KEu}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CsLa}(\text{PO}_3)_4$	P 1 2 ₁ 1
$\text{KTb}(\text{PO}_3)_4$	$\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{KY}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{KGd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CsMn}(\text{PO}_3)_4$		
$\text{CsTb}(\text{PO}_3)_4$	$\text{KEr}(\text{PO}_3)_4$		P 1 1 2 ₁
$\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CoK}_2(\text{PO}_3)_4$	$\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$	C 1 c 1
$\text{Li}_2\text{Hg}(\text{PO}_3)_4$			P 1 21/a 1
$\text{Pb}_2(\text{PO}_3)_4$	$\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_4$	$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{PO}_3)_4$	P 1 21/c 1
$\text{NaGd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$	$\text{NaEr}(\text{PO}_3)_4$	P 1 21/n 1
$\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{NaEu}(\text{PO}_3)_4$	$\text{NaCe}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{NaBi}(\text{PO}_3)_4$	$\text{KYb}(\text{PO}_3)_4$	$\text{KCe}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{KBi}(\text{PO}_3)_4$	$\text{RbGd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{RbHo}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{RbTb}(\text{PO}_3)_4$	$\text{RbTm}(\text{PO}_3)_4$	$\text{Rb}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{RbNd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CsEu}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CsGd}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{CsEr}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CsNd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CsPr}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{Cs}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	$\text{SrCd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{BaCd}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$	$\text{AgGd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{AgNd}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{TlNd}(\text{PO}_3)_4$			
$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiYb}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiTb}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiGd}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$			
$\text{Y}(\text{NH}_4)(\text{PO}_3)_4$			C 2 2 2 ₁
$\text{LiAl}(\text{PO}_3)_4$			P b c n

Tableau II-27 : le classement des composés tétra-caténaphosphates par groupes d'espace [20].

Le classement de ces composés phosphatés selon la forme de la chaîne phosphatée montre l'existence de 14 formes différentes (Tableau II-28). Les Figure II-76 à Figure II-89 montrent les formes de ces chaînes.

Composés	Forme de chaîne
$\text{LiAl}(\text{PO}_3)_4$	Forme I
$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{PO}_3)_4$	Forme II

$\text{Li}_2\text{Hg}(\text{PO}_3)_4$			Forme III
$\text{BiH}(\text{PO}_3)_4$	$\text{SmH}(\text{PO}_3)_4$	$\text{EuH}(\text{PO}_3)_4$	Forme IV
$\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiYb}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiTb}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiGd}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$	$\text{KEu}(\text{PO}_3)_4$	$\text{KGd}(\text{PO}_3)_4$	Forme V
$\text{KTb}(\text{PO}_3)_4$	$\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{KY}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{KEr}(\text{PO}_3)_4$			
$\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$	$\text{AgGd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{AgNd}(\text{PO}_3)_4$	Forme VI
$\text{SrCd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{BaCd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{NaBi}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{NaGd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$	$\text{NaEr}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{NaEu}(\text{PO}_3)_4$	$\text{NaCe}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{KCe}(\text{PO}_3)_4$	$\text{Pb}_2(\text{PO}_3)_4$	$\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_4$	
$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{PO}_3)_4$			Forme VII
$\text{CoK}_2(\text{PO}_3)_4$	$\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$	$\text{Rb}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$	Forme VIII
$\text{Cs}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$			
$\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$			Forme IX
$\text{KYb}(\text{PO}_3)_4$			Forme X
$\text{KBi}(\text{PO}_3)_4$	$\text{RbGd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{RbHo}(\text{PO}_3)_4$	Forme XI
$\text{RbTb}(\text{PO}_3)_4$	$\text{RbTm}(\text{PO}_3)_4$	$\text{RbNd}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{CsGd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CsEr}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CsNd}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{CsEu}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CsPr}(\text{PO}_3)_4$	$\text{TlNd}(\text{PO}_3)_4$	
$\text{CsMn}(\text{PO}_3)_4$			Forme XII
$\text{Y}(\text{NH}_4)(\text{PO}_3)_4$			Forme XIII
$\text{CsLa}(\text{PO}_3)_4$	$\text{CsTb}(\text{PO}_3)_4$		Forme XIV

Tableau II-28 : le classement des composés tétra-caténaphosphates par formes des chaînes [20].

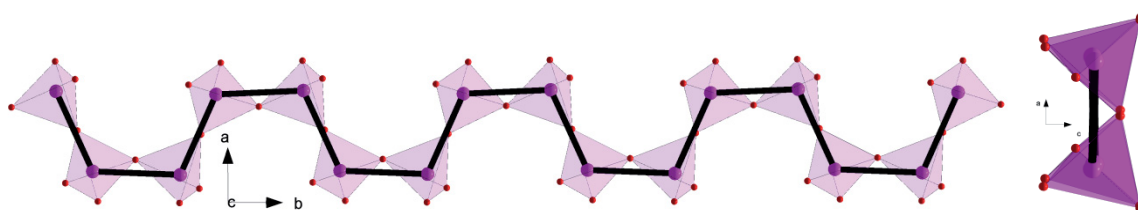


Figure II-76 : la forme I.

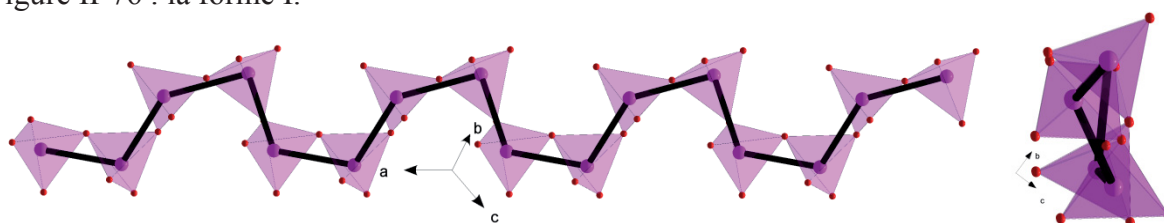


Figure II-77 : la forme II.

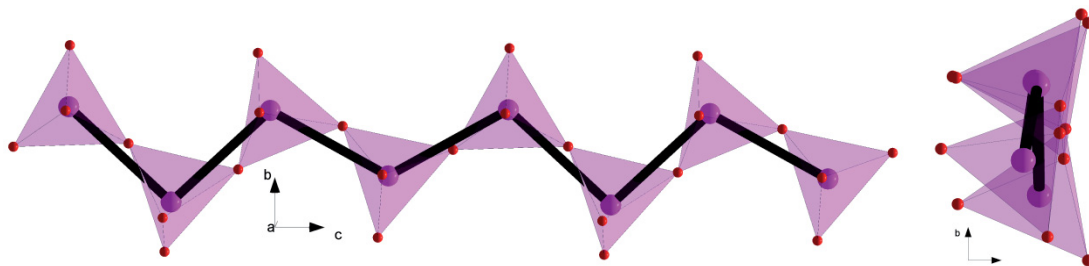


Figure II-78 : la forme III.

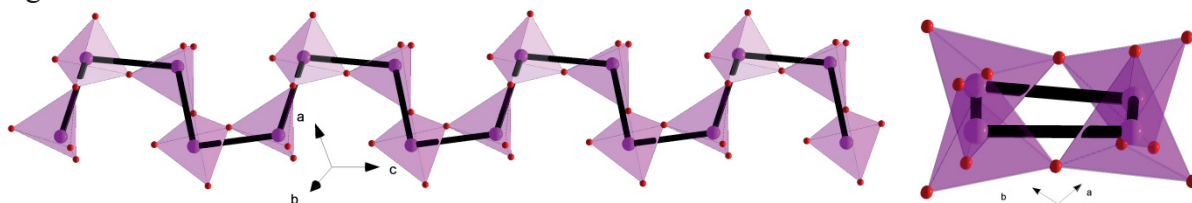


Figure II-79 : la forme IV.

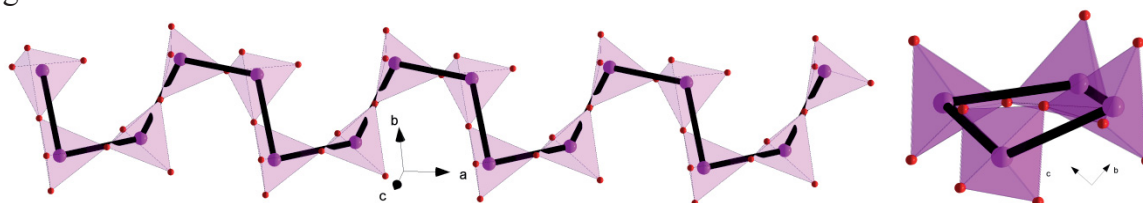


Figure II-80 : la forme V.

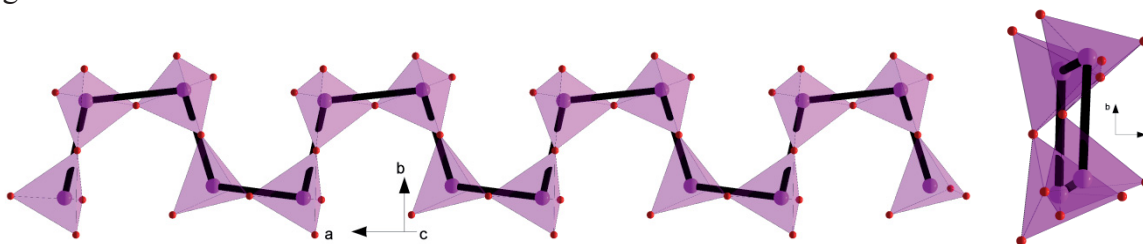


Figure II-81 : la forme VI.

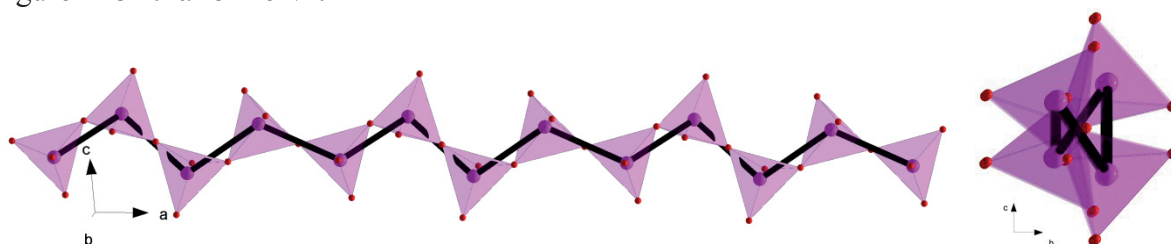


Figure II-82 : la forme VII.

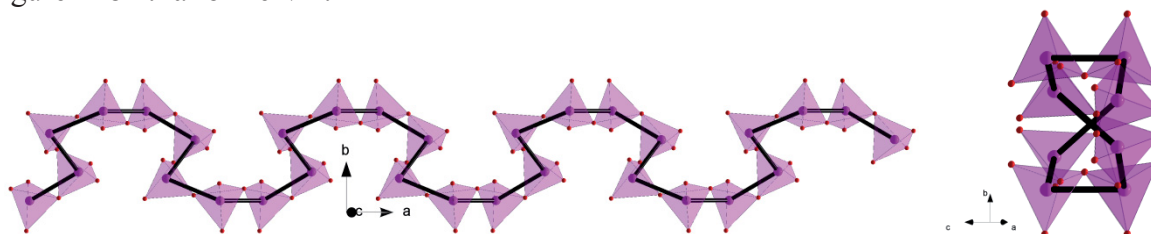


Figure II-83 : la forme VIII.

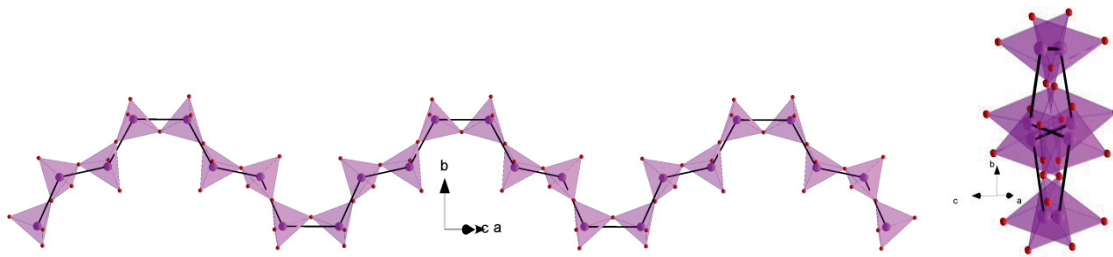


Figure II-84 : la forme IX.

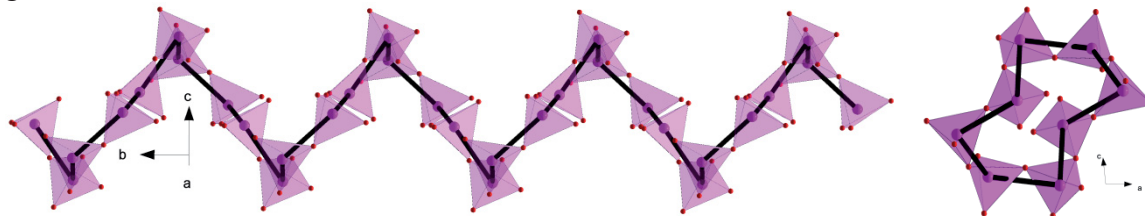


Figure II-85 : la forme X.

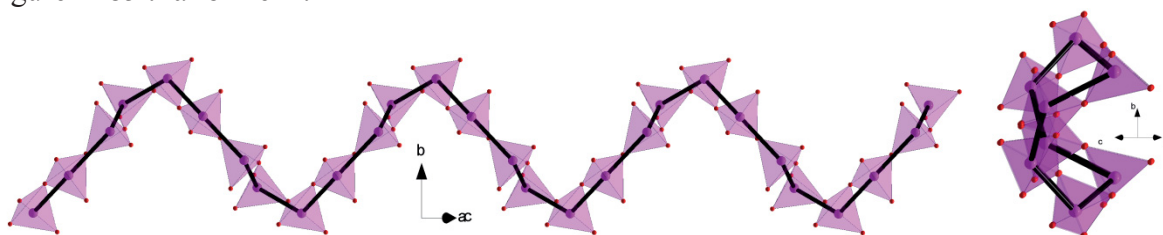


Figure II-86 : la forme XI.

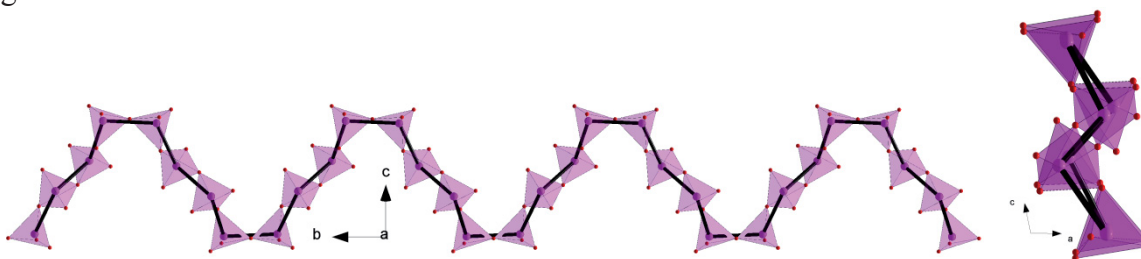


Figure II-87 : la forme XII.

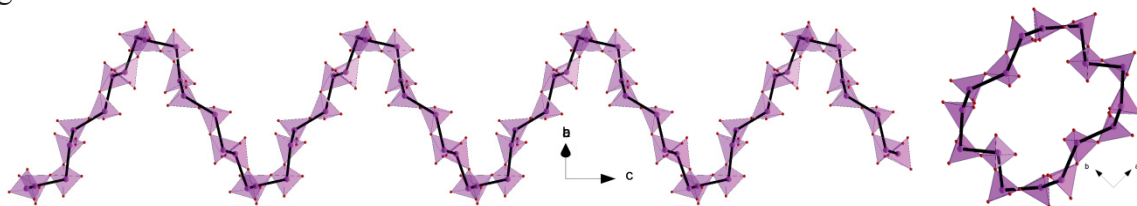


Figure II-88 : la forme XIII.

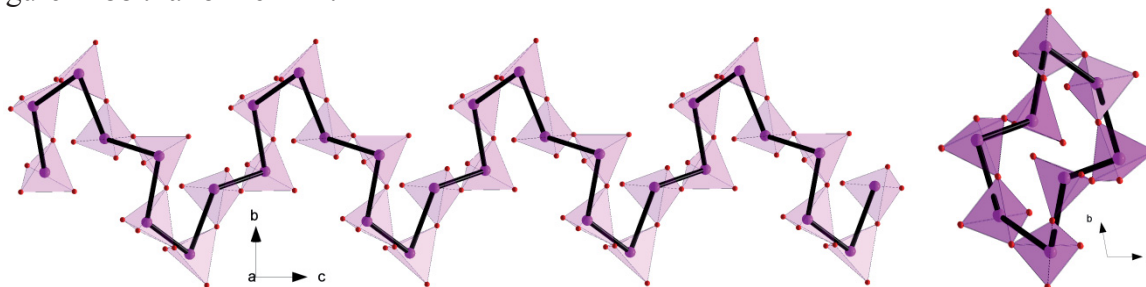


Figure II-89 : la forme XIV.

d-7) Penta-caténaphosphates

L'indice penta signifie que la formule chimique comporte 5 motifs $(\text{PO}_3)^-$. Le Tableau II-29 montre la classification de ces phosphates par groupe d'espace.

Composés		Groupe d'espace
$\text{Li}_4\text{H}(\text{PO}_3)_5$		P -1
$\text{Ba}_2\text{K}(\text{PO}_3)_5$		P 1 c 1
$\text{K}_2\text{Nd}(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_5$	C 1 c 1
$\text{Pb}_2\text{Li}(\text{PO}_3)_5$		P 1 2/n 1

Tableau II-29 : le classement des composés penta-caténaphosphates par groupes d'espace [20].

Le classement selon les formes des chaînes infinies révèle l'existence de 5 formes (Tableau II-30). Les Figure II-90 à Figure II-94 montrent ces 5 formes.

Composés	Forme de chaîne
$\text{Li}_4\text{H}(\text{PO}_3)_5$	Forme I
$\text{K}_2\text{Nd}(\text{PO}_3)_5$	Forme II
$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_5$	Forme III
$\text{Ba}_2\text{K}(\text{PO}_3)_5$	Forme IV
$\text{Pb}_2\text{Li}(\text{PO}_3)_5$	Forme V

Tableau II-30 : le classement des composés penta-caténaphosphates par formes des chaînes infinies [20].

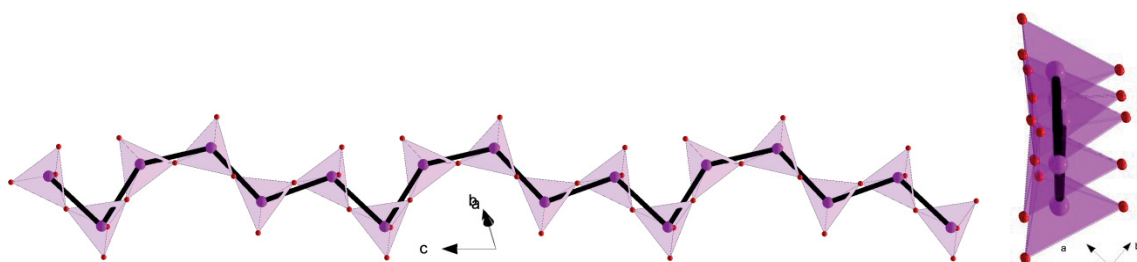


Figure II-90 : la forme I.

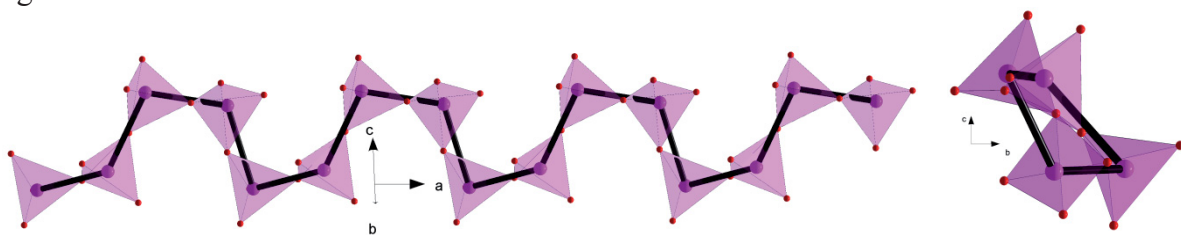


Figure II-91 : la forme II.

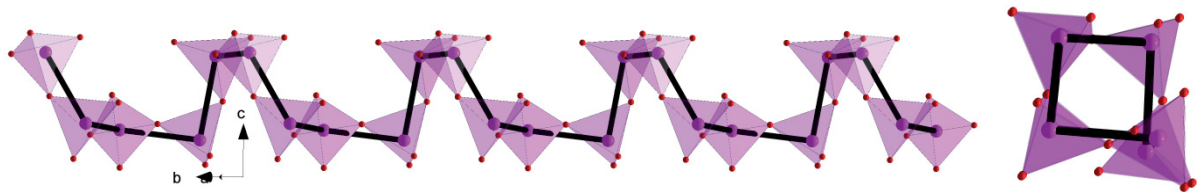


Figure II-92 : la forme III.

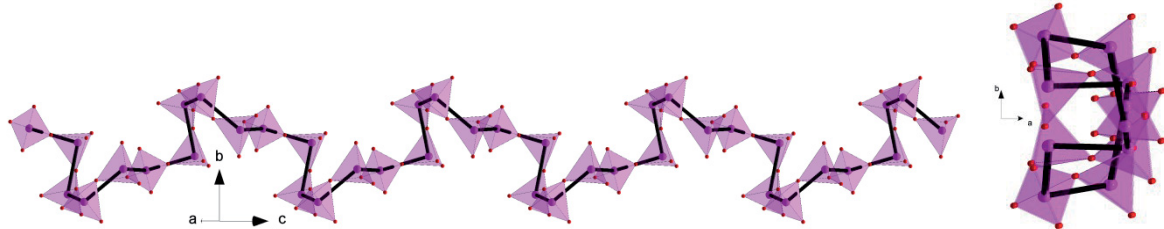


Figure II-93 : la forme IV.

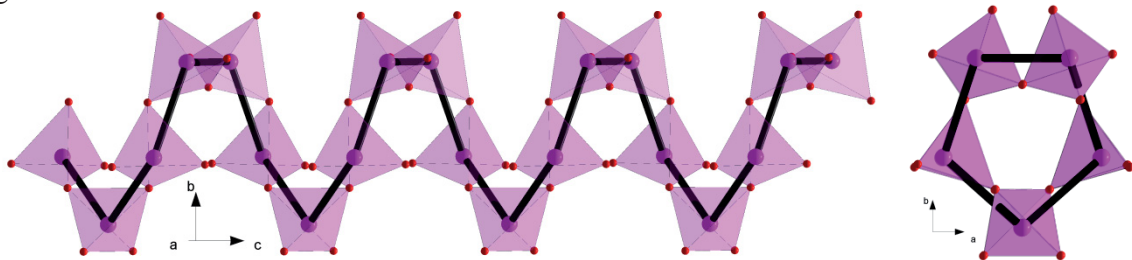


Figure II-94 : la forme V.

d-8) Hexa-caténaphosphates

Dans ce sous-groupe les formules chimiques des composés comportent six groupements $(\text{PO}_3)^-$ (Tableau II-31).

Composés		Groupe d'espace
$\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_3)_6$		P 1 2 ₁ /a 1
$\text{BaCs}_4(\text{PO}_3)_6$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$	P 3 1 c

Tableau II-31 : les composés hexa-caténaphosphates classés par groupes d'espace [20].

Pour ce sous-groupe les chaînes phosphatées infinies ne présentent que deux formes qui sont présentées sur les Figure II-95 et Figure II-96.

Composés		Forme de chaîne
$\text{BaCs}_4(\text{PO}_3)_6$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$	Forme I
$\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_3)_6$		Forme II

Tableau II-32 : les composés hexa-caténaphosphates classés par formes des chaînes [20].

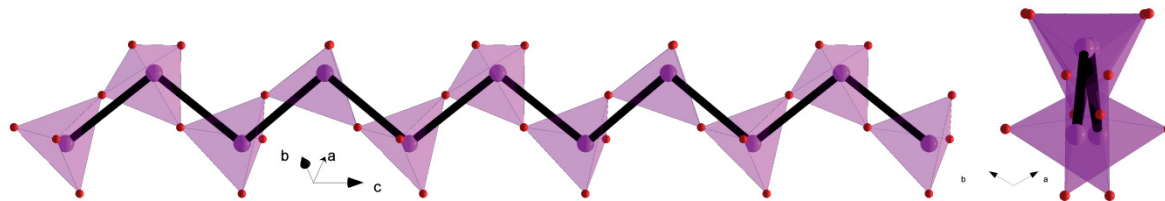


Figure II-95 : la forme I.

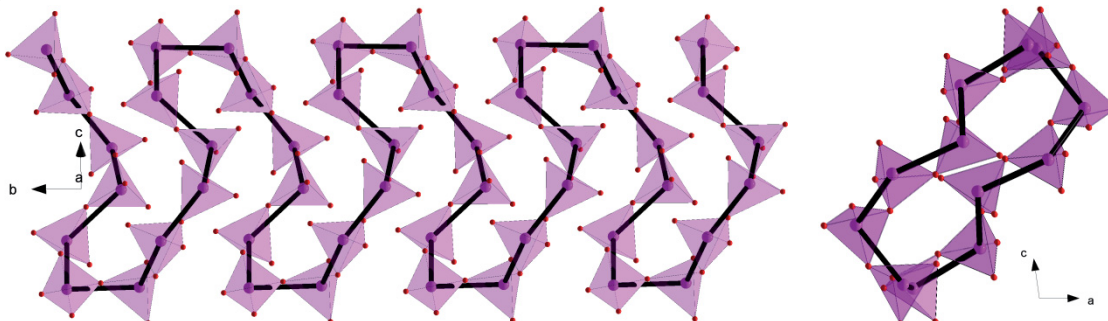
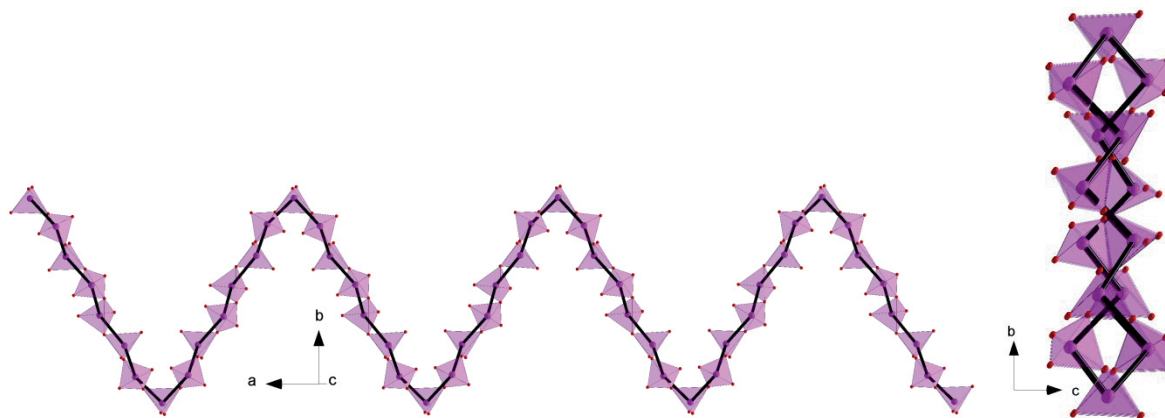


Figure II-96 : la forme II.

d-9) Hepta-caténaphosphates

Dans ce sous-groupe on trouve le composé $\text{Ba}_2\text{Li}_3(\text{PO}_3)_7$ dont la forme de la chaîne est présentée sur la Figure II-97.

Figure II-97 : la forme de la chaîne phosphatée infinie dans le composé $\text{Ba}_2\text{Li}_3(\text{PO}_3)_7$.

e) Caténaphosphates hydratés

Dans ce sous-groupe existe le composé phosphaté $\text{La}_3\text{Cs}_{15}(\text{PO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_6$. La structure est décrite dans le groupe d'espace P 1 du système triclinique. La forme de la chaîne infinie est représentée sur la Figure II-98.

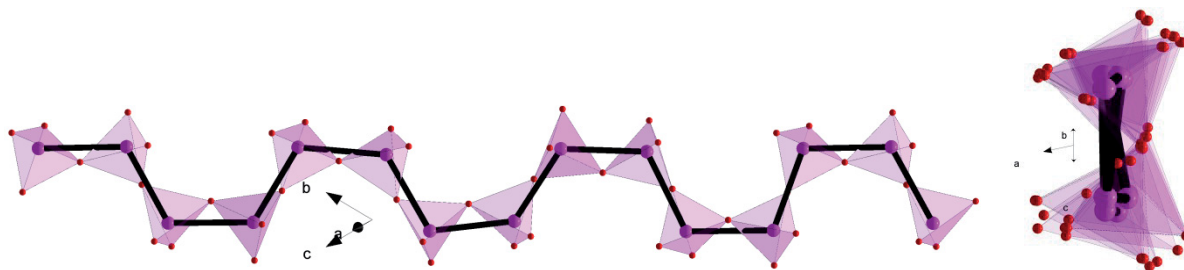


Figure II-98 : la forme de la chaîne phosphatée infinie dans le composé $\text{La}_3\text{Cs}_{15}(\text{PO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_6$.

f) Oxy-caténaphosphates

Dans ce sous-groupe nous avons le composé $\text{UO}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3$ décrit par le groupe d'espace $P 1 1 2_1/b$ du système monoclinique. La Figure II-99 montre la forme de la chaîne infinie phosphatée de ce composé.

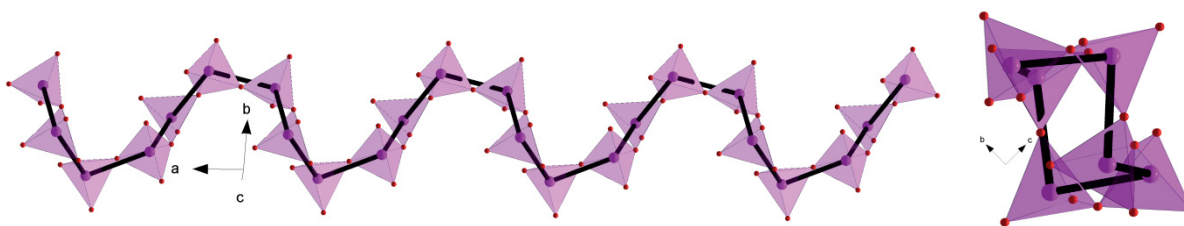


Figure II-99 : la forme de la chaîne phosphatée infinie dans le composé oxyphosphate $\text{UO}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3$.

II-1-2-e- Phosphates mixtes

La structure de certains composés contient deux types de réseaux phosphatés, comme exemple les cas présentés dans le Tableau II-33. En effet, le composé $\text{Pb}_2\text{Cs}_3(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{PO}_3)_3$ présente deux sous-réseaux imbriqués l'un dans l'autre, le sous-réseau cyclotétraphosphates et le sous-réseau tri-caténaphosphate. La Figure II-100 montre ces deux sous-réseaux. On a aussi dans le cas des deux composés $\text{AgTa}(\text{PO}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ et $\text{KTa}(\text{PO}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ les deux sous-réseaux pyrophosphate et bi-caténaphosphate. La Figure II-101 montre ces deux sous réseaux.

Composés		Groupe d'espace
$\text{Pb}_2\text{Cs}_3(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{PO}_3)_3$		P -1
$\text{AgTa}(\text{PO}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$	$\text{KTa}(\text{PO}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

Tableau II-33 : les composés phosphates mixtes [20].

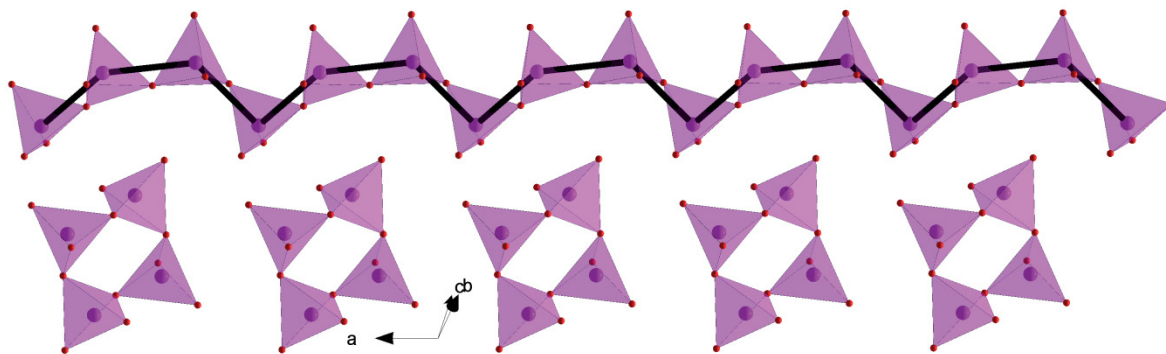


Figure II-100 : la chaîne infinie et le sous-réseau cyclotétraphosphate et caténaphosphate que présente le composé $\text{Pb}_2\text{Cs}_3(\text{P}_4\text{O}_{12})(\text{PO}_3)_3$.

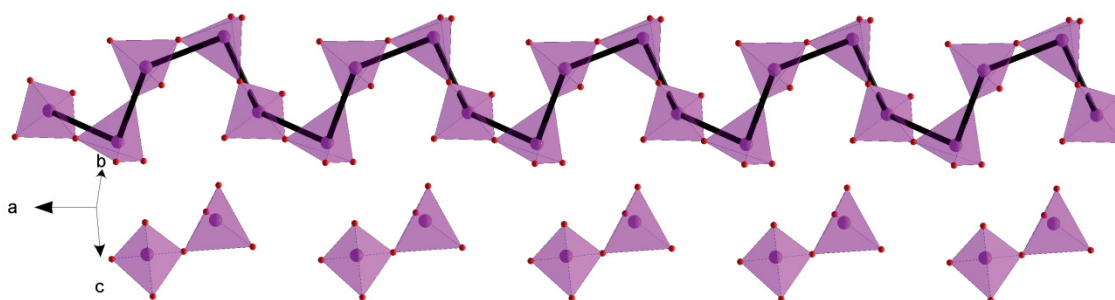


Figure II-101 : la chaîne infinie et le sous-réseau pyrophosphate et caténaphosphate que présente le composé $\text{AgTa}(\text{PO}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ et $\text{KTa}(\text{PO}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$.

II-1-2-f- Ultraphosphates

Ces phosphates contiennent n tétraèdres $[\text{PO}_4]$ qui partagent deux sommets avec deux autres $[\text{PO}_4]$, donc $n[\text{PO}_3]$ (comme c'est le cas pour les poly- et cyclophosphates) et m tétraèdres $[\text{PO}_4]$ qui partagent trois de ces sommets avec trois autres $[\text{PO}_4]$, donc $m[\text{PO}_{5/2}]$ donnant lieu à la formule générale suivante $\left[\text{P}_{n+m} \text{O}_{3n+\frac{5m}{2}} \right]^{n-}$. Tous les ultraphosphates signalés jusqu'à maintenant correspondent à $m=2$ donnant la formule $[\text{P}_n \text{O}_{3n-1}]^{(n-2)-}$ avec $n=4, 5, 6$ et 8 . Les ultraphosphates solides sont anhydres. Les ultraphosphates de terre rare MP_5O_{14} présentent de l'intérêt en tant que matériaux laser. La structure de MP_5O_{14} varie en fonction du rayon du cation et comporte trois types principaux. Le type I ($M=\text{La-Ho, Bi}$) et le type III ($M=\text{Dy-Lu, Y}$) dont les groupements $[\text{PO}_4]$ sont connectés de telle façon à former des sortes de rubans infinis (Figure II-102) ou plus exactement deux chaînes infinies $(\text{PO}_3^-)_\infty$ interconnectées par des groupements $[\text{PO}_4]$. On constate que le ruban est formé par des cycles à huit groupements $[\text{PO}_4]$. La différence entre les deux types I et III est que le ruban du type III admet un miroir plan qui le divise en deux parallèlement à la direction infinie de la chaîne. Le type II ($M=\text{Tb-Lu, Y}$) présente une structure tridimensionnelle complexe. Les projections parallèlement aux trois directions cristallographiques de la structure phosphatée de $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$

(Figure II-103 à Figure II-105) montrent la complexité de ce réseau formé par les polyèdres phosphatés.

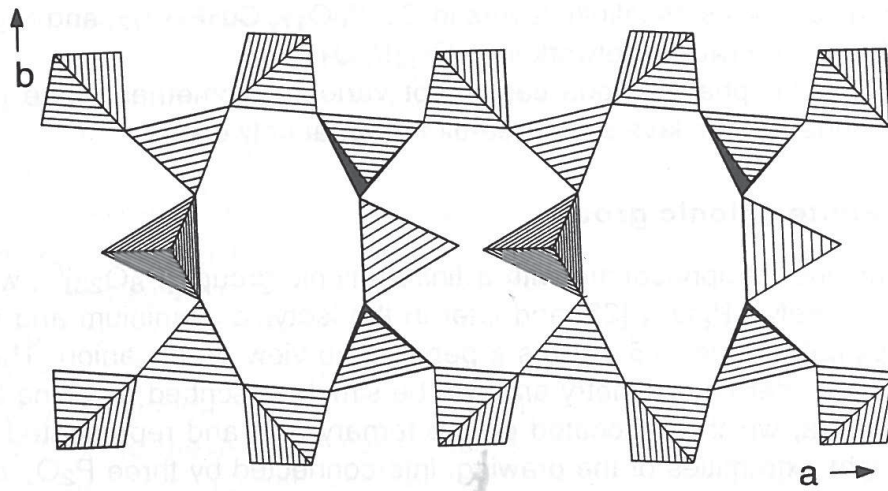


Figure II-102 : le ruban infini P_5O_{14} (type I) [19].

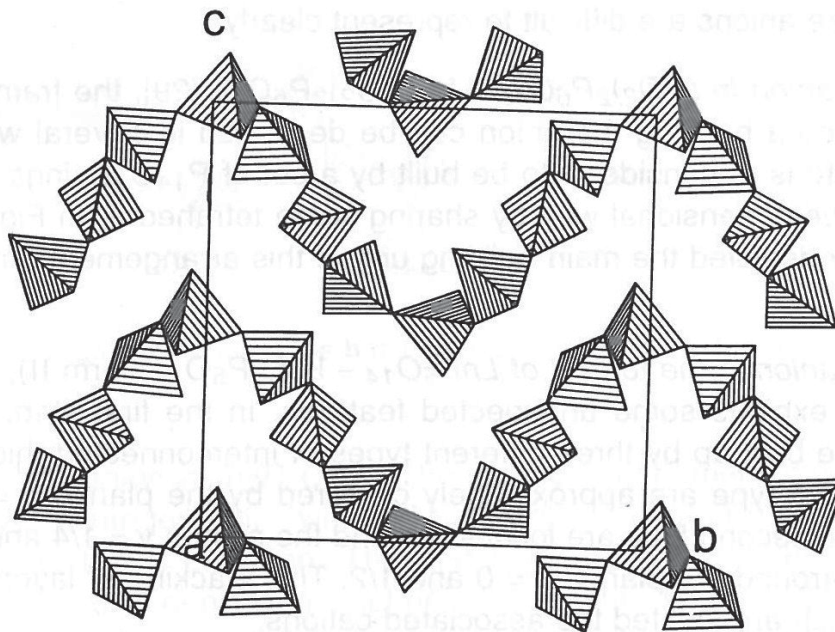


Figure II-103 : projection de la structure phosphatée du HoP_5O_{14} parallèlement à a [19].

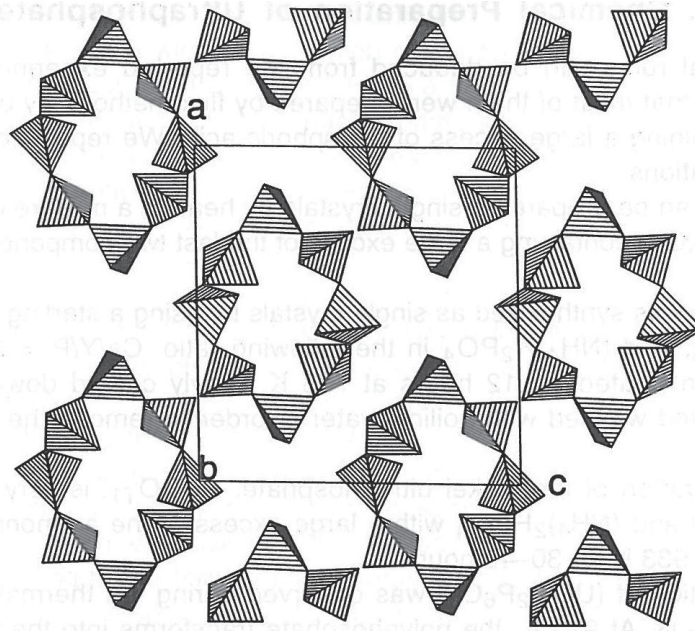


Figure II-104 : projection de la structure phosphatée du $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ parallèlement à **b** [19].

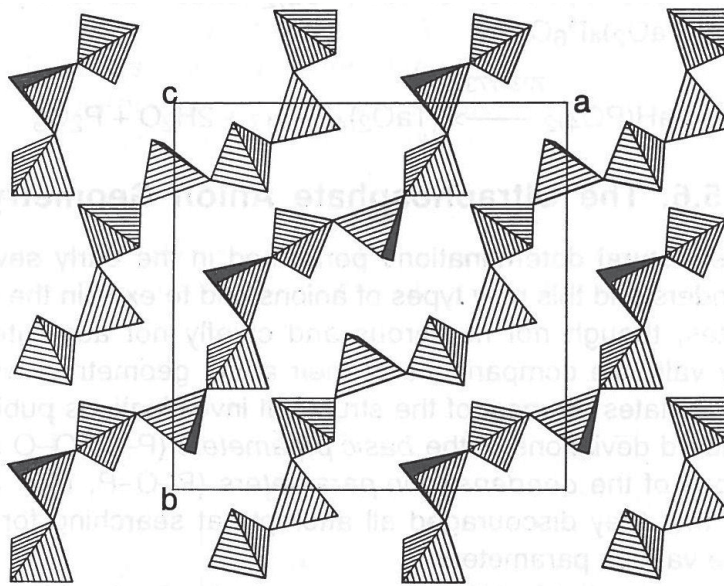
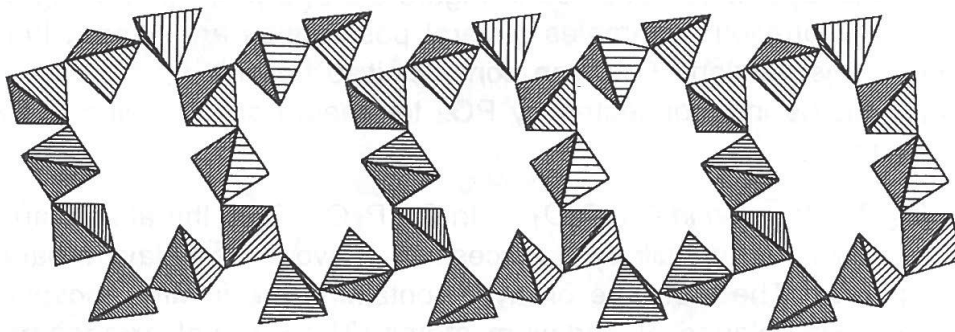
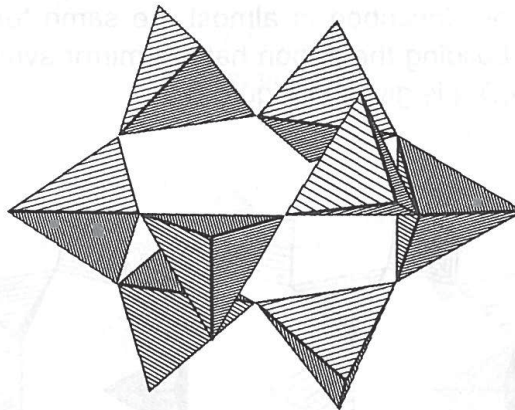


Figure II-105 : projection de la structure phosphatée du $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ parallèlement à **c** [19].

Un seul ultraphosphate pour $n=7$ est reporté, il s'agit de $\text{YCaP}_7\text{O}_{20}$. Le ruban formé est constitué par des cycles (anneaux) à dix tétraèdres $[\text{PO}_4]$ (Figure II-106).

Figure II-106 : le ruban formant le squelette phosphaté de l'ultraphosphate $\text{YCaP}_7\text{O}_{20}$ [19].

Le seul ultraphosphate qu'on peut qualifier de moléculaire est le $[\text{P}_8\text{O}_{23}]^{6-}$, en effet il s'agit d'un groupement structural formé par huit groupements $[\text{PO}_4]$, dont deux partagent trois sommets alors que chacun des six autres ne partagent que deux sommets.

Figure II-107 : vue en perspective du groupement $[\text{P}_8\text{O}_{23}]^{6-}$ [19].

Anhydre	
$\text{Ca}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{La}(\text{P}_5\text{O}_{14})$
$\text{Mg}(\text{P}_4\text{O}_{11})\text{-Ht}$	$\text{Lu}(\text{P}_5\text{O}_{14})$
$\text{Cd}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Nd}(\text{P}_5\text{O}_{14})$
$\text{Cu}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Pr}(\text{P}_5\text{O}_{14})$
$\text{Fe}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Sm}(\text{P}_5\text{O}_{14})$
$\text{Mn}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Tb}(\text{P}_5\text{O}_{14})$
$\text{Ni}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Tm}(\text{P}_5\text{O}_{14})$
$\text{Zn}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Y}(\text{P}_5\text{O}_{14})$
$\text{Ca}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Yb}(\text{P}_5\text{O}_{14})$
$\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Sr}_2(\text{P}_6\text{O}_{17})$
$\text{Co}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Ca}_2(\text{P}_6\text{O}_{17})$
$\text{Mg}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Cd}_2(\text{P}_6\text{O}_{17})$
$\text{Mn}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$(\text{UO}_2)_2(\text{P}_6\text{O}_{17})$
$\text{Ni}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$(\text{TaO}_2)_4(\text{P}_6\text{O}_{17})$
$\text{Zn}(\text{P}_4\text{O}_{11})$	$\text{Cs}_3\text{Mg}_2(\text{P}_6\text{O}_{17}\text{N})$
$\text{Bi}(\text{P}_5\text{O}_{14})$	$(\text{Ca}_{.726}\text{Y}_{.274})(\text{Ca}_{.274}\text{Y}_{.726})(\text{P}_7\text{O}_{20})$
$\text{Ce}(\text{P}_5\text{O}_{14})$	$\text{Cu}_2(\text{P}_8\text{O}_{22})$
$\text{Dy}(\text{P}_5\text{O}_{14})$	$\text{Na}_3\text{Al}(\text{P}_8\text{O}_{23})$

$\text{Er}(\text{P}_5\text{O}_{14})$	$\text{Na}_3\text{Ga}(\text{P}_8\text{O}_{22})$
$\text{Eu}(\text{P}_5\text{O}_{14})$	$\text{Na}_3\text{Cr}(\text{P}_8\text{O}_{22})$
$\text{Gd}(\text{P}_5\text{O}_{14})$	$\text{Na}_3\text{V}(\text{P}_8\text{O}_{22})$
$\text{Ho}(\text{P}_5\text{O}_{14})$	$\text{Na}_3\text{Ti}(\text{P}_8\text{O}_{22})$

Tableau II-34 : les ultraphosphates mis en évidence selon la base ICSD 2010.

II-2- Statistiques et propriétés physico-chimiques des phosphates non-centrosymétriques

Une recherche approfondie dans la base ICSD [20] (Inorganic Crystal Structure Database) nous a révélé que seuls 27% des composés phosphatés sont non centrosymétriques (576/2102 phases) (Figure II-108) c'est-à-dire un peu moins que les 35% des composés borates non centrosymétriques, mais plus que les 15% de cristaux inorganiques recensés dans cette base. Dans les structures de 576 composés phosphatés nous trouvons 60% de biaxes, 23% d'uniaxes, 14% d'isotropes et 3% appartiennent à des groupes de Kleinman (Figure II-109).

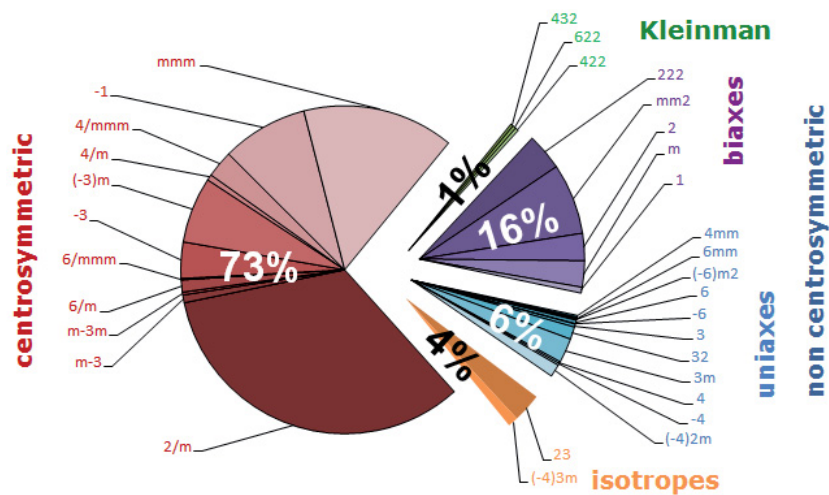


Figure II-108 : répartition des phosphates (2102 composés) par classe de Laue centro- ou non centrosymétriques.

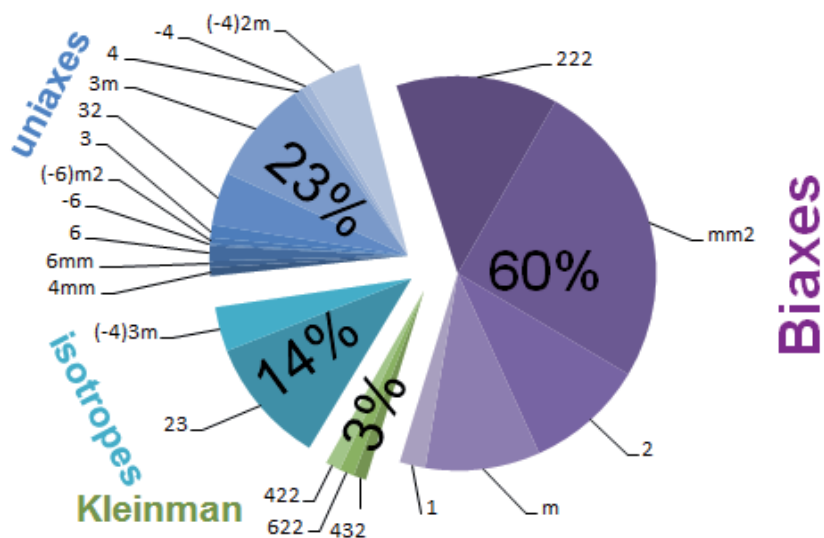


Figure II-109 : répartition des composés phosphatés non centrosymétriques par classe de Laue (576 composés).

Nous avons aussi noté que 51% de ces composés non centrosymétriques sont des monophosphates (orthophosphates), 19% des oxyphosphates, 12% des métaphosphates et encore 9% relèvent d'autres types structuraux (cyclophosphates et ultraphosphates) (Figure II-110).

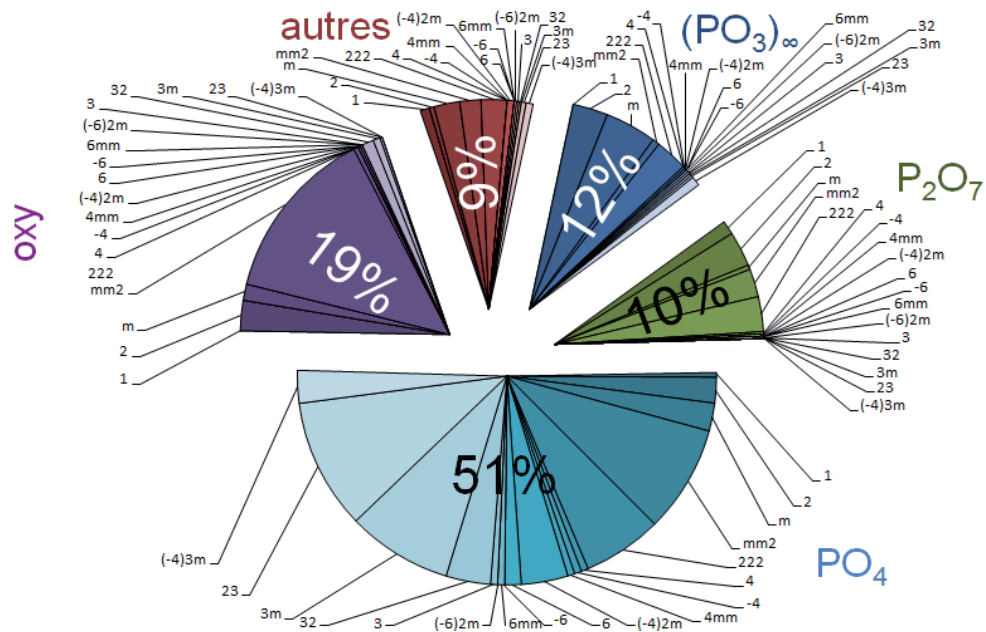


Figure II-110 : représentation des composés phosphatés non centrosymétriques selon la cristallographie du groupe phosphaté (576 composés).

Nous avons aussi classé ces 576 phases selon leurs propriétés physiques générales, 85 composés (classe de Laue 1, 2, 3, 4 et 6) sont piézoélectriques (Génération Seconde Harmonique), polaires (pyroélectrique), énantiomorphiques et optiquement actifs (Dichroïsme circulaire), tandis que 175 composés (422, 222, 622, 32 et 23) sont piézoélectriques, énantiomorphiques et optiquement actifs, 200 composés (m et mm₂) sont piézoélectriques, polaires et optiquement actifs, 4 composés (classe de Laue -4) et 25 composés (-42m) sont piézoélectriques et optiquement actifs, 6 composés (432) sont énantiomorphiques et optiquement actifs, 56 composés (3m, 4mm et 6mm) sont piézoélectriques et polaires et 25 composés (-6, -43m et -62m) sont piézoélectriques (Figure II-111).

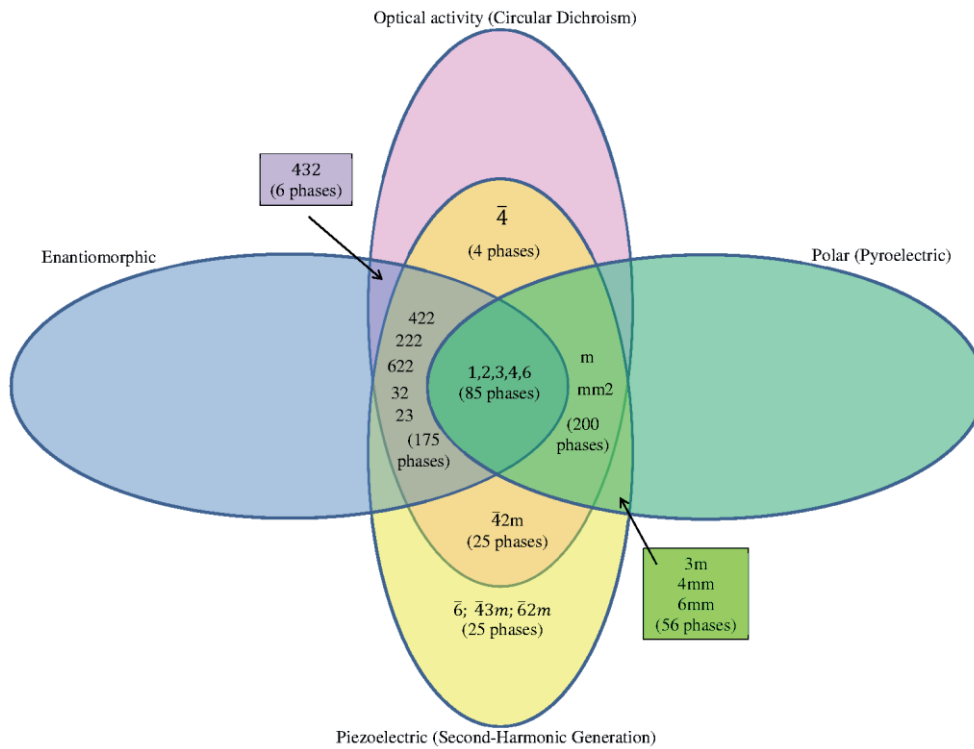


Figure II-111 : répartition des phosphates non centrosymétriques selon leurs propriétés physiques générales (576 composés).

Finalement, il est intéressant de noter que parmi 415 phosphates de métaux de transition et de terres rares seuls 7.7% sont des phosphates de terres rares (Figure II-112).

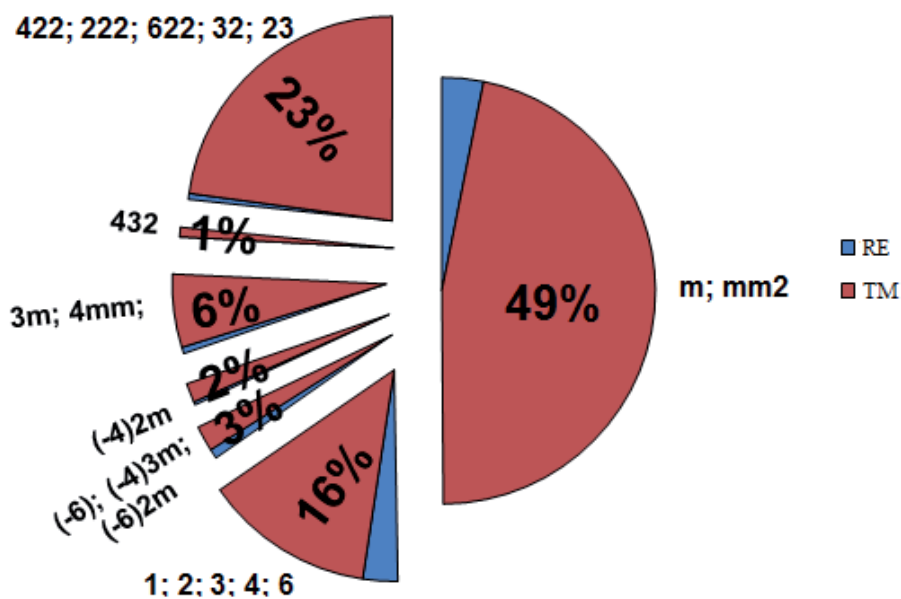


Figure II-112 : répartition des phosphates non-centrosymétriques en composés de métaux de transition ou de terres rares (415 composés).

II-3- Les méthodes de cristallogenèse

D'une façon générale, les monocristaux permettent d'étudier les caractères intrinsèque et anisotrope (tensoriel) de leurs propriétés physiques, statiques ou dynamiques. Ils constituent, dans l'industrie, le maillon indispensable de la chaîne de valeur allant des matières premières aux systèmes - matières premières → monocristal → composant → systèmes - . Leur perfection à l'échelle atomique et l'anisotropie de leur(s) réponse(s) à un paramètre de contrôle (champ magnétique, champ électrique, contrainte mécanique, notamment) introduisent souvent des ruptures technologiques essentielles dans un large spectre d'applications. Ainsi, dans le cas particulier des propriétés optiques laser et/ou non linéaires, le cristal offre un moyen :

- de s'affranchir de tout effet microstructural néfaste à la propagation d'un faisceau lumineux et de la chaleur (diffusion aux joints de grains, pores, nuages de dislocations) ;
- d'établir les conditions d'accord de phase résultant de la biréfringence du milieu cristallin ainsi que la dépendance en polarisation des sections efficaces d'absorption et d'émission des entités optiquement actives ;
- de concentrer ces dernières (jusqu'à 10^{21} par cm^3) en les privant de tout degré de liberté de translation ;
- d'exploiter intelligemment les propriétés tensorielles ;
- de fournir des substrats bien orientés sur lesquels amorcer la croissance de matériaux en couches épitaxiées.

Dans le cas des cristaux pour bolomètres refroidis à très basse température, ils permettent d'éliminer les contributions configurationnelles à la chaleur spécifique, entraînant un temps de réponse plus court et un bruit thermodynamique plus faible pour une meilleure résolution du détecteur dans lequel ils s'insèrent. Dans le cas des composés ferromagnétiques, la découpe et l'orientation rationnelle d'un monocristal permettent d'optimiser son facteur de forme pour atténuer les effets de champ démagnétisant dus aux interactions dipolaires, dans le but de caractériser leur comportement critique au voisinage des transitions de phase. La discrimination entre des modèles de structures magnétiques parfois très voisins et l'exploration dans le réseau réciproque du spectre des excitations magnétiques collectives, grâce à la diffusion neutronique, font appel à des monocristaux de plusieurs cm^3 et de mosaïcité très faible, permettant d'inclure dans les procédures d'affinement les harmoniques

de diffraction élevées et de mesurer avec la meilleure précision possible les vecteurs de propagation d'ondes de spin. Même dans un cristal cubique, dont les propriétés tensorielles (conductivités thermique, électronique, par exemple) se «réduisent» à un scalaire, et dont les distances interréticulaires et les forces de liaison chimique ne sont pas isotropes, il est encore possible d'exploiter l'anisotropie de propriétés comme la vitesse de propagation des ondes acoustiques, ainsi que de déterminer les structures de niveaux d'énergie électronique et/ou magnétique, la contribution anisotrope à l'énergie interne et à la chaleur spécifique d'une grande variété de défauts ponctuels soumis à des propriétés de symétrie locale. Enfin, dans un monocristal cubique, la formation de réseaux de dislocations avec des orientations cristallographiques bien définies peut conduire à une faible anisotropie de propriétés, comme la conductivité thermique, en principe isotrope. De par la nature des procédés mis en œuvre pour son élaboration, le monocristal correspond à la forme la plus stable de la phase recherchée pour ses propriétés physiques et chimiques, ce qui *a priori* le prédispose à des applications pour des produits à longue durée d'utilisation. Les procédés d'élaboration de matériaux portant le système loin de l'équilibre thermodynamique et menant à des phases métastables, débouchent sur des applications de cristaux dont les propriétés peuvent certes s'avérer remarquables, mais dont le temps de vie limité les destine irrémédiablement à des produits de consommation plus ou moins jetables, selon que leurs conditions d'utilisation (cycles en température, en contraintes mécaniques, etc.) induisent une relaxation plus ou moins rapide de l'état métastable dans lequel ils se trouvent vers le fondamental. Dans la nature, dans l'industrie, comme dans les laboratoires de recherche, le développement spatial d'un grain unique de matière cristalline, le monocristal, s'opère toujours par un changement d'état du premier ordre, c-à-d une transition de phase dont les mécanismes se déroulent en deux étapes : une étape de nucléation, qu'il convient de contrôler, voire de contourner, et une étape de croissance, mettant en œuvre le déplacement d'une interface, à savoir l'interface séparant les deux phases impliquées dans la transformation. Comme les différents états de la matière terrestre se comptent sur les doigts d'une main, l'inventaire des transformations possibles est rapide[†] : solide→solide, liquide→solide et gaz→solide. Dans les deux derniers cas, nous pouvons distinguer les transformations intervenant à l'état chimique «pur» de celles s'effectuant dans des conditions de dilution, plus ou moins importantes, ou bien impliquant une réaction chimique avec un solvant ou un gaz porteur. Il faut ensuite distinguer, pour les méthodes de croissance en solution, celles mettant en jeu un solvant inorganique à haute température ($\geq 800^\circ\text{C}$), de celles s'effectuant en solution aqueuse, organique ou inorganique à beaucoup plus basse température, la plupart du temps à température ambiante, et parmi ces

[†] Nous excluons ici les plasmas.

dernières, les méthodes dites solvo- ou hydrothermales nécessitant des pressions supérieures à la pression atmosphérique (plusieurs milliers de bars). D'un point de vue technologique, nous classerons encore différemment les méthodes dont les conditions de solidification sont statiques, par refroidissement lent ou évaporation d'un bain fondu, peu utilisées en dehors de la recherche de cristaux micro- ou millimétriques de nouvelles phases pour élucider leur structure cristallographique, et celles requérant un (ou plusieurs) élément(s) dynamique(s) (cristal, bain fondu, interface, barreau d'alimentation, etc.) dans un gradient thermique, ou plus généralement chimique, dites méthodes de solidification «normales» ou à «nivellement de zone» dans les ouvrages anglo-saxons[‡]. Pour comprendre la cristallogenèse, il s'avère donc préférable de maîtriser certaines notions de théorie des transitions de phases.

Le tableau ci-dessous (Figure II-113) tente de classer les grands types de méthodes de croissance en combinant l'état chimique (pur = liquide ou solution diluée) et les conditions de solidification (statique, dirigée,...etc.)

Parmi l'ensemble des méthodes signalées dans le tableau ci-dessous, celles mettant en jeu la solidification dirigée présentent un intérêt particulier. En effet, la solidification ou plus exactement la croissance dirigée constituant en la solidification en configuration verticale permettant d'isoler les phases formées lors des équilibres successifs ce qui présente un moyen assez puissant pour explorer voir reconstruire [23] ou carrément construire un diagramme de phase exploré pour la première fois. Les méthodes de solidification par zone flottante et/ou Bridgman vertical présentent, entre autres, les candidats pour une telle étude exploratrice.

[‡] *normal freezing* ou *zone-levelling*. Les méthodes de solidification dirigée, contrairement aux méthodes considérées comme statiques, mettent en œuvre un gradient thermique dans le four de croissance, à vide, d'au moins 10 °C/cm à l'endroit où l'interface de solidification doit se localiser pendant la croissance. Les méthodes permettant le nivellement chimique de la zone fondue permettent la manipulation de deux interfaces espacées d'une distance ℓ se déplaçant à une vitesse *grasso-modo* égale à $2D/\ell$ (avec D le coefficient de diffusion à la température de la phase liquide).

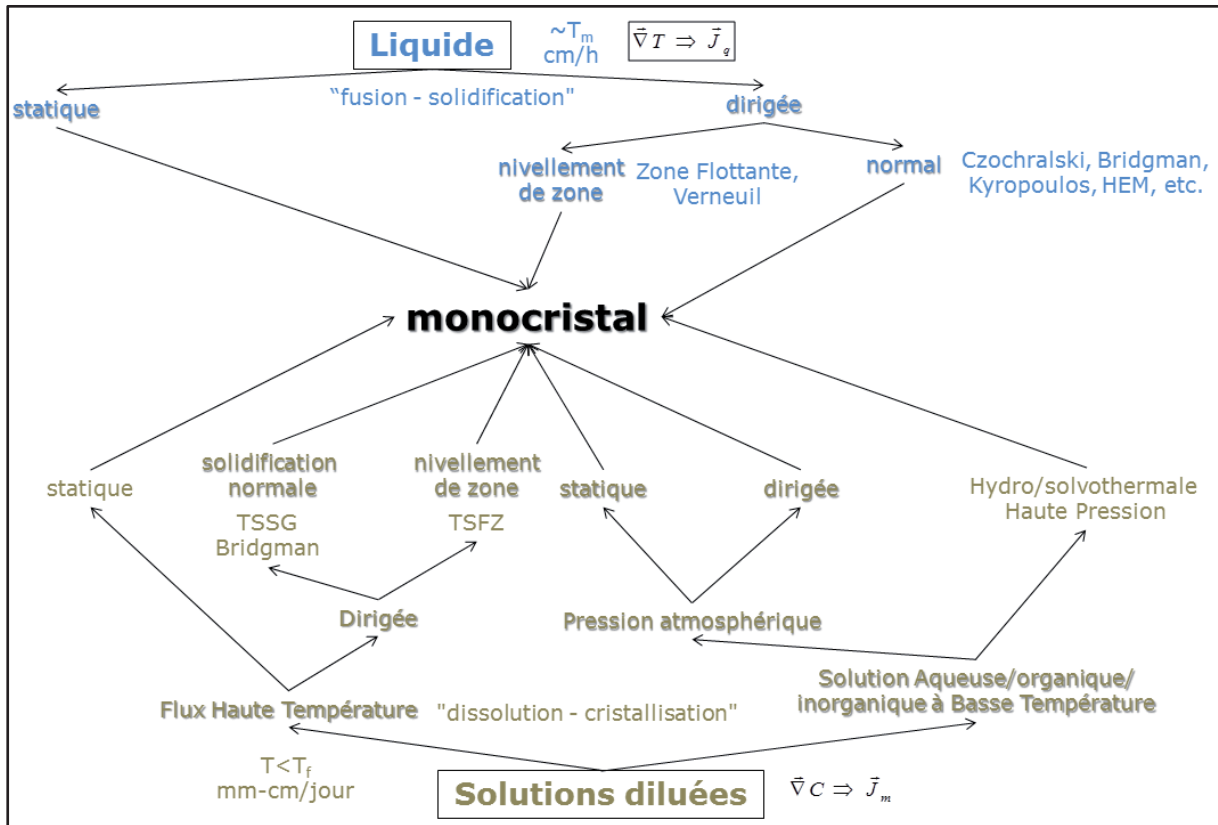


Figure II-113 : tentative de classification des principales méthodes de cristallogenèse par solidification selon le caractère statique ou dirigé de cette dernière, l'état chimique pur ou dilué de la phase liquide et le procédé de refroidissement normal ou à nivellement de zone.

II-4- Croissance cristalline des phosphates

Les phosphates à l'état solide sont préparés par des méthodes typiques de celles utilisées en chimie du solide. Des réactions de combinaison des anions phosphates et des cations peuvent avoir lieu en solution (sous pression atmosphérique ou hydrothermale) ou directement à haute température. L'obtention de nouvelles structures phosphatées est réalisée par traitement thermique ou par des réactions d'échange. Le dépôt à partir d'une solution aqueuse est une méthode couramment utilisée pour l'obtention de phosphates hydratés ou d'acide phosphorique incluant des espèces cationiques solubles. Une partie de ces phosphates peut être obtenue sous forme de monocristaux par diverses méthodes de croissance.

Nous avons effectué une recherche bibliographique dans trois journaux (Journal of Crystal Growth, Crystal Growth and Design, Crystal Research and Technology) sur les monocristaux phosphatés élaborés avec succès, et dont certains font l'objet d'applications intéressantes.

II-4-1- Cristaux pour l'ONL

Le dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 (KDP) est très utilisé pour la conversion de fréquence efficace et le seuil d'endommagement élevé. M. S. Josh et al. [24] ont réussi à obtenir des cristaux de KDP à partir d'une solution aqueuse à température constante. W. J. P. Van Enckevort et al. [25] ont étudié l'influence de la vitesse de rotation sur la formation des voiles dus aux inclusions du liquide. La grande vitesse de rotation conduit à un cristal sans inclusions. S. Seif et al. [26] ont étudié l'effet de la teneur en impureté (sodium) et la dépendance en température de la vitesse de croissance des cristaux KDP. Ils ont fait croître des cristaux par la méthode du refroidissement lent (Slow Cooling) et la technique d'évaporation de la solution (Solution Evaporation Technique). Les cristaux obtenus par la méthode de refroidissement lent croient plus rapidement par rapport à ceux obtenus par évaporation de la solution. X. Ren et al. [27] ont étudié la croissance cristalline de KDP (KH_2PO_4), ADP ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) et de $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Ce dernier cristal noté KADP est intéressant pour le comportement vitreux dû au proton [28]) (pour une concentration $0,28 < x < 0,64$) dans des échantillons sous forme de pastilles. Il est difficile de préparer des cristaux de KADP d'une parfaite qualité, car la différence de force de liaison entre K–O et NH–O conduit à une diminution de la vitesse de croissance et à la formation des cristaux

maclés, polymaclés et dendritiques. C. M. R. Remédios et al. [29] ont étudié l'influence de la concentration du Mn^{3+} sur la croissance de KDP, par évaporation lente d'une solution aqueuse saturée. Ils ont mis en évidence qu'une grande concentration du dopant Mn^{3+} déforme le réseau cristallin de KDP et limite le processus de croissance. N. Balamurugan et al. [30] ont fait croître des cristaux de KDP à partir d'une solution aqueuse par la méthode Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) et ont réussi à obtenir des monocristaux de 10, 20, 40 et 60 mm de hauteur avec 100% de transformation de la solution initiale en cristal en évitant la croissance facettée d'où leur grand seuil d'endommagement laser. G. Li et al. [31] ont réussi à faire croître des cristaux KDP de grande qualité optique de dimension $52 \times 48 \times 70 \text{ mm}^3$ à partir d'une solution contenant de l'acide sulfosalicylique (ASS). L'addition de l'ASS n'affecte ni la qualité optique ni le seuil d'endommagement laser des cristaux.

Le phosphate de potassium titanyl $KTiPO_4$ (KTP) est un matériau optiquement non-linéaire important (ONL) utilisé comme doubleur de fréquence pour les lasers à $1 \mu\text{m}$ dans le vert grâce à sa grande biréfringence, ses coefficients ONL élevés, ses grands angles d'acceptance et son seuil d'endommagement relativement élevé. N. Angert et al. [32] ont obtenu des monocristaux de KTP par la méthode TSSG (Top Seeded Solution Growth) en utilisant comme flux $K_6P_4O_{13}$. Le germe utilisé est orienté dans la direction [100]. D'après leur travail, les cristaux obtenus ne contiennent ni inclusions observables ni stries de croissance visibles à l'œil nu ou au microscope. Les auteurs ont montré l'influence de l'orientation du germe sur les facettes qui délimitent les cristaux. Le bénéfice de l'utilisation du germe orienté suivant la direction [100] réside dans la possibilité d'obtenir une interface de croissance plane formée presque entièrement par la facette (100). Ceci assure une homogénéité optique transverse naturellement idéale pour les éléments taillés dans la direction [100]. M. Roth et al. [33] ont fait croître des cristaux de KTP à partir d'une solution de $K_4P_2O_7$ et ont constaté une réduction dramatique de la vitesse de croissance dans la direction [100]. Dans ce cas les germes [010] permettent une vitesse de croissance plus élevée lors du tirage. Il est important de noter que l'interface liquide-cristal est formée par les facettes $\{110\}$ et $\{011\}$, mais que des stries de croissance sont formées parallèlement à ces plans. La densité des stries peut être augmentée par la présence de l'agent minéralisant PbO . R. Solé et al. [34] ont utilisé la technique TSSG avec $K_2O-P_2O_5-TiO_2-Nd_2O_3-WO_3$ comme flux pour obtenir des monocristaux de KTP dopés. Ils ont augmenté la teneur en Nd_2O_3 pour augmenter la concentration en néodyme dans les cristaux KTP, mais le phosphate de néodyme est plus facilement cristallisé. La présence du néodyme augmente l'incorporation des cations W^{5+} . C.-L. Zhang et al. [35] ont réussi à faire croître par voie hydrothermale un monocristal

KTP de volume, $2,6 \times 8,3 \times 2,5 \text{ cm}^3$ et de 132g de masse de très bonne qualité optique en utilisant $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ comme flux une solution améliorée $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ et un long germe KTP. A. A. Ballman et al. [36] ont utilisé un bain de tungstate fondu pour faire croître des monocristaux de volume 1 cm^3 . Cependant, ils ont trouvé une grande valeur pour le paramètre α qui s'explique par le piégeage du tungstène dans la matrice KTP. Contrairement au KTP synthétisé par la méthode hydrothermale, le spectre de transmission optique ne montre pas de pic d'absorption à $2,8 \mu\text{m}$. Ce pic est attribué à l'absorption du groupement OH^- assez fréquent dans les matériaux obtenus en conditions hydrothermales.

Le phosphate de rubidium titanyl RbTiOPO_4 (RTP) a été obtenu par J. J. Carvajal et al. [37] en adoptant la technique TSSG. Les auteurs concluent que l'utilisation de germes épais au lieu de germes minces conduit à une nouvelle morphologie qui fournit une large surface utile du cristal dans le plan $x - y$, intéressant pour le GSH. RTP a également été obtenu par voie hydrothermale par F. C. Zumeisig et al. [38], avec d'excellentes propriétés optiques non-linéaires. Y. S. Oseledchik et al. [39] ont étudié le diagramme de phase ternaire $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-(\text{TiO}_2)_2$ et ont établi l'existence de deux phases cristallines de RTP, la première la phase α -RTP similaire à KTP ($\text{Pna}2_1$) et la seconde β -RTP de groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$. Les cristaux RTP obtenus montrent des propriétés optiques similaires à celles de KTP. La région de transparence s'étend de 350-4500nm et l'efficacité en SHG pour les lasers pulsés aux longueurs d'onde 1079 et 1064 atteint 60-70%. Les cristaux RTP ont un seuil d'endommagement optique de surface supérieur à celui de KTP.

T. Sun et al. [40] ont fait croître des monocristaux des polyphosphates $\text{KGd}(\text{PO}_3)_4$ (KGP) et $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$ (KNP) en utilisant KPO_3 comme auto-flux. L'efficacité GSH du KGP atteint 1/3 de celle du KDP, et pour le KNP la concentration élevée en Nd^{3+} rend la sortie GSH faible comparée à celle du KGP, à cause de l'adsorption du Nd^{3+} . I. Parreu et al. [41] ont réussi aussi à faire croître des monocristaux de KGP et KNP dépourvues d'inclusions en adoptant la même méthode TSSG sans tirage et en utilisant comme flux $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$.

II-4-2- Cristaux pour batterie

La recherche dans les phosphates de métaux de transition et de lithium LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Co}$, Fe et Mn) est très active surtout pour le matériau LiFePO_4 . N. Wizen et al. [42] ont fait croître un cristal de LiMnPO_4 par la méthode TSFZ (Travelling Solvent Floating Zone). Ils ont essayé différentes vitesses de croissance allant de 1 à 10 mm/h. Les mesures

magnétiques réalisées sur des cubes orientés révèlent un ordre antiferromagnétique des ions Mn^{2+} au-dessous de $T_N \approx 34K$, avec un axe d'aimantation facile selon c . Un monocristal de $LiCoPO_4$ a été élaboré par R. Saint Martin et al. [43] par fusion de zone verticale associée au four à image. Après avoir essayé plusieurs vitesses de croissance (1,5 - 5 mm/h) sous atmosphère d'air ou d'argon (2 et 7 bars), les conditions de croissance ont été optimisées, vitesses de rotation de 15 tr/min pour le barreau d'alimentation et 20 tr/min pour le cristal, vitesse de croissance de 1,5 mm/h et une pression d'Ar de 7 bars. La température de la zone flottante peut être estimée à environ 1000 °C. Les cristaux de $LiCoPO_4$ ont une couleur pourpre assez sombre. En ce qui concerne $LiFePO_4$, il a été élaboré par D. P. Chen et al. [44] par la même technique avec, cependant, quelques difficultés dues à l'oxydation du fer qui entraîne la formation de Fe_2O_3 et $Li_3Fe_2(PO_4)_3$. Malgré cela les auteurs ont réussi à faire croître un monocristal de 10 cm. En commençant par un barreau d'alimentation de 10 cm de longueur, les auteurs ont appliqué au barreau en question et au germe une vitesse de rotation de 15 tr/min en sens opposés. Ils ont choisi une vitesse de translation de 2 mm/h pour le premier stade de la croissance (8 cm du barreau) ensuite 4 mm/h pour ce qui reste du barreau d'alimentation, sous un pur flux d'argon de 300 ml/min. Ce barreau de 10 cm s'est transformé en phase pure de $LiFePO_4$ mais s'est cassé en deux parties, 7 cm et 3 cm. Ils ont constaté que pour réussir la croissance il faut avoir un diamètre uniforme le long du barreau d'alimentation et qu'il ne faut surtout pas avoir des fluctuations de température lors de la croissance sinon il y aura formation de zones de grands diamètres dans le cristal final.

II-4-3- Divers cristaux

G. X. et al. [45] ont réussi à faire croître des monocristaux de Ga_3PO_7 d'un volume de $1,8 \times 1,5 \times 1,2 \text{ cm}^3$ par la méthode TSSG. La longueur d'onde de coupure aux UV étant de 215 nm témoignant de la bonne qualité optique du cristal. Entre les bandes d'absorption ultraviolette et infrarouge à 215 nm et 4,3 μm la transmittance atteint environ 85% entre 300 nm et 3,6 μm avec deux bandes d'absorption faibles autour de 3,48 et 3,8 μm .

Le phosphate de gallium $GaPO_4$ est connu pour ses propriétés piézoélectriques. M. Beaurain et al. [46] ont fait croître des monocristaux de $\alpha\text{-GaPO}_4$ en utilisant la méthode de refroidissement lent dans un flux $X_2O\text{-}3\text{MoO}_3$ ($X=\text{Li, K}$). Les cristaux obtenus étaient incolores et transparents. Les mesures de transmission infrarouge ont révélé l'absence de groupements hydroxyles. En revanche la présence de groupements OH^- dans les cristaux abondamment signalés dans la littérature concernant la croissance cristalline de $\alpha\text{-GaPO}_4$ par

voie hydrothermale. R. U. Barz et al. [47] ont choisi de faire croître ces cristaux dans un flux de NaCl pour diminuer la teneur en OH⁻ qui détériorent les propriétés piézoélectriques. Le mélange GaPO₄ – NaCl a été, en effet, préparé dans un creuset puis scellé dans une ampoule en silice sous une atmosphère inerte. S. Hirano et al. [48] ont réussi à synthétiser la forme basse température de GaPO₄ (isomorphe à la forme α-quartz) à une température inférieure à 400 °C dans une solution de H₃PO₄ sous conditions hydrothermales. D.V. Balitsky et al. [49] ont découvert, après avoir étudié les conditions de croissance à basse température de 140 °C jusqu'à 310 °C et une pression de 0,5 jusqu'à 20 MPa, en essayant plusieurs mélanges (acides phosphorique + sulfurique et acide phosphorique + hydrochlorique), que les monocristaux de GaPO₄ obtenus à des températures entre 300 et 315°C et des pressions 5-20 MPa dans une solution aqueuse d'acide phosphorique possède une meilleure homogénéité cristalline.

M. Yoshimura et al. [50] ont exploré le diagramme de phase Nd₂O₃-P₂O₅-H₂O dans les conditions hydrothermales à 500 et 350°C sous une pression de 100 MPa en utilisant des échantillons encapsulés. Ils ont aussi fait croître des monocristaux de NdP₅O₁₄. Les expériences de croissance cristalline de NdP₅O₁₄ ont été réalisées par la méthode du gradient de température en conditions hydrothermales : une capsule en or (30 mm de longueur), 500 °C pour la température de dissolution (T en bas de la capsule), 400 ou 450 °C pour la nucléation et la croissance (correspondant respectivement à ΔT=100 et ΔT=50 °C, T en haut de la capsule), 100 MPa comme pression et 5 à 10 jours de croissance. Il s'est avéré que pour ΔT=100 °C des cristaux de 0,5 mm sont obtenus dans la partie supérieure de la capsule, d'autres sont formé au fond de la capsule mais contiennent des bulles, cependant, des cristaux jusqu'à 1 mm sont formé, uniquement, au fond de la capsule pour ΔT=50 °C, parce que le gradient de température le long de la capsule correspondant à cette différence ne permet pas le transport de la matière du bas vers le haut pour avoir des cristaux en haut de la capsule.

F. Khliissa et al. [51] ont réussi à faire croître des monocristaux de NaY(PO₃)₄ purs et dopés Eu³⁺ en adoptant la méthode de croissance en flux. Les cristaux NaY(PO₃)₄ sont transparents dans le visible et coupent à 250 nm. Une étude spectroscopique détaillée a permis d'établir que l'Eu³⁺ est localisé dans le site unique de l'Y³⁺ de faible symétrie C1 et que le champ cristallin dans cette matrice est relativement faible.

Des monocristaux de Na₂CoP₂O₇ ont été obtenus par G.S. Gopalakrishna et al. [52] par voie hydrothermale à partir d'un mélange NaOH, CoCl₂ et H₃PO₄ sous 60-100 bars de pression.

S. Wang et al. [53] ont fait croître de cristaux de $\text{Bi}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{PO}_6$ ($x=0, 0,01$ et $0,05$) par la méthode TSFZ. Dans les conditions optimales suivantes : mélange 20% d' O_2/Ar , sous 6 bars de pression, vitesse de croissance de 1 mm/h et contre rotation du barreau d'alimentation et du cristal de 20 tr/min.

Le Tableau II-35 classe par méthode de croissance utilisée les monocristaux de phosphates obtenus par diverses méthodes de croissance cristalline.


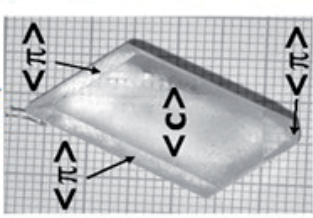

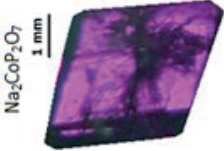

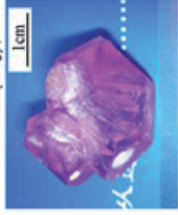



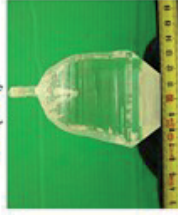
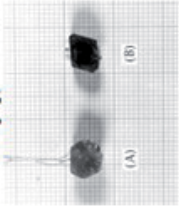
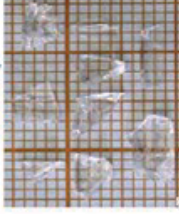
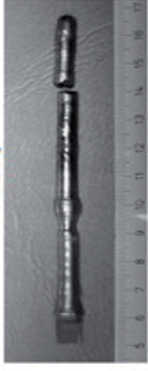
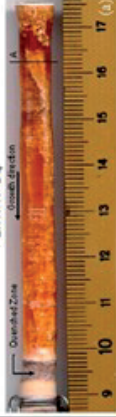




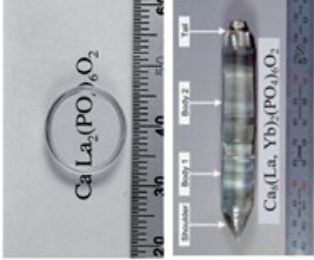
Solution aqueuse/organique (BT)		Solution diluée			Liquide pur	
		Hydrothermale	Top-seeded solution growth	Flux (HT)		
<p>pression ambiante</p> <p>Statique</p> <p>KH_2PO_4</p> 	<p>GaPO_4</p>  <p>KTiOPO_4</p>  <p>$\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$</p> 	<p>Ga_3PO_7</p>  <p>$\text{KND}(\text{PO}_3)_4$</p>  <p>NdPO_4</p>  <p>RbTiOPO_4</p> 	<p>$\text{KGd}(\text{PO}_3)_4$</p>  <p>$\text{KTiO}(\text{PO}_3)_4$</p>  <p>$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$</p> 	<p>$\alpha\text{-GaPO}_4$</p> 	<p>LiFePO_4</p>  <p>LiMnPO_4</p>  <p>LiCoPO_4</p>  <p>$\text{Bi}(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})\text{PO}_6$</p> 	<p>$\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$</p>  <p>$\text{CaLa}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$</p>  <p>$\text{Ca}_6(\text{La}, \text{Yb})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$</p> 

Tableau II-35 : tableau récapitulatif des phosphates monocristallins les plus connus dans la littérature obtenus par diverses méthodes de croissance cristalline.

II-5- Les systèmes AO-Fe₂O₃-P₂O₅ (A=Ca, Sr, Pb)

Le but principal de ce travail fut l'exploration et la recherche de nouvelles phases dans des systèmes ternaires AO-Fe₂O₃-P₂O₅ (A=Ca, Sr, Pb). Le diagramme de phase reconstitué sur la Figure II-114 montre l'ensemble des phases synthétisées et caractérisées dans ce système (recherche dans la base ICSD, Phase diagrams for ceramists du NIST et SciFinder). Morozov [54] fut le premier à avoir synthétisé et résolu la structure du matériau SrFe₃O(PO₄)₃. Belik [55] quant à lui étudia les propriétés magnétiques de ce matériau dont nous parlerons en détail au cours du manuscrit. Les autres phases de ce système ternaires synthétisées et caractérisées sont SrFe₂(P₂O₇)₂ et Sr₉Fe(PO₄)₇.

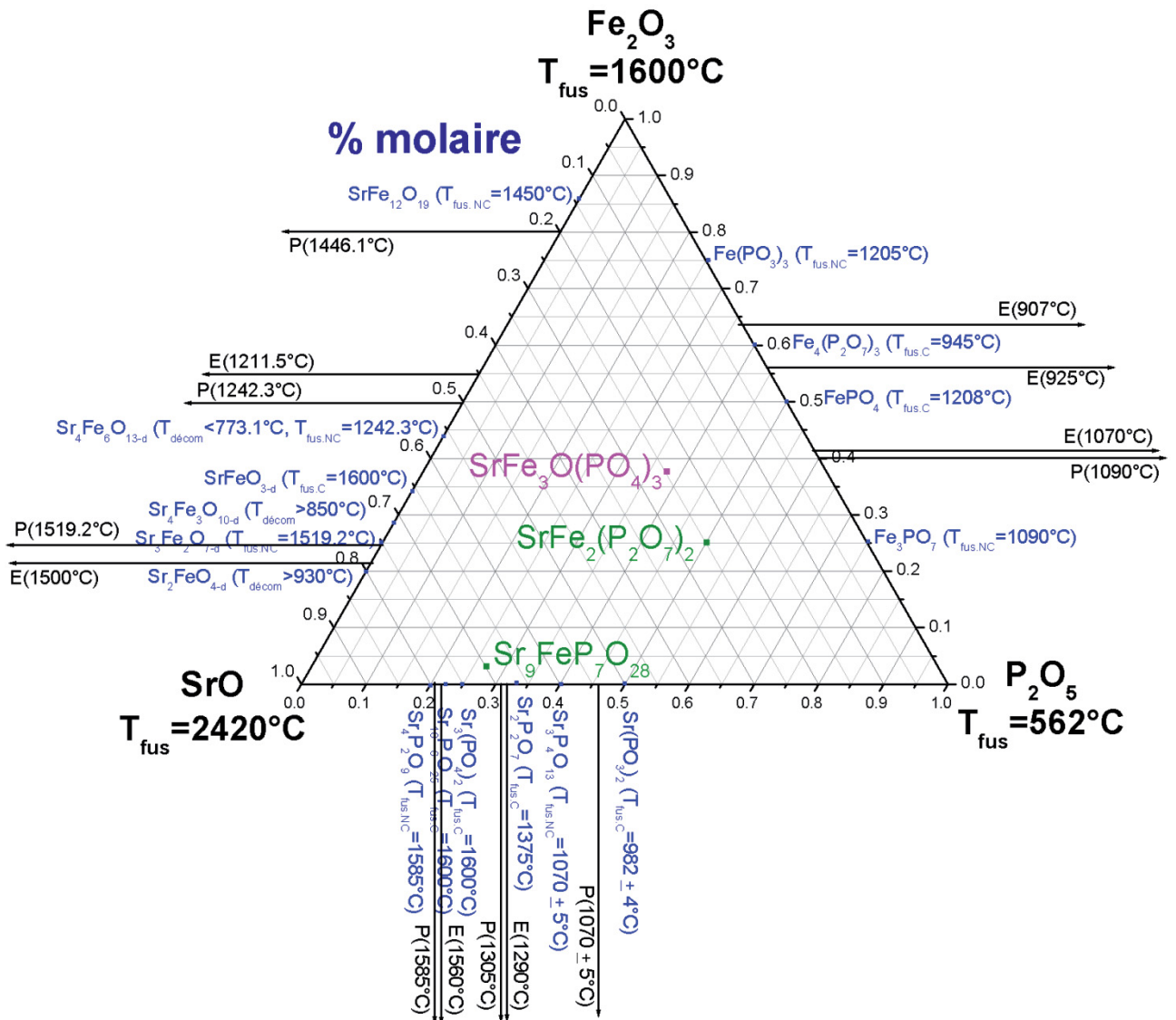


Figure II-114 : diagramme ternaire du système SrO-Fe₂O₃-P₂O₅. E=eutectique, P=Péritectique, T_{fus, NC}=Température de fusion non congruente, T_{fus, C}=Température de fusion congruente et T_{décom}= température de décomposition.

II-5-1- Le système SrO-Fe₂O₃-P₂O₅

Le bis(diphosphate) de strontium et de di-Fer(III) (SrFe₂(P₂O₇)₂) fut synthétisé par A. Boutfessi [56] sous forme de cristaux gris par refroidissement lent (5 K.h⁻¹) de la phase fondue de ce matériau à partir de 1002°C. Dans cette structure diphosphate (pyrophosphate), qui cristallise dans le système cristallin triclinique et a pour groupe d'espace P-1, chaque ion Fe³⁺ (des deux types qui existent) adopte un environnement octaédrique et est isolé des autres (Figure II-115). Cependant, pour chaque type de fer, les ions Fe³⁺ s'ordonnent en chaîne parallèlement à la direction [100], puis ces chaînes sont liées par les groupements [P₂O₇]⁴⁻ pour former le squelette tridimensionnel présenté dans la Figure II-115. Chaque ion Sr²⁺ est lié à huit atomes d'oxygène. On peut remarquer que la structure contient de grands tunnels parallèlement à la direction a et c'est dans ces tunnels que sont logés les ions Sr²⁺.

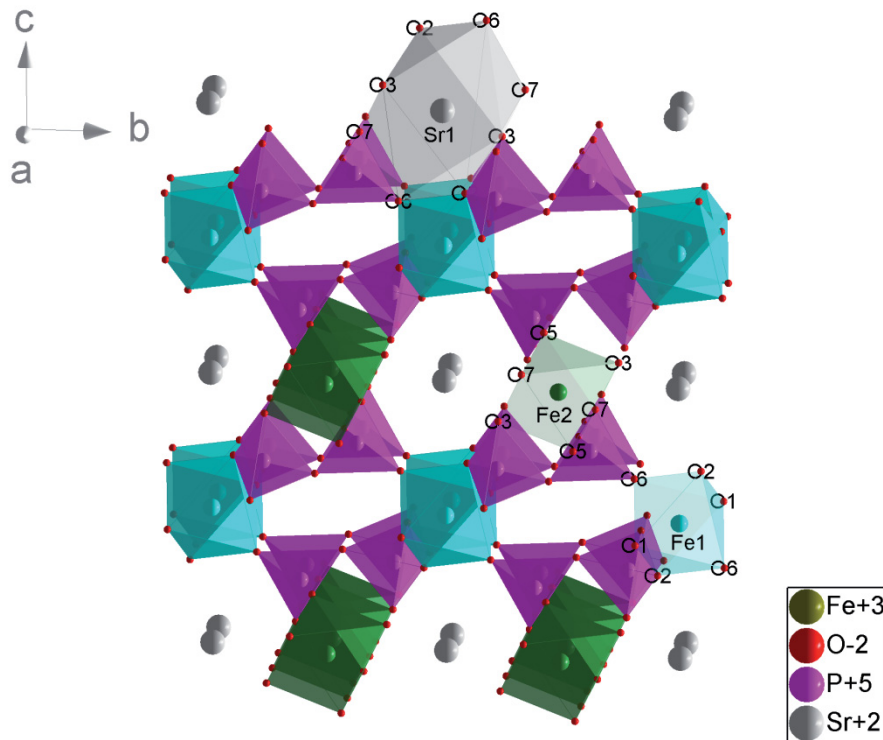


Figure II-115 : structure de SrFe₂(P₂O₇)₂. Les atomes Fe1 et Fe2 sont dessinés en vert clair et en vert foncé, alors que le groupement pyrophosphate est représenté en violet. L'ion Sr²⁺ est entouré de huit oxygènes.

Les propriétés magnétiques de ce phosphate ne furent pas étudiées mais on peut imaginer que ce matériau reste paramagnétique jusqu'à très basse température. En effet, comme les ions Fe³⁺ sont isolés les uns des autres, donc les seuls couplages possibles se font entre les ions Fe1, entre les ions Fe2 (Figure II-116) et entre les ions Fe1 et Fe2 (Figure II-117) par super super-échange.

Le monophosphate de fer et de strontium $\text{Sr}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ fut synthétisé par Belik [57]. Il adopte une structure monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Dans cette structure il n'existe qu'un seul type de Fe^{3+} qui adopte un environnement octaédrique (Figure II-118). Les octaèdres Fe^{3+} sont isolés les uns des autres, ce qui fait de ce matériau un paramagnétique jusqu'à très basse température (2 K) [57], le moment effectif étant de $5.96\mu_B/\text{Fe}^{3+}$ proche de la valeur attendue pour l'ion libre Fe^{3+} ($\mu_{\text{eff}}=5.91\mu_B/\text{Fe}^{3+}$).

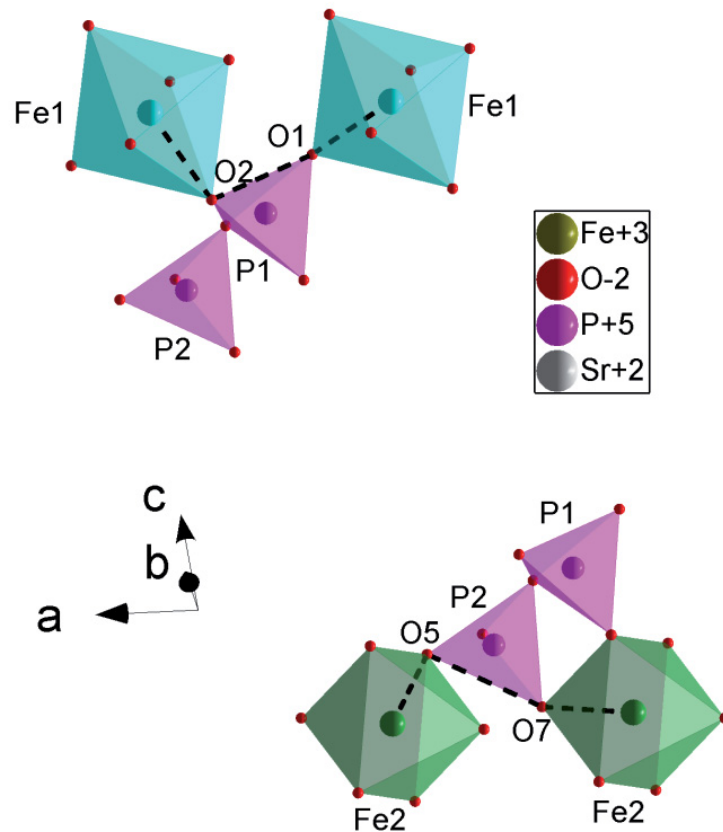


Figure II-116 : dessin montrant les oxygènes intervenant dans les couplages par super super-échange entre les ions Fe1 d'un côté et les ions Fe2 de l'autre côté dans $\text{SrFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

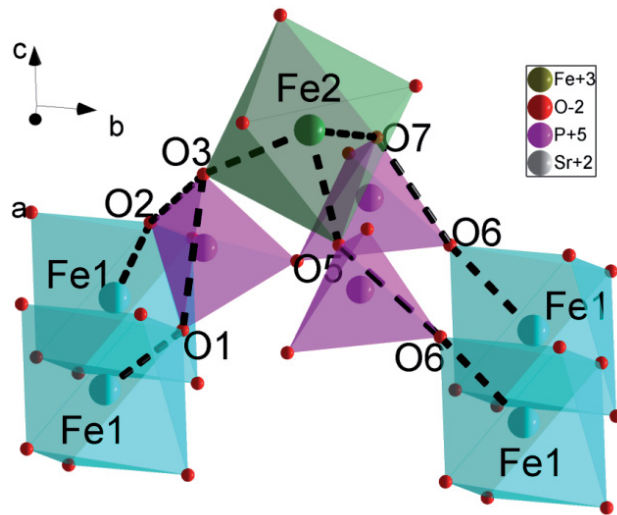


Figure II-117 : chemins de couplage par super super-échange entre le Fe1 et Fe2 dans $\text{SrFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

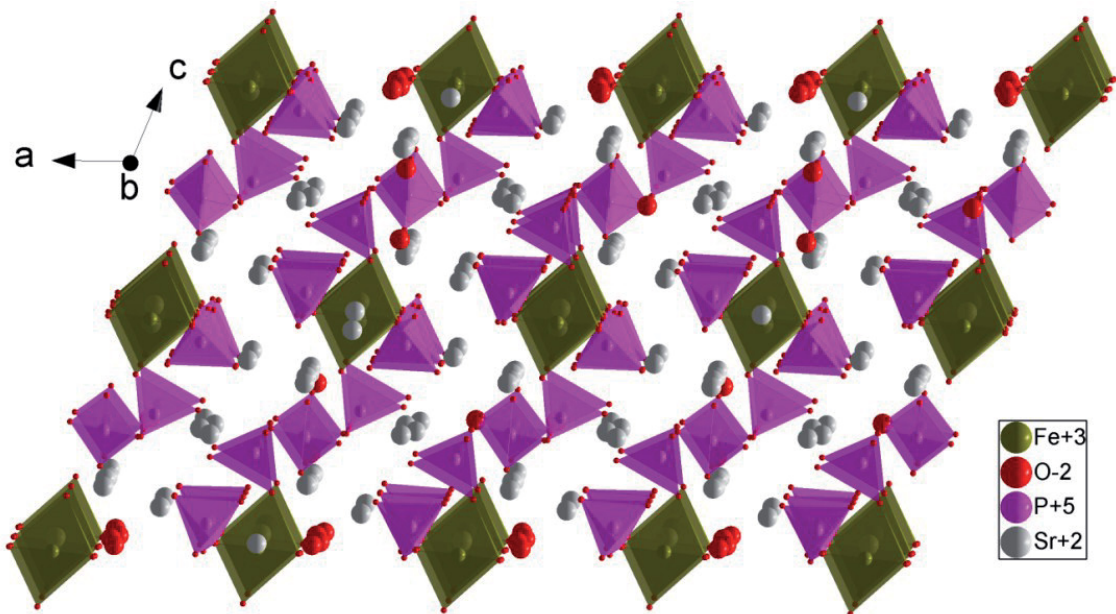


Figure II-118 : dessin général de la structure cristallographique de $\text{Sr}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$.

II-5-2- Le système $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Nous avons aussi cherché pour le système ternaire $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ l'ensemble des phases qui furent synthétisées et éventuellement caractérisées. La Figure II-119 présente le diagramme ternaire de ce système avec l'ensemble des phases trouvées dans la base ICSD, SciFinder et Phase diagrams for ceramists du NIST.

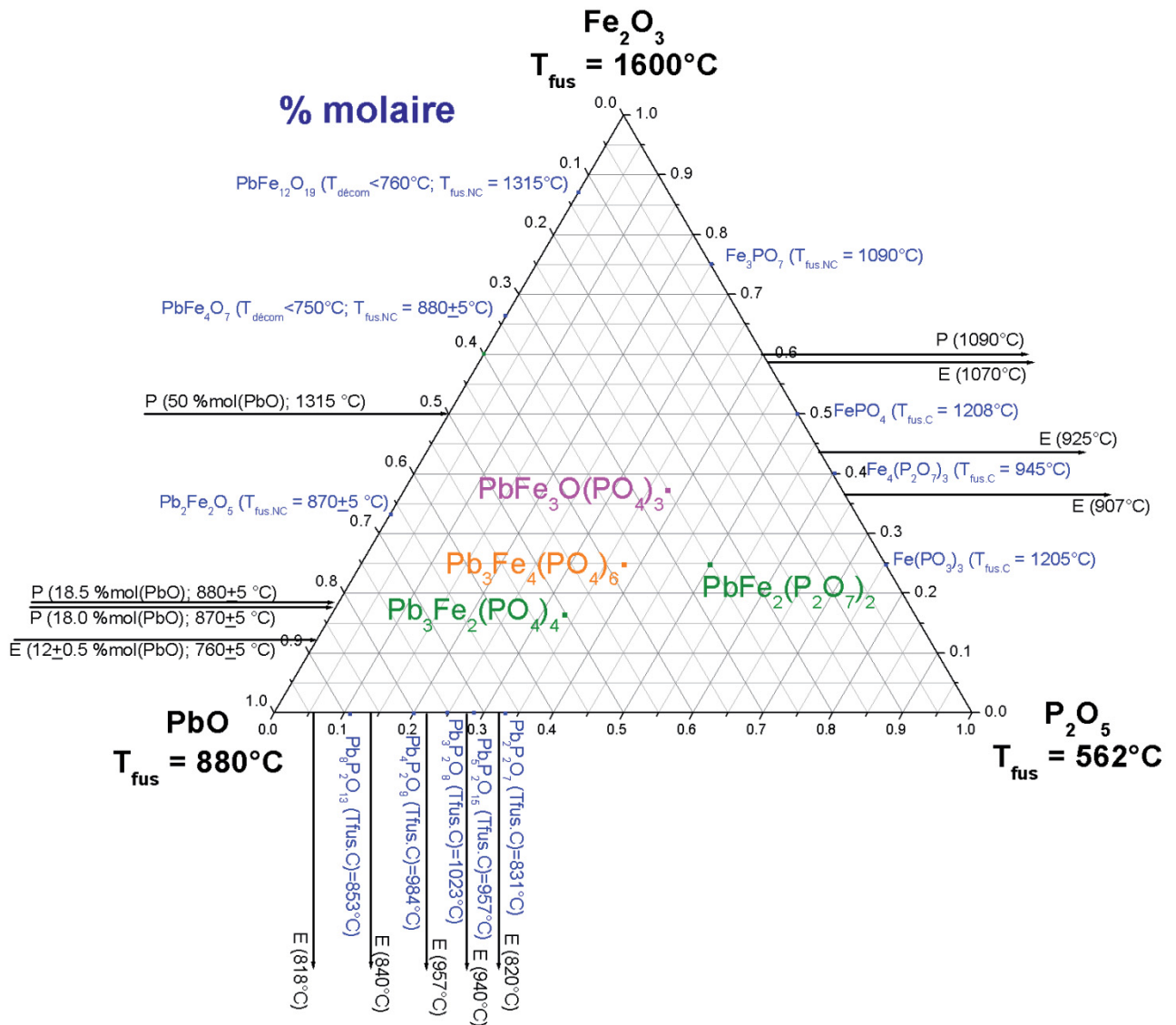


Figure II-119 : diagramme ternaire du système PbO-Fe₂O₃-P₂O₅. Les deux compositions PbFe₃O(PO₄)₃ et Pb₃Fe₄(PO₄)₆ sont synthétisés pour la première fois dans ce travail. E=eutectique, P=Péritectique, T_{fus, NC}=Température de fusion non congruente, T_{fus, C}=Température de fusion congruente et T_{décom}= température de décomposition.

Wanklyn [58] fut la première à signaler l'existence de la phase PbFe₂(P₂O₇)₂, après avoir obtenu, par refroidissement lent de la phase liquide, des petits barreaux incolores de dimensions 6×1.3×0.2 mm³. La résolution structurale fut réalisée par Bouffessi [59] qui trouve ce composé est isostructural à SrFe₂(P₂O₇)₂ mentionné ci-dessus (Figure II-120). Aucune étude magnétique n'a été faite pour ce matériau ni pour PbFe₂(P₂O₇)₂. Cette composition présentera de l'intérêt pour ce travail par la suite.

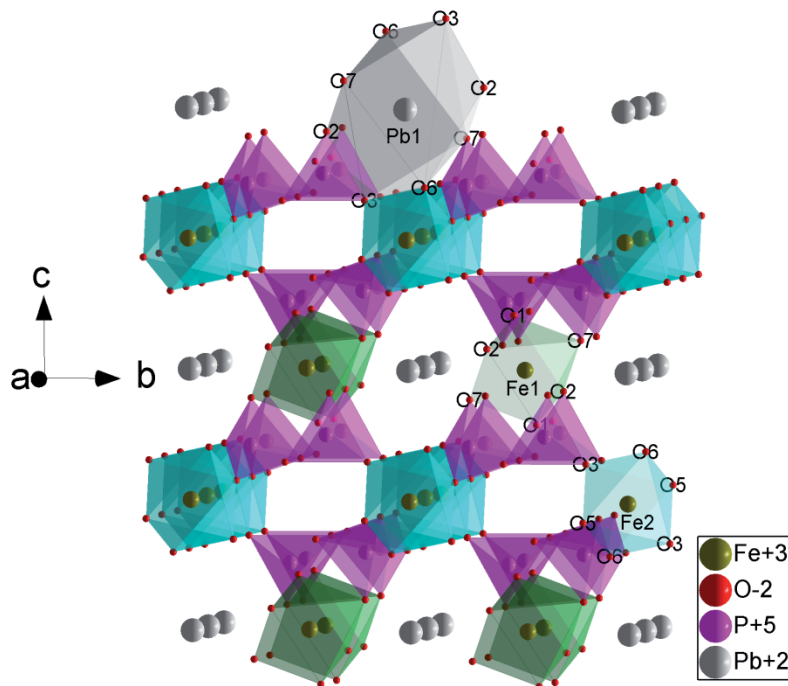


Figure II-120 : dessin de la structure cristallographique de $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Les fers Fe1 et Fe2 sont représentés respectivement en cyan et vert, alors que le groupement pyrophosphate est représenté en violet. L'ion Pb^{2+} est entouré de huit oxygènes.

Wanklyn [58] fut aussi la première à signaler l'existence de la phase $\text{Pb}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4$. Elle résolut la structure monoclinique de ce composé cristallisant dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ avec les paramètres de maille $a=9,73 \text{ \AA}$, $b=9,00 \text{ \AA}$, $c=9,51 \text{ \AA}$ et $\beta=124^\circ$. Cependant, vu le faible nombre de réflexions utilisées pour la résolution de la structure ainsi que la faible valeur du facteur de mérite obtenu ($F_{12} = 4$) Malakho et al. [60] ont refait la résolution structurale en se basant sur la diffraction électronique par des cristallites de la poudre synthétisée puis sur l'affinement du diffractogramme de la poudre en prenant pour modèle la structure de $\text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_4$ qui cristallise dans le système quadratique P4_12_12 avec les paramètres de maille $a=9,597 \text{ \AA}$ et $c=16,532 \text{ \AA}$. En passant de la base quadratique à la base monoclinique et en affinant davantage les positions des ions Pb^{2+} ils déterminèrent les paramètres de mailles $a=9,0065 \text{ \AA}$, $b=9,0574 \text{ \AA}$, $c=9,3057 \text{ \AA}$ et $\beta=116,88^\circ$. Il s'agit en effet d'un réseau tridimensionnel dans lequel il existe un seul type de Fe^{3+} adoptant un environnement octaédrique distordu. Les distances Fe-O dans l'octaèdre FeO_6 sont différentes et varient de 1,912 à 2,079 \AA . Les octaèdres FeO_6 sont isolés les uns des autres et sont connectés entre eux par les groupements phosphatés $[\text{PO}_4]^{3-}$ formant ainsi le squelette tridimensionnel enfermant de grands espaces parallèlement à la direction c où sont logés les ions Pb^{2+} (Figure II-121).

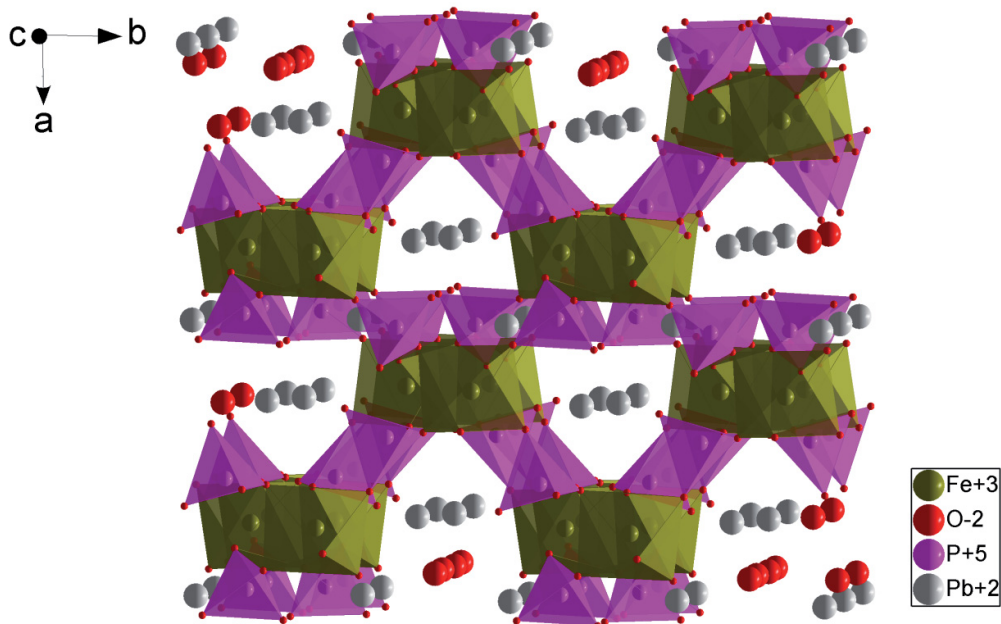


Figure II-121 : dessin de la structure globale de $\text{Pb}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4$. Les cations Pb^{2+} (gris) occupent l'espace vide fourni par le squelette formé par les environnements du fer et du phosphore.

La

Figure II-122 montre le sous-réseau formé par les environnements des cations Pb^{2+} .

Il s'agit de sous-couches isolées les unes des autres par les ions Fe^{3+} et P^{5+} . Si on examine une de ces sous-couches, on remarque qu'il s'agit d'une construction à partir d'unité structurale $[\text{Pb}_3\text{O}_{18}]$ (Figure II-123), chaque unité met en commun quatre sommets avec quatre différentes unités. Chaque unité est formée par trois Pb^{2+} dans deux environnements différents. Le premier est un environnement 2a formé par huit oxygènes et ayant un centre d'inversion, les distances Pb-O varient de 2,483 à 2,694 Å. Le deuxième est un environnement 4e (C1) formé par neuf oxygènes avec des distances variables allant de 2,421 à 3,59 Å (Figure II-124).

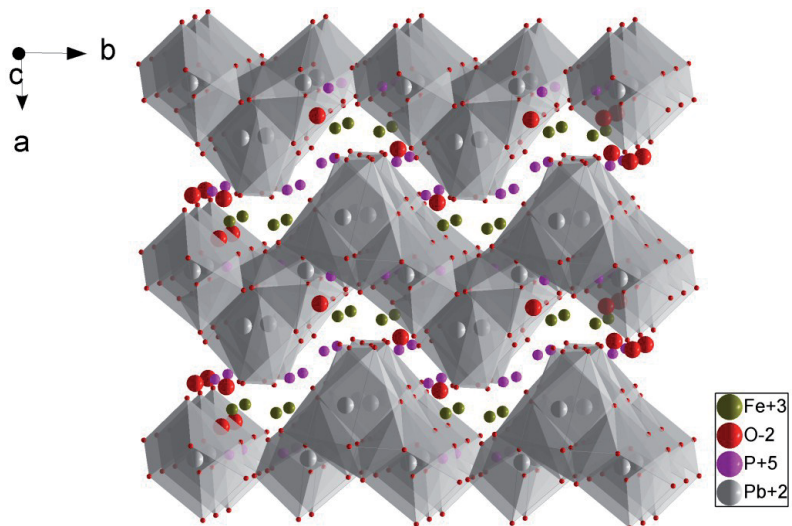


Figure II-122 : dessin du sous-réseau formé par les environnements des cations Pb^{2+} dans $Pb_3Fe_2(PO_4)_4$.

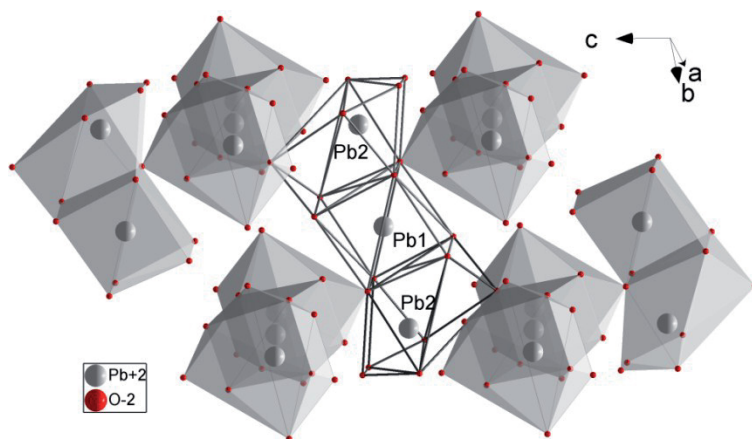


Figure II-123 : dessin de la couche formée par les environnements des cations Pb^{2+} . Les polyèdres transparents (au milieu) montrent l'unité structurale $[Pb_3O_{18}]$ constituant cette couche dans $Pb_3Fe_2(PO_4)_4$.

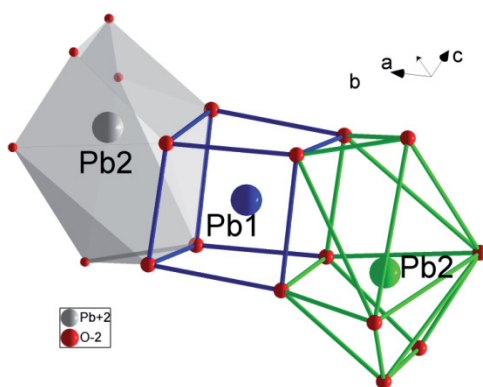


Figure II-124 : dessin de l'unité de construction du sous réseau des cations Pb^{2+} où on voit les environnements oxygénés de Pb1 et Pb2 dans $Pb_3Fe_2(PO_4)_4$.

Sqalli [61] caractérisa les propriétés magnétiques de ce composé et montra qu'il s'agit d'un antiferromagnétique avec une $T_N=30$ K. La Figure II-125 montre les chemins d'échange entre les cations Fe^{3+} dans cette structure.

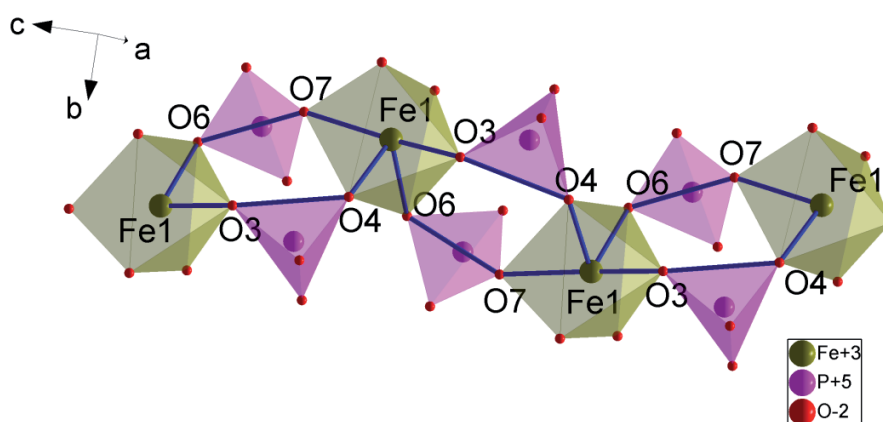


Figure II-125 : dessin montrant les chemins d'échange (traits en gras) entre les cations Fe^{3+} dans la structure de $Pb_3Fe_2(PO_4)_4$.

La forme hydratée de ce phosphate $Pb_3Fe_2(PO_4)_4$ qui est $Pb_3Fe_2(PO_4)_4(H_2O)$ fut synthétisée pour la première fois par S. J. Mills et al. [62] qui ont réussi à la synthétiser hydrothermalement, en partant d'un mélange de PbO , $Fe(NO_3)_3(H_2O)_9$, GeO_2 et H_3PO_4 en considérant le rapport 1:3:1:1 dans de l'eau distillée. Ils ont réussi à obtenir des cristaux incolores à blanchâtres de forme prismatique striées de longueurs allant jusqu'à 0,1 mm. La résolution structurale faite sur ces monocristaux a montré qu'il s'agit d'une structure quadratique de groupe d'espace $P4_12_12$. La Figure II-126 montre la structure globale dans laquelle les oxygènes des molécules d'eaux occupent les espaces vides fournis par le squelette de cette structure formée par les groupements $[PO_4]$ et $[FeO_6]$.

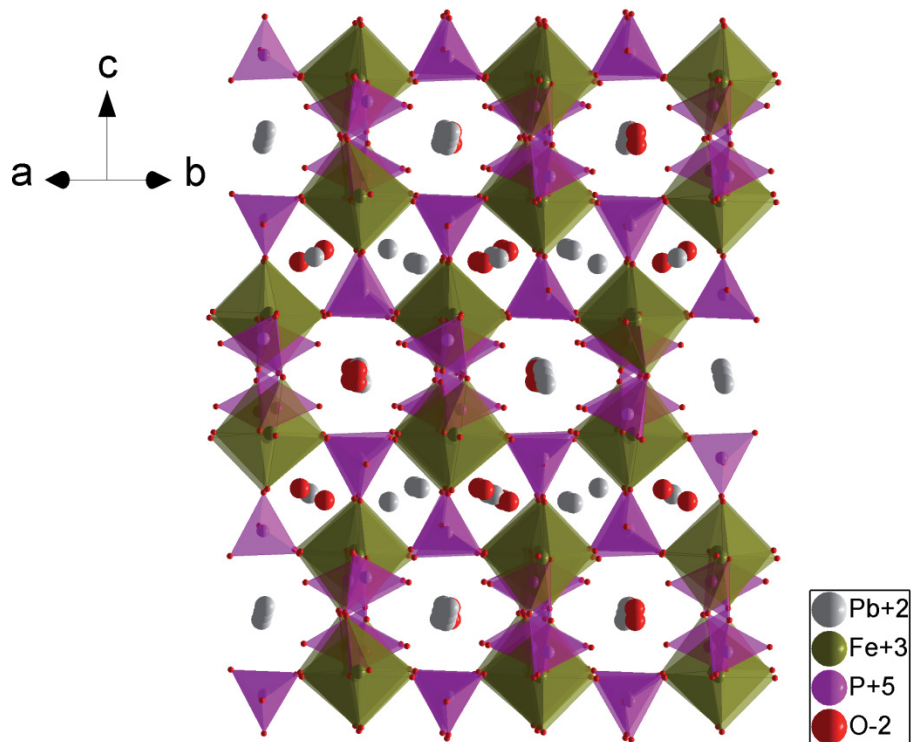


Figure II-126 : dessin de la structure globale de $Pb_3Fe_2(PO_4)_4(H_2O)$. Les boules rouges qui sont isolées dans les espaces vides représentent les atomes d'oxygène des molécules d' H_2O .

II-5-3- Le système $CaO-Fe_2O_3-P_2O_5$

L'autre système que nous avons exploré est le système $CaO-Fe_2O_3-P_2O_5$. L'ensemble des phases signalées jusqu'à ce jour, mises en évidence par recherche dans la base ICSD, SciFinder et Phase diagrams for ceramists du NIST sont présentées dans le diagramme ternaire ci-dessous (Figure II-127).

La première phase synthétisée dans ce système est la phase $Ca_9Fe(PO_4)_7$. La préparation et la résolution structurale faite par B. I. Lazoryak et al. [63] qui ont montré que cette structure est isotypique à la whitlockite qui cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $R3c$.

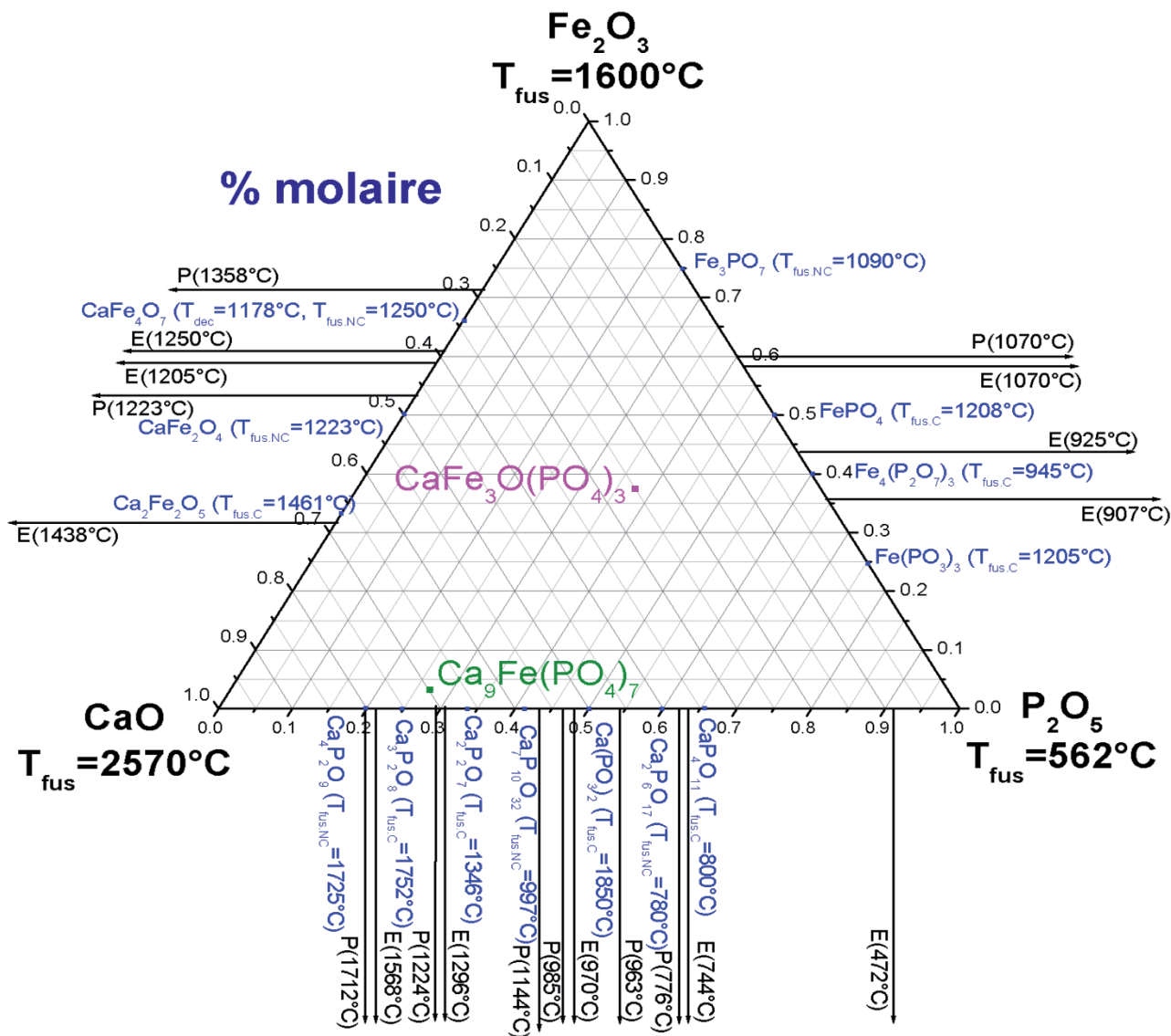


Figure II-127 : diagramme ternaire du système CaO-Fe₂O₃-P₂O₅. E=eutectique, P=Péritectique, T_{fus. NC}=Température de fusion non congruente, T_{fus. C}=Température de fusion congruente et T_{décom}= température de décomposition.

Dans la structure de Ca₉Fe(PO₄)₇ il y a un seul type d'atome Fe³⁺ qui adopte un environnement octaédrique dans le site 6a qui a comme élément de symétrie l'axe 3. Les ions Fe³⁺ sont très éloignés et isolés les uns des autres (Figure II-128 et Figure II-129). En effet, chaque octaèdre met en commun ces six sommets avec six groupements [PO₄] formant le groupement structural montré dans la Figure II-129.

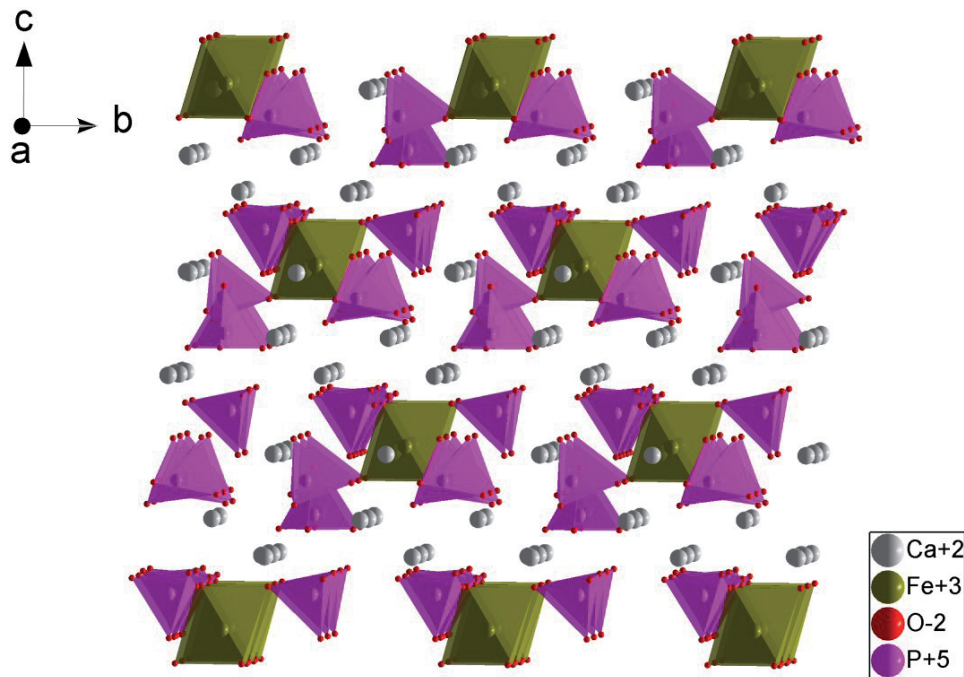


Figure II-128 : structure globale de $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ où on voit que les cations Fe^{3+} sont très éloignés les uns des autres.

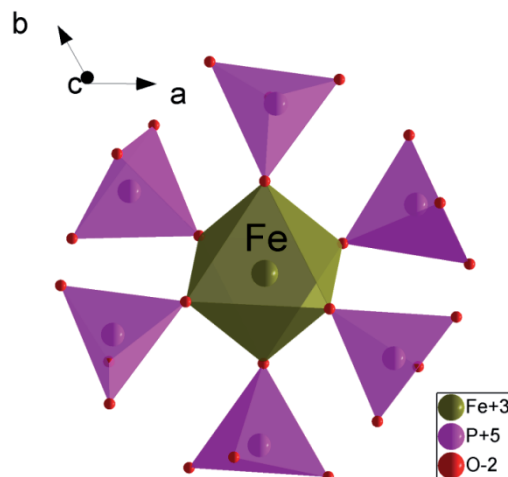


Figure II-129 : l'octaèdre $[\text{FeO}_6]$ lié à travers ces six sommets à six groupements $[\text{PO}_4]$ dans $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$.

Dans cette structure il existe trois type de cations Ca^{2+} : Ca1 dans un environnement formé par 8 oxygènes dont les distances Ca-O sont de 2,289 à 2,682Å, Ca2 dans un environnement formé aussi par 8 oxygènes dont les distances Ca-O sont de 2,289 à 2,698Å et Ca3 dans un environnement formé par 9 oxygènes dont les distances Ca-O sont de 2,348 à 2,887Å. Le réseau formé par les cations Ca^{2+} est une succession perpendiculairement à la direction **c** de deux sous-couche. La première sous-couche est formée par les deux premiers cations Ca1 et Ca2 parallèlement au plan (001) (octaèdres en gris dans la Figure II-130) alors

que la deuxième sous-couche est formée par les cations Ca3 (octaèdres en bleu dans la Figure II-130).

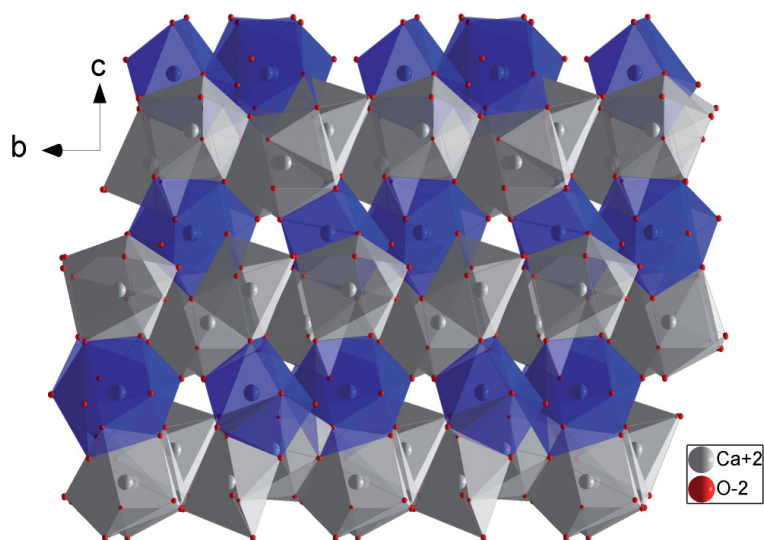


Figure II-130 : dessin du réseau formé par les environnements des cations Ca^{2+} dans $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$.

Si on observe chaque sous-couche on remarque que la première (Ca1, Ca2) est formée par la connexion par mise en commun d'une unité structurale sous forme d'anneau constituée des six polyèdres $[\text{CaO}_8]$ comme c'est montré sur la Figure II-131. La Figure II-132 montre que chaque anneau est formé par trois sous-unités qui mettent en commun des arêtes, chaque sous-unité est constituée par les deux polyèdres $[\text{Ca1O}_8]$ et $[\text{Ca2O}_8]$ qui mettent en commun une face triangulaire.

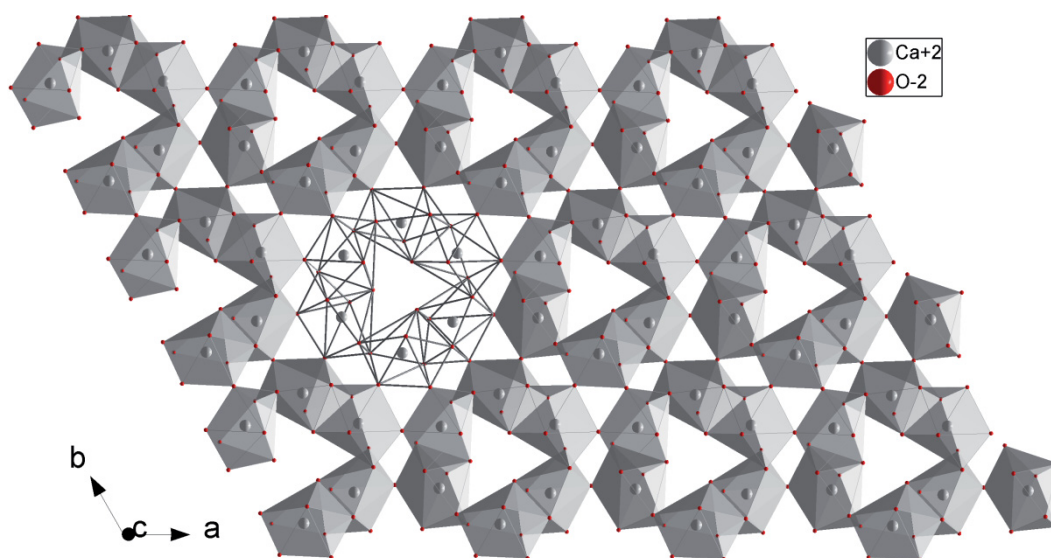


Figure II-131 : dessin de la sous couche (Ca1, Ca2) formée par la connexion d'anneaux à six polyèdres $[\text{CaO}_8]$ dans $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$.

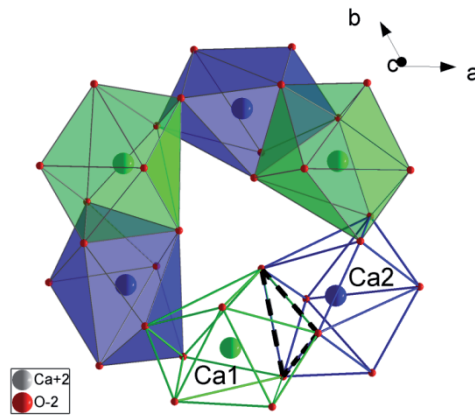


Figure II-132 : dessin de l'unité structurale (anneau) formée par les polyèdres $[Ca_1O_8]$ et $[Ca_2O_8]$. On voit bien la sous-unité formée par les deux polyèdres et la face mise en commun (en pointillé) dans $Ca_9Fe(PO_4)_7$.

La deuxième sous couche est formée par les cations Ca_3 . Il s'agit d'une unité structurale formée à partir de la mise en commun d'arrêtes entre trois polyèdres $[Ca_3O_9]$ (Figure II-133). La Figure II-134 montre la couche formée par les environnements de Ca_3 et on observe que les unités structurales constituant cette couche sont isolées les unes des autres.

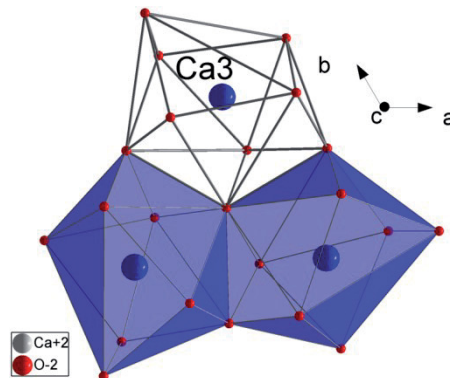


Figure II-133 : dessin de l'unité structurale formée par les trois polyèdres $[Ca_3O_9]$ dans $Ca_9Fe(PO_4)_7$.

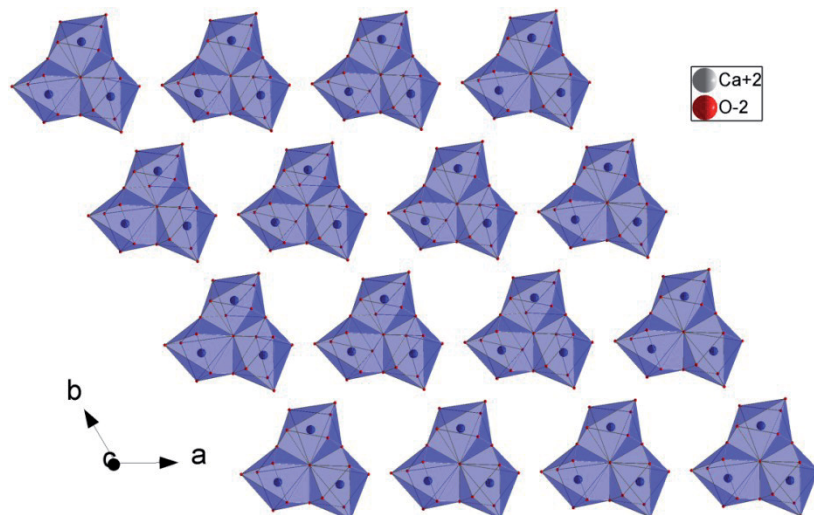


Figure II-134 : dessin de la sous-couche formée par les cations polyèdres $[\text{Ca}_3\text{O}_9]$ dans $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$.

Cette phase $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ type whitlockite est ferroélectrique. B. I. Lazoryak et al. [64] ont étudié ses propriétés diélectriques et ont mis en évidence l'existence d'une transition ferro- paraélectrique à $T_c = 890 \pm 10$ K. Cette transition de phase de premier ordre s'accompagne par un changement structural en passant du groupe d'espace $R3c$ de la phase basse température ($\beta\text{-Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$) au groupe d'espace $R\bar{3}c$ de la phase haute température ($\beta'\text{-Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$).

Dans le paragraphe I-6 nous avons évoqué la phase $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ qui a, en effet, attiré notre attention car elle présente la succession de trois transitions de phase de type ferromagnétique à basse température. La première transition est observée à $T_c = 23,5$ K [55]. Dans le but d'augmenter les températures critiques de la phase $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ nous avons pensé synthétiser la phase $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$. D'un autre côté, la recherche bibliographique effectuée a montré l'absence de toute caractérisation magnétique de la phase au calcium $\text{CaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

Les phosphates des métaux de transition sont, de façon générale, antiferromagnétiques. L'ordre magnétique est assuré par des interactions de super super-échange à travers les groupements phosphatés M-O-P-O-M , ce qui n'empêche pas qu'on puisse avoir des interactions de super-échange comme dans la famille des composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

Il existe en effet trois types d'interaction de super-échange (cation-anion-cation) : les interactions à 180° , les interactions à 90° et les interactions à un angle intermédiaire. J. B. Goodenough [65] a avancé que trois effets principaux contribuent au super-échange : ce sont les effets de corrélation, de délocalisation et de polarisation. L'effet de délocalisation paraît le plus sensible au caractère covalent de la liaison entre le cation qui est le $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$ et l'anion qui est $\text{O}^{2-}(\text{p}^6)$ dans notre cas. En effet, dans ce mécanisme un électron est supposé passer d'un cation à l'autre, l'intégrale de transfert b_{ij} dépend de la covalence de la liaison métal-oxygène puisque la covalence entraîne que les orbitales d du cation s'étalent sur l'anion. La contribution prédominante au super-échange à 180° vient de la covalence de la liaison σ métal-oxygène. Par conséquent plus la liaison est ionique, plus l'interaction cation-anion-cation est faible. Dans le cas de l'interaction de super-échange à 90° l'anion ne joue pas le même rôle dans le processus de délocalisation, que celui joué dans le cas des interactions à

180°. La valeur de l'intégrale de transfert est sensible à la distance séparant les deux cations et est difficile à estimer. Dans le cas de l'interaction super-échange à angle intermédiaire, l'effet de la covalence de la liaison ne sort pas du cadre des deux interactions super-échange à 180° et 90°. Les interactions de super super-échange (M–O–P–O–M) sont, à priori, les plus répandues dans les phosphates.

L'étude de la structure cristallographique de la phase $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ a permis un premier dénombrement de cinq chemins d'échange très évidents (Figure II-135). La question qui se pose est : dans quels chemins intervient directement le cation Sr^{2+} ?

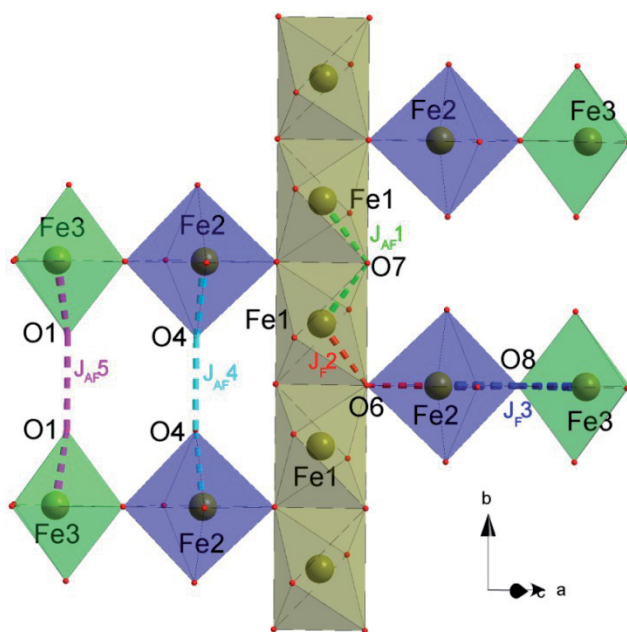


Figure II-135 : les cinq premiers chemins d'échange dans le phosphate $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

La Figure II-136 montre la position de Sr^{2+} au voisinage des polyèdres de Fe^{3+} et P^{5+} les plus proches. En localisant les chemins d'échange comme ils sont indiqués dans (Figure II-135) et en les isolant les uns des autres on s'aperçoit que le strontium n'intervient pas au niveau du chemin d'échange J1, J2 et évidemment J3 (Figure II-137) sachant que ces trois sont des chemins de super-échange. Par contre Sr^{2+} intervient directement au niveau des chemins d'échange J4 et J5 (Figure II-138) sachant que dans ce cas, il s'agit de chemin de super super-échange.

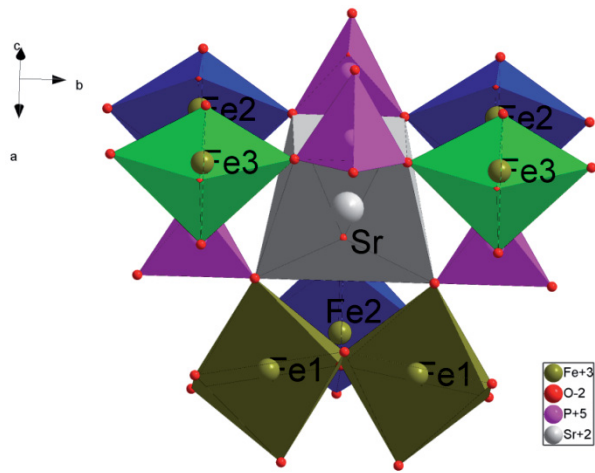


Figure II-136 : dessin montrant la position de Sr^{2+} par rapport aux polyèdres de Fe^{3+} et P^{5+} les plus proches dans $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

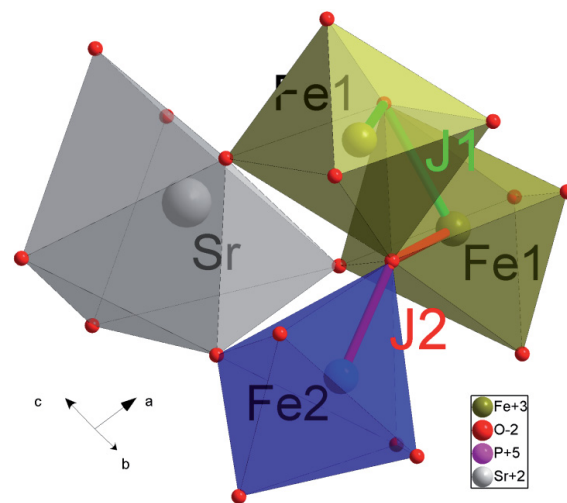


Figure II-137 : dessin des chemins d'échange J1 et J2 dans lesquels le Sr^{2+} n'intervient pas dans $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

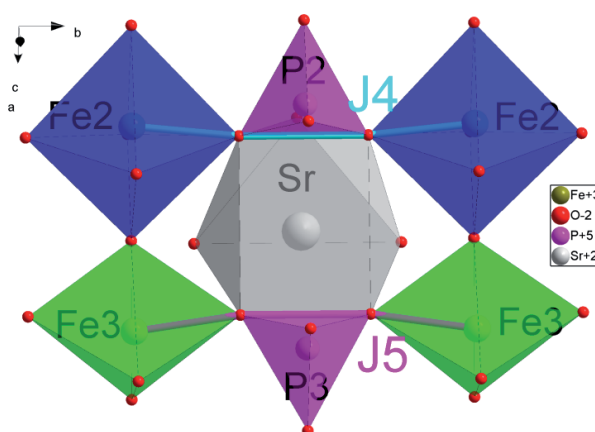


Figure II-138 : dessin des chemins d'échange J4 et J5 dans lesquels le Sr^{2+} peut intervenir dans $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

Pour un atome polyélectronique Heisenberg a généralisé l'expression du potentiel d'interaction entre deux spins par $\mathcal{H}_{\text{éch}} = -\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ appelé Hamiltonien d'échange, où S_i

et S_j sont les moments angulaires de spin et J_{ij} est l'intégrale d'échange. Si on définit une intégrale d'échange effective moyenne notée $J_{éch}$ telle que $\mathcal{H}_{éch} = -J_{éch} \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2zJ_{éch} \mathbf{S}^2$, alors cette intégrale $J_{éch}$ est liée à la température de transition T_c par la relation $J_{éch} = kT_c \frac{3}{2} \left[\frac{1}{zS(S+1)} \right]$. Donc une augmentation de l'intégrale d'échange implique celle de la température de transition.

Dans un solide, les intégrales de recouvrement expriment et facilitent l'interprétation des interactions entre les orbitales atomiques, car elles correspondent à l'interpénétration des nuages électroniques de deux atomes voisins. Donc, la valeur de cette intégrale dépend à la fois de la distance séparant les deux atomes en question et de la polarisabilité du nuage électronique de l'anion, due aux interactions avec les atomes voisins. On introduit le pouvoir polarisant d'un cation qui est la capacité d'un cation à créer un champ électrique autour de lui et de polariser les liaisons chimiques qu'il forme avec les anions environnants et donc de déformer les nuages électroniques de ces anions. Il peut être calculé par : $p = \frac{Z}{r}$ où Z est la charge du cation et r le rayon ionique. Si on compare le pouvoir polarisant de P^{5+} à celui de Si^{4+} , par exemple, on trouve que $p(P^{5+}) > p(Si^{4+})$ car $z(P^{5+}) > z(Si^{4+})$ et $r(P^{5+})_{[4]} = 0,17 \text{ \AA} < r(Si^{4+})_{[4]} = 0,26 \text{ \AA}$. Par conséquent, on peut estimer qu'un moyen de contrebalancer le pouvoir polarisant de l'atome P^{5+} consiste à introduire un atome de grande taille et donc de grande polarisabilité permettant ainsi d'augmenter les valeurs des intégrales d'échange $Fe^{3+}(d^5) - O^{2-}(p^6)$ par augmentation de la densité électronique des oxygènes. Cette densité électronique étant déjà affaiblie par le grand pouvoir polarisant de P^{5+} , on peut augmenter la valeur des intégrales d'échange et au final la température de transition. Les chemins d'échange J4 et J5 des deux oxygènes intervenant dans chaque chemin font partie des polyèdres $[PO_4]$ mais font aussi partie de l'environnement du Sr^{2+} et donc seront sûrement affectés par la taille et ainsi la polarisabilité de l'ion qui remplacera le Sr^{2+} dans le sens où il contrebalancera la perte de densité électronique en faveur de P^{5+} .

Chapitre 2

Croissance cristalline de la phase $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ par combinaison Bridgman/flux, analyse des cristaux obtenus, résolution sur monocristal et description structurale.

Sommaire

III- Croissance cristalline de la phase $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ par combinaison Bridgman/flux, analyse des cristaux obtenus, résolution sur monocristal et description structurale	118
III-1- Synthèse, croissance et résolution structurale des phases $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb)	118
III-1-1- Synthèse des poudres	118
III-2- Croissance cristalline de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	119
III-2-1- Essais de croissance par fusion de zone verticale associée au four à image	119
III-2-2- Microscopie électronique à balayage + analyse chimique par EDS	124
III-2-2-a- Résultats	124
III-2-3- Etude Mössbauer	124
III-2-3-a- Appareillage	124
III-2-3-b- Résultats	125
III-3- Croissance cristalline de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	126
III-3-1- Méthode de la zone flottante verticale associée au four à image :	126
III-3-2- Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec EDS	130
III-3-3- Analyse par spectroscopie Mössbauer	131
III-4- Croissance par combinaison Bridgman/flux	132
III-5- Analyse des cristaux obtenus par croissance par combinaison Bridgman/flux	134
III-5-1- Analyse MEB/EDS	134
III-5-2- Microsonde Castaing EPMA et analyse des cartographies élémentaires par WDS	135
III-5-3- L'orientation cristallographique du cristal	137
III-5-4- Caractérisation par diffraction des RX, affinement structural	138
III-5-5- Résolution structurale sur monocristal	142
III-6- Description de la structure cristallographique	148
III-7- Analyse enthalpique différentielle	153
III-8- Croissance cristalline et facettage	154
III-8-1- Discussion	155
III-8-2- Facettage	156
III-9- Conclusion	167

Liste des figures

Figure III-1 : image d'un barreau rectiligne.....	119
Figure III-2 : l'appareillage de haute pression et outils utilisés pour la préparation des barreaux.....	120
Figure III-3 : Comparaison entre le diffractogramme RX sur poudre de la pastille de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et celui du barreau d'alimentation pour l'expérience de fusion de zone.	121
Figure III-4 : Première découpée du massif solidifié de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	122
Figure III-5 : Deuxième découpée du massif solidifié de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	122
Figure III-6 : Troisième découpée du massif solidifié de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	123
Figure III-7 : Comparaison des diffractogrammes RX sur poudres de la phase $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ provenant de la pastille, du barreau et des trois coupes du massif solidifié (début, milieu et fin de solidification).....	123
Figure III-8 : Spectre Mössbauer de la section appartenant au barreau d'alimentation.....	125
Figure III-9 : Spectre Mössbauer de la section du massif solidifié.....	126
Figure III-10 : Diffractogramme X du bas du massif solidifié (début) contenant $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3 + \text{FePO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	127
Figure III-11 : Diffractogramme X du milieu du massif solidifié (milieu) contenant $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3 + \text{FePO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	128
Figure III-12 : Diffractogramme X du sommet du massif solidifié (fin) contenant $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3 + \text{FePO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	128
Figure III-13 : Diffractogramme X du barreau d'alimentation (bas fondu ; en contact avec le massif solidifié) contenant $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3 + \text{FePO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	129
Figure III-14 : Diffractogramme X du barreau d'alimentation traité à 850°C contenant $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3 + \text{FePO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	129
Figure III-15 : comparaison des diffractogrammes X.....	130
Figure III-16 : Spectre Mössbauer d'une section du massif solidifié.	132
Figure III-17 : le profil thermique utilisé dans le four Bridgman lors de la croissance cristalline.....	133
Figure III-18 : image du four Bridgman utilisé pour la croissance.....	133
Figure III-19 : image du cristal $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ obtenu par croissance Bridgman/flux.	134
Figure III-20 : image MEB de la facette du cristal $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ obtenu par croissance Bridgman/flux.....	134
Figure III-21 : cartographies WDS pour le fer (gauche) et le phosphore (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ poudre (zone A).....	135
Figure III-22 : cartographies WDS pour le plomb (gauche) et l'oxygène (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ poudre (zone A).....	136
Figure III-23 : cartographies WDS pour le fer (gauche) et le phosphore (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ poudre (zone B).....	136
Figure III-24 : cartographies WDS pour le plomb (gauche) et l'oxygène (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ poudre (zone B).....	136
Figure III-25 : cartographies WDS pour le fer (gauche) et le phosphore (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ cristal.....	136
Figure III-26 : cartographies WDS pour le plomb (gauche) et l'oxygène (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ cristal.....	137

Figure III-27 : orientation de la plaquette obtenue du cristal de composition $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ par la méthode de Laue	138
Figure III-28 : comparaison entre les diffractogrammes RX sur poudres des composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ A=Pb, Ca, Sr.....	138
Figure III-29 : affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	139
Figure III-30 : affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{CaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	140
Figure III-31 : affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	141
Figure III-32 : (a), (b) et (c) la dépendance en température des paramètres de maille de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$; (d) dépendance en température de la masse volumique calculée de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	148
Figure III-33 : dessin montrant les trois types de sites du fer et comment ils se connectent pour former des chaînes infinies parallèlement à la direction b	149
Figure III-34 : dessin de deux couches formées par la liaison des "mille-pattes", ces deux couches (haut et bas) sont liées entre elles par le biais des tétraèdres $[\text{PO}_4]$: P(1), P(2) et P(3).	150
Figure III-35 : vue globale de la structure de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ montrant les deux canaux s'étendant parallèlement à la direction b	150
Figure III-36 : dessins montrant comment les tétraèdres $[\text{PO}_4]^{3+}$ interviennent pour lier les chaînes formées par les environnements des atomes Fe^{3+} en formant la structure tridimensionnelle.....	151
Figure III-37 : dessin simplifié montrant comment les faces du prisme trigonal monocapé et distordu PbO_7 sont ouvertes sur des canaux s'étendant parallèlement à la direction b	152
Figure III-38 : analyse d'enthalpie différentielle DSC de la poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	154
Figure III-39 : couches atomiques successives parallèles au plan (001) vues perpendiculairement à la direction c. Les atomes Fe^{3+} sont représentés en vert, les atomes O^{2-} en rouge, les atomes Pb^{2+} en gris et les groupements $(\text{PO}_4)^{3-}$ en violet.	157
Figure III-40 : couche C(001)(1) montrant l'arrangement des Fe^{3+} et des groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$	157
Figure III-41 : la couche C(001)(2) montrant l'arrangement des Fe^{3+} , Pb^{2+} , O^{2-} et des groupements $(\text{PO}_4)^{3-}$	158
Figure III-42 : couches parallèles au plan (100). On voit que la première couche C(100)(1) peut être divisée en deux sous couches équivalentes.	159
Figure III-43 : dessin de la couche C(100)(1). Les boules bleues et vertes représentent les séquences dans les directions b et c , respectivement.	159
Figure III-44 : dessin de la couche C(100)(2).	159
Figure III-45 : dessin des couches parallèlement au plan (110).....	160
Figure III-46 : dessin des couches parallèlement au plan (-110). En comparant avec la figure 2-31 on voit qu'il s'agit des mêmes couches.	160
Figure III-47 : dessin de la couche C(110)(1).	161
Figure III-48 : dessin de la couche C(110)(2).	161
Figure III-49 : dessin de la couche C(010)(1) parallèle au plan (010).	161
Figure III-50 : dessin de la couche C(010)(1) parallèle au plan (010) vue parallèlement à b.	162
Figure III-51 : dessin des couches parallèles au plan (101).	162
Figure III-52 : dessin de la couche C(101)(1) parallèle au plan (101).	163

Figure III-53 : dessin de la couche C(101)(2) parallèle au plan (101).....	163
Figure III-54 : dessin des couches parallèles au plan (-101).....	164
Figure III-55 : dessin de la couche C(-101)(1) parallèle au plan (-101).	164
Figure III-56 : la couche C(-101)(2) parallèle au plan (-101).....	165

Liste des tableaux

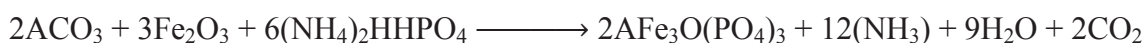
Tableau III-1 : les compositions chimiques déterminées par EDS sur massif solidifié de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (% atomique).....	124
Tableau III-2 : Paramètres hyperfins obtenus pour le barreau d'alimentation.....	125
Tableau III-3 : Paramètres hyperfins obtenus pour le massif solidifié.	126
Tableau III-4 : Résultat de l'analyse des diffractogrammes RX par affinement LeBail.....	130
Tableau III-5 : les résultats de l'analyse MEB+EDS (% atomique)	131
Tableau III-6 : Paramètres hyperfins obtenue pour le massif solidifié.	132
Tableau III-7 : résultat de l'analyse EDS (en % atomique) de la facette du cristal $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ obtenu par croissance Bridgman/flux.....	135
Tableau III-8 : les paramètres d'affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	139
Tableau III-9 : les paramètres d'affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{CaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	140
Tableau III-10 : les paramètres d'affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	141
Tableau III-11 : les détails de la collecte des données DRX et des affinements de la structure de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à température ambiante et à 973 K.	144
Tableau III-12 : positions atomiques affinées de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à 293 K.....	145
Tableau III-13 : paramètres de déplacements atomiques harmoniques affinés de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à 293 K.	146
Tableau III-14 : positions atomiques affinées de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à 973 K.....	146
Tableau III-15 : paramètres de déplacements atomiques harmoniques affinés de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à 973 K.	147
Tableau III-16 : les distances interatomiques (Å) dans $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à température ambiante.	148
Tableau III-17 : les distances A-O dans $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).	152
Tableau III-18 : paramètres et volume de maille et compacité obtenues pour les composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ avec A = Ca, Sr et Pb.....	153
Tableau III-19 : facteurs de Jackson calculés pour la structure $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	155
Tableau III-20 : les charges considérées lors du calcul des densités d'énergie de liaison.	156
Tableau III-21 : le calcul des densités de liaison pour les couches parallèles aux plans (100), (110), (010) et (001).....	166

III- Croissance cristalline de la phase $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ par combinaison Bridgman/flux, analyse des cristaux obtenus, résolution sur monocristal et description structurale

III-1- Synthèse, croissance et résolution structurale des phases $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb)

III-1-1- Synthèse des poudres

$\text{CaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ sont synthétisés par réaction à l'état solide en mélangeant les réactifs initiaux en poudre : CaCO_3 (High Tech Company, 99,95%) ou SrCO_3 (Cerac, 99,5%), Fe_2O_3 (Analyticals Carlo Erba, 99%) et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Prolabo Rhône-Poulenc, 97-100%). La réaction mise en jeu est la suivante :



Le mélange stœchiométrique est ensuite prétraité thermiquement à 100, 200 et 400 °C pour éliminer les espèces volatiles (NH_3 , H_2O et CO_2). Les poudres récupérées sont ensuite pressées sous forme de pastille à 155 bars, puis chauffées à 1000°C durant 48 heures.

La poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ est préparée par la méthode de co-précipitation. Les réactifs utilisés, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_9$ (R. P. Normapur Prolabo, 98,0%) et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Prolabo Rhône-Poulenc, 97-100%) sont d'abord solubilisés séparément dans un minimum d'eau distillée, et ensuite mélangés en ajoutant en premier la solution de fer à celle de plomb et puis ce mélange Fe/Pb à la solution de phosphore tout en agitant la solution finale. Au fur et à mesure qu'on ajoute le mélange Fe/Pb, on observe la formation d'une suspension solide colloïdale de couleur jaune très claire et la solution devient visqueuse. Le bécher contenant cette solution finale est chauffé dans un bain de sable pour éliminer les espèces volatiles. La poudre récupérée est broyée dans un mortier en agate pour homogénéiser mécaniquement le mélange réactionnel. Ensuite, la poudre broyée est traitée thermiquement à 400 °C durant 24 heures, puis récupérée, broyée et pressée sous forme de pastille à 155 bars, et enfin traitée à 890 °C pendant 48 heures. Les trois poudres, $\text{CaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ sont de couleur rouge foncée.

III-2- Croissance cristalline de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$

III-2-1- Essais de croissance par fusion de zone verticale associée au four à image

La première expérience de croissance s'est faite par la méthode de la zone flottante verticale au four à image équipé de deux lampes UV comme source de rayonnement servant à chauffer jusqu'à fusion la zone. Nous rappelons en annexe (Annexe VII-1-) les origines du four à image comme méthode de production de haute température pour la fusion de zone. L'obtention des cristaux de taille millimétrique, voir centimétrique, quand c'est possible, exige la préparation de poudres en grande quantité. Or, pour obtenir des poudres homogènes et constituées de grains réactifs, il faut adopter des méthodes de synthèse pouvant donner lieu à des particules plus petites que celles obtenues par broyage dans des mortiers. La co-précipitation, utilisée auparavant pour la synthèse de petites quantités, fait partie de ces méthodes. Donc une fois la poudre obtenue en grande quantité, elle est soigneusement broyée, mélangée et placée dans un doigt de gant en latex scellé pour compression sous forme de barreau à 1500 kg.cm^{-2} . Les barreaux formés sont traités thermiquement à 880 °C durant 72 heures. Ces barreaux doivent être le plus rectiligne possible et suffisamment denses pour éviter la remontée du liquide de la zone fondue par capillarité. L'un formera le germe polycristallin initial et l'autre le barreau d'alimentation.

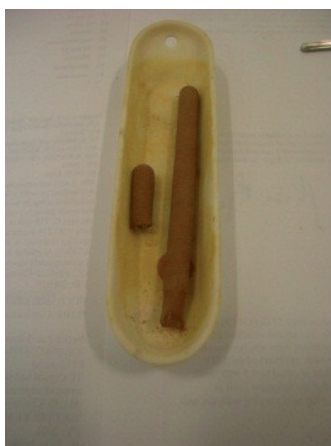


Figure III-1 : image d'un barreau rectiligne.



Figure III-2 : l'appareillage de haute pression et outils utilisés pour la préparation des barreaux.

Le matériau choisi pour le premier essai de croissance par four à image fut $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ compte tenu de la facilité à obtenir la poudre monophasée. Pour faire croître un cristal par la méthode de la zone flottante verticale nous avons besoin de synthétiser ~ 30 g de matériau. L'expérience de croissance par la méthode de la zone flottante verticale a échoué à cause de la formation des bulles qui rendent la zone instable. En augmentant la pression en oxygène à l'intérieur du tube de quartz jusqu'à 9 bars, la pression maximale atteignable dans le four, nous avons pu stabiliser la zone pendant une heure, mais les bulles persistant, celle-ci a fini par chuter. Nous avons néanmoins pu caractériser les phases formées dans les premiers stades de croissance et ainsi expliquer l'origine des bulles de gaz.

Le massif récupéré est découpé, puis certains morceaux sont broyés pour être analysés par DRX. La poudre résultante après broyage du cristal est de même couleur que la poudre synthétisée pour la fabrication des barreaux. L'analyse par diffraction des rayons X montre que pour les trois sections découpées du massif solidifié la phase $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ est

bien présente et que contrairement au barreau d'alimentation le pic caractéristique de la phase FePO_4 présent à 26° a disparu.

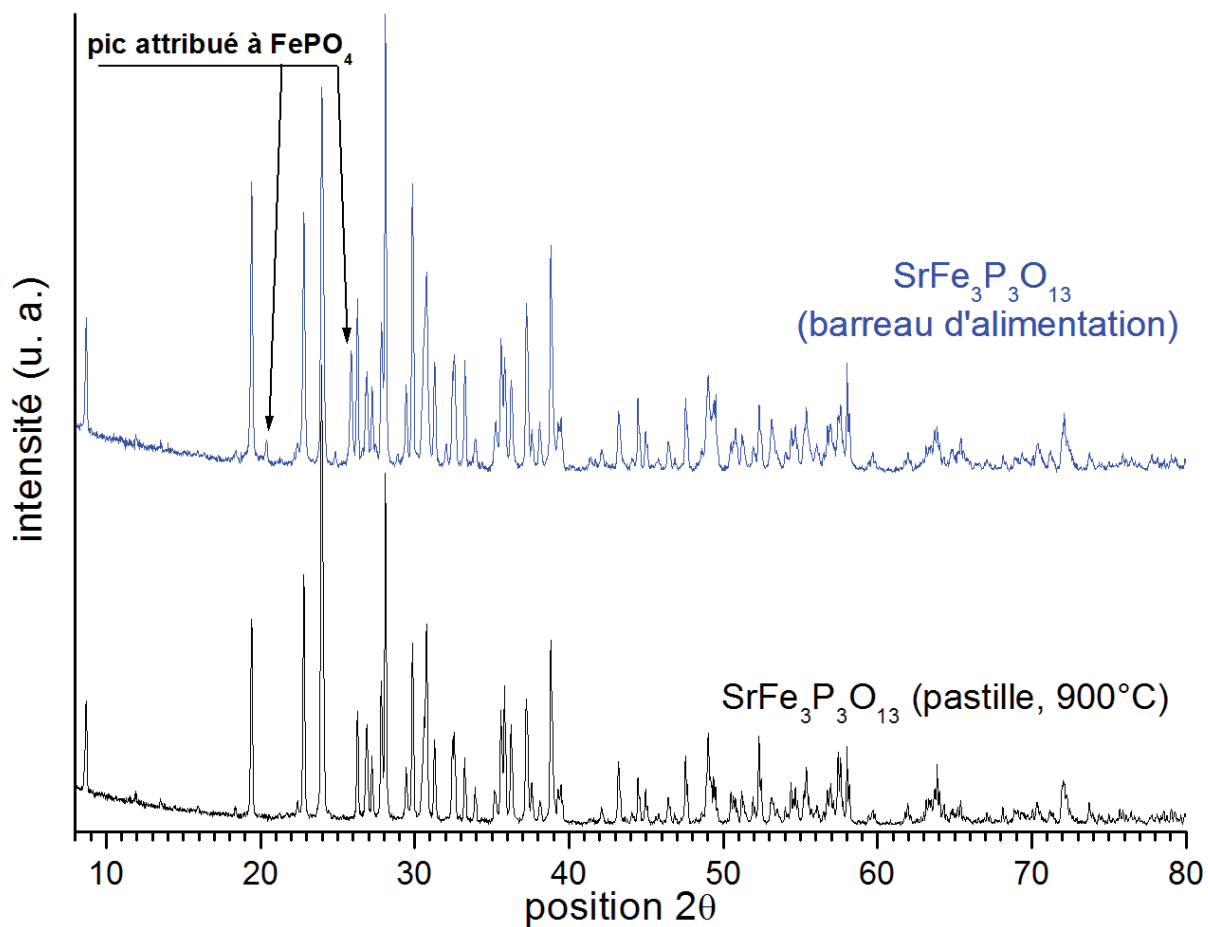


Figure III-3 : Comparaison entre le diffractogramme RX sur poudre de la pastille de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et celui du barreau d'alimentation pour l'expérience de fusion de zone.

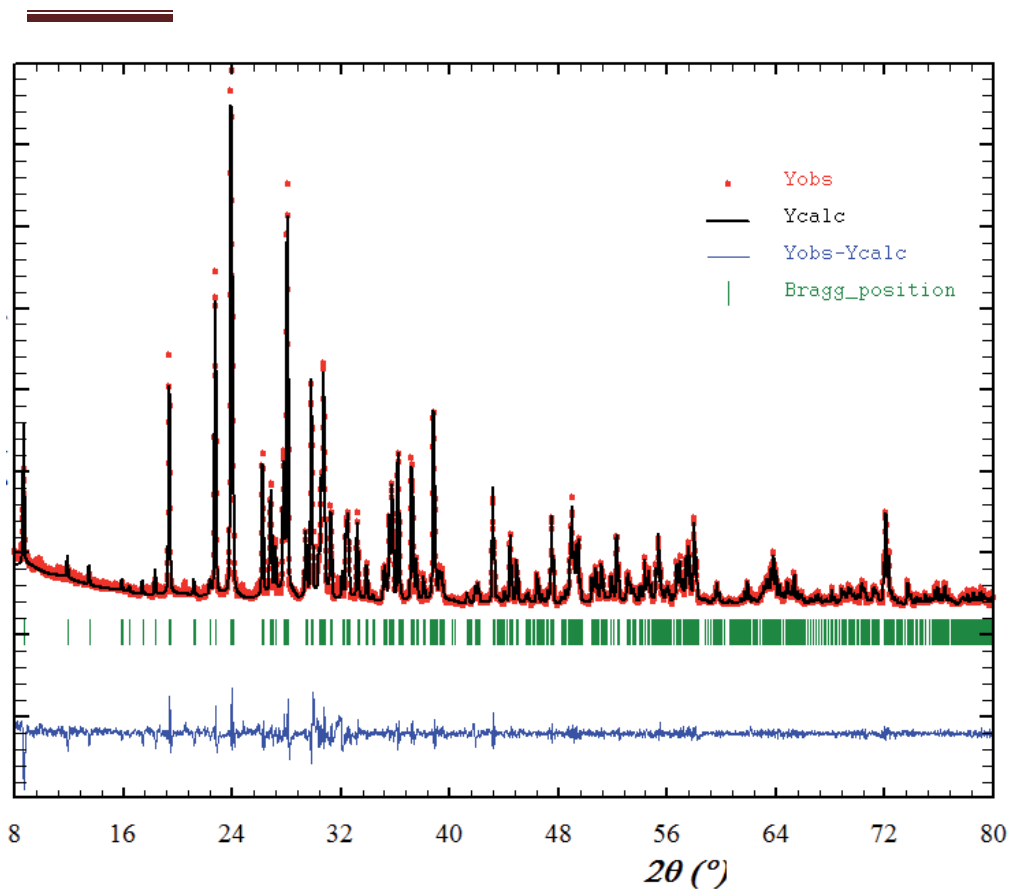


Figure III-4 : Première découpée du massif solidifié de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

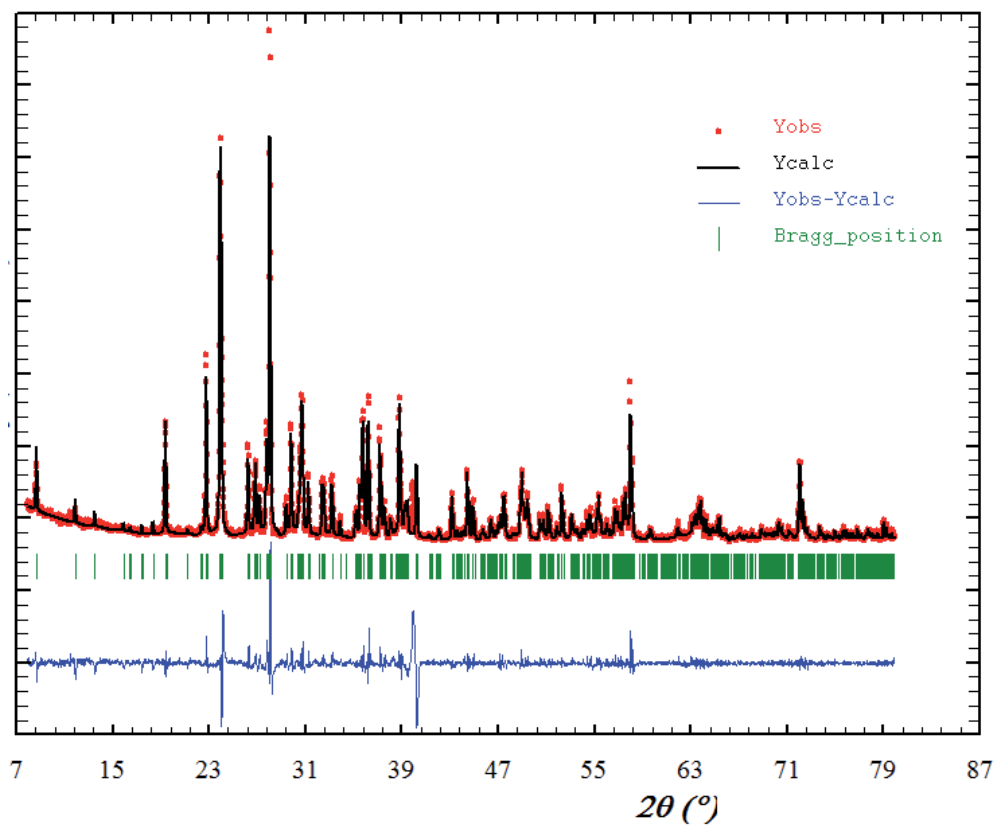


Figure III-5 : Deuxième découpée du massif solidifié de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

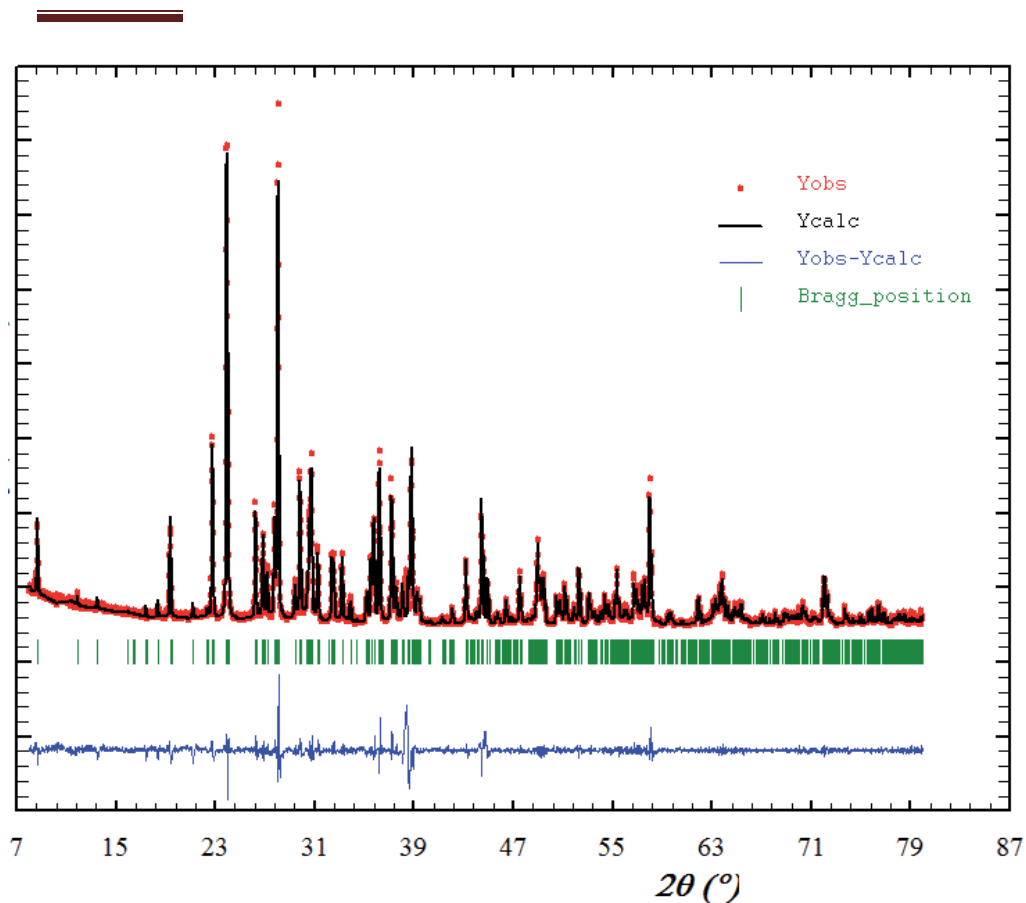


Figure III-6 : Troisième découpée du massif solidifié de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

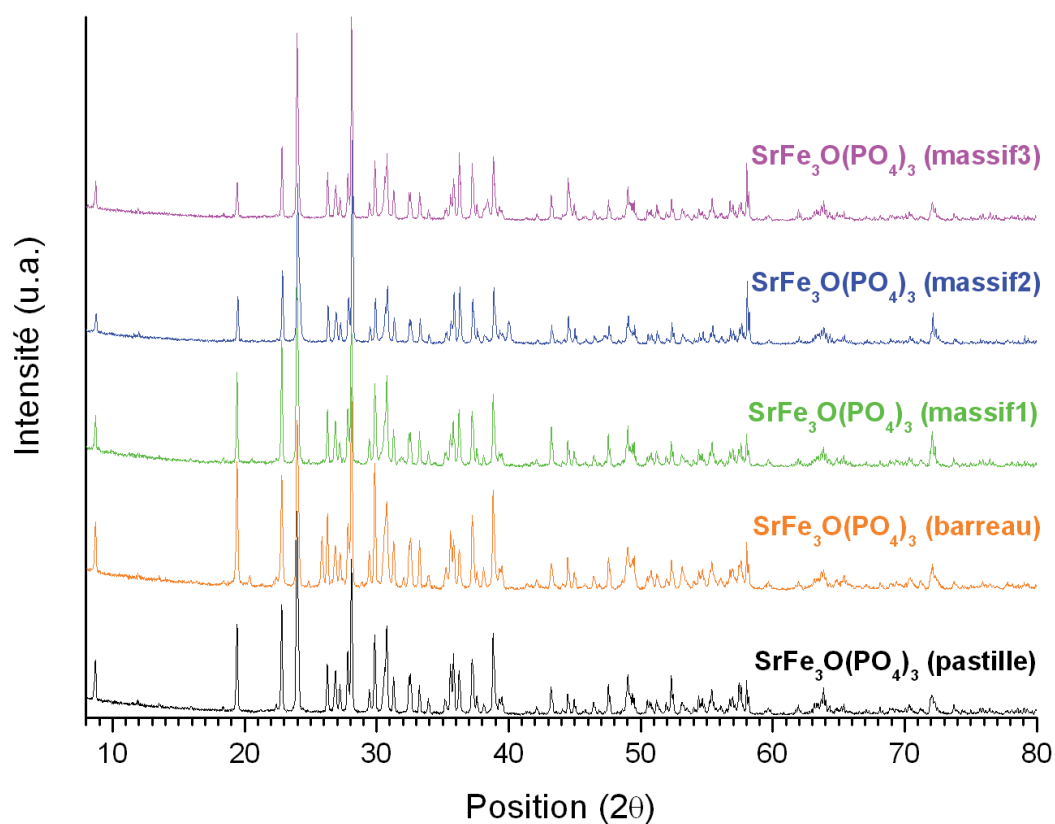


Figure III-7 : Comparaison des diffractogrammes RX sur poudres de la phase $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ provenant de la pastille, du barreau et des trois découpes du massif solidifié (début, milieu et fin de solidification)

III-2-2- Microscopie électronique à balayage + analyse chimique par EDS

III-2-2-a- Résultats

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec une analyse EDS (Annexe VII-2-) a été faite sur des sections découpées du massif solidifié obtenu au four à image. Il s'agit des échantillons prélevés à côté de ceux étudiés par DRX. Les résultats des compositions obtenues par EDS sont rassemblés dans le Tableau III-1 :

Localisation de la section transverse	Zone	Sr% at.	Fe% at.	P% at.
Début de solidification	Cœur claire h=1mm	17	35.8	47.2
	Cœur gris h=1mm	12.5	38.9	48.6
	Analyse globale h=1mm	13	38.4	48.6
Milieu de solidification	Périphérie gris majoritaire h=1mm	11.9	38.8	49.2
	Périphérie foncé h=1mm	14.7	33.6	51.7
	Périphérie clair h=1mm	10.5	41.9	47.5
Fin de solidification	Périphérie gris majoritaire h=0,7mm	11.8	38.4	49.8
	Périphérie foncé h=0,7mm	0	47.1	49.9
	Périphérie clair h=0,7mm	11.5	37.8	50.6

Tableau III-1 : les compositions chimiques déterminées par EDS sur massif solidifié de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (% atomique).

Les compositions présentent généralement un écart à la stœchiométrie. On observe en fin de croissance l'existence de FePO_4 .

III-2-3- Etude Mössbauer

Quelques principes de base de la spectroscopie Mössbauer sont rassemblés dans l'annexe (Annexe VII-3-).

III-2-3-a- Appareillage

Un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de ^{57}Co (matrice de Rhodium) à température ambiante. Les déplacements isomériques sont rapportés au fer α à 293 K.

III-2-3-b- Résultats

Afin de savoir si la formation des bulles n'est pas liée à la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} , nous avons découpé une section du massif solidifié et une autre du barreau d'alimentation afin de les analyser par spectroscopie Mössbauer. En effet, les analyses par spectroscopie Mössbauer révèlent l'absence du Fe^{2+} dans le barreau d'alimentation, comme attendu, alors que celle du massif solidifié contient bien une proportion du Fe^{2+} . Néanmoins, le pourcentage du Fe^{2+} est assez faible.

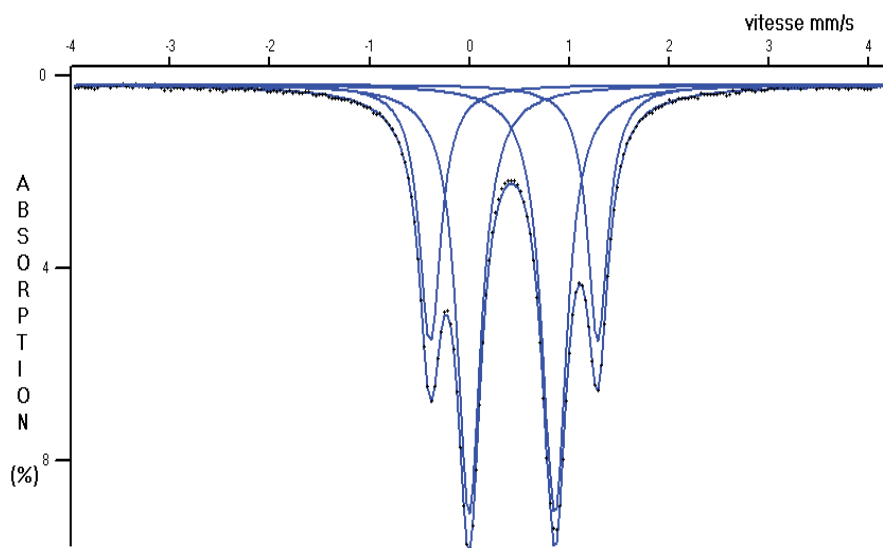


Figure III-8 : Spectre Mössbauer de la section appartenant au barreau d'alimentation.

Site	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ (mm/s)	%
Fe1	0,425	0,279	0,850	36
Fe2	0,421	0,211	1,665	32
Fe3	0,367	0,278	0,844	32

Tableau III-2 : Paramètres hyperfins obtenus pour le barreau d'alimentation.

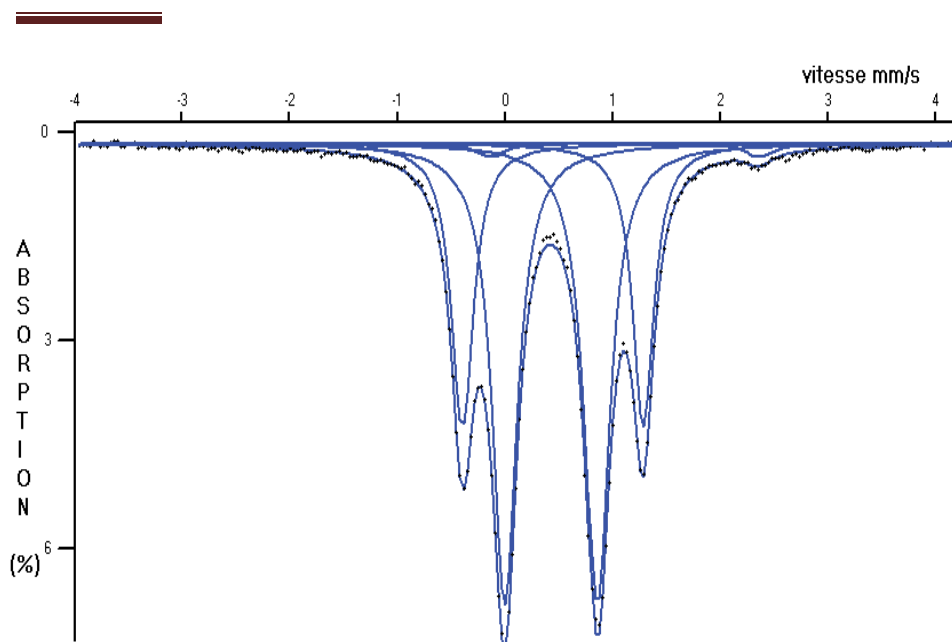


Figure III-9 : Spectre Mössbauer de la section du massif solidifié.

Site	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ (mm/s)	%	Sites
1	0,427	0.24	1,685	34	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
2	1.1	0,29	2.50	2,0	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
3	0,409	0.28	0,861	64	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$

Tableau III-3 : Paramètres hyperfins obtenus pour le massif solidifié.

Malgré que les premiers essais de croissance des cristaux de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ se soient avérés informateurs, nous avons essayé la composition $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

III-3- Croissance cristalline de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$

III-3-1- Méthode de la zone flottante verticale associée au four à image :

Le support polycristallin initial utilisé a pour composition $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et pour éviter la réduction du Fe^{3+} nous avons fixé la pression d'oxygène à 9 bars. Au début de l'expérience la zone était stable mais après 15 minutes les bulles ont commencé à se former et leur volume a augmenté avec le temps pour enfin exploser et provoquer ainsi l'effondrement de la zone fondue. Après plusieurs tentatives de mise en contact nous avons stoppé l'expérience. Nous avons ensuite suivi la même stratégie de caractérisation par DRX, MEB/EDS et spectroscopie Mössbauer.

Pour mettre en évidence l'origine des bulles nous avons choisi des sections du massif solidifié (tout début, milieu et fin de la solidification) pour l'analyser avec la microscopie MEB+EDX et avec de la spectroscopie Mössbauer pour s'assurer si le gaz dégagé est lié ou non à la réduction du Fe^{3+} .

Après avoir obtenu le massif solidifié nous avons coupé des sections correspondant au tout début (bas) (Figure III-14), milieu (Figure III-12) et fin (sommet) (Figure III-11) de la solidification, et que nous avons analysé par diffraction des rayons X. Nous avons aussi découpé deux zones du barreau d'alimentation, la première correspond à la partie basse qui forme la dernière zone fondue avant de mettre fin à l'expérience (Figure III-13) et la deuxième est une section découpée du haut du barreau d'alimentation (Figure III-14).

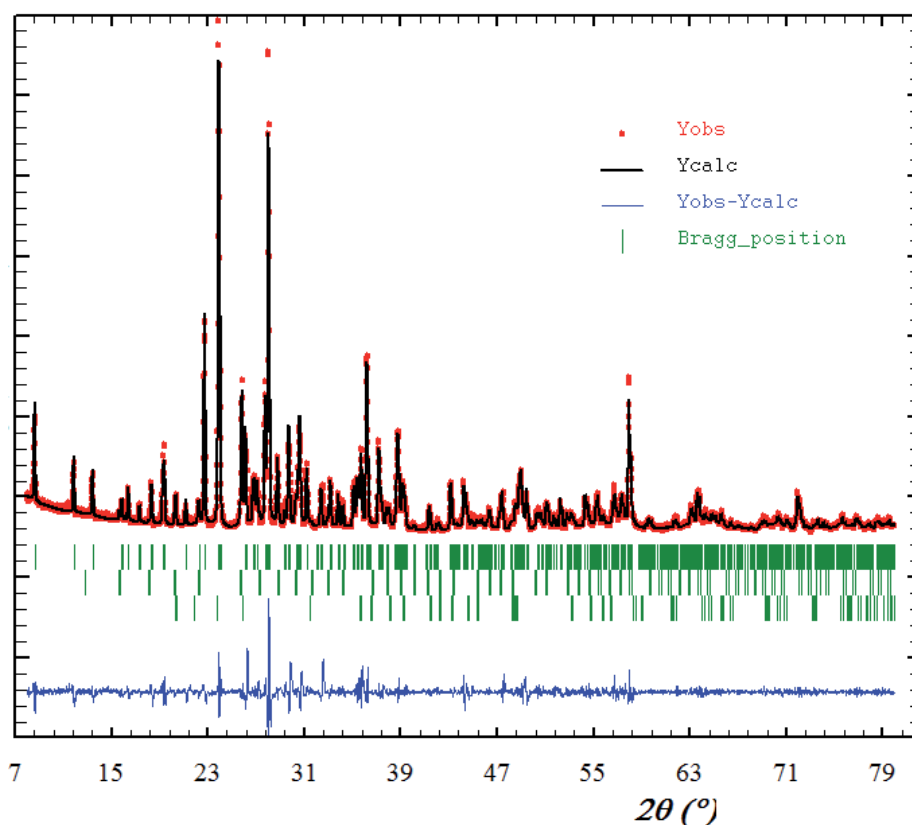


Figure III-10 : Diffractogramme X du bas du massif solidifié (début) contenant $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3 + \text{FePO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$.

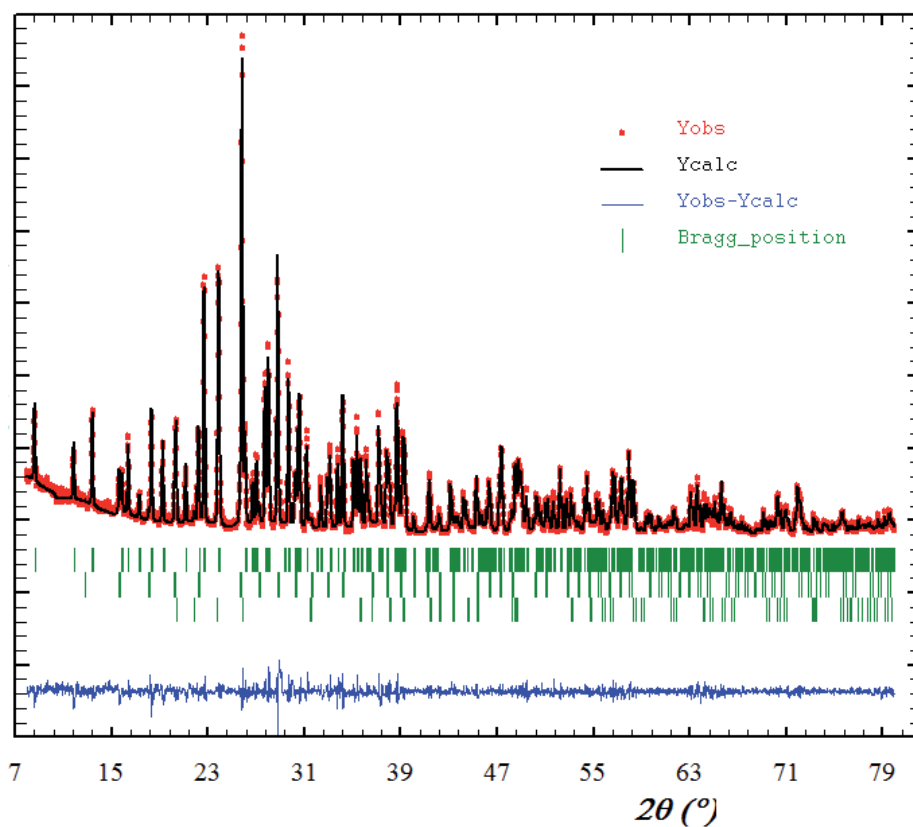


Figure III-11 : Diffractogramme X du milieu du massif solidifié (milieu) contenant $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3 + \text{FePO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$.

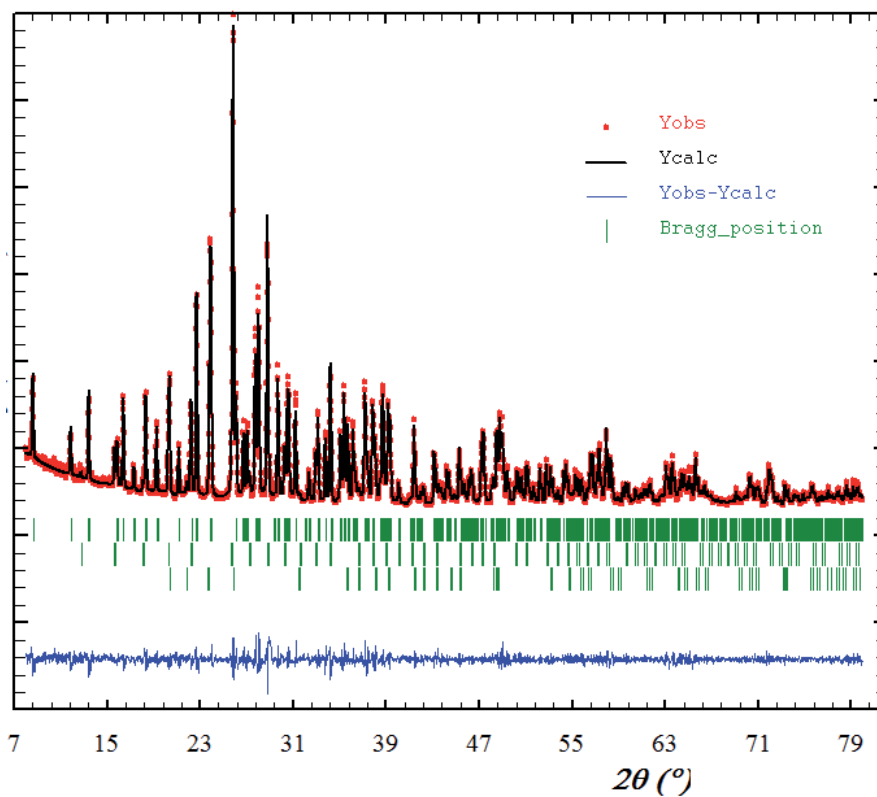


Figure III-12 : Diffractogramme X du sommet du massif solidifié (fin) contenant $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3 + \text{FePO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$.

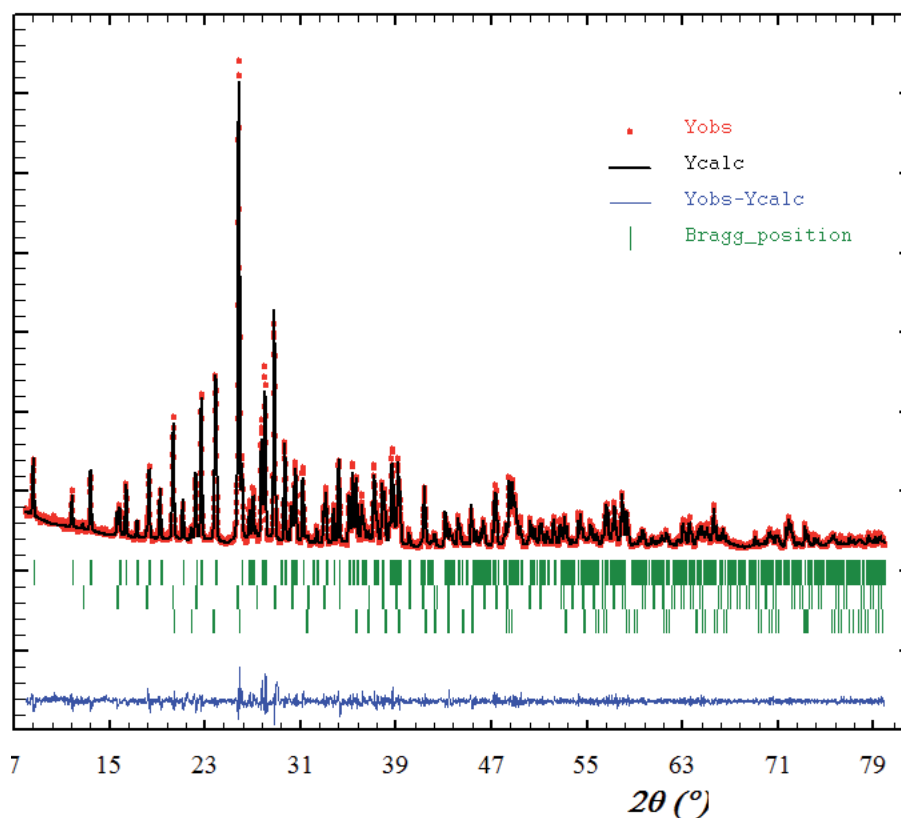


Figure III-13 : Diffractogramme X du barreau d'alimentation (bas fondu ; en contact avec le massif solidifié) contenant $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3 + \text{FePO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$.

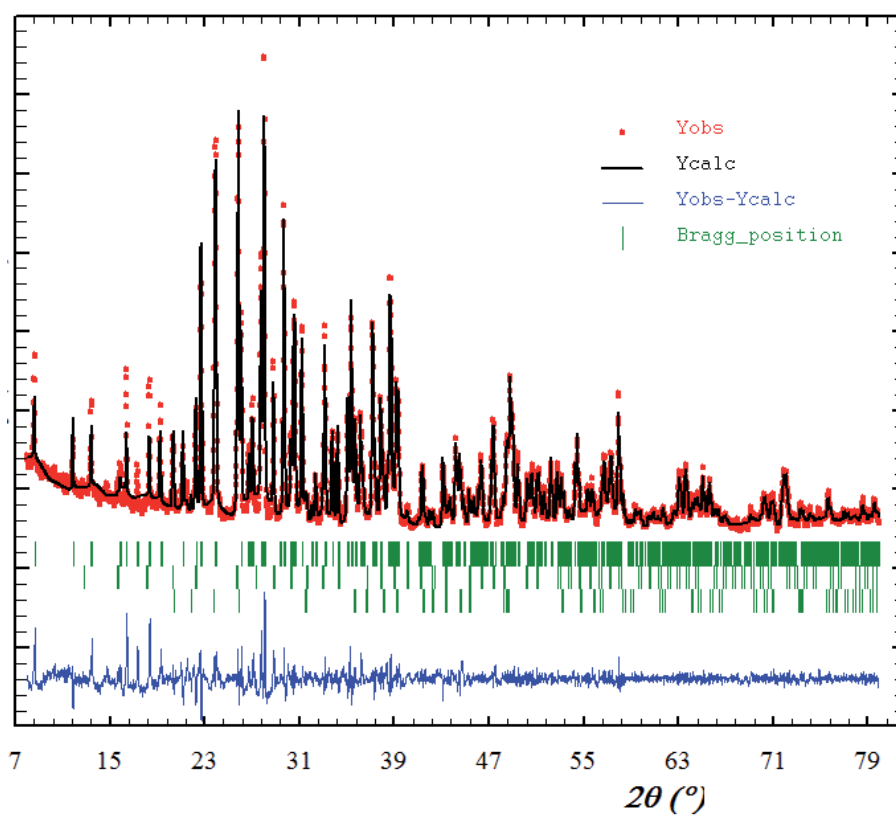


Figure III-14 : Diffractogramme X du barreau d'alimentation traité à 850°C contenant $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3 + \text{FePO}_4 + \text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$.

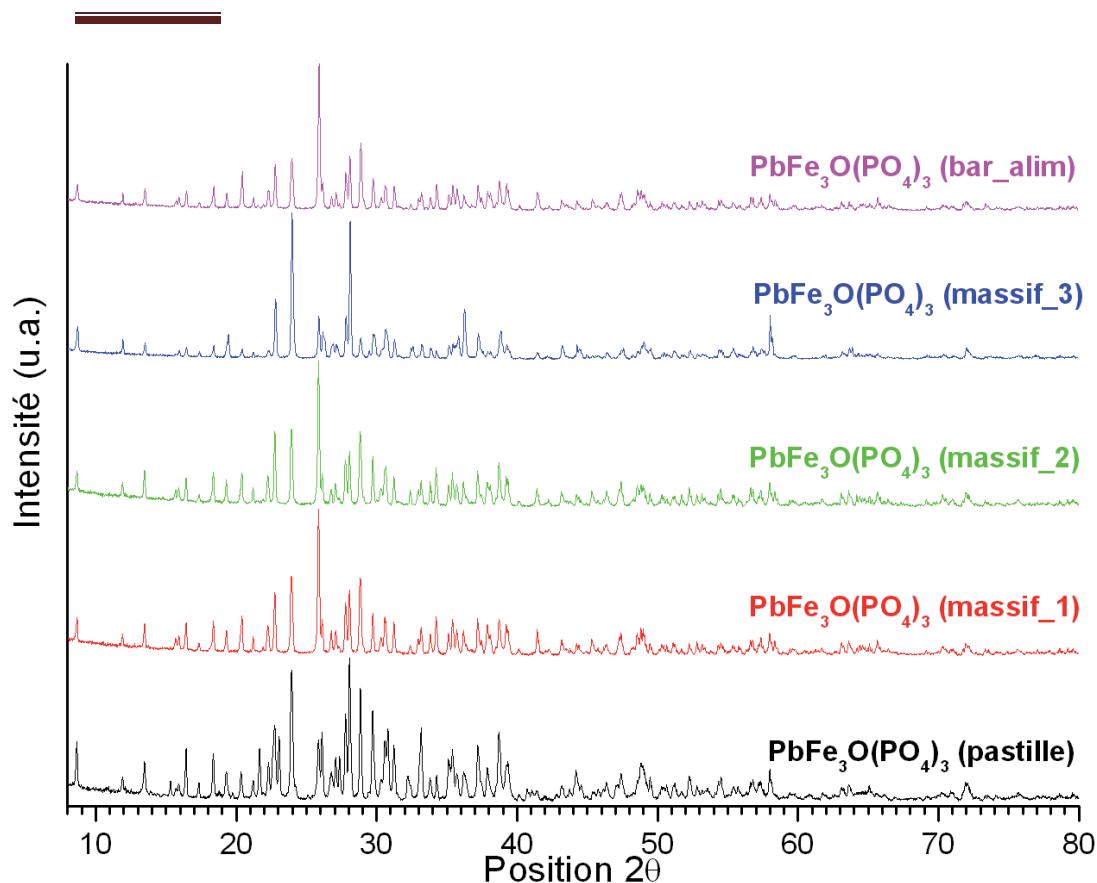


Figure III-15 : comparaison des diffractogrammes X.

Les résultats d'analyse de diffraction des RX sur des sections découpées du barreau d'alimentation, début, milieu et fin de la solidification et le bout du barreau d'alimentation en contact avec la dernière zone fondue est présentés dans le Tableau III-4 ci-dessous :

Partie analysée	Phases détectées
Barreau d'alim	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, FePO_4 , $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$
Début de la solidification	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, FePO_4 , $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$
Milieu du massif solidifié	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, FePO_4 , $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$
Fin de la solidification	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, FePO_4 , $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$
Bas fondu du barreau d'alim	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, FePO_4 , $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$

Tableau III-4 : Résultat de l'analyse des diffractogrammes RX par affinement LeBail.

III-3-2- Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec EDS

Les échantillons analysés par DRX sont enrobés dans la résine, polis et puis analysés par MEB et EDS afin de compléter les résultats obtenus par DRX. Comme l'analyse des diffractogrammes des deux sections provenant du haut (non fondu) et du bas (fondu) du barreau d'alimentation donne les mêmes résultats nous n'avons analysé par MEB+EDS que la

section du haut. Le Tableau III-5 résume l'ensemble des compositions chimiques déterminées par EDS :

échantillon	Zone	Pb% (atomique)	Fe%	P%	Formule approximative
Début de la solidification	Centre	31.27	20.28	48.45	$\text{Pb}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4$
	Centre	23.01	26.17	50.81	$\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$
	Centre	14.46	37.7	47.84	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$
	Centre	0	44.16	55.60	FePO_4
Milieu de la solidification	Centre	31.64	18.91	49.44	$\text{Pb}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4$
	Centre	<u>14.38</u>	<u>38.06</u>	<u>47.55</u>	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$
	Centre	0	70.70	29.09	Fe_3PO_7
	Périphérie	31.65	19.39	48.96	$\text{Pb}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4$
	Périphérie	22.63	26.56	50.81	$\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$
	Périphérie	<u>14.34</u>	<u>37.69</u>	<u>47.97</u>	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$
	Périphérie	0	70.7	29.14	Fe_3PO_7
Fin de la solidification	Centre	23.41	25.97	50.62	$\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$
	Centre	<u>14.31</u>	<u>37.87</u>	<u>47.82</u>	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$
	Centre	0	43.96	55.63	FePO_4
	Centre	0	44.16	55.57	FePO_4
Barreau d'alimentation	Périphérie	<u>14.64</u>	<u>37.10</u>	<u>48.26</u>	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$
	Centre	<u>14.16</u>	<u>38.57</u>	<u>47.26</u>	$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$
	Centre	0	43.59	56.13	FePO_4

Tableau III-5 : les résultats de l'analyse MEB+EDS (% atomique)

III-3-3- Analyse par spectroscopie Mössbauer

Nous avons choisi d'analyser la section découpée au milieu du massif solidifié par spectroscopie Mössbauer pour voir si le dégagement gazeux est dû à la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . L'analyse montre que seul le Fe^{3+} est présent dans l'échantillon ce qui suggère soit que l'origine des bulles n'est forcément due à la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} , soit que l'espèce Fe^{2+} ségrège à l'interface de solidification et provoque la chute de la zone fondue plus rapidement que dans le cas du strontium. On peut aussi envisager d'autres causes : les bulles proviennent du gaz piégé dans les joints de grain lors de la formation des barreaux, ou bien la condensation des phosphates (réactivité) due à l'absorption du rayonnement de corps noir des lampes halogènes par les groupements $[\text{PO}_4]^{3-}$ ce qui provoque un peuplement rapide des degrés de liberté de vibration et de rotation permettant à ces groupes de se volatiliser, hypothèse corroborée par les écarts à la stœchiométrie des compositions chimiques fournies par l'analyse EDS.

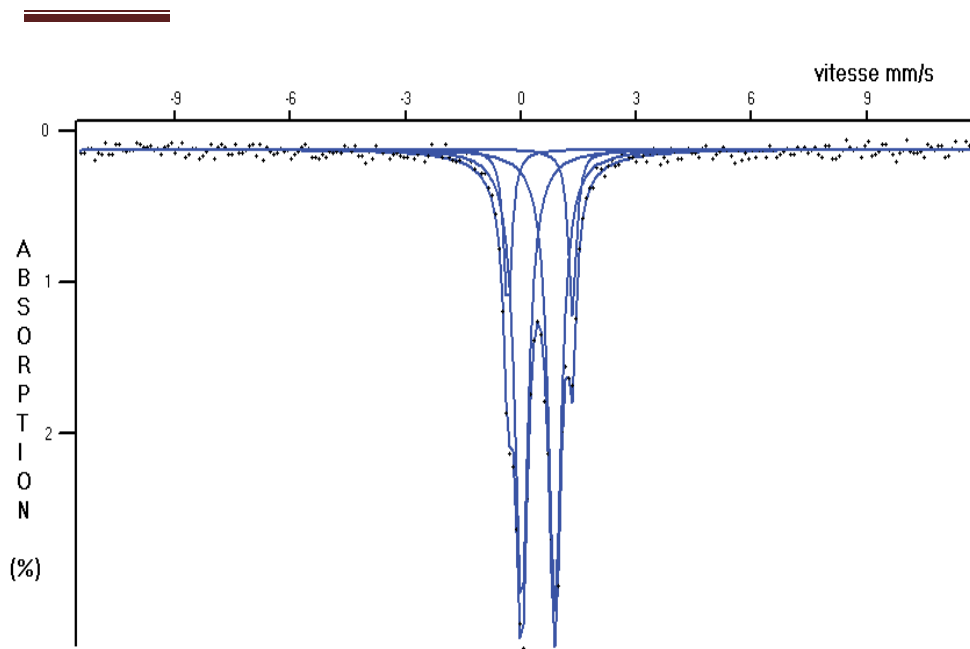


Figure III-16 : Spectre Mössbauer d'une section du massif solidifié.

Site	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ (mm/s)	%	Site
1	0,45	0.25	1.70	18	$\text{Fe}^{3+}[\text{O}_h]$
2	0,40	0.41	0,88	82	$\text{Fe}^{3+}[\text{O}_h]$

Tableau III-6 : Paramètres hyperfins obtenue pour le massif solidifié.

III-4- Croissance par combinaison Bridgman/flux

La combinaison de la méthode Bridgman verticale et la méthode du flux est une stratégie que nous avons adoptée puisqu'elle permet, d'un côté, d'abaisser la température de fusion, d'un autre côté vu le caractère vertical, elle permet d'explorer des équilibres successifs traversés à haute température et de découvrir des nouvelles phases chimiques. La méthode de Bridgman est détaillée dans l'annexe (annexe VII-4-). Des cristaux de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ont été obtenus par combinaison de la méthode de Bridgman avec celle des flux. Le flux utilisé, $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, est synthétisé par co-précipitation avec les mêmes réactifs que ceux utilisés pour la synthèse de la poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

Le mélange réactionnel de masse totale de 6 grammes en respectant le rapport molaire $n(\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2)/n(\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3)=1/5$, est broyé puis introduit dans un tube en platine de longueur 6,5 cm, le mélange occupe une hauteur de 4cm, ensuite le tube est scellé sous atmosphère. La Figure III-17 montre le profil thermique à l'intérieur du four Bridgman lors de l'expérience de croissance où le gradient de température dans la zone de translation (entre les deux zones plates) est $16^\circ\text{C}/\text{cm}$. Le creuset est placé dans la zone plate haute du

profil pour faire fondre le mélange réactionnel durant 48 heures. La translation se fait sur une distance totale de 12 cm avec une vitesse de 0,25 mm/h. Une fois la partie du tube qui contient la masse totale atteint la partie plate basse du profil thermique, la translation est arrêtée, puis l'ensemble du four est refroidi pendant 72 heures. Les Figure III-18 et Figure III-19 montrent respectivement le four Bridgman utilisé et le cristal obtenu à la fin de l'expérience de croissance.

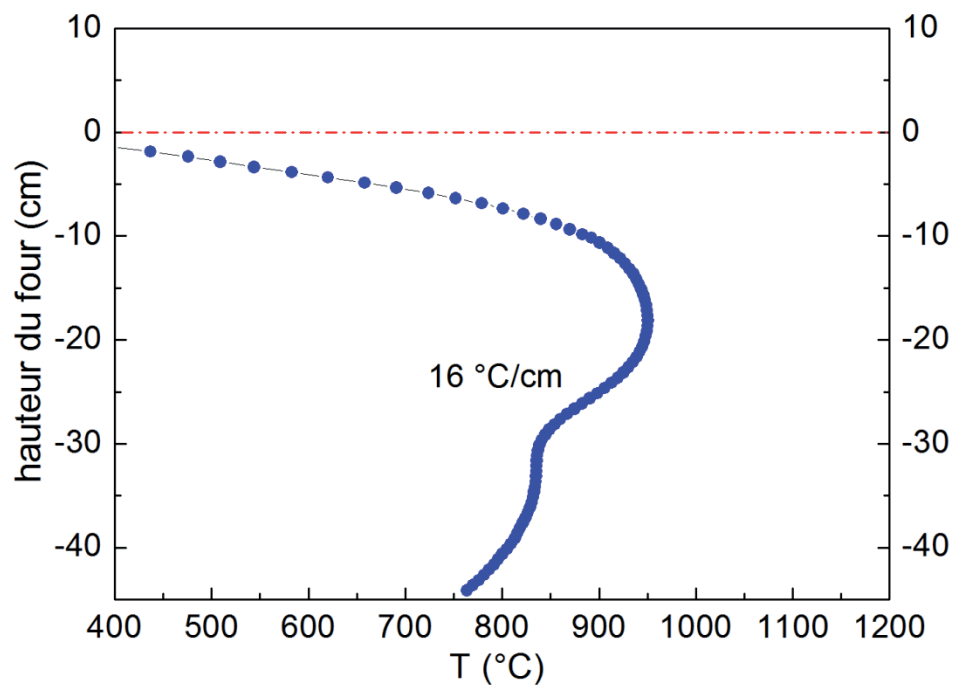


Figure III-17 : le profil thermique utilisé dans le four Bridgman lors de la croissance cristalline.



Figure III-18 : image du four Bridgman utilisé pour la croissance.

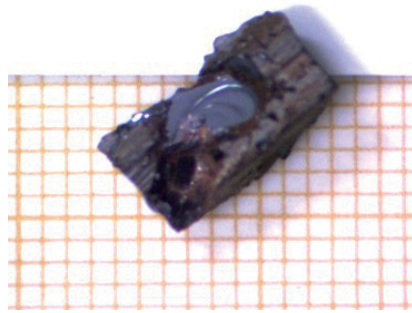


Figure III-19 : image du cristal $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ obtenu par croissance Bridgman/flux.

III-5- Analyse des cristaux obtenus par croissance par combinaison Bridgman/flux

III-5-1- Analyse MEB/EDS

L'analyse MEB/EDS est faite sur la facette naturelle du cristal obtenu et qui est montrée sur la Figure III-20. Le Tableau III-7 montre le résultat de l'analyse EDS sur trois zones différentes de la facette. On remarque qu'il y a un léger excès du phosphore et un léger déficit du fer par rapport à la teneur nominale de chaque élément qui doit être, à priori, Pb 15 % at. Fe 45 % at. et P 45 % at.

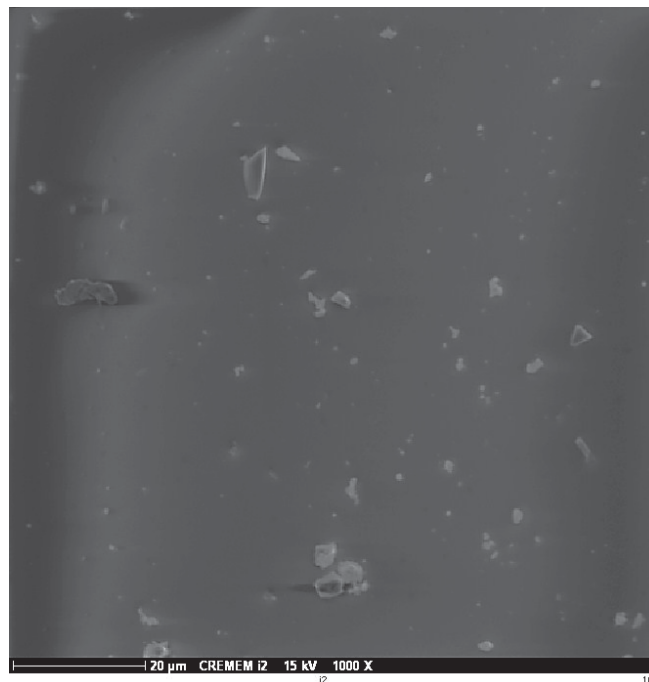


Figure III-20 : image MEB de la facette du cristal $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ obtenu par croissance Bridgman/flux.

Facette	zone	Pb% at.	Fe%	P%
	Zone 1	14.9	37.1	47.7
	Zone 2	14.9	38.2	46.9
	Zone 3	15.1	36.4	48.5

Tableau III-7 : résultat de l'analyse EDS (en % atomique) de la facette du cristal $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ obtenu par croissance Bridgman/flux.

III-5-2- Microsonde Castaing EPMA et analyse des cartographies élémentales par WDS

Les compositions chimiques déterminées par EPMA (voir plus de détails en Annexe VII-5-) ont été obtenues avec un appareil CAMECA SX-100 fonctionnant à 20 kV et 20 nA et un spectromètre à dispersion de longueur d'onde. La détermination quantitative est réalisée sur la base des mesures des intensités des lignes d'émission rayons X de L_α et M_α du plomb et les lignes d'émission K_α de Fe et P en utilisant comme composés références le plomb métallique, le fer métallique et l'apatite. La teneur en oxygène est déduite à partir de la composition cationique de manière à assurer la neutralité électrique. Donc les états d'oxydation des cations de plomb, fer et du phosphore sont supposés être 3+, 2+ et 5+ respectivement. Pour les échantillons polycristallins, des cartographies $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ des teneurs élémentales ont été réalisés à différents emplacements (Figure III-21 à Figure III-24), alors que pour le monocristal une cartographie de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ a été réalisée sur la facette (001) (Figure III-25 et Figure III-26).

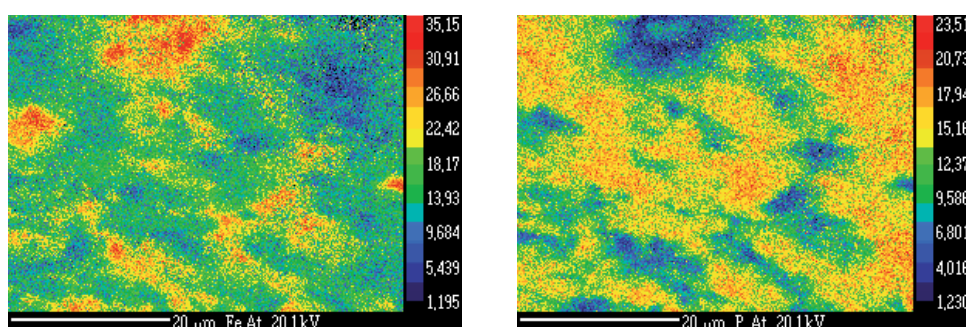


Figure III-21 : cartographies WDS pour le fer (gauche) et le phosphore (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ poudre (zone A).

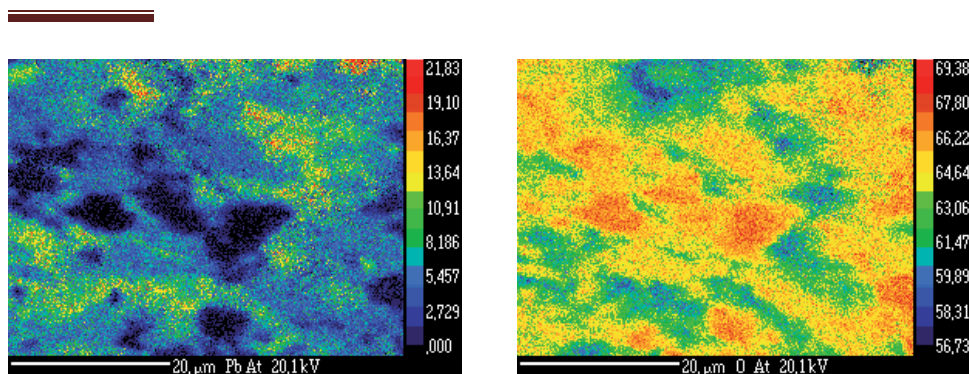


Figure III-22 : cartographies WDS pour le plomb (gauche) et l'oxygène (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ poudre (zone A).

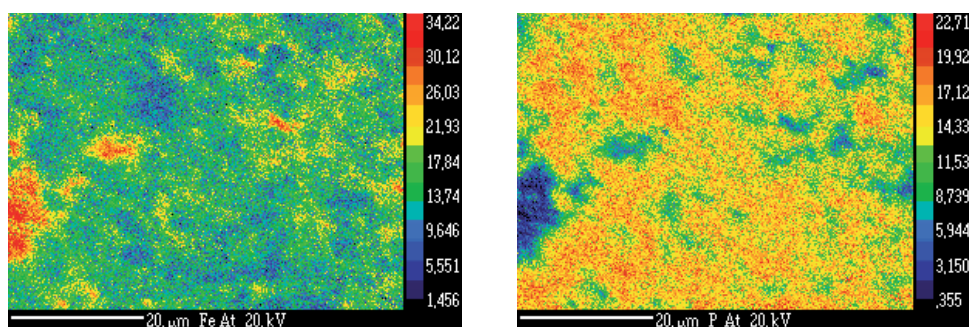


Figure III-23 : cartographies WDS pour le fer (gauche) et le phosphore (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ poudre (zone B).

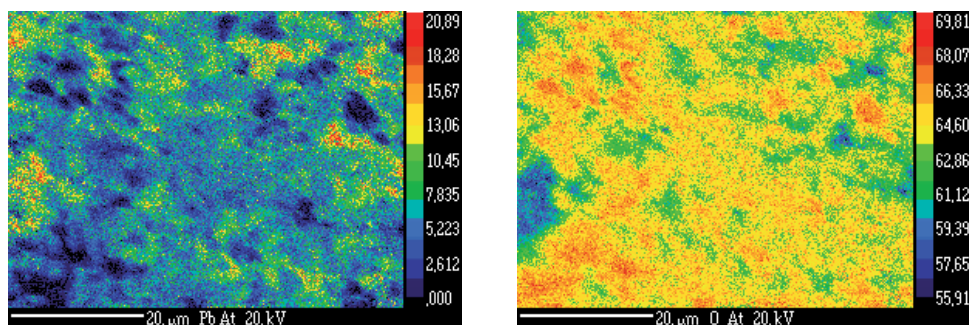


Figure III-24 : cartographies WDS pour le plomb (gauche) et l'oxygène (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ poudre (zone B).

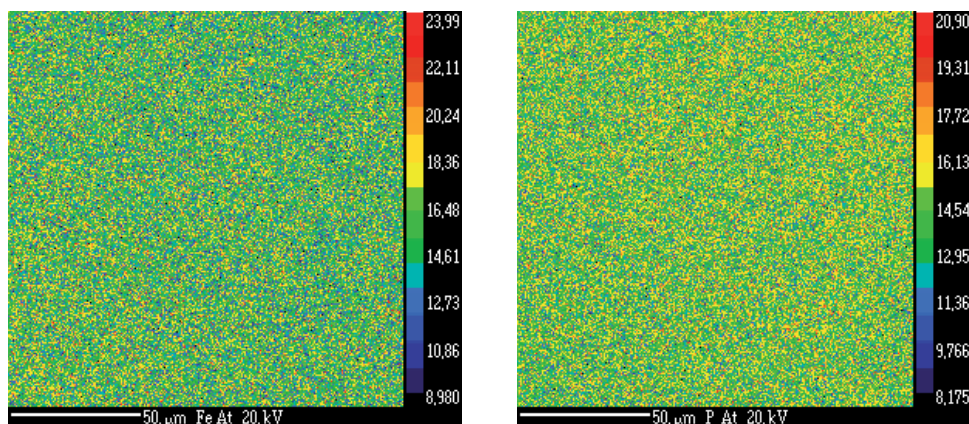


Figure III-25 : cartographies WDS pour le fer (gauche) et le phosphore (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ cristal.

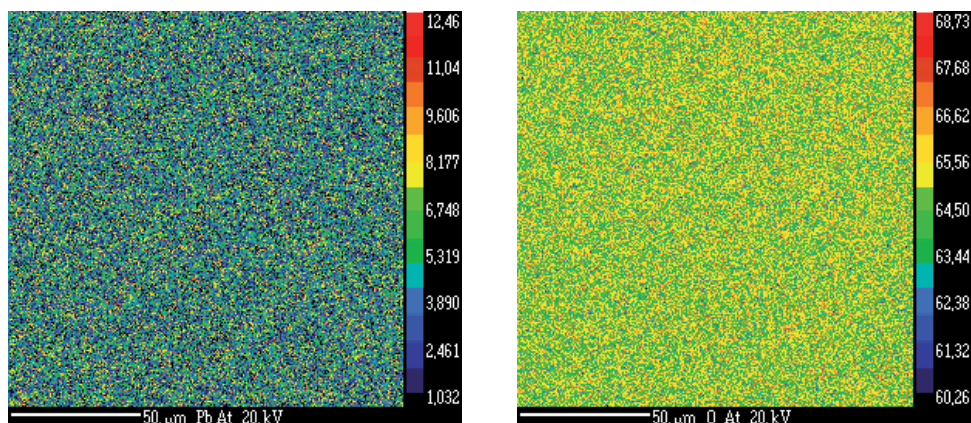


Figure III-26 : cartographies WDS pour le plomb (gauche) et l'oxygène (droite) dans le $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ cristal.

La longueur de pénétration typique dans les conditions de nos expériences est $1.9 \mu\text{m}$. L'erreur relative sur la teneur atomique en chaque élément est estimée à $\sim 2,5\%$. Comme la composition de la surface du monocristal est uniforme et sa composition cationique très proche de la composition nominale, à savoir $\text{Pb } 4,7 \pm 0,3 \text{ at. } \%$, $\text{P } 15,8 \pm 0,4 \text{ at. } \%$, $\text{Fe } 14,6 \pm 0,4 \text{ at. } \%$, nous avons décidé de l'utiliser comme référence pour les comparaisons avec les compositions élémentaires obtenues dans les pastilles polycristallines. Dans les données EPMA de ces dernières, nous avons systématiquement éliminé les mauvaises statistiques de comptage qui correspondent, en fait, aux porosités distribuées sur l'ensemble de la surface étudiée. De cette façon, nous avons pu identifier des phases secondaires minoritaires, qui ne sont pas forcément celles trouvées par diffraction des rayons X, et essentiellement un seul type de non stœchiométrie cationique majoritaire, à savoir $\text{Pb } 5,0\text{-}6,2 \text{ at. } \%$, $\text{Fe } 13,0\text{-}14,6 \text{ at. } \%$ and $\text{P } 15,1\text{-}16,1 \text{ at. } \%$.

III-5-3- L'orientation cristallographique du cristal

L'orientation de la facette cristalline a été déterminée par la méthode de Laue en retour avec un rayonnement X du Cuivre polychromique, à 40 kV et 40 mA . La distance cristal écran étant fixée à 6 cm . La facette correspond au plan **(a, b)** (Figure III-27).

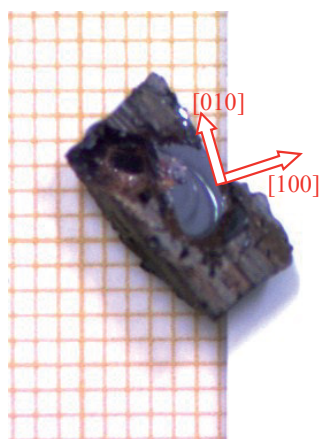


Figure III-27 : orientation de la plaquette obtenue du cristal de composition $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ par la méthode de Laue

III-5-4- Caractérisation par diffraction des RX, affinement structural

L'ensemble des poudres synthétisées ont été caractérisées par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont ensuite affinés par la méthode LeBail en utilisant le programme Fullprof. Les résultats des affinements sont regroupés dans les Figure III-28 à Figure III-30) et dans les Tableau III-8 à Tableau III-10.

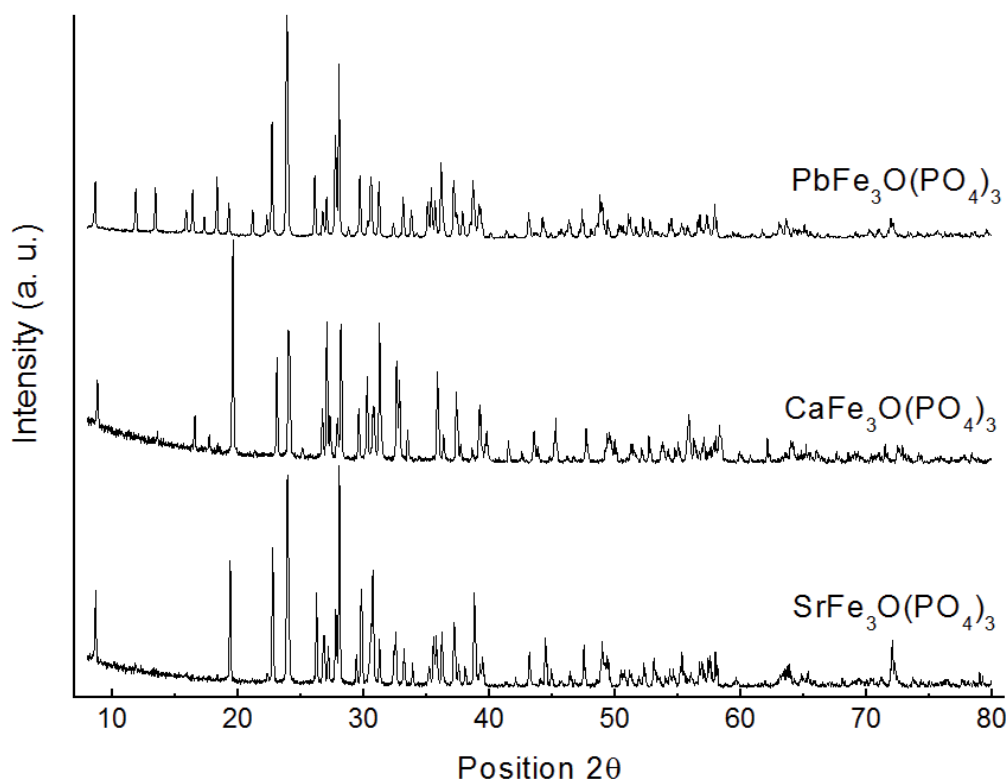
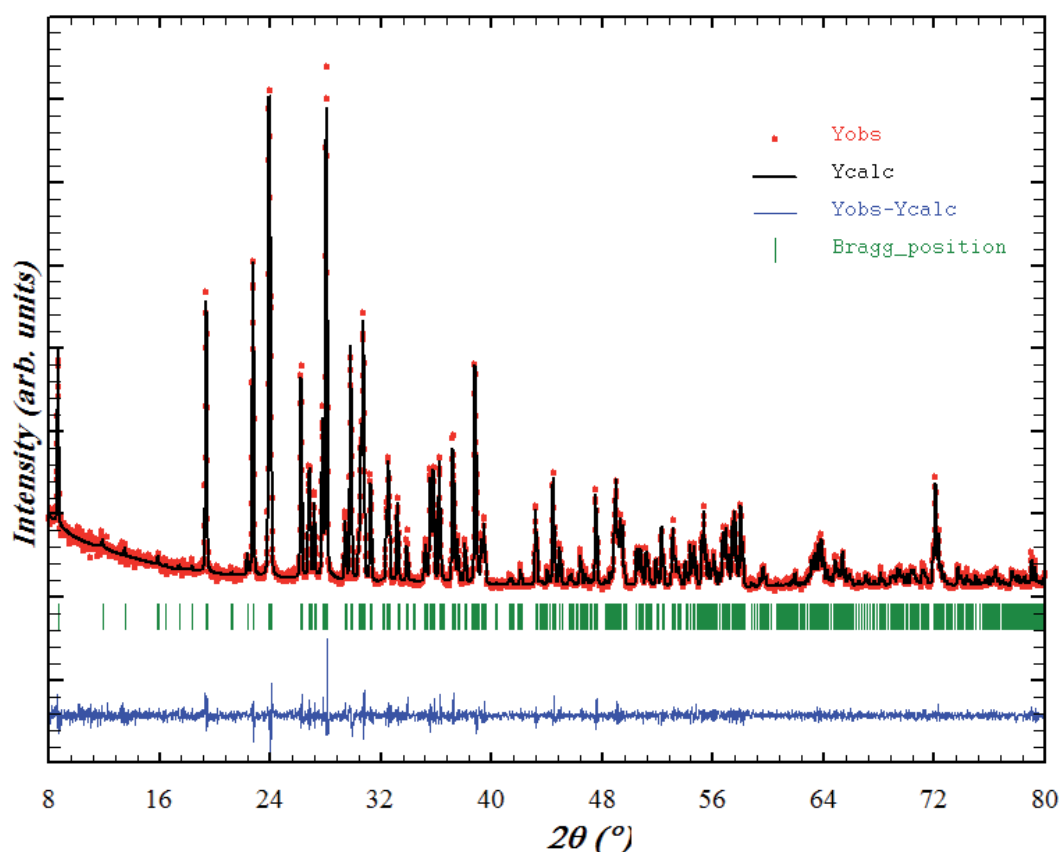
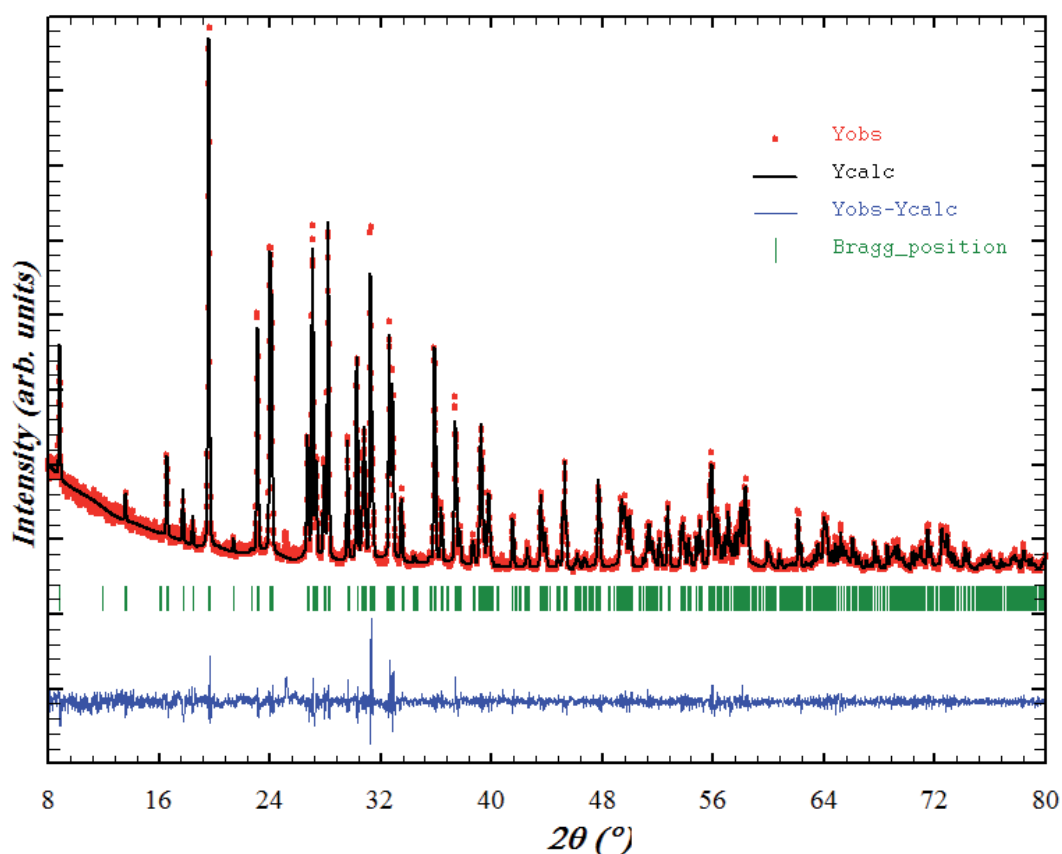


Figure III-28 : comparaison entre les diffractogrammes RX sur poudres des composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ A=Pb, Ca, Sr.

Figure III-29 : affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

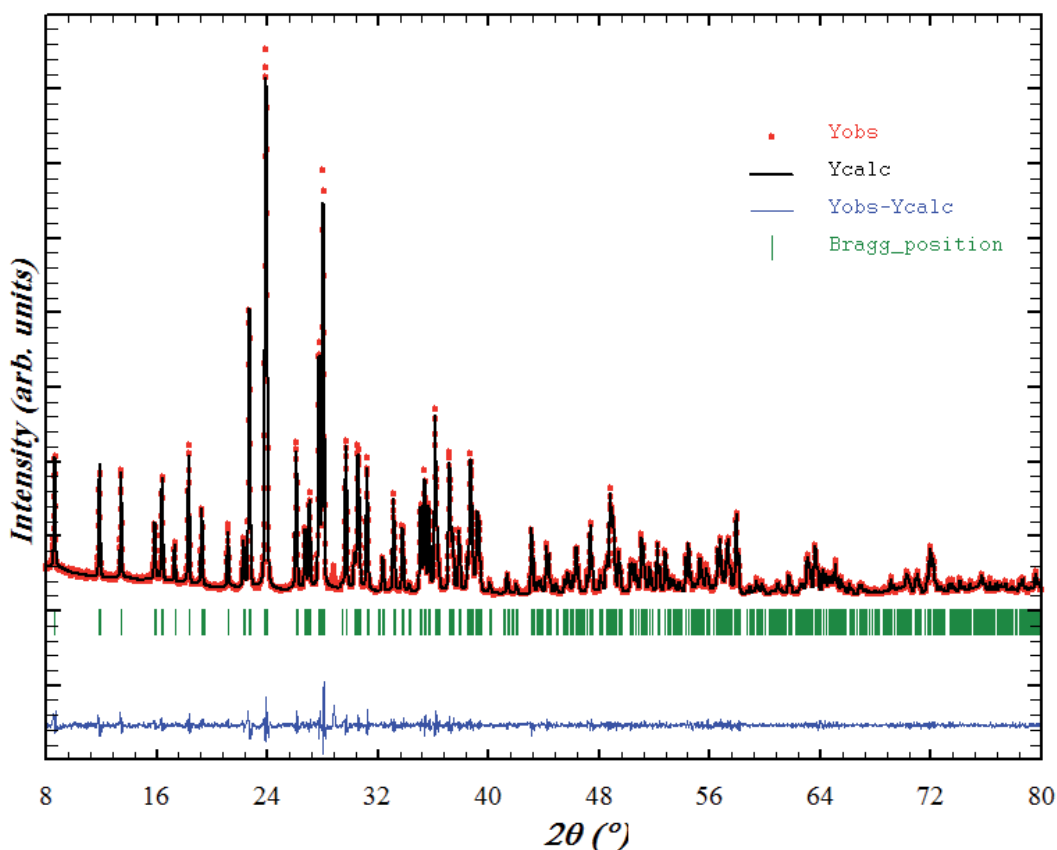
$\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	
Groupe d'espace : $P 1 2_1/m 1$	
$a = 7,5425 (1) \text{ \AA}$	$V = 487,91 (1) \text{ \AA}^3$
$b = 6,3549 (1) \text{ \AA}$	
$c = 10,3283 (2) \text{ \AA}$	
$\beta = 99,747 (1)^\circ$	
Conditions	
Angles 2θ	$8,02 \leq 2\theta \leq 79,98$
Nombre des points	3599
Décalage au zéro (2θ)	0,009 (1)
Le nombre des paramètres ajustés	12
Paramètres du profil	
Fonction Pseudo-Voigt (variable η)	$\eta_0 = 0,30 (3)$
	$U = 0,018 (3)$
	$V = -0,014 (3)$
	$W = 0,0123 (6)$
	$X = 0,0017 (8)$
Facteurs R conventionnelles pour les points avec la contribution de Bragg	
$R_p : 15,7\%$	$R_{wp} : 17,0\%$
$R_{exp} : 14,71\%$	$\chi^2 : 1,33$

Tableau III-8 : les paramètres d'affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

Figure III-30 : affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{CaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

$\text{CaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	
Groupe d'espace : $P 1 2_1/m 1$	
$a = 7,5205 (2) \text{ \AA}$	$V = 475,67 (2) \text{ \AA}^3$
$b = 6,3240 (2) \text{ \AA}$	
$c = 10,1564 (3) \text{ \AA}$	
$\beta = 100,017 (1)^\circ$	
Conditions	
Angles 2θ	$8,02 \leq 2\theta \leq 79,98$
Nombre des points	3599
Décalage au zéro (2θ)	$0,007 (1)$
Le nombre des paramètres ajustés	11
Paramètres du profil	
Fonction Pseudo-Voigt (variable η)	$\eta_0 = 0,41 (1)$
	$U = 0,029 (5)$
	$V = -0,017 (4)$
	$W = 0,0119 (8)$
Facteurs R conventionnelles pour les points avec la contribution de Bragg	
$R_p : 17,2\%$	$R_{wp} : 19,1\%$
$R_{exp} : 16,49\%$	$\chi^2 : 1,34$

Tableau III-9 : les paramètres d'affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{CaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

Figure III-31 : affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	
Groupe d'espace : $P 1 2_1/m 1$	
$a = 7,5601 (1) \text{ \AA}$	$V = 492,18 (1) \text{ \AA}^3$
$b = 6,3610 (1) \text{ \AA}$	
$c = 10,3908 (2) \text{ \AA}$	
$\beta = 99,947 (1)^\circ$	
Conditions	
Angles 2θ	$8.02 \leq 2\theta \leq 79.98$
Nombre des points	3599
Décalage au zéro (2θ)	0,015 (1)
Le nombre des paramètres ajustés	12
Paramètres du profil	
Fonction Pseudo-Voigt (variable η)	$\eta_0 = 0,37 (2)$
	$U = 0,030 (3)$
	$V = -0,020 (4)$
	$W = 0,0134 (4)$
	$X = 0,0025 (5)$
Facteurs R conventionnelles pour les points avec la contribution de Bragg	
$R_p : 9,50\%$	$R_{wp} : 11,6\%$
$R_{exp} : 9,18\%$	$\chi^2 : 1,59$

Tableau III-10 : les paramètres d'affinement LeBail du diffractogramme RX sur poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

III-5-5- Résolution structurale sur monocristal

L'étude préliminaire par diffraction des rayons X est réalisée à température ambiante en utilisant la radiation K_α du Molybdène sur un diffractomètre Kappa CCD (Bruker Nonius). Des balayages larges en ω et en χ sont utilisés pour vérifier la qualité cristalline des différents échantillons et pour déterminer les paramètres de maille.

Un monocristal de taille $150 \times 80 \times 35 \mu\text{m}^3$ est choisi. Compte tenu des paramètres de maille et de la faible taille du spot, une stratégie convenable de collecte des données est définie. On a choisi pour le pas de balayage la valeur $0,8^\circ$ et pour la distance détecteur-échantillon (D_x) 34 mm ; les balayages ϕ et ω sont utilisés. Afin de permettre la collecte d'un grand nombre de réflexions d'intensités faibles tout en évitant la saturation du détecteur par les réflexions de fortes intensités, deux temps d'exposition différents ont été utilisés pour la collecte des données, à savoir 64 s° et 6 s° . Les intensités diffractées ont été collectées jusqu'à $\theta = 42^\circ$. Les sections de l'espace réciproque calculées à partir de ces séries d'images expérimentales ont été suffisamment précises pour obtenir une vue d'ensemble de l'espace réciproque. Le diffractogramme peut être décrit par la maille monoclinique dont les paramètres de maille sont : $a = 7.5826(3) \text{ \AA}$, $b = 6.3759(7) \text{ \AA}$, $c = 10.4245(6) \text{ \AA}$ et $\beta = 99.956(5)^\circ$. Les conditions d'extinction observées limitant le nombre de réflexions possibles, $0k0 : l = 2n$ sont en bon accord avec le groupe d'espace $P2_1/m$.

Le logiciel EvalCCD [66] a été utilisé pour extraire les réflexions à partir des images collectées. Les réflexions ont été fusionnées et redimensionnées en fonction de la durée d'exposition. Un nombre de 3409 réflexions indépendantes avec $I \geq 3\sigma(I)$ sont obtenues. La correction de l'absorption basée sur la méthode d'intégration gaussienne en utilisant la morphologie du cristal est appliquée en utilisant Jana2006 [67]. Le Tableau III-11 résume les détails de la collecte des données. La construction du modèle structural construit est basée sur le groupe d'espace $P2_1/m$ avec SUPERLIP [68] en utilisant la méthode de "charge flipping" (Annexe VII-6-). Les atomes de plomb, de fer et de phosphore ont été localisés et ce premier modèle donne un facteur de fiabilité de $\sim 17\%$. Il est ensuite introduit dans le programme d'affinement Jana2006 [67]. Toutes les positions atomiques sont affinées. L'affinement conduit à un facteur d'accord égal à 14% . Les différences Fourier sont alors calculées donnant ainsi les positions des atomes d'oxygène. La procédure de l'affinement final conduit à $R(\text{obs}) = 0,032$ et $w_R(\text{obs}) = 0,044$.

Les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomiques harmoniques (agitation thermique) sont rassemblés dans les Tableau III-12 et Tableau III-13 pour la température ambiante et dans les Tableau III-14 et Tableau III-15 pour 973K. Les distances interatomiques sont données dans le Tableau III-16. La dépendance en température des paramètres de maille (293 K à 800K) est réalisée dans le même diffractomètre Kappa CCD (Bruker Nonius) mais cette fois-ci équipé d'un système de ventilation de gaz Cyberstar. Les mesures à haute température exigent un conditionnement spécifique des cristaux : le cristal est introduit dans un capillaire en quartz et bloqué avec des tiges d'étain et de quartz. Pour diminuer l'encombrement près de l'échantillon (vu l'appareillage de conditionnement) et pour éviter les collisions et le contact direct du flux gazeux avec le détecteur, la valeur D_x est fixée à 60 mm et on a appliqué la procédure classique de détermination des paramètres de maille (grands balayages en ω et χ) pour chaque température considérée. L'évolution de paramètres de maille est présentée sur la Figure III-32.

Temperature	293 K	973 K
symétrie	Monoclinique	Monoclinique
maille	Primitive	Primitive
a	7.5826(3) Å	7.6076(5) Å
b	6.3759(7) Å	6.4017(4) Å
c	10.4245(6) Å	10.4771(4) Å
β	99.956(5)°	99.662(5)°
Groupe d'espace	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073
Stratégie de balayage	φ / ω	Φ
Angle de balayage (°)	0.8	0.8
Dx (mm)	34	40 / 60
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$	0.94	0.8
	$-14 \leq h \leq 14$ $0 \leq k \leq 12$ $0 \leq l \leq 19$	$-12 \leq h \leq 12$ $0 \leq k \leq 10$ $0 \leq l \leq 12$
Réflexions mesurées	10057	14046
Réflexions uniques	3644	1894
Réflexions unique avec $I \geq 3\sigma(I)$	3409	1599
Correction d'absorption	l'intégration Gaussienne basée sur la morphologie du cristal	SADABS [69]
T_{min} / T_{max}	0.099 / 0.446	-
Valeur interne R (%)		
Avant correction (obs/tous)	8.63/8.65	8.43/8.45
Après correction (obs/tous)	4.63/4.65	3.06/3.19
programme d'affinement	JANA2006 [67]	JANA2006 [67]
Nombre des paramètres affinés	113	113
Méthode de pondération	Σ	Σ
ρ_{min} / ρ_{max} ($e/\text{Å}^3$)	2.43/-4.56	2.41/-1.58
F(000)	618	618
Facteurs de fiabilité (R/R _w)	0.032/0.044	0.025/0.029

Tableau III-11 : les détails de la collecte des données DRX et des affinements de la structure de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à température ambiante et à 973 K.

atomes	Wyckoff	x	y	z	$u_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Pb	2e	0.833712(18)	$\frac{1}{4}$	0.298789(13)	0.01141(4)
Fe1	2d	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.00782(10)
Fe2	2e	0.84707(7)	$\frac{1}{4}$	-0.30330(5)	0.00699(10)
Fe3	2e	0.71248(8)	$\frac{3}{4}$	0.05849(5)	0.00885(10)
P1	2e	0.18606(12)	$\frac{1}{4}$	0.61458(9)	0.00654(17)
P2	2e	0.75442(13)	$\frac{3}{4}$	-0.26219(9)	0.00712(18)
P3	2e	0.71752(14)	$\frac{1}{4}$	-0.02120(9)	0.00889(19)
O1	4f	0.7518(3)	0.0574(3)	0.07040(19)	0.0137(5)
O2	4f	0.2896(3)	0.0534(3)	0.5872(2)	0.0105(4)
O3	2e	0.7043(5)	$\frac{3}{4}$	-0.1274(3)	0.0148(7)
O4	4f	0.8687(3)	-0.0605(3)	-0.2881(2)	0.0109(4)
O5	2e	0.5222(5)	$\frac{1}{4}$	-0.0937(3)	0.0165(7)
O6	2e	0.6216(4)	$\frac{1}{4}$	-0.4098(3)	0.0093(5)
O7	2e	0.5788(4)	$\frac{3}{4}$	-0.3666(3)	0.0094(5)
O8	2e	0.1548(4)	$\frac{1}{4}$	0.7582(3)	0.0097(5)
O9	2e	-0.0085(3)	$\frac{1}{4}$	0.5416(3)	0.0098(6)
O10	2e	0.8461(5)	$\frac{1}{4}$	-0.1175(3)	0.0144(7)

Tableau III-12 : positions atomiques affinées de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à 293 K.

atomes	$u_{11}(\text{Å}^2)$	$u_{22}(\text{Å}^2)$	$u_{33}(\text{Å}^2)$	$u_{12}(\text{Å}^2)$	$u_{13}(\text{Å}^2)$	$u_{23}(\text{Å}^2)$
Pb	0.01329(7)	0.00922(7)	0.01189(6)	0	0.00270(4)	0
Fe1	0.00850(17)	0.00648(17)	0.00902(17)	0.00023(14)	0.00306(13)	-0.00035(13)
Fe2	0.00839(17)	0.00542(16)	0.00730(16)	0	0.00178(13)	0
Fe3	0.0145(2)	0.00597(17)	0.00599(16)	0	0.00158(14)	0
P1	0.0076(3)	0.0057(3)	0.0066(3)	0	0.0023(2)	0
P2	0.0099(3)	0.0053(3)	0.0061(3)	0	0.0011(2)	0
P3	0.0147(4)	0.0059(3)	0.0064(3)	0	0.0027(3)	0
O1	0.0273(10)	0.0055(6)	0.0077(6)	-0.0016(7)	0.0015(6)	0.0005(5)
O2	0.0116(7)	0.0071(6)	0.0144(7)	0.0012(6)	0.0065(6)	0.0000(6)
O3	0.0237(14)	0.0166(12)	0.0052(8)	0	0.0058(9)	0
O4	0.0129(7)	0.0052(6)	0.0148(7)	-0.0008(6)	0.0029(6)	0.0006(5)
O5	0.0124(11)	0.0208(14)	0.0154(12)	0	-0.0005(9)	0
O6	0.0096(9)	0.0068(9)	0.0109(9)	0	-0.0001(7)	0

O7	0.0101(9)	0.0088(9)	0.0088(8)	0	0.0003(7)	0
O8	0.0128(10)	0.0113(10)	0.0054(8)	0	0.0025(7)	0
O9	0.0060(8)	0.0154(11)	0.0081(9)	0	0.0013(7)	0
O10	0.0195(13)	0.0163(12)	0.0093(9)	0	0.0076(9)	0

Tableau III-13 : paramètres de déplacements atomiques harmoniques affinés de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à 293 K.

Atomes	Wyckoff	x	y	z	$u_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Pb	1	0.83355(3)	$\frac{1}{4}$	0.29909(2)	0.03324(9)
Fe1	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0203(2)
Fe2	1	0.84420(8)	$\frac{1}{4}$	-0.30274(7)	0.01730(19)
Fe3	1	0.71124(11)	$\frac{3}{4}$	0.05720(8)	0.0261(2)
P1	1	0.18833(13)	$\frac{1}{4}$	0.61695(13)	0.0148(3)
P2	1	0.75258(15)	$\frac{3}{4}$	-0.26095(13)	0.0163(3)
P3	1	0.7171(2)	$\frac{1}{4}$	-0.02089(15)	0.0250(4)
O1	1	0.7530(5)	0.0589(4)	0.0693(3)	0.0396(11)
O2	1	0.2903(3)	0.0546(3)	0.5874(3)	0.0264(8)
O3	1	0.7050(7)	$\frac{3}{4}$	-0.1275(4)	0.0415(16)
O4	1	0.8655(3)	-0.0610(3)	-0.2878(3)	0.0278(8)
O5	1	0.5234(7)	$\frac{1}{4}$	-0.0890(5)	0.0467(17)
O6	1	0.6219(4)	$\frac{1}{4}$	-0.4128(4)	0.0228(10)
O7	1	0.5768(5)	$\frac{3}{4}$	-0.3638(4)	0.0277(12)
O8	1	0.1590(5)	$\frac{1}{4}$	0.7591(4)	0.0274(12)
O9	1	-0.0052(4)	$\frac{1}{4}$	0.5455(4)	0.0270(12)
O10	1	0.8428(7)	$\frac{1}{4}$	-0.1171(5)	0.0447(17)

Tableau III-14 : positions atomiques affinées de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à 973 K.

Atomes	$u_{11}(\text{Å}^2)$	$u_{22}(\text{Å}^2)$	$u_{33}(\text{Å}^2)$	$u_{12}(\text{Å}^2)$	$u_{13}(\text{Å}^2)$	$U_{23}(\text{Å}^2)$
Pb	0.03778(13)	0.02434(10)	0.0384(2)	0	0.00863(10)	0
Fe1	0.0185(3)	0.0153(2)	0.0286(5)	-0.00045(19)	0.0082(3)	-0.0028(3)
Fe2	0.0188(3)	0.0125(2)	0.0206(4)	0	0.0034(2)	0
Fe3	0.0470(4)	0.0146(2)	0.0162(5)	0	0.0039(3)	0
P1	0.0134(4)	0.0124(4)	0.0195(8)	0	0.0055(4)	0
P2	0.0240(5)	0.0107(4)	0.0137(7)	0	0.0012(4)	0

P3	0.0450(7)	0.0122(4)	0.0189(9)	0	0.0083(6)	0
O1	0.081(2)	0.0137(10)	0.0238(19)	-0.0030(11)	0.0066(15)	0.0028(10)
O2	0.081(2)	0.0137(10)	0.0238(19)	-0.0030(11)	0.0066(15)	0.0028(10)
O3	0.068(3)	0.040(2)	0.019(3)	0	0.014(2)	0
O4	0.0334(12)	0.0117(8)	0.0380(19)	-0.0019(8)	0.0050(11)	0.0013(9)
O5	0.047(3)	0.054(3)	0.036(3)	0	-0.002(2)	0
O6	0.0148(13)	0.0169(12)	0.035(2)	0	-0.0020(13)	0
O7	0.0260(16)	0.0265(16)	0.027(3)	0	-0.0045(15)	0
O8	0.0343(18)	0.0345(18)	0.014(2)	0	0.0073(15)	0
O9	0.0190(14)	0.0351(18)	0.026(3)	0	-0.0003(14)	0
O10	0.065(3)	0.043(2)	0.030(3)	0	0.022(2)	0

Tableau III-15 : paramètres de déplacements atomiques harmoniques affinés de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à 973 K.

Pb-O1	2.655(2)	P1-O2	1.532(2)
Pb-O1 ⁱ	2.655(2)	P1-O2 ⁱ	1.532(2)
Pb-O2 ⁱⁱ	2.533(2)	P1-O8	1.556(3)
Pb-O2 ⁱⁱⁱ	2.533(2)	P1-O9	1.538(3)
Pb-O4 ^{iv}	2.579(2)	P2-O3	1.518(3)
Pb-O4 ^v	2.579(2)	P2-O4 ^{xix}	1.538(2)
Pb-O9 ^{ix}	2.606(3)	P2-O4 ⁱ	1.538(2)
		P2-O7	1.567(3)
		P3-O1	1.550(2)
		P3-O1 ⁱ	1.550(2)
		P3-O5	1.542(3)
		P3-O10	1.515(4)

Fe1-O2 ^{xv}	1.997(2)	Fe2-O4	1.991(2)
Fe1-O2 ^{xii}	1.997(2)	Fe2-O4 ⁱ	1.991(2)
Fe1-O6	1.9935(16)	Fe2-O6	1.871(3)
Fe1-O6 ^{xviii}	1.9935(16)	Fe2-O8 ^x	2.310(3)
Fe1-O7 ^{xiv}	2.1319(18)	Fe2-O9 ^x	2.104(3)
Fe1-O7 ^{xviii}	2.1319(18)	Fe2-O10	1.938(3)

$\text{Fe3-O1}^{\text{xix}}$	1.983(2)
Fe3-O1^{i}	1.983(2)
Fe3-O3	1.928(3)
$\text{Fe3-O5}^{\text{xi}}$	1.878(4)
$\text{Fe3-O8}^{\text{ii}}$	2.000(3)

(i) $x,-y+1/2,z$ (xv) $x,y,z-1$ (ii) $-x+1,y+1/2,-z+1$ (ix) $x+1,y,z$ (xvi) $x,-y+1/2,z-1$ (iii) $-x+1,-y,-z+1$ (x) $x+1,y,z-1$ (xvii) $-x+1,-y,-z-1$ (iv) $x+2,y+1/2,-z$ (xi) $-x+1,y+1/2,-z$ (xviii) $-x+1,y-1/2,-z-1$ (v) $-x+2,-y,-z$ (xii) $-x+1,-y,-z$ (xix) $x,y+1,z$ (xiii) $x+1,-y+1/2,z-1$ (xx) $-x+1,-y+1,-z$ (xiv) $x,y-1,z$

Tableau III-16 : les distances interatomiques (Å) dans $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à température ambiante.

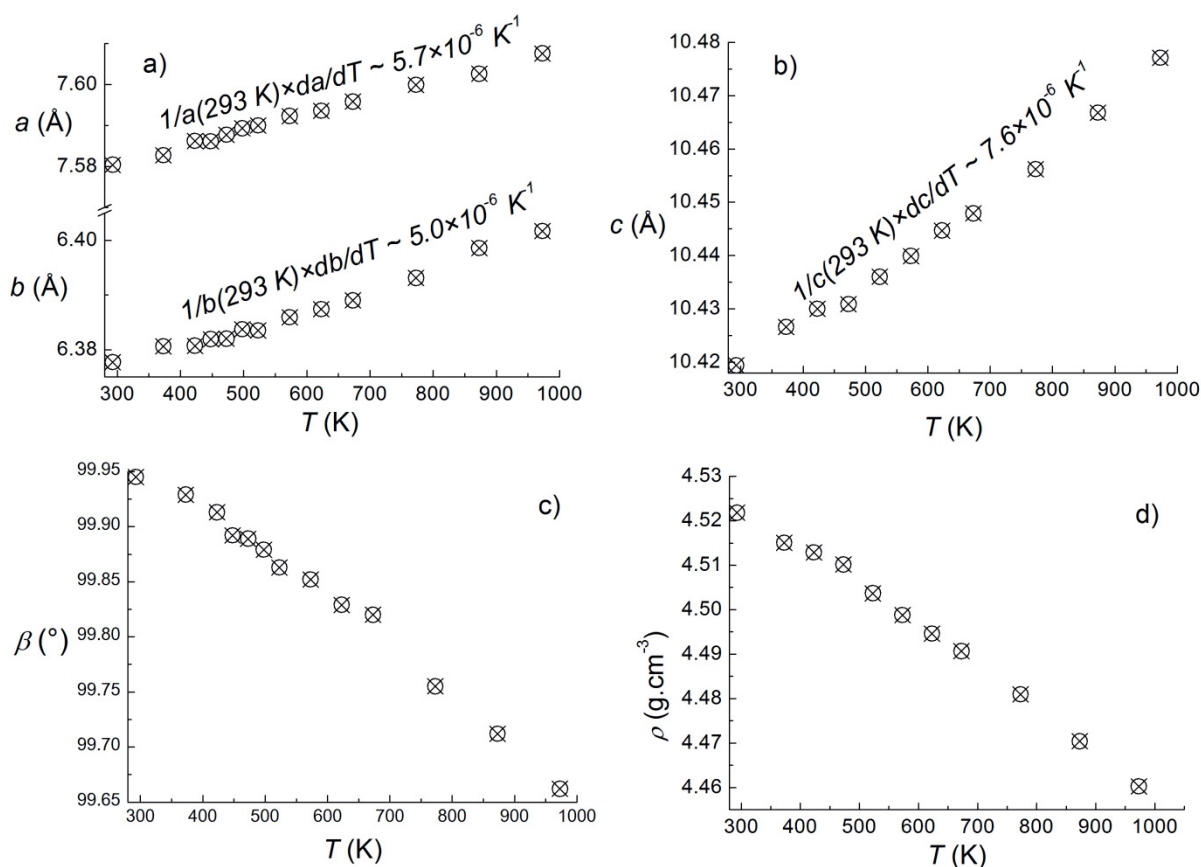


Figure III-32 : (a), (b) et (c) la dépendance en température des paramètres de maille de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$; (d) dépendance en température de la masse volumique calculée de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

III-6- Description de la structure cristallographique

La structure cristalline est résolue dans la maille monoclinique $P2_1/m$ de l'ambiante à 973 K, avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau III-12. Cette phase est isostructurale à celle de $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (avec $A = \text{Ca}$ [70], Sr [54]). Dans cette structure

tridimensionnelle, il existe trois sites cristallographiquement non équivalents pour le métal de transition (Figure III-33). Les octaèdres allongés $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$ de groupe ponctuel i , partagent deux arêtes opposées pour former une chaîne infinie le long de l'axe \mathbf{b} . L'octaèdre distordu $[\text{Fe}(2)\text{O}_6]$, en quelque sorte aplati suivant la direction \mathbf{b} et la pyramide à base carrée $[\text{Fe}(3)\text{O}_5]$ faiblement distordue sont liés par un sommet. L'octaèdre $[\text{Fe}(2)\text{O}_6]$ partage aussi un sommet avec l'octaèdre $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$ de telle manière à former une sorte de "mille-pattes" avec des pattes translattées de $\mathbf{b}/2$. Ces "mille-pattes" sont liés entre eux par les groupements phosphates, donnant lieu à des couches parallèles à la direction \mathbf{b} (Figure III-34). Ces couches sont à leur tour liées par les tétraèdres $[\text{PO}_4]^{3-}$ pour former la structure globale 3D présentée sur la Figure III-35.

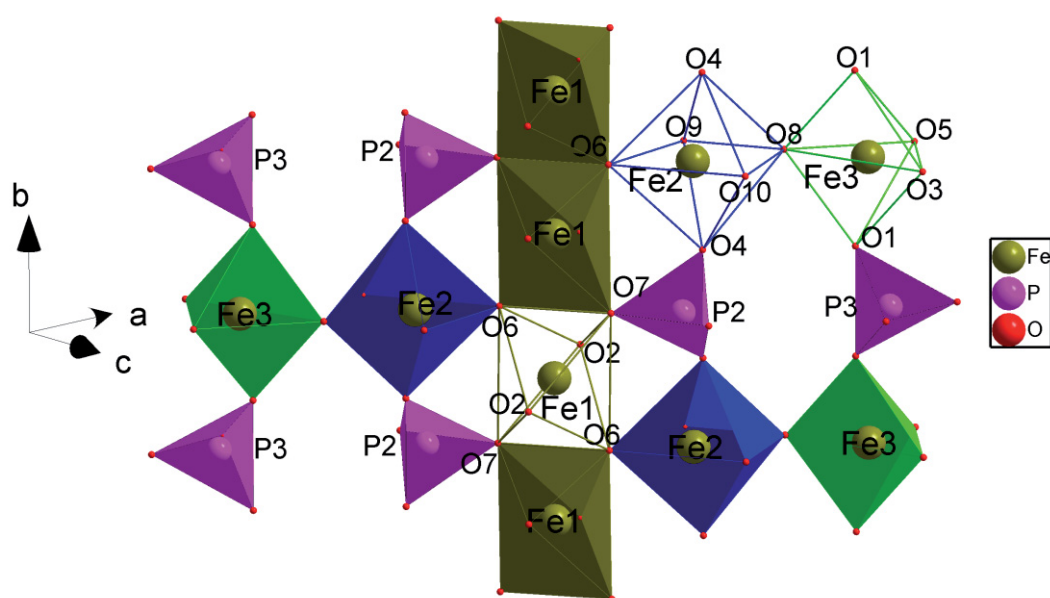


Figure III-33 : dessin montrant les trois types de sites du fer et comment ils se connectent pour former des chaînes infinies parallèlement à la direction \mathbf{b} .

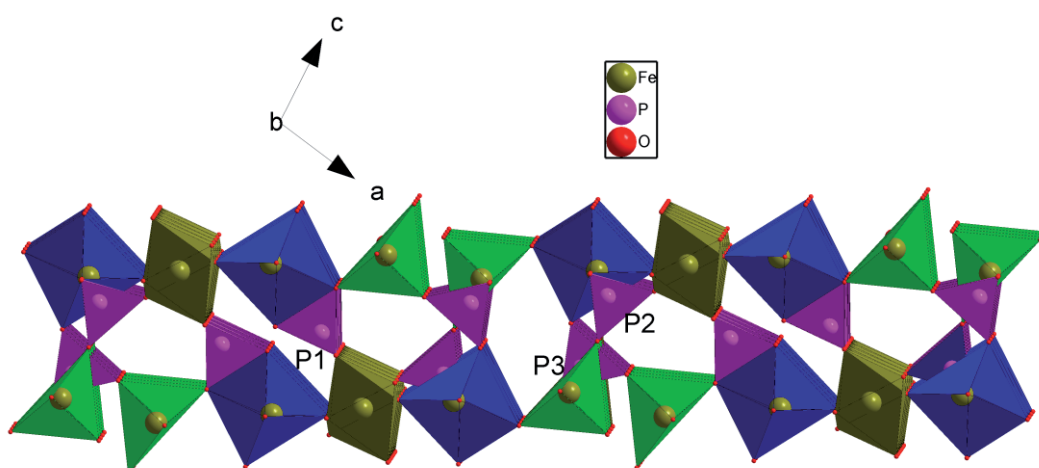


Figure III-34 : dessin de deux couches formées par la liaison des "mille-pattes", ces deux couches (haut et bas) sont liées entre elles par le biais des tétraèdres $[\text{PO}_4]$: P(1), P(2) et P(3).

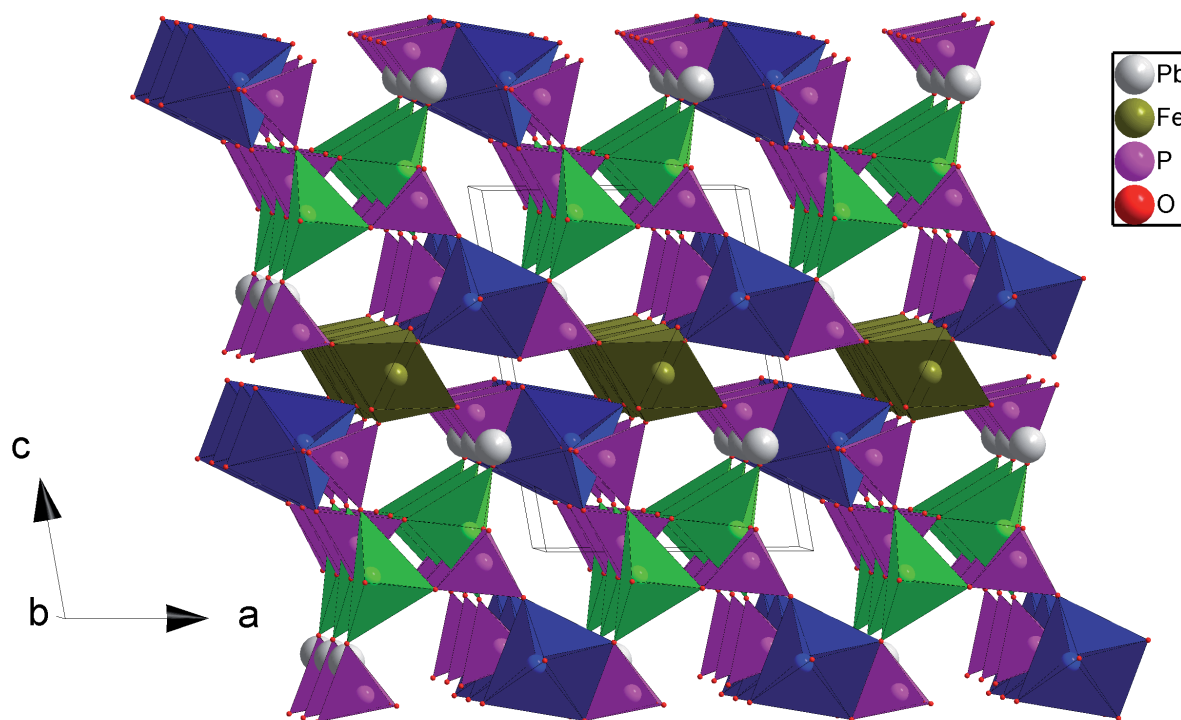


Figure III-35 : vue globale de la structure de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ montrant les deux canaux s'étendant parallèlement à la direction **b**.

Ces couches sont liées les unes aux autres, afin de former une structure 3D, via trois tétraèdres $[\text{PO}_4]^{3-}$ cristallographiquement non équivalents P(1), P(2) et P(3) (Figure III-36). Les Figure III-36 (a) et (b) montrent comment ces trois tétraèdres phosphates relient les chaînes à base de $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$. Les tétraèdres $[\text{P}(1)\text{O}_4]$ sont liés par une arête avec les octaèdres $[\text{Fe}(2)\text{O}_6]$ et par deux sommets avec deux octaèdres successifs $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$ appartenant à la chaîne localisée dans la couche voisine de celle contenant l'octaèdre $[\text{Fe}(2)\text{O}_6]$: la liaison entre $\text{Fe}(2)\text{O}_6$, $\text{P}(1)\text{O}_4$ et $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ étant presque parallèle à la direction $[20-1]$. Le tétraèdre $[\text{P}(2)\text{O}_4]$ partage trois de ses sommets dans la chaîne à base de $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$ avec deux octaèdres $[\text{Fe}(2)\text{O}_6]$ successifs et un octaèdre $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$ et son quatrième sommet avec une pyramide $[\text{Fe}(3)\text{O}_5]$ appartenant à la couche voisine : la liaison entre $\text{P}(2)\text{O}_4$ et $\text{Fe}(3)\text{O}_5$ étant parallèle à direction $[00-1]$. Le tétraèdre $[\text{P}(3)\text{O}_4]$ partage deux de ses sommets avec deux pyramides successives $[\text{Fe}(3)\text{O}_5]$ appartenant à la même chaîne formée de $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$, un troisième sommet est partagé avec la pyramide $[\text{Fe}(3)\text{O}_5]$ appartenant à la chaîne $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$ voisine et se trouvant dans la même couche, tandis que le quatrième sommet est lié à l'octaèdre $[\text{Fe}(2)\text{O}_6]$ appartenant à une chaîne $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$ de la couche voisine.

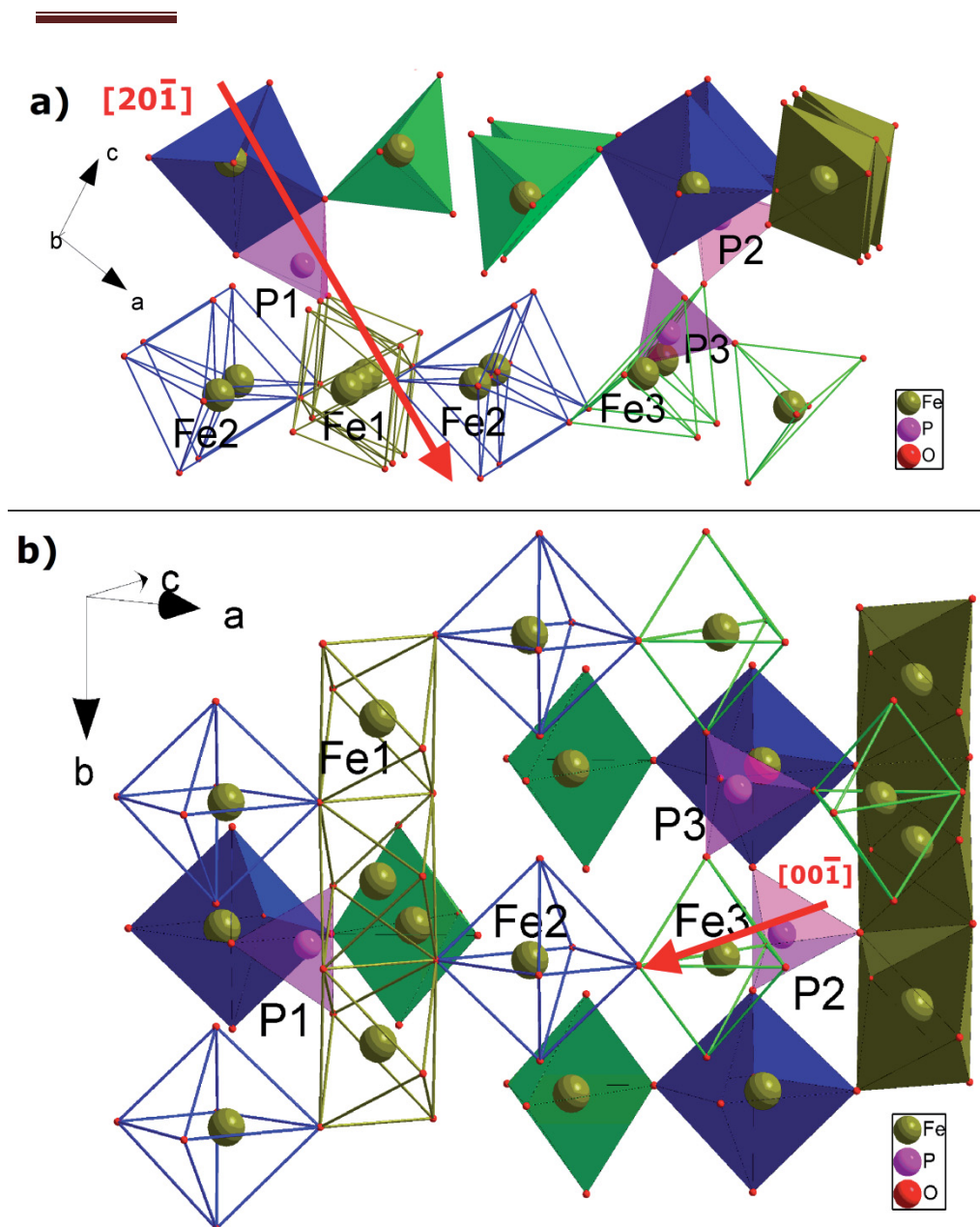


Figure III-36 : dessins montrant comment les tétraèdres $[\text{PO}_4]^{3+}$ interviennent pour lier les chaînes formées par les environnements des atomes Fe^{3+} en formant la structure tridimensionnelle.

Cette structure cristalline 3D définit des prismes trigonaux mono-capés qui sont occupés par les cations Pb^{2+} (Figure III-37). En comparant les distances Ca-O, Sr-O et Pb-O (Tableau III-17) on remarque que ce polyèdre est pratiquement le même que celui dans $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ avec A = Ca [70] ou Sr [54]. Le rapport de la somme des rayons ioniques des atomes A^{2+} et l'oxygène sur la longueur moyenne de la liaison A-O est très proche de 1 pour les trois composés. Ceci suggère que dans $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ les états 6s du Pb^{2+} ne sont pas hybridés avec les états 6p et 5d. En plus, comme l'empilement anionique de cette structure n'est pas compact (Tableau III-18 donne les valeurs de la compacité), même en incluant quelques cations dans cet empilement il est difficile de savoir s'il existe une activité

stéréochimique de la paire libre du cation Pb^{2+} . En effet, les deux faces (O(1)-O(1)-O(4)-O(4) and O(1)-O(1)-O(2)-O(2)) du prisme trigonal (donné sur la Figure III-36) sont placées en face de la base carrée des pyramides $[\text{Fe}(3)\text{O}_5]$ et donnent lieu à deux types de canaux, comme illustré sur la Figure III-35. Il est tentant d'imaginer que les paires libres occupent le volume dans le grand canal, mais le fait que la face du prisme la plus proche possède une surface plus petite que celle proche du petit canal n'est pas cohérent avec les interactions répulsives qui doivent exister entre la paire libre et les anions oxygène.

Ca	O1	2.391 Å	Sr	O2	2.492(5) Å	Pb	O2	2.533(2) Å
	O3	2.434 Å		O2	2.492(5) Å		O2	2.533(2) Å
	O3	2.434 Å		O5	2.582(3) Å		O4	2.578(2) Å
	O6	2.473 Å		O5	2.582(3) Å		O4	2.578(2) Å
	O6	2.473 Å		O4	2.584(11) Å		O9	2.607(2) Å
	O9	2.514 Å		O8	2.586(6) Å		O1	2.654(2) Å
	O9	2.514 Å		O8	2.586(6) Å		O1	2.654(2) Å

Tableau III-17 : les distances A-O dans $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).

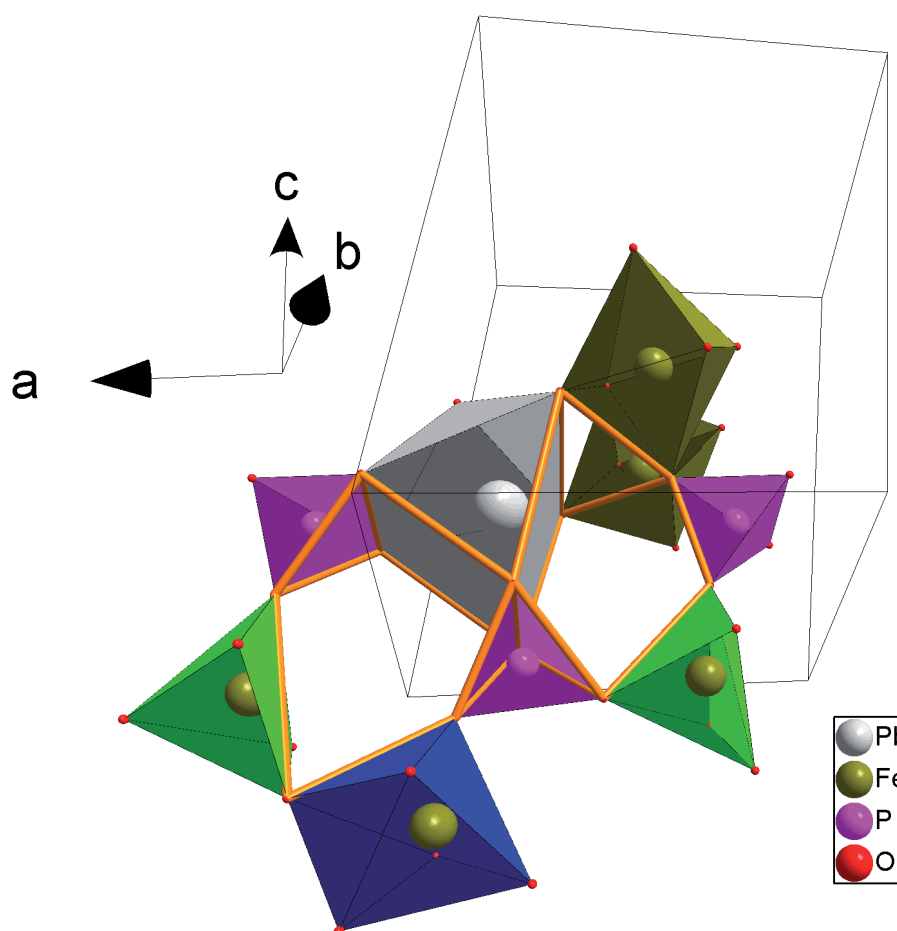


Figure III-37 : dessin simplifié montrant comment les faces du prisme trigonal monocapé et distordu PbO_7 sont ouvertes sur des canaux s'étendant parallèlement à la direction **b**.

Formule nominale	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume de la maille (Å ³)	Compacité (%)
$\text{CaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	7,521	6,33	10,16	100,03	476,3	63,7
$\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	7,5395	6,3476	10,3161	99,74	486,59	63,2
$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	7,5826	6,3759	10,4245	99,96	496,4	62,2

Tableau III-18 : paramètres et volume de maille et compacité obtenues pour les composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ avec A = Ca, Sr et Pb.

III-7- Analyse enthalpique différentielle

Les mesures calorimétriques sur la poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ont été effectuées (Figure III-38) de 295 jusqu'à 1335 K à une vitesse de balayage en température $\beta=+5$ °C/min \approx +84 mK/s en montée et $\beta=-10$ °C/min \approx -168 mK/s en descente. La poudre utilisée (m=93,2 mg) provient d'une section extraite d'un barreau fritté synthétisé par co-précipitation. Cette poudre est placée dans un creuset de nitrure de bore (BN) sous argon. La température de début de fusion est déterminée à $T_f = (1174\pm 1)$ K, et la chaleur latente et l'entropie totales correspondant au pic observé sur la Figure III-38 valent respectivement $\Delta H_{\text{fusion}} = (120,6\pm 0,9)$ kJ.mol⁻¹ et $\Delta S_{\text{fusion}} = (12,4\pm 0,3)$ R. Cependant, comme dans le pic de solidification (Figure III-38) l'apparition d'un deuxième pic et comme la température de nucléation est plus élevée que la température de fusion, ce composé est probablement à fusion non congruente. C'est pourquoi on ne peut pas écarter une faible contribution de l'enthalpie de dissolution d'une phase primaire dans le liquide péritectique à la ΔS .

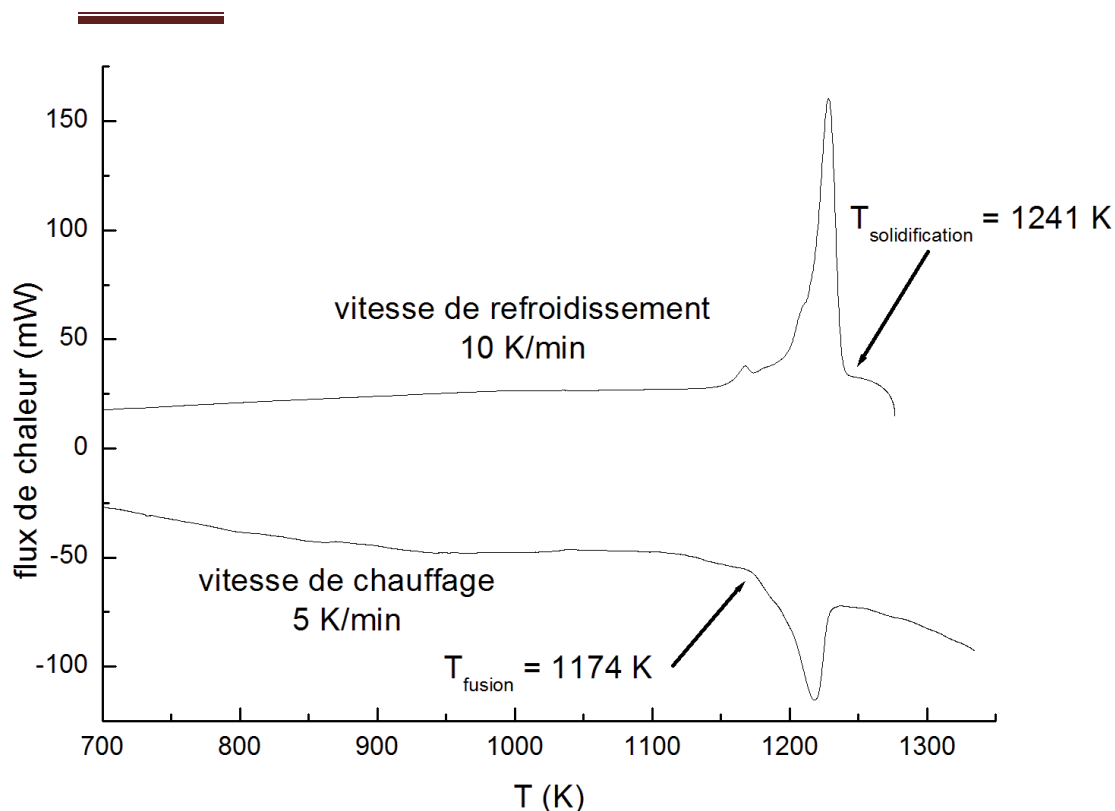


Figure III-38 : analyse d'enthalpie différentielle DSC de la poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

III-8- Croissance cristalline et facettage

Les facteurs de Jackson définis par $\alpha = \frac{\Delta H_f}{RT_f} f$ où ΔH_f est l'enthalpie de fusion, T_f est la température de fusion, R la constante des gaz parfaits et f le rapport du nombre des sites proches voisins d'un atome dans le plan de l'interface sur le nombre total des plus proches voisins de ce même atome dans le cristal. D'après la structure cristallographique de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, le facteur géométrique f se situe entre 0,9 pour les plans (110) et 0,7 pour les plans (100). La théorie de champ moyen à 2D prédit une transition rugueuse de la surface pour un facteur de Jackson inférieur à $\alpha_c=2$, alors que pour les classes d'universalité Ising 2D et 3D, la théorie prévoit des facteurs de Jackson critiques de 3,5 et 3,2, respectivement. Les facteurs de Jackson calculés pour les plans (110), (-101), (001), (100) et (010) et qui correspondent aux distances réticulaires les plus grandes sont supérieurs à 7 en bon accord avec le facettage observé sur les cristaux.

plan	F	α_{min}
110	0.994	12.3
-101	0.604	7.5
001	0.608	7.5
100	0.706	8.8
010	0.738	9.2

Tableau III-19 : facteurs de Jackson calculés pour la structure $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

Les facettes macroscopiques des cristaux traduisent le fait que l'on se situe au-dessus de la transition rugueuse. Selon nos données calorimétriques, en supposant que $\Delta H_f \approx \Delta H$, le matériau étudié possède des valeurs α se situant entre 7 et 12, ce qui est en accord avec, à la fois, le facettage observé ainsi que l'analyse cristallographique qui suit.

III-8-1- Discussion

Tous les monocristaux obtenus par la méthode Bridgman combinée à celle du flux décrite auparavant sont fortement facettés (001). Dans les théories classiques [71], qui traitent exclusivement de croissances proches de l'équilibre, la cinétique de croissance d'une face (hkl) donnée est considérée comme déterminée par la diminution d'énergie libre que son degré d'avancement permet. Par conséquent, les faces les plus lentes, qui en final définissent le faciès du cristal, sont celles dont la croissance entraîne le plus petit abaissement d'énergie libre. Comme les tensions de surface ne sont en général pas connues pour plusieurs faces (hkl), et par définition inconnues pour un nouveau cristal, (est devenu habituel) l'usage des distances réticulaires d_{hkl} dans la structure cristalline pour prédire a priori les faces les plus rapides est devenu habituel (loi de Bravais–Friedel–Donnay–Harker).

Dans $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à 973 K, il s'avère que les distances interréticulaires les plus grandes diminuent dans l'ordre $d_{001} > d_{100} > d_{101} > d_{010} > d_{101}$, avec d_{001} (=c) considérablement plus grande que d_{100} (=a). Dans cette perspective, les distances d_{hkl} sont empiriquement reliées à l'énergie réticulaire "dans le plan" et surtout à la force et à l'anisotropie de la liaison chimique dans ce plan (hkl) donné. Une analyse détaillée des couches atomiques correspondant aux d_{001} , d_{100} , d_{101} , d_{010} et d_{101} , basée sur les interactions coulombiennes entre les espèces supposées ioniques et en supposant que les groupements phosphates ne sont pas détruits dans la phase liquide, montre clairement que la densité des liaisons chimiques diminue dans cette série de plans, en bon accord avec le facettage observé. Le détail du calcul est donné dans le paragraphe suivant intitulé : facettage.

L'expansion thermique des paramètres de maille de l'ambiante à 973 K est montrée dans la Figure III-32. La variation relative de la densité de 973 K à l'ambiante s'avère être plutôt faible $\sim -1,4$ %. Les coefficients d'expansion thermique moyens des paramètres de maille $1/a(293 \text{ K}) \times da/dT \approx 5.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $1/b(293 \text{ K}) \times db/dT \approx 5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $1/c(293$

$K) \times dc/dT \approx 7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sont plutôt modérés en comparaison avec ceux d'un composé comme KPb_2Cl_5 (1) dans lequel les contributions anharmoniques aux potentiels interatomiques sont plus grandes. L'anisotropie d'expansion thermique des paramètres de maille est en accord avec le facettage observé et évidemment la faible densité des liaisons ioniques dans les plans (001) par rapport à celles dans les plans (100) et (010). Comme ils contiennent les grands canaux décrits sur la Figure III-35 et sont dépourvus de cations Pb^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(1)$ et $\text{Fe}^{3+}(2)$, ces plans possèdent une densité de liaisons chimiques particulièrement faible par comparaison avec les autres faces mentionnées.

III-8-2- Facettage

L'orientation du cristal par la méthode de Laue a révélé que la face du cristal est le plan (001). Nous avons estimé la densité de liaison par unité de surface (Tableau III-21) dans les plans (001), (100), (-101), (010), et (101) en formulant de l'hypothèse que le groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$ ne se dissocie pas à $T=960^\circ\text{C}$, la température de fusion de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, ce qui peut s'expliquer par la stabilité du groupement assurée par la délocalisation du doublet de la liaison π formé par P et l'un des quatre oxygènes du groupement PO_4 , et en partant de l'hypothèse que l'empilement global de la structure est déterminé par le $(\text{PO}_4)^{3-}$ et O^{2-} en interagissant

avec les cation Fe^{3+} et Pb^{2+} . Nous avons utilisé la formule $d_i = \frac{\sum (n_{A-B} \times Z_A \times |Z_B|)}{d_{A-B} \times S_i}$ où

n : le nombre des liaisons A–B dans la maille élémentaire de la couche i.

$A = \text{Pb}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ et $B = (\text{O}6)^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$.

Z_A : la charge de A.

$|Z_B|$: la valeur absolue de la charge de B.

d_{A-B} : la distance entre A et B.

S_i : la surface de la maille élémentaire de la couche i.

Le Tableau III-20 contient les charges considérées pour A et B lors du calcul des densités d'énergie de liaison.

A	Z
Fe	3
Pb	2
PO_4	-3
O6	-2

Tableau III-20 : les charges considérées lors du calcul des densités d'énergie de liaison.

La couche parallèle au plan (hkl) sera notée $C(\text{hkl})(n)$, C pour couche et n étant l'ordre de la couche. Commençons tout d'abord par les couches parallèles au plan (001) (Figure III-39). On distingue, en réalité deux sous-couches : la première, notée $C(001)(1)$ (Figure III-40), formée essentiellement de $\text{Fe}^{3+}(3)$ et de $(\text{PO}_4)^{3-}$. La séquence dans cette couche est $[(\text{PO}_4)^{3-}][\text{Fe}^{3+}][(\text{PO}_4)^{3-}][\text{Fe}^{3+}] \dots$ dans les directions **a** et **b**. Les distances Fe- PO_4 sont plus grandes dans la direction **a** que dans la direction **b**. On peut imaginer cette couche comme résultant d'une succession dans la direction **a** de chaînes infinies $(\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2)_\infty$ allongées parallèlement à la direction **b**. La densité d'énergie de liaison dans cette couche est $0.43 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$.

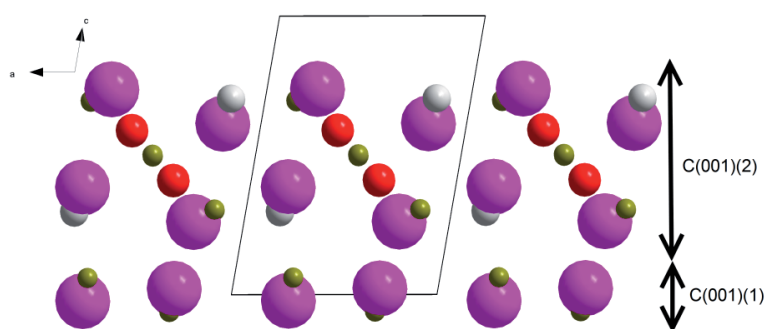


Figure III-39 : couches atomiques successives parallèles au plan (001) vues perpendiculairement à la direction c. Les atomes Fe^{3+} sont représentés en vert, les atomes O^{2-} en rouge, les atomes Pb^{2+} en gris et les groupements $(\text{PO}_4)^{3-}$ en violet.

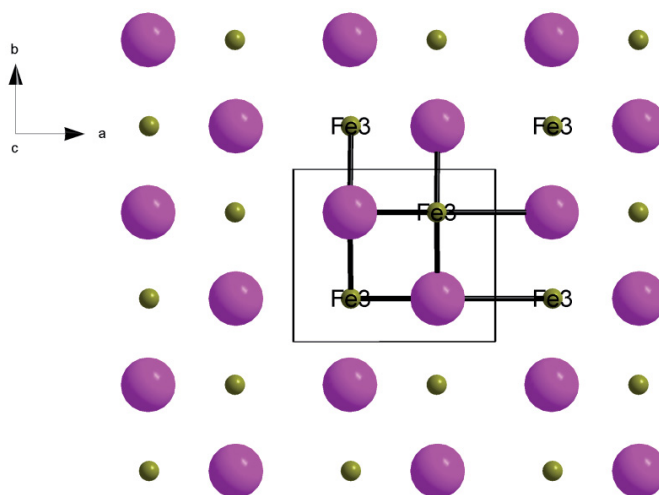


Figure III-40 : couche $C(001)(1)$ montrant l'arrangement des Fe^{3+} et des groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$.

La deuxième sous-couche, $C(001)(2)$ (Figure III-41) est formée essentiellement de $\text{Fe}^{3+}(1)$, $\text{Fe}^{3+}(2)$, Pb^{2+} , O^{2-} et de $(\text{PO}_4)^{3-}$. C'est la couche qui correspond à la densité d'énergie de liaison la plus grande $1.52 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$.

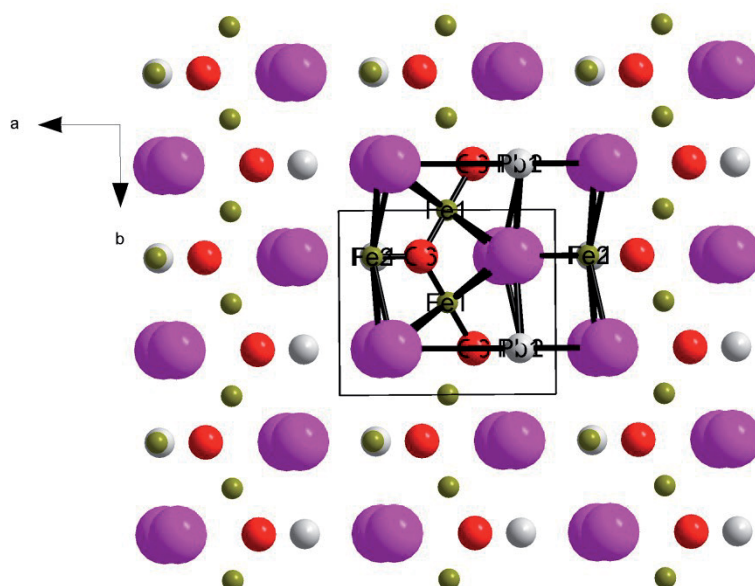


Figure III-41 : la couche C(001)(2) montrant l'arrangement des Fe^{3+} , Pb^{2+} , O^{2-} et des groupements $(\text{PO}_4)^{3-}$.

Pour le plan (100) on distingue deux couches successives (Figure III-42) : la première couche C(100)(1) (Figure III-43) est formée par les ions Pb^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(2)$ et $(\text{PO}_4)^{3-}$. La densité d'énergie de liaison de cette couche est de $0.83 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$. On peut faire la remarque suivante : en considérant une des deux sous-couches on voit que suivant la direction **b** on a la séquence $[(\text{PO}_4)^{3-}][\text{Fe}^{3+}][(\text{PO}_4)^{3-}] \dots$ et/ou $[(\text{PO}_4)^{3-}][\text{Pb}^{2+}][(\text{PO}_4)^{3-}] \dots$ (Figure III-43 boules bleues) alors que suivant la direction **c** on a plutôt la séquence $[(\text{PO}_4)^{3-}][\text{Fe}^{3+}][\text{Pb}^{2+}][(\text{PO}_4)^{3-}] \dots$ et/ou $[\text{Fe}^{3+}][(\text{PO}_4)^{3-}][(\text{PO}_4)^{3-}][\text{Fe}^{3+}] \dots$ (Figure III-43 boules vertes). Du fait de la répulsion coulombienne on peut penser que pour cette couche la croissance se fera plus facilement dans la direction **b** que dans la direction **c**. La deuxième couche C(100)(2) quant à elle, est formée essentiellement de $\text{Fe}^{3+}(1)$ et O^{2-} (Figure III-44). La densité d'énergie de liaison est de $0.18 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$. Cette couche est formée par des chaînes infinies $(\text{Fe}_2\text{O}_2)^{2+}_\infty$ adoptant la séquence $[\text{Fe}^{3+}][\text{O}^{2-}][\text{Fe}^{3+}] \dots$ parallèlement à la direction **b**.

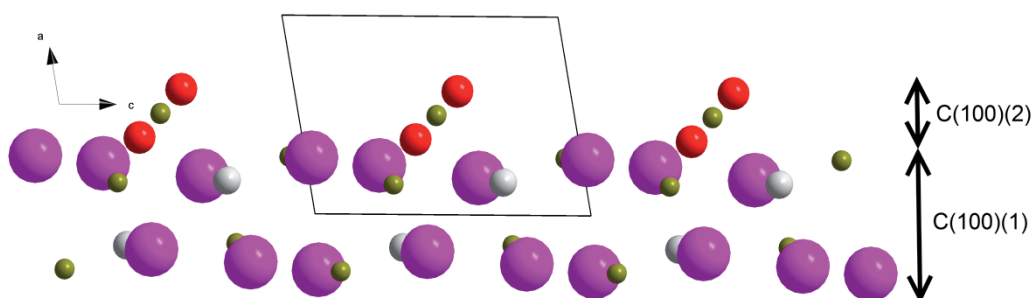


Figure III-42 : couches parallèles au plan (100). On voit que la première couche $C(100)(1)$ peut être divisée en deux sous couches équivalentes.

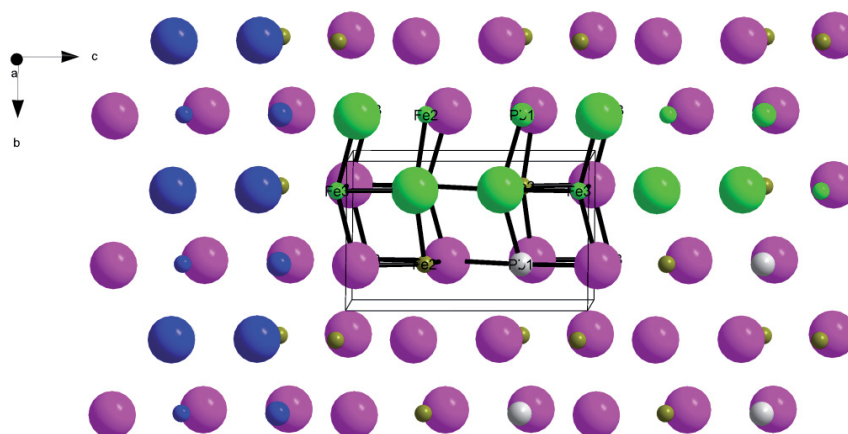


Figure III-43 : dessin de la couche $C(100)(1)$. Les boules bleues et vertes représentent les séquences dans les directions **b** et **c**, respectivement.

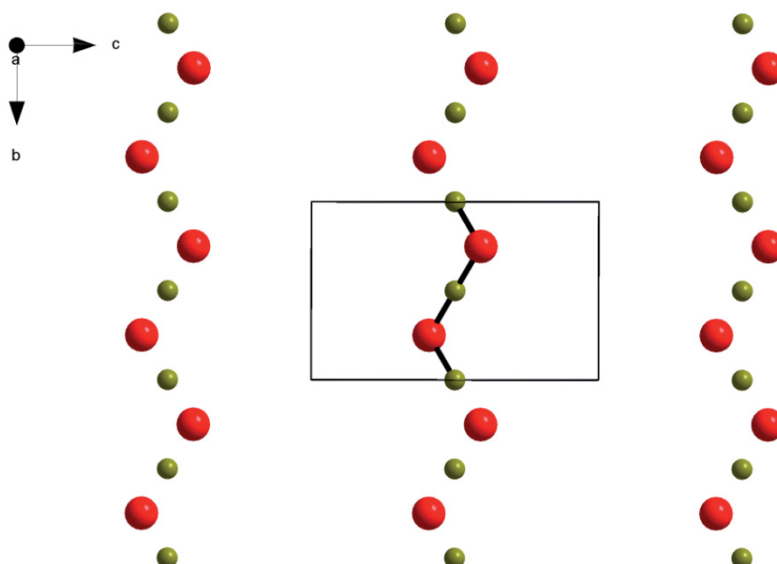


Figure III-44 : dessin de la couche $C(100)(2)$.

Les couches parallèles aux plans (110), (-110) et (1-10) sont identiques (Figure III-45 et Figure III-46 le montrent pour (110) et (-110)) et donc nous nous restreindrons au plan (110). On distingue deux sous-couches : la première, $C(110)(1)$, formée essentiellement de $\text{Fe}^{3+}(1)$, $\text{Fe}^{3+}(2)$, Pb^{2+} , O^{2-} et de $(\text{PO}_4)^{3-}$, de densité d'énergie de liaison $0.23 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ (Figure III-47). La deuxième couche $C(110)(2)$ (Figure III-48) formée essentiellement de $\text{Fe}^{3+}(1)$, $\text{Fe}^{3+}(3)$ et $(\text{PO}_4)^{3-}$ a une densité d'énergie de liaison de $0.21 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$. Ces deux sous-couches correspondent aux densités d'énergies de liaison les plus faibles estimées avec notre méthode

et l'on peut donc s'attendre à ce que dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique ces faces soient parmi les plus lentes.

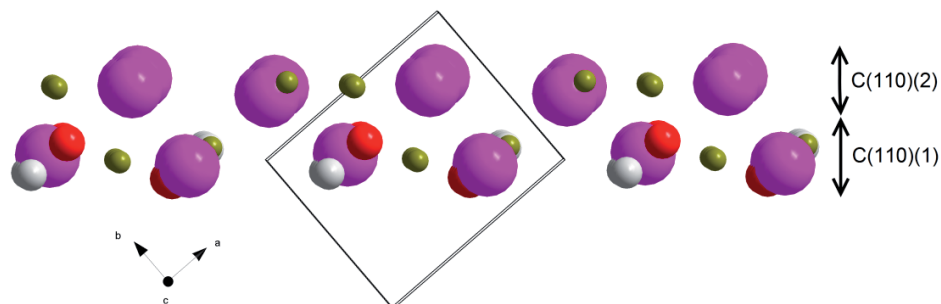


Figure III-45 : dessin des couches parallèlement au plan (110).

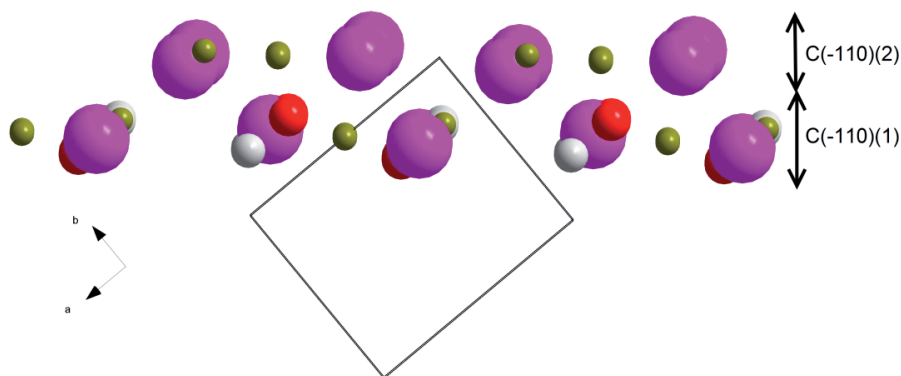


Figure III-46 : dessin des couches parallèlement au plan (-110). En comparant avec la figure 2-31 on voit qu'il s'agit des mêmes couches.

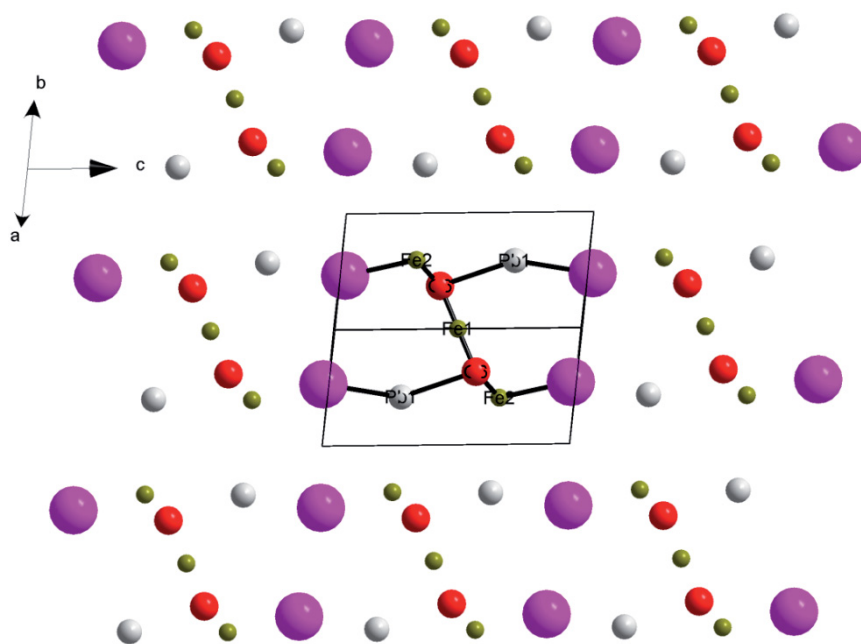


Figure III-47 : dessin de la couche C(110)(1).

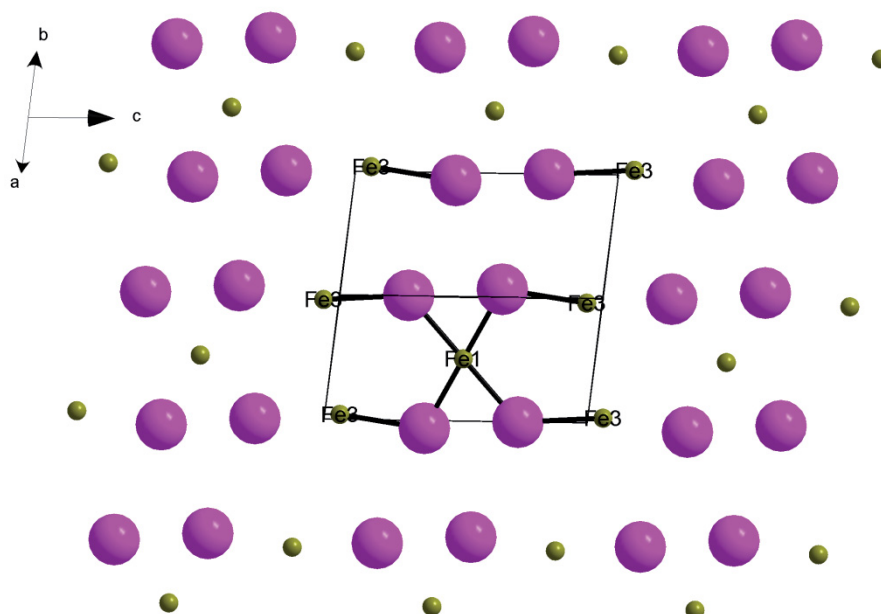


Figure III-48 : dessin de la couche C(110)(2).

Parallèlement au plan (010) on distingue une seule couche C(010)(1) (Figure III-49 et Figure III-50). Cette couche est formée de toutes les entités : $\text{Fe}^{3+}(1)$, $\text{Fe}^{3+}(2)$, $\text{Fe}^{3+}(3)$, Pb^{2+} , $(\text{O}6)^{2-}$ et de $(\text{PO}_4)^{3-}$. La densité d'énergie de liaison de cette couche est de $0.46 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$.

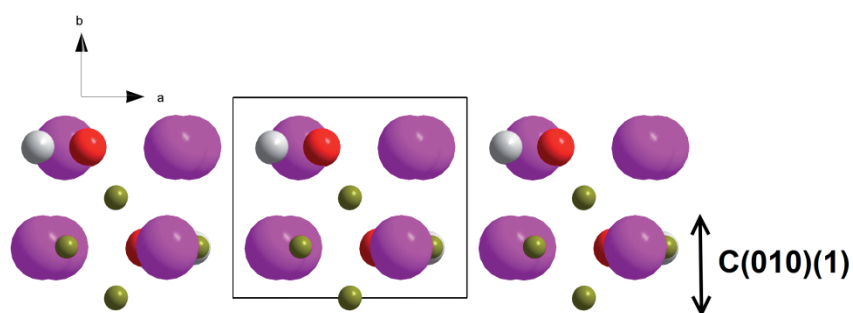


Figure III-49 : dessin de la couche C(010)(1) parallèle au plan (010).

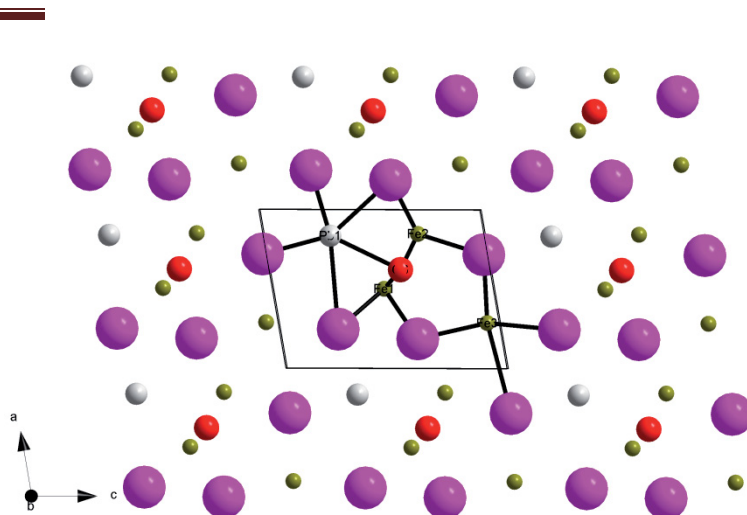


Figure III-50 : dessin de la couche C(010)(1) parallèle au plan (010) vue parallèlement à b.

Parallèlement au plan (101) on distingue deux sous-couches (Figure III-51) : C(101)(1) (Figure III-52) formée essentiellement de Pb^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(1)$, $\text{Fe}^{3+}(3)$, O^{2-} et de $(\text{PO}_4)^{3-}$. La densité d'énergie de liaison dans cette couche est de $0.64 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$. La deuxième couche C(101)(2) (Figure III-53) est formée de $\text{Fe}^{3+}(2)$, $\text{Fe}^{3+}(3)$ et de $(\text{PO}_4)^{3-}$. La densité d'énergie de liaison dans cette couche est de $0.43 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$.

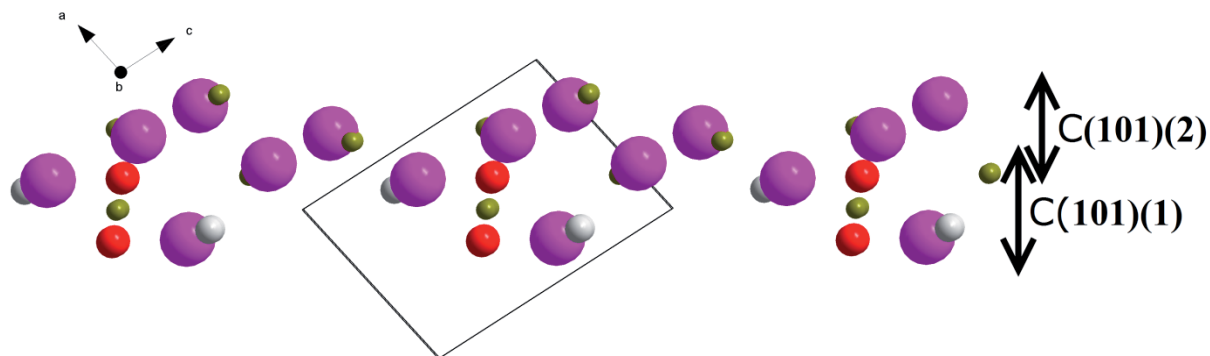


Figure III-51 : dessin des couches parallèles au plan (101).

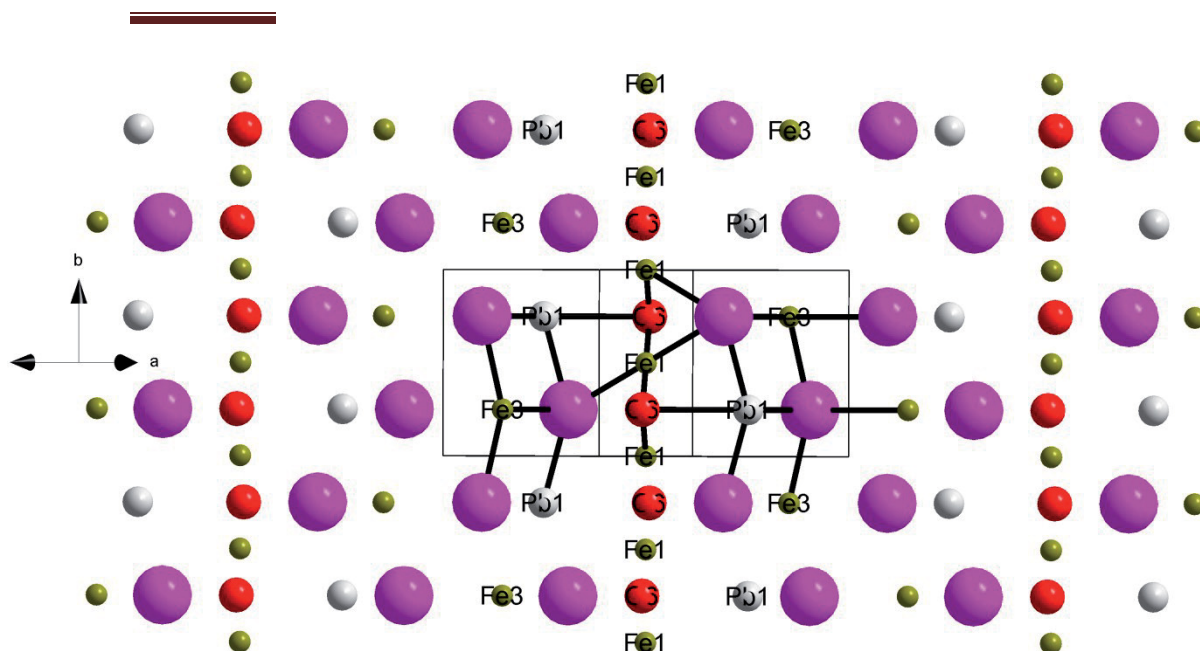


Figure III-52 : dessin de la couche C(101)(1) parallèle au plan (101).

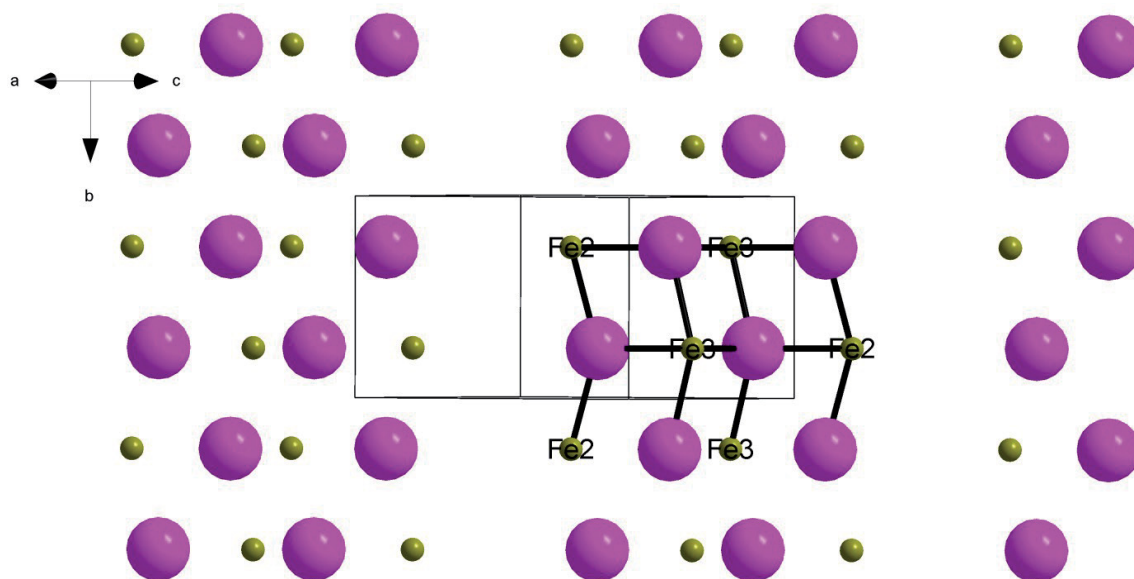


Figure III-53 : dessin de la couche C(101)(2) parallèle au plan (101).

De même pour le plan (-101) on peut distinguer deux couches (Figure III-54). La première (Figure III-55) est constituée par $\text{Fe}^{3+}(1)$, $\text{Fe}^{3+}(2)$, O^{2-} et de $(\text{PO}_4)^{3-}$. La densité de liaison dans cette couche est de -0.5366 \AA^{-2} . La deuxième couche (Figure III-56) est formée par Pb^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(3)$ et de $(\text{PO}_4)^{3-}$. La densité d'énergie de liaison dans cette couche est de $0.48 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$.

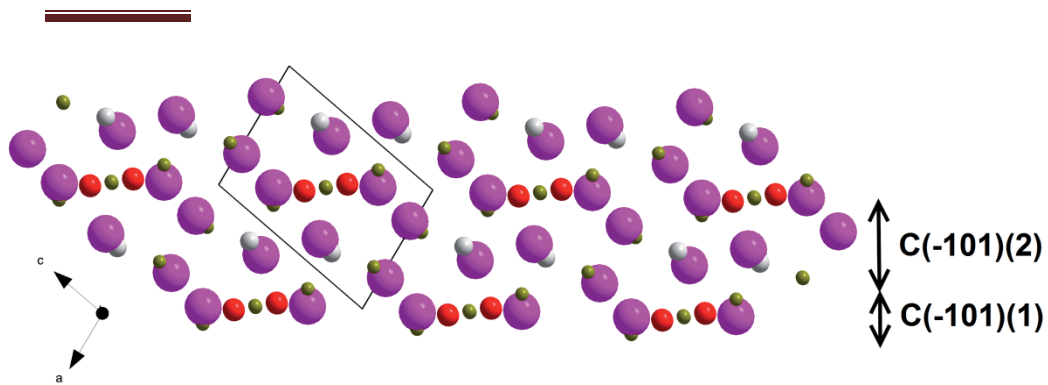


Figure III-54 : dessin des couches parallèles au plan (-101).

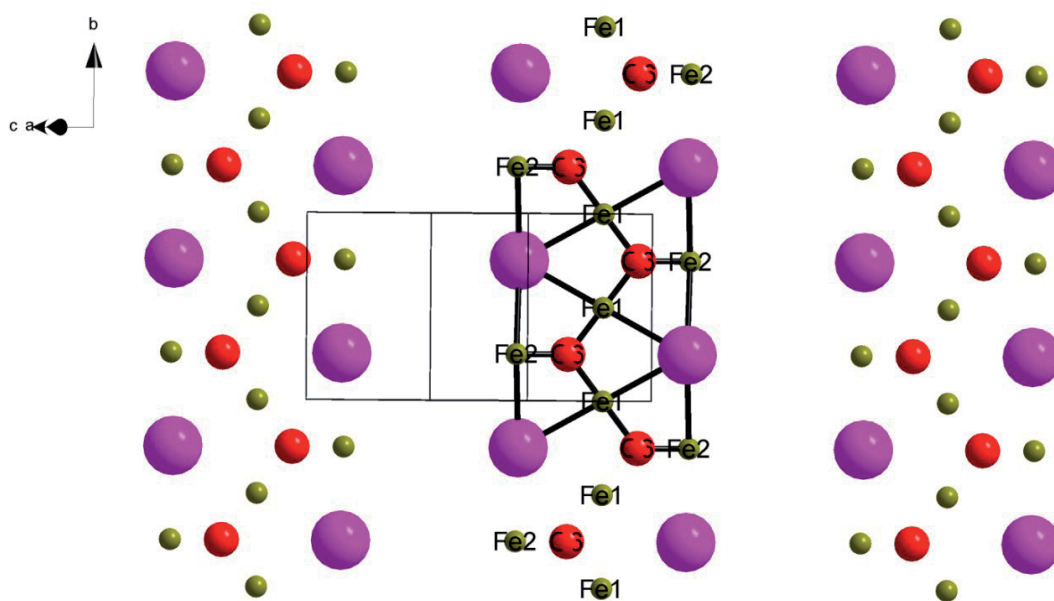


Figure III-55 : dessin de la couche C(-101)(1) parallèle au plan (-101).

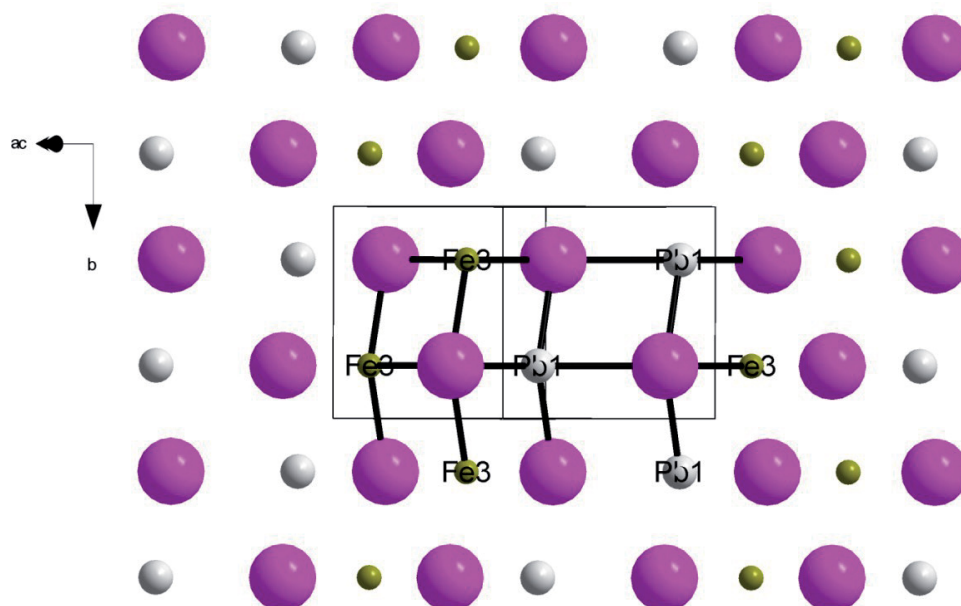


Figure III-56 : la couche C(-101)(2) parallèle au plan (-101).

On peut imaginer, par exemple, que pour les couches parallèles à la direction (100) la cinétique de croissance est limitée par la couche ayant la densité d'énergie de liaison la plus faible (la couche C(100)(2) dans ce cas de densité $0.18 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$) malgré que la densité d'énergie de liaison de la couche C(100)(1) est de $0.83 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$, ce qui donne une densité d'énergie de liaison moyenne de $0.50 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$. Donc la comparaison des densités d'énergie moyennes donne que les couches parallèles à (001) ont la densité d'énergie la plus grande de $0.97 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ ce qui veut dire que la croissance se fait favorablement suivant les deux directions **a** et **b**. Les densités d'énergie moyennes des couches parallèles à (100) et (010) favorisent ce résultat. En effet, pour les couches parallèles au plan (100) (donc croissance parallèle à **b** et **c**) la densité est $0.50 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ légèrement supérieure à la densité des couches parallèles au plan (010) (croissance parallèle à **a** et **c**) qui est $0.46 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ ce qui laisse penser que la croissance suivant **b** est faiblement favorable par rapport à celle suivant **a**. La densité d'énergie moyenne pour les couches parallèle à (110) (donc croissance parallèle à **c**) est de $0.22 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ ce qui va dans le sens que la croissance parallèlement à **c** est la plus faible. En ce qui concerne les couches parallèles aux plans (101) et (-101), les densités d'énergie moyennes sont respectivement $0.53 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ et $0.50 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ proche de celle des couches parallèles à (100) qui est $0.50 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ ce qui favorise d'avantage l'hypothèse annoncée auparavant puisque la croissance parallèlement à ces plans (101), (-101) et (100) se fait parallèlement à la direction **b**.

Plan	S unité (Å ²)	Pb-O6		Pb-PO		Fe1-O6		Fe2-O6		Fe1-PO		Fe2-PO		Fe3-PO		Densité eV. Å ⁻²
		η _{Pb-O6}	d _{Pb-O6}	η _{Pb-PO}	d _{Pb-PO}	η _{Fe1-O6}	d _{Fe1-O6}	η _{Fe2-O6}	d _{Fe2-O6}	η _{Fe1-PO}	d _{Fe1-PO}	η _{Fe2-PO}	d _{Fe2-PO}	η _{Fe3-PO}	d _{Fe3-PO}	
100(1)	66.4655	-	-	2	3.3	-	-	-	-	-	-	2	2.846	2	3.362	0.83
				2	3.211							2	3.258	2	4.406	
				4	3.324							4	3.308	4	3.296	
				2	3.864											
100(2)	66.4655					4	1.994									0.18
010(1)	77.8535	1	3.675	1	3.211	1	1.994	1	1.871	1	3.258	1	2.846	1	3.216	0.46
				1	3.3					1	3.279	1	3.258	1	3.412	
				1	3.864									1	3.362	
				1	4.41									1	4.406	
110(1)	102.3683	2	3.675	2	3.3	2	1.994	2	1.871	-	-	2	3.258	-	-	0.23
110(2)	102.3683	-	-	-	-	-	-	-	-	2	3.258	-	-	2	3.412	0.21
										2	3.279			2	3.362	
001(1)	48.3459	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	3.216	0.43
														4	3.296	
														2	4.406	
001(2)	48.3459	2	3.675	4	3.324	4	1.994	2	1.871	4	3.279	4	3.308	-	-	1.52
				2	3.211					4	3.258	2	2.846			
				2	4.41											
101(1)	88.6902	2	3.675	4	3.324	4	1.994	-	-	4	3.258	-	-	4	3.296	0.64
				2	3.3									2	3.362	
														2	4.406	
101(2)	88.6902	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	3.308	4	3.296	0.43
												2	3.258	2	3.216	
														2	3.412	
(-101)(1)	75.1284	-	-	-	-	4	1.994	2	1.871	4	3.279	4	3.308	-	-	0.54
(-101)(2)	75.1284	-	-	4	3.324	-	-	-	-	-	-	-	-	4	3.296	0.48
				2	3.3									2	3.216	
				2	3.864									2	3.362	

Tableau III-21 : le calcul des densités de liaison pour les couches parallèles aux plans (100), (110), (010) et (001).

III-9- Conclusion

Nous avons réussi, en adoptant la combinaison Bridgman/flux, à obtenir des monocristaux de taille millimétriques de la phase $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$. La résolution structurale faite sur un monocristal de cette phase a révélée qu'il s'agit d'une phase isostructurale à la phase $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$. Comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre, le but de la synthèse de cette phase est d'essayer d'augmenter la température critique de la première transition magnétique du composé $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ en remplaçant Sr^{2+} par Pb^{2+} , ainsi les mesures magnétiques révéleront à quel point nous avons réussi notre tentative. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude des propriétés magnétique de la phase $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ sous les deux formes poudre et monocristaux en comparant leurs propriétés magnétiques à celles des deux phases phosphates $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{CaFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

Chapitre 3

Propriétés magnétiques des phases
 $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb) poudres et
des monocristaux de la phase
 $PbFe_3O(PO_4)_3$

Sommaire

IV- Propriétés magnétiques des phases $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb) poudres et des monocristaux de la phase $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	173
IV-1- Rappel sur la théorie des transitions de phase du second ordre	173
IV-1-1- Analogie entre les transitions liquide \rightarrow gaz et paramagnétique \rightarrow ferromagnétique du second ordre	173
IV-2- Hamiltonien d'interactions entre moments magnétiques. Dimensionnalité du paramètre d'ordre et dimensionnalité d'espace.....	175
IV-3- Résultats généraux sur les transitions magnétiques du second ordre	176
IV-3-1- Comportement critique, lois de puissance, lois d'échelle.....	176
IV-3-2- Classes d'universalité.....	178
IV-4- Détermination de l'exposant critique de la susceptibilité magnétique statique	180
IV-4-1- Méthodes	180
IV-5- Exemple de phosphates magnétiques	182
IV-6- Les propriétés magnétiques des cristaux et des frittés de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	185
IV-6-1- Conditions expérimentales.....	185
IV-6-1-a- Susceptibilité magnétique et cycles d'aimantation	185
IV-6-1-b- Chaleur spécifique	185
IV-7- Résultats et discussion.....	185
IV-7-1- Résultats	186
IV-7-1-a- Susceptibilité magnétique, aimantation, aimantation à l'isotherme	186
IV-7-1-b- La chaleur spécifique	190
IV-7-2- Discussion	191
IV-7-2-a- Susceptibilité magnétique	191
IV-7-2-b- Chaleur spécifique	192
IV-7-2-c- Structure-propriétés magnétique.....	192
IV-8- Chaleur spécifique et propriétés magnétiques des poudres $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb)	198
IV-8-1- Susceptibilité magnétique et aimantation	198
IV-9- Les propriétés magnétiques dynamiques des cristaux de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$: extraction des exposants critiques	206
IV-9-1- Les mesures magnétiques AC	206
IV-9-2- Extraction des exposants critiques	208
IV-10- Les mesures optiques.....	212
IV-10-1- Appareillage	212
IV-10-2- Résultats et discussion	212
IV-11- Les mesures Raman.....	218
IV-11-1- Appareillage	218
IV-11-2- Résultats	218
IV-12- Conclusion.....	223

Liste des figures

Figure IV-1 : section isotherme de la surface (p,V,T) d'un fluide usuel. La courbe bleue représente l'isotherme critique et possède la courbure maximale quand p tend vers p_c : le liquide est très compressible. L'aire sous la courbe en rouge contient un domaine où les fluctuations amènent le système sur des isobares isothermes pour lesquelles liquide et vapeur coexistent.....	174
Figure IV-2 : représentation schématique microscopique d'une transition paramagnétique → ferromagnétique.	174
Figure IV-3 : mesure des maximums de susceptibilité alternative en fonction de la température pour les champs de 50 mT (haut) jusqu'à 120 mT (bas) pour $PbFe_3O(PO_4)_3$. ..	182
Figure IV-4 : longueur de corrélation magnétique intraplanaire de $BaNi_2(PO_4)_2$ en fonction de la température [89]. La courbe pleine montre l'ajustement au modèle de Kosterlitz et Thouless.	184
Figure IV-5 : courbes χ et $\chi^{-1} \times T$ des monocristaux de $PbFe_3O(PO_4)_3$ à champ faible. Le graphe inséré montre le tracé de $\chi T \times T$	187
Figure IV-6 : courbes χ et $\chi^{-1} \times T$ de la poudre de $PbFe_3O(PO_4)_3$ à champ faible. Le graphe inséré montre le tracé de $\chi T \times T$	187
Figure IV-7 : Courbe d'aimantation ZFC-FC des monocristaux et poudre de $PbFe_3O(PO_4)_3$ à champ faible montrant les trois transitions de phase magnétiques type ferromagnétiques....	188
Figure IV-8 : aimantation isotherme dans les états paramagnétique et ferromagnétique de $PbFe_3O(PO_4)_3$ avec $\mu_0 H$ parallèle aux plans (001) et $M_{sat} = 186813,46 \text{ A.m}^{-1}$. Le graphe inséré montre des tracés d'Arrott qui établissent que $T_{c1} = 31,8 \text{ K}$	189
Figure IV-9 : cycle d'hystérèse à $T = 4,2 \text{ K}$, avec M/M_{sat} en ordonnée ($M_{sat} = 186813,46 \text{ A.m}^{-1}$). L'aimantation à 4,8 T est indépendante du champ appliqué lors du refroidissement (0,001, 0,005 ou 4,8T).....	190
Figure IV-10 : chaleur spécifique des monocristaux de $PbFe_3O(PO_4)_3$ montrant les deux transitions de phase à T_1 , T_3 et un léger arrondi autour de T_2	191
Figure IV-11 : chaleur spécifique de la poudre de $PbFe_3O(PO_4)_3$ montrant la séquence de trois transitions magnétiques à basse température.	191
Figure IV-12 : les cinq premiers chemins d'échange dans le "mille-pattes".	194
Figure IV-13 : chemins d'échange correspondant à J_6 et J_7	195
Figure IV-14 : chemins d'échange correspondant à J_8 , J_9 , J_{10} , J_{11} et J_{12}	195
Figure IV-15 : le chemin d'échange correspondant à J_{13}	196
Figure IV-16 : chemin d'échange correspondant à J_{14}	196
Figure IV-17 : chemin d'échange correspondant à J_{15}	197
Figure IV-18 : chemin d'échange correspondant à J_{16}	197
Figure IV-19 : les courbes χ^{-1} vs T des pastilles frittées $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb). La figure à l'intérieur montre les courbes χT vs T dans cette série de compositions.	200
Figure IV-20 : courbes d'aimantation ZFC/FC en fonction de la température mesurées sous $\mu_0 H \approx 1 \text{ mT}$ dans les pastilles frittées de $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).	201
Figure IV-21 : comparaison des chaleurs spécifiques (des poudres de $SrFe_3O(PO_4)_3$, $CaFe_3O(PO_4)_3$ et $PbFe_3O(PO_4)_3$) mesurées dans ce travail en fonction de la température....	201
Figure IV-22 : diffractogrammes X à basse température montrant l'absence de toute transition de phase type cristallographique jusqu'à 6K dans $PbFe_3O(PO_4)_3$	202

Figure IV-23 : (a), (b), (c) les paramètres cristallins de $PbFe_3O(PO_4)_3$ en fonction de la température ; (d) la masse volumique calculée de $PbFe_3O(PO_4)_3$ en fonction de la température.....	204
Figure IV-24 : susceptibilité magnétique alternative mesurée sur les monocristaux désorientés de $PbFe_3O(PO_4)_3$ sous une induction de 100 G et un champ de 1 G avec des fréquences de 10^{-1} et 10^3 Hz.....	207
Figure IV-25 : partie réelle de la susceptibilité magnétique alternative mesurée sur les monocristaux désorientés de $PbFe_3O(PO_4)_3$ sous une induction de 100 G et un champ de 1 G avec des fréquences de 10^{-1} et 10^3 Hz.....	208
Figure IV-26 : partie imaginaire de la susceptibilité magnétique alternative mesurée sur les monocristaux désorientés de $PbFe_3O(PO_4)_3$ sous une induction de 100 G et un champ de 1 G avec des fréquences de 10^{-1} et 10^3 Hz.....	208
Figure IV-27 : spectre en fréquence de la susceptibilité magnétique alternative.....	209
Figure IV-28 : aimantation isotherme dans les états paramagnétique et ferromagnétique de $PbFe_3O(PO_4)_3$ avec μ_0H parallèle aux plans (001) et $M_{sat} = 186813,46 \text{ A.m}^{-1}$. Le graphe inséré montre des tracés d'Arrott qui établissent que $T_{c1}=31,8 \text{ K}$	210
Figure IV-29 : loi de puissance pour l'extraction de l'exposant critique δ dans $PbFe_3O(PO_4)_3$	210
Figure IV-30 : loi de puissance pour l'extraction de l'exposant critique γ et de la température critique $T_{c1}=31,5 \text{ K}$ dans $PbFe_3O(PO_4)_3$	210
Figure IV-31 : loi d'échelle pour l'extraction de l'exposant critique $\beta=0,55$ dans $PbFe_3O(PO_4)_3$	211
Figure IV-32 : tracés d'Arrott.....	211
Figure IV-33 : spectres de réflexion diffuse à température ambiante de $SrFe_3O(PO_4)_3$ et $PbFe_3O(PO_4)_3$	213
Figure IV-34 : diagramme de Tanabe-Sugano du Fe^{3+} dans les deux composés $SrFe_3O(PO_4)_3$ et $PbFe_3O(PO_4)_3$ calculé avec $Dq=1594.1 \text{ cm}^{-1}$, $B=586.7 \text{ cm}^{-1}$ et $C=3226.8 \text{ cm}^{-1}$. La ligne verticale en pointillés indique la valeur de Dq/B	215
Figure IV-35 : les spectres Raman des poudres $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).....	219

Liste des tableaux

Tableau IV-1: valeurs des exposants critiques pour plusieurs modèles avec interactions à courte portée. *" $\gamma=\infty$ ". ** en toute rigueur la chaleur spécifique ne présente d'anomalie que pour α strictement égal à 0, comme en théorie de champ moyen. Pour de très faibles valeurs, mais non nulles, la chaleur spécifique diverge à T_C selon l'expression (Eq. 4), ou bien en $\ln T-T_C $	179
Tableau IV-2 : paramètres géométriques des 16 chemins d'échange dans $PbFe_3O(PO_4)_3$	194
Tableau IV-3 : principales caractéristiques du comportement magnétique des composés en poudre $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca,Sr,Pb)	200
Tableau IV-4 : paramètres géométriques des cinq couplages magnétiques les plus évidents dans les trois composés $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).....	205
Tableau IV-5 : écarts à la symétrie parfaite calculée par l'analyse de symétrie continue pour $AFe_3O(PO_4)_3$	218
Tableau IV-6 : écarts des polyèdres du Fe^{3+} à la forme et à la symétrie parfaites dans $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Pb,Sr,Ca) calculées à partir des données cristallographiques de chaque polyèdre.....	218
Tableau IV-7 : les positions Wyckoff et la symétrie des sites occupés par les atomes dans les composés $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).	220
Tableau IV-8 : tableau de corrélation donnant les modes internes du groupement $[PO_4]^{3-}$ au sein de la structure $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).	220
Tableau IV-9 : attribution des modes Raman observés pour les poudres $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).....	223

IV- Propriétés magnétiques des phases $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb) poudres et des monocristaux de la phase $PbFe_3O(PO_4)_3$

IV-1- Rappel sur la théorie des transitions de phase du second ordre

IV-1-1- Analogie entre les transitions liquide \rightarrow gaz et paramagnétique \rightarrow ferromagnétique du second ordre ^[73-78]

De même que la densité d'un gaz augmente avec la pression, l'aimantation d'un composé paramagnétique augmente avec le champ magnétique. Par conséquent, le paramètre d'ordre d'une transition ferromagnétique n'est autre que l'*aimantation uniforme* \vec{M} ($\vec{M} = \vec{0}$ quand $T \geq T_c$, $\vec{M} \neq \vec{0}$ pour $T < T_c$), et l'équivalent de la pression le *champ magnétique* $\mu_0 \vec{H}$. On devine aussi aisément que la *susceptibilité magnétique* χ , définie comme

$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T, \mu_0 \vec{H} \rightarrow \vec{0}}$ ($= -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2}\right)_T$), représente l'analogie magnétique de la compressibilité

isotherme $\kappa_T (= \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T)$. La condition $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T, \mu_0 \vec{H} \rightarrow \vec{0}} > 0$, toujours vérifiée dans les matériaux

paramagnétique et ferromagnétique, assure la stabilité magnétique de l'état d'équilibre. Aussi n'observe-t-on pas de domaine biphasé (décomposition spinodale) para/ferro similaire à celui de la Figure IV-1. Ainsi, le point critique (p_c, T_c) devient $(0, T_c)$, ou T_c est la *température de Curie* du corps étudié. De plus, la détection des fluctuations géantes de l'aimantation au voisinage de T_c , par la diffusion des neutrons (phénomène analogue à l'opalescence critique), permet de remonter à la *longueur de corrélation* ξ , distance moyenne sur laquelle les moments magnétiques sont déjà alignés parallèlement les uns aux autres (Figure IV-2).

L'analogie avec le cas précédent semble profonde :

$M \leftrightarrow \rho_l - \rho_g$
$\mu_0 H \leftrightarrow p$
$\chi \leftrightarrow \kappa_T$
$(\mu_0 H = 0, T_c) \leftrightarrow (p_c, T_c)$
$\xi \leftrightarrow \lambda$

équation d'état du gaz parfait, $\frac{\rho}{p} = \frac{M}{RT} \leftrightarrow$ loi de Curie, $\chi = \frac{C}{T}$

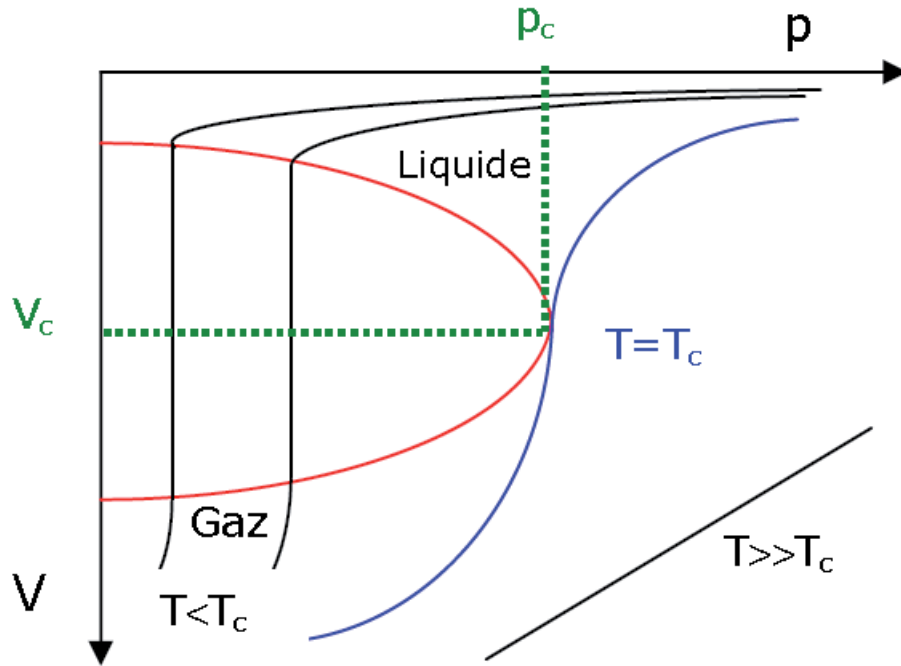


Figure IV-1 : section isotherme de la surface (p,V,T) d'un fluide usuel. La courbe bleue représente l'isotherme critique et possède la courbure maximale quand p tend vers p_c : le liquide est très compressible. L'aire sous la courbe en rouge contient un domaine où les fluctuations amènent le système sur des isobares isothermes pour lesquelles liquide et vapeur coexistent.

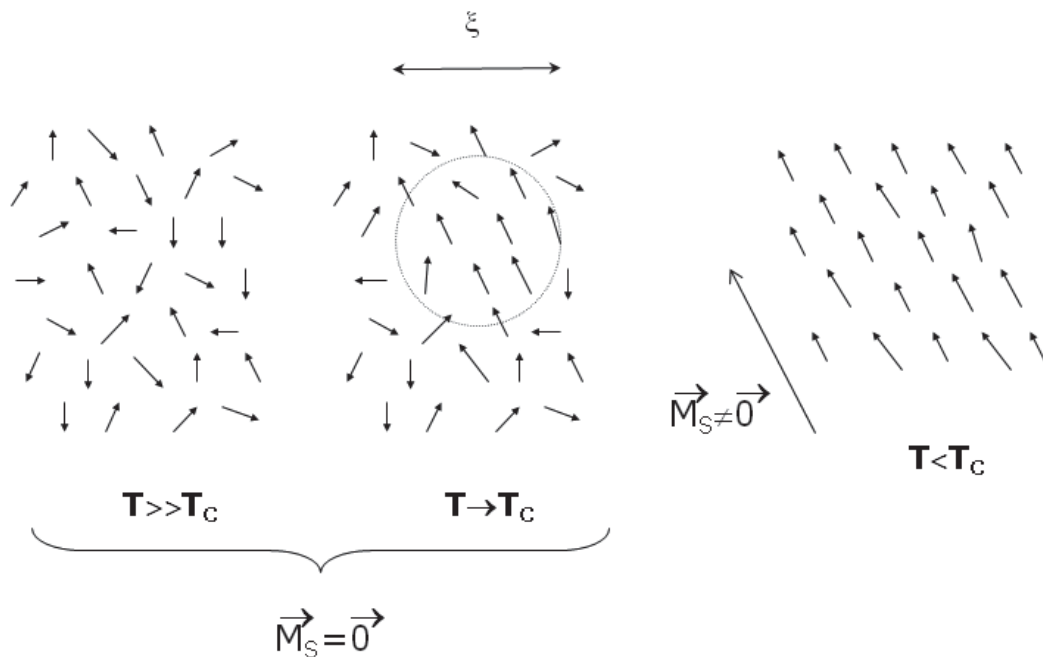


Figure IV-2 : représentation schématique microscopique d'une transition paramagnétique \rightarrow ferromagnétique.

Signalons cependant que la mise en ordre ferromagnétique s'effectuant sans libération de chaleur latente, cette analogie ne tient évidemment qu'au point critique (p_c, T_c). De plus, la température critique n'est définie que sous champ magnétique strictement nul, $\mu_0 \vec{H} = \vec{0}$. Par ailleurs, dans la phase de haute température, le système est invariant par rotation de l'aimantation autour d'un axe quelconque (symétrie sphérique) tandis que dans la phase de basse température, il ne l'est plus que par rotation autour de l'axe de l'aimantation spontanée (symétrie cylindrique) : il s'agit bien d'une *brisure de symétrie*[§]. Enfin, alors que le paramètre d'ordre de la transition liquide→gaz s'avère scalaire (sa *dimensionnalité* n vaut 1), l'aimantation, en l'absence de forces d'anisotropie, est un vecteur à trois composantes indépendantes ($n=3$).

IV-2- Hamiltonien d'interactions entre moments magnétiques. Dimensionnalité du paramètre d'ordre et dimensionnalité d'espace

Les composés magnétiques peuvent être décrits, en première approximation, par l'hamiltonien d'échange suivant:

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} (a(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + b S_i^z S_j^z) \quad \text{Eq.1}$$

ou $\vec{S}_{i,ou,j}$ représente un spin localisé sur un site i ou j du réseau cristallin et J_{ij} la constante de couplage entre deux spins voisins. Le cas $a=b=1$, pour lequel l'aimantation possède trois composantes (ou *degrés de liberté*^{**}), c'est-à-dire $n=3$, correspond au modèle d'*Heisenberg*; le cas $a=1$ et $b=0$ au modèle *XY* ($n=2$) et enfin le cas $a=0$ et $b=1$ au modèle d'*Ising* ($n=1$). Lorsque les moments magnétiques sont couplés avec leurs voisins suivant toutes les directions de l'espace, la *dimensionnalité d'espace* d vaut 3. Mais dans certains matériaux à structure lamellaire, on peut avoir des moments magnétiques couplés les uns aux autres seulement à l'intérieur de plans bien séparés ($J_{ij} \neq 0$ pour i et j appartenant à un même plan, $J_{ij} = 0$ si i et j sont situés sur des plans différents), deux plans successifs étant indépendants; ce sont des

[§] Dans la transition liquide→gaz, celle-ci est difficile à concevoir et il faut utiliser l'audacieux modèle du *réseau gazeux*. L'invariance par rotation d'un liquide entraîne que la distribution de ces atomes, ions ou molécules constitutifs ne dépend pas de la direction d'observation.

^{**} Degrés de liberté microscopiques à ne pas confondre avec les degrés de liberté macroscopiques de la règle des phases de Gibbs que sont les variables intensives dans G, F, H définissant, à l'équilibre thermodynamique, l'état macroscopique du système.

corps bidimensionnels pour lesquels $d=2$. Dans d'autres encore, les moments magnétiques interagissent seulement à l'intérieur de chaînes isolées magnétiquement les unes des autres: $d=1$ ($J_{ij} = 0$ si i et j sont situés sur des axes différents, $J_{ij} \neq 0$ pour i et j appartenant à un même axe).

☞ Les dimensionnalités n et d sont totalement *indépendantes*.

IV-3- Résultats généraux sur les transitions magnétiques du second ordre ^[73-78]

IV-3-1- Comportement critique, lois de puissance, lois d'échelle

Une transition de phase du second ordre se manifeste souvent par l'apparition d'une propriété nouvelle de la matière, caractérisée par une variable macroscopique résultant de phénomènes *coopératifs* ou *collectifs* à l'échelle microscopique. Au voisinage de la température de transition, les grandeurs thermodynamiques macroscopiques et les corrélations microscopiques suivent un *comportement critique en lois de puissance*. Le domaine de validité en température de ces lois s'étend sur la *zone des fluctuations critiques*. α , β , δ , γ , ν sont les *exposants critiques* associées aux différentes grandeurs thermodynamiques et A, B, Δ , Γ , ξ_0 les *amplitudes critiques* (fonctions du détail de la physique du système).

$$\text{Longueur de corrélation : } \xi = \xi_0 \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\nu} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\text{Susceptibilité magnétique : } \chi = \Gamma \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\gamma} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\text{Chaleur spécifique : } C = \frac{A}{\alpha} \left[\left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\alpha} - 1 \right] + A' \quad \text{Eq. 4}$$

$$\text{Aimantation spontanée : } M = B \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^{-\beta} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\text{Aimantation à } T=T_C : M = \Delta H^{\frac{1}{\delta}} \quad \text{Eq. 6}$$

Les hypothèses de *similarité* ou d'*invariance par changement d'échelles spatiale et thermodynamique*^{††} d'une part, et d'*homogénéité*^{‡‡} du terme singulier de l'*énergie libre de Gibbs* $G(\mu_0 H, T)$ d'autre part, permettent d'aboutir aux *lois d'échelle*, reliant les quatre exposants critiques thermodynamiques α , β , δ et γ entre eux^{§§} :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad \text{Eq. 7}$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad \text{Eq. 8}$$

L'hypothèse d'*homogénéité* de la *fonction de corrélation* Σ (d'exposant critique η) débouche sur une autre loi d'échelle :

$$\gamma = (2 - \eta)\nu \quad \text{Eq. 9}$$

La quatrième loi d'échelle fait intervenir la dimensionnalité d'espace:

$$d\nu = 2 - \alpha \quad \text{Eq. 10}$$

La fonction de corrélation de paires de spin $\Sigma(\vec{r}, t) = \langle \vec{S}_i(\vec{0}, 0) \vec{S}_j(\vec{r}, t) \rangle$ permet d'accéder à la longueur de corrélation et à la susceptibilité magnétique. Son comportement, à l'état stationnaire et à T_C , suit aussi une loi de puissance, $\Sigma \sim r^{2-d-\eta}$.

Outre la propriété d'homogénéité, la théorie des transitions de phase établit un caractère d'*universalité* des comportements critiques, patent dans les lois d'échelle (Eq. 7) à (Eq. 10), mais aussi dans les valeurs des exposants critiques. En effet, dans la limite des interactions à courte portée^{***}, ils prennent des valeurs ne dépendant que des dimensionnalités n et d . Toutes les autres caractéristiques du système, comme la symétrie détaillée du réseau cristallin, ou la valeur des spins, si elles influent sur la valeur même de la température de mise en ordre

^{††} Près du point critique, si l'on divise le réseau de spins en blocs dont les dimensions sont grandes devant celles de la maille, mais petites par rapport à la longueur de corrélation, chaque bloc se comporte comme un spin individuel, dont l'hamiltonien possède la même forme analytique que celui des spins individuels (Eq.1).

^{‡‡} L'énergie libre du système G est une fonction homogène généralisée de la température réduite $t=(T-T_C)/T_C$ et du champ réduit $h=g\mu_B H/k_B T_C$.

^{§§} Cette série d'hypothèses dues à Widom (1965) et Kadanoff et collaborateurs (1967) est bien décrite dans la thèse de Pierre Beauvillain, Magnétisme dipolaire des composés $LiTrF_4$ (Tr=Dy,Er,Ho,Tb) : comportement critique, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay, 1979, pages 138-146.

^{***} Dans le superéchange magnétique, où $J_{ij} \propto r^{-m}$ avec $m \geq 1$ [(61), (62)]^[5,6], la décroissance spatiale de la constante de couplage est bien plus rapide que pour l'interaction dipolaire, par exemple.

magnétique, s'avèrent non pertinentes pour le comportement critique^{†††}. Le Tableau IV-1 met en évidence plusieurs classes d'universalité (classes de comportements universels). Considérons le cas $d=2$ (système bidimensionnel) : pour $n=3$, le système ne subit pas de transition à température finie; pour $n=2$, il présente un comportement étrange, dénommé *Kosterlitz-Thouless*, dans lequel l'aimantation spontanée ne prend pas de valeur finie à température non nulle et la chaleur spécifique ne présente pas d'anomalie, mais où, cependant, la longueur de corrélation et la susceptibilité divergent^{†††}; enfin, pour $n=1$, un ordre bidimensionnel apparaît à température finie.

IV-3-2- Classes d'universalité

$n \setminus d$	1	2	3	>4
3 (Heisenberg)	Pas d'ordre à longue distance à $T \neq 0K$	Pas d'ordre à longue distance à $T \neq 0K$	$\beta=0.3647$ $\gamma=1.3866$ $\alpha=-0.116$ $\delta=4.802$ $\nu=0.705$ $\eta=0.034$	Théories de champ moyen $\beta=1/2$ $\gamma=1$ $\alpha=0$ $\delta=3$
2 (XY)		Comportement de Kosterlitz-Thouless, pas d'ordre à longue distance, $\eta=1/4^*$	$\beta=0.346$ $\gamma=1.316$ $\alpha=-0.008$ $\delta=4.803$ $\nu=0.669$ $\eta=0.034$	

^{†††} Tant que la longueur de corrélation est beaucoup plus grande que les principales distances interatomiques, de nombreux détails microscopiques de l'hamiltonien s'avèrent sans importance pour la description des propriétés statiques au voisinage de la transition.

^{†††} Il s'agit d'une transition d'ordre infini car toutes les dérivées de l'énergie libre restent continues à T_{KT} . Le mécanisme consiste en la formation de paires de vortex-antivortex qui modifient la description en théorie d'ondes de spins avec lesquelles ces paires de « tourbillons de spins » coexistent.

1 (Ising)		$\beta=1/8$	$\beta\sim 5/16$	
		$\gamma=7/4$	$\gamma=1.2402$	
		$\alpha\sim 0^{**}$	$\alpha\sim 0.135$	
		$\delta=15$	$\delta\sim 4.969$	
		$\nu=1$	$\nu\sim 0.622$	
		$\eta=1/4$	$\eta\sim 0.005$	

Tableau IV-1: valeurs des exposants critiques pour plusieurs modèles avec interactions à courte portée. *" $\gamma=\infty$ ". ** en toute rigueur la chaleur spécifique ne présente d'anomalie que pour α strictement égal à 0, comme en théorie de champ moyen. Pour de très faibles valeurs, mais non nulles, la chaleur spécifique diverge à T_C selon l'expression (Eq. 4), ou bien en $\ln|T-T_C|$.

Plusieurs commentaires s'imposent à la lecture du Tableau IV-1 :

- à n fixé, la stabilité augmente avec d (autrement dit, la zone des fluctuations critiques diminue quand d augmente);

- pour les dimensionnalités d'espace supérieures à 4, les théories de *champ moyen*, ou *moléculaire*, dont celle de Landau survolée en C] constitue une généralisation formelle (Van der Waals pour les fluides, Curie-Weiss pour les ferromagnétiques, Bragg-Williams pour les alliages, Néel pour les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques, Hartree-Fock pour les électrons corrélés, etc.), qui négligent les fluctuations critiques et donc l'ordre à courte distance, restent strictement valables;

- à $d=4$ (non représentée dans le Tableau IV-1) avec des interactions à courte portée, ou à $d=3$ dans un ferromagnétique uniaxe avec des interactions dipolaires prédominantes, il faut ajouter des corrections logarithmiques aux lois de puissance (la divergence d'un logarithme étant plus faible que celle d'une puissance, la théorie de Landau est encore

approximativement correcte) de sorte que^{§§§} : $\chi \propto \left(\frac{T-T_C}{T_C}\right)^{-1} \left| \ln\left(\frac{T-T_C}{T_C}\right) \right|^{\frac{1}{3}}$,

$$C \propto \left| \ln\left(\frac{T-T_C}{T_C}\right) \right|^{\frac{1}{3}}, \quad M \propto \left(\frac{T-T_C}{T_C}\right)^{\frac{1}{2}} \left| \ln\left(\frac{T-T_C}{T_C}\right) \right|^{\frac{1}{3}};$$

- à d fixé, la stabilité augmente quand n diminue.

^{§§§} Pierre Beauvillain, Magnétisme dipolaire des composés $LiTrF_4$ (Tr=Dy,Er,Ho,Tb) : comportement critique, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay, 1979, pages 153-165.

L'ajout d'interactions dans l'hamiltonien du système (Eq.1) modifie considérablement son comportement critique *toujours* dans le sens d'une stabilisation. Celui-ci devient ainsi le siège de phénomène(s) de "*crossover(s)*" entre les différents comportements. Par exemple, pour un composé à d faible, les couplages tridimensionnels résiduels provoquent un "*crossover*" vers un comportement à d plus élevée, à une température étroitement liée à leur énergie. L'introduction de l'énergie aux extrémités de dislocations-vis dans un cristal peut réduire les exposants critiques du comportement Kosterlitz-Thouless à des valeurs finies. L'anisotropie uniaxiale, quant à elle, ouvre un gap dans le spectre des ondes de spin qui supprime la divergence de l'intégrale $M(0K) - M(T) \propto T^{\frac{d}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{d-1}{2}}}{e^x - 1} dx$ avec $x = \frac{E(\vec{k})}{k_B T}$. De même, les interactions dipolaires, toujours présentes dans les matériaux magnétiques, et dont la longue portée**** les rend non négligeables en dessous d'une certaine température, induisent une anisotropie (*de forme*) de type XY ou Ising et donc un "*crossover*" vers un comportement à n plus bas. Si elles n'introduisent pas à proprement parler un gap dans le spectre magnétique, à faible k, la relation de dispersion $E(\vec{k}) = \hbar\omega_{\vec{k}} \propto k^2$ devient $\propto k^{\frac{1}{2}}$, ce qui entraîne l'ouverture d'un pseudo-gap permettant une mise en ordre à longue distance à température non nulle. Enfin, le *couplage spin-orbite* constitue la source d'anisotropie *intrinsèque* du matériau. En fait, lorsque tous les effets évoqués ci-dessus sont présents dans le système, plusieurs "*crossovers*" interviennent dans un ordre indiqué par leur énergie respective: *la température de "crossover" T_{CO} augmente avec l'énergie des interactions*. Dans le cas idéal où ces "*crossovers*" se déroulent près du point critique (couplages 3D et anisotropie faibles), on peut également les détecter en déterminant le(s) changement(s) d'exposant(s) critique(s) à l'approche de T_C .

IV-4- Détermination de l'exposant critique de la susceptibilité magnétique statique

IV-4-1- Méthodes

Il existe au moins deux méthodes pour déterminer γ . Souletie†††† a proposé une extension de la loi de puissance pour la susceptibilité magnétique (Eq. 3) :

**** Elles décroissent en r^{-3} .

†††† J. Souletie, J. Phys. Fr., 49 (1988) 1211.

$$\chi = \frac{C}{T} \left(\frac{T - T_C}{T} \right)^{-\gamma} \quad \text{Eq. 11}$$

où C représente la constante de Curie. Cette expression commode couvre une gamme de température s'étendant du voisinage de T_C (quand $T \rightarrow T_C^+$, $\chi \rightarrow \left(\frac{T - T_C}{T} \right)^{-\gamma}$) aux hautes températures (quand $T \gg T_C$, $\chi \rightarrow \frac{C}{T - \theta_p}$, la loi de Curie-Weiss avec $\theta_p = \gamma T_C$). Par conséquent, le tracé de $\log\left(\frac{\chi T}{C}\right)$ en fonction de $\log\left(1 - \frac{T_C}{T}\right)$ révèle l'évolution de γ avec la température et permet, en principe, de détecter les "crossovers" successifs du système. La seconde représentation graphique possible consiste, selon Kouvel et Fisher^{††††}, à représenter (Eq. 12) dans la gamme de température dans laquelle les fluctuations critiques se manifestent.

$$\gamma(T) = (T_C - T) \frac{d}{dT} [\ln \chi(T)] \quad \text{Eq. 12}$$

Or la détermination de cet exposant critique exige l'obtention d'un monocristal orienté selon la direction d'aimantation facile pour minimiser les effets de champ démagnétisant. Dans notre cas la difficulté d'avoir des cristaux de grande taille et bien orientés nous a poussé à opter pour une autre approche en vue d'obtenir les exposants critique au voisinage de la T_{c1} .

Afin d'extraire les exposants critiques au voisinage de T_{c1} sur des cristaux non orientés et des poudres de $PbFe_3O(PO_4)_3$ nous avons utilisé les maximums de la susceptibilité alternative fonctions du champ magnétique et de la température tels que donnés par la théorie standard (lois de puissance et lois d'échelle) [79, 80] (Figure IV-3) :

$$\chi(h, t_m) \propto h^{1/\delta-1} \quad \text{Eq. 13}$$

$$\chi(h, t_m) \propto t_m^{-\gamma} \quad \text{Eq. 14}$$

$$t_m \propto h^{1/(\gamma+\beta)} \quad \text{Eq. 15}$$

†††† J. S. Kouvel, M. E. Fisher, Phys. Rev., 136 (6A) (1964) 1626-1632.

en utilisant les variables réduites $t_m = (T_M - T_c)/T_c$ $t_m = \frac{|T_M - T_c|}{T_c}$ et $h \sim H_i/T_c$ avec t_m la position du maximum de la susceptibilité, $H_i = H_a - NM$ est le champ magnétique appliqué corrigé de l'effet de champ démagnétisant et N le facteur de forme.

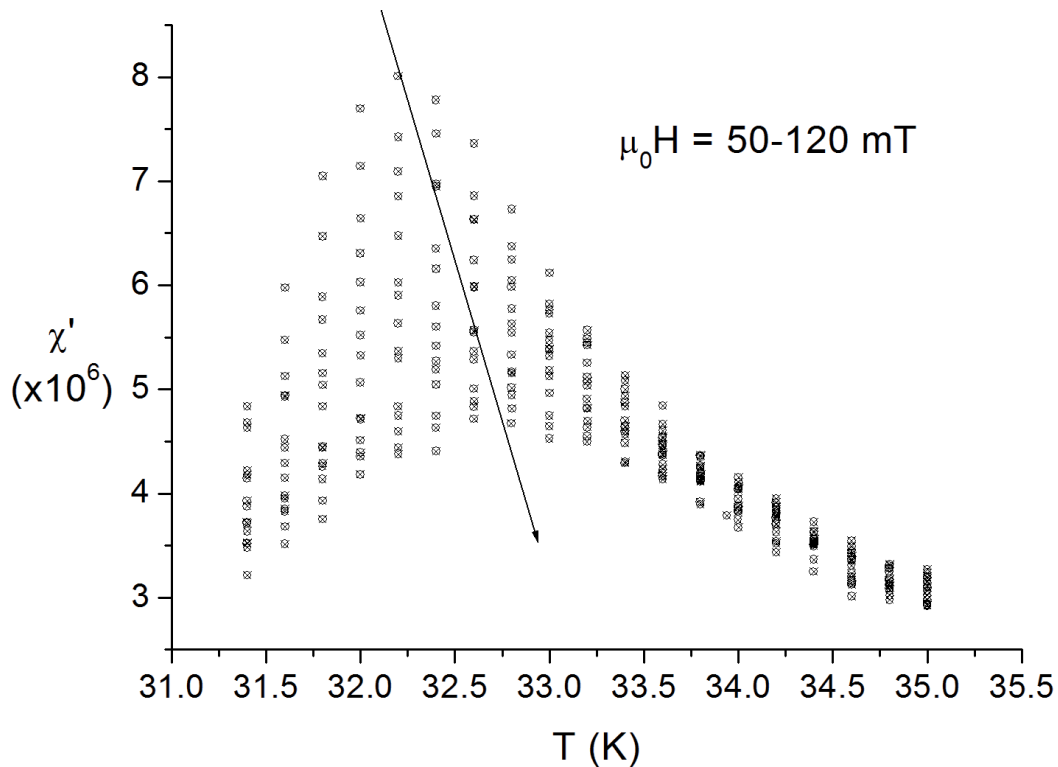


Figure IV-3 : mesure des maximums de susceptibilité alternative en fonction de la température pour les champs de 50 mT (haut) jusqu'à 120 mT (bas) pour $PbFe_3O(PO_4)_3$.

IV-5- Exemple de phosphates magnétiques

Les phosphates d'éléments de transition présentent diverses propriétés magnétiques intéressantes. Le phosphate de fer Fe_3PO_7 dont la structure a été établie sur monocristal par A. Modaressi et al. [81] qui a montré que ce phosphate cristallise dans le système hexagonal ($R3m$). Dans cette structure il existe un seul type de Fe^{3+} qui occupe un environnement, formé par 5 atomes d'oxygène, qui est décrit sans ambiguïté comme étant une bipyramide à base triangulaire. Ce matériau est antiferromagnétique, il présente un comportement type Curie-Weiss de 900 jusqu'à 620 K, température à partir de laquelle la susceptibilité dévie du comportement Curie-Weiss. Cependant la caractérisation par spectroscopie Mössbauer donne une température de transition para-ferromagnétique à 160 K, température inférieure à celle qui

serait déduite des mesures magnétiques indiquant un comportement complexe avec probablement une relaxation dans la mise en ordre des moments magnétiques.

Le polyphosphate de fer $Fe(PO_3)_3$ est antiferromagnétique à 8K [82]. Le pyrophosphate de fer $Fe_4(P_2O_7)_3$ fut synthétisé par L. K. Elbouaanani et al. [83] sous forme de monocristaux. La détermination structurale a montré qu'il s'agit d'un système monoclinique ($P2_1/m$). Les environnements du Fe^{3+} dans cette structure forment un dimère Fe_2O_9 par la mise en commun d'une face entre deux octaèdres $[FeO_6]$. Ce phosphate est antiferromagnétique avec $T_N=50$ K. Le phosphate de potassium, de baryum et de fer $KBaFe(PO_4)_3$ est un phosphate qui présente une structure type langbeinite (ce phosphate sera discuté en chapitre 4).

Le phosphate de potassium et de manganèse $KMn_4(PO_4)_3$ cristallise dans le système orthorhombique ($Pnmm$). Dans ce phosphate il y a présence de trois types de Mn^{2+} dans trois octaèdres qui forment un groupement trinuéculaire par la mise en commun d'arête entre eux de telle sorte à avoir un sommet en commun entre les trois, ces groupements trinuéculaires mettent en commun une arête en formant une chaîne infinie parallèlement à la direction **a**. Ce matériau est antiferromagnétique avec $T_N=26$ K [84]. Le phosphate de potassium et de nickel $NaNi_4(PO_4)_3$ est isostructural à $KMn_4(PO_4)_3$ et est aussi antiferromagnétique avec $T_N=26$ K (2).

Les cyclophosphates de métaux de transition divalents $M_2P_4O_{12}$ (M=Mn, Co, Ni) cristallisent dans le système monoclinique ($C2/c$). Dans cette structure les deux types de Mn^{2+} en sites octaédriques mettent en commun une arête pour former une chaîne infinie monodimensionnelle. Les trois composés sont antiferromagnétiques avec $T_N=3.2, 8.1, 13.5$ K respectivement pour Mn, Co et Ni. Cependant, seul le phosphate $Mn_2P_4O_{12}$ présente un comportement magnétique monodimensionnel type Heisenberg avec $S=5/2$. Par contre le phosphate $Ni_2P_4O_{12}$ présente une transition spin-flop à 2 K alors que le phosphate $Co_2P_4O_{12}$ présente une transition de phase en deux étapes de par les deux inflexions apparentes sur la courbe d'aimantation en dessous de 6,1K [85]. Le pyrophosphate de manganèse $Mn_2P_2O_7$ est synthétisé par D. C. Fowles et al. [86] sous la forme monocristalline. Ce phosphate adopte une structure monoclinique ($C2/m$) et il s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de 14 K.

Le phosphate $BaNi_2(PO_4)_2$ est un antiferromagnétique de type XY quasi-2D, comme le montre sur la Figure IV-4 l'ajustement de la longueur de corrélation magnétique, mesurée

en fonction de la température par diffusion neutronique quasi-élastique, à l'expression de Kosterlitz-Thouless :

$$\xi \propto \exp\left(\frac{b}{\sqrt{\frac{T}{T_{KT}}-1}}\right) \quad \text{Eq. 16}$$

Ces études dans le domaine du magnétisme des solides cristallins illustrent bien la nécessité de disposer de monocristaux de grandes dimensions et de qualité suffisante pour les mesures physiques visées.

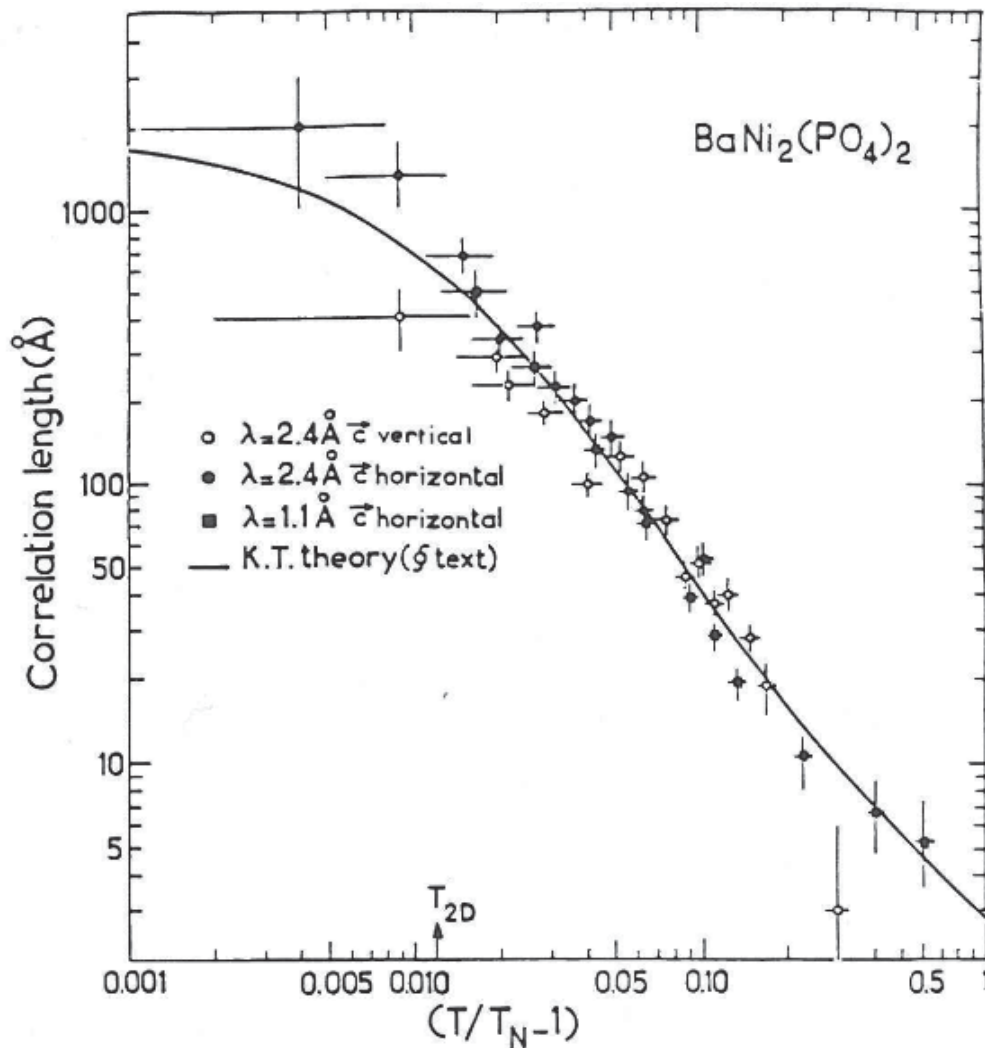


Figure IV-4 : longueur de corrélation magnétique intraplanaire de $BaNi_2(PO_4)_2$ en fonction de la température [77]. La courbe pleine montre l'ajustement au modèle de Kosterlitz et Thouless.

IV-6- Les propriétés magnétiques des cristaux et des frittés de $PbFe_3O(PO_4)_3$

IV-6-1- Conditions expérimentales

IV-6-1-a- Susceptibilité magnétique et cycles d'aimantation

Les mesures de susceptibilité magnétique et de cycles d'aimantation ZFC-FC (ZFC=zero-field cooled, FC=field cooled) ont été réalisées à l'ICMCB à l'aide d'un magnétomètre à squid (voir annexe VII-7-) Quantum Design SPSM XL, permettant d'explorer la gamme de température de 4,2 - 350 K avec des champs magnétiques de 0 à 5 T avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-8} emu. Plusieurs monocristaux de masses comprises entre 4,15 et 22,3 mg ont été placés dans une gélule placée dans une paille en plastique. La contribution diamagnétique négligeable de la paille n'a pas été soustraite de nos données. Les monocristaux étant désorientés les uns par rapport aux autres et le facteur de forme pour atténuer les effets de champs démagnétisant, n'étant pas optimisé ($\sim 6,5 - 10$ dans le plan de croissance), nous ne pouvons pas extraire d'exposant critique fiable à partir de ces données même si certaines d'entre elles peuvent être correctement ajustées à une loi de puissance. La susceptibilité adimensionnelle (MKSA) a été calculée en utilisant la masse volumique déterminée par la diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante $\approx 4,52$ g.cm⁻³.

IV-6-1-b- Chaleur spécifique

Un monocristal de 4,15 mg a été fixé sur un porte-échantillon en saphir avec de la graisse à vide. Le porte échantillon est monté sur la tige de mesure d'un PPMS Quantum Design interfacé pour opérer par la méthode dite "2- τ " (à deux temps de relaxation caractéristiques : échantillon-plateforme et plateforme-bain). L'échantillon est refroidi à 5 K en champ nul de 300 K à 2 K et l'acquisition des données se fait pendant le refroidissement toujours en champ nul. La ligne de base de la graisse a été corrigée. La même procédure est suivie pour la partie intacte de la pastille frittée constituant l'échantillon poudre.

IV-7- Résultats et discussion

IV-7-1- Résultats

IV-7-1-a- Susceptibilité magnétique, aimantation, aimantation à l'isotherme

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique inverse $\chi^{-1}(T)$, exprimée dans le système d'unités MKSA des monocristaux et des frittées de $PbFe_3O(PO_4)_3$ ainsi que celle du produit $\chi T \times T$ sont représentées sur les Figure IV-5 et Figure IV-6. On distingue quatre caractéristiques essentielles :

- (i) un comportement paramagnétique Curie-Weiss de ~ 200 - 225 K jusqu'à au moins 350 K avec une température de Curie paramagnétique négative : $\theta_p = -180,6$ K pour les monocristaux de $PbFe_3O(PO_4)_3$ indiquant l'existence d'interactions antiferromagnétique entre les spins électroniques, et aussi une constante de Curie $C = 1.11$ K conduisant à un moment effectif de $5.95 \mu_B/Fe$, comparable à la valeur théorique pour l'ion libre, $5.916 \mu_B/Fe$ (Figure IV-5). Alors que la susceptibilité magnétique des frittées de $PbFe_3O(PO_4)_3$ mesurée aussi en champ faible s'écarte du comportement Curie-Weiss à partir de 250 K, avec une température de Curie paramagnétique $\theta_p = -218,2$ K plus élevée que celle présentée par les monocristaux, la constante de Curie est de $0,92$ K (Figure IV-6).
- (ii) un minimum de χT à la température $T_{\chi T_{min}}$ autour de 80 K pour les monocristaux $PbFe_3O(PO_4)_3$ et autour de 90 K pour les frittées de $PbFe_3O(PO_4)_3$.
- (iii) Une augmentation extrêmement rapide de χT entre $T_{\chi T_{min}}$ et $T_{\chi T_{max}}$.
- (iv) Après un maximum à $T_{\chi T_{max}}$ une diminution de χT jusqu'à $4,2$ K.

Sur la Figure IV-7 on observe une succession de trois transitions de phases type-ferromagnétiques à $T_{c1} = 31,8$ K, $T_2 = 23,4$ K et $T_{c3} \sim 10$ K. Aucune hystérèse thermique n'a été mesurée pour ces transitions de phase. Les corrélations ferromagnétiques apparaissent en dessous de ~ 200 K, c'est-à-dire $\sim 6,3T_{c1}$ et deviennent dominantes en dessous de 80 K dans les monocristaux et en dessous de 90 K dans les pastilles polycristallines, comme le montrent les tracés de χT en fonction de T (Figure IV-5 et Figure IV-6). Cependant, la susceptibilité magnétique à basse température ne semble pas se développer comme dans les matériaux fortement ferromagnétiques : une fois corrigée de l'effet du champ démagnétisant, le rapport χ/χ_{C-W} est de $4,1$ seulement à 40 K. A titre de comparaison, la susceptibilité magnétique de $PbFe_3O(PO_4)_3$ à 40 K est ~ 1540 fois plus faible que celle de la susceptibilité parallèle ($\chi_{//}$) du cristal $La_{1,2}Sr_{1,8}Mn_2O_7$ à sa température de crossover 2D-3D [87].

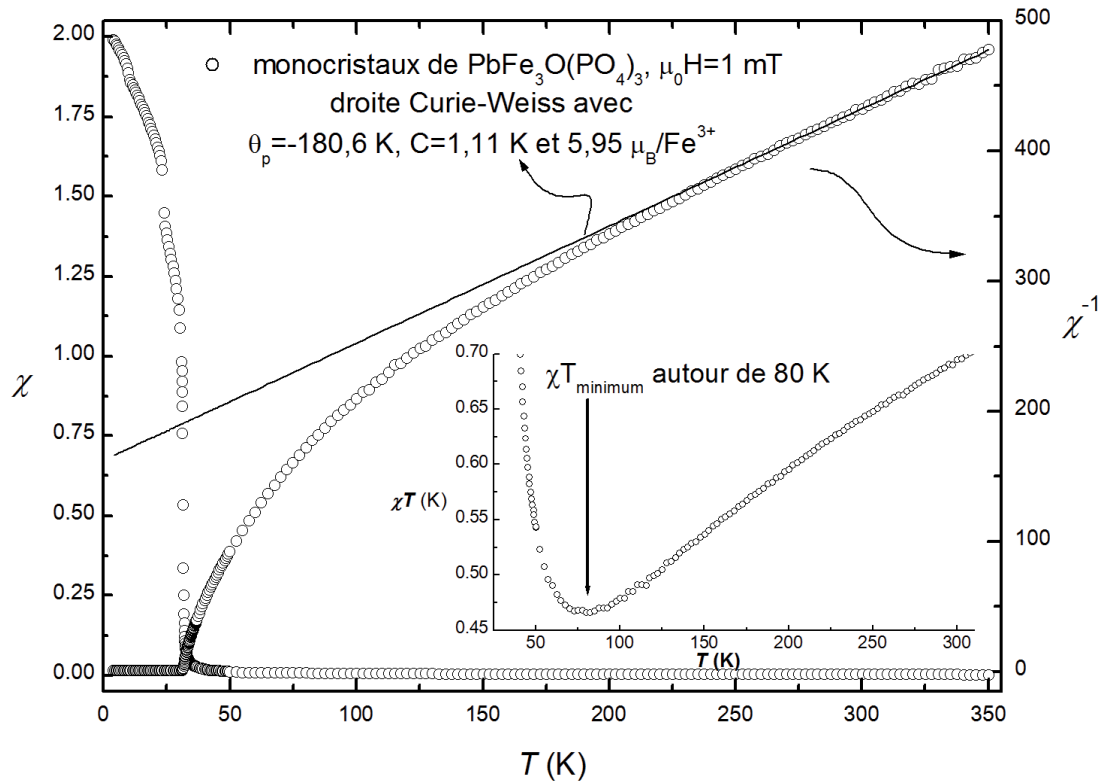


Figure IV-5 : courbes χ et $\chi^{-1} \times T$ des monocristaux de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à champ faible. Le graphe inséré montre le tracé de $\chi T \times T$.

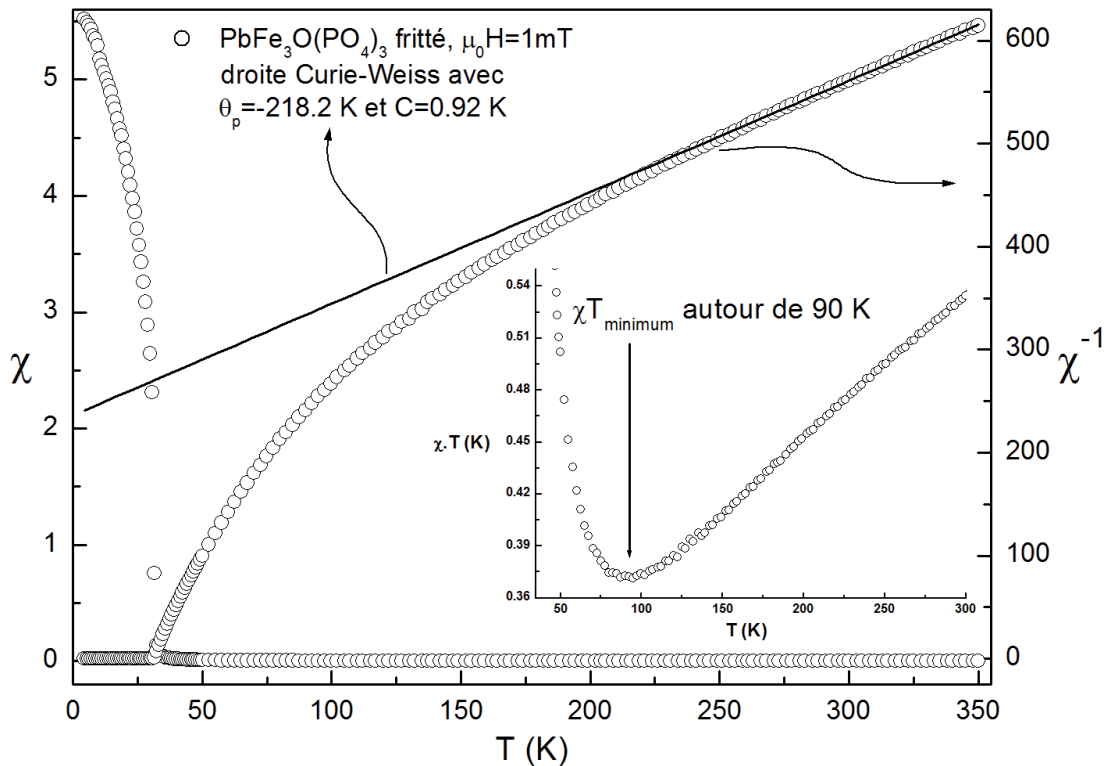


Figure IV-6 : courbes χ et $\chi^{-1} \times T$ de la poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ à champ faible. Le graphe inséré montre le tracé de $\chi T \times T$.

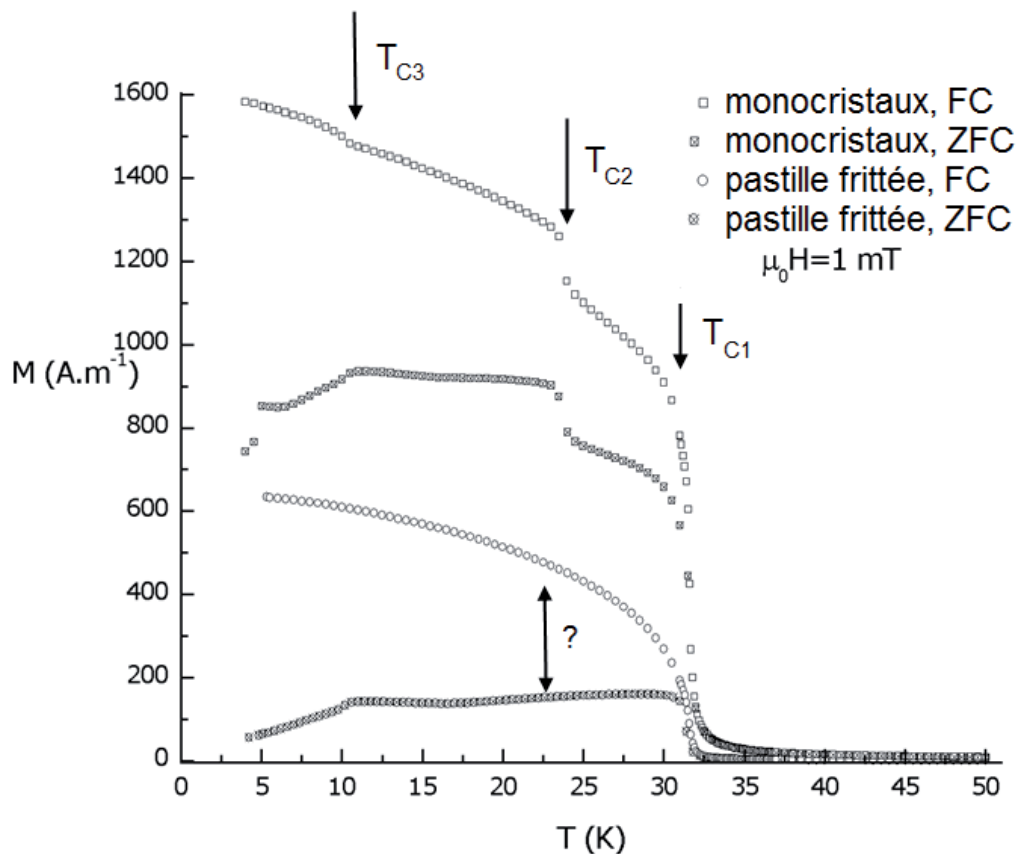


Figure IV-7 : Courbe d'aimantation ZFC-FC des monocristaux et poudre de $PbFe_3O(PO_4)_3$ à champ faible montrant les trois transitions de phase magnétiques type ferromagnétiques. (FC = field cooled, ZFC = zero-field cooled)

L'absence de sauts ou de discontinuités d'aimantation sur les courbes FC en dessous de T_{c1} est signe du caractère second ordre des transitions des phases et les tracés d'Arrott de l'aimantation à l'isotherme au voisinage de la première transition permettent de déterminer sans ambiguïté $T_{c1} = 31,8$ K (Figure IV-8). On remarque sur la Figure IV-7 que, d'un côté, la deuxième transition observée sur la courbe d'aimantation des monocristaux à $T_2 = 23,4$ K est absente sur la courbe d'aimantation de l'échantillon fritté et, d'un autre côté, qu'au-dessous de T_{c3} comme la température décroît, l'aimantation des monocristaux décroît dans le mode ZFC et croît dans le mode FC.

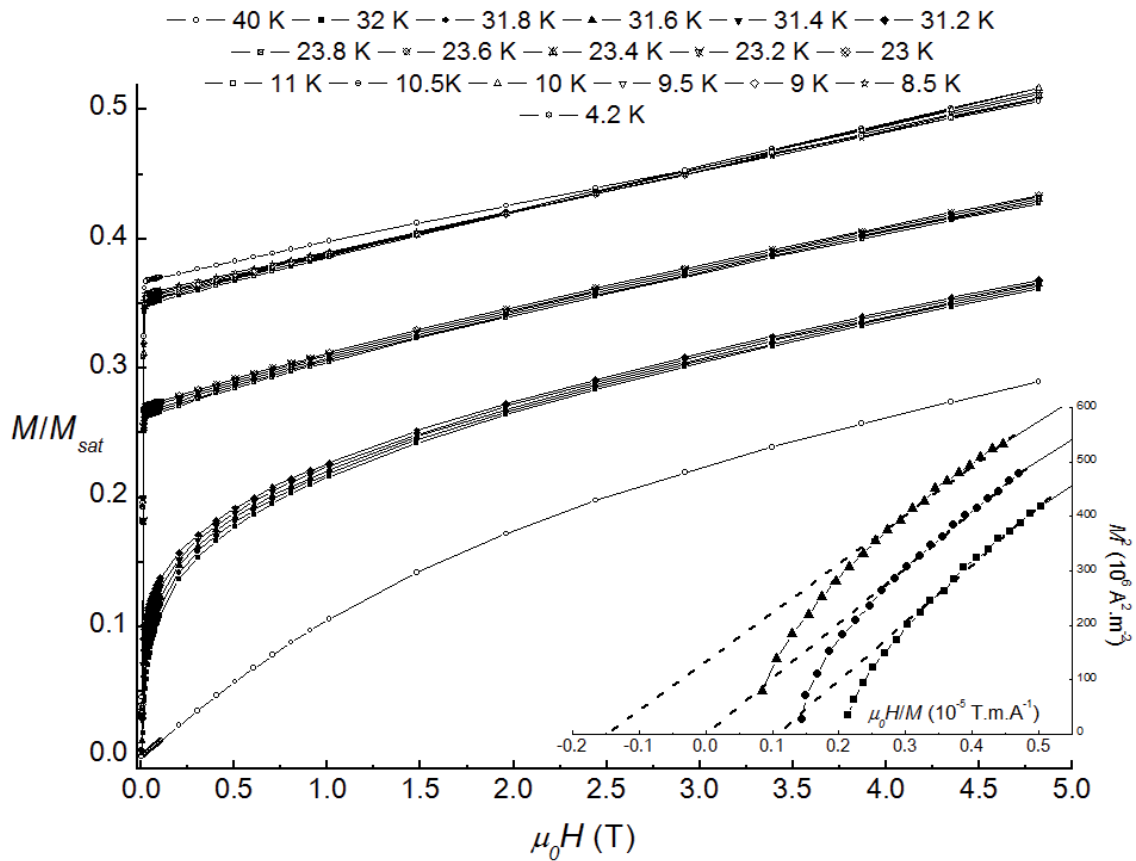


Figure IV-8 : aimantation isotherme dans les états paramagnétique et ferromagnétique de $PbFe_3O(PO_4)_3$ avec $\mu_0 H$ parallèle aux plans (001) et $M_{sat} = 186813,46 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$. Le graphe inséré montre des tracés d'Arrott qui établissent que $T_{c1} = 31,8 \text{ K}$.

Les mesures d'aimantation isotherme enregistrées après un refroidissement en champ faible montrent l'amplitude des moments ferromagnétiques impliqués, puisqu'à $T = 4,2 \text{ K}$ et $\mu_0 H = 0 \text{ T}$, on obtient par extrapolation $m = 3,04 \mu_B/\text{Fe}$ (Figure IV-8). Ceci représente $\sim 51\%$ du moment magnétique effectif déterminé (Figure IV-5). La valeur de $M/M_{sat} \sim 0,52$ à $4,2 \text{ K}$ et $4,8 \text{ T}$ est indépendante du champ appliqué (1 mT à 4,8 T) pendant le refroidissement. La Figure IV-9 montre le cycle d'aimantation isotherme à $4,2 \text{ K}$ réalisé après refroidissement sous champ de 5 mT. Le moment magnétique à $4,8 \text{ T}$ est compatible avec celui de la Figure IV-8, l'absence de champ coercitif mesuré suggère un ferrimagnétisme faible ou bien le voisinage d'un point de compensation comme dans le cas de Co_2TiO_4 , [88] qui présente un mélange de comportement verre de spin et antiferromagnétique.

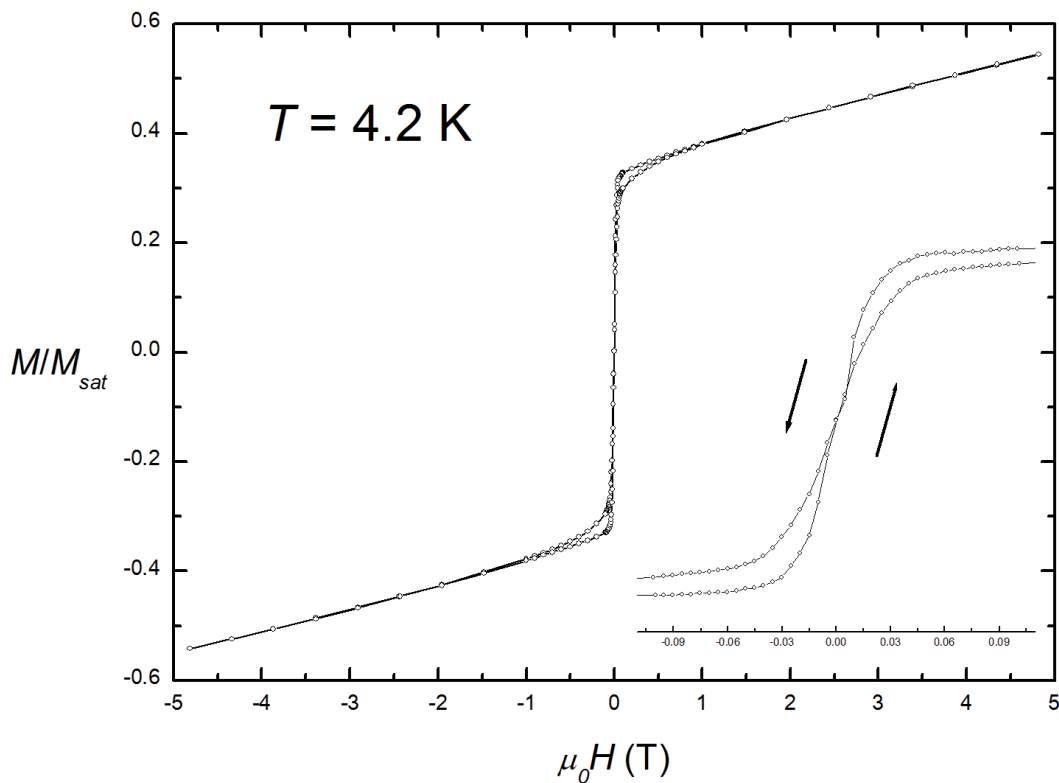


Figure IV-9 : cycle d'hystérèse à $T=4,2$ K, avec M/M_{sat} en ordonnée ($M_{sat} = 186813,46$ $A.m^{-1}$). L'aimantation à 4,8 T est indépendante du champ appliqué lors du refroidissement (0,001, 0,005 ou 4,8T)

IV-7-1-b- La chaleur spécifique

Les séries de pics de chaleur spécifique (à basse température) des monocristaux de $PbFe_3O(PO_4)_3$ confirment la succession des transitions de phase de type ferromagnétique à $T_1 \sim 31.2$ K et $T_3 \sim 10.4$ K, avec une très faible courbure à $T_2 \sim 24.9$ K (Figure IV-10). La courbe de la chaleur spécifique de la pastille frittée de $PbFe_3O(PO_4)_3$ (Figure IV-11) montre l'existence de trois pics asymétriques à $T_1=31.2$ K, $T_2=24,9$ K et $T_3=10,4$ K. Alors que T_1 et T_3 correspondent aux mêmes températures de transition observées dans la courbe de chaleur spécifique des monocristaux (Figure IV-10), T_2 tombe dans la même région de température où on observe une faible courbure dans la courbe de chaleur spécifique des monocristaux [89]. Notons que la deuxième transition est observable pour les cristaux sur la courbe d'aimantation et sur la courbe C_p on observe une courbature, alors que pour les frittées cette transition est plutôt observable sur la courbe C_p et non pas sur la courbe d'aimantation.

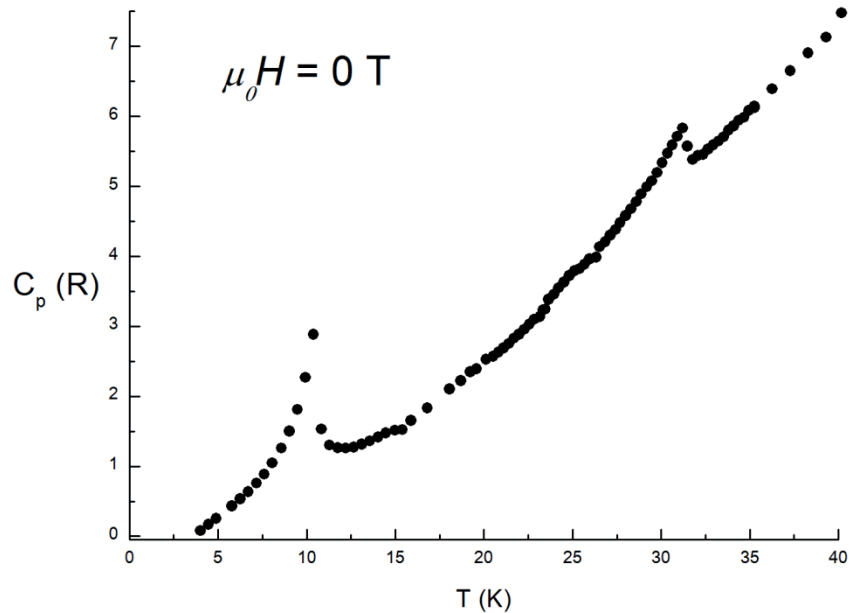


Figure IV-10 : chaleur spécifique des monocristaux de $PbFe_3O(PO_4)_3$ montrant les deux transitions de phase à T_1 , T_3 et un léger arrondi autour de T_2 .

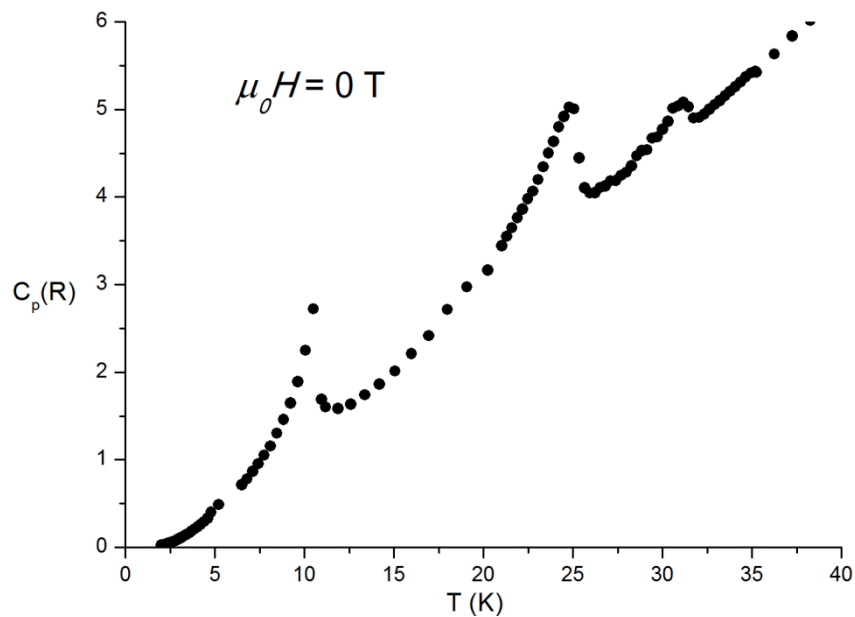


Figure IV-11 : chaleur spécifique de la poudre de $PbFe_3O(PO_4)_3$ montrant la séquence de trois transitions magnétiques à basse température.

IV-7-2- Discussion

IV-7-2-a- Susceptibilité magnétique

Le comportement de la susceptibilité magnétique des monocristaux de $PbFe_3O(PO_4)_3$ dans (i) et (ii) n'est pas ajustable à aucun des modèles de chaînes de spin que nous avons

testés [90-99]. Ceci résulte du fait que nous avons des chaînes de spin exclusivement $S=5/2$ et d'une topologie encore inconnue. Dans ces composés, les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques coexistent sans provenir de rotations de spin non compensées. Par conséquent, les rapports $k_B T_{\min}/|J| \approx 5,2$ et $|J|/k_B T_{\max} \approx 0,55$ avec $|J|$ estimée à partir de $|J| \approx 3k_B |\theta_p| / [\langle z \rangle S(S+1)] \approx 15,5$ K et $\langle z \rangle = 4$ ne peuvent pas être reproduits par les modèles connus, dont la courbure ne peut reproduire celle de χT vs T . Il en découle que le comportement du monocristal et de la poudre $PbFe_3O(PO_4)_3$ dans (iii) ne peut pas être ajusté à une quelconque loi de puissance $T^{-\alpha}$ parce qu'il est beaucoup plus abrupt.

IV-7-2-b- Chaleur spécifique

L'absence d'hystérèse thermique autour des températures de transition ainsi que la forme très asymétrique des pics suggèrent que ces transitions de phase soient du second ordre et typiques des systèmes magnétiques de Heisenberg ou Ising 3D. Comme les corrélations ferromagnétiques ne semblent pas croître très fortement, nous avons évalué avec une ligne de base grossière la variation d'entropie associée à ces pics de chaleur spécifique qui s'élève dans le monocristal à $\Delta S_{I-2} \sim -0.15$ R et $\Delta S_3 \sim -0.53$ R. La somme de ces variations d'entropie correspond à ~ 40 % de la variation d'entropie attendue pour une transition paramagnétique-ferromagnétique classique d'une population de spins $S=5/2$.

IV-7-2-c- Structure-propriétés magnétique

Au moins trois chemins différents de super échange (SE) et treize chemins de super super-échange (SSE) peuvent être identifiés dans ce cristal (Tableau IV-2). Le comportement magnétique global à basse température est tridimensionnel (c'est-à-dire les spins sont couplés dans les trois directions de l'espace). Dans les cas les plus simples, le signe et l'amplitude de ces couplages peuvent être approximativement estimés grâce aux règles de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) [65]. Par exemple, ces règles prédisent que le couplage Fe-O-Fe à 180° donne des intégrales d'échange antiferromagnétiques fortes (~ 750 K, fort recouvrement antiferromagnétique σ et faible recouvrement antiferromagnétique π), que le couplage Fe-O-Fe à 90° conduit à des intégrales d'échange antiferromagnétiques modérées (~ 200 K, recouvrement antiferromagnétique σ et π) et que le couplage par super super-échange Fe-O-O-Fe à 180° donne des intégrales d'échange antiferromagnétiques faibles (~ 75 K). L'importance du super super-échange dans certains composés phosphates de métaux de

transition a été soulignée et formellement établie par DFT par Whangbo et ses collaborateurs [100, 101]. Les règles GKA prédisent aussi que pour une valeur d'angle de liaison Fe-O-Fe entre 125° et 150° un changement du signe du couplage doit se produire.

notation	Chemin d'échange	Angle de liaison ($^\circ$)	Angle de torsion ($^\circ$)	Distances interatomiques (\AA)	Commentaires
J ₁	Fe1-O6-Fe1	Fe1-O6-Fe1=106.2 Fe1-O7-Fe1=96.8	-	O6-Fe1=1.993 Fe1-O7=2.132	AF (Fe1 sont couplés à travers O6 et O7)
J ₂	Fe2-O6-Fe1	Fe2-O6-Fe1=125.5	-	Fe2-O6=1.871 O6-Fe1=1.993	F
J ₃	Fe3-O8-Fe2	Fe3-O8-Fe2=125.6	-	Fe3-O8=2.000 O8-Fe2=2.310	F
J ₄	Fe2-O4-O4-Fe2	Fe2-O4-O4=174 O4-O4-Fe2=174	0	Fe2-O4=1.991 O4-O4=2.416 O4-Fe2=1.991	AF
J ₅	Fe3-O1-O1-Fe3	Fe3-O1-O1=171.2 O1-O1-Fe3=171.2	0	Fe3-O1=1.983 O1-O1=2.456 O1-Fe3=1.983	AF
J ₆	Fe3-O5-O1-Fe3	Fe3-O5-O1=115.5 O5-O1-Fe3=111	70.6	Fe3-O5=1.878 O5-O1=2.537 O1-Fe3=1.983	
J ₇	Fe3-O1-O5-Fe3	Fe3-O1-O5=111 O1-O5-Fe3=115.5	70.6	Fe3-O1=1.983 O1-O5=2.537 O5-Fe3=1.878	couplage symétrique au précédent ; J ₆ =J ₇
J ₈	Fe2-O10-O5-Fe3	Fe2-O10-O5=105.8 O10-O5-Fe3=174.5	180	Fe2-O10=1.938 O10-O5=2.511 O5-Fe3=1.878	
J ₉	Fe2-O4-O3-Fe3	Fe2-O4-O3=118.6 O4-O3-Fe3=136.4	62.6	Fe2-O4=1.991 O4-O3=2.558 O3-Fe3=1.928	
J ₁₀	Fe3-O3-O4-Fe2	Fe3-O3-O4=136.4 O3-O4-Fe2=118.6	62.6	Fe3-O3=1.928 O3-O4=2.558 O4-Fe2=1.991	J ₁₀ =J ₉
J ₁₁	Fe3-O5-O10-Fe2	Fe3-O5-O10=174.5 O5-O10-Fe2=105.8	180	Fe3-O5=1.878 O5-O10=2.511 O10-Fe2=1.938	J ₁₁ =J ₈
J ₁₂	Fe3-O3-O7-Fe1	Fe3-O3-O7=159.9 O3-O7-Fe1=131.55	87.65	Fe3-O3=1.928 O3-O7=2.511 O7-Fe1=2.132	

J_{13}	Fe3-O8-O2-Fe1	Fe3-O8-O2=118.3 O8-O2-Fe1=148.8	52	Fe3-O8=2.000 O8-O2=2.534 O2-Fe1=1.997	Ce couplage existe deux fois
J_{14}	Fe2-O9-O4-Fe2	Fe2-O9-O4=155.8 O9-O4-Fe2=109.8	32.65	Fe2-O9=2.104 O9-O4=2.917 O4-Fe2=1.991	Présence du Pb dans le chemin d'échange
J_{15}	Fe2-O8-O2-Fe1	Fe2-O8-O2=108.4 O8-O2-Fe1=148.8	156.8	Fe2-O8=2.310 O8-O2=2.534 O2-Fe1=1.997	AF, ce couplage existe deux fois
J_{16}	Fe2-O9-O2-Fe1	Fe2-O9-O2=114.7 O9-O2-Fe1=138.5	175.1	Fe2-O9=2.104 O9-O2=2.556 O2-Fe1=1.997	AF, ce couplage existe deux fois

Tableau IV-2 : paramètres géométriques des 16 chemins d'échange dans $PbFe_3O(PO_4)_3$.

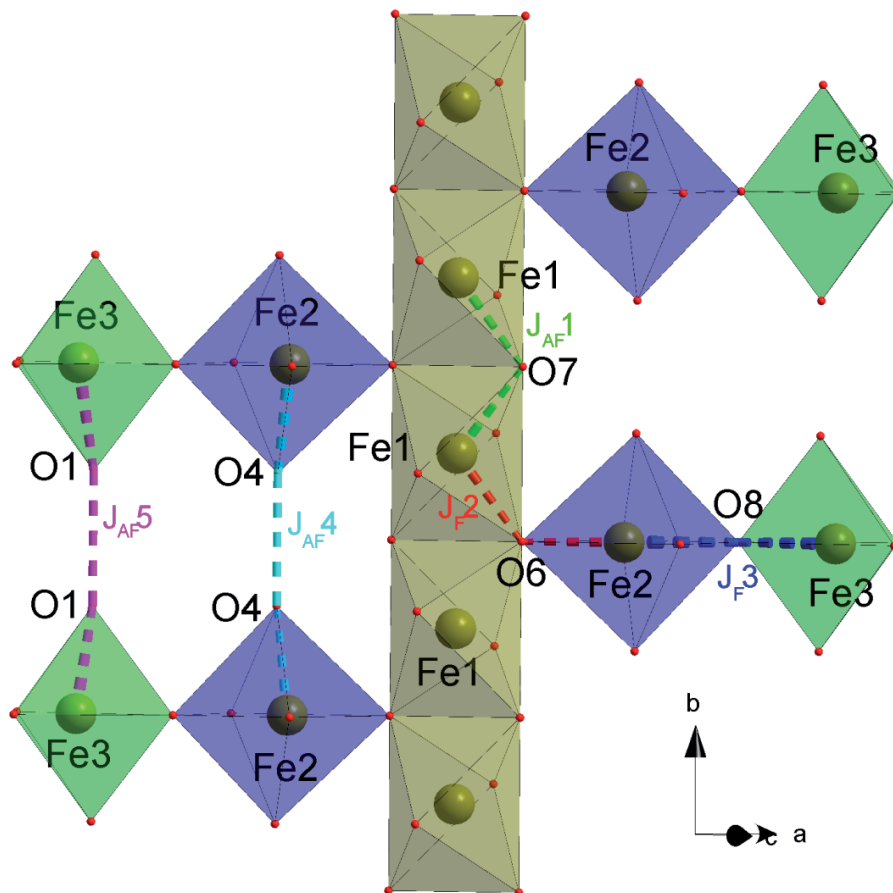


Figure IV-12 : les cinq premiers chemins d'échange dans le "mille-pattes".

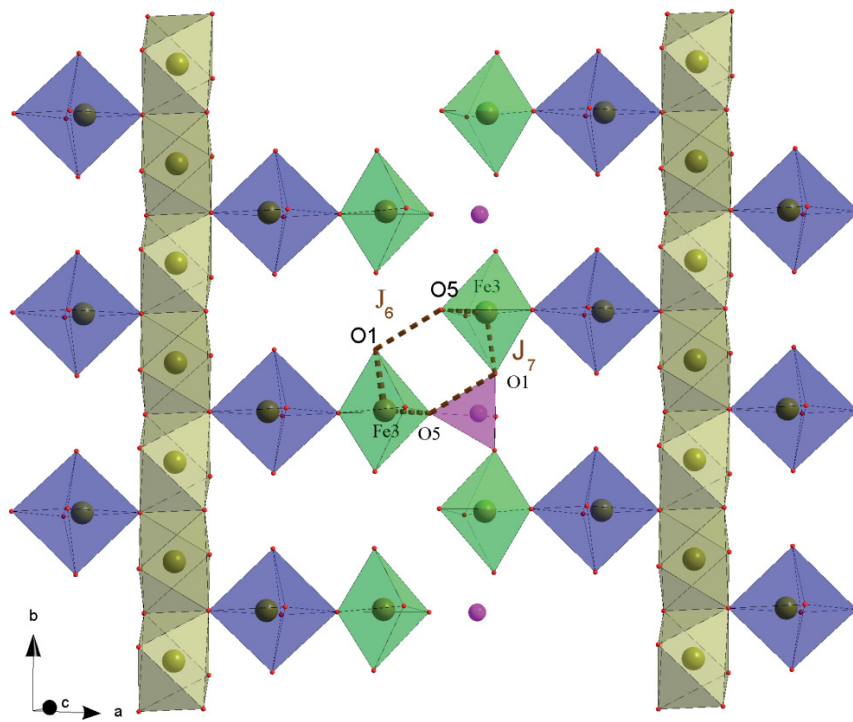


Figure IV-13 : chemins d'échange correspondant à J_6 et J_7 .

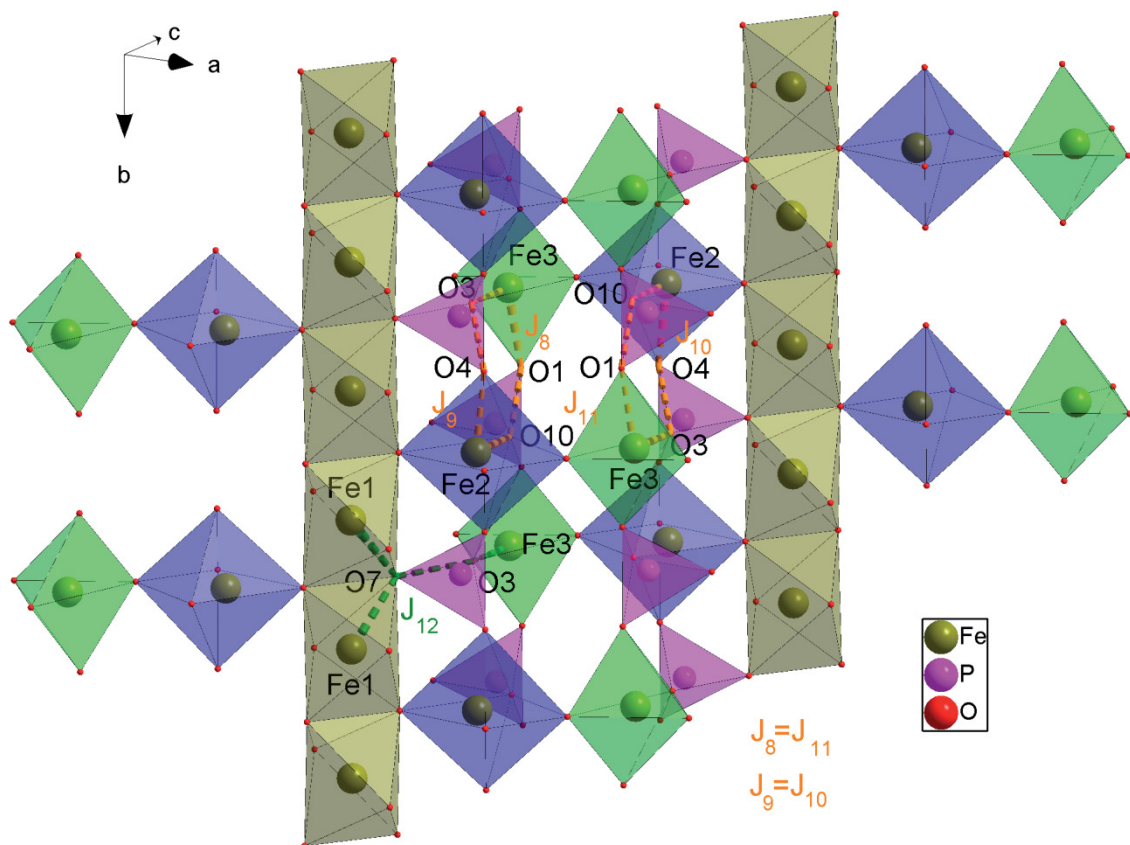


Figure IV-14 : chemins d'échange correspondant à J_8, J_9, J_{10}, J_{11} et J_{12} .

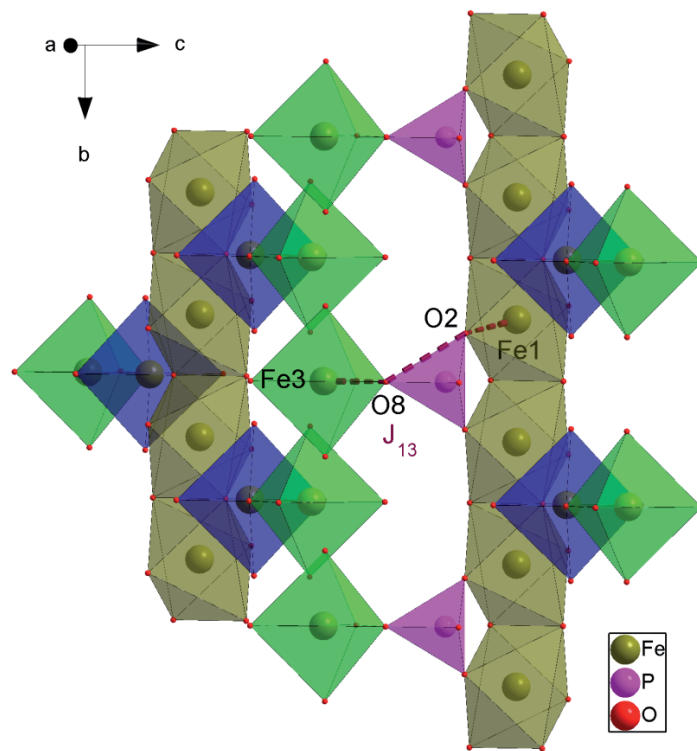


Figure IV-15 : le chemin d'échange correspondant à J_{13} .

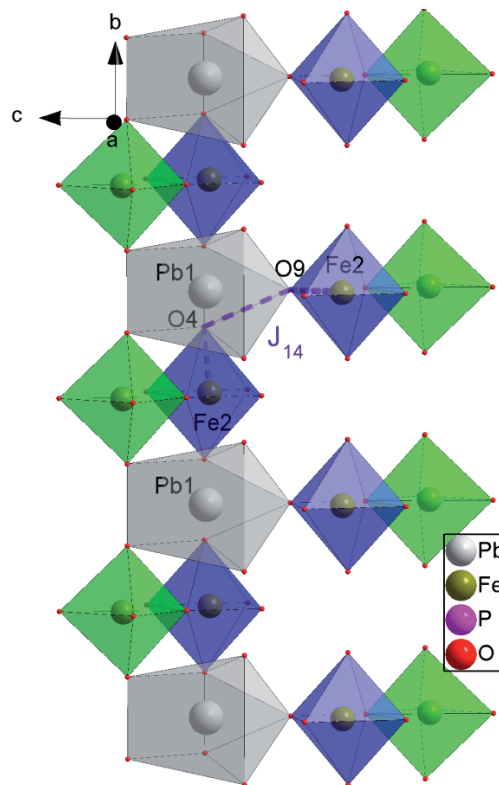
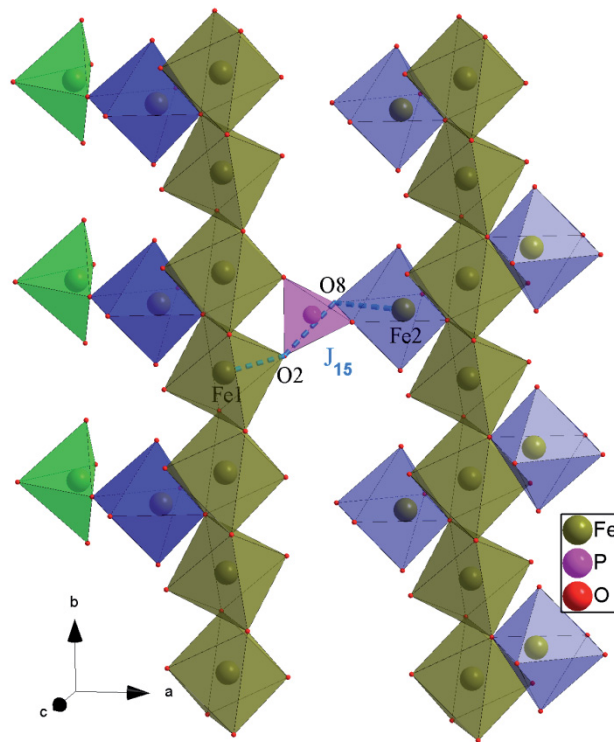
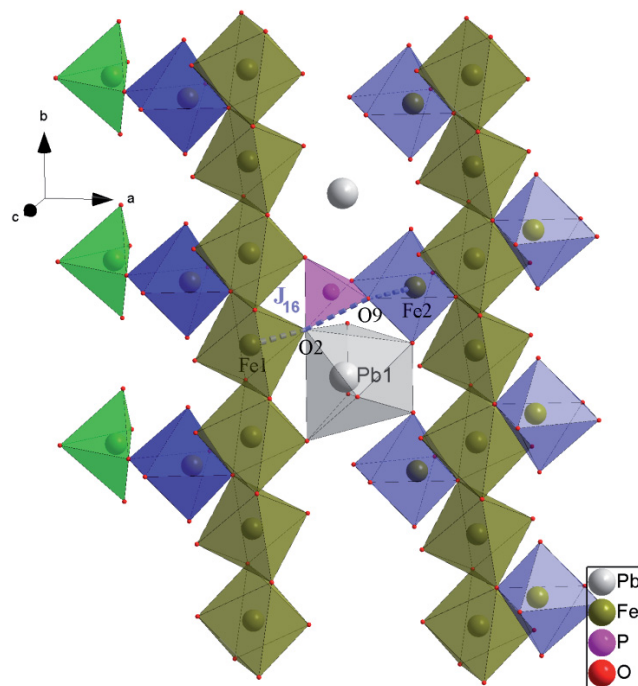


Figure IV-16 : chemin d'échange correspondant à J_{14} .

Figure IV-17 : chemin d'échange correspondant à J_{15} .Figure IV-18 : chemin d'échange correspondant à J_{16} .

La Figure IV-12 illustre de façon simple comment la frustration pourrait vraisemblablement se produire dans $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$. D'une part, les cations $\text{Fe}(2)$ ne peuvent pas être simultanément couplés ferromagnétiquement avec les cations $\text{Fe}(1)$ et $\text{Fe}(3)$ (J_2 et J_3) et couplés antiferromagnétiquement entre eux (J_4), d'autre part, les cations $\text{Fe}(3)$ ne peuvent pas être simultanément couplés ferromagnétiquement avec les cations $\text{Fe}(2)$ (J_3) et

antiferromagnétiquement couplés entre eux (J_5). La diffraction des rayons X et l'analyse par EPMA et WDS montrent que les monocristaux purs et quasi-stœchiométriques présentent un très faible désordre chimique (voir le chapitre 2), ce qui n'est pas incompatible avec un comportement verre de spin apparent [102].

Les théories de champ moyen prédisent une séquence de transitions de phases magnétiques et des états magnétiques mélangés pour lesquels la dénomination "semi-verre de spin" a été imaginée [103]. Avec un Hamiltonien de type Heisenberg 3D incluant une distribution gaussienne des couplages magnétiques, Gabay et Toulouse ont établi un diagramme de phases magnétiques T- J_0 en champ nul, dans lequel les comportements ferromagnétique et verre de spin (annexe VII-8- aborde la notion de verre de spin) peuvent coexister [104]. Bien que J_0 soit directement reliée à la teneur en Fe^{3+} et la distribution des couplages d'échange magnétiques soit directement liée au désordre chimique, il existe une différence notable entre nos mesures et le caractère troisième ordre de la transition M1-M2 difficile à observer avec des mesures de susceptibilité en fonction de la température, et qui exige des données de chaleur spécifique enregistrées avec une régulation de température très stable pour que cette transition de phase de troisième ordre puisse être identifiée par une discontinuité de $\partial(C_p/T)/\partial T$. De plus, dans l'intervalle de température étudié l'aimantation ne s'annule pas.

Au final, le rapport $|\theta_p|/T_{c1} \approx 5.7$, la possibilité d'avoir de la frustration géométrique en plus du comportement nettement différent dans les courbes d'aimantation ZFC et FC alimentent de fortes présomptions pour un comportement de type verre de spin en dessous de $T_{c1} = 31,8$ K. Dans la poudre de $SrFe_3O(PO_4)_3$, Belik et al. [55] ont aussi identifié une transition de phase ferromagnétique à $T_{c1}=23,5$ K et une température de gel des spins à $T_g=22,4$ K par mesure de susceptibilité magnétique continue et alternative, d'aimantation ZFC-FC et de chaleur spécifique.

IV-8- Chaleur spécifique et propriétés magnétiques des poudres $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb)

IV-8-1- Susceptibilité magnétique et aimantation

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique inverse $\chi^{-1}(T)$, exprimée dans le système d'unités MKSA des poudres $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb) ainsi que

celle du produit $\chi T \times T$ sont représentées sur la Figure IV-19. On distingue quatre caractéristiques essentielles :

- (i) un comportement paramagnétique Curie-Weiss de ~ 210 - 215 K jusqu'à au moins 350 K avec une température de Curie paramagnétique négative : $\theta_p = -293,5$ K pour $SrFe_3O(PO_4)_3$, $-260,5$ K pour $CaFe_3O(PO_4)_3$ et $-218,2$ K pour $PbFe_3O(PO_4)_3$;
- (ii) un minimum de χT à la température $T_{\chi T \min}$ donné dans le Tableau IV-3.
- (iii) Une augmentation extrêmement rapide de χT entre $T_{\chi T \min}$ et $T_{\chi T \max}$ ($T_{\chi T \max}$ donnée dans le Tableau IV-3).
- (iv) Après un maximum à $T_{\chi T \max}$ une diminution de χT jusqu'à $4,2$ K.

Les valeurs négatives de la température de Curie indiquent l'existence d'interactions antiferromagnétiques entre les spins électroniques et la grande différence de valeurs trouvées avec celles effectuées sur les monocristaux révèle certainement l'impact du désordre cristallographique sur l'équilibre et l'amplitude globale des couplages magnétiques.

Les mesures d'aimantation des poudres $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb) montrées (Figure IV-20) présentent le même type de différence entre les courbes ZFC et FC. T_{c1} et T_2 augmentent dans les trois composés poudres dans la série Ca, Sr, Pb (Tableau IV-3). Il n'y a ni discontinuité ni hystérèse thermique au passage de T_{c1} et T_2 . Afin de confirmer ces transitions de phase magnétique nous avons réalisé les mesures de chaleur spécifique qui sont présentées sur la Figure IV-21. Les trois composés montrent une série remarquable de trois transitions de phase aux températures indiquées dans le Tableau IV-3. Toutes les T_c augmentent dans l'ordre Ca, Sr et Pb, suggérant que l'amplitude des couplages ferromagnétiques suivent la même tendance, et ce en cohérence avec l'augmentation de la covalence des liaisons $A^{2+}-O^{2-}$ dans la série A=Ca, Sr, Pb. Pour $SrFe_3O(PO_4)_3$ les mesures que nous avons effectuées confirment les résultats trouvés auparavant par Belik et al [55]. En ce qui concerne $PbFe_3O(PO_4)_3$ le pic de chaleur spécifique à T_2 survient dans l'intervalle de température où un léger arrondi est observé sur la courbe similaire des monocristaux. Les trois pics de chaleur spécifique ne subissent aucune hystérèse thermique et leur forme reste asymétriques ce qui confirme leur nature second ordre.

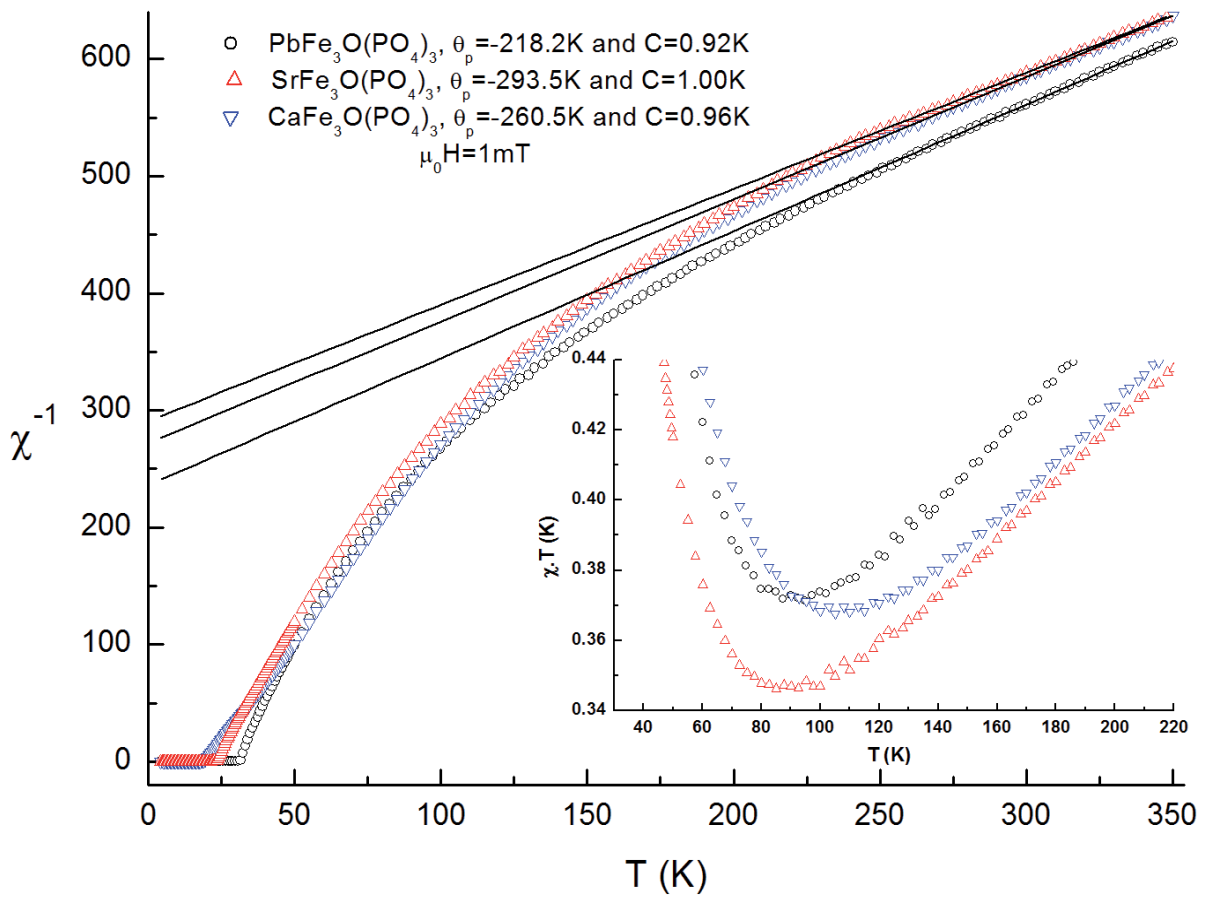


Figure IV-19 : les courbes χ^{-1} vs T des pastilles frittées $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb). La figure à l'intérieur montre les courbes χT vs T dans cette série de compositions.

	Ca	Sr	Pb
θ_p (K)	-260,5	-293,5	-218,2
T_{C1} (K)	M(T): 19,2	M(T): 23,7	M(T): 32
	C_p (T): 18,1	C_p (T):22,9	C_p (T):31,1
$ \theta_p / T_{C1}$	13,5	12,2	6,8
T_2 (K)	M(T) : non définie		
	C_p (T): 10,4	C_p (T): 11,5	C_p (T):24,7
T_{C3} (K)	M(T): 8,3	M(T):11,3	M(T):10,5
	C_p (T): 7,9	C_p (T):10,5	C_p (T):10,5
C (K)	0,96	1,00	0,92
$\mu_{\text{eff}} (\mu_B/Fe^{3+})$	5,22	5,21	5,40
$T_{\chi T \text{min}}$ (K)	105	94	85
$T_{\chi T \text{max}}$ (K)	15,8	20,6	23,9
$T_{\text{deviation}}$ (K)	211	213	210

Tableau IV-3 : principales caractéristiques du comportement magnétique des composés en poudre $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca,Sr,Pb)

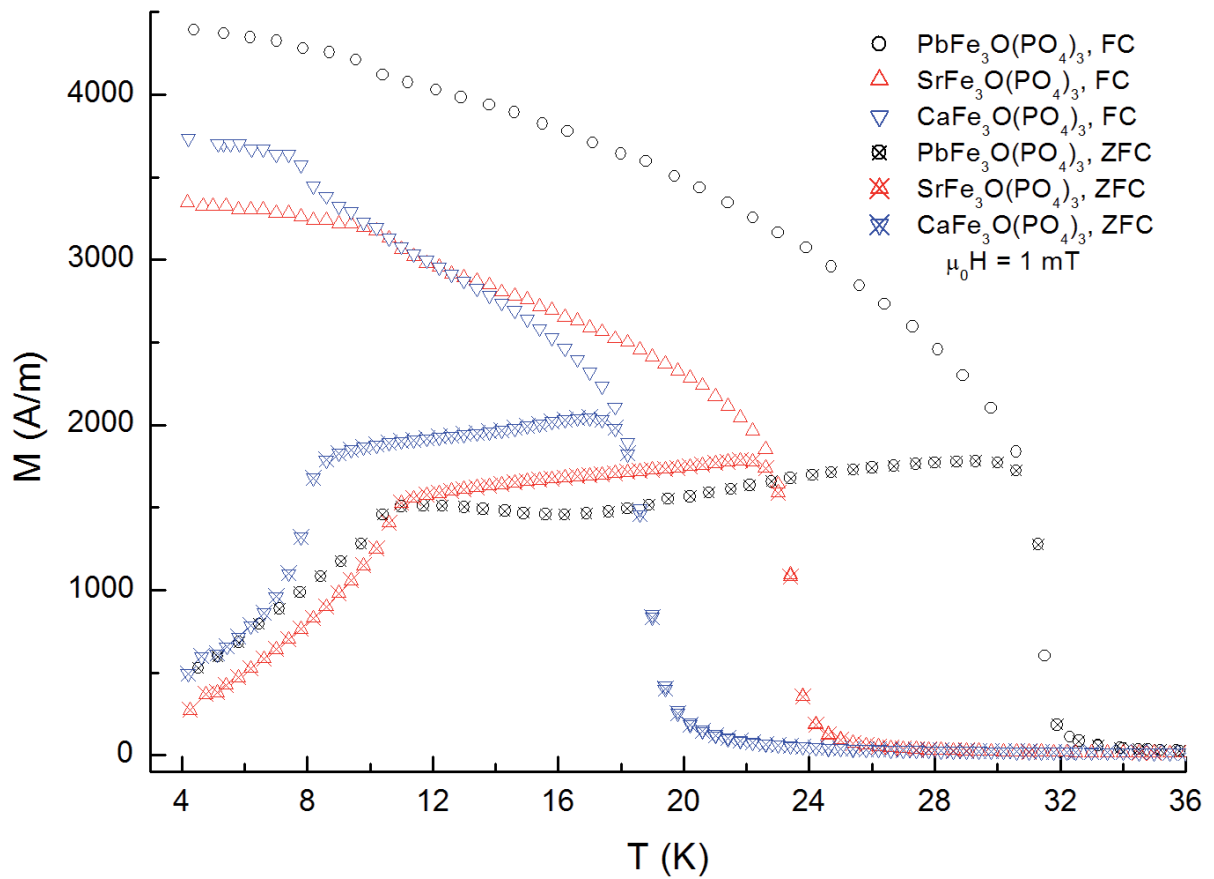


Figure IV-20 : courbes d'aimantation ZFC/FC en fonction de la température mesurées sous $\mu_0 H \approx 1$ mT dans les pastilles frittées de $AFe_3O(PO_4)_3$ ($A=Ca, Sr, Pb$).

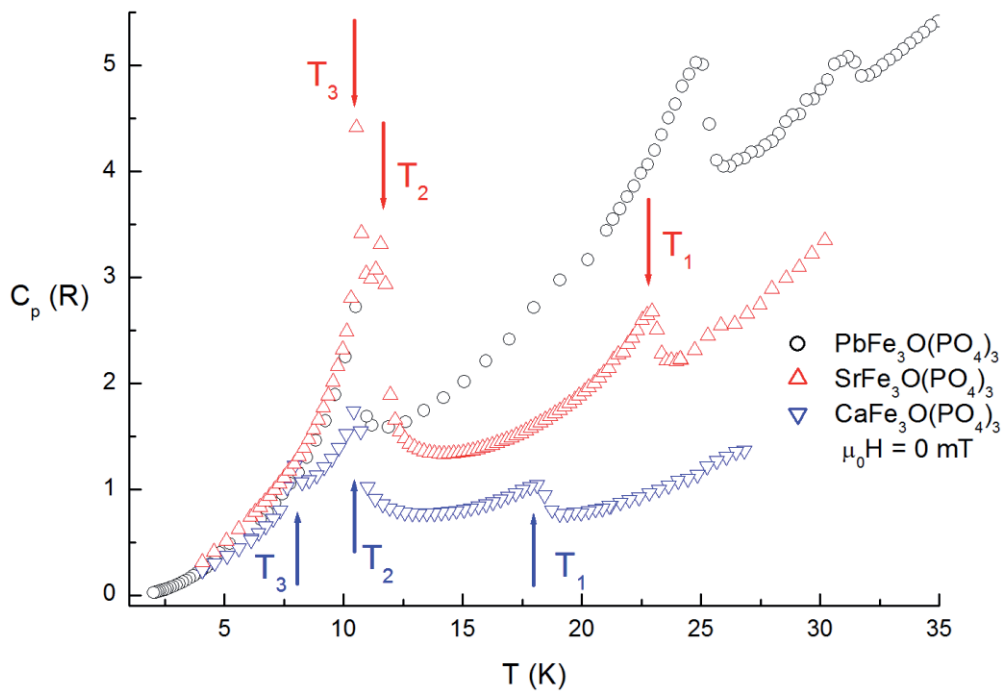


Figure IV-21 : comparaison des chaleurs spécifiques (des poudres de $SrFe_3O(PO_4)_3$, $CaFe_3O(PO_4)_3$ et $PbFe_3O(PO_4)_3$) mesurées dans ce travail en fonction de la température.

L'amplitude des couplages antiferromagnétiques et la constante de Curie semblent décroître dans l'ordre Sr, Ca et Pb, alors que les couplages ferromagnétiques (estimés à partir de l'évolution de T_{c1}) semblent augmenter dans l'ordre Ca, Sr, Pb. Le rapport $|\theta_p|/T_{c1}$, souvent considéré comme une "mesure" de la frustration magnétique, augmente dans la série Pb, Sr et Ca. L'écart au comportement paramagnétique Curie-Weiss se manifeste pratiquement à la même température dans les trois composés, mais les minimums $T_{\chi T_{min}}$ augmentent dans la série Pb, Sr, Ca ce qui, à première vue, paraît paradoxal avec l'augmentation de T_{c1} dans la même série.

Le fait que les trois composés isostructuraux $AFe_3O(PO_4)_3$ ($A=Ca, Sr, Pb$) montrent chacun trois transitions de phase magnétiques à basse température (Figure IV-21), en l'absence de toute transition de phase structurale de l'ambiante à 6 K dans $PbFe_3O(PO_4)_3$ (Figure IV-22), confirme l'hypothèse que ces transitions de phase magnétiques sont dues uniquement à la structure magnétique des composés $PbFe_3O(PO_4)_3$ et pas au fait qu'il y ait ($A=Ca, Pb$) ou non ($A=Sr$) une phase secondaire dans la poudre.

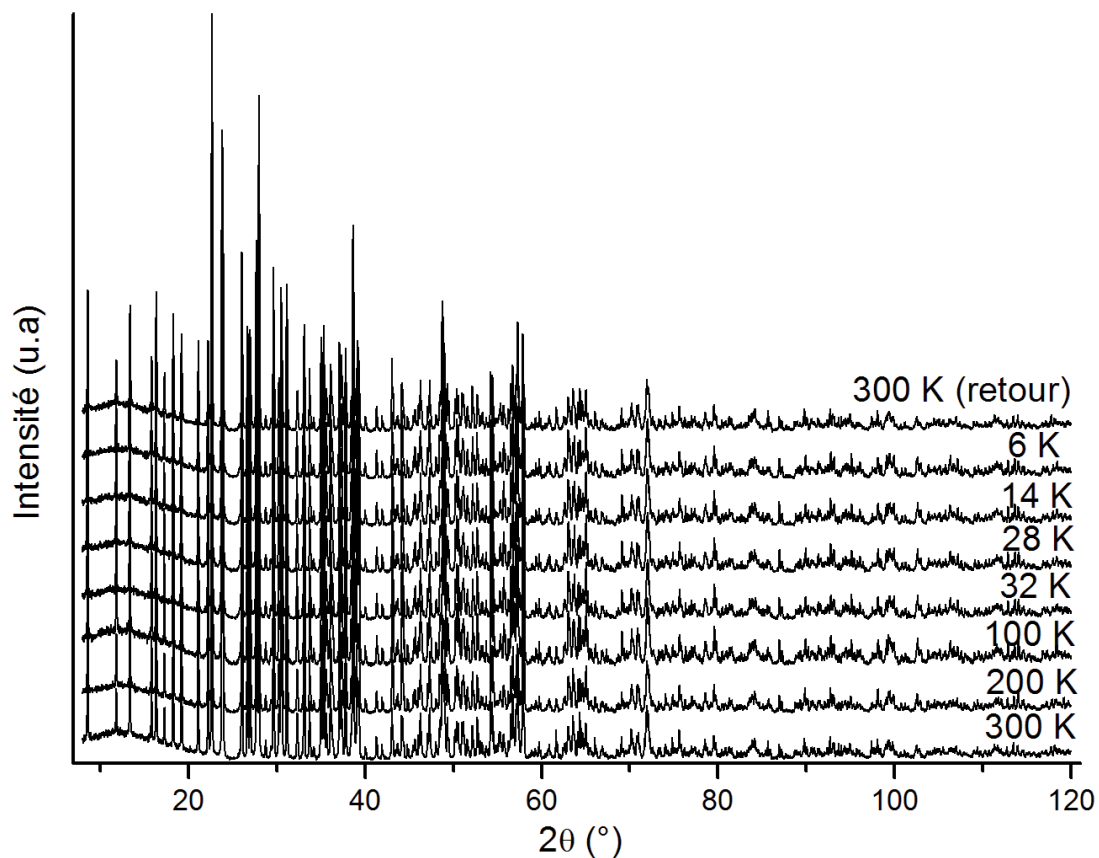


Figure IV-22 : diffractogrammes X à basse température montrant l'absence de toute transition de phase type cristallographique jusqu'à 6K dans $PbFe_3O(PO_4)_3$.

L'apparition de ce second pic à T_2 dans la pastille n'est pas due à la faible quantité de la phase secondaire $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ présente dans la pastille $PbFe_3O(PO_4)_3$, parce que cette dernière phase ne présente pas de mise en ordre à longue portée jusqu'à 2 K (voir chapitre 4 pour plus de détails). Les courbes d'aimantation de la poudre de $PbFe_3O(PO_4)_3$ montrent les deux transitions de phase type-ferromagnétique à $T_{c1}=31,5$ K et $T_{c3}=10,5$ K sans aucune discontinuité, mais aucun pic semblable à celui trouvé dans les mesures sur monocristaux [89] autour de $T_2=23,4$ K. Comme ces transitions de phase s'avèrent réversibles, qu'elles ne semblent pas entraîner de grandes variations ni discontinuités dans les degrés de liberté du réseau à en juger par l'évolution monotone des paramètres de maille (Figure IV-23), et que $PbFe_3O(PO_4)_3$ doit probablement rester un isolant électronique jusqu'à 2 K, elles sont très clairement du second ordre. La transition de phase du second ordre observée dans les pastilles frittées n'est probablement pas une vraie transition de phase dans les monocristaux, mais pourrait être due à une légère réorientation des spins.

Le Tableau IV-4 rassemble les principaux paramètres géométriques affectant les cinq couplages par super ou super super-échange les plus évidents dans les composés $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr et Pb), d'après les données cristallographiques déterminées dans la littérature [89, 105, 106]. A température ambiante le seul couplage qui semble subir des modifications géométriques (angle de liaison, distances interatomiques) est le couplage par super échange J_3 entre Fe2 et Fe3 qui est supposé être ferromagnétique. Comme l'angle Fe-O-Fe diminue et les distances Fe-O augmentent dans l'ordre Ca, Sr et Pb, le couplage J_3 doit être plus faible dans $PbFe_3O(PO_4)_3$ que dans $CaFe_3O(PO_4)_3$.

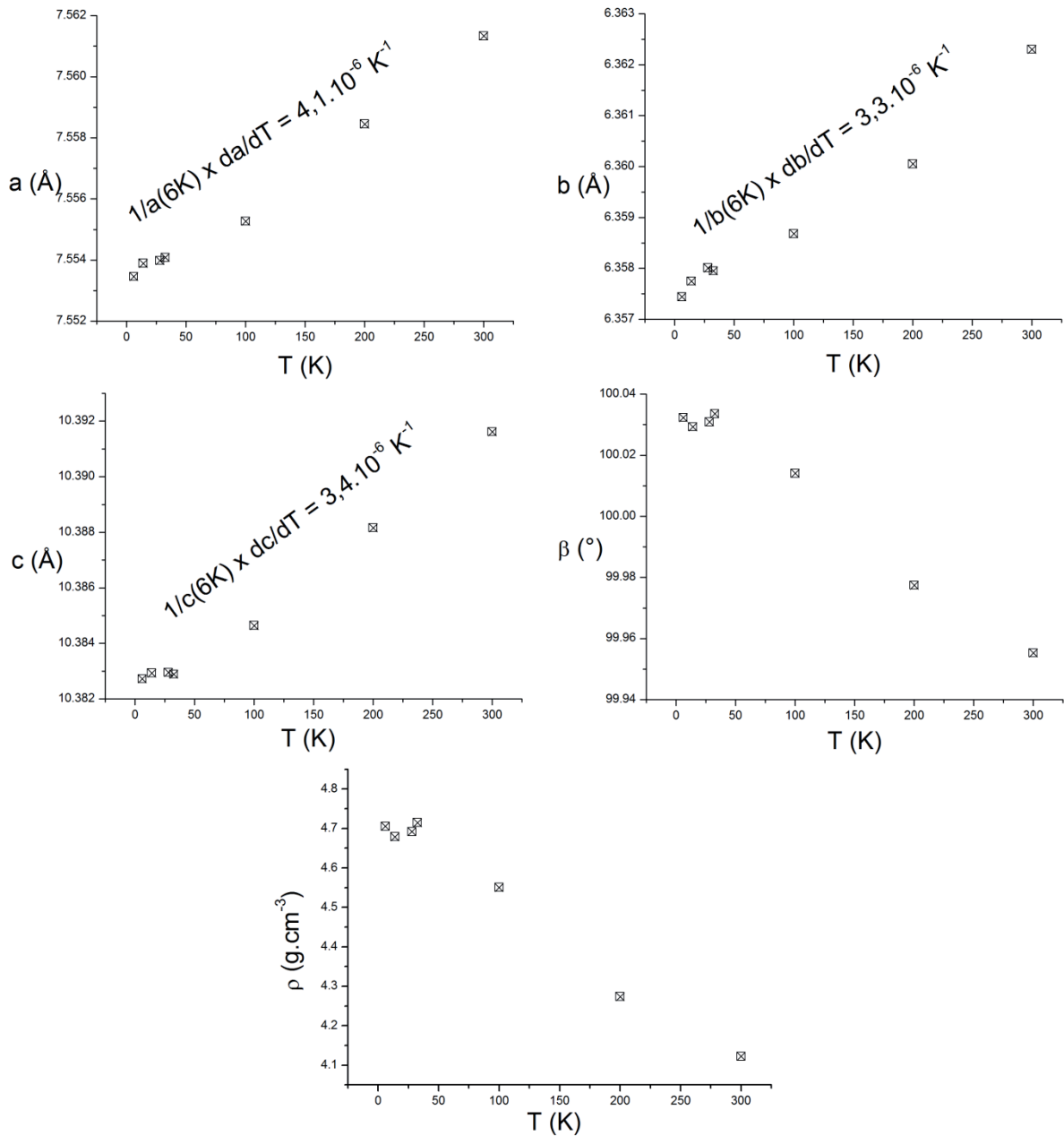


Figure IV-23 : (a), (b), (c) les paramètres cristallins de $PbFe_3O(PO_4)_3$ en fonction de la température ; (d) la masse volumique calculée de $PbFe_3O(PO_4)_3$ en fonction de la température.

Cation divalent dans la formule $AFe_3O(PO_4)_3$	Label et signe	Chemin d'échange	Angle de liaison (°)	Angle de torsion (°)	Longueurs de liaison (Å)
Ca	$J_1 < 0$	Fe1-O1-Fe1	Fe1-O10-Fe1=105,65 Fe1-O4-Fe1=97	-	O10-Fe1=1,986 Fe1-O4=2,113
Sr	$J_1 < 0$	Fe1-O1-Fe1	Fe1-O1-Fe1=106 Fe1-O6-Fe1=96,8	-	O1-Fe1=1,987 Fe1-O6=2,122

Pb	$J_1 < 0$	Fe1-O6-Fe1	Fe1-O6-Fe1=106,2 Fe1-O7-Fe1=96,8	-	O6-Fe1=1,993 Fe1-O7=2,132
Ca	$J_2 > 0$	Fe2-O10-Fe1	Fe2-O10-Fe1=125,8	-	Fe2-O10=1,869 O10-Fe1=1,986
Sr	$J_2 > 0$	Fe2-O1-Fe1	Fe2-O1-Fe1=125,6	-	Fe2-O1=1,866 O1-Fe1=1,987
Pb	$J_2 > 0$	Fe2-O6-Fe1	Fe2-O6-Fe1=125,5	-	Fe2-O6=1,871 O6-Fe1=1,993
Ca	$J_3 > 0$	Fe3-O2-Fe2	Fe3-O2-Fe2=128,2	-	Fe3-O2=1,961 O2-Fe2=2,151
Sr	$J_3 > 0$	Fe3-O3-Fe2	Fe3-O3-Fe2=126,9	-	Fe3-O3=1,982 O3-Fe2=2,264
Pb	$J_3 > 0$	Fe3-O8-Fe2	Fe3-O8-Fe2=125,6	-	Fe3-O8=2,000 O8-Fe2=2,310
Ca	$J_4 < 0$	Fe2-O6-O6- Fe2	Fe2-O6-O6=173,5 O6-O6-Fe2=173,5	0	Fe2-O6=1,981 O6-O6=2,393 O6-Fe2=1,981
Sr	$J_4 < 0$	Fe2-O5-O5- Fe2	Fe2-O5-O5=174,2 O5-O5-Fe2=174,2	0	Fe2-O5=1,985 O5-O5=2,397 O5-Fe2=1,985
Pb	$J_4 < 0$	Fe2-O4-O4- Fe2	Fe2-O4-O4=174 O4-O4-Fe2=174	0	Fe2-O4=1,991 O4-O4=2,416 O4-Fe2=1,991
Ca	$J_5 < 0$	Fe3-O9-O9- Fe3	Fe3-O9-O9=171,1 O9-O9-Fe3=171,1	0	Fe3-O9=1,986 O9-O9=2,407 O9-Fe3=1,986
Sr	$J_5 < 0$	Fe3-O8-O8- Fe3	Fe3-O8-O8=171,7 O8-O8-Fe3=171,7	0	Fe3-O8=1,987 O8-O8=2,415 O8-Fe3=1,987
Pb	$J_5 < 0$	Fe3-O1-O1- Fe3	Fe3-O1-O1=171,2 O1-O1-Fe3=171,2	0	Fe3-O1=1,983 O1-O1=2,456 O1-Fe3=1,983

Tableau IV-4 : paramètres géométriques des cinq couplages magnétiques les plus évidents dans les trois composés $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).

Finalement, l'analyse de la distribution des longueurs de liaison Pb-O indique l'absence d'activité stéréochimique de la paire d'électron $6s^2$ susceptible d'expliquer les différences de T_c observées entre les composés $PbFe_3O(PO_4)_3$ et $SrFe_3O(PO_4)_3$. Par exemple, dans la structure type massicot de PbO, le cation Pb^{2+} est clairement décentré de son polyèdre basique [107], ce qui n'est pas le cas dans le $PbFe_3O(PO_4)_3$. Il est clair que la diffusion neutronique est nécessaire pour caractériser les variations relatives, en fonction de la température, des couplages antiferromagnétiques et ferromagnétiques et l'effet du désordre cristallographique, même faible, sur les ordres magnétiques. En réalité, les caractérisations par EPMA/WDS nous mènent à supposer que le désordre cristallographique, survenant vraisemblablement du faible excès des ions Pb^{2+} et P^{5+} avec la diminution des ions Fe^{3+} , est responsable des comportements magnétiques ZFC-FC différents entre la pastille frittée et le monocristal, dans lequel la seconde transition type ferromagnétique à T_2 n'est pas observée. La présence de la faible quantité de la phase secondaire $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ peut donner lieu à un désordre cristallographique dans la phase de $PbFe_3O(PO_4)_3$.

IV-9- Les propriétés magnétiques dynamiques des cristaux de $PbFe_3O(PO_4)_3$: extraction des exposants critiques

IV-9-1- Les mesures magnétiques AC

La Figure IV-24 montre les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité magnétique en dessous de 40 K où se trouve la séquence des transitions de phases, sous une induction $B = 100$ G aux fréquences 10^{-1} et 10^3 Hz. La partie imaginaire met clairement en évidence une forte dispersion pour les températures comprises entre T_{c1} et T_{c3} . Deux pics, avec deux différentes dépendances en fréquence (Figure IV-25 et Figure IV-26), peuvent être identifiés, ce qui implique au moins deux mécanismes dissipatifs sous-jacents. Le pic localisé entre 20 et 30 K correspond à un mécanisme thermiquement activé dont le temps de relaxation caractéristique suit la loi d'Arrhenius $\tau = 2\pi/f = \tau_0 \cdot \exp(\Delta/T)$, avec $\tau_0 \approx 10^{-10}$ s et $\Delta \approx 240$ K. Cette valeur de Δ est cohérente avec une énergie d'anisotropie magnétocristalline. Ce comportement d'Arrhenius indique une propagation des parois de domaines magnétiques classique, compatible avec la mise en ordre ferro- ou ferrimagnétique à T_{c1} . Le spectre en fréquence montre un profil légèrement plus large que celui qui doit résulter d'une loi de Debye, ce qui suggère que l'énergie d'activation est bien définie. Le pic, situé entre 10 et 20 K révèle un changement considérable du profil du spectre, qui devient logarithmique comme

dans le cas d'une dynamique vitreuse [108, 109]. Finalement, pour $T < T_{c3}$, la susceptibilité alternative décroît brutalement et redevient nulle de façon cohérente avec la mise en ordre magnétique mise en évidence par le pic de chaleur spécifique à T_{c3} . La réponse dynamique de type vitreuse entre $\sim 20\text{K}$ et T_{c3} s'avère très complexe et son analyse est en cours.

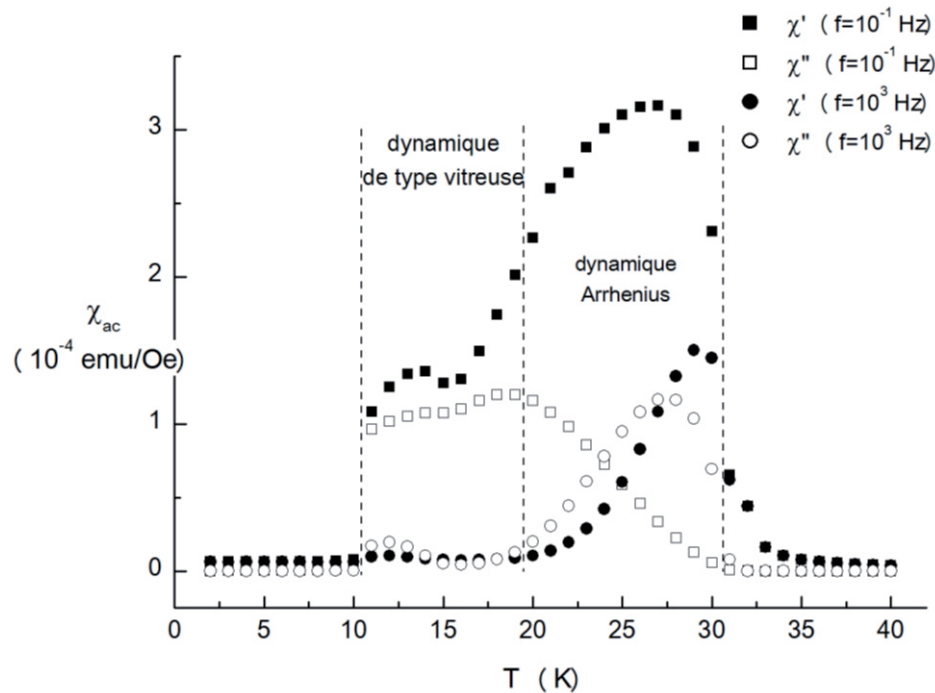


Figure IV-24 : susceptibilité magnétique alternative mesurée sur les monocristaux désorientés de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ sous une induction de 100 G et un champ de 1 G avec des fréquences de 10^{-1} et 10^3 Hz.

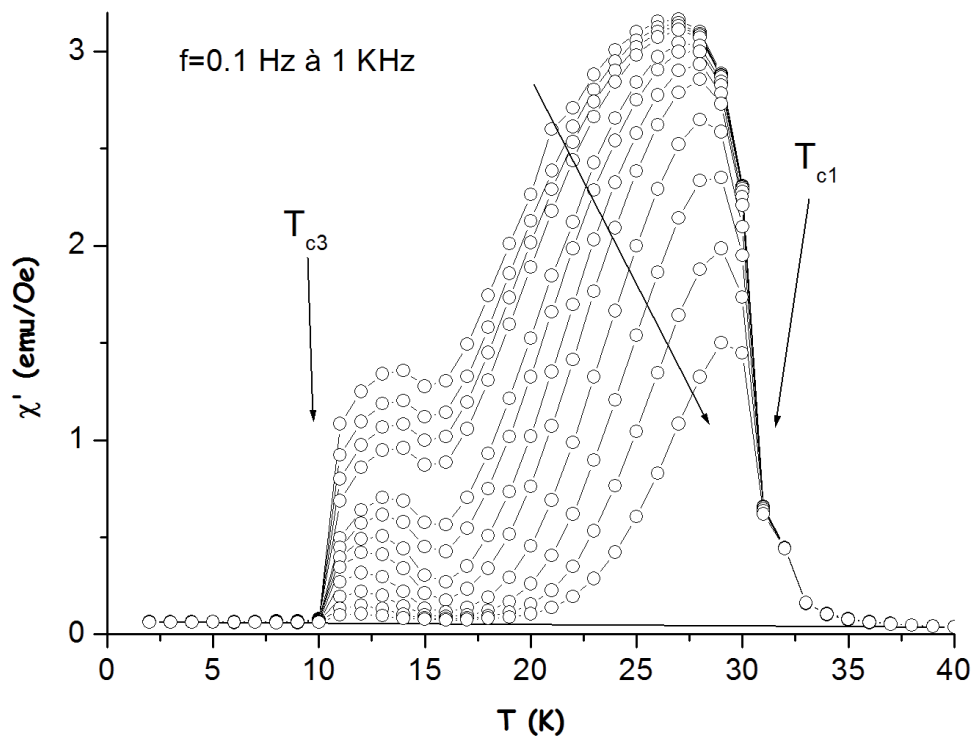


Figure IV-25 : partie réelle de la susceptibilité magnétique alternative mesurée sur les monocristaux désorientés de $PbFe_3O(PO_4)_3$ sous une induction de 100 G et un champ de 1 G avec des fréquences de 10^{-1} et 10^3 Hz.

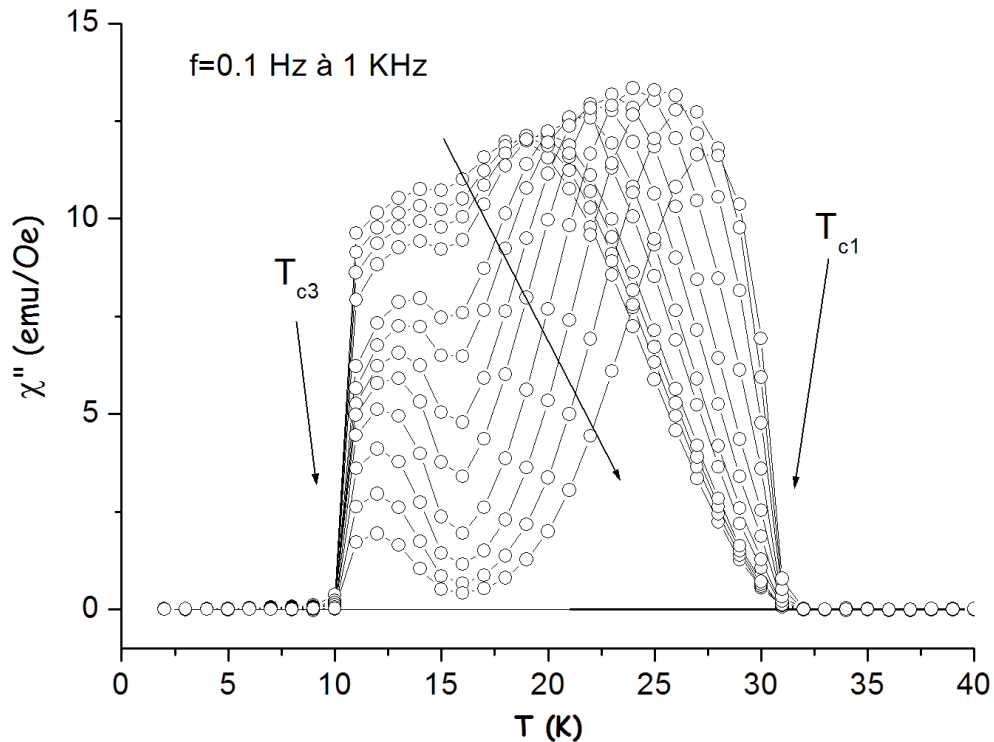


Figure IV-26 : partie imaginaire de la susceptibilité magnétique alternative mesurée sur les monocristaux désorientés de $PbFe_3O(PO_4)_3$ sous une induction de 100 G et un champ de 1 G avec des fréquences de 10^{-1} et 10^3 Hz.

IV-9-2- Extraction des exposants critiques

Dans les mesures de susceptibilité magnétique alternative nous avons noté la présence de deux pics χ' et χ'' aux alentours de 27 et 13 K, dont les différentes dépendances en fréquence prouvent clairement l'existence de deux mécanismes dissipatifs distincts. Autour de 27 K le temps de relaxation suit pratiquement une loi de Debye, ou plus exactement une loi de Kohlrausch (Figure IV-27). Le comportement autour de 27 K, même s'il ne correspond pas à une loi de Debye parfaite, reflète quand même une transition paramagnétique-ferromagnétique ordinaire. A 13 K, la distribution du temps de relaxation suit une loi logarithmique qui révèle une distribution des énergies d'activation. La courbe d'aimantation isotherme (Figure IV-28) dans l'état ordonné en dessous de T_{c3} montre deux caractéristiques distinctes :

- (i) Une augmentation rapide de $M(H)$ pour $\mu_0 H \leq 0,1$ T, indiquant une susceptibilité élevée à faible $\mu_0 H$;

(ii) Dans la gamme de champ explorée, une augmentation légèrement courbée de $M(H)$ avec une pente plus faible, qui rend difficile la détermination de $\mu_0 H_{sat}$ par extrapolation à $M/M_{sat}=1$.

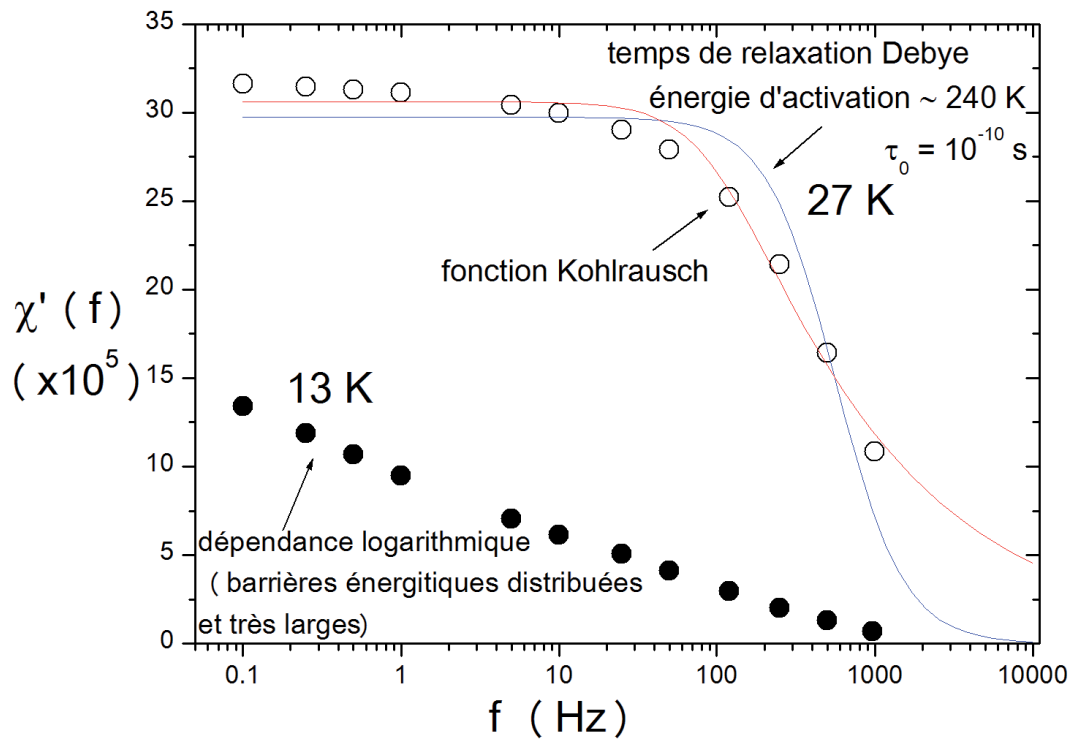


Figure IV-27 : spectre en fréquence de la susceptibilité magnétique alternative.

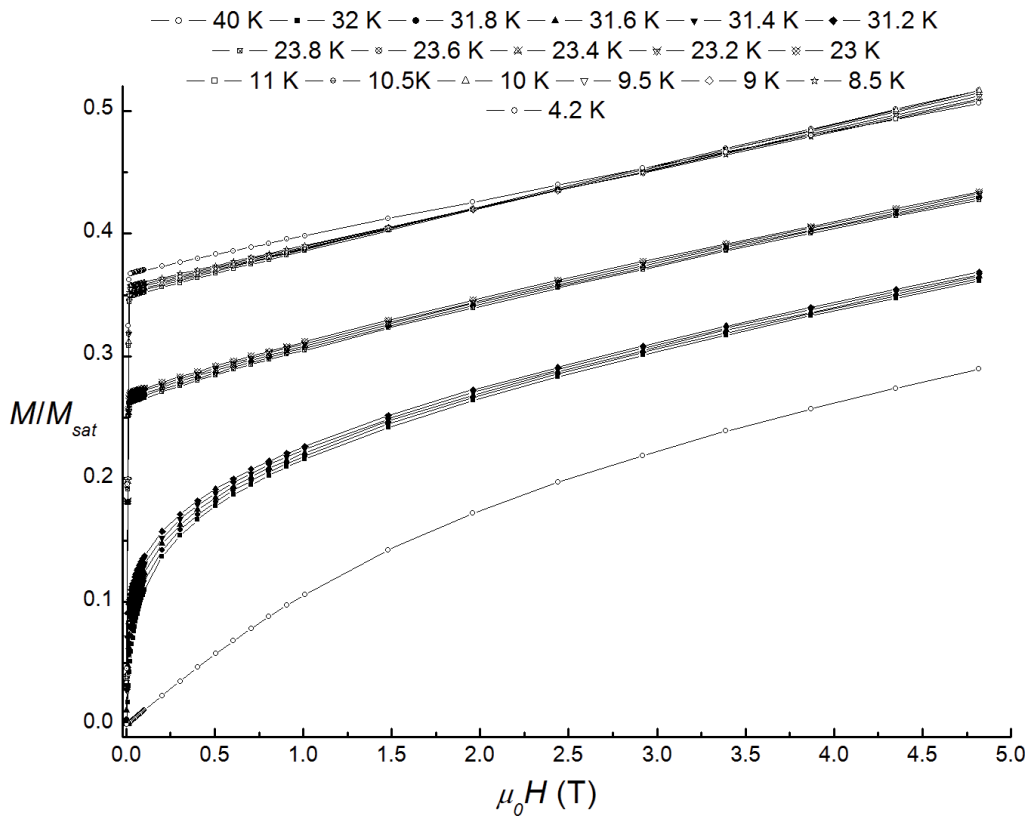


Figure IV-28 : aimantation isotherme dans les états paramagnétique et ferromagnétique de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ avec $\mu_0 H$ parallèle aux plans (001) et $M_{\text{sat}} = 186813,46 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$. Le graphe inséré montre des tracés d'Arrott qui établissent que $T_{c1}=31,8 \text{ K}$.

Nous attendons plutôt $\mu_0 H_{\text{sat}} \approx k_B |\theta_p| / (g S \mu_B) \approx 53,7 \text{ T}$ au lieu de la valeur linéairement extrapolée $\approx 16,6 \text{ T}$. Le faible moment ferromagnétique (noté M_{FM}) est estimé à partir de l'intersection de la partie faiblement courbée de $M(H)$ avec l'axe $\mu_0 H=0\text{T}$. L'angle de canting donné par $\sin \alpha = M_{\text{FM}} / M_{\text{sat}}$ et atteint la valeur $\alpha \sim 18,9^\circ$. Comme montré sur les Figure IV-29 à Figure IV-31, les valeurs suivantes des exposants critiques ont été obtenues $\delta=3,03$, $\gamma=0,98$ et $\beta=0,55$ en adoptant la méthode signalée dans le paragraphe (IV-4-).

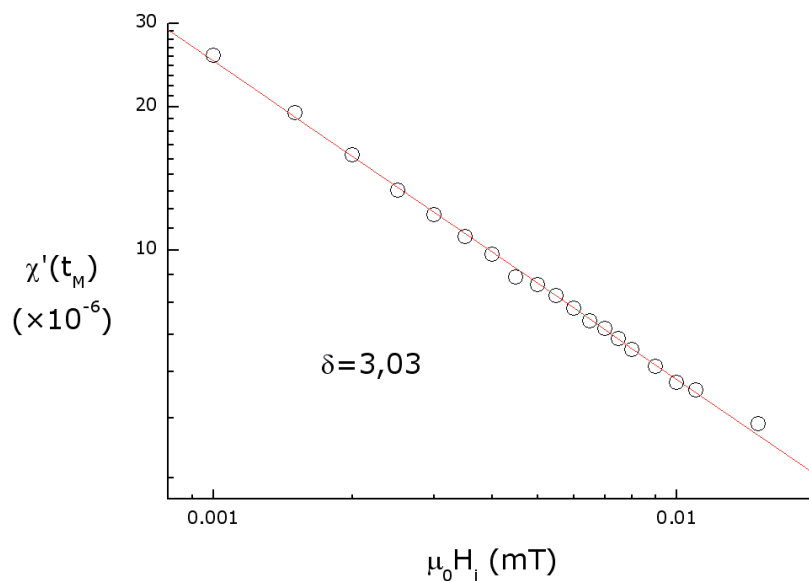


Figure IV-29 : loi de puissance pour l'extraction de l'exposant critique δ dans $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

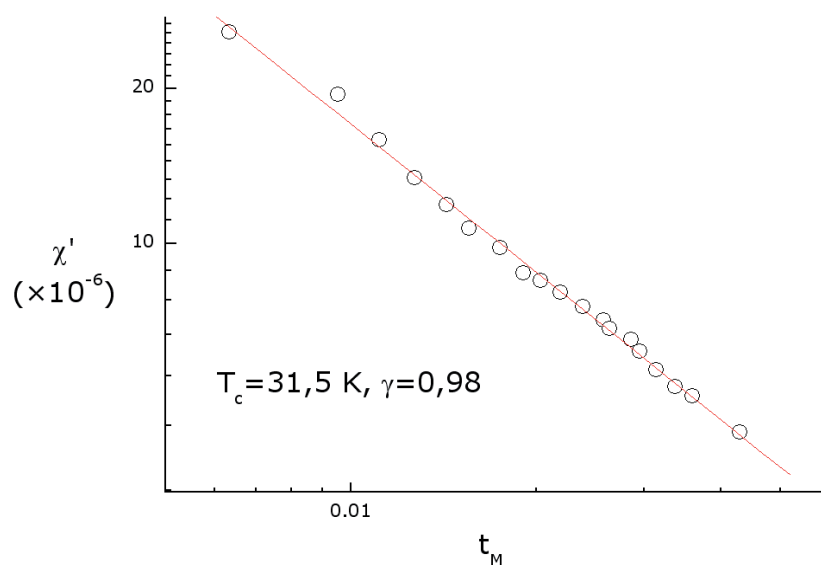


Figure IV-30 : loi de puissance pour l'extraction de l'exposant critique γ et de la température critique $T_{c1}=31,5 \text{ K}$ dans $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

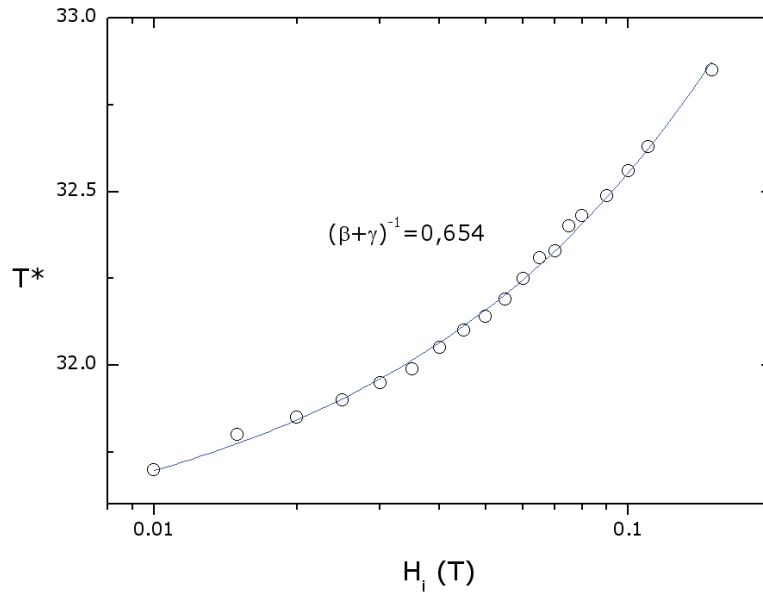


Figure IV-31 : loi d'échelle pour l'extraction de l'exposant critique $\beta=0,55$ dans $PbFe_3O(PO_4)_3$.

Ces exposants critiques sont ceux prédits par la théorie de champ moyen, en accord avec le fait que les tracés d'Arrott (Figure IV-32) permettent facilement de déterminer $T_{c1}=31,8$ K et avec la forme des pics de C_p correspondants pour les monocristaux et la poudre (Figure IV-10 et Figure IV-11). En effet, la théorie de champ moyen prédit une discontinuité de chaleur spécifique à T_{c1} et un exposant critique $\alpha=0,5$ pour les températures inférieures à T_c . Par soustraction du fond polynômial pour simuler la contribution phononique nous avons pu déterminer une valeur de $\alpha\approx 0,6$ aux température inférieures mais proches de T_{c3} .

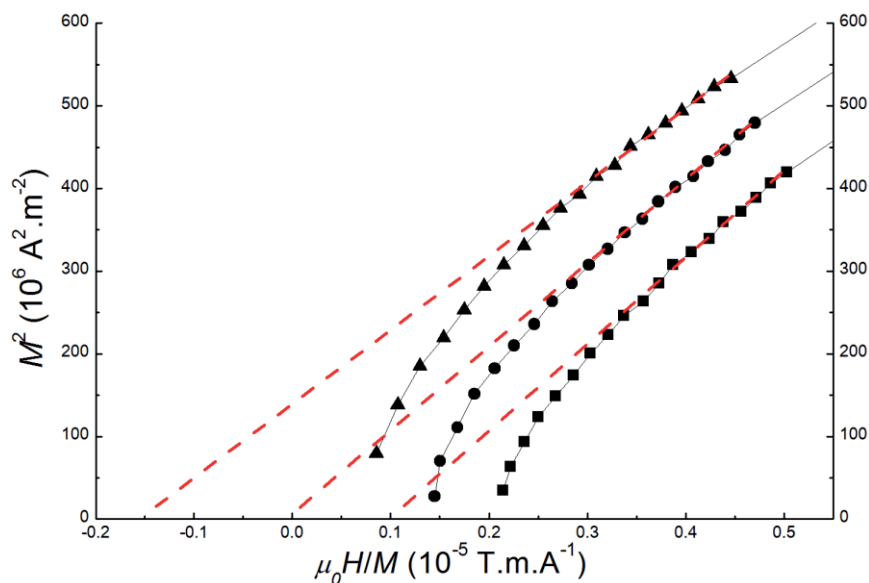


Figure IV-32 : tracés d'Arrott.

IV-10- Les mesures optiques

IV-10-1- Appareillage

Les spectres de réflexion diffuse des poudres de $SrFe_3O(PO_4)_3$ et $PbFe_3O(PO_4)_3$ tamisées à $63 \mu m$ ont été enregistrés dans la gamme spectrale UV-iR ($0,25-2,5 \mu m$) (Figure IV-33), grâce à un spectromètre Cary 5000 équipé d'une sphère d'intégration montée de manière à éviter la réflexion spéculaire.

IV-10-2- Résultats et discussion

La distribution des tailles de grains déterminée par analyse MEB s'avère être uniforme avec une taille moyenne $d_{moy} \approx 12,2 \mu m$. Les gaps électroniques estimés sur la courbe dite de Kubelka-Munk, $(1-R)^2/2R$ vs énergie, vaut $E_g \sim 3,5$ eV dans $PbFe_3O(PO_4)_3$ et $\sim 3,55$ eV dans $SrFe_3O(PO_4)_3$. Les poudres absorbent fortement en dessous de 615 nm, où la valeur de αd_{moy} devient plus grande que $0,2$, rendant impossible l'utilisation des formules de Simmons pour calibrer le spectre en section efficace où, à tout le moins, en coefficient d'absorption [110].

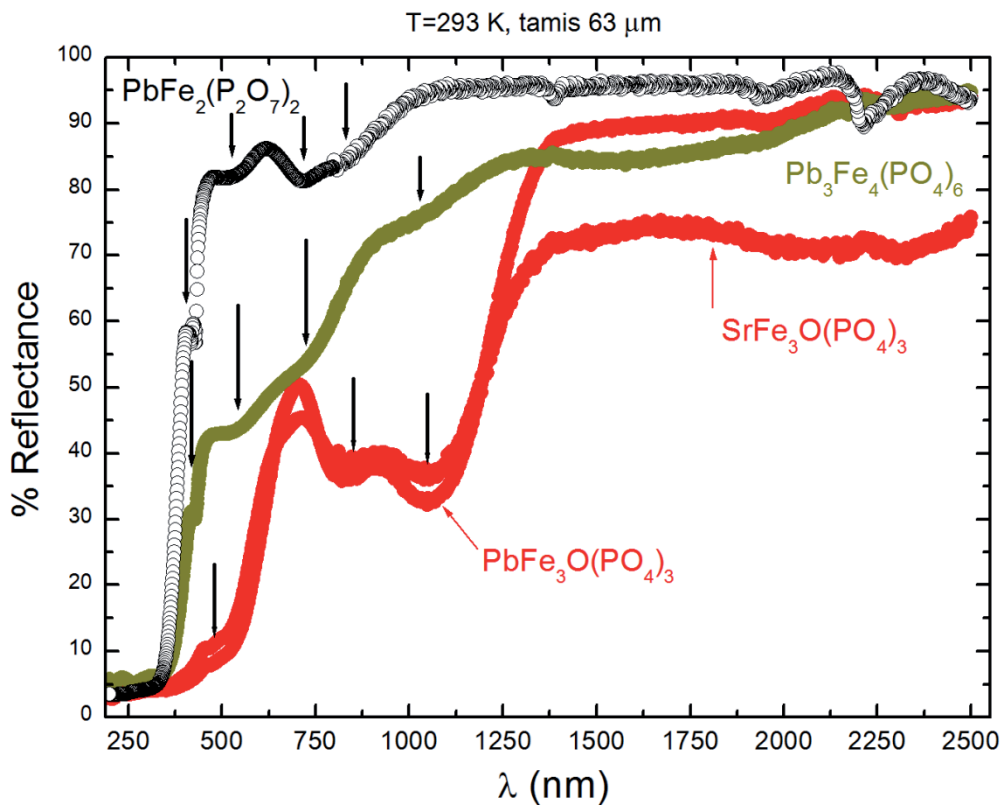


Figure IV-33 : spectres de réflexion diffuse à température ambiante de $SrFe_3O(PO_4)_3$ et $PbFe_3O(PO_4)_3$.

Afin d'obtenir un ordre de grandeur de la section efficace au pic des deux bandes d'absorption centrées à 1047 nm et à 837 nm, nous avons estimé que l'indice de réfraction moyen de $PbFe_3O(PO_4)_3$ est de $\sim 1,9$ et que celui de $SrFe_3O(PO_4)_3$ est de $\sim 1,7$, et nous avons pris comme concentration en ions Fe^{3+} $\sim 1,21 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Avec ces valeurs nous avons estimé les sections efficaces de l'ordre de $(1-1,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ dans $PbFe_3O(PO_4)_3$ et $(7,8-8,4) \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ dans $SrFe_3O(PO_4)_3$, typiques des transitions intraconfigurationnelles interdites de spin et permises à l'approximation dipolaire électrique forcée. A température ambiante, comme ces composés pulvérulents sont paramagnétiques avec un comportement de type Curie-Weiss, toute possibilité d'exaltation des bandes d'absorptions due aux corrélations magnétiques à courte portée peut être exclue. Comme les deux bandes d'absorption à 1047 et à 837 nm sont très larges, il paraît logique de les attribuer aux transitions ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$ et ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$ de l'un des deux fer des polyèdres $Fe^{3+}(2)O_6$ ou $Fe^{3+}(3)O_5$ localement non centrosymétriques

Une troisième bande d'absorption, difficilement distinguée plus ou moins centrée autour de 451 nm, pourrait être attribuée à la transition ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}$. Même si le spectre doit être étudié à basse température pour résoudre d'autres contributions possibles à l'absorption dans la gamme spectrale proche UV et confirmer cette hypothèse, avec cette

indexation en tête, nous avons tenté une détermination des paramètres de Racah et du champ cristallin par la résolution des matrices de Tanabe-Sugano bien connues pour les niveaux d'énergie ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ et ${}^2T_{2g}$ [111], qui a donné les valeurs suivantes : $Dq=1594.1 \text{ cm}^{-1}$, $B=586.7 \text{ cm}^{-1}$ et $C=3226.8 \text{ cm}^{-1}$ et permis de calculer le diagramme de niveaux d'énergie présenté sur la Figure IV-34.

En effet, pour le niveau ${}^4T_1(G)$ le déterminant de Tanabe-Sugano est le suivant :

$$\begin{vmatrix} -25B + 6C - 10D_q - E_1 & 3\sqrt{2}B & -C \\ 3\sqrt{2}B & -16B + 7C - E_1 & -3\sqrt{2}B \\ -C & -3\sqrt{2}B & -25B + 6C + 10D_q - E_1 \end{vmatrix}$$

L'équation correspondante est :

$$-E_1^3 - (66B - 19C)E_1^2 + \left((10D_q)^2 - 1389B^2 + 842BC - 119C^2 \right) E_1 + D_q^2 [1600B - 700C] - 9100B^3 + 9211B^2C - 2660BC^2 + 245C^3 = 0$$

Le déterminant de Tanabe-Sugano pour le ${}^4T_2(G)$ est le suivant :

$$\begin{vmatrix} -17B + 6C - 10D_q - E_2 & -\sqrt{6}B & -4B - C \\ -\sqrt{6}B & -22B + 5C - E_2 & -\sqrt{6}B \\ -4B - C & -\sqrt{6}B & -17B + 6C + 10D_q - E_2 \end{vmatrix}$$

L'équation correspondante est :

$$-(E_2 - 10D_q)^3 - (56B - 17C)(E_2 - 10D_q)^2 + (D_q^2 - 1009B^2 + 646BC - 95C^2)(E_2 - 10D_q) + D_q^2(2200B - 500C) - 5850B^3 + 5945B^2C - 1830BC^2 + 175C^3 = 0$$

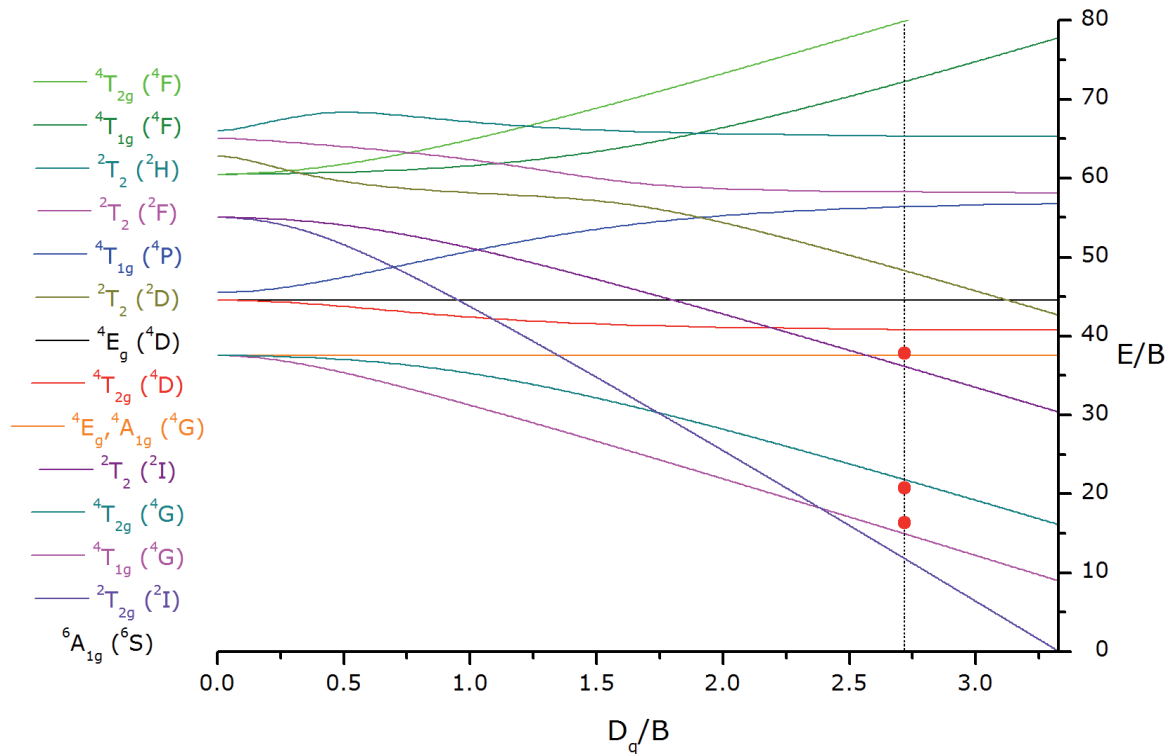


Figure IV-34 : diagramme de Tanabe-Sugano du Fe^{3+} dans les deux composés $SrFe_3O(PO_4)_3$ et $PbFe_3O(PO_4)_3$ calculé avec $Dq=1594.1\text{ cm}^{-1}$, $B=586.7\text{ cm}^{-1}$ et $C=3226.8\text{ cm}^{-1}$. La ligne verticale en pointillés indique la valeur de Dq/B .

La figure IV-34 montre qu'en dépit du niveau d'approximation effectué (Oh), les positions en énergie observées (points rouges) s'écartent de moins de 10% celles calculées. L'analyse de symétrie continue (voir annexe VII-9- pour une brève introduction) [112, 113] des trois polyèdres de Fe^{3+} montre que dans les deux composés les ions $Fe^{3+}(3)$ sont plus éloignés d'un centre d'inversion ($\approx 21,4\%$) que les $Fe^{3+}(2)$ ne le sont pas ($\approx 1,8\%$) (Tableau IV-5). Par ailleurs, l'analyse de forme continue polyédrale (annexe VII-9-) révèle que les polyèdres $Fe^{3+}(2)O_6$ sont plus proches d'un octaèdre ($\approx 1,9\%$) que d'un prisme trigonal ($\approx 11,7\%$) dans les deux composés [114], et que les polyèdres $Fe^{3+}(3)O_5$ sont pratiquement aussi éloignés de la forme bipyramidale à base triangulaire (BPT, $\approx 5,5\%$) que de la forme pyramide à base carrée (PBC, $\approx 4,4\%$) dans $SrFe_3O(PO_4)_3$, et un peu plus proche d'une PBC ($\approx 4,1\%$) que d'une BPT ($\approx 6\%$) dans $PbFe_3O(PO_4)_3$ [115, 116] (Tableau IV-6). Cette analyse, cependant, n'implique pas nécessairement que les composantes impaires du champ cristallin agissant sur l'intensité des bandes d'absorption sont plus fortes dans les polyèdres de $Fe^{3+}(3)O_5$ que dans les polyèdres de $Fe^{3+}(2)O_6$.

A	Fe1 (C_i)		Fe2 (C_s)		Fe3 (C_s)		A (C_s)	
Pb	C_i	0.00	C_i	1.82	C_i	21.43	C_i	21.73
	C_s	0.01	C_s	0.00	C_s	0.00	C_s	0.00

	C ₂	0.01	C ₂	0.16	C ₂	0.13	C ₂	1.83
	C _{2V}	0.08	C _{2V}	0.16	C _{2V}	0.13	C _{2V}	1.83
	C ₃	0.66	C ₃	0.97	C ₃	3.80	C ₃	3.92
	C ₄	0.96	C ₄	1.37	C ₄	0.38	C ₄	8.62
	C ₅	26.87	C ₅	22.43	C ₅	32.64	C ₅	8.18
	C ₆	27.97	C ₆	33.99	C ₆	59.62	C ₆	19.99
	C ₇	57.63	C ₇	64.05	C ₇	59.62	C ₇	32.19
	C ₈	57.63	C ₈	64.05	C ₈	59.62	C ₈	56.70
	C ₉	57.63	C ₉	64.05	C ₉	59.62	C ₉	56.70
	C ₁₀	57.63	C ₁₀	64.05	C ₁₀	59.62	C ₁₀	56.70
	C _{3V}	0.66	C _{3V}	1.82	C _{3V}	3.80	C _{3V}	4.48
	C _{4V}	0.96	C _{4V}	1.37	C _{4V}	0.38	C _{4V}	8.62
	C _{5V}	26.87	C _{5V}	44.86	C _{5V}	32.64	C _{5V}	8.18
	C _{6V}	45.98	C _{6V}	33.99	C _{6V}	61.63	C _{6V}	29.89
	C _{7V}	57.86	C _{7V}	64.05	C _{7V}	61.63	C _{7V}	32.19
	C _{8V}	57.86	C _{8V}	64.05	C _{8V}	61.63	C _{8V}	56.70
	C _{9V}	57.86	C _{9V}	64.05	C _{9V}	61.63	C _{9V}	56.70
	C _{10V}	57.86	C _{10V}	64.05	C _{10V}	61.63	C _{10V}	56.70
	S ₂	0.00	S ₂	1.82	S ₂	21.43	S ₂	21.73
	S ₄	0.96	S ₄	1.05	S ₄	21.21	S ₄	20.49
	S ₆	0.66	S ₆	1.88	S ₆	59.62	S ₆	22.17
	S ₈	57.63	S ₈	64.56	S ₈	59.62	S ₈	57.59
	S ₁₀	57.63	S ₁₀	64.56	S ₁₀	59.62	S ₁₀	57.59
	D ₂	0.08	D ₂	1.87	D ₂	21.43	D ₂	38.73
	D ₃	0.66	D ₃	1.03	D ₃	3.80	D ₃	17.10
	D ₄	0.96	D ₄	1.83	D ₄	21.44	D ₄	45.72
	D ₅	26.87	D ₅	26.54	D ₅	41.49	D ₅	8.60
	D ₆	32.37	D ₆	34.04	D ₆	59.62	D ₆	36.48
	D ₇	57.63	D ₇	67.07	D ₇	59.62	D ₇	32.45
	D ₈	57.63	D ₈	67.07	D ₈	59.62	D ₈	71.65
	D ₉	57.63	D ₉	67.07	D ₉	59.62	D ₉	71.65
	D ₁₀	57.63	D ₁₀	67.07	D ₁₀	59.62	D ₁₀	71.65
Sr	C _i	0.00	C _i	1.86	C _i	21.48	C _i	21.50
	C _s	0.02	C _s	0.00	C _s	0.00	C _s	0.00
	C ₂	0.02	C ₂	0.13	C ₂	0.16	C ₂	1.78
	C _{2V}	0.09	C _{2V}	0.13	C _{2V}	0.16	C _{2V}	1.78
	C ₃	0.62	C ₃	0.96	C ₃	3.42	C ₃	3.75
	C ₄	0.98	C ₄	1.39	C ₄	0.55	C ₄	8.54
	C ₅	26.72	C ₅	22.31	C ₅	32.49	C ₅	8.05
	C ₆	27.59	C ₆	34.22	C ₆	59.08	C ₆	19.79
	C ₇	57.60	C ₇	64.68	C ₇	59.08	C ₇	32.84
	C ₈	57.60	C ₈	64.68	C ₈	59.08	C ₈	57.67
	C ₉	57.60	C ₉	64.68	C ₉	59.08	C ₉	57.67
	C ₁₀	57.60	C ₁₀	64.68	C ₁₀	59.08	C ₁₀	57.67
	C _{3V}	0.62	C _{3V}	1.83	C _{3V}	3.42	C _{3V}	4.35
	C _{4V}	0.98	C _{4V}	1.39	C _{4V}	0.55	C _{4V}	8.54
	C _{5V}	26.72	C _{5V}	44.81	C _{5V}	32.49	C _{5V}	8.05
	C _{6V}	45.69	C _{6V}	34.22	C _{6V}	59.08	C _{6V}	29.60
	C _{7V}	67.55	C _{7V}	64.68	C _{7V}	59.08	C _{7V}	32.84
	C _{8V}	67.55	C _{8V}	64.68	C _{8V}	59.08	C _{8V}	57.67
C _{9V}	57.63	C _{9V}	64.68	C _{9V}	59.08	C _{9V}	57.67	

	C _{10V}	67.55	C _{10V}	64.68	C _{10V}	59.08	C _{10V}	57.67
	S ₂	0.00	S ₂	1.86	S ₂	21.48	S ₂	21.50
	S ₄	0.98	S ₄	1.10	S ₄	21.16	S ₄	20.58
	S ₆	0.62	S ₆	1.89	S ₆	59.08	S ₆	21.79
	S ₈	57.60	S ₈	65.17	S ₈	59.08	S ₈	58.53
	S ₁₀	57.60	S ₁₀	65.17	S ₁₀	59.08	S ₁₀	58.53
	D ₂	0.09	D ₂	1.89	D ₂	21.16	D ₂	21.76
	D ₃	0.62	D ₃	1.02	D ₃	3.42	D ₃	16.97
	D ₄	0.98	D ₄	1.87	D ₄	21.51	D ₄	22.78
	D ₅	26.72	D ₅	26.45	D ₅	41.54	D ₅	8.46
	D ₆	32.06	D ₆	34.26	D ₆	41.54	D ₆	36.33
	D ₇	57.60	D ₇	66.77	D ₇	59.08	D ₇	37.32
	D ₈	57.60	D ₈	66.77	D ₈	59.08	D ₈	70.89
	D ₉	57.63	D ₉	66.77	D ₉	59.08	D ₉	70.89
	D ₁₀	57.60	D ₁₀	66.77	D ₁₀	59.08	D ₁₀	70.89
Ca	C _i	0.00	C _i	1.67	C _i	22.48	C _i	20.94
	C _s	0.00	C _s	0.00	C _s	0.00	C _s	0.00
	C ₂	0.00	C ₂	0.15	C ₂	0.33	C ₂	1.64
	C _{2V}	0.07	C _{2V}	0.15	C _{2V}	0.33	C _{2V}	1.64
	C ₃	0.61	C ₃	0.95	C ₃	2.72	C ₃	3.31
	C ₄	0.89	C ₄	1.09	C ₄	1.09	C ₄	8.77
	C ₅	26.94	C ₅	23.43	C ₅	31.53	C ₅	7.69
	C ₆	28.24	C ₆	34.23	C ₆	58.91	C ₆	19.79
	C ₇	58.28	C ₇	65.78	C ₇	58.91	C ₇	33.03
	C ₈	58.28	C ₈	65.78	C ₈	58.91	C ₈	59.69
	C ₉	58.28	C ₉	65.78	C ₉	58.91	C ₉	59.69
	C ₁₀	58.28	C ₁₀	65.78	C ₁₀	58.91	C ₁₀	59.69
	C _{3V}	0.61	C _{3V}	1.59	C _{3V}	2.72	C _{3V}	3.89
	C _{4V}	0.89	C _{4V}	1.09	C _{4V}	1.09	C _{4V}	8.77
	C _{5V}	26.94	C _{5V}	23.43	C _{5V}	31.53	C _{5V}	7.69
	C _{6V}	46.18	C _{6V}	34.23	C _{6V}	58.91	C _{6V}	29.41
	C _{7V}	58.29	C _{7V}	65.79	C _{7V}	58.91	C _{7V}	33.03
	C _{8V}	58.29	C _{8V}	65.79	C _{8V}	58.91	C _{8V}	59.69
	C _{9V}	58.29	C _{9V}	65.79	C _{9V}	58.91	C _{9V}	59.69
	C _{10V}	58.29	C _{10V}	65.79	C _{10V}	58.91	C _{10V}	59.69
	S ₂	0.00	S ₂	1.67	S ₂	22.48	S ₂	20.94
	S ₄	0.89	S ₄	1.02	S ₄	21.85	S ₄	20.53
	S ₆	0.61	S ₆	1.67	S ₆	58.91	S ₆	21.15
	S ₈	58.28	S ₈	65.95	S ₈	58.91	S ₈	60.33
	S ₁₀	58.28	S ₁₀	65.95	S ₁₀	58.91	S ₁₀	60.33
	D ₂	0.07	D ₂	1.67	D ₂	22.48	D ₂	21.13
	D ₃	0.61	D ₃	1.03	D ₃	2.72	D ₃	16.62
	D ₄	0.89	D ₄	1.67	D ₄	22.55	D ₄	22.18
	D ₅	26.94	D ₅	54.67	D ₅	52.47	D ₅	8.07
	D ₆	32.58	D ₆	34.26	D ₆	58.91	D ₆	36.44
	D ₇	58.28	D ₇	66.51	D ₇	58.91	D ₇	33.22
	D ₈	58.28	D ₈	66.51	D ₈	58.91	D ₈	70.26
	D ₉	58.28	D ₉	66.51	D ₉	58.91	D ₉	70.26
D ₁₀	58.28	D ₁₀	66.51	D ₁₀	58.91	D ₁₀	72.49	

Tableau IV-5 : écarts à la symétrie parfaite calculée par l'analyse de symétrie continue pour $AFe_3O(PO_4)_3$.

A	Fe1		Fe2		Fe3	
Pb	Octaèdre	1.05	Octaèdre	1.88	Bipyramide à base triangulaire	6.01
	Prisme trigonal	17.28	Prisme trigonal	11.71	Pyramide à base carrée	4.16
Sr	Octaèdre	1.07	Octaèdre	1.89	Bipyramide à base triangulaire	5.53
	Prisme trigonal	17.25	Prisme trigonal	11.61	Pyramide à base carrée	4.41
Ca	Octaèdre	0.96	Octaèdre	1.67	Bipyramide à base triangulaire	4.88
	Prisme trigonal	17.21	Prisme trigonal	12.39	Pyramide à base carrée	4.54

Tableau IV-6 : écarts des polyèdres du Fe^{3+} à la forme et à la symétrie parfaites dans $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Pb,Sr,Ca) calculées à partir des données cristallographiques de chaque polyèdre.

IV-11- Les mesures Raman

IV-11-1- Appareillage

Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectromètre XPlora de Jobin Yvon équipé d'une diode laser d'excitation à 532 nm. La focalisation du laser et la visualisation de l'échantillon ont été réalisées à travers des lentilles de microscope d'un facteur de grossissement de 100. La taille de la tâche est inférieure à 2 μm et la résolution est d'environ 4 cm^{-1} avec 1800 lignes/mm de grille. La puissance incidente du laser sur l'échantillon est d'environ 13 mW. Une petite quantité de la poudre préalablement séchée a été placée sur une plaquette en verre. La tâche est localisée par le positionnement de la plaquette en verre sous le microscope. Le spectre peut être observé durant le processus d'accumulation, ce qui aide à régler le temps d'accumulation. Pour les faibles puissances, il est nécessaire d'augmenter le temps d'accumulation.

IV-11-2- Résultats

Les spectres Raman montrés sur la Figure IV-35 ont été obtenus sans lissage ni ajustement.

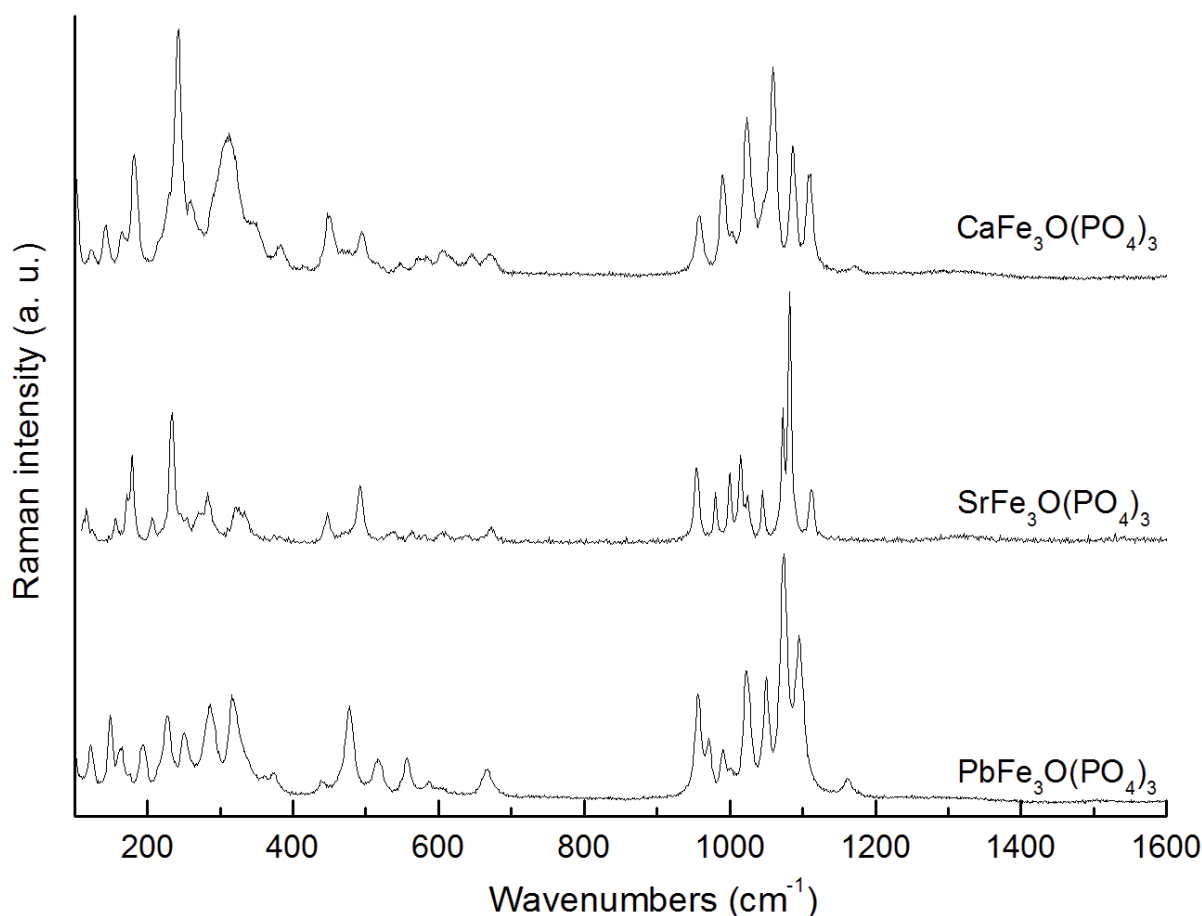


Figure IV-35 : les spectres Raman des poudres $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb)

Le groupe d'espace de la série des composés $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb) est $P2_1/m$ (C_{2h}^2) avec $Z=2$ [54, 84, 89]. D'après les données citées auparavant, le groupe d'espace de la famille des phosphates $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Pb, Sr, Ca) est $P2_1/m$ (C_{2h}^2) avec $Z=2$. La structure globale peut être décrite comme étant formée par des chaînes isolées des polyèdres Fe^{3+} lié par les tétraèdres $[PO_4]^{3-}$ pour former une structure 3D qui loge les cations Pb^{2+} [89]. Dans cette structure les trois atomes de phosphores cristallographiquement non équivalents occupent les sites 2e. Trois atomes d'oxygène occupent les sites 4f et les sept autres occupent les sites 2e. Les atomes Fe1 occupent les sites 2d alors que les atomes Pb, Fe2 et Fe3 occupent les sites 2e (Tableau IV-7). Il est intéressant de noter que les oxygènes O6 ne sont liés à aucun groupement $[PO_4]^{3-}$ et que par conséquent il faut l'avoir à l'esprit lors de l'étude des modes de vibrations externes. L'analyse vibrationnelle d'un anion $[PO_4]^{3-}$ isolé qui a comme groupe ponctuel T_d donne 4 modes : un A_1 $\{v_1; v_s(PO_4)\}$ $\{u_1; u_s(PO_4)\}$, un E $\{v_1; \delta_s(PO_4)\}$ $\{u_2; \delta_s(PO_4)\}$ et deux F_2 $\{v_{3,4}; v_{as}(PO_4) \text{ et } \delta_{as}(PO_4)\}$ $\{u_{3,4}; u_{as}(PO_4) \text{ and } \delta_{as}(PO_4)\}$.

Tous ces modes sont actifs en Raman et seulement $\nu_{3,4}$ qui est actif en infrarouge. En considérant que les vibrations dans l'état cristallin sont séparées en modes internes et externes l'analyse du groupe facteur de $[PO_4]^{3-}$ est réalisé en utilisant la symétrie du site occupé par le centre du tétraèdre phosphate (C_s). Le Tableau IV-8 donne les modes de vibration interne du groupement $[PO_4]^{3-}$ au sein de la structure des composés $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Pb, Sr, Ca).

Atomes	site de Wyckoff	Symétrie du site	Nombre d'atomes par maille
Pb1	2e	C_s	2
Fe1	2d	C_i	2
Fe2	2e	C_s	2
Fe3	2e	C_s	2
P1	2e	C_s	2
P2	2e	C_s	2
P3	2e	C_s	2
O1	4f	C_1	4
O2	4f	C_1	4
O3	2e	C_s	2
O4	4f	C_1	4
O5	2e	C_s	2
O6	2e	C_s	2
O7	2e	C_s	2
O8	2e	C_s	2
O9	2e	C_s	2
O10	2e	C_s	2

Tableau IV-7 : les positions Wyckoff et la symétrie des sites occupés par les atomes dans les composés $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).

Groupe ponctuel	Groupe du site	Groupe facteur
T_d	C_s	$P2_1/m (C_{2h}^2)$
$A_1(\nu_1)$	A'	$[A_g(R)+B_u(IR)] \times 3$
$E(\nu_2)$	$A'+A''$	$[A_g(R)+B_u(IR)+B_g(R)+A_u(IR)] \times 3$
$F_2(\nu_3, \nu_4)$	$2A'+A''$	$[2A_g(R)+2B_u(IR)+B_g(R)+A_u(IR)] \times 3$

Tableau IV-8 : tableau de corrélation donnant les modes internes du groupement $[PO_4]^{3-}$ au sein de la structure $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).

La présence de trois différents phosphates $[PO_4]^{3-}$ par formule multiplie par trois le nombre de modes vibrationnels prévus (Tableau IV-8). Donc on peut s'attendre à 12 vibrations d'élongation P–O actives en Raman, à savoir $3A_g(\nu_1)$ et $6A_g+3B_g(\nu_3)$ et 12 modes actifs en infrarouge $3B_u(\nu_3)$ et $3A_u+6B_u(\nu_3)$. Pour les vibrations de déformation, il

doit y avoir 15 modes actifs en Raman, c'est-à-dire $3A_g+3B_g$ (ν_2), $6A_g+3B_g$ (ν_4) et 15 modes actifs en infrarouge $3A_u+3B_u$ (ν_2) et $6B_u+3A_u$ (ν_4). Les modes externes sont constitués des modes de translation des ions Fe^{3+} , Pb^{2+} , $O^{2-}(6)$ et $[PO_4]^{3-}$. Ils sont déterminés par l'analyse des vibrations par le biais des tableaux de corrélation et donnent :

$$[PO_4]^{3-} : 6A_g+6B_u+3B_g+3A_u$$

$$Pb^{2+} : 2A_g+2B_u+1B_g+1A_u$$

$$Fe1 : 3A_u+3B_u$$

$$Fe2 : 4A_g+4B_u+2B_g+2A_u$$

$$Fe3 : 4A_g+4B_u+2B_g+2A_u$$

$$O6 : 2A_g+2B_u+1B_g+1A_u$$

Les modes librationnels du groupement $[PO_4]^{3-} : 3A_g+3B_u+6B_g+6A_u$

Après soustraction des modes acoustiques (A_u+2B_u) la somme des modes externes est $15A_g+12B_g$ actifs en Raman et $14A_u+16B_u$ actifs en infrarouge.

En général, les modes propres Raman et infrarouges des phosphates sont distribués sur trois gammes spectrales [117].

- Entre 1250 et 900 cm^{-1} : les vibrations d'élongation des liaisons $P-O$ (ν_1 et ν_3).
- Entre 700 et 400 cm^{-1} : les vibrations de déformation de $O-P-O$ (ν_2 et ν_4), ν_2 est située autour de 400 cm^{-1} et ν_4 est autour de 600 cm^{-1} .
- Entre 400 et 50 cm^{-1} : les vibrations externes et de réseau.

Le Tableau IV-9 rassemble toutes les fréquences observées et leurs attributions pour la série des composés $AFe_3O(PO_4)_3$ ($A=Ca, Sr, Pb$). Dans le spectre Raman de $PbFe_3O(PO_4)_3$, les vibrations de d'élongation apparaissent avec neuf bandes localisées entre 900 à 1200 cm^{-1} . Si on suppose que les modes asymétriques existent dans les grands nombres d'ondes que les modes symétriques, nous pouvons attribuer ceux aux plus bas nombres d'ondes à $\nu_s(PO_4)$ $\nu_5(PO_4)$. Neuf bandes sont aussi observés pour $CaFe_3O(PO_4)_3$ et pour $SrFe_3O(PO_4)_3$.

Les bandes asymétriques dues aux vibrations de déformation des liaisons $P-O$ existent dans la gamme spectrale 700-500 cm^{-1} . Cinq bandes sont observées pour $PbFe_3O(PO_4)_3$, six pour $CaFe_3O(PO_4)_3$ et cinq bandes de faibles intensités pour $SrFe_3O(PO_4)_3$. Dans la région entre 500 et 400 cm^{-1} , deux bandes apparaissent dans le spectre de $PbFe_3O(PO_4)_3$, quatre bandes dans le spectre de $CaFe_3O(PO_4)_3$ et deux dans celui de $SrFe_3O(PO_4)_3$. Ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations de déformation des liaisons $P-O$. L'analyse du groupe facteur conduit à 27 modes actifs en Raman et 30 modes actifs en infrarouge. Les bandes correspondantes aux modes externes existent entre 400 et 100 cm^{-1} .

Dix bandes sont observées pour $PbFe_3O(PO_4)_3$ et pour $CaFe_3O(PO_4)_3$ et onze bandes pour $SrFe_3O(PO_4)_3$. L'attribution détaillée des modes externes est difficile à cause de la différence entre le nombre des lignes prédites comparées au faible nombre des lignes observées dans les spectres. A cause des hautes énergies atteintes et plutôt les faibles symétries rencontrées dans les modes vibrationnelles des groupements phosphates, il est clair que les déclins non radiatifs des excitations optiques par émission multiphonon doivent avoir des grandes probabilités, surtout dans les gammes spectrales proche et moyen infrarouge.

Assignement	$PbFe_3O(PO_4)_3$	$SrFe_3O(PO_4)_3$	$CaFe_3O(PO_4)_3$	
ν_3	1161,1		1171,9	
	1094,9	1111,9	1110,8	
		1082,2	1086,0	
	1074	1072,7		
	1050	1045,5	1059,0	
	1021,9	1025	1022,9	
		1014,1		
		1000,4	1001,8	
	ν_1	990,6		989,6
		971,4	979,9	
956,2		954,4	958,2	
ν_4	667,6	672,2	668,7	
		636,5	645,2	
		605	605,5	
	586,1	580,5	582,8	
		563,2	572,0	
	556,9	540,1	546,0	
	516,6			
		492,2	494,8	
ν_2	478,3		477,2	
		456,3	467,3	
	438,7	447	447,5	
		413,3		

External Modes	372,2		383,3
		333,6	345,3
		321,7	
	316,2		311,7
	286,9	283,1	
		269,6	
	250,7	254,7	259,8
		233,7	242,7
	228		
		206,7	
	194,9	179,6	182,3
	165,1	172	165,1
	149	157	143,2
	122,5		123,6
100	116	100,5	

Tableau IV-9 : attribution des modes Raman observés pour les poudres $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb).

IV-12- Conclusion

Nous avons confirmé l'existence d'une séquence inhabituelle de trois transitions de phase type ferromagnétiques dans la série des compositions $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb), par un ensemble de mesures à savoir, la diffraction des rayons X à basse température, la chaleur spécifique, l'aimantation et la susceptibilité magnétique statique et alternative. Nous avons aussi réussi une première extraction des valeurs des exposants critiques β , δ et γ que nous avons trouvé être typiques de ceux prédits par la théorie du champ moyen. La couleur rouge foncé des composés $SrFe_3O(PO_4)_3$ et $PbFe_3O(PO_4)_3$ est expliquée par deux larges bandes d'absorption interdites de spin et forcées par dipôle électrique à 1047 et 837 nm et une bande d'absorption intense aux courtes longueurs d'onde qui conduit à un coefficient de réflectance diffuse inférieur à 30% au-dessous de 610 nm. Nous avons tenté de déterminer les paramètres du champ cristallin et de Racah et nous avons obtenu comme valeurs $Dq=1594,1 \text{ cm}^{-1}$, $B=586,7 \text{ cm}^{-1}$ et $C=3226,8 \text{ cm}^{-1}$. L'exploration du diagramme de phase $PbO-Fe_2O_3-P_2O_5$ a conduit à la découverte d'une nouvelle phase de type langbeinite et de formule chimique $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$, le chapitre suivant (chapitre 4) sera consacré à la synthèse, résolution

structurale et à l'étude des propriétés magnétiques de cette nouvelle phase. Il s'avère, en effet, qu'une étude par diffusion neutronique est nécessaire pour comprendre la nature de ces transitions type ferromagnétiques dans les composés $AFe_3O(PO_4)_3$ (A=Ca, Sr, Pb), l'augmentation de l'intensité du deuxième pic de chaleur spécifique dans la poudre comparée au monocristal et enfin l'augmentation de $\Delta T = T\chi T_{\min} - T_{c1}$ dans cette série de composés (~86 K pour $CaFe_3O(PO_4)_3$ et ~53 K pour $PbFe_3O(PO_4)_3$)

Chapitre 4

Synthèse et caractérisation de la
nouvelle phase Langbeinite



Sommaire

V- Synthèse et caractérisation de la nouvelle phase Langbeinite $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$	229
V-1- Introduction.....	229
V-2- Langbeinite : une introduction.....	232
V-2-1- Des phosphates de la famille des langbeinite	235
V-3- Synthèse et croissance cristalline de $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$	240
V-4- Détermination de la structure sur monocristal.....	241
V-5- Description structurale et propriétés magnétiques.....	245
V-5-1- Description de la structure.....	245
V-5-2- Propriétés magnétiques.....	251
V-6- Conclusion	254

Liste des figures

Figure V-1 : le pic correspondant à la phase secondaire dans la poudre de $PbFe_3O(PO_4)_3$...	230
Figure V-2 : diagramme de phase du système $PbO-P_2O_5-Fe_2O_3$ montrant la phase secondaire $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$	231
Figure V-3 : le pic à $28,8^\circ$ exalté dans le diffractogramme RX du massif solidifié par rapport à celui de $PbFe_3O(PO_4)_3$	231
Figure V-4 : dessins des octaèdres des deux magnésiums Mg1 et Mg2 montrant aussi les distances Mg-O.	232
Figure V-5 : dessins des octaèdres $[MgO_6]$ montrant les faces perpendiculaires à l'axe 3....	233
Figure V-6 : dessin de la charpente $[Mg_2(SO_4)_3]^{2-}$	233
Figure V-7 : l'environnement oxygéné de K1. Les triangles d'arêtes en noir sont ceux perpendiculaire à l'axe 3.	234
Figure V-8 : l'environnement oxygéné de K2. Les triangles en noir sont perpendiculaires à l'axe 3.....	234
Figure V-9 : dessin d'un anneau formé par les environnements de K1 et K2. Les traits en noir passent par les faces mises en commun par ces environnements.	235
Figure V-10 : dessin de la structure globale de $K_2Mg_2(SO_4)_3$. (violet : groupements $[SO_4]^{2-}$, bleu et marron : Mg^{2+} , vert et cyan : K^+).....	235
Figure V-11 : affinement LeBail du diffractogramme X poudre de $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$	241
Figure V-12 : paramètres de déplacement anisotropes des oxygènes dessinés dans la structure cristalline de $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ montrant l'inclinaison de polyèdres de Fe1 et Fe2.....	245
Figure V-13 : dessins des deux environnements Fe1 et Fe2 dans $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ montrant les faces perpendiculaires à l'axe de symétrie local 3.	246
Figure V-14 : dessins des deux environnements Fe1 et Fe2 dans $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ montrant les distances Fe-O dans chaque environnement.	246
Figure V-15 : dessin de la structure cristallographique de $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ montrant deux environnements légèrement différents des cations Fe^{3+} (couleur bleue et vert foncé)	247
Figure V-16 : les deux environnements cristallographiques des cations Pb^{2+} dans $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$. Les triangles sont perpendiculaires à l'axe 3, élément de symétrie local.	248
Figure V-17 : les deux environnements cristallographiques des cations Pb^{2+} dans $Pb_3V_4(PO_4)_6$. Les triangles sont perpendiculaire à l'axe 3, élément de symétrie local.....	249
Figure V-18 : la courbe de chaleur spécifique de la pastille frittée de $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$	252
Figure V-19 : courbes de chaleur spécifique et d'aimantation de la phase pulvérulente de $PbFe_3O(PO_4)_3$	253
Figure V-20 : courbes χ et χ^{-1} de la poudre de la langbeinite $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ à champ faible... 253	253

Liste des tableaux

Tableau V-1 : les paramètres d'affinement LeBail du diffractogramme X poudre de $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	241
Tableau V-2 : détails de la stratégie de collecte des données de diffraction sur monocristal et de l'affinement pour la phase $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	243
Tableau V-3 : positions atomiques dans le composé $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	243
Tableau V-4 : les paramètres de déplacement atomiques dans le composé $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	244
Tableau V-5 : sélection de distances interatomiques dans le composé $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	244
Tableau V-6 : écart à la symétrie des sites obtenu par l'analyse de symétrie continue effectuée grâce aux données cristallographiques du présent travail pour $M=\text{Fe}1, \text{Fe}2, \text{V}1$ et $\text{V}2$ en site [6] pour les composés $\text{Pb}_3\text{M}_4(\text{PO}_4)_6$ ($M=\text{Fe}, \text{V}$).	250
Tableau V-7 : écart des polyèdres de métaux de transition aux formes octaédrique et prismatique trigonale parfaites dans $\text{Pb}_3\text{M}_4(\text{PO}_4)_6$ ($M=\text{Fe}, \text{V}$).	250
Tableau V-8 : écart des polyèdres de Fe^{3+} ($\text{Fe}1$ et $\text{Fe}2$) aux formes octaédrique et prismatique trigonale parfaites, ainsi que les écarts aux formes bipyramidale à base triangulaire et pyramidale à base carrée du polyèdre de $\text{Fe}3$ dans $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ($A=\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca}$).	251

V- Synthèse et caractérisation de la nouvelle phase Langbeinite $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$

V-1- Introduction

Lors de la synthèse de la poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, qu'il soit par voie solide ou humide, il s'est avéré inévitable d'avoir une phase secondaire. Cette phase secondaire correspond sur le diffractogramme de DRX à un petit pic à la position $2\theta=28,8^\circ$ qui n'est pas pris en compte par l'affinement LeBail en utilisant fullprof comme le montre la figure (Figure V-1). Los d'une tentative de faire croître les cristaux de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ dans un tube en silice (au lieu du Pt) par méthode de Bridgman/flux, nous avons réussi à isoler cette phase secondaire. D'habitude lorsqu'on prépare le mélange réactionnel ($\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3/\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$) pour l'expérience de croissance, on verse le mélange dans le tube (silice ou platine) puis on scelle sous atmosphère. Durant l'expérience de croissance, comme nous l'avons observé pour le platine, il y a production de dégagement gazeux confirmé par la forme gonflée du tube en platine lorsqu'on le récupère. Il est évident que ce dégagement gazeux soit en équilibre avec le liquide fondu qui subit le refroidissement lors de la croissance. Cependant, au lieu que le tube en silice explose, il s'est fissuré. Les fissures ont permis aux dégagements gazeux de s'échapper en dehors du tube entraînant un état d'hors équilibre pour le milieu réactionnel. Cet état d'hors équilibre a favorisé l'obtention de la phase secondaire en plus de la phase $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ qu'on envisageait d'avoir sous forme de monocristaux. Nous avons récupéré certains échantillons du massif solidifié que nous avons envoyé au CrisMat à Caen, qui ont confirmé qu'il s'agit d'une nouvelle phase dont la formule chimique est $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ (les détails de la résolution structurale sont donnés par la suite dans ce chapitre). La Figure V-2 montre la position de cette phase secondaire par rapport au deux phases $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{PbFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ dans le diagramme ternaire $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

D'un autre côté et en parallèle nous avons essayé d'isoler cette phase en synthétisant des pastilles qui sont frittées ensuite analysées par MEB/EDS, en surface et à l'intérieur de la pastille en espérant détecter des zones de contraste chimique différent correspondant à la phase secondaire et dont l'analyse chimique élémentaire par EDS donnera la formule chimique exacte. Nous avons aussi envisagé la synthèse de pastille de composition non stœchiométrique par rapport à la formule chimique $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ (excès et/ou défaut de Pb, Fe,...) afin d'exalter le ou les pics correspondant à cette phase dans le diffractogramme de

DRX. Certes ces deux approches ne nous ont pas aidé à déterminer la composition chimique exacte de la phase secondaire, par contre elle nous ont donné une bonne idée sur les positions des autres pics dans le diffractogramme de DRX de telle sorte que lorsque nous avons étudié les diffractogrammes de différentes sections du massif solidifié récupéré de l'expérience de croissance Bridgman/flux cité ci-dessus, nous n'avons pas hésité à envoyer les échantillons cristallins pour la résolution de la structure en étant fortement sûre qu'il s'agissait de la phase secondaire. La Figure V-3 montre l'exemple d'exaltation du pic en position $28,8^\circ$ dans le diffractogramme du massif solidifié par comparaison avec celui de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ de la poudre, ce qui nous a permis de conclure que le massif contient bien la phase secondaire.

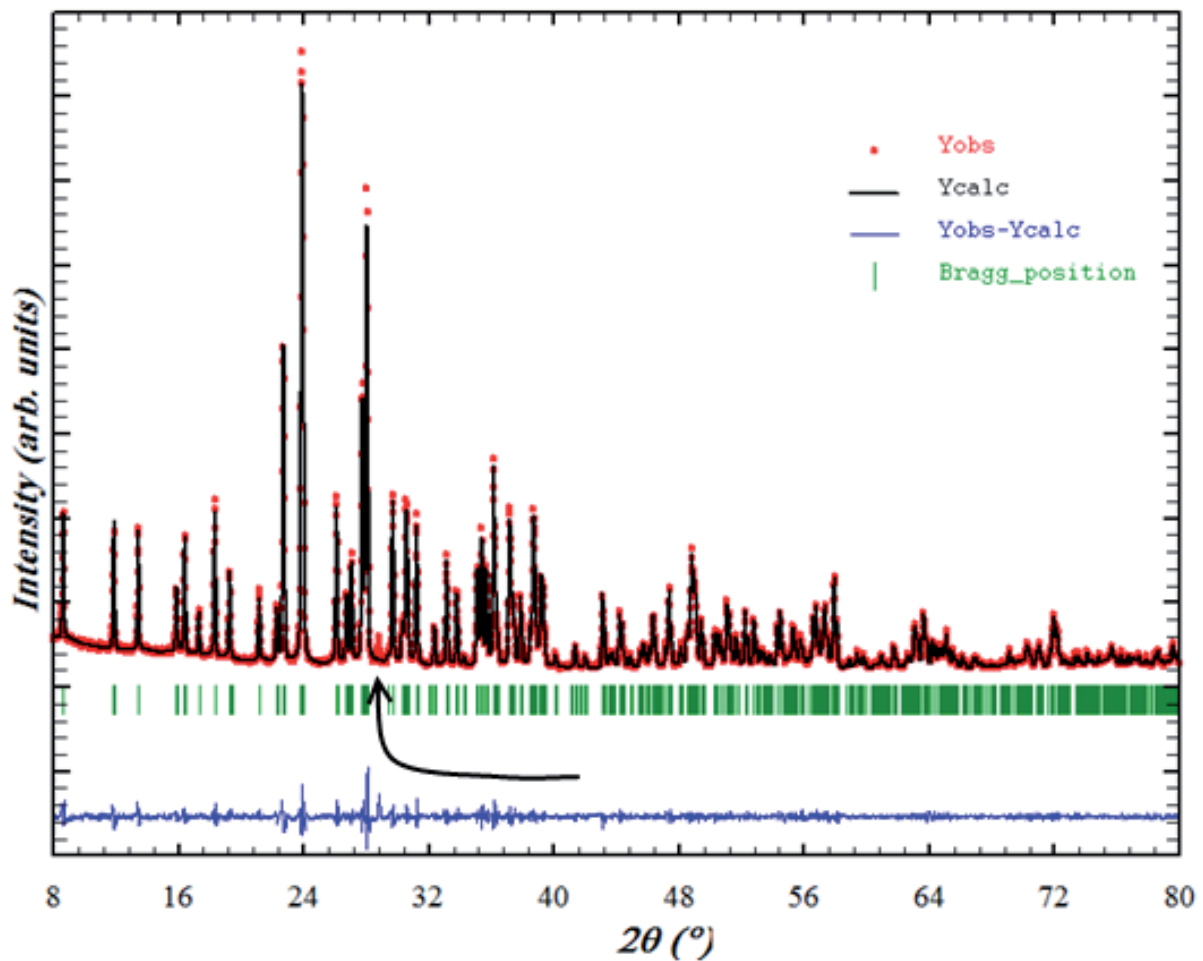


Figure V-1 : le pic correspondant à la phase secondaire dans la poudre de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

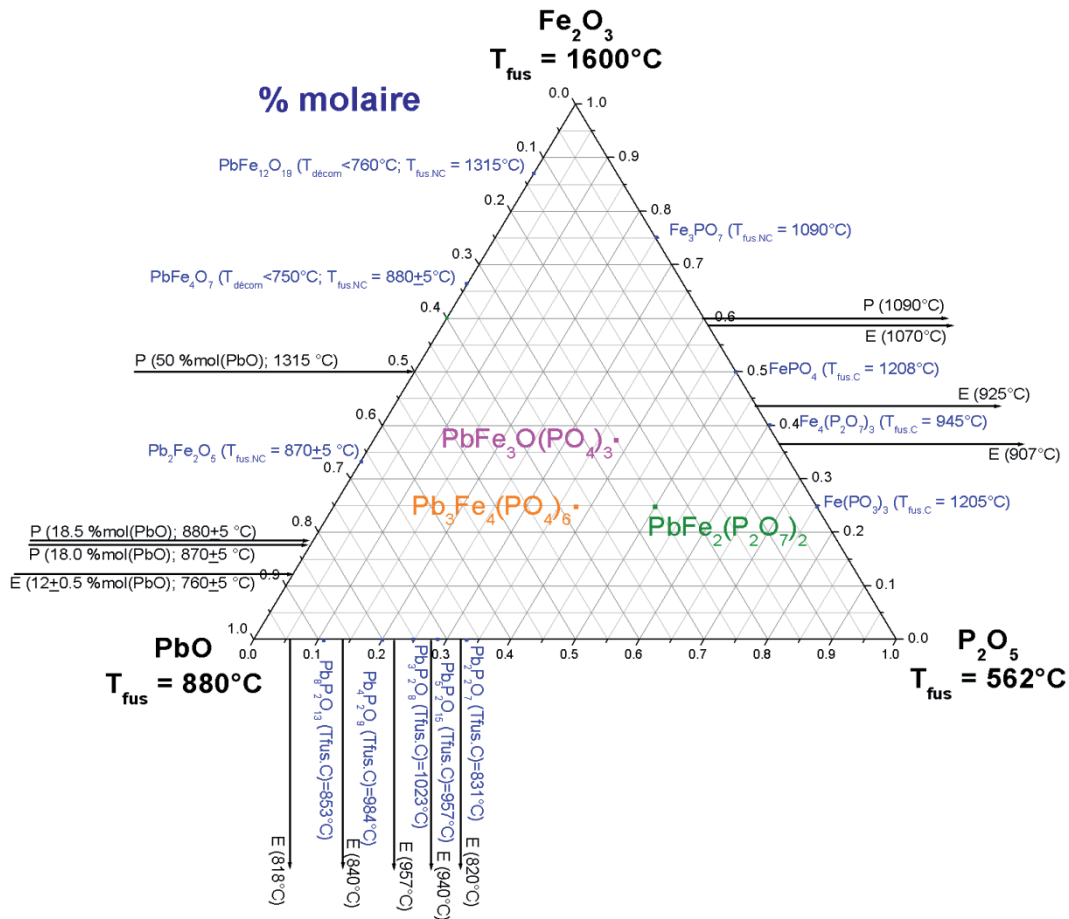


Figure V-2 : diagramme de phase du système $PbO-P_2O_5-Fe_2O_3$ montrant la phase secondaire $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$.

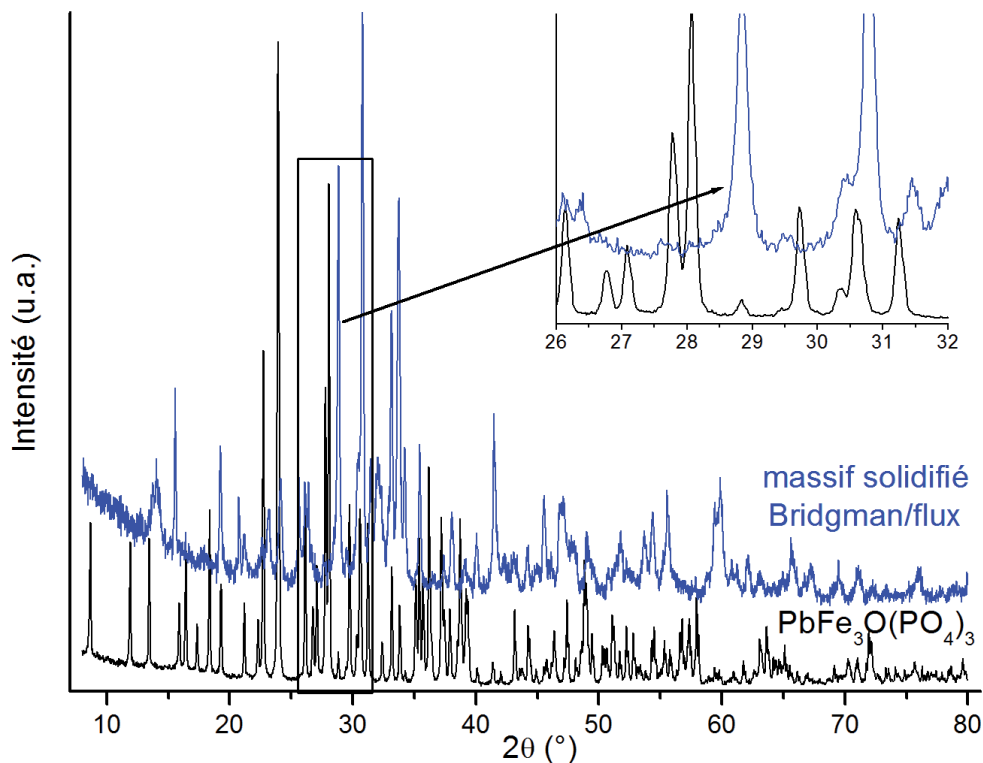


Figure V-3 : le pic à $28,8^\circ$ exalté dans le diffractogramme RX du massif solidifié par rapport à celui de $PbFe_3O(PO_4)_3$.

V-2- Langbeinite : une introduction

Les cristaux type langbeinite ont la formule générale $A_2B_2(XO_4)_3$; $A=K, NH_4, Rb, Tl$ et/ou Cs , $B=Mg, Ni, Co, Zn, Fe, Mn, Cd$ et/ou Ca et $X=S, Se, V$ et P . Le nom langbeinite fut donné pour la première fois au minéral $K_2Mg_2(SO_4)_3$, ce nom provenait du nom du chimiste allemand de Leopoldshall, A. Langbein. Les premiers à avoir caractérisé et résolu la structure de ce matériau furent Zemann et Zemann (1975) [118]. Il s'agit d'un réseau tridimensionnel décrit par la maille cubique primitive dans le groupe d'espace $P2_13$, la maille cubique a pour paramètre $a=9,920 \text{ \AA}$. Dans cette structure les tétraèdres $[SO_4]^{2-}$ sont isolés les uns des autres occupant les sites 12b du groupe d'espace $P2_13$. Cette structure héberge en effet deux types de magnésium (Mg^{2+}) $Mg1$ et $Mg2$ (Figure V-4), les deux occupent le site 4a qui a pour élément de symétrie l'axe 3. Sur la Figure V-5 sont montrées les faces perpendiculaires à l'axe 3. Les deux sites $Mg1$ et $Mg2$ en plus des groupements $[SO_4]^{2-}$ sont connectés par la mise en commun des sommets pour former la charpente qui a pour formule $[Mg_2(SO_4)_3]^{2-}$ (Figure V-6).

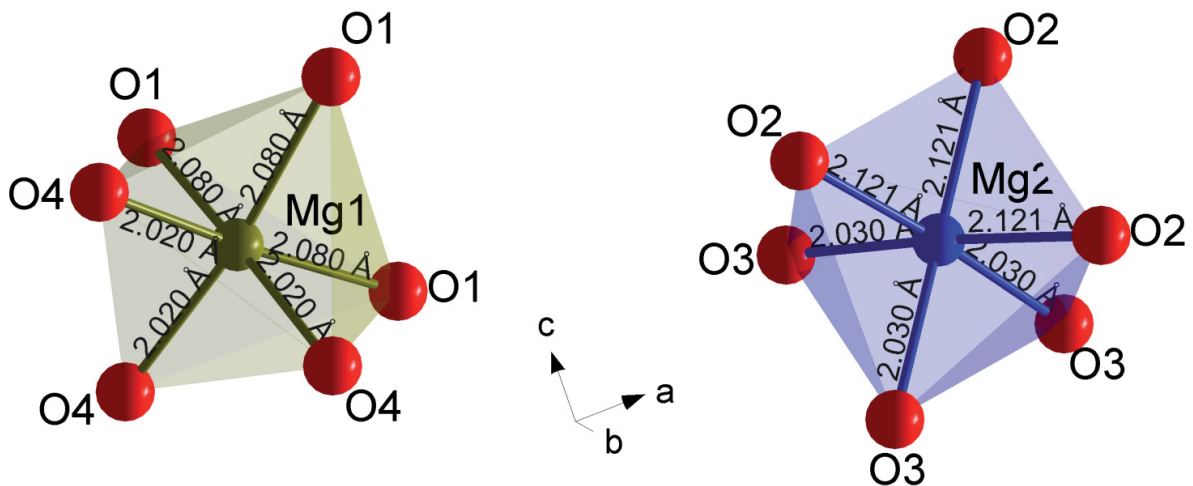


Figure V-4 : dessins des octaèdres des deux magnésiums $Mg1$ et $Mg2$ montrant aussi les distances $Mg-O$.

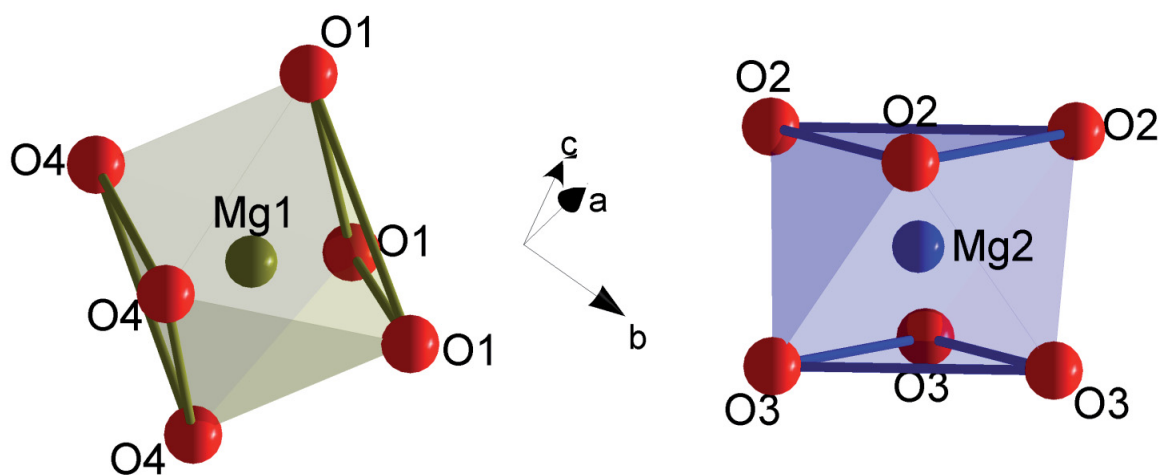


Figure V-5 : dessins des octaèdres $[\text{MgO}_6]$ montrant les faces perpendiculaires à l'axe 3.

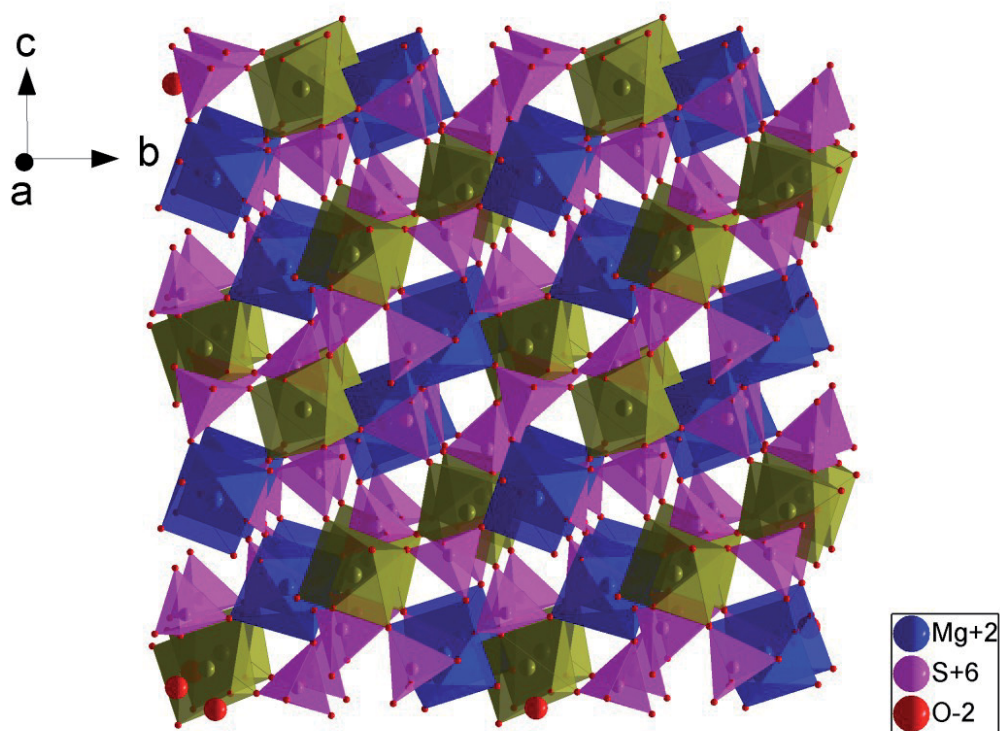


Figure V-6 : dessin de la charpente $[\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]^{2-}$.
Violet : les groupements SO_4 , vert foncé : Mg1 et bleu : Mg2.

Cette charpente loge deux types de cations potassium (K^+) K1 et K2. Les deux potassiums existent aussi dans le site 4a et donc ont comme élément de symétrie l'axe 3. Le premier potassium K1 adopte un environnement formé par 15 oxygènes. Les distances K1-O varient de 2,880 Å (K1-O4) à 3,398 Å (K1-O2). Les Figure V-7 et Figure V-8 montre l'environnement de K1 et K2 avec les faces (en noir) perpendiculaires à l'axe 3. Le deuxième

potassium K2 occupe un environnement formé par 9 oxygènes (Figure V-8). Les distances K2-O varient de 2,781 Å (K2-O2) à 3,108 Å (K2-O1).

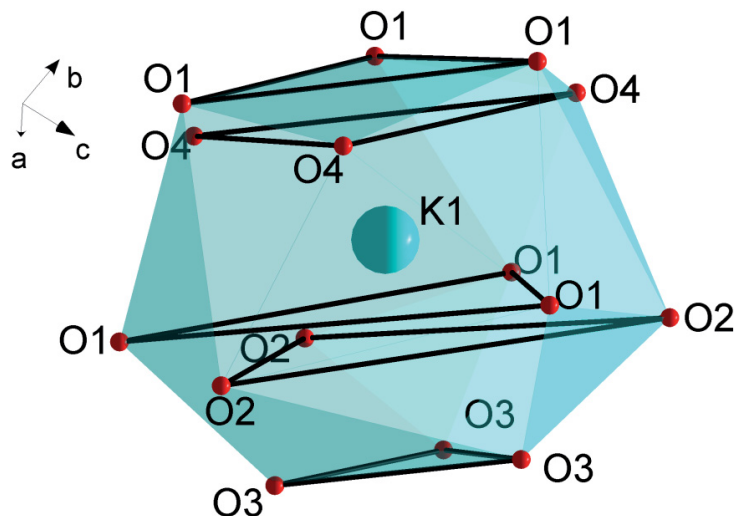


Figure V-7 : l'environnement oxygéné de K1. Les triangles d'arêtes en noir sont ceux perpendiculaire à l'axe 3.

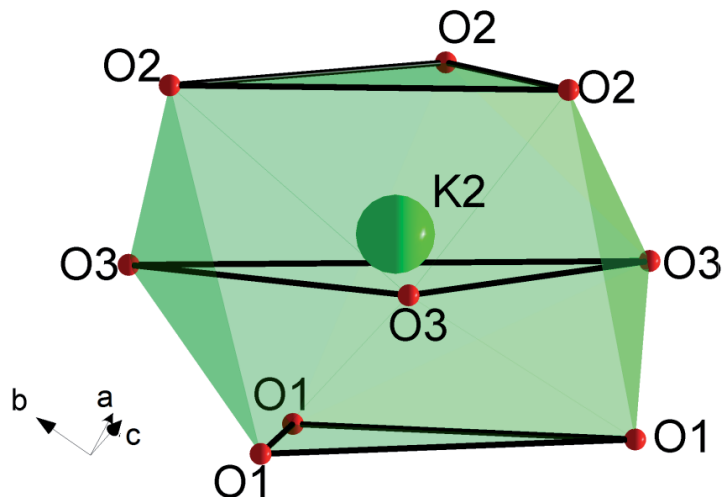


Figure V-8 : l'environnement oxygéné de K2. Les triangles en noir sont perpendiculaires à l'axe 3.

Les environnements de K1 et K2 se connectent entre eux en formant des anneaux rendant les groupements $[SO_4]$ et les octaèdres $[MgO_6]$ isolés les uns des autres (Figure V-9). La Figure V-10 montre la structure globale de $K_2Mg_2(SO_4)_3$. Ces grands anneaux (Figure V-9) se connectent en mettant en commun des faces triangulaires qui sont assez petites pour permettre un transport des cations dans la structure. Par conséquent, les cations de tailles suffisamment larges restent piégés dedans et perdent leurs capacités à migrer. Cet effet sera très utile pour le développement des matériaux pour l'immobilisation des cations toxiques provenant des déchets comme les déchets nucléaires.

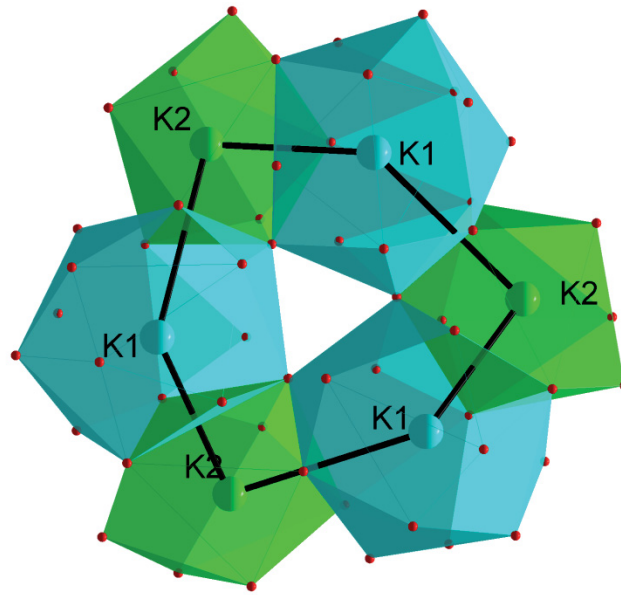


Figure V-9 : dessin d'un anneau formé par les environnements de K1 et K2. Les traits en noir passent par les faces mises en commun par ces environnements.

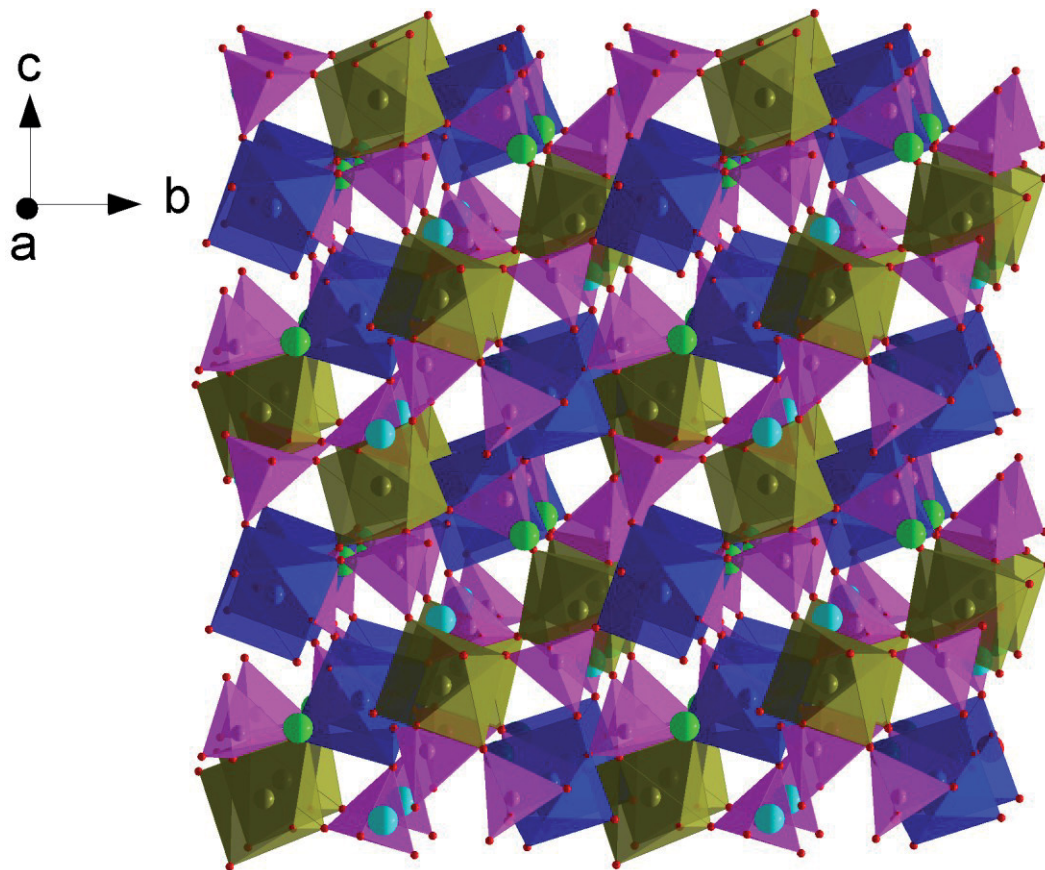


Figure V-10 : dessin de la structure globale de $K_2Mg_2(SO_4)_3$. (violet : groupements $[SO_4]^{2-}$, bleu et marron : Mg^{2+} , vert et cyan : K^+)

V-2-1- Des phosphates de la famille des langbeinite

Le phosphate $KBaFe_2(PO_4)_3$ fait partie de cette famille. Il a la même structure que $K_2Mg_2(SO_4)_3$ mais la différence de charge entre K^+ et Ba^+ fait que ces deux éléments occupent les mêmes positions qu'occupent les deux K^+ dans $K_2Mg_2(SO_4)_3$ mais de façon statique et donc entraînant un désordre qui sera plus au moins senti par chacun des deux Fe^{3+} .

Le phosphate $KBaFe_2(PO_4)_3$ est un paramagnétique dont la courbe de susceptibilité magnétique suit la loi de Curie-Weiss de la température ambiante jusqu'à 5 K, température à laquelle la courbe dévie du comportement Curie-Weiss signalant l'établissement d'un ordre magnétique. En essayant de prévoir les propriétés magnétiques de $KBaFe_2(PO_4)_3$ poudre avec celles de $Fe_2(SO_4)_3$ et $Fe_2(MoO_4)_3$ P. D. Battle et al. [119] sont partis de l'hypothèse que les interactions de super super-échanges à travers les groupements $[XO_4]$ sont gouvernées par la taille de X et la nature de la liaison X-O qui est, à son tour, gouvernée par l'électronégativité de X, c'est-à-dire que de plus la taille de X est grande et X est moins électronégatif de plus les interactions de super super-échange sont faibles. Donc ils ont prévu que la température d'ordre magnétique pour le $KBaFe_2(PO_4)_3$ doit se situer entre celle de $Fe_2(SO_4)_3$ et celle de $Fe_2(MoO_4)_3$. En effet, $Fe_2(SO_4)_3$ est un antiferromagnétique dont la température $T_{Néel}$ est de 28 K, alors que $Fe_2(MoO_4)_3$ est un antiferromagnétique dont $T_{Néel} \sim 12$ K. Cependant, l'existence de K^+ et Ba^+ ajoute un autre effet supplémentaire mais antagoniste, puisque ces éléments occupent des sites qui sont normalement vides dans le cas de $Fe_2(SO_4)_3$ et $Fe_2(MoO_4)_3$, et vont donc entrer en compétition pour s'emparer de la densité de charge électronique et donc affaiblir d'avantage les interactions d'échange. Il est clair que cet effet l'emporte puisque la température d'ordre $KBaFe_2(PO_4)_3$ est de 5 K plus faible que celle de $Fe_2(MoO_4)_3$.

Il est certain que deux types de cations Fe^{3+} existent dans la structure de $KBaFe_2(PO_4)_3$ et occupent deux sites octaédriques légèrement différents. Le spectre Mössbauer de cette structure est en accord avec ce fait, cependant, on remarque que la largeur des raies est étonnement grande et différente entre le point de Curie et 1,3 K. Cette anomalie est due, entre autres, au fait que les deux sites Fe^{3+} sont différents, à la variation du gradient du champ électrique qui est générée par le désordre dans le sous réseau K/Ba, ce désordre qui causera aussi des variations locales de H_{int} ; tous ces phénomènes rendent davantage la largeur des raies plus grande.

Malgré que le chrome dans la structure de $KBaCr_2(PO_4)_3$ occupe le même site cristallographique qu'occupe le fer dans $KBaFe_2(PO_4)_3$; à savoir deux sites Cr

cristallographiquement différents. En signalant la présence du désordre dans le sous réseau K/Br. Cependant $T_N \sim 12$ K [120] dans le composé au chrome sous la forme polycristalline. Cette augmentation est due au fait que le chemin d'échange entre les chromes est plus court que celui entre les fers ; en effet l'orbital e_g du $Cr^{3+}(3d^3)$ étant inoccupée le chemin du super super-échange est ainsi rendu plus court.

Les phosphates de type langbeinite contenant des éléments métalliques ont principalement quatre formules (i) $A^I M_2^{IV}(PO_4)_3$, (ii) $A^I A^{II} M_2^{III}(PO_4)_3$ (iii) $A_2^I M^{III} M^{IV}(PO_4)_3$ et (iv) $A_{1,5}^{II} M_2^{III}(PO_4)_3$ où A^I et A^{II} occupent l'un ou les deux sites K (K par la suite fera référence aux sites occupés par K^+ dans la langbeinite $K_2Mg_2(SO_4)_3$), alors que les M^{III} et M^{IV} occupent les sites Mg (Mg fera par la suite référence aux sites occupés par Mg^{2+} dans $K_2Mg_2(SO_4)_3$). Les composés $K_{2-x}Ti_2(PO_4)_3$, $Tl_2Ti_2(PO_4)_3$, $Rb_2Ti_2(PO_4)_3$ [121], $K_2TiV(PO_4)_3$ [122] et $K_2FeZr(PO_4)_3$ [123] appartiennent au groupe (iii). Une question apparait évidente vis-à-vis de ce cas (iii). En effet en ayant à l'esprit les deux situations : deux métaux différents ou le même métal mais avec deux degrés d'oxydation différents, vont-ils être distribués sur les sites Mg de façon ordonnées ou aléatoire (désordre) ? Isasi et al. [124] ont proposé une structure ordonnée pour $Na_2FeTi(PO_4)_3$ poudre, mais il parait clair dans leur papier qu'ils n'ont pas abordé la possibilité de l'existence d'une telle possibilité de désordre. Par contre, A. Leclaire et al. [121] ont proposé pour $K_{2-x}Ti_2(PO_4)_3$, après affinement sur monocristal, une distribution des deux cations titanes de telle sorte que l'un des sites Mg est occupé uniquement par Ti^{4+} et l'autre est occupé par $Ti^{4+} + Ti^{3+}$, ils ont aussi signalé que, vue la non stœchiométrie, les sites K ne sont pas occupés de façon égale, mais il existe plutôt une tendance à occuper préférentiellement le site K1 alors que le site K2 reste vide. En ce qui concerne les phosphates $K_2MZr(PO_4)_3$ ($M=Y, Gd$ ou $M=Fe$), dans le cas de l'Y et Gd Wulff et al. [125], en se basant sur les calculs d'intensité pour différents modèles, ont indiqué une distribution aléatoire du Zr^{4+} et Y^{3+}/Gd^{3+} dans le site Mg mais ils n'ont pas entamé un affinement Rietveld pour confirmer davantage ce résultat théorique. Alors que pour le cas $M=Fe$, A. I. Orlova et al. [123] ont confirmé par affinement structural sur poudre l'existence d'un désordre d'occupation Fe/Zr avec une occupation relative de $\sim 70/30$. Dans le cas des composés $K_2MTi(PO_4)_3$ avec $M=Er, Yb$ et Y , S. T. Norberg [126] a signalé qu'il était impossible, dans le cas de $M=Er$ (monocristal), de faire la différence entre Ti et Er dans les deux positions atomiques Mg, de ce fait il a fitté de la même manière les données RX pour Er, Yb et/ou Y en mettant comme contrainte que Ti et M ($M=Er, Yb$ et/ou Y) sont identiques dans chaque site atomique et que le taux d'occupation vaut 1 pour chaque atome dans son site.

J. J. Carvajal et al. [127] ont obtenu des cristaux de $M_2Ti_{1-x}Ln_x(PO_4)_3$ avec $M=K^+$ et/ou Rb^+ et $Ln=Er^{3+}$ et/ou Yb^{3+} . Ils ont fait la résolution structurale sur monocristal de $Rb_2Ti_{1,01}Er_{0,99}(PO_4)_3$. L'affinement structural qu'ils ont réalisé montre clairement l'occupation désordonnée des deux sites Mg (Mg1 et Mg2) par les deux cations Ti^{4+} et Er^{3+} comme suit : Ti^{4+} occupe 35,8% du site Mg1 et 65,5% du site Mg2 et Er^{3+} occupe 64,2% du site Mg1 et 34,5% du site Mg2. Les auteurs ont aussi fait des mesures de la réponse de second harmonique sur le cristal $Rb_2Ti_{1,01}Er_{0,99}(PO_4)_3$ en comparant son rendement η ; $\eta = \frac{\text{puissance du signal double fréquence}}{\text{puissance du faisceau initial}}$ avec celui du KDP et KTP et ont trouvé que $\frac{\eta}{\eta_{KTP}} = 0,21$ et $\frac{\eta}{\eta_{KDP}} = 1,28$. Donc, ce cristal est moins efficace que le KTP mais son rendement est du même ordre que celui du KDP, sachant que le KDP est largement utilisé dans les applications industrielles.

L'affinement structural effectué par I. G. Trubach et al. [128] sur la poudre de $K_2PrZr(PO_4)_3$ a montré que les deux cations Pr^{3+} et Zr^{4+} sont complètement ordonnés (Pr occupe le site Mg1 et Zr occupe le site Mg2). Ils ont attribué cet ordre au fait que $r_{Pr^{3+}}([6]) = 0,99\text{\AA}$ et $r_{Zr^{4+}}([6]) = 0,72\text{\AA}$ et en calculant le rapport $\frac{\Delta r}{r_{Zr^{4+}}} = \frac{0,99-0,72}{0,72} = 0,375 = 37,5\%$, ils ont conclu que cette valeur signifie que la différence des tailles entre Pr^{3+} et Zr^{4+} est suffisamment importante pour que la distribution soit ordonnée. Cependant, on peut facilement rejeter cette hypothèse en considérant le cas, cité auparavant, de $Rb_2Ti_{1,01}Er_{0,99}(PO_4)_3$ où $r_{Er^{3+}}([6]) = 0,89\text{\AA}$ et $r_{Ti^{4+}}([6]) = 0,605\text{\AA}$. Les cations Pr^{3+} et Er^{3+} sont des terres rares 4f donc ils ont pratiquement les mêmes propriétés chimiques, Ti^{4+} (3d) et Zr^{4+} (4d) appartiennent à la même colonne du tableau périodique et donc ont pratiquement, aussi, les mêmes propriétés chimiques et pourtant $\frac{\Delta r}{r_{Ti^{4+}}} = \frac{0,89-0,605}{0,605} = 0,471 = 47,1\% > 37,5\%$ d'où la différence de taille est plus significative et plus marquante comparée à celle entre Pr^{3+} et Zr^{4+} et pourtant l'occupation des sites Mg1 et Mg2 par Ti^{4+} et Er^{3+} est désordonnée comme on l'a signalée auparavant.

Une étude intéressante est celle faite par A. I. Orlova et al. [129] qui consiste à prévoir l'existence possible d'un phosphate ayant la formule $A_2B_{0,5}M_{1,5}(PO_4)_3$ ou B et M occupent les sites Mg1 et Mg2. Le défi réside dans le fait que B et M peuvent occuper de façon désordonnée les sites en question. ils ont, en fait, réussi à mettre en évidence l'existence de trois phosphates vérifiant ces prédictions à savoir $K_2Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$, $Rb_2Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$

et $Cs_2Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$. En effet l'affinement Rietveld a montré que la position Mg1 est partagée par Mg^{2+} et Zr^{4+} alors que la position Mg2 est occupée uniquement par Zr^{4+} .

Les phosphates présentent un intérêt en tant que matrices pour stocker les déchets nucléaires contenant les éléments alcalins (Na, K, Rb, Cs) avec grandes concentrations. Le but est de développer des matrices pouvant piéger et isoler ces éléments vis-à-vis de la biosphère. Cependant, ces matrices doivent, dans le meilleur des cas, ne subir aucune transition de phase à basse et/ou à haute température pouvant donner lieu à une structure permettant la migration des cations en dehors de la matrice. En raison des restrictions géométriques sur la diffusion des cations logés par la charpente langbeinite, cette structure peut piéger ces cations et empêcher les radionucléides dangereux de contaminer l'environnement. L'analyse par diffraction des neutrons de la phase $Cs_2Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$ [129] a montré qu'il n'existe pas de transition de phase entre 0 °C et 600 °C, mais reste à voir ce qui se passe pour des températures plus basse que 0 °C. En effet, certaines phases langbeinite sont célèbres pour leurs transitions de phase cristallographiques qu'elles subissent à basse température. Ces transitions de phase et même le caractère complexe qu'elles présentent est bien illustré par le composé $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$ [130] qui présente trois transitions cristallographiques : $P2_13 \xrightarrow{128 K} P2_1 \xrightarrow{119 K} P1 \xrightarrow{98 K} P2_12_12_1$.

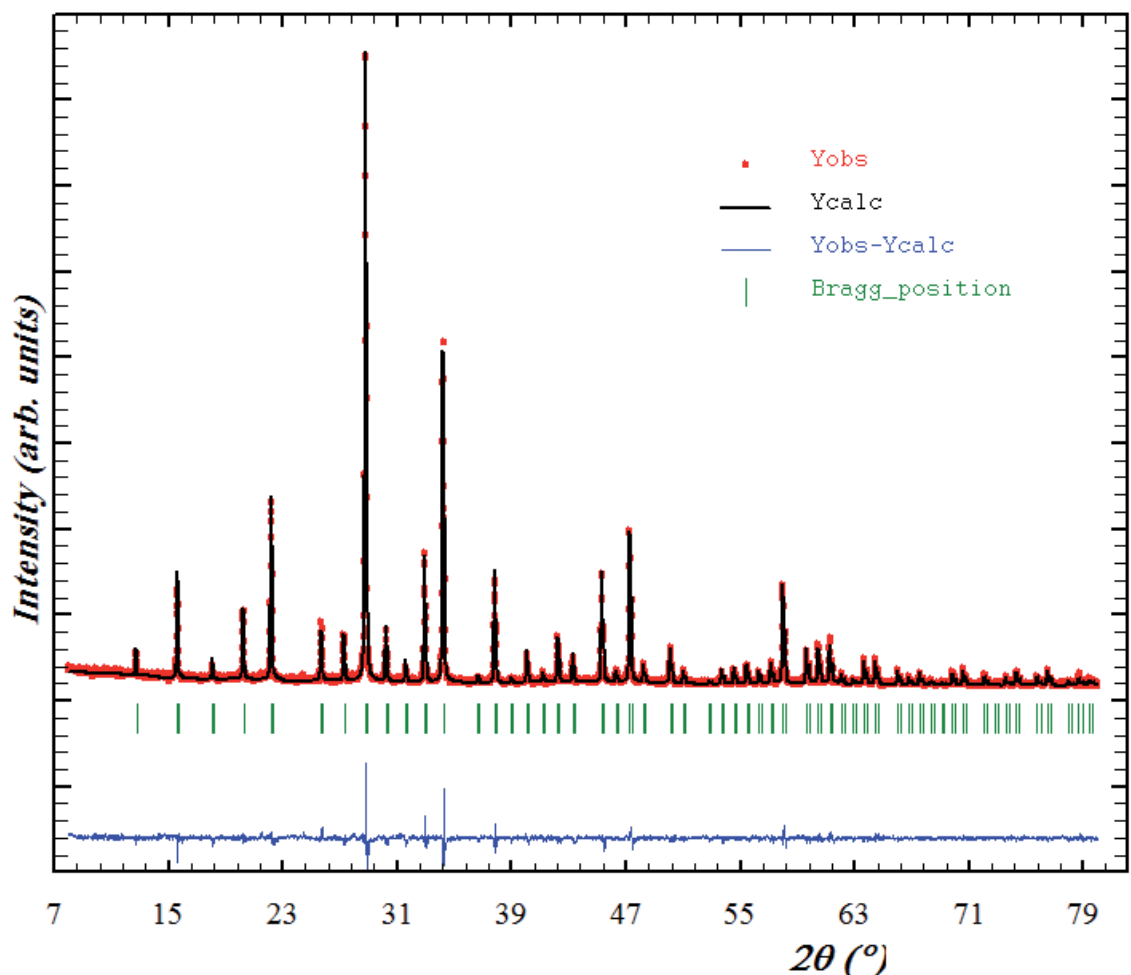
En ce qui concerne les propriétés magnétiques de ces phases langbeinites, certaines d'entre elles ont fait l'objet d'étude magnétique. I. V Ogorodnyk et al. [131] ont réussi à synthétiser les deux phases $K_2Mn_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ et $K_2Co_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$. L'affinement Rietveld a montré que dans le cas de $K_2Mn_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ le site Mg1 est partagé entre Ti^{4+} et Mn^{2+} respectivement de 69,92% et 30,08% et le site Mg2 est partagé entre Ti^{4+} et Mn^{2+} respectivement de 80,08% et 19,92%, alors que, dans le cas de $K_2Co_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ le site Mg1 est partagé entre Ti^{4+} et Co^{2+} respectivement de 73,97% et 26,03% et le site Mg2 est partagé entre Ti^{4+} et Co^{2+} respectivement de 76,03% et 23,96%. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, la susceptibilité magnétique de $K_2Mn_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ montre un comportement type Curie-Weiss sur l'intervalle de température 1,9-300 K. Alors que la susceptibilité magnétique du composé $K_2Co_{0,5}Ti_{1,5}(PO_4)_3$ montre un comportement Curie-Weiss de 300 K jusqu'à 50K, puis la courbe χ^{-1} dévie de ce comportement pour $T < 50K$. Ce comportement peut être dû à l'existence de faibles interactions ferromagnétiques.

Les phosphates de formule chimique $K_2M_2^{III}(M^{IV}O_4)(PO_4)_2$ ($M^{III}=Fe, Sc$; $M^{VI}=Mo, W$) font partie des phosphates ayant des structures type langbeinite. La substitution s'est faite

cette fois au niveau du groupement phosphaté. N. S. Slobodyanik et al. [132] Ont réussi à obtenir des monocristaux de $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$ et $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$ par refroidissement du mélange réactionnel dans un creuset en platine (10-30 K/h). Le composé contenant Fe^{3+} est un antiferromagnétique à 28 K avec un comportement type Curie-Weiss en dessus de 28 K jusqu'à 300 K.

V-3- Synthèse et croissance cristalline de $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$

Le facteur de fiabilité $R_B=1,59$ élevé de l'affinement du diffractogramme de poudre $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ est dû à la présence d'une phase secondaire, que nous avons cherché à isoler par synthèse sans succès comme nous l'avons expliqué ci-dessus. La poudre $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ a été synthétisée par la méthode de co-précipitation en utilisant comme réactifs $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO})_3(\text{H}_2\text{O})_9$ (R. P. Normapur Prolabo, 98,0%) et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Prolabo Rhône-Poulenc, 97-100%). Ces réactifs ont été solubilisés séparément dans un faible volume d'eau distillée puis mélangés et chauffés successivement à 100, 200 et 400°C pour éliminer l'eau résiduelle, les groupements ammoniac et nitrate. La poudre obtenue a ensuite été pressée sous forme de pastille et frittée à 880° C durant 48 heures. La poudre obtenue a une couleur blanche verdâtre contrairement à celle de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ qui a une couleur rouge vif. La poudre obtenue est analysé par DRX et le diffractogramme est affiné par méthode LeBail en utilisant le programme fullprof. La Figure V-11 et le Tableau V-1 rassemblent les résultats de cet affinement.

Figure V-11 : affinement LeBail du diffractogramme X poudre de $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$.

$\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$		$V = 940.48 (3) \text{ \AA}^3$
Groupe d'espace : $P 2_1 3$		
$a = 9.7975 (2) \text{ \AA}$		
Conditions		
Angles 2θ		$8,02 \leq 2\theta \leq 79,98$
Nombre des points		3599
Décalage au zéro (2θ)		$0.021 (1)$
Le nombre des paramètres ajustés		8
Paramètres du profil		
Fonction Pseudo-Voigt (variable η)		$\eta_0 = 0.62 (1)$
		$U = 0.054 (5)$
		$V = -0.041 (4)$
		$W = 0.0159 (8)$
Facteurs R conventionnelles pour les points avec la contribution de Bragg		
$R_p : 18.6\%$	$R_{wp} : 19.2\%$	$R_{exp} : 13.08\%$ $\chi^2 : 2.16$

Tableau V-1 : les paramètres d'affinement LeBail du diffractogramme X poudre de $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$.V-4- Détermination de la structure sur monocristal

L'étude préliminaire par diffraction des rayons X a été réalisée à température ambiante en utilisant le rayonnement K_{α} du molybdène sur un diffractomètre Kappa CCD (Bruker Nonius) équipé d'un détecteur Apex2. Des balayages angulaires en ω et χ ont été effectués pour contrôler la qualité cristalline des différents échantillons et pour déterminer les paramètres cristallins. Un monocristal de taille convenable ($400 \times 200 \times 200 \mu\text{m}^3$) a été choisi. L'angle de balayage a été fixé à $0,5^\circ$ et la distance détecteur-échantillon D_x à 35 mm ; on a réalisé des balayages en ϕ et ω . Les intensités diffractées ont été collectées jusqu'à $\theta = 40^\circ$. Le diffractogramme peut être décrit par une maille cubique (le paramètre de la maille est $a = 9.7831(2) \text{ \AA}$). Les conditions d'extinction observées limitant les réflexions possibles, $h00 : h = 2n$, sont en bon accord avec le groupe d'espace $P2_13$.

Le logiciel Apex2 a été utilisé pour extraire les réflexions à partir des images collectées et les intensités sont corrigées de l'absorption en utilisant la méthode empirique implémentée dans SADABS [133]. Les détails de la collecte des données sont rassemblés dans le Tableau V-2. Le modèle structural considérant le groupe d'espace $P2_13$ a été construit avec SUPERFLIP [134] en utilisant la méthode du "charge flipping". Les atomes de plomb, fer et phosphore ont d'abord été localisés ; ce premier modèle a conduit à un facteur d'accord de $\sim 13\%$. Il a ensuite été introduit dans le programme d'affinement Jana2006 [135]. Toutes les positions atomiques ont été affinées, puis les paramètres de déplacement atomiques (PDA) ont été considérés pour tous les atomes. L'affinement conduit à un facteur d'accord de 9%. Cette structure cristalline déterminée jusqu'ici est, en fait, de type langbeinite.

Formule chimique	$Pb_3 Fe_4 (PO_4)_6$
symétrie	Cubique, primitif
a (Å)	9.7831(2)
Groupe d'espace	$P2_13$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Stratégie de balayage	ϕ / ω
Angle de balayage ($^\circ$) / D_x (mm)	0.5 / 35
$(\sin \theta / \lambda)_{max}$	0.90
Limite des indices de réflexion	$-9 \leq h \leq 17$ $-16 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 17$
Réflexions mesurées	38281
Réflexions uniques	1959
Réflexions uniques avec $I \geq 3\sigma(I)$	1605

Correction de l'absorption	SADABS [133]
Valeur du R interne après correction (obs/tous)	0.17/0.10
Programme d'affinement	JANA2006
Nombre de paramètres affinés	62
Méthode de pondération	Σ
$\rho_{min} / \rho_{max} (e/\text{\AA}^3)$	3.84/-3.28
F(000)	1267
Facteurs d'accord (R/Rw)	0.045/0.059
qualité de l'ajustement	1.97/1.83

Tableau V-2 : détails de la stratégie de collecte des données de diffraction sur monocristal et de l'affinement pour la phase $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$.

Les différences de Fourier ont été ensuite calculées de manière à localiser les dix atomes d'oxygène. La procédure d'affinement finale donne $R(obs) = 4,5\%$. Les paramètres atomiques sont rassemblés dans les Tableau V-3 et Tableau V-4 et les distances interatomiques dans le Tableau V-5. Des paramètres de déplacement atomiques (PDA) anisotropes élevés sont observés pour les atomes d'oxygène (U11 sont élevés pour O1, O3 et O4, mais de façon générale tous les PDA de O1 sont élevés par rapport à ceux des autres oxygènes à l'exception de U_{22}), ce qui révèle un désordre pouvant être attribué à l'existence d'inclinaisons de polyèdres de Fe1 et Fe2. Cette caractéristique est illustrée dans la Figure V-12.

Atomes	Position de Wyckoff	Symétrie ponctuelle	Taux d'occupation	x	y	z
Pb1	4a	3	0,905	0,07236	0,07236	0,07236
Pb2	4a	3	0,607	0,1928	-0,3072	-0,1928
Fe1	4a	3		0,14534	0,35466	0,64534
Fe2	4a	3		0,08669	0,91331	0,41331
P1	12b	1		0,22937	0,3736	-0,03732
O1	12b	1		0,3016	0,24009	-0,02515
O2	12b	1		0,08772	0,34265	0,00809
O3	12b	1		0,2321	0,42619	-0,18285
O4	12b	1		0,30341	0,47043	0,05615

Tableau V-3 : positions atomiques dans le composé $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$.

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb1	0,02711	0,02711	0,02711	-0,0007	-0,0007	-0,0007
Pb2	0,05081	0,05081	0,05081	-0,01401	0,01401	0,01401
Fe1	0,01343	0,01343	0,01343	-0,00154	0,00154	-0,00154
Fe2	0,01343	0,01343	0,01343	0,00353	0,00353	-0,00353
P1	0,00767	0,00875	0,01087	0,00155	-0,00082	-0,00332
O1	0,13863	0,06793	0,07613	0,09244	-0,03175	-0,02879
O2	0,02302	0,08522	0,0687	-0,02161	0,02359	-0,00567
O3	0,09097	0,03677	0,01801	-0,03178	-0,00739	0,00805
O4	0,08328	0,06504	0,02822	-0,05285	-0,00004	-0,02237

Tableau V-4 : les paramètres de déplacement atomiques dans le composé $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$.

d (Å)					
Pb1	O2	2,722	Pb2	O3	2,638
Pb1	O2	2,722	Pb2	O3	2,638
Pb1	O2	2,722	Pb2	O3	2,638
Pb1	O1	2,938	Pb2	O4	2,93
Pb1	O1	2,938	Pb2	O4	2,93
Pb1	O1	2,938	Pb2	O4	2,93
Pb1	O4	2,946	Pb2	O1	3,318
Pb1	O4	2,946	Pb2	O1	3,318
Pb1	O4	2,946	Pb2	O1	3,318
Pb1	O1	3,255	Pb2	O4	3,44
Pb1	O1	3,255	Pb2	O4	3,44
Pb1	O1	3,255	Pb2	O4	3,44
d (Å)					
Fe1	O4	1,985	Fe2	O1	1,952
Fe1	O4	1,985	Fe2	O1	1,952
Fe1	O4	1,985	Fe2	O1	1,952
Fe1	O3	2,009	Fe2	O2	1,995
Fe1	O3	2,009	Fe2	O2	1,995
Fe1	O3	2,009	Fe2	O2	1,995

Tableau V-5 : sélection de distances interatomiques dans le composé $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$.

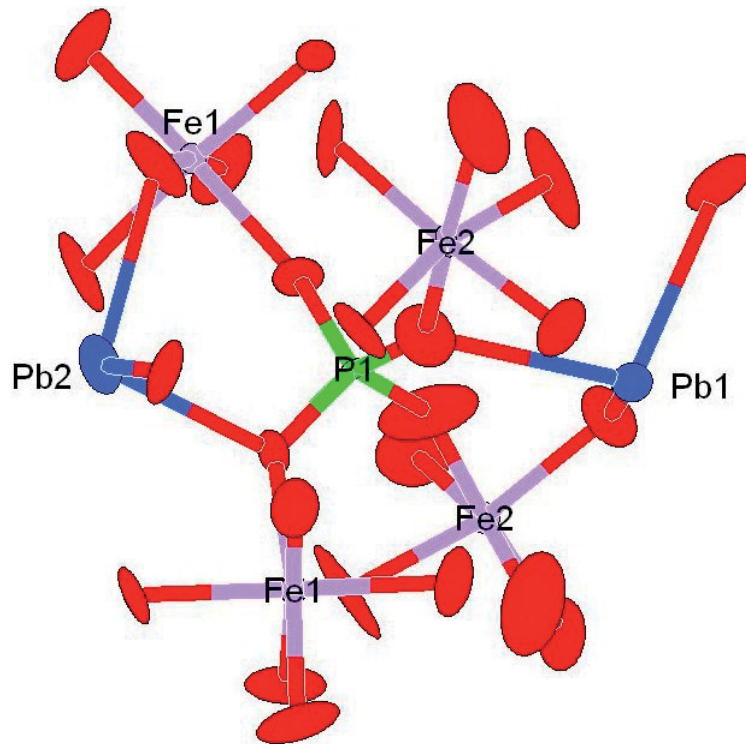


Figure V-12 : paramètres de déplacement anisotropes des oxygènes dessinés dans la structure cristalline de $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ montrant l'inclinaison de polyèdres de Fe1 et Fe2.

V-5- Description structurale et propriétés magnétiques

V-5-1- Description de la structure

Cette structure, présentant un groupe d'espace $P2_13$ (maille cubique primitive) et un paramètre de maille $a=9.7831(2)$ Å, est de type langbeinite. Dans cette structure, il existe deux types de cations Fe^{3+} , en environnement octaédrique formé par les oxygènes. Bien que présentant tous les deux un axe 3 comme élément de symétrie local (position de Wyckoff 4a, Figure V-13), ils diffèrent par la distribution des distances Fe-O (Tableau V-5). Les atomes Fe1, possèdent trois distances Fe-O de 1,985 Å et trois distances Fe-O de 2,009 Å alors que les atomes Fe2 possèdent trois distances Fe-O de 1,952 Å et trois distances Fe-O de 1,995 Å (Figure V-14). Les octaèdres $Fe(1)O_6$ et $Fe(2)O_6$ sont complètement isolés les uns des autres c'est à dire uniquement connectés par les groupements PO_4^{3-} , de telle sorte que les seuls couplages par échange magnétiques envisageables sont de super super échange. Les octaèdres de fer et les groupements phosphates sont connectés en formant une charpente 3D hébergeant deux types des cations Pb^{2+} , Pb1 et Pb2 (Figure V-15). Comme nous l'avons signalé auparavant dans l'introduction sur les phases langbeinite la question sur l'occupation

ordonnée ou désordonné se pose encore mais cette fois concernant le site K (rappelons que K fait référence au site de K^+ dans $K_2Mg_2(SO_4)_3$). Le site K étant occupé cette fois-ci par le cation Pb^{2+} qui est chargé +2 contrairement à K qui est chargé +1. Notre composé appartient à la famille de formule générale $A_3^{II}M_4^{III}(PO_4)_6$ et donc la question qui se pose est si le cation Pb^{2+} va occuper le site K de façon égale ou préférentielle pour l'un des deux sites à savoir K1 ou K2 ? L'affinement Rietveld a montré (Tableau V-3) qu'il occupe aléatoirement ces deux positions avec différents taux d'occupation respectivement 90,5 et 60,7 %, donc occupation préférentielle de la position K1.

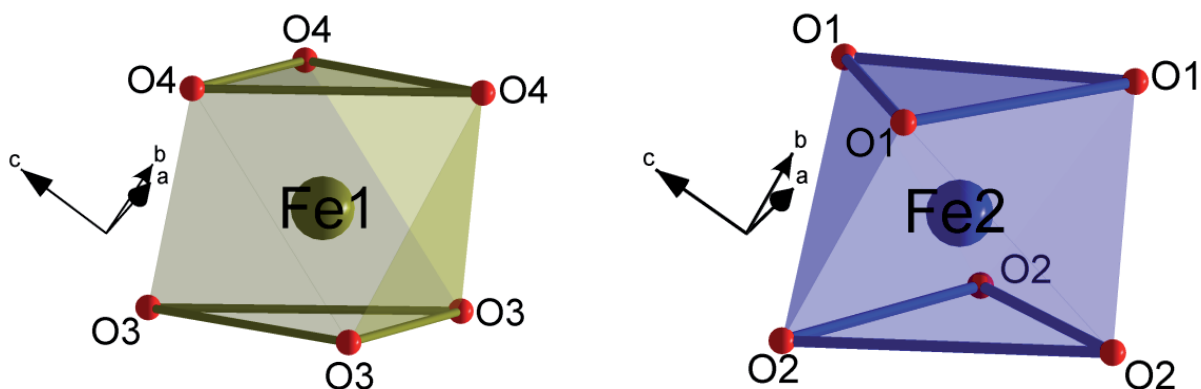


Figure V-13 : dessins des deux environnements Fe1 et Fe2 dans $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ montrant les faces perpendiculaires à l'axe de symétrie local 3.

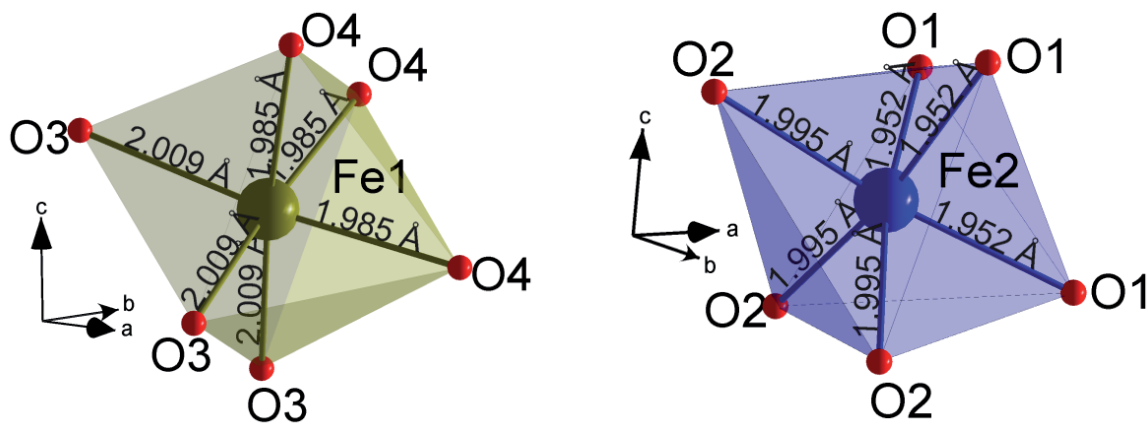


Figure V-14 : dessins des deux environnements Fe1 et Fe2 dans $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ montrant les distances Fe-O dans chaque environnement.

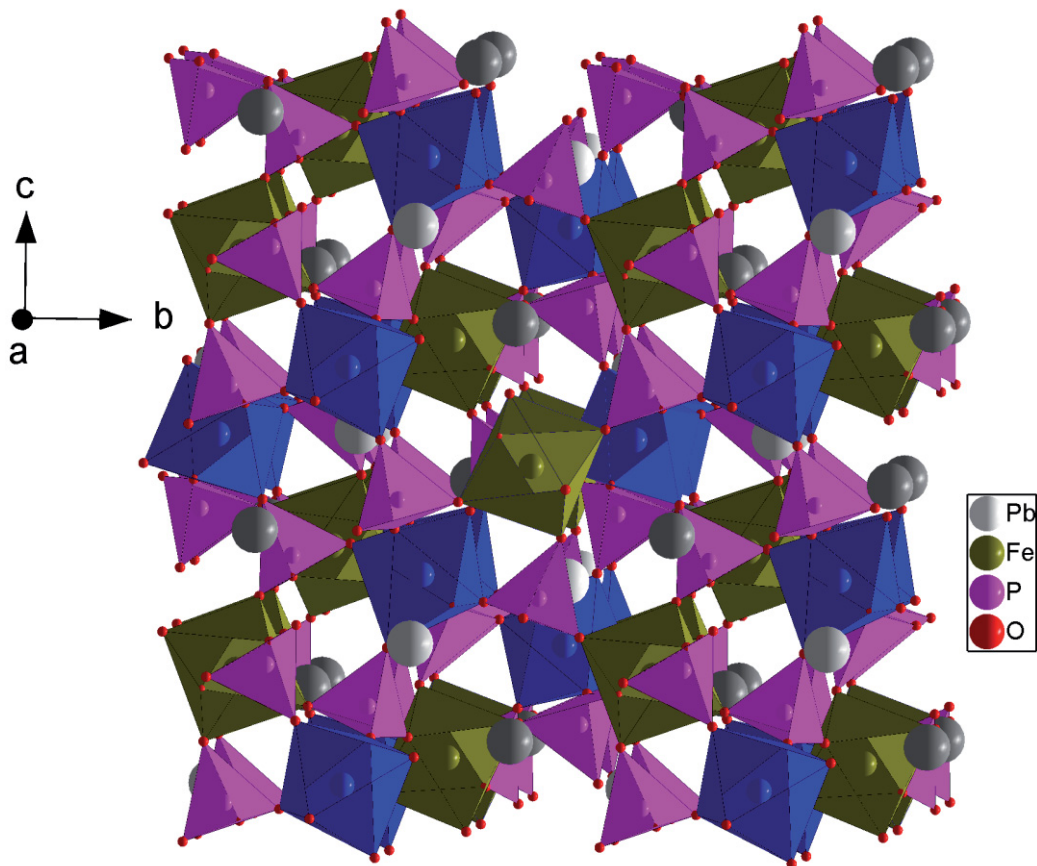


Figure V-15 : dessin de la structure cristallographique de $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ montrant deux environnements légèrement différents des cations Fe^{3+} (couleur bleue et vert foncé)

En dépit du fait que les deux composés $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Pb}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ [136] adoptent le même groupe d'espace et ont pratiquement le même paramètre de maille $a(\text{PbFe})= 9.7831 \text{ \AA}$ et $a(\text{PbV})= 9.7818 \text{ \AA}$ (4), dans le premier, les cations Pb^{2+} occupent un environnement formé par 12 atomes d'oxygène (Figure V-16), ce qui contraste avec la situation dans le second dans lequel chaque environnement de Pb^{2+} est formé par neuf atomes d'oxygène (Figure V-17). L'analyse de symétrie continue montre que l'écart à la symétrie d'inversion des octaèdres Fe1 et Fe2 est très faible respectivement 0,16 et 0,92 % alors que le V1 présente un écart de 2,07 %, l'écart le plus élevé pour les quatre environnements Fe et V, tandis que V2 présente un écart de 0,46 % (Tableau V-6). Notons que Fe1 présente un écart à la symétrie C_3 de 0,01% ce qui est forcément inattendu pour un élément existant dans la position de Wyckoff 4a correspondant justement à l'axe de symétrie local C_3 dans le groupe d'espace $P2_13$.

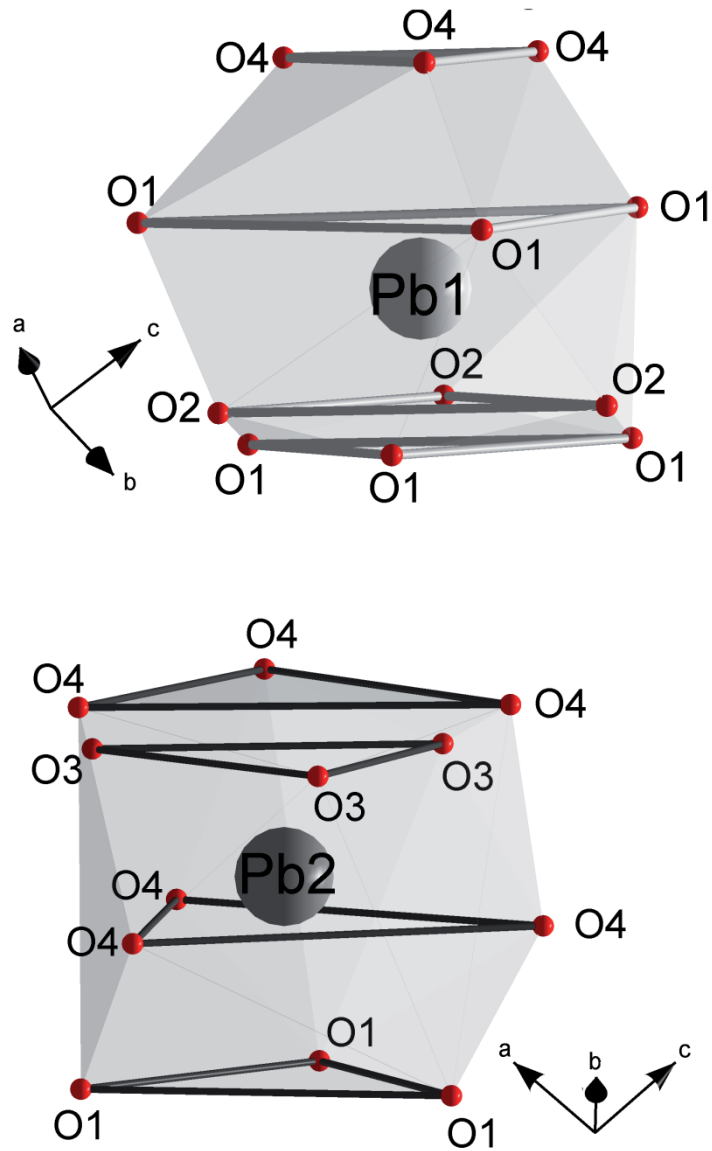
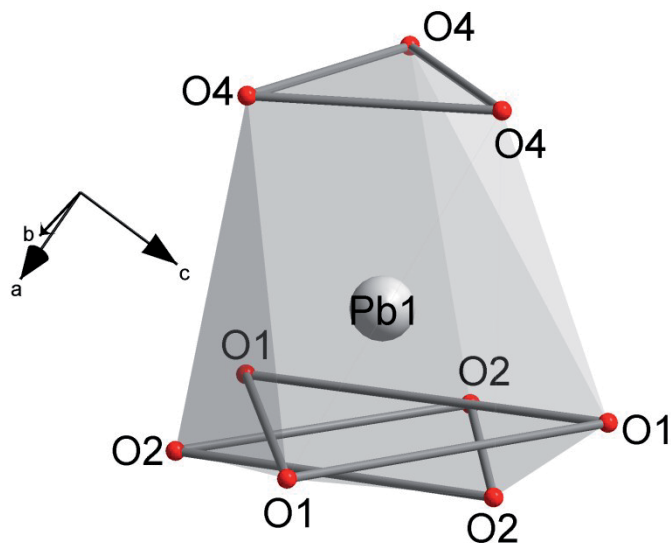


Figure V-16 : les deux environnements cristalllographiques des cations Pb^{2+} dans $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$. Les triangles sont perpendiculaires à l'axe 3, élément de symétrie local.



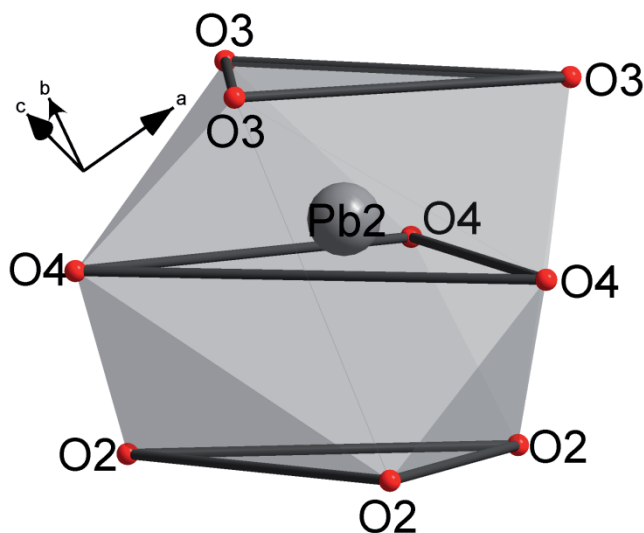


Figure V-17 : les deux environnements cristallographiques des cations Pb^{2+} dans $\text{Pb}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$. Les triangles sont perpendiculaire à l'axe 3, élément de symétrie local.

	PbFe1	PbFe2	PbV1	PbV2
C_i	0.16	0.92	2.07	0.46
C_s	0.01	0.35	0.70	0.29
C_2	0.07	0.13	0.00	0.16
C_{2V}	0.07	0.44	0.70	0.41
C_3	0.01	0.00	0.00	0.00
C_4	0.11	0.95	2.10	0.62
C_5	27.75	23.87	21.69	25.88
C_6	32.10	31.43	33.33	29.31
C_7	65.64	65.25	65.63	64.36
C_8	65.64	65.27	65.63	64.37
C_9	65.64	65.27	65.63	64.36
C_{10}	65.64	65.27	65.63	64.37
C_{3V}	0.02	0.79	2.07	0.30
C_{4V}	0.12	0.95	2.10	0.62
C_{5V}	45.22	23.87	21.69	25.88
C_{6V}	32.10	31.43	33.33	25.88
C_{7V}	66.16	65.27	65.63	64.58
C_{8V}	66.16	65.27	65.63	64.58
C_{9V}	66.16	65.27	65.63	64.58
C_{10V}	66.16	65.27	65.63	64.58
S_2	0.16	0.92	2.07	0.46

S ₄	0.18	0.73	1.40	0.58
S ₆	0.17	0.92	2.07	0.46
S ₈	65.68	65.32	65.63	64.51
S ₁₀	65.68	65.32	65.63	64.51
D ₂	0.18	0.70	1.40	0.51
D ₃	0.16	0.13	0.00	0.16
D ₄	0.18	0.99	2.10	0.68
D ₅	37.75	26.95	54.58	27.94
D ₆	32.12	31.44	33.33	29.32
D ₇	66.18	65.32	65.63	29.32
D ₈	66.18	65.32	65.63	64.51
D ₉	66.18	65.32	65.63	64.51
D ₁₀	66.18	65.32	65.63	64.51

Tableau V-6 : écart à la symétrie des sites obtenu par l'analyse de symétrie continue effectuée grâce aux données cristallographiques du présent travail pour M=Fe1, Fe2, V1 et V2 en site [6] pour les composés $Pb_3M_4(PO_4)_6$ (M=Fe,V).

L'analyse de forme polyédrale continue révèle que les octaèdres Fe1 et Fe2 s'écartent moins de la forme idéale, de 0,2% et 1%, que les octaèdres V^{3+} dans $Pb_3V_4(PO_4)_6$ (0,7 % et 2,1 %) et que l'octaèdre Fe(2)O₆ dans la phase $PbFe_3O(PO_4)_3$ (Tableau V-7 et Tableau V-8).

Forme	$Pb_3Fe_4(PO_4)_6$		$Pb_3V_4(PO_4)_6$	
	Fe1	Fe2	V1	V2
Octaèdre	0.19	0.99	0.68	2.10
Prisme trigonal	16.54	11.46	14.06	8.05

Tableau V-7 : écart des polyèdres de métaux de transition aux formes octaédrique et prismatique trigonale parfaites dans $Pb_3M_4(PO_4)_6$ (M=Fe,V).

A	Fe1		Fe2		Fe3	
Pb	Octaèdre	1.05	Octaèdre	1.88	Bipyramide à base triangulaire	6.01

	Prisme trigonal	17.28	Prisme trigonal	11.71	Pyramide à base carrée	4.16
Sr	Octaèdre	1.07	Octaèdre	1.89	Bipyramide à base triangulaire	5.53
	Prisme trigonal	17.25	Prisme trigonal	11.61	Pyramide à base carrée	4.41
Ca	Octaèdre	0.96	Octaèdre	1.67	Bipyramide à base triangulaire	4.88
	Prisme trigonal	17.21	Prisme trigonal	12.39	Pyramide à base carrée	4.54

Tableau V-8 : écart des polyèdres de Fe^{3+} ($Fe1$ et $Fe2$) aux formes octaédrique et prismatique trigonale parfaites, ainsi que les écarts aux formes bipyramidale à base triangulaire et pyramidale à base carrée du polyèdre de $Fe3$ dans $AFe_3O(PO_4)_3$ ($A=Pb, Sr, Ca$).

Ceci peut suggérer une piste d'explication au fait que $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ a une couleur blanche verdâtre au lieu de la couleur rouge vif de $PbFe_3O(PO_4)_3$. Comme les cations V^{3+} et Fe^{3+} ont le même rayon ionique en coordination six, le faible écart de $Fe1O_6$ à la symétrie d'inversion et l'écart de $Fe2O_6$ de la forme octaédrique parfaite doit être relié à la coordination basse [9] des cations Pb dans $Pb_3V_4(PO_4)_6$ que dans $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$, où ils sont en coordination [12].

La stabilisation électronique Jahn-Teller des cations V^{3+} constituent certainement une force motrice pour ces distorsions élevées dans le composé à base de vanadium, puisqu'elle doit être compensée par une énergie de déformation élastique.

V-5-2- Propriétés magnétiques

Les mesures de chaleur spécifique réalisées sur une pastille frittée de $Pb_3Fe_4(PO_4)_6$ (Figure V-18) ne présente aucune divergence ni discontinuité, indiquant l'absence d'ordre à longue portée dans cette phase jusqu'à 2 K. Cependant, on peut observer un faible arrondi aux alentours de 6 K évoquant un comportement verre de spin, dont l'étude mériterait d'être plus approfondie. Par conséquent, on peut conclure que tous les pics de chaleur spécifique et toutes les divergences de la susceptibilité magnétiques observées (Figure V-19) dans la phase

$\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ pulvérulente sont dues à la phase $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ elle-même et ne résultent pas de la présence de $\sim 1\%$ de la phase $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$. La susceptibilité magnétique de la langbeinite $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ mesurée sur poudre en champ faible montre un comportement Curie-Weiss de 32 K jusqu'au moins 350 K avec une température de Curie paramagnétique $\theta_p = -67,9$ K et une constante de Curie $C = 0,78$ K donnant un moment effectif de $5,913 \mu_B/\text{Fe}$ (Figure V-20), d'un côté comparable à la valeur théorique de l'ion libre qui vaut $5,916 \mu_B/\text{Fe}$ et d'un autre côté pas loin de la valeur trouvée pour les cristaux de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ qui vaut $5,95 \mu_B/\text{Fe}$. Il est important de noter la présence d'une quantité de la phase $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ dans la poudre de $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ ce qui explique la montée de la discontinuité présentée par la courbe χ aux alentours de 32 K qui est justement la température de la première transition type ferromagnétique présentée par le composé $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

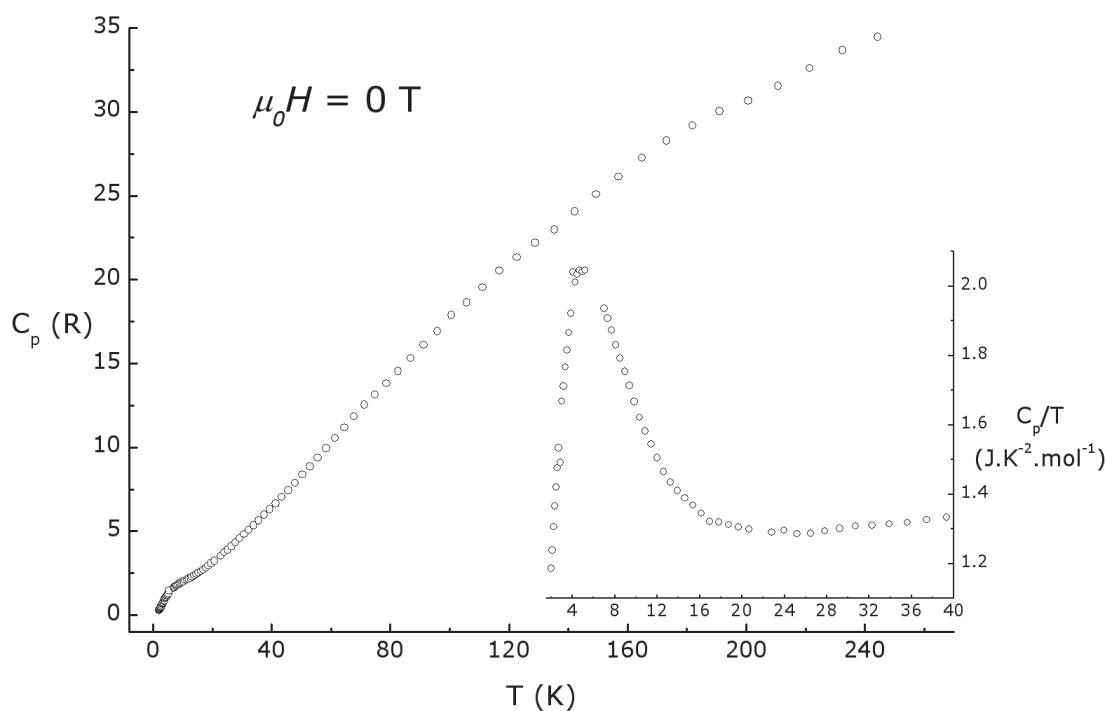


Figure V-18 : la courbe de chaleur spécifique de la pastille frittée de $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$.

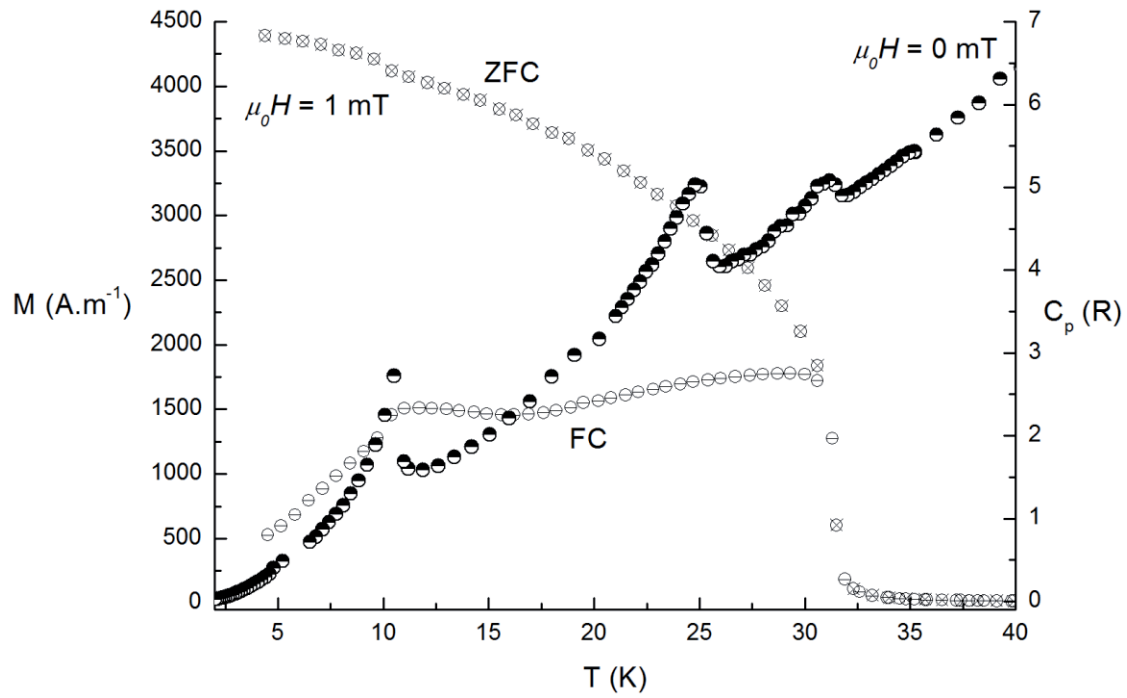


Figure V-19 : courbes de chaleur spécifique et d'aimantation de la phase pulvérulente de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

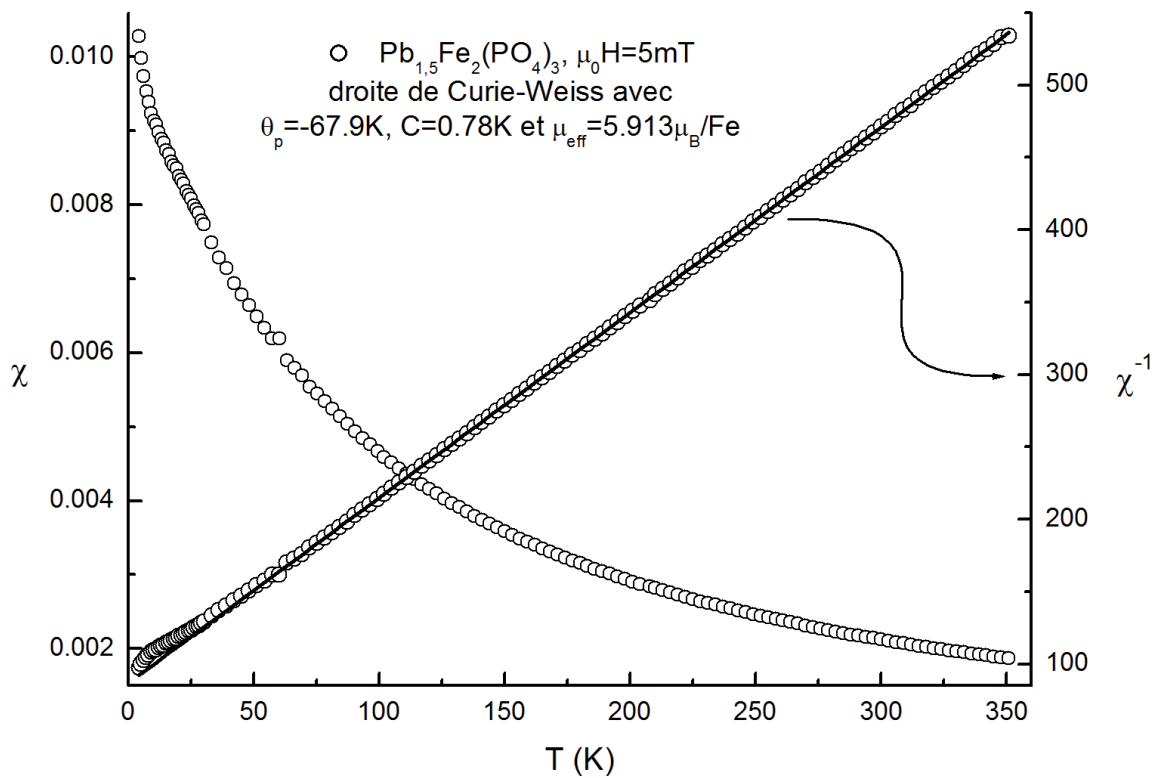


Figure V-20 : courbes χ et χ^{-1} de la poudre de la langbeinite $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ à champ faible.

V-6- Conclusion

L'exploration du système ternaire $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a conduit à la découverte de la nouvelle phase de type Langbeinite et de formule chimique $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$. La structure cristalline de cette phase est résolue par diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante. Ce composé ne subit aucune transition de phase au moins dans la gamme de température 300 - 6 K et ne présente aucun type d'ordre à longue portée en descendant jusqu'à 2 K. Ce comportement magnétique confirme d'avantage que les trois transitions type ferromagnétiques que présente le composé $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ lui sont propres et ne sont dues à la présence d'impureté qu'est la phase Langbeinite $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$.

VI- Conclusions et perspectives

Dans ce travail nous avons découvert un nouvel oxyphosphate $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$. Nous avons réussi à obtenir des monocristaux de ce phosphate par combinaison des méthodes Bridgman et la méthode de croissance dans une solution à haute température. La détermination structurale est faite par diffraction des rayons X sur monocristal entre 293 K et 973 K (monoclinique, groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{m}$, $a = 7,55826 \text{ \AA}$, $b = 6,3759 \text{ \AA}$, $c = 10,4245 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,956^\circ$, $Z = 2$, à température ambiante). Les mesures de susceptibilité magnétique statique et de chaleur spécifiques effectuées sur monocristaux révèlent une séquence inhabituelle de transitions de phase de type ferrimagnétiques à $T_{c1} = 31,8 \text{ K}$, $T_2 = 23,4 \text{ K}$ et $T_{c3} = 10 \text{ K}$. La mesure de susceptibilité alternative suggère l'existence d'une dynamique type vitreuse entre $\sim 20 \text{ K}$ et T_{c3} . Les valeurs des exposants critiques (β , γ et δ) ont été obtenues par mesure de la susceptibilité magnétique alternative sur les poudres et les monocristaux de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, ces valeurs sont compatibles avec celles prédites par la théorie du champ moyen.

Nous avons aussi étudié et caractérisé les poudres de la série des composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr , Pb) par diffraction des rayons X, microsonde Castaing (EPMA) couplée avec spectroscopie à dispersion des longueurs d'onde (WDS), spectroscopie optique et Raman, mesures calorimétriques (DSC et chaleur spécifique) et mesures magnétiques. Les mesures d'aimantation, de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifiques effectuées sur les poudres de la série des composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr , Pb) ont confirmé la succession des trois transitions de phase du second ordre de type ferromagnétique s'étendant sur l'intervalle de température $32 - 8 \text{ K}$. Les mesures de la réflexion diffuse révèlent l'existence de deux bandes d'absorption à 1047 et 837 nm dans les poudres de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, avec des sections efficaces $\sim 10^{-20} \text{ cm}^2$ typiques des transitions intraconfigurationnelles interdites de spin et forcées de dipôle électrique.

En passant de l'oxyphosphate du calcium à celui du plomb on voit augmenter la première température de mise en ordre T_{c1} de ~ 19 à 32 K . Cependant, la température d'écart au comportement Curie-Weiss est pratiquement la même pour les trois composés. Il est aussi difficile de prévoir lesquels des 16 couplages déterminés dans cette structure oxyphosphate ont été influencé par le remplacement du calcium par le strontium et le plomb vu le nombre élevé des chemins d'échange et, à priori, la complexité de la structure magnétique.

L'exploration du système $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a conduit à la découverte d'une nouvelle phase de type Langbeinite et de composition chimique $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$, dont la structure cristalline est déterminée par diffraction des rayons X à température ambiante sur monocristaux ($P 2_1 3$, $Z=4$, $a=9,7831(2)$ Å). Cette phase ne subit aucune transition de phase sur la gamme de température 350 – 6 K et ne présente aucun ordre à longue portée jusqu'à 2 K.

Afin de comprendre la dynamique de type vitreuse entre 20 et T_{c3} on est amené à réaliser des mesures de relaxation d'aimantation rémanente logarithmique au temps long pour voir le comportement du composé $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ vis-à-vis des conditions de vieillissement. L'extraction des exposants critiques par la méthode classique exige d'avoir des monocristaux de plus grande dimension ce qui permettra d'un côté de pouvoir les orienter avec un facteur de champ démagnétisant optimal et d'un autre côté de réaliser une caractérisation plus fine du comportement critique sur ces cristaux bien orientés. Il sera, en effet, intéressant de mettre en examen la validité de la méthode que nous avons adopté pour avoir les exposants critiques.

L'obtention de monocristaux permettra aussi de réaliser l'étude par diffusion neutronique ce qui permettra de mettre en évidence l'absence d'ordre à longue distance, pour au moins une des composantes des spins.

Un calcul DFT est en cours de réalisation permettant de retrouver les niveaux d'énergie magnétique au sein du composé $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et permettant ainsi de remonter aux grandeurs magnétiques macroscopiques et d'expliquer théoriquement le comportement magnétique observé. Ceci étant dit, il est plus intéressant de confirmer ces résultats théoriques DFT par la détermination expérimentale des différentes structures magnétiques pour évaluer le rôle des interactions dipolaires magnétiques, des anisotropies single ion, des couplages par SE et SSE les plus dominants, etc.

Nous envisageons aussi de faire des substitution(s) partielle(s) du Pb^{2+} ou du Fe^{3+} afin de contrôler le désordre cristallographique et de comprendre le comportement magnétique de ce composé.

Annexes

Sommaire

VI- Conclusion et perspectives	255
VII- Annexes	261
VII-1- Four à image.....	261
VII-2- La spectroscopie EDS (Energy Dispersion Spectroscopy).....	263
VII-3- La spectroscopie Mössbauer	264
VII-3-1- Les excitations nucléaires	264
VII-3-2- Les interactions hyperfines	265
VII-3-3- Fraction sans recul	266
VII-3-4- Le déplacement isomérique (δ)	266
VII-3-5- L'éclatement quadripolaire électrique (Δ).....	267
VII-3-6- L'éclatement du champ magnétique hyperfin (CMH).....	269
VII-3-7- ^{57}Fe	271
VII-4- Méthode Bridgman : historique et aspects.....	274
VII-4-1- Croissance cristalline à partir des solutions à hautes température.....	278
VII-4-2- Définition du flux	279
VII-5- Microsonde Castaing EPMA et cartographie élémentaire WDS	282
VII-5-1- Méthode de correction	285
VII-5-2- Fonctionnement	286
VII-5-3- Cartes de répartition et Carte spectrale.....	287
VII-6- La méthode charge flipping	288
VII-7- SQUID	289
VII-8- Verre de spin	291
VII-8-1- Les propriétés d'un verre de spin.....	293
VII-8-1-a- Mesures de susceptibilité.....	293
VII-8-1-b- La chaleur spécifique.....	293
VII-8-1-c- Diffraction des neutrons	294
VII-8-2- Transitions de phases dans les verres de spin.....	294
VII-9- L'analyse de symétrie et de forme continues.....	300
VII-9-1- L'analyse de symétrie continue	300
VII-9-2- L'analyse de forme continue	300

Liste des figures

Figure VII-1 : four à image utilisé lors des expériences de croissance au cours de ce travail	262
Figure VII-2 : vue de l'intérieur du four à image.....	262
Figure VII-3 : les différentes formes du noyau.....	268
Figure VII-4 : les transitions nucléaires permises.....	269
Figure VII-5 : représentation schématique d'un four Bridgman bi-zone.....	275
Figure VII-6 : représentation schématique d'un four Bridgman mono-zone.....	275
Figure VII-7 : représentation schématique de la méthode de croissance par Bridgman horizontale.....	278
Figure VII-8 : Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents.....	283
Figure VII-9 : Poire de pénétration pour FePO_4	283
Figure VII-10 : Poire de pénétration pour $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$	284
Figure VII-11 : Schéma des transitions électroniques entre les différentes sous-couches n_lj	285
Figure VII-12 : la boucle supraconductrice (jonction de Josephson).....	289
Figure VII-13 : représentation schématique d'un squid commercial.....	290
Figure VII-14 : un réseau triangulaire avec interactions antiferromagnétiques géométriquement frustré.....	291
Figure VII-15 : un réseau carré avec interaction ferromagnétique J_1 et interaction antiferromagnétique J_2 frustré par interaction.....	292
Figure VII-16 : frustration par désordre des constantes de couplages où dans le réseau carré les interactions sont situées de façon aléatoire. Trait simple : J antiferromagnétique, trait rayé : J ferromagnétique.....	293
Figure VII-17 : diagramme de phase « T- J_0 » en champ nul pour le verre de spin d'Ising à interactions de portée infinie (adapté de [22]). La ligne d'instabilité \square « AT » provient d'une correction de Almeida et Thouless à la solution initiale (et fautive) donnée par Sherrington et Kirkpatrick.....	298
Figure VII-18 : diagramme de phase « T- J_0 » en champ nul pour le verre de spins (classiques) d'Heisenberg à distribution de couplages gaussienne et à interactions de portée infinie \square . P=paramagnétique, F=ferromagnétique, SG=verre de spin, M1=phase mixte dans laquelle les composantes transverses des spins sont gelées et la composante longitudinale ordonnée et M2=phase mixte identique mais dans laquelle la symétrie des répliques est brisée.....	299

Liste des tableaux

Tableau VII-1 : intervalles typiques des paramètres pour plusieurs états d'oxydation. 273

VII- Annexes

VII-1- Four à image

Un four à image fut développé par John Tyndall dans ces travaux sur les radiations ^[16]. Il est le premier à avoir utilisé un miroir concave pour focaliser le rayon provenant d'un arc électrique comme moyen de chauffage. En 1951, le métallurgiste W. G. Pfann de Bell Laboratories développa la méthode de la zone fondue ^[17], précurseur de la croissance cristalline par zone flottante. En 1952, Theurer inventa le processus de la zone flottante. Un peu plus tard et indépendamment les uns des autres, Von Emeis ^[18] ainsi que Keck et Golay ^[19] développèrent une technique similaire. Keck et Golay utilisèrent le chauffage à incandescence en utilisant un court cylindre en tantale plutôt qu'un système optique. D'après Mühlbauer ^[20] la première entreprise à avoir commercialisé la technique de la zone flottante fut Siemens au début des années 1950s. Ils l'ont utilisé pour la fabrication du silicium dont ils sont devenus les premiers à en produire de qualité ultra-pure pour les semi-conducteurs. La méthode de fabrication du silicium pur consiste à chauffer par induction radiofréquence une part étroite du barreau cylindrique du matériau polycristallin. En faisant passer cette zone fondue le long du barreau, ce dernier est transformé en monocristal. Le chauffage optique utilisant un arc en carbone avec des miroirs ellipsoïdaux fut introduit pour la croissance cristalline de la ferrite de magnésium et du saphir par De La Rue et Halden ^[21] comme méthode remplaçant la fusion à flamme dans la méthode Verneuil. Le concept du four à image fut adopté pour la fusion de zone par Poplawsky et Thomas ^[22] pour la fabrication du silicium, puis très vite Poplawsky appliqua cette technique aux ferrites ^[23]. Le chauffage à arc du carbone n'étant pas une méthode facilement contrôlable, Abernethy et al. ^[24] réalisèrent en parallèle la croissance par zone flottante du grenat de fer et d'yttrium, $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) par chauffage radiofréquence en utilisant $MoSi_2$, ce qui constitue une forme de chauffage optique infrarouge. Comme l'intérêt pour les ferrites augmenta, on introduisit des lampes halogène convenables et même des lampes à arc dans le xénon plus puissantes ainsi les appareils pour

¹⁶ J. Tyndall, Actualités scientifiques, sur la radiation, lecture rede, traduit par l'abbé Moigno, 1864.

¹⁷ W.G. Pfann, J. Met. Trans. AIME 4, 747, 1952.

¹⁸ R. Von Emeis, Z. Naturforsch. 9A, 67, 1954, En allemand.

¹⁹ H. Keck, M.J.E. Golay, Phys. Rev. 89, 1297, 1953.

²⁰ A. Mühlbauer: Innovative induction melting technologies: A historical review, Int. Scientific Colloq. Modell. Mater. Process. Riga 2006.

²¹ R.E. De La Rue, F.A. Halden, Rev. Sci. Instrum. 31, 35–38, 1960.

²² R.P. Poplawsky, J.E. Thomas Jr., Rev. Sci. Instrum. 31, 1303–1308, 1960.

²³ R.P. Poplawsky, J. Appl. Phys. 33, 1616–1617, 1961.

²⁴ L.L. Abernethy, T.H. Ramsey Jr., J.W. Ross, J. Appl. Phys. 32, 376S (1961)

la croissance cristalline de ferrites furent développés par le groupe d' Akashi ^[25] et de Shindo ^[26] au Japon.

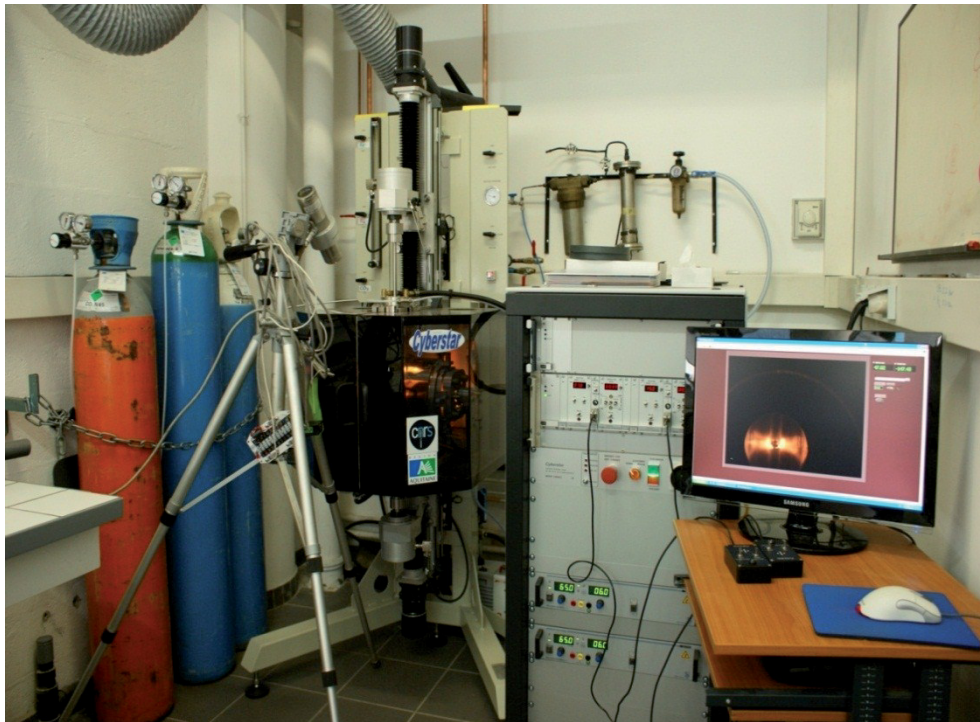


Figure VII-1 : four à image utilisé lors des expériences de croissance au cours de ce travail

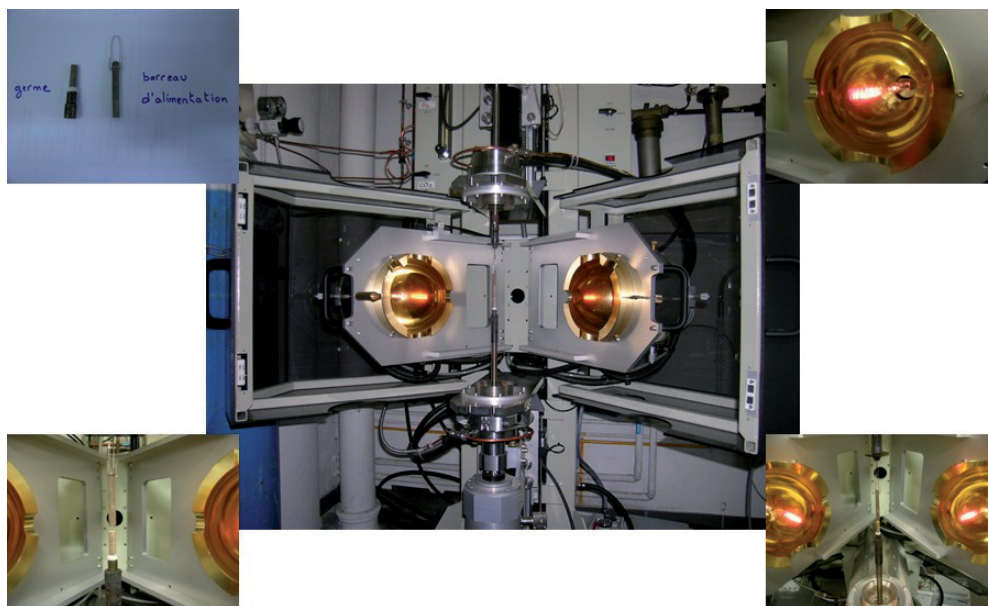


Figure VII-2 : vue de l'intérieur du four à image.

²⁵ T. Akashi, K. Matumi, T. Okada, T. Mizutani, IEEE Trans. Magn. 5, 285–289, 1969.

²⁶ I. Shindo, N. II, K. Kitamura, S. Kimura, J. Cryst. Growth 46, 307–313, 1979.

VII-2- La spectroscopie EDS (Energy Dispersion Spectroscopy)

L'analyse EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) est une technique spectroscopique mesurant la dispersion de l'énergie d'un faisceau d'électrons après interaction avec la matière. En effet, le cristal émet sous l'action du bombardement électronique des photons X d'énergies caractéristiques des éléments qu'il contient. Cette diffusion est mesurée par une sonde EDS. Un logiciel détecte ensuite automatiquement les éléments présents dans le cristal et quantifie leur proportion en fonction des positions et des intensités relatives des raies de diffusion $K\alpha$, $K\beta$ et $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ caractéristiques de chaque élément. Comme cette technique est basée sur la diffusion des RX, on considère en général qu'elle ne permet de quantifier que la proportion des éléments plus lourds que le sodium. C'est pourquoi on parle d'analyse semi-quantitative car la proportion d'oxygène présente dans nos cristaux, n'est pas accessible par cette méthode (voir plus de détails dans le paragraphe sur l'EPMA).

VII-3- La spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer fournit un lien non intuitif entre la physique nucléaire et la physique de l'état solide. En effet, pour qu'un noyau émette un rayonnement γ et qu'un second noyau l'absorbe efficacement, les atomes contenant les deux noyaux doivent être liés chimiquement dans les solides. La raison de cette restriction est qu'il faut éviter que le noyau étudié recule lorsqu'il absorbe le rayonnement γ ce qui veut dire que les atomes contenant les noyaux doivent être fermement liés au sein d'un réseau solide. En pratique, seule une faible fraction des noyaux ne souffrent pas du phénomène de recul, même dans un solide, et c'est cette fraction sans recul qui donne lieu au spectre observé. Il est clair que cette fraction sans recul sera importante pour les métaux et alliage et pour les solides ioniques tels que les oxydes, dans lesquels la structure est formée d'un unique réseau partout dans le cristal. En bref, la fraction sans recul est souvent désignée par le facteur f , et c'est cette propriété qui gouverne largement la quantité de l'échantillon nécessaire pour la mesure de l'effet Mössbauer dans les conditions optimales.

La plupart des applications de la spectrométrie Mössbauer dans la science des matériaux utilise les "interactions hyperfines" dans lesquelles les électrons autour du noyau perturbent les énergies des états nucléaires. Les interactions hyperfines peuvent causer de très petites perturbations dans les énergies des rayonnements Mössbauer γ de 10^{-9} à 10^{-7} eV.

Les interactions hyperfines sont sensibles à la structure électronique de l'atome Mössbauer et/ou à ses plus proches voisins. L'importance des interactions hyperfines provient de la densité électronique, le gradient du champ électrique au noyau ou des spins électroniques non appariés. Ces trois interactions hyperfines sont appelées, respectivement, "déplacement isomérique", "éclatement quadripolaire électrique" et "champ magnétique hyperfine".

En général, il s'est avéré que la spectrométrie Mössbauer sert mieux à identifier la structure électronique ou magnétique de l'atome de Mössbauer lui-même, telle que sa valence, état de spin ou le moment magnétique. L'effet Mössbauer est sensible à l'arrangement des atomes environnants car la structure cristalline locale affecte la structure électronique ou magnétique du noyau.

VII-3-1- Les excitations nucléaires

Un noyau peut subir des transitions entre des états quantiques, un peu comme les électrons d'un atome, et cela implique de grands changements d'énergie. Pour exemple, le premier état excité du ^{57}Fe est 14,41 keV au-dessus de son état fondamental. L'effet Mössbauer est parfois appelé "diffusion des rayonnements γ de résonance nucléaire" parce qu'elle implique l'émission d'un rayonnement γ à partir d'un noyau excité, suivie par l'absorption de ce rayonnement γ par un second noyau qui devient excité. La diffusion est décrite de "résonante" car les relations de phase et d'énergie pour les processus d'émission et d'absorption des rayonnements γ sont sensiblement les mêmes que pour deux oscillateurs harmoniques couplés.

VII-3-2- Les interactions hyperfines

Les quatre quantités mesurables standards sont : la fraction sans recul et les trois interactions hyperfines : le déplacement isomérique, l'éclatement quadripolaire électrique et le champ magnétique hyperfine.

Le déplacement isomérique est l'interaction hyperfine la plus facile à comprendre. C'est une mesure directe de la densité électronique au niveau du noyau et non pas la densité électronique responsable de la liaison chimique entre l'atome de Mössbauer et ces voisins. Le déplacement isomérique change considérablement avec la valence de l'atome dans le cas du ^{57}Fe . Il est possible d'utiliser le déplacement isomérique pour estimer la fraction de l'isotope Mössbauer pour chaque état de valence. Ce qui peut provenir du fait que le noyau occupe différents sites cristallographiques ou du fait que l'échantillon est polyphasé. L'analyse de valence est souvent simple et est probablement le plus commun service qu'un spectroscopiste Mössbauer fournit aux chercheurs de la science des matériaux. Le déplacement isomérique s'est avéré être très utile pour l'étude des matériaux ioniques ou covalents tels que les oxydes et minéraux. Malheureusement, bien que le déplacement isomérique est en principe sensible aux positions atomiques locales, cependant, il ne sert pas à caractériser les matériaux sauf si les changements de valence sont impliqués. Les déplacements isomériques causés par les distorsions structurales locales sont généralement très petits pour être utilisés.

Les gradients du champ électrique (GCE) sont généralement corrélés aux déplacements isomériques. L'existence d'un GCE exige un environnement électrique asymétrique (non-cubique) autour du noyau, ce qui est généralement corrélé avec la structure atomique locale. Le GCE est utile pour l'étude des oxydes et minéraux comme le déplacement isomérique. Bien que les interprétations du GCE ne soient pas si simples que celles pour le déplacement isomérique, le GCE est plus capable de fournir l'information concernant la

coordination atomique locale de l'isotope Mössbauer. Pour ^{57}Fe , les déplacements des positions des pics causés par le GCE ont tendance à être comparables, voir supérieurs, à ceux causés par le déplacement isomérique.

Alors que les déplacements isomériques sont universels, les champs magnétiques hyperfines sont confinés aux matériaux ferro-, ferri- ou antiferromagnétiques. Cependant, bien que les déplacements isomériques tendent à être faibles, les champs magnétiques hyperfins fournissent, généralement, des déplacements grands et distincts des pics de Mössbauer. Parce que leurs effets sont si grands et si variés, les champs magnétiques hyperfins permettent souvent des caractérisations détaillées des matériaux par spectrométrie Mössbauer.

VII-3-3- Fraction sans recul

La méthode usuelle pour déterminer le facteur f pour un matériau est la mesure de la surface spectrale de Mössbauer en fonction de la température T . L'équation (1) montre que l'intensité de l'effet Mössbauer augmente avec $\langle X^2 \rangle$:

$$f = \exp\left(\frac{-E_R}{\hbar\omega_R}\right) = \exp(-k_\gamma^2 \langle X^2 \rangle) \quad \text{Eq. 17}$$

ω_R : fréquence d'Einstein.

E_R : énergie de recul.

k_γ : le vecteur d'onde du rayonnement γ .

$\langle X^2 \rangle$: la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau.

La valeur $\langle X^2 \rangle$ augmente avec la température T , donc les mesures de l'intensité spectrale en fonction de la température peuvent fournir le moyen de déterminer f .

VII-3-4- Le déplacement isomérique (δ)

Les pics dans le spectre de Mössbauer subissent des déplacements observables en énergie lorsque l'atome Mössbauer existe dans différents matériaux. Ces déplacements proviennent de l'interaction hyperfine impliquant le noyau et les électrons internes de l'atome. Ces "déplacements isomériques" (DI) sont proportionnels à la densité électronique au noyau. Deux concepts peu communs sous-tendent l'origine des déplacements isomériques. Premièrement, certaines fonctions d'ondes électroniques correspondent à une probabilité d'existence non négligeable dans le noyau. Deuxièmement, le rayon nucléaire est différent aux états nucléaires fondamental et excité.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour les fonctions d'onde radiales des électrons autour du noyau donne que pour $r \rightarrow 0$ (c'est-à-dire dans la direction du noyau) les fonctions d'ondes électroniques varient en r^l , où l est le nombre quantique moment angulaire de l'électron. Pour les électrons s (1s, 2s, 3s, 4s, ...etc.) avec $l=0$, la fonction d'onde électronique est assez grande pour $r=0$. Le recouvrement des fonctions d'onde électronique s avec le noyau donne lieu à une perturbation coulombienne qui diminue les niveaux d'énergie nucléaire. Le rayon d'un atome change quand un électron atteint un état excité, le même effet a lieu pour le noyau : le rayon nucléaire est différent pour les états nucléaires fondamentaux et excités. Pour ^{57}Fe , le rayon effectif de l'état nucléaire excité R_{ex} est plus petit que le rayon de l'état fondamental R_f .

Dans le cas d'un recouvrement d'un noyau avec une densité de charge constante l'attraction électronique totale est plus forte quand le noyau est plus petit. Ceci conduit à une différence d'énergie entre l'état nucléaire excité et l'état fondamental en présence d'une densité électronique constante $|\Psi(0)|^2$. Ce déplacement en transition énergétique est généralement différent pour le noyau dans la source de radiation et celui dans l'échantillon donnant lieu au déplacement suivant dans la position du pic d'absorption dans le spectre mesuré :

$$\Delta E_{DI} = C \left(\frac{R_{ex} - R_f}{R_{eff}} \right) [|\Psi_{\text{échantillon}}(0)|^2 - |\Psi_{\text{source}}(0)|^2] = C \frac{\Delta R}{R} \Delta |\Psi(0)|^2 \quad \text{Eq. 18}$$

Le facteur C dépend de la forme de la distribution de la charge nucléaire qui ne doit pas être uniforme ou sphérique. Le signe de l'équation (2) pour ^{57}Fe est tel qu'avec une augmentation de la densité des électrons s au noyau, les pics de Mössbauer se déplacent vers les vitesses les plus négatives. Il reste une autre question dans l'interprétation des déplacements isomériques, en effet, dans le cas du fer les électrons 3d sont censés masquer partiellement la charge nucléaire des électrons 4s. L'augmentation du nombre des électrons 3d dans un atome ^{57}Fe augmentera, donc, cet écrantage, réduira la densité des électrons s au noyau ^{57}Fe et provoquera un déplacement isomérique plus positif. Cet effet d'écrantage des électrons 3d est plus grand pour les composés ioniques.

VII-3-5- L'éclatement quadripolaire électrique (Δ)

Il n'existe pas de moment dipolaire statique du noyau. Le noyau possède un moment quadripolaire électrique qui provient de sa forme asymétrique. L'asymétrie du noyau dépend de son spin qui diffère des états nucléaires fondamental et excité. Dans le champ électrique uniforme la forme de la distribution de la charge nucléaire n'a pas d'effet sur l'énergie coulombienne. Un GCE, cependant, possède différents alignements du moment quadripôle électrique du noyau.

L'isotope ^{57}Fe a un spin de l'état excité de $I=3/2$ et un spin de l'état fondamental de $I=1/2$. La forme du noyau excité est celle d'un sphéroïde allongé (cigare ou galette Figure VII-3). Ce sphéroïde allongé est orienté avec son long axe pointant suivant l'axe z du GCE quand $I_z=\pm 3/2$. Il n'existe pas d'effet du signe de I_z , puisque l'inversion du sphéroïde allongé ne change pas sa distribution de charge. Les états $I_z=\pm 3/2$ possède une faible énergie comparée à l'orientation de $I_z=1/2$ de l'état excité. En présence du GCE, l'énergie de l'état excité est éclatée en deux niveaux. Puisque $I_z=\pm 1/2$ pour l'état fondamental, cependant, l'énergie de l'état fondamental n'est pas éclaté par le GCE. Avec un moment quadripolaire électrique pour l'état excité défini par Q pour ^{57}Fe l'éclatement quadripolaire des niveaux d'énergie est :

$$\Delta E_q = \frac{\pm 1}{4} eQV_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 19}$$

η est le paramètre d'asymétrie avec $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$.

$$\text{Avec } GCE = [V_{ij}] = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right] = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix}$$

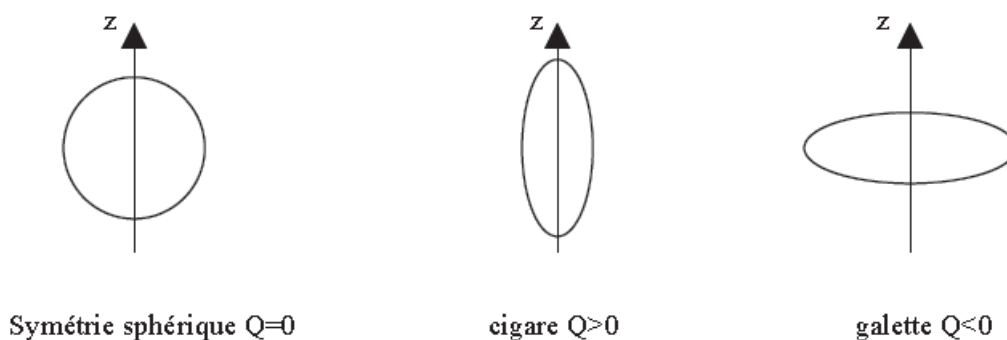


Figure VII-3 : les différentes formes du noyau.

Le GCE est nul quand l'environnement électrique de l'isotope Mössbauer a une symétrie cubique. Quand la symétrie électrique est réduite, une seule ligne dans le spectre Mössbauer apparaît comme étant deux lignes séparées en énergie comme c'est décrit par l'équation (3). Quand l'atome ^{57}Fe possède une structure électronique 3d avec le moment

angulaire orbital le V_{zz} est grand. Les complexes Fe haut et bas spin peuvent être identifiés par les différences dans l'éclatement quadripolaire électrique. L'éclatement quadripolaire électrique est aussi sensible aux arrangements atomiques locaux tels que la charge des ligands et la coordination.

VII-3-6- L'éclatement du champ magnétique hyperfin (CMH)

Les états nucléaires possèdent un spin et donc des moments dipolaires magnétiques associés. Les spins peuvent être orientés avec différentes projections le long du champ magnétique. Les énergies des transitions nucléaires sont donc modifiées quand le noyau est dans le champ magnétique. Les perturbations de l'énergie causées par le CMH sont parfois appelées "l'effet Zeeman nucléaire" en analogie avec le fonctionnement de l'éclatement des niveaux d'énergie des électrons atomiques quand il existe un champ magnétique dans l'atome. Un champ magnétique hyperfin soulève toutes les dégénérescences des états de spin du noyau donnant lieu à des transitions distinctes identifiables dans le spectre Mössbauer. I_z se situe entre $-I$ et $+I$ par incrément de 1, étant $\{-3/2, -1/2, +1/2, +3/2\}$ pour l'état excité pour ^{57}Fe et $\{-1/2, +1/2\}$ pour l'état fondamental. Les transitions permises entre les états fondamental et excité sont fixées par les règles de sélection. Pour la radiation du dipôle magnétique pour ^{57}Fe six transitions sont permises : $\{(-1/2 \rightarrow -3/2) (-1/2 \rightarrow -1/2) (-1/2 \rightarrow +1/2) (+1/2 \rightarrow -1/2) (+1/2 \rightarrow +1/2) (+1/2 \rightarrow +3/2)\}$. Les transitions permises sont montrées dans la Figure VII-4. Notons l'inversion des niveaux d'énergie de l'état nucléaire fondamental.

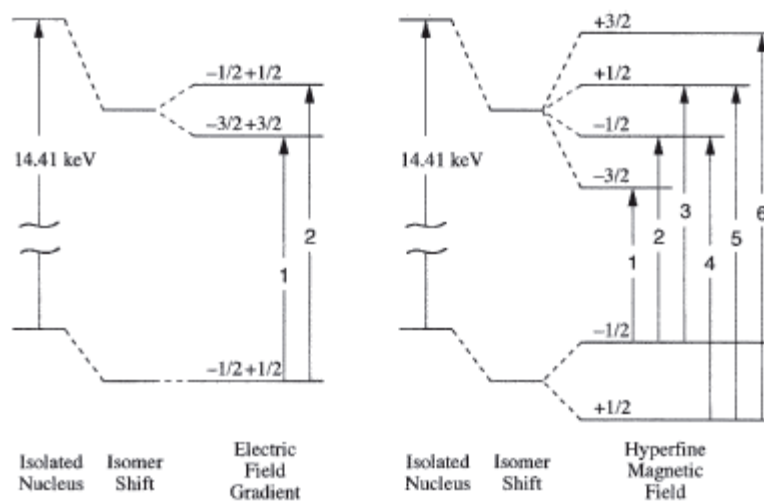


Figure VII-4 : les transitions nucléaires permises.

Il est plus facile de comprendre les contributions classiques au CMH, notés H_{mag} , H_{dip} et H_{orb} . La contribution H_{mag} est le champ magnétique en provenance de l'aimantation du réseau M qui vaut $4\pi M/3$. A cette contribution nous ajoutons tous champs magnétiques appliqués par l'expérimentateur, et nous soustrayons la désaimantation. La contribution H_{dip} est le champ magnétique dipolaire classique causé par les moments magnétiques sur les atomes au voisinage du noyau Mössbauer. Finalement, H_{orb} provient du moment magnétique orbital résiduel de l'atome de Mössbauer qui n'est pas désactivé lorsque l'atome est dans un réseau cristallin. Ces mécanismes classiques ont des contributions mineures au CMH. De grandes contributions au CMH au noyau Mössbauer provient de l'"interaction de contact de Fermi". En utilisant l'équation de Dirac Fermi et Segre ont découvert un nouveau terme dans le Hamiltonian pour l'interaction entre le noyau et l'électron :

$$\hbar_{FC} = -\frac{8\pi}{3} g_e g_N \mu_e \mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}) \quad \text{Eq. 20}$$

Où \mathbf{I} et \mathbf{S} sont des opérateurs spins qui agissent, respectivement, sur les fonctions d'ondes électronique et nucléaire μ_e et μ_N sont des magnétons électronique et nucléaire et (\mathbf{r}) assure que la fonction d'onde électronique est échantillonnée sur le noyau. Un peu comme le rapport gyromagnétique électronique g_e et le rapport gyromagnétique nucléaire g_N est une proportionnalité entre le spin nucléaire et le moment magnétique nucléaire. Contrairement au cas pour un électron, les états nucléaires fondamental et excité n'ont pas la même valeur de g_N ; où pour l'état fondamental du ^{57}Fe est supérieur par un facteur de $-1,7145$. Le moment magnétique nucléaire est $g_N \times \mu_N \times \mathbf{I}$ afin que puissions exprimer l'énergie de contact de Fermi en considérant ce moment magnétique nucléaire dans un champ magnétique effectif H_{eff} défini par :

$$H_{eff} = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_e S |\psi(0)|^2 \quad \text{Eq. 21}$$

Où le spin électronique est $\pm 1/2$, and $|\psi(0)|^2$ est la densité électronique au noyau. Si deux électrons de signe opposé ont la même densité au noyau, leurs contributions seront annulées et H_{eff} sera égal à zéro. Un grand CMH exige une densité électronique non appariée au noyau exprimée comme $|S| > 0$. L'interaction de contact de Fermi explique pourquoi le CMH est négatif dans ^{57}Fe . Uniquement les électrons s du fer ont une présence significative au noyau. La grande contribution au CMH du ^{57}Fe provient des électrons 2s qui sont, cependant, des électrons de cœur de spins appariés. La raison que les électrons de cœur de spins appariés peuvent porter une grande contribution au CMH est que les fonctions d'ondes $2s\uparrow$ et $2s\downarrow$ ont des formes faiblement différentes. Le moment magnétique des atomes Fe provient principalement des électrons 3d non appariés, de sorte que le déséquilibre dans les nombres des électrons $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$ doit affecter les formes des électrons appariés $2s\uparrow$ et $2s\downarrow$.

Ces formes des fonctions d'ondes $2s\uparrow$ et $2s\downarrow$ sont altérés par les interactions d'échange avec les électrons $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$. Les interactions d'échange ont pour origine le principe d'exclusion de Pauli, qui exige que la fonction d'onde multiélectronique soit antisymétrique par échange des coordonnées électroniques. Le processus d'antisymétrisation de la fonction d'onde multiélectronique produit une contribution énergétique de l'interaction Coulombienne entre les électrons appelée "énergie d'échange", puisque c'est la valeur attendue de l'énergie de Coulomb pour tous les paires d'électrons de même spin échangés entre leurs fonctions d'ondes.

L'effet net de l'interaction d'échange est de diminuer l'énergie répulsive entre les électrons de même spin. En particulier, l'interaction d'échange réduit la répulsion coulombienne entre les électrons $2s\uparrow$ et $3d\uparrow$ Permettant aux électrons $2s\uparrow$ plus centralisés d'étendre vers l'extérieur loin du noyau. Le même effet a lieu pour les électrons $2s\downarrow$ et $3d\downarrow$ mais à plus faible ampleur parce qu'il existe moins d'électrons $3d\downarrow$ que d'électrons $3d\uparrow$. Le résultat est une grande densité des électrons $2s\downarrow$ que d'électrons $2s\uparrow$ au noyau ^{57}Fe . Le même effet a lieu pour la première couche et le résultat net est que le CMH au noyau ^{57}Fe est opposé en signe à l'aimantation (qui est dominée par les électrons $3d\uparrow$). Les électrons 3s contribuent au CMH mais sont à peu près au même rayon moyen que les électrons 3d de sorte que leur "spin déséquilibre" au niveau du noyau ^{57}Fe est plus petit. Les électrons 4s, d'un côté, se situent en dehors de la couche 3d et les interactions d'échange apportent une plus grande densité des électrons $4s\uparrow$ dans le noyau ^{57}Fe mais pas assez pour surmonter les effets des électrons $1s\downarrow$ et $2s\downarrow$. Ces polarisations de spin 4s sont sensibles aux moments magnétiques au niveau des atomes voisins les plus proches et fournissent, ainsi, un mécanisme à l'atome ^{57}Fe pour détecter la présence des atomes voisins.

VII-3-7- ^{57}Fe

Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe sont assez faciles à obtenir en plus le fer existe dans une grande variété de systèmes chimique, biologique et géologique d'où la richesse des données enregistrées concernant le ^{57}Fe . L'interprétation des spectres est, cependant, compliquée par le rapport négatif $\Delta R/R$ de sorte que l'augmentation de la densité électronique au noyau entraîne une diminution du déplacement isomérique. Ainsi, l'augmentation de l'état d'oxydation et l'augmentation de l'effet donneur des ligands donnent une diminution du

déplacement isomérique. Une autre complexité est que les états d'oxydation de +2 à +4 peuvent avoir lieu dans les formes haut et bas spin.

L'éclatement quadripôle reflète le nombre et l'arrangement des électrons d présents : haut spin $d^5(\text{Fe(III)})$ et bas spin $d^6(\text{Fe(II)})$ possèdent, respectivement, une forme sphérique et cubique de sorte qu'il n'existe pas de contribution des électrons non liant au GCE et l'éclatement quadripôle découle entièrement des ligands. Dans les autres cas les contributions des électrons liants et non liants sont souvent partiellement annulées et de grandes variations de l'éclatement quadripolaire sont observées.

Le Fe(II) haut spin est très facilement reconnu à partir de son déplacement isomérique élevé et son éclatement quadripolaire généralement élevé. Le Fe(III) haut spin possède un déplacement isomérique plus petit et un faible éclatement quadripolaire. Pour les deux systèmes, il existe une diminution systématique du déplacement isomérique avec la diminution du nombre de coordination, par exemple 0,2-0,3 mm.s^{-1} entre la coordination octaédrique et tétraédrique impliquant les mêmes ligands. Dans tous ces cas, le déplacement isomérique diminue à mesure que l'effet donneur des ligands augmente. Quand les liaisons fer-ligand sont suffisamment covalentes il y a un changement vers l'état bas spin et plus de diminution du déplacement isomérique. Les électrons d sont maintenant délocalisés par les interactions liantes ce qui diminue l'écrantage du noyau. Pour la même raison la sensibilité du déplacement isomérique à l'état d'oxydation est considérablement diminuée ; pour le même ensemble de ligands un complexe du Fe(III) bas spin peut avoir un déplacement isomérique d'environ 0,1 mm.s^{-1} plus bas que celui du complexe du Fe(II) correspondant.

L'éclatement quadripolaire doit être égal à zéro pour le Fe(III) (d^5) haut spin et pour le Fe(II) t_{2g}^6 bas spin au sein d'une symétrie cubique rigoureuse (O_h ou T_d). La diminution de la symétrie soit par la distorsion de la longueur de liaison ou des angles soit par la présence de deux ou plus de ligands différents entraîne des valeurs dans l'intervalle indiqué dans le Tableau VII-1. Pour le Fe(II) haut spin un grand éclatement quadripolaire est attendu vu la population inégale des orbitales t_{2g} quand la symétrie est haute et la contribution des électrons liants est petite.

Isotope	δ Standard	Etat d'oxydation	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})
^{57}Fe	Fer métallique	Fe(0)	- 0,2 à - 0,1	0,3 à 2,6
		Fe(II) – HS	+ 0,6 à + 1,7	1,0 à 4,5

		BS	- 0,2 à + 0,4	0,0 à 2,0
		Fe(III) – HS	+ 0,1 à + 0,5	0,0 à 0,7
		BS	- 0,1 à + 0,5	0,0 à 1,5
		Fe(IV) – HS	- 0,2 à + 0,2	0,0 à 1,0
		BS	+ 0,1 à + 0,2	1,5 à 2,5

Tableau VII-1 : intervalles typiques des paramètres pour plusieurs états d'oxydation.

Même avec six ligands identiques la symétrie est rarement parfaitement cubique, il existe presque toujours une faible perte de la dégénérescence des orbitales t_{2g} . L'ampleur de l'éclatement quadripolaire dépend, donc, de l'orbitale qui contient l'électron supplémentaire : un électron dans l'orbital d_{xy} fait deux fois moins la contribution d'un électron dans les orbitales $d_{xz, yz}$ et l'éclatement quadripolaire peut être jusqu'à 4 ou environ 2 mm.s^{-1} dans ces deux cas. Ces valeurs sont généralement des limites supérieures puisque les contributions des électrons liants et non liants sont de signe opposé. Si l'éclatement t_{2g} est comparable avec kT .

Les composés de Fe(III) haut spin dans lesquels les atomes de fer sont très bien séparés, montrent parfois un élargissement asymétrique du spectre en raison des effets de relaxation magnétique. Des spectres pointus peuvent, en principe, être obtenus par augmentation de température. Le dernier effet est aussi observé dans les matériaux magnétiquement ordonné.

VII-4- Méthode Bridgman : historique et aspects

La technique du Bridgman vertical fut utilisée pour la première fois par Bridgman en 1925 ^[27] et fut spécialement exploitée par Stockbarger en 1936 ^[28] et 1949 ^[29]. Cette technique est connue sous le nom de la méthode Bridgman-Stockbarger, bien que parfois Tammann (1925) et Obreimov (1924) soient aussi associés à cette technique. Buckley ^[30] discuta les aspects historiques de la technique et assigna le nom au chercheur original. Dans le processus Bridgman, une ampoule contenant le matériau à cristalliser est translaté depuis la zone dont la température est supérieure à celle de son point de fusion, à travers un gradient de température, vers la zone dont la température est inférieure à celle de son point de fusion afin de le solidifier (Figure VII-5). De manière équivalente la température peut être translatée à travers une ampoule stationnaire en déplaçant le four par rapport à l'ampoule. La technique du Bridgman vertical fut utilisée pour faire croître des cristaux d'oxyde depuis les années 1960 ^[31].

La méthode Bridgman est caractérisée par la translation relative du creuset contenant le matériau fondu en parcourant un gradient de température linéaire dans un four vertical. Le four est constitué d'une zone de haute température, une zone de pertes adiabatiques et une zone de basse température. Les températures de la haute et de la basse zone sont généralement contrôlées de façon indépendante alors que la zone des pertes est soit non chauffée ou non isolé. Le système de croissance est en fait un four mono ou multizone. Le four mono-zone (Figure VII-6) possède un profil thermique parabolique où la haute valeur de la température est située au centre le long de la hauteur utilisée du four. Un gradient de température existe des deux côtés de la zone la plus chaude, ce gradient est utilisé durant la croissance cristalline. Pour un four multizone des gradients de température spécifiques peuvent être établis.

²⁷ P.W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 60, 305–383 (1925)

²⁸ D.C. Stockbarger, Rev. Sci. Instrum. 7, 133–136 (1936)

²⁹ D.C. Stockbarger, Disc. Faraday Soc. 5, 294–299 (1949)

³⁰ H.E. Buckley: Crystal Growth (Wiley, New York 1951) pp. 71–99

³¹ A.G. Petrosyan, J. Cryst. Growth 139, 372–392 (1994)

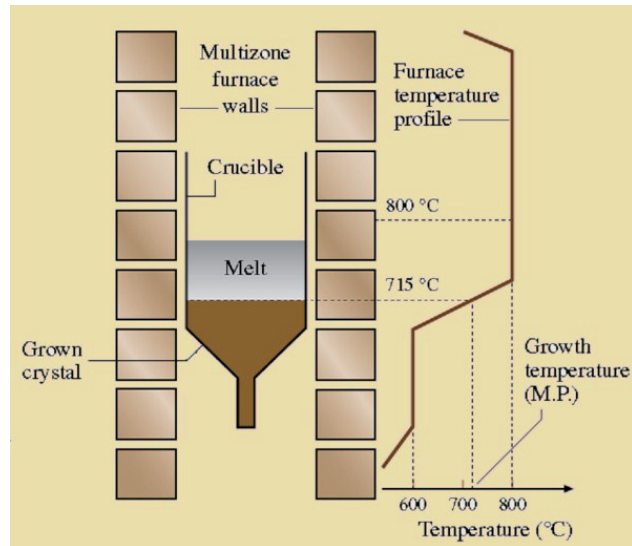


Figure VII-5 : représentation schématique d'un four Bridgman bi-zone.

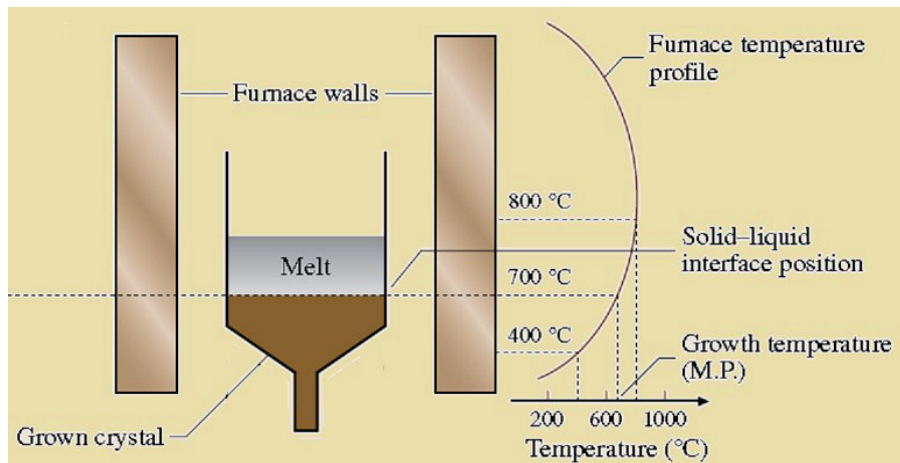


Figure VII-6 : représentation schématique d'un four Bridgman mono-zone.

Le principe de la croissance cristalline en utilisant la méthode Bridgman est basé sur la solidification dirigée par la translation d'une charge fondue en partant de la zone chaude vers la zone froide du four. On peut décrire l'ensemble des processus de croissance qui peuvent avoir lieu comme suit : au début de l'expérience, le creuset scellé sous vide³² contient la charge polycristalline est placé à l'intérieur du four dans la zone de haute température. Ensuite, le four est chauffé de telle façon à ce que chaque zone atteigne la température qui lui est désigné par le profil thermique. Les températures du four désirées sont maintenues stables par le biais d'un dispositif électronique dédié à cette tâche. Ce dispositif contrôle aussi la puissance fournie au four durant l'étape du chauffage et du refroidissement du four.

Après avoir atteint la température supérieure à la température de fusion, la charge, placée dans la zone de haute température commence à fondre. Certains four Bridgman sont

³² Pour des installations plus complexes on peut mettre l'intérieur du four sous vide, après avoir inséré le creuset ouvert, et même mettre en place une atmosphère contrôlée (Ar, N₂,...etc).

équipé d'un dispositif de rotation du creuset afin d'assurer l'homogénéité de la fusion de la charge, sinon, l'homogénéisation peut être assurée par la diffusion et convection naturelle dans la masse fondue, dans ce cas il suffit de chauffer la charge à une température supérieure à la température de fusion durant une longue période. Une fois la masse fondue est complètement homogénéisée, la croissance est amorcée par le refroidissement de la charge fondue à partir de l'extrémité inférieure. Ceci est réalisé par la translation du creuset très lentement dans la section plus froid du four.

Comme le creuset est translaté, la température du bas du creuset tombe au-dessous de la température de solidification (température de fusion) et donc la charge fondue commence à devenir solide à l'extrémité inférieure du creuset. Une fois la charge fondue est complètement translaturée au-dessous du point de fusion du matériau, l'ensemble de la charge fondue s'est convertit en un barreau solide. En effet, la vitesse de translation (descente) du creuset est contrôlée par un dispositif électronique approprié, ainsi la vitesse de cristallisation (vitesse de croissance) peut être contrôlée avec précision pour une longue durée de temps.

Les vitesses de croissance pour différents cristaux doit être optimisée afin de faire pousser des cristaux de haute qualité. Par exemple, la vitesse de croissance typique pour les semi-conducteurs binaires du groupe III-V varie de 0.5 à 3mm/h, alors que pour les cristaux ternaire elle se situe entre 0.1 et 1mm/h. Quand l'ensemble de la charge fondue est solidifié directionnellement, l'ensemble du four est refroidi lentement jusqu'à température ambiante. La vitesse de refroidissement post croissance doit être aussi contrôlée afin d'éviter que le barreau solidifié ne subit pas de choc thermique (dû au refroidissement rapide) ce qui conduit à des fissures mécaniques dans le cristal. Les vitesses de refroidissement typiques sont dans l'ordre de 10-50 °C/h, selon le matériau en question. A la fin de l'expérience, le cristal est récupéré du creuset.

Finalement, il est important de mentionner que, dans la méthode de Bridgman, le mouvement relatif du creuset ou du four est très importante. Au lieu d'utiliser la translation du creuset, ce dernier peut être maintenu stationnaire pendant que le four translate pour, aussi, réaliser la solidification dirigée. Dans plusieurs cas, le design du creuset contenant la charge fondue est complexe (comme par exemple pour la croissance de GaAs et InP) et donc la translation du creuset pose des problèmes. Il devient de ce fait plus facile de translater le four le long de la direction de croissance.

Plusieurs cristaux oxydes sont obtenus par cette technique y compris Nd:YAG, et le premier matériau laser Nd:YAlO₃. Cette technique s'est révélé ayant un grand potentiel qu'il soit dans le domaine de la recherche ou de la production des cristaux oxydes lasers. Divers cristaux poussés par Bridgman et qui possèdent des qualités leur permettant de faire partie des applications industrielles sont maintenant disponibles, notamment Nd:YAG, Er:YAG, Tm³⁺, Cr³⁺:YAG, Tm³⁺, Cr³⁺, Ho³⁺:YAG, Er:LuAG, Pr:YAlO₃, Pr:LuAlO₃, et Nd:LuAlO₃ [26]. Des améliorations, des perfectionnements cristallins et chimiques des cristaux, et qui sont obtenues comme résultats de la meilleure compréhension des processus physiques fondamentaux ayant lieu durant la cristallisation dans cette configuration, ont abouti à l'utilisation à grande échelle de cette technique pour la croissance des cristaux oxydes. En plus, la technique de Bridgman vertical fut largement utilisée pour la croissance des cristaux CaF₂ commerciaux de grande taille pour des applications optiques [33]. Il est certain que cette technique peut être modifiée pour la croissance des cristaux CaF₂ dopés avec des ions ou d'autres fluorures pour des applications optiques.

La technique Bridgman horizontale, connue aussi par méthode de Bagdasarov, est une méthode pour la croissance des monocristaux réfractaires proposée par Bagdasarov en 1964 [34]. Dans cette technique, représentée schématiquement dans la Figure VII-7, le matériau cristallisant (sous forme de poudre, morceaux cassés de cristaux ou des céramiques) est placé dans un creuset sous forme de bateau, puis fondu par déplacement du creuset à travers la zone de chauffage et puis cristallisé. Pour obtenir un cristal strictement orienté, le germe monocristal est monté au début du creuset. La technique de Bridgman horizontal permet de faire des cristallisations répétitives quand des purifications chimiques du matériau s'avèrent nécessaires. Il est aussi possible de réaliser des processus de cristallisation continue par du déplacement dirigé du creuset le long de la zone de cristallisation. Cette méthode rend possible l'obtention de large plaquette avec des arrêtes presque parfaite et de n'importe quelle orientation cristallographique. Cette méthode fut désignée, initialement, afin de faire pousser des cristaux laser de grenat d'yttrium-erbium-aluminium dopé Nd de grande taille. Les cristaux ont la taille typique de 130 × 130 × 25mm³ en plus de la grande homogénéité optique.

³³ J. Xu, M. Shi, B. Lu, X. Li, A. Wu, J. Cryst. Growth 292, 391–394 (2006)

³⁴ K. S. Bagdasarov <http://www.bagdasarovcrystals.com/v1/index.php?id=4&sid=15> (2012)

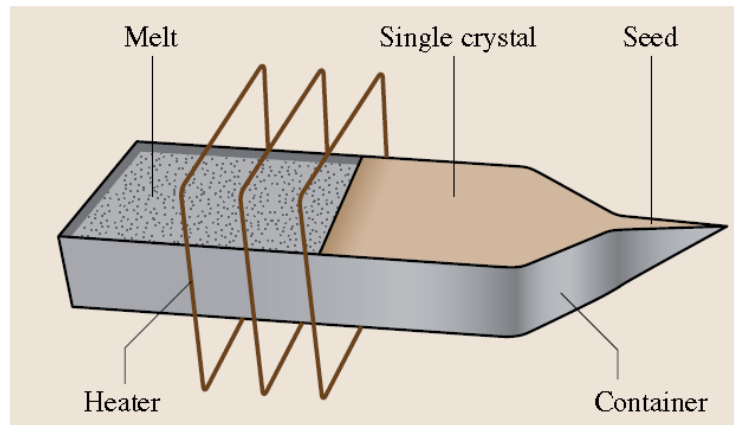


Figure VII-7 : représentation schématique de la méthode de croissance par Bridgman horizontale.

L'inconvénient de la méthode Bridgman est l'utilisation du mécanisme de soulèvement ce qui donne lieu au flux de vibration au niveau de l'interface solide-liquide et augmente le risque de la formation des stries ce qui peut dégrader les performances du cristal.

VII-4-1- Croissance cristalline à partir des solutions à hautes température

Porte aussi le nom de la croissance par flux, cette méthode est devenue très importante vu le grand nombre de cristaux qui peuvent être obtenus par cette méthode, surtout les systèmes complexes multi-composites. En effet, il s'agit de l'une des plus vieilles méthodes utilisées pour faire pousser des cristaux technologiquement importants, par exemple, les monocristaux du corindon à la fin du 19^{ème} siècle. L'avantage majeur de cette méthode réside dans le fait que les cristaux croissent au-dessous de leurs températures de fusion. Si le matériau possède une température de fusion non congruente, c'est-à-dire se décompose avant la fusion, ou si le matériau montre une transition de phase au-dessous de la température de fusion ou présente une pression de vapeur très élevée à la température de fusion, donc l'expérimentateur doit chercher des températures de croissance inférieures aux températures de ces transitions de phase. La méthode est hautement polyvalente pour la croissance des monocristaux ainsi que pour la croissance des couches sur des substrats monocristaux (appelé épitaxie à phase liquide EPL)

Les inconvénients majeurs de cette méthode sont : les vitesses de croissance qui sont plus faibles que celles de la croissance à partir d'un bain fondu ou dans une solution aqueuse, ainsi que l'inévitable présence de flux comme impuretés dans le cristal final. Cependant, la stabilité et la solubilité du cristal à pousser, la température de fusion basse, la faible pression de vapeur du flux, la faible viscosité de la charge fondue (qui ne doit pas attaquer le creuset)

et la séparation facile du cristal et du flux, sont les plus importantes propriétés à en tenir compte ^[35]. Les flux les plus utilisés sont des oxydes basiques ou des fluorures : PbO, PbF₂, BaO, BaF, Bi₂O₃, Li₂O₃, Na₂O, K₂O, KF, B₂O₃, P₂O₅, V₂O₅, MoO₃ et dans la plupart des cas on utilise un mélange de deux ou trois d'entre eux. L'avantage principal de cette méthode est que la croissance peut être réalisée soit par nucléation spontanée soit par croissance à partir d'un germe.

La supersaturation peut être réalisée par le refroidissement lent, l'élimination du flux et/ou les méthodes de transport par gradient de température vertical. On peut aussi ajouter, lors de la croissance, la rotation du germe ou du creuset ou l'élévation du germe, et ainsi de suite. Par conséquent, plusieurs versions de la croissance par flux ont été développées : refroidissement lent (slow cooling), croissance à partir du fond faiblement refroidi (slow cooling bottom growth), croissance à partir de la solution avec germe par-dessus (top-seeded solution growth), la technique du gradient de température vertical avec germe par-dessus (top-seede vertical temperature gradient), croissance par zone solvant flottante (traveling solvent zone), évaporation du flux, épitaxie à phase liquide (EPL) et ainsi de suite. La méthode du flux est très utilisée pour la croissance d'une grande variété de grenat, et récemment, pour un grand nombre de cristaux laser comme les borates des terres rares, les phosphates de titane et de potassium...etc.

VII-4-2- Définition du flux

"Le flux est un matériau qui fond à une température plus basse de telle sorte qu'à la température de la réaction à l'état solide un ou plusieurs composants du milieu réactionnel puissent être dissous, ce flux permet, ainsi, le transport de la matière vers la zone de la réaction mais sans réagir avec la matière transporté. Il est préférable que le produit final soit insoluble dans le flux."

De ce fait, cette méthode emploie un flux fondu qui dissout le matériel sans réagir avec et le redépose sur un substrat choisi. Ainsi, le flux agit comme un moyen de transport, la température du flux peut être variée en fonction du matériau et à fin de favoriser une grande solubilité du matériau soluté dans le solvant fondu. Un exemple est le "YIG", grenat d'yttrium et de fer (Y₃Fe₅O₁₂). Ce matériau est utilisé dans l'industrie électronique en tant que monocristal au sein des appareils générateur des micro-ondes. Ce monocristal peut être obtenu par la méthode du flux.

Cette méthode fait appel à six étapes :

³⁵ D. Elwell, H.J. Scheel: Crystal Growth from High Temperature Solution (Academic, London 1975)

1. Le flux est fondu. Par exemple les borates de plomb (PbB_2O_4) est utilisé parce qu'il subit très facilement une surfusion.
2. Le matériau qui va former le monocristal est dissous dans le flux fondu pour approcher la saturation (noter que ceci requiert une connaissance à priori concernant la solubilité du matériau en question dans le flux fondu)
3. Le creuset, qui est généralement en platine, est mis en rotation pour obtenir une distribution uniforme de la température dans la solution du matériau fondu.
4. La température de la solution est abaissée progressivement pour amorcer la nucléation. A ce point, à cause de l'arrangement physique des éléments chauffants, le gradient de température existera le long de la hauteur du creuset du haut en bas.
5. Les monocristaux vont commencer à croître le long du fond du creuset, et parfois plus tard sur les bords.
6. La rotation du creuset est maintenue pour assurer un mélange et un flux de charge uniforme pendant que les cristaux sont en croissance.

Cette méthode présente des déficiences sérieuses pour être utilisée comme méthode générale. Nous trouvons, par exemple, que si on dissout MX dans un flux BX_2 et obtient tous les cristaux MX, il est probable qu'ils soient contaminé par B ou même par BX_2 .

Les paramètres de la croissance cristalline pour cette méthode sont :

1. La température de fusion du flux
2. La solubilité du matériau dans le flux.
3. Le degré de surfusion
4. Le gradient de température appliqué
5. La vitesse de rotation utilisée

Si ces paramètres ne sont pas corrects il serait impossible d'avoir une croissance cristalline. Cette méthode est utilisée dans le passé pour sa simplicité relativement aux appareils et matériaux. Toutefois, les cristaux ainsi produits sont plutôt de mauvaise qualité. Les cristaux obtenus par cette méthode sont appropriés pour les déterminations de la structure, mais sont de mauvaise qualité optique et ne sont pas du tout convenables pour des applications électroniques.

Il existe cependant un domaine où la croissance par flux fondu fut utilisée pour avoir de la croissance par épitaxie d'un film monocristal sur un substrat. Dans ce cas, on peut utiliser le tétraborate de plomb (PbB_4O_7), qui fond environ 960°C . La température du flux fondu est portée à 980°C et ainsi les oxydes désirés sont dissous dans celui-ci. La température est

abaissée à 960°C et la surfusion commence. Dans ces conditions et comme le substrat GGG (Grenat du Gadolinium et Gallium = $Gd_3Ga_5O_{12}$) est refroidi, le film grenat pousse sur sa surface. La surface du GGG est ensuite soigneusement polie pour minimiser les défauts de surface.

VII-5- Microsonde Castaing EPMA et cartographie élémentale WDS

Une des méthodes d'analyse élémentaire non destructive est l'analyse par Sonde Electronique (Electron Probe Micro Analysis) qui s'appuie sur la mesure de l'intensité du rayonnement X caractéristique émis par un élément donné dans des conditions d'excitation données. Castaing fut le premier à avoir établi les principes physiques en démontrant qu'il existe une relation entre l'intensité du rayonnement X caractéristique émis et la concentration de l'élément correspondant. En effet, Castaing a eu l'intuition d'aborder la micro-analyse X quantitative en faisant appel à la compréhension des phénomènes physiques qui donnent lieu à l'émission du rayonnement X caractéristique sous bombardement électronique puis son absorption partielle dans l'échantillon lui-même, au lieu d'avoir recours à des courbes d'étalonnage préalablement réalisées à partir de séries de témoins de compositions connues et voisines de celle de l'échantillon à analyser. En effet, la microanalyse X permet la réalisation des analyses quantitatives en comparant (pour chaque élément présent dans l'échantillon) l'intensité d'une raie caractéristique intense émise par ce dernier à celle d'un témoin connu, mais quelconque, c'est-à-dire pur ou composé, pourvu que sa concentration soit connue.

Lorsqu'un faisceau d'électrons bombarde une cible les électrons interagissent avec les atomes de la cible conduisant à l'émission de signaux caractéristiques, électroniques et électromagnétiques exploités en analyse et microanalyse X, en microanalyse Auger, en microscopie électronique à balayage ou en transmission, en spectroscopie X, UV, visible. On admet généralement que le domaine d'interaction du faisceau avec la matière est un volume hémisphérique (Figure VII-8). Ce volume d'interaction appelé aussi poire de diffusion ou de pénétration est la source d'émission électronique et électromagnétique : les électrons Auger, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons X, le rayonnement de fluorescence. Les dimensions de cette poire dépendent de l'énergie E_0 des électrons incidents et du numéro atomique moyen de la cible.

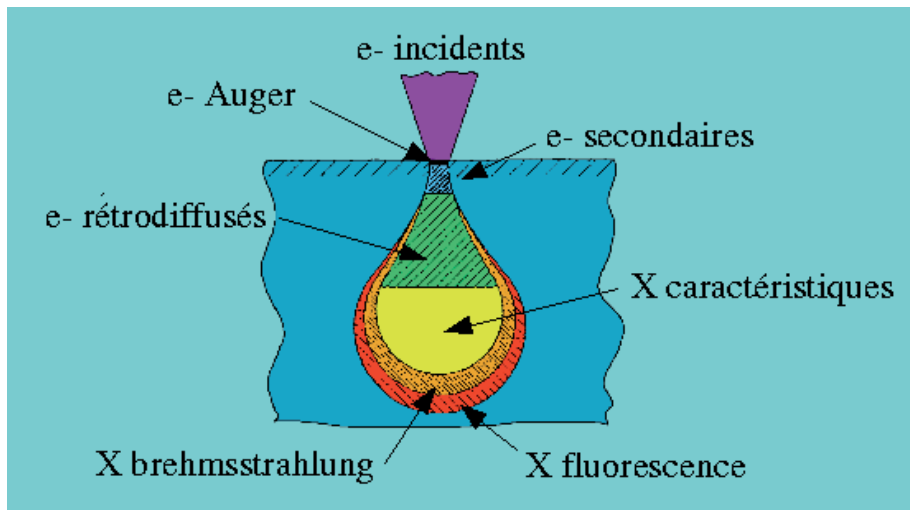


Figure VII-8 : Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents.

Deux simulations Monte Carlo ont été réalisées sur FePO_4 et sur $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ pour estimer la profondeur de pénétration (Figure VII-9 et Figure VII-10) ainsi que l'influence de la présence du plomb dans la matrice phosphatée, la tension d'accélération utilisée est de 20 kV. Pour $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ la profondeur de pénétration est limitée à $2,5 \mu\text{m}$ contrairement au FePO_4 où la profondeur est limitée à $3,44 \mu\text{m}$. La différence de pénétration due à l'introduction du plomb dans la matrice est due au fait que la profondeur de pénétration diminue pour les éléments lourds (Z élevé), cas du plomb.

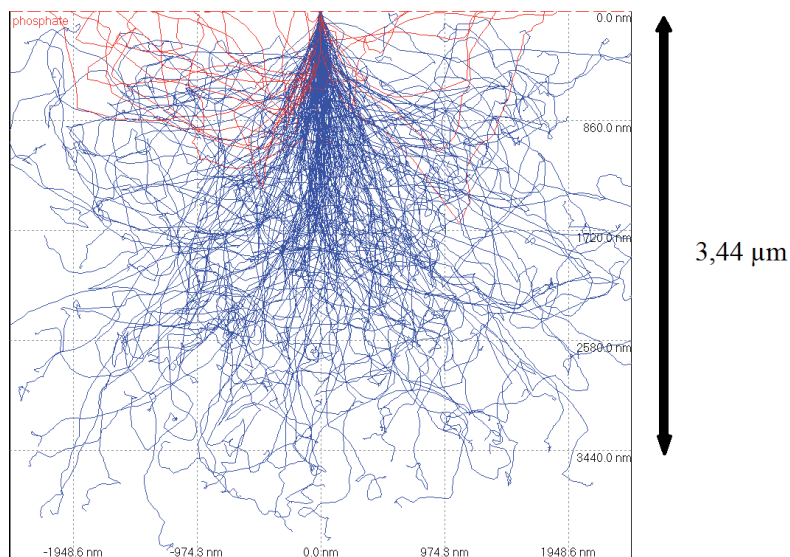


Figure VII-9 : Poire de pénétration pour FePO_4 .

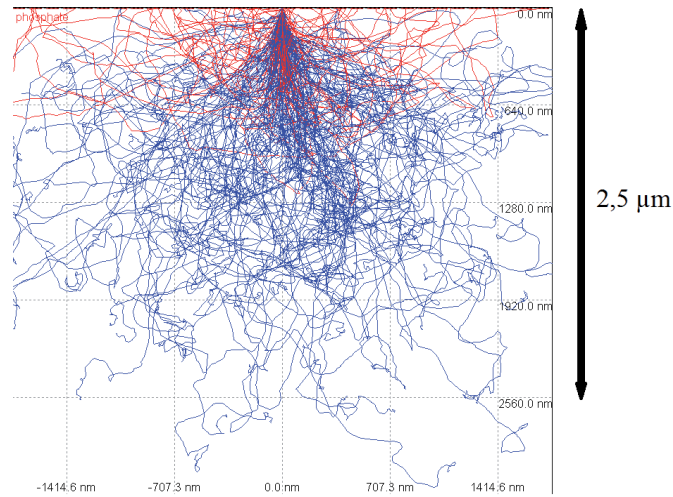


Figure VII-10 : Poire de pénétration pour $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$.

L'émission X est appelée émission caractéristique car l'énergie des raies est spécifique à l'élément émettant. L'énergie d'une raie X caractéristique augmente régulièrement avec le numéro atomique de l'atome diffusant, et cela en raison de l'énergie de liaison croissante des niveaux de cœur. Seuls les électrons de cœur sont mis en jeu, et dans ces conditions, les énergies des raies caractéristiques sont pratiquement indépendantes de l'état physique et chimique de l'atome diffusant. Les spectres des raies L et M sont plus complexes que le spectre des raies K en raison de l'existence de sous-niveaux.

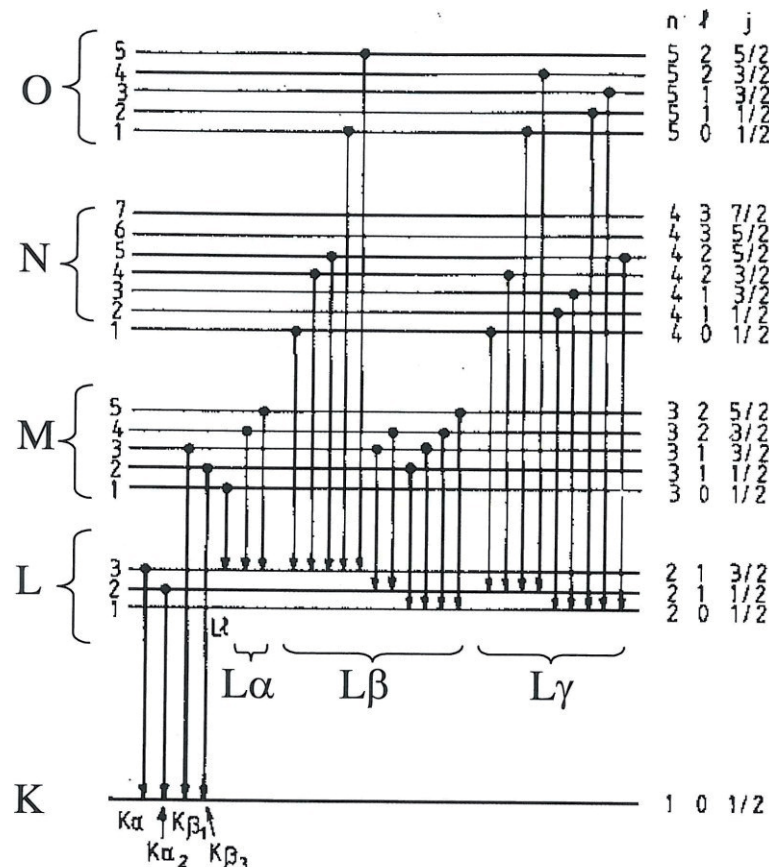


Figure VII-11 : Schéma des transitions électroniques entre les différentes sous-couches nlj.

Ceci étant dit, pour la quantification, il faut tenir compte des phénomènes suivants :

- La perte d'émission par rétrodiffusion des électrons. En effet, les électrons qui bombardent la cible avec une énergie E_0 , en pénétrant dans l'échantillon, ils vont subir des chocs élastiques et inélastiques jusqu'à épuisement total de leur énergie. Une partie de l'énergie de ces électrons sert à ioniser les atomes de la cible et à produire l'émission X. d'autres électrons seront amener, à cause des chocs élastiques, à sortir de la cible, ce sont les électrons rétrodiffusés qui ne vont pas participer à l'émission X primaire.
- L'absorption d'une partie des rayons X émis, cette absorption empêche de mesurer cette partie émise. La connaissance de la distribution en profondeur du rayonnement X primaire ou $(\Phi(\rho z))$ est indispensable pour le calcul de l'émission X mesurée.
- La fluorescence qui provoque l'augmentation de l'intensité d'une raie caractéristique. Le calcul exact de l'émission X de fluorescence nécessite la connaissance de la distribution du rayonnement X primaire.

VII-5-1- Méthode de correction

R. Castaing a qualifié depuis le début cette méthode d'analyse d'être "absolue". En effet, cette technique n'a pas besoin des étalonnages préalables. Ainsi, si le témoin est pur on définit une "concentration apparente" ou "de première approximation" comme étant le rapport de l'intensité d'une raie émergente de l'échantillon à celle émergente du témoin ; ce rapport est aussi appelé k-ratio. De ce fait, l'analyse quantitative consiste à passer d'un ensemble de concentrations apparentes (ou k-ratios) à un ensemble de titres massique « corrigés » représentant, à priori, la composition de l'échantillon inconnu.

Par définition le k-ratio correspondant à l'élément A est : $k_A = \frac{I_A^{éch}}{I_A^{pur}}$ où $I_A^{éch}$ est l'intensité d'une raie caractéristique de A dans l'échantillon (fond continu déduit) et I_A^{pur} est celle émise par un témoin pur. Le passage se fera donc de k_A vers C_A le titre massique le l'élément A. Si l'on suppose que le témoin est pur on peut écrire que :

$$k_A = C_A [Z][A][F] \quad \text{Eq. 22}$$

Cette relation (Eq. 22) est la base de la microanalyse quantitative et fait apparaître :

$[Z]$: l'effet du nombre atomique qui est le rapport des productions d'ionisations primaires dans l'échantillon et le témoin.

[*A*] : l'effet de l'absorption qui est le rapport entre la fraction non absorbée du rayonnement dans l'échantillon et celle du témoin.

[*F*] : l'effet de fluorescence qui est le rapport entre l'émission secondaire émergent de l'échantillon et du témoin. Généralement, on suppose que la fluorescence excitée par le fond continu est négligeable.

Cette méthode fut baptisée la méthode ZAF. Elle constitue la méthode de correction prenant en compte séparément les effets [*Z*], [*A*] et [*F*] qui sont, en effet, des fonctions de la composition de l'échantillon. Dans cette méthode d'analyse la proportion d'oxygène présente dans nos échantillons n'est pas accessible directement mais calculée par différence à 100% (même si c'est risqué) en considérant (ce qui est à priori vrai) que nos échantillons sont stœchiométriques. C'est pourquoi à chaque fois qu'on analyse un échantillon on mesure tous les éléments y compris l'oxygène, de façon à pouvoir contrôler que la somme des titres « corrigés » est voisine de 100%. Le fait que l'analyse boucle très près de 100% ne signifie pas forcément que le résultat de la mesure est juste, puisqu'il peut y avoir des compensations d'erreurs entre les différents éléments, cependant, une analyse qui ne boucle pas est sûrement fautive. D'ailleurs, c'est le critère qui nous a indiqué les mauvaises statistiques dans les cartes WDS des échantillons poudres pour les éliminer lors de l'extraction des compositions chimiques correspondantes.

Comme nous avons des échantillons qui sont, à priori, homogènes et non stratifiés, la méthode de correction utilisée est la ZAF. Sinon, on peut avoir recours à d'autres méthodes parmi lesquelles existe la $\Phi(\rho z)$ à laquelle nous n'avons pas eu recours durant ce travail.

VII-5-2- Fonctionnement

L'appareil est constitué d'une source d'électrons, dont l'énergie primaire est choisie entre quelques keV et 35 keV, et focalisée sur l'échantillon. Un spectromètre associé à un ordinateur collecte les photons X et permet de traiter les données.

On distingue deux types de spectromètres:

Le *spectromètre à dispersion de longueur d'onde* (WDS). C'est un monochromateur qui fait un tri séquentiel en longueur d'onde selon la loi de Bragg. Il détecte les éléments du béryllium (Be, $Z = 4$) à l'uranium (U, $Z = 92$). La nécessité d'adapter le paramètre du cristal analyseur à la gamme de longueur d'onde impose de changer de cristal au cours de l'analyse

ou de disposer de plusieurs spectromètres ayant chacun un cristal différent. C'est l'instrument de l'analyse quantitative fine intensive.

Le *spectromètre à sélection d'énergie* (EDS). C'est une diode Si dopée au Li, qui, associée à un analyseur multicanal, fait un classement des photons X en fonction de leur énergie. Il détecte les éléments du bore (B, $Z=5$) ou du sodium (Na, $Z=11$), selon le type de fenêtre d'entrée de la diode, à l'uranium. Le positionnement de l'échantillon est nettement moins critique qu'en WDS. Son manque de résolution en énergie est largement compensé par sa souplesse d'utilisation et sa rapidité de mise en œuvre.

VII-5-3- Cartes de répartition et Carte spectrale.

On peut balayer point par point une plage de l'échantillon, en suivant les variations relatives de chaque élément présent. On obtient alors un jeu de cartes de répartition des éléments, avec une carte par élément. Des analyses ponctuelles dans des zones judicieusement choisies permettent de préciser les concentrations exactes dans chaque zone. Des traitements d'images peuvent être faits sur ces cartes, permettant de mettre en évidence des phénomènes variés (orientations, dispersion, etc.).

Des systèmes actuels permettent d'enregistrer un spectre complet à chaque point au lieu de seulement une intensité, et de refaire à posteriori des mesures quantitatives sur des plages sélectionnées dans l'image. La carte de répartition peut ainsi devenir quantitative, et permet d'établir des cartes de phases chimiques au lieu de cartes d'éléments.

VII-6- La méthode charge flipping

Cette méthode fonctionne sans connaissances a priori sur le contenu de la maille ou sur la symétrie du cristal. Elle utilise uniquement l'hypothèse sur la positivité de la densité électronique. Il s'agit d'une méthode itérative, développée en 2004 et décrite par les séquences suivantes ^[36].

1. À chaque facteur de structure $F(\vec{H})$ est associée une phase aléatoire $\varphi(\vec{H})$. Les phases des facteurs de structure des réflexions non mesurées sont nulles, ainsi que celle de $F(\vec{0})$ qui est égal au nombre total d'électrons dans la maille et est nécessairement un nombre réel.
2. À partir de ces phases aléatoires, une densité électronique est calculée par la transformation de Fourier inverse des facteurs de structure.
3. La densité électronique ainsi calculée peut être négative par endroits, puisque les phases sont aléatoires et ne correspondent pas à la structure du cristal. Elle est alors modifiée : pour les valeurs négatives, le signe est changé, on ne garde que la valeur absolue de la densité (d'où le nom de « *charge flipping* »).
4. La transformée de Fourier de cette densité électronique modifiée est calculée : $G(\vec{H})$.
5. Les phases des $G(\vec{H})$ sont assignées aux facteurs de structure observés $F(\vec{H})$; comme au début, $\varphi(\vec{0}) = 0$ et les phases des réflexions non observées sont remises à 0.
6. Retour à la deuxième étape jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

La méthode de *charge flipping* a été appliquée avec succès pour la détermination de structures cristallines inconnues et fonctionne aussi pour les structures modulées, elle est d'ailleurs implémentée dans le programme *Jana2006* le logiciel utilisé par la suite pour la résolution de la structure de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ sur monocristal.

³⁶ G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Cryst. A*, 64, 1, (2008) 123-134

VII-7- SQUID

Les chimistes et physiciens ont défini et mesuré la susceptibilité magnétique des solides par des méthodes faisant intervenir la force d'attraction (paramagnétisme, ferromagnétisme) ou de répulsion (diamagnétisme) que subit un échantillon placé dans un champ magnétique. Les premiers instruments ayant permis une mesure quantitative précise ont donc été des balances (balance de Faraday, balance de Gouy).

Le développement des méthodes électriques s'est appuyé sur le principe de la mesure de susceptibilité par la production du courant induit dans une spire conductrice lorsque le flux magnétique Φ traversant la spire subit une variation. Les deux relations : $i=d\Phi/dt$ et $\Phi=k \cdot M$ avec k une constante dépendant de la géométrie du dispositif et M l'aimantation de l'échantillon. Lorsqu'un échantillon traverse une spire dans un champ magnétique externe, il induit une variation du flux. La variation totale du flux pendant le déplacement est directement proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. La mesure du courant i induit permet donc de déterminer M . Dans cette méthode – méthode d'extraction – la détermination de l'aimantation nécessite uniquement la mesure du courant induit pendant le mouvement de l'échantillon.

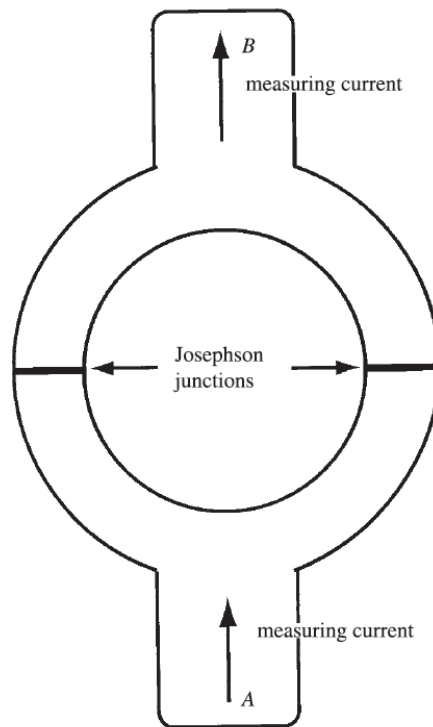


Figure VII-12 : la boucle supraconductrice (jonction de Josephson)

Le magnétomètre Quantum Design est basé sur l'utilisation d'une jonction supraconductrice dans un composant électronique, le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device ou double jonction de Josephson). La principale propriété du SQUID est d'être sensible à de très petites variations de flux magnétique (quelques quanta de flux). La boucle de mesure sera donc composée d'une ou plusieurs séries de spires (en général trois) traversées par l'échantillon et induisant le courant i . Ce courant induit va traverser une bobine secondaire créant à son tour un champ (et donc un flux) magnétique détecté par le SQUID, il n'y a aucune dissipation du courant i par effet joule.

Le premier magnétomètre à squid dit "Barras Provence" construit en France est dû à Pierre Beauvillain, Bernard Lécuyer, J. P. Renard et Pierre Verelet à L'IEF d'Orsay en 1988. Il avait pour but la détermination des moments magnétiques des premières couches minces ferromagnétiques et était donc très sensible : 10^{-9} emu.

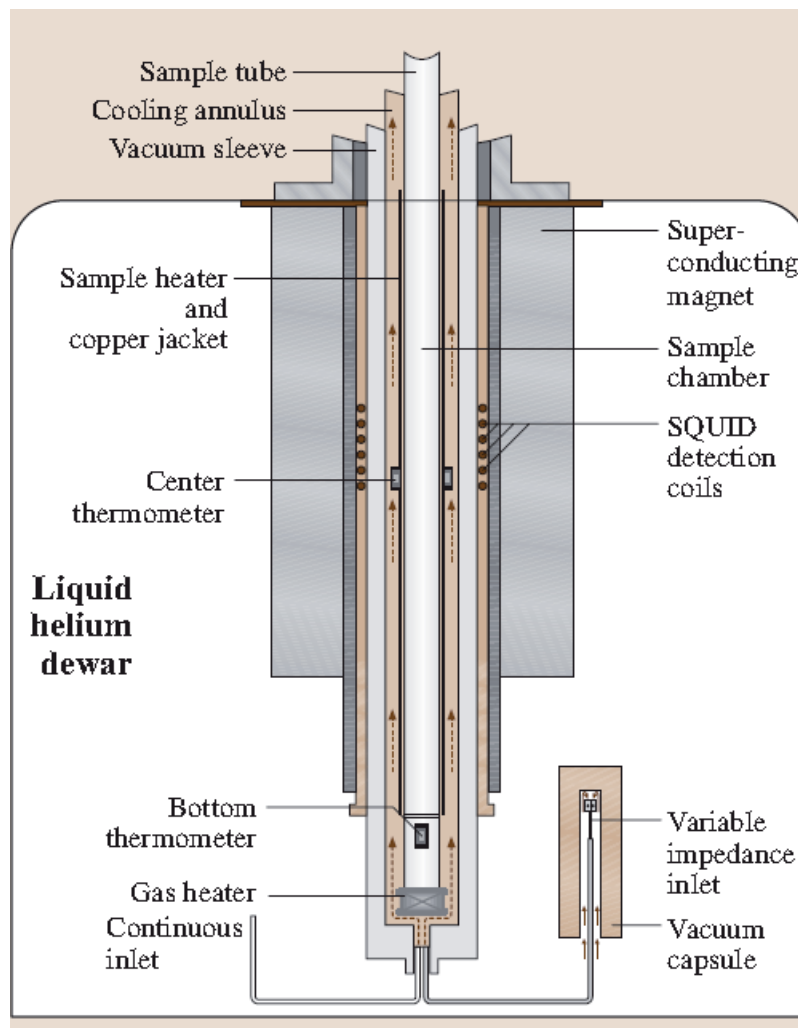


Figure VII-13 : représentation schématique d'un squid commercial.

VII-8- Verre de spin

Un état verre de spin est caractérisé, en principe, par deux caractéristiques : le désordre et la frustration. Le système est dit frustré s'il n'existe pas de configuration de spins qui satisfait complètement les interactions entre chaque paire de spins, c'est-à-dire qu'il existe une compétition entre les différentes interactions spin-spin qu'aucune configuration des spins n'est favorisée par toutes les interactions. On peut dire aussi qu'il s'agit d'un ensemble de spins dont l'état basse température est un état de "désordre figé" c'est-à-dire qu'on fige l'ensemble des spins dans une configuration parmi plusieurs d'autres que peut avoir le système ce qui est différent de la configuration uniforme et périodique qu'on rencontre d'habitude dans le cas des systèmes magnétiques conventionnels. Ceci implique comme résultat la dégénérescence de l'état fondamental du système. Il existe deux types de frustration magnétique : la frustration géométrique, et la frustration induite par le désordre.

Frustration géométrique : deux types de frustration géométrique, la frustration du réseau et la frustration des interactions. La Figure VII-14 montre l'exemple d'une frustration par géométrie puisqu'il n'existe pas de désordre (les spins sont identiques et les interactions sont toutes du même signe). La Figure VII-15 montre l'exemple d'une frustration induite par les interactions. C'est un réseau carré avec couplage ferromagnétique J_1 (suivant les arêtes du carré) et antiferromagnétique J_2 (suivant les diagonales du carré), si $|J_1|=|J_2|$ le système est frustré et au moins deux liens ne peuvent pas être satisfaits.

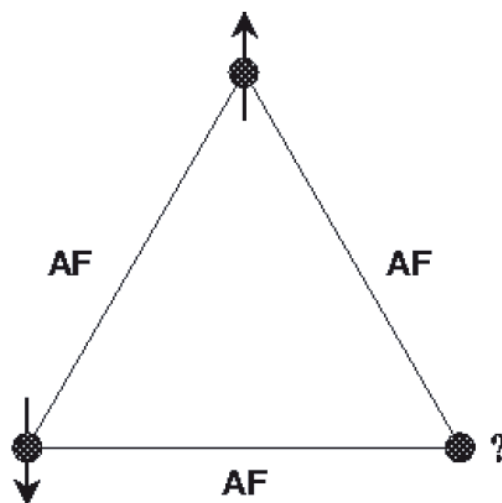


Figure VII-14 : un réseau triangulaire avec interactions antiferromagnétiques géométriquement frustré.

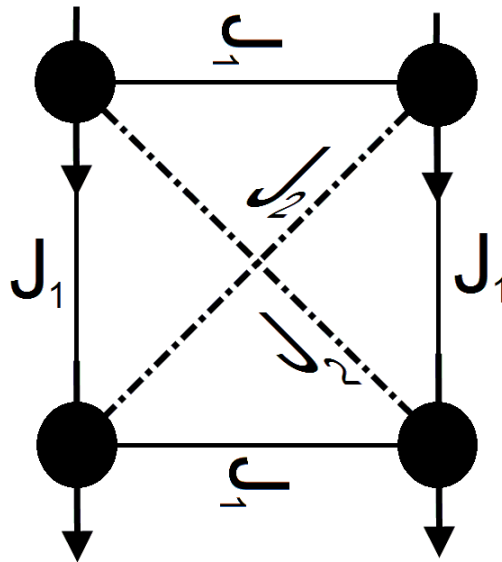


Figure VII-15 : un réseau carré avec interaction ferromagnétique J_1 et interaction antiferromagnétique J_2 frustré par interaction.

Frustration induite par désordre : en pratique le désordre est souvent présent, et même qu'il est expérimentalement difficile d'obtenir un système sans désordre. Comme nous nous intéressons à la croissance cristalline, nous savons bien que d'un côté, les cristaux sont des systèmes très ordonnés et présentent une régularité dans l'espace physique, mais d'un autre côté, il est facile que cet ordre soit perturbé par des défauts ou des impuretés. De ce fait, la frustration peut être induite par l'introduction intentionnée d'une quantité d'impuretés non magnétiques occupant des positions définies de façon aléatoire au sein d'un système magnétique ordonné, ou par les positions des constantes de couplage $\pm J$ occupées aléatoirement dans le réseau (Figure VII-16).

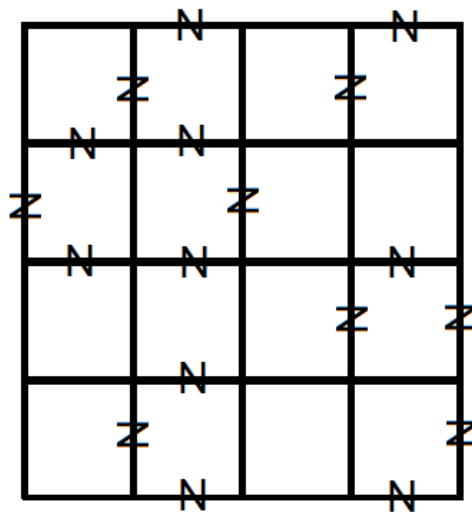


Figure VII-16 : frustration par désordre des constantes de couplages où dans le réseau carré les interactions sont situées de façon aléatoire. Trait simple : J antiferromagnétique, trait rayé : J ferromagnétique.

VII-8-1- Les propriétés d'un verre de spin

VII-8-1-a- Mesures de susceptibilité

Plusieurs méthodes existent pour déterminer la susceptibilité magnétique χ d'un matériau, soit en champ statique et on parle ainsi de la susceptibilité dc ou en champ alternatif à une certaine fréquence ω et on parle de la susceptibilité ac.

A haute température, le matériau objet du comportement verre de spin est un paramagnétique. La susceptibilité magnétique statique suit la loi de Curie-Weiss. A basse température elle présente une irréversibilité magnétique. En effet, la susceptibilité magnétique est différente selon que l'échantillon a été refroidi sous champ (FC, ou field cooled) ou en champ nul (ZFC, ou zero field cooled) de telle sorte que $\chi_{FC} - \chi_{ZFC} \neq 0$. En principe, on définit une température de gel T_g comme étant la température à laquelle apparait cette irréversibilité.

C'est en 1972 que Canella et Mydosh découvrent pour la première fois l'existence d'un pic aigu à T_g dans la susceptibilité ac des verres de spin ce qui fut la première mise en évidence de l'existence d'une véritable transition de phase. L'augmentation de la fréquence ω du champ alternatif h a deux effets : d'abord diminuer légèrement l'intensité du pic et ensuite déplacer la position de son maximum vers les températures les plus élevées. En principe, la température de gel T_g est définie en toute rigueur comme étant la limite de $T_g(\omega)$ quand $\omega \rightarrow 0$. Lors de la mesure de la susceptibilité alternative on doit distinguer entre la partie réelle ou en phase χ' (dispersion) et la partie imaginaire ou hors phase χ'' (absorption) de χ :

$$\chi(\omega, T) = \chi'(\omega, T) + i\chi''(\omega, T) \quad \text{Eq. 23}$$

L'apparition d'une composante hors phase dans la susceptibilité signale l'existence d'effets de relaxation.

VII-8-1-b- La chaleur spécifique

Dans les verres de spin, on n'observe aucune discontinuité, rupture de pente, pic ou divergence dans la courbe de la chaleur spécifique (C_p) en fonction de la température. Mais par contre on observe un large maximum supérieur à T_g . Il s'est avéré qu'il est difficile

d'associer le maximum large avec la présence d'une valeur précise de température de transition. De plus l'extraction de la mesure de l'entropie magnétique par intégration ($\frac{dS_m}{dT} = \frac{C_p}{T}$) montre que 70 à 80% de l'entropie est utilisée au-dessus de T_g et qu'il en reste peu pour la transition, ce qui semble indiquer que les effets précurseurs du gel des spins sont très importants.

VII-8-1-c- Diffraction des neutrons

Les spectres de diffraction des neutrons des verres de spin indiquent l'absence de raies d'origine magnétique, et donc absence d'un ordre à longue portée.

VII-8-2- Transitions de phases dans les verres de spin ^[37]

L'étude des systèmes non ergodiques, c-à-d pour lesquels l'espace des phases accessible à une expérience réalisée en temps fini reste limité, s'avère intéressante pour la compréhension des phénomènes d'hystérésis et de plasticité. Les verres de spins en constituent un exemple en ce sens qu'ils se comportent magnétiquement comme des « solides » à temps court mais réagissent comme des « liquides » à temps long. Un système magnétique désordonné présentant à basse température une phase verre de spin dans laquelle les moments magnétiques sont gelés dans des directions aléatoires, sans ordre à longue distance, manifeste un certain nombre de propriétés :

a – une susceptibilité magnétique alternative (c-à-d la réponse à un champ magnétique alternatif de faible amplitude) piquée à la température de gel, T_g , fonction de la fréquence du champ magnétique³⁸ ;

b – une chaleur spécifique dépourvue de singularité à T_g ^[39] ;

c – une aimantation rémanente, obtenue par refroidissement constant sous champ magnétique puis suppression du champ magnétique, en dessous de T_g dont la relaxation est logarithmique aux temps longs^[40] ;

³⁷ J.-P. Renard, dans : Transition de phase dans les verres de spin : les expériences sont-elles concluantes ?, Société Française de Physique, Grenoble, septembre 1983, publié dans « A travers la physique », Les Editions de Physique, 1984, 315.

³⁸ Ce pic est arrondi pour des champs statiques faibles, ~1-10 mT.

³⁹ Une fraction importante des degrés de liberté microscopiques du système échappe à une expérience réalisée en temps fini (entropie gelée).

⁴⁰ Par exemple, en théorie d'Ising avec des interactions à courte portée, $M(t) \propto \left(\ln \frac{t}{\tau}\right)^{-\mu}$.

- d – une divergence de la susceptibilité magnétique non linéaire^[41] à $T_c = T_g (v \rightarrow 0)$;
- e – une absence d'ordre à longue distance, pour au moins une des composantes des spins, établie par diffusion neutronique ;
- f – sous la température de gel, des comportements ZFC et FC^[42] de l'aimantation statique très différents ;
- g – sous la température de gel, des pics de l'aimantation ZFC « modifiée » aux températures auxquelles un vieillissement lui a été imposé pendant le refroidissement, prouvant que le système garde en mémoire à basse température les corrélations de spin ayant crues à plus haute température.

Par contre, l'existence ou l'absence de sauts d'aimantation ne constituent en rien une propriété caractéristique d'un état verre de spin. Les systèmes superparamagnétiques présentent aussi un comportement conforme à c – et f – mais les verres de spin, outre qu'ils ne peuvent pas être appréhendés en termes d'agrégats de spin indépendants entre eux comme ces derniers, possèdent deux caractéristiques : désordre (par exemple, cationique^[43]) et frustration. La frustration provient du fait qu'une configuration magnétique ne permet pas à des spins de satisfaire toutes leurs interactions avec les spins voisins. Un indicateur de cette frustration se trouve dans le rapport $\theta_p/T_g \sim 10 - 10^3$. La nature de cette transformation paramagnétique → verre de spin a suscité deux types de description.

La première décrit un gel progressif se produisant sur une gamme de température étendue, processus thermiquement activé similaire à celui de la transition vitreuse. Il s'agit de modèles d'amas superparamagnétiques et de modèles à deux niveaux qui rendent bien compte de c – mais ni de a – ni des corrélations magnétiques, et ce en dépit de la grande crédibilité que leur confèrent de profondes analogies comportementales entre par exemple, l'aimantation d'un verre de spin et la déformation élastique d'un bout de caoutchouc. Ces modèles à deux niveaux partent du même type de potentiel que celui de la Figure VII-17, mais avec une distribution de ΔG^* (relaxation de l'aimantation) et une distribution de ΔG (relaxation de l'énergie)^[44]. Dans ces théories, le temps de relaxation caractéristique de l'aimantation suit

$$^{41} \chi_{NL} \propto \frac{\partial^3 M}{\partial H^3}$$

⁴² voir ci-après le sens de ces acronymes.

⁴³ Toutefois des travaux récents ont montré que le désordre cationique n'est pas une condition nécessaire à l'existence d'un comportement de type verre de spin : F. Ladieu, F. Bert, V. Dupuis, E. Vincent et J. Hammann, J. Phys. : Condens. Matt., 16 (2004) S735-S741.

⁴⁴ Ces distributions, dans un verre de spin, n'ont *a priori* aucune raison de favoriser une valeur particulière de ΔG^* ni de ΔG . Elles sont de plus supposées indépendantes entre elles, de la température et de l'aimantation rémanente. Leur symétrie découle de la symétrie des interactions magnétiques fondamentales qui en sont à

une loi d'Arrhénius, ou de Vogel-Fulcher modifiée, $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta G^*}{k_B(T - T_0)}\right)^b$, aux temps courts car généralement $T_0 \langle T_g(v \rightarrow 0) \rangle$. La distribution de ΔG^* , dont on s'attend à ce qu'elle soit large et plate en énergie, n'influe pas sur c^- , et $\tau_0 \sim 10^{-10} - 10^{-12}$ s dépend de la courbure du puits de potentiel, qui augmente avec ΔG^* .

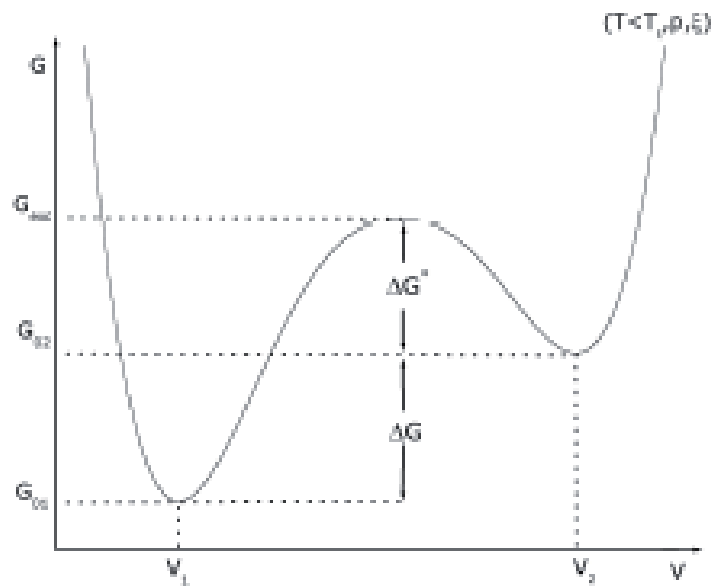


Figure VII-17 : l'énergie libre de Gibbs en fonction de V , dans le cas d'une transition du premier ordre, à $T < T_t$.

La seconde description s'inspire de la théorie de champ moyen des transitions de phase, se produisant à une température bien définie, éventuellement accompagnée de phénomènes critiques, et dont une des prédictions les plus marquantes est le comportement singulier de la partie non linéaire de l'aimantation statique au point de transition T_C (d-). Les modèles de champ moyen, qui ne donnent les bons exposants critiques qu'à $d=6$ dans le Tableau IV-1 ^[45], postulent une interaction d'échange entre spins de portée infinie, distribuée suivant une loi de probabilité $P(J_{ij})$ telle que :

$$\langle J_{ij} \rangle = \frac{J_0}{N} \text{ et } \langle (J_{ij} - \langle J_{ij} \rangle)^2 \rangle = \frac{J^2}{N} \quad \text{Eq. 24}$$

l'origine, par exemple isotropes, donc invariante par rotation, pour du superéchange ou un couplage RKKY, ou anisotrope, pour des interactions dipolaires. Lire à ce sujet : J. Souletie, J. Physique, C2, S6, t39, (1978) 3-16 ; J. J. Préjean et J. Souletie, J. Physique, 41 (1980) 1335-1352.

⁴⁵ Pour des spins d'Ising, $\beta = \gamma = 1$, $\alpha = -1$ et $\delta = 2$.

où N est le nombre de spins. Le diagramme de phases magnétiques dans le cas de spins d'Ising a été calculé dans la deuxième moitié des années 1970 : pour $\frac{k_B T}{J} \ll 1$ et aux faibles valeurs de $\frac{J_0}{J}$, une phase verre de spin est obtenue, dont le paramètre d'ordre est le carré d'un spin $\langle S_i \rangle^2$. La variable conjuguée (ici, le champ magnétique) doit par conséquent être changée ($H \leftrightarrow H^2$) pour que les lois de puissance (Eq. 3)-(Eq. 6) et d'échelle (Eq. 7)-(Eq. 8) restent applicables. Dans le cas où $J_0=0$, le comportement de l'aimantation dans la phase paramagnétique se déduit d'un développement en puissances impaires du champ magnétique pour $\frac{\mu_0 H}{k_B T} \ll 1$:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{H}{k_B T} - a \left(\frac{H}{k_B T} \right)^3 + b \left(\frac{H}{k_B T} \right)^5 + \dots \quad \text{Eq. 25}$$

Quand $T \rightarrow T_C = \frac{J}{k_B}$, $a \propto \frac{1}{T - T_C}$ et $b \propto \frac{1}{(T - T_C)^3}$, et à l'isotherme critique :

$$\frac{M}{M_0} = \frac{H}{k_B T_C} - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{H}{k_B T_C} \right)^2 + \dots \quad \text{Eq. 26}$$

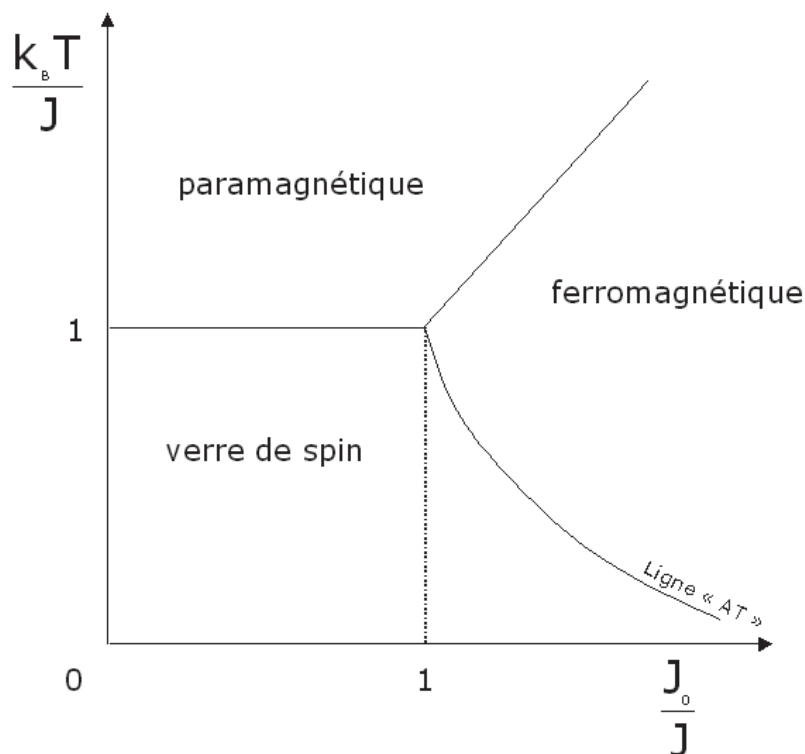


Figure VII-18 : diagramme de phase « T-J₀ » en champ nul pour le verre de spin d'Ising à interactions de portée infinie (adapté de [22]). La ligne d'instabilité^[46] « AT » provient d'une correction de Almeida et Thouless à la solution initiale (et fautive) donnée par Sherrington et Kirkpatrick.

La transition verre de spin s'avère donc assez subtile, puisque ce sont les coefficients des termes non linéaires de l'aimantation en fonction du champ magnétique qui divergent à la température critique. Sous l'effet du ralentissement critique, les mesures d'aimantation près de T_C peuvent conduire à des résultats erronés car la susceptibilité alternative diffère de la susceptibilité statique. Il faut par conséquent mesurer l'aimantation refroidie sous champ faible (inférieur à quelques centaines d'œrsteds, courbe dite « *field-cooled* » FC) à partir d'une température supérieure à T_C, et qui évolue peu en dessous de T_C. L'aimantation peut être analysée au moyen de l'expression suivante :

$$M = \chi_0(T)H - \chi_1(T)H^{a(T)} \quad \text{Eq. 27}$$

En théorie de champ moyen, a(T_C)=2. Cet exposant s'obtient en représentant a-1 en fonction de (T-T_C)/T_C. Par contre, si l'on refroidit le verre de spin en champ nul (courbe dite « *zero field-cooled* » ZFC) et que l'on établit le champ à basse température, on fait apparaître une aimantation plus basse que celle « FC » au même champ et qui augmente avec la température à cause du dégel progressif des spins. Ce comportement ZFC≠FC constitue une signature de l'état verre de spin (f -). Les deux aimantations se rejoignent à la température de gel. L'ajout de degrés de liberté supplémentaires aux spins, comme dans un système de Heisenberg à distribution gaussienne de J_{ij}, complique le diagramme de phases « T-J₀ », en faisant apparaître des séquences de transitions de phases passant par des états magnétiques mixtes dits « semi-verre de spin »^[47] dans lesquels ferromagnétisme et verre de spin coexistent.

⁴⁶ La susceptibilité devient négative.

⁴⁷ J. Villain, Z. Physik B, 33 (1979) 31-42.

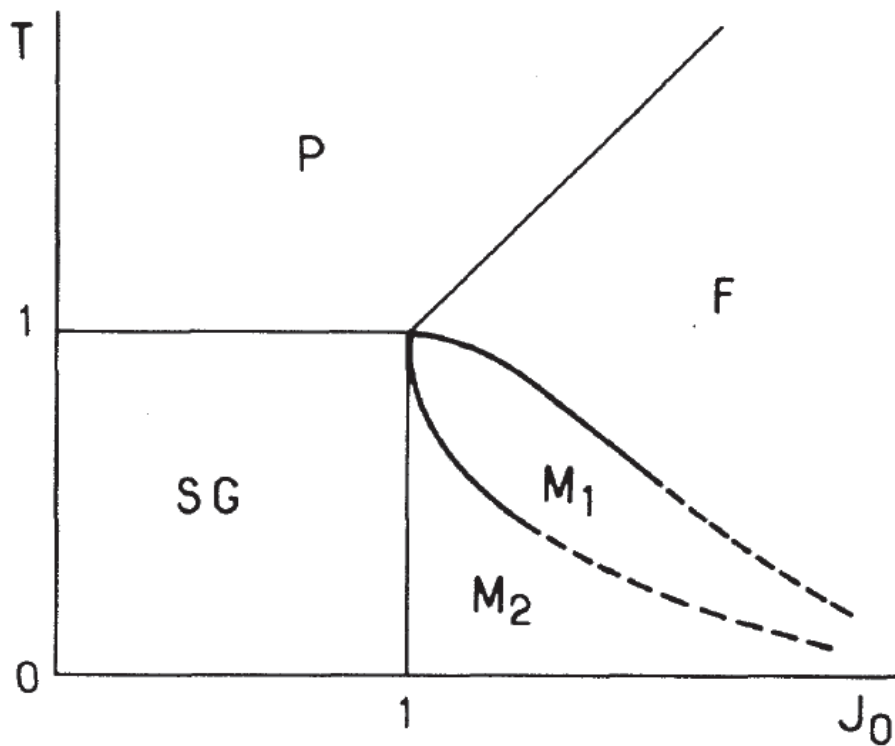


Figure VII-19 : diagramme de phase « T - J_0 » en champ nul pour le verre de spins (classiques) d'Heisenberg à distribution de couplages gaussienne et à interactions de portée infinie ^[48]. P=paramagnétique, F=ferromagnétique, SG=verre de spin, M1=phase mixte dans laquelle les composantes transverses des spins sont gelées et la composante longitudinale ordonnée et M2=phase mixte identique mais dans laquelle la symétrie des répliques est brisée.

La transition M1→M2 est du *troisième ordre*, c-à-d identifiable par la discontinuité de $\partial(C_p/T)/\partial T$, qui requiert des mesures extrêmement bien régulées thermiquement. Elle « remplace » la ligne AT et disparaît à $t \rightarrow \infty$, d'où la difficulté d'atteindre un état d'équilibre à basse température. Le point (1,1) est dit *multicritique*.

⁴⁸ M. Gabay et G. Toulouse, Phys. Rev. Lett., 47 (3) (1981) 201-204.

VII-9- L'analyse de symétrie et de forme continues

VII-9-1- L'analyse de symétrie continue

L'analyse de symétrie continue permet d'estimer l'écart (la « distance », stricto sensu) à une symétrie donnée présentée par un polyèdre. Imaginons le cas d'un polyèdre à N sommets, où se trouvent les atomes d'oxygène. La « mesure » de symétrie continue quantifie le déplacement minimal que doivent subir les sommets du polyèdre afin que sa forme initiale se transforme en une image possédant l'élément de symétrie considéré [137]. En pratique, c'est la somme des carrés de ces déplacements, normalisée par N , le nombre de sommets du polyèdre, qui est prise en compte.

Exemple : écart à la symétrie C_n d'un polyèdre distordu à n sommets

- ✓ Soient Q_1, Q_2, \dots, Q_N les vecteurs de coordonnées définissant les sommets du polyèdre distordu ordonnés dans le sens horaire ;
- ✓ on définit le centre de masse O_m du polyèdre en moyennant les coordonnées (x, y) des sommets, ce qui permet de déterminer Q_0 ;
- ✓ on normalise l'échelle des distances à la distance entre O_m et le sommet le plus éloigné ;
- ✓ on fait tourner chaque sommet Q_i autour de O_m d'un angle $2\pi i/n$ dans le sens anti-horaire, jusqu'aux coordonnées définissant les sommets du polyèdre possédant la symétrie considérée, notés P_1, P_2, \dots, P_N , avec $P_0=Q_0$;

- ✓ on calcule la « distance » à la symétrie $S(C_n) = \frac{\sum_{k=1}^{k=N} \|\vec{Q}_k - \vec{P}_k\|^2}{N} \times 100$, où le symbole sym fait référence à l'élément de symétrie étudié. S peut prendre des valeurs allant de 0 à 100, $S=0$ signifiant que la forme n'est pas distordue par rapport à l'élément de symétrie en question.

VII-9-2- L'analyse de forme continue

L'analyse de forme continue a pour but de déterminer l'écart d'un polyèdre quelconque à une forme parfaite, par exemple, un octaèdre, une bipyramide, un prisme trigonal monocappé parfaits. Le calcul de forme continue pour un polyèdre Q quelconque à N sommets requiert la connaissance des N vecteurs Q_k correspondant aux N sommets, où se

trouvent les atomes d'oxygène, et les N vecteurs \vec{P}_k correspondant aux N sommets du polyèdre parfait. Le polyèdre parfait est ensuite tourné, translaté et mis à l'échelle de telle manière à minimiser la fonction suivante, qui quantifie l'écart du polyèdre à la forme parfaite,

$$S = \min \left(\frac{\sum_{k=1}^{k=N} \|\vec{Q}_k - \vec{P}_k\|^2}{4 \sum_{k=1}^{k=N} \|\vec{Q}_k - \vec{Q}_0\|^2} \right) \times 100 \quad [138]$$

Lorsque la forme parfaite est un polyèdre régulier (tétraèdre, octaèdre, cube, icosaèdre, dodécaèdre, cuboctaèdre, icosidodécaèdre), symétrie continue et forme continue sont équivalentes. Par contre, pour d'autres polyèdres, il existe une infinité de formes possédant les mêmes éléments de symétrie. Par exemple, si l'on considère une bipyramide à base triangulaire, on peut construire une grande variété de bipyramides à base triangulaire adoptant le groupe ponctuel D_{3h} en changeant le rapport des distances axiale et équatoriale au centre de la bipyramide. Cependant, chacune de ces bipyramides possède une forme différente, puisqu'elles ne peuvent pas être superposées par des combinaisons de translation, rotation et un agrandissement ou rétrécissement isotrope. En somme, la forme est un critère plus restrictif que la symétrie.

VIII- Bibliographie

1. **O. Guillot-Noel, B. Bellamy, B. Viana, D. Gourier.** 1990, Phys. Rev. B, Vol. 60, pp. 1668-1677.
2. **B. Piriou, D. Fahmi, J. Dexpert-Ghys, A. Taitai, J. L. Lacout.** 1987, J. Lumin., Vol. 39, pp. 97-103.
3. **E. Nakazawa, S. Shionoya.** 1970, Phys. Rev. Lett., Vol. 25 (25), pp. 1710-1712.
4. **B. Borkowski, E. Grzesiak, F. Kaczmarek, Z. Kaluski, J. Karolczak, M. Szymanski.** 1978, J. Cryst. Growth, Vol. 44, pp. 320-324.
5. **M. Szymanski, J. Karolczak, F. Kaczmarek.** 1979, Appl. Phys., Vol. 19, pp. 345-351.
6. **Szymanski, M.** 1981, Appl. Phys., Vol. 24, pp. 13-20.
7. **R. D. Plättner, W. W. Krühler, W. K. Zwicker, T. Kovats, S. R. Chinn.** 1980, J. Cryst. Growth, Vol. 49, pp. 274-290.
8. **S. R. Chinn, H. Y.-P. Hong.** 1976, Opt. Commun, Vol. 18, pp. 87-88.
9. **K. Otsuka, J. Nakano, T. Yamada.** 1975, J. Appl. Phys, Vol. 46, pp. 5297-5299.
10. **B. Boulanger, J. Zyss.** *International tables for Crystallography.* [éd.] A. Authier. Dordrecht Boston, London : Kluwer Acad. Publ., 2003. pp. 178-216. Vol. physical properties of crystals, Chapter 7, Nonlinear optical properties.
11. **C. Zaldo, M. Rico, F. Diaz, J. J. Carvajal.** 1999, Optical Mater., Vol. 13, pp. 175-180.
12. **X. Mateos, V. Petrov, A. Peña, J. J. Carvajal, M. Aguilo, F. Diaz, P. Segonds, B. Boulanger.** 2007, Opt. Lett., Vol. 32, pp. 1929-1931.
13. **K. Itoh, M. Madou.** 1991, J. Appl. Phys., Vol. 69, pp. 7425-7429.
14. **R. H. Petit, J. Ferré, J. Duran.** 1981, Phys. Rev. B, Vol. 23, pp. 1216-1224.
15. **L. -P. Regnault, J. Rossat-Mignod, J. Y. Henry, L. J. De Jongh.** 1983, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 31-34, pp. 1205-1206.
16. **L. Adam, A. Pautrat, O. Perez, P. Boullay.** 2010, Phys. Rev. B, Vol. 82, p. 054401.
17. **M. Schlenker, Y. Souche.** *Magnétisme, I-Fondements, sous la direction d'Etienne du Trémolet de Lacheisserie, Chapitre 13.* s.l. : Presses universitaires de Grenoble, 1999.
18. **K. Nakatani, O. Kahn, C. Mathonière, Y. Pei, C. Zakine, J. -P. Renard.** 1990, New J. Chem., Vol. 14, pp. 861-867.
19. **Averbuch-Pouchot, M. T.** *Topics in phosphate Chemistry.* London-Singapore : s.n., 1996.
20. **ICSD FindIt** ®. 2010.
21. **J. P. Attfield, A. W. Sleight et A. K. Cheetham,.** 1986, Nature, Vol. 322, p. 620.
22. **H.A., Hoeppe.** 2005, Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 631, pp. 1272-1276.
23. **Shindo, I.** 1980, J. Cryst. Growth, Vol. 50, pp. 839-851.
24. **M. S. Joshi, Baby K. Paul.** 1974, J. Cryst. Growth., Vol. 22, pp. 321-327.
25. **W.J.P. Van Enckevort, R. Janssen-Van Rosmalen, H. Klapper, W. H. Van Der Linden.** 1982, J. Crystal Growth, Vol. 60, pp. 67-78.

26. **Seleman Seif, Jiann-Min Chang, Kamala Bhat, Benjamin Penn, R. B. Lal.** 5, 2001, *Crystal Growth Des.*, Vol. 1, pp. 359-362.
27. **Xiue Ren, Dongli Xu, Dongfeng Xue.** 2008, *J. Crystal Growth*, Vol. 310, pp. 2005-2009.
28. **Oh Jung Kwon, Jong-Jean Kim.** 1993, *Phys. Rev. B*, Vol. 48, pp. 6639-6642.
29. **C. M. R. Remedios, A. O. dos Santos, X. Lai, K. J. Roberts, S. G. C. Moreira, M. A. R. Miranda, A. S. de Menezes, F. P. Rouxinol et L. P. Cardoso.** 3, 2010, *Crystal Growth Des.*, Vol. 10, pp. 1053-1058.
30. **N. Balamurugan, P. Ramasamy.** 7, 2006, *Crystal Growth Des.*, Vol. 6, pp. 1642-1644.
31. **Guohui Li, Genbo Su, Xinxin Zhuang, Zhengdong Li, Youping He.** 2004, *J. Cryst. Growth*, Vol. 269, pp. 443-447.
32. **N. Angert, L. Kaplun, M. Tseitlin, E. Yashchin, M. Roth.** 1994, *J. Cryst. Growth*, Vol. 137, pp. 116 - 122.
33. **M. Roth, M. Tseitlin.** 2010, *J. Cryst. Growth*, Vol. 312, pp. 1059-1064.
34. **R. Solé, X. Ruiz, R. Cabré, Jna. Gavaldà, M. Aguilo, F. Dfaz, V. Nikolov et X. Solans.** 1996, *J. Cryst. Growth*, Vol. 167, pp. 681-685.
35. **Chang-Long Zhang, Zhang-Gui Hu, Ling-Xiong Huang, Wei-Ning Zhou, Zhi lü, Ge Zhang, You-Chen Liu, Yan-Bin Zou, Fu-Hua Lu, Hang-De Hou, Shi-Jie Qin, Hai-Xia Zhang et Lang Bai.** 2008, *J. Cryst. Growth*, Vol. 310, pp. 2010-2014.
36. **A. A. Ballman, H. Brown et D. H. Olson.** 1986, *J. Cryst. Growth*, Vol. 75, pp. 390-394.
37. **J. J. Carvajal, C. F. Woensdregt, R. Solé, F. Diaz et M. Aguilo.** 12, 2006, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 6, pp. 2667-2673.
38. **F. C. Zumeisteig, J. D. Bierlein, T. E. Gier.** 1976, *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, p. 4980.
39. **Yuriy S. Oseledchik, Sergey P. Belokryk, Victor V. Osadchuk, Andrey L. Prosvirnin, Anatoly F. Selevich, Valery V. Starshenko, Katrin V. Kuzemchenko.** 1992, *J. Cryst. Growth*, Vol. 125, pp. 639-643.
40. **Tongqing Sun, Xiaodong Zhou, Xiaoqing Wang, Guangqiu Shen, Yongfa Kong, Jingjun Xu et Dezhong Shen.** 2010, *J. Cryst. Growth*, Vol. 312, pp. 1627-1631.
41. **I. Parreu, R. Solé, J. Massons, F. Diaz et M. Aguilo.** 3, 2007, *Crystal Growth Des.*, Vol. 7, pp. 557-563.
42. **Nadja Wizen, Günter Behr, Ferdinand Lipps, Ingo Hellmann, Rüdiger Klingeler, Vladislav Kataev, Wolfgang Löser, Norio Sato et Bernd Büchner.** 2009, *J. Crystal Growth*, Vol. 311, pp. 1273-1277.
43. **Franger, Romuald Saint-Martin et Sylvain.** 2008, *J. Crystal Growth*, Vol. 310, pp. 861-864.
44. **D. P. Chen, A. Maljuk, C. T. Lin.** 2005, *J. Crystal Growth*, Vol. 284, pp. 86-90.
45. **Guogang Xu, JingLi, JiyangWang, Hongyang Zhao et Yonggui Yu.** 2009, *J. Crystal Growth*, Vol. 311, pp. 3163-3166.
46. **M. Beaurain, P. Armand, P. Papet.** 2006, *J. Crystal Growth*, Vol. 294, pp. 396-400.
47. **R. U. Barz, S. V. Ghemen.** 2005, *J. Crystal Growth*, Vol. 275, pp. e921-e926.
48. **Shin-ichi Hirano, Kazuo Miwa et Shigeharu Naka.** 1986, *J. Crystal Growth*, Vol. 79, pp. 215-218.
49. **D.V. Balitsky, E. Philippot, Ph. Papet, V.S. Balitsky et F. Pey.** 2005, *J. Crystal Growth*, Vol. 275, pp. e887-e894.

-
50. **Masahiro Yoshimura, Kazutaka Fujii, Shigeyuki Somiya.** 1985, *J. Crystal Growth*, Vol. 71, pp. 333-339.
51. **F. Khliissa, M. Férid, M. C. Pujol, X. Mateos, J. J. Carvajal, F. Diaz et M.Aguilo.** 2009, *J. Crystal Growth*, Vol. 311, pp. 4360-4364.
52. **G.S. Gopalakrishna, M.J. Mahesh, K.G. Ashamanjari et J. Shashidharaprasad.** 2005, *J. Crystal Growth*, Vol. 281, pp. 604-610.
53. **S. Wang, E. Pomjakushina, T.Shiroka, G. Deng, N. Nikseresht, Ch. Rüegg, H. M. Rønnow, K. Conder.** 2010, *J. Crystal Growth*, Vol. 313, pp. 51-55.
54. **V.A. Morozov, K.V. Pokholok, B.I. Pokholok, A.P. Malakho, A. Lachgar, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo.** 2003, *J. Solid State Chem.*, Vol. 170, pp. 411-417.
55. **A. A. Belik, N. Tsujii, Q. Huang, E. Takayama-Muromachi et M. Takano.** 2007, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 19, p. 145221.
56. **A. Boufessi, A. Boukhar et E. M. Holt.** 1995, *Acta Cryst.*, Vol. C51, pp. 346-348.
57. **A. A. Belik, F. Izumi, T. Ikida, M. Okui, A.P. Malakho, V.A. Morozov et B.I. Lazoryak.** 2000, *J. Solid State Chem.*, Vol. 168, p. p. 237.
58. **B. M. Wanklyn, F. R. Wondre, W. Davison et R. Salmon.** 1983, *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 2, pp. 511-515.
59. **A. Boufessi, A. Boukhar, E. M. Holt.** 1996, *Acta Cryst.*, Vol. C52, pp. 1594-1597.
60. **A. P. Malakho, V. A. Morozov, K. V. Pokholok, B. I. Lazoryak, G. Van Tendeloo.** 2005, *Solid State Sci.*, Vol. 7, pp. 397-404.
61. **O. Sqalli, A. Oulmekki, M. Ijjaali, T. B. Malaman et M. Laaouini.** 2005, *Mater. Lett.*, Vol. 59, pp. 1329-1333.
62. **S. J. Mills, U. Kolitsch, R. Miyawaki, F. Hatert, G. Poirier, A. R. Kampf, S. Matsubara et E. Tillmanns.** 2010, *Eur. J. Mineral.*, Vol. 22, pp. 595-604.
63. **B. I. Lazoryak, V. A. Morozov, A. A. Belik, S. S. Khasanov et V. Sh. Shekhtman.** 1996, *J. Solid State Chem.*, Vol. 122, pp. 15-21.
64. **B. I. Lazoryak, V. A. Morozov, A. A. Belik, S. Yu. Stefanovich, V. V. Grebenev, I. A. Leonidov, E. B. Mitberg, S. A. Davydov, O. I. Lebedev et G. Van Tendeloo.** 2004, *Solid State Sci.*, Vol. 6, pp. 185-195.
65. **Goodenough, J. B.** *Magnetism and the Chemical Bond.* New York : Wiley Interscience, 1963.
66. **A. Duisenberg, L. Kroon-Batenburg et A. Schreurs.** 2003, *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 36, pp. 220-229.
67. *JANA2006, The crystallographic computing system.* **V. Petricek, M. Dusek et L. Palatinus.** Praha, Czech Republic : s.n., 2006.
68. **Chapuis, L. Palatinus, G.** 2007, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 40, pp. 786-790.
69. **Sheldrick, G. M.** *Sadabs program for scaling and correction of area detector data.* Madison, Wisconsin, USA. : Bruker AXS Inc., 2002.
70. **Amara, M. Hidouri et M. Ben.** 2009, *Acta Cryst. Sec. E*, Vol. 65, p. i66.
71. **Dowty, E.** 1980, *Amer. Miner.*, Vol. 65, pp. 465-471.
72. **M. Velazquez, A. Ferrier, O. Perez, P. Gravereau, J-P. Chaminade et R. Moncorgé.** 2006, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 20, pp. 4168-4178.

-
73. **Stanley, H. E.** *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Oxford : Clarendon press, 1971.
74. **G. Toulouse et P. Pfeuty.** *Introduction au groupe de renormalisation et à ses applications: phénomènes critiques des transitions de phase et autres*. [éd.] Université de Paris-Sud. 1975.
75. **de Gennes, P. G.** 1974, *La Recherche*, Vol. 5, p. 1022.
76. **Wallace, D. J.** octobre 1976, *Physics Bulletin*, p. 447.
77. **Renard, J. -P.** [éd.] P. Delhaes et M. Drillon. *Magnetic phase transitions in low-dimensional systems, Organic and inorganic low-dimensional crystalline materials*. s.l. : Plenum Publishing Corporation, 1987.
78. **de Jongh, L. J., [éd.]**. *Magnetic properties of layered transition metal compounds, Physics and chemistry of materials with low-dimensional structures*. s.l. : Kluwer Academic Publishers, 1990. Vol. 9.
79. **Wei Li, H. P. Kunkel, X. Z. Zhou, Gwyn Williams, Y. Mukovskii, D. Shulyatev.** 1971, *Phys. Rev. B*, Vol. 75, p. 012406.
80. **W. Jiang, X. Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, K. Glazyrin.** 2008, *Phys. Rev. B*, Vol. 78, p. 144409.
81. **A. Modaresi, A. Courtois, R. Gerardin, B. Malaman, C. Gleitzer.** 1983, *J. Solid state Chem.*, Vol. 47, pp. 245-255.
82. **J. M. Rojo, J. L. Pizarro, J. R. Fernandez, J. M. Greneche, M. I. Arriortua, M. T. Fernandez-Diaz, T. Rojo.** 2003, *J. Mater. Chem.*, Vol. 13, pp. 1723-1730.
83. **L. K. Elbouaanani, B. Malaman, R. Gérardin, M. Ijjaali.** 2002, *J. solid state Chem.*, Vol. 144, pp. 412-420.
84. **A. Daidouh, J. L. Martinez, C. Pico, M. L. Veiga.** 1999, *J Solid State Chem.*, Vol. 144, pp. 169-174.
85. **W. Gunsser, D. Fruehauf, K. Rohwer, A. Zimmermann.** 1989, *J. Solid State Chem.*, Vol. 82, pp. 43-51.
86. **D. C. Fowles, C. V. Stager.** 1969, *Can. J. Phys.*, Vol. 47, pp. 371-373.
87. **M. Velazquez, J.-M. Bassat, J.-P. Renard, C. Dupas, A. Revcolevschi.** 2002, *J. Phys. : Condens. Matter*, Vol. 14, pp. 6667-6674.
88. **J. Gavaille, G. Hubsch.** 7, 1982, *Phys. Rev. B*, Vol. 26, pp. 3815-3823.
89. **H. El Hafid, M. Velazquez, O. Pérez, A. El Jazouli, A. Pautrat, R. Decourt, P. Veber, O. Viraphong, C. Delmas.** 2011, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 36, pp. 5486-5495.
90. **M. Drillon, J.-C. Gietuzzo, R. Georges.** 1983, *Phys. Lett.*, Vol. 96A, p. 1413.
91. **M. Drillon, E. Coronado, R. Georges, J.C. Gianguzzo, J. Curely.** 1989, *Phys. Rev. B*, Vol. 40, p. 10992.
92. **Seiden, J.** 1983, *J. Phys. -Lettres*, Vol. 44, pp. 947-952.
93. **M. Verdaguer, A. Gleizes, J.-P. Renard, J. Seiden.** 9, 1984, *Phys. Rev. B*, Vol. 29, pp. 5144-5155.
94. **XU Qiang, J. Darriet, J.-L. Soubeyroux, R. Georges.** 1988, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 74, pp. 219-224.
95. **O. Kahn, Yu Pei, M. Verdaguer, J.-P. Renard, J. Sletten.** 1988, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 110, pp. 782-789.

-
96. **A. Caneschi, D. Gatteschi, J.-P. Renard, P. Rey, R. Sessoli.** 1989, *Inorg. Chem.*, Vol. 28, pp. 1976-1980.
97. **P. J. van Koningsbruggen, O. Kahn, K. Nakatani, Yu Pei, J.-P. Renard, M. Drillon, P. Legoll.** 1990, *Inorg. Chem.*, Vol. 29, pp. 3325-3331.
98. **G. C. DeFotis, R. S. Wiese, C. W. Scherrer.** 1990, *J. Appl. Phys.*, Vol. 67, pp. 5857-5859.
99. **S. Metal, S. K. Pati, M. A. Green, S. Natarajan.** 2005, *Chem. Mater.*, Vol. 17, pp. 638-643.
100. **H.-J. Koo, D. Dai, M.-H. Whangbo.** 12, 2005, *Inorg. Chem.*, Vol. 44, pp. 4359-4365.
101. **M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, D. Dai.** 2003, *J. Sol. St. Chem.*, Vol. 176, pp. 417-481.
102. **F. Ladieu, F. Bert, V. Dupuis, E. Vincent, J. Hammann.** 2004, *J. Phys. : Condens. Matt.*, Vol. 16, pp. S735-S741.
103. **J. Villain.** 1979, *Z. Physik B*, Vol. 33, pp. 31-42.
104. **M. Gabay, G. Toulouse.** 3, 1981, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 47, pp. 201-204.
105. **M. Hidouri, M. Ben Amara.** 2009, *Acta Cryst.*, Vol. E65, p. i66.
106. **V. A. Morozov, K. V. Pokholok, B. I. Lazoryak, A. P. Malakho, A. Lachgar, O. I. Lebedev et G. van Tendeloo.** 2003, *J. Sol. St. Chem.*, Vol. 170, pp. 411-417.
107. **A. Walsh, G. W. Watson.** 2005, *J. Solid State Chem.*, Vol. 178, pp. 1422-1428.
108. **T. Nattermann, Y. Shapir, I. Vilfan.** 13, 1990, *Phys. Rev. B*, Vol. 42, pp. 8577-8585.
109. **M. Giot, A. Pautrat, G. Etré, D. Saurel, M. Hervieu, J. Rodriguez-Carvajal.** 2008, *Phys. Rev. B*, Vol. 77, p. 134445.
110. **E. L. Simmons.** 6, 1975, *Appl. Opt.*, Vol. 14, pp. 1380-1386.
111. **S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura.** Appendix 4. *Multiplets of transition-metal ions in crystals.* New York et London : Academic Press, 1970, pp. 294-301.
112. **S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir.** 2005, *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 249, pp. 1693-1708.
113. **M. Pinsky, D. Casanova, P. Alemany, S. Alvarez, D. Avnir, C. Dryzun, Z. Kizner, A. Sterkin.** 2, 2007, *J. Comput. Chem.*, Vol. 29, pp. 190-197.
114. **S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky.** 2002, *New J. Chem.*, Vol. 26, pp. 996-1009.
115. **S. Alvarez, M. Llunell.** 2000, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 3288-3303.
116. **D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez.** 6, 2004, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 126, pp. 1755-1763.
117. **P. Píkl, D. De Waal, A. Aatiq, A. El Jazouli.** 1998, *Vib. Spectrosc.*, Vol. 16, pp. 137-143.
118. **V. A. Zemann, J. Zemann.** 1975, *Acta Cryst*, Vol. 10, pp. 409-413.
119. **P. D. Battle, A. K. Cheetham, W. T. A. Harrison, G. J. Long.** 1986, *J. Solid State Chem.*, Vol. 62, pp. 16-25.
120. **P. D. Battle, T. C. Gibb, S. Nixon, W. T. A. Harrison.** 1988, *J. Solid State Chem.*, Vol. 75, pp. 21-29.
121. **A. Leclaire, A. Benmoussa, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau.** 1989, *J. Solid. State Chem.*, Vol. 78, pp. 227-231.

-
122. **K. K. Rangan, J. Gopalakrishnan.** 1994, *J. solid state Chem.*, Vol. 109, pp. 116-121.
123. **A. I. Orlova, I. G. Trubach, V. S. Kurazhkovskaya, P. Pertierra, M. A. Salvadó, S. Garcia-Granda, S. A. Khainakov, J. R. Garcia.** 2003, *J. Solid State Chem.*, Vol. 173, pp. 314-318.
124. **J. Isasi, A. Daidouh.** 2000, *Solid State Ionics*, Vol. 133, pp. 303-313.
125. **H. Wulff, U. Guth, B. Loescher.** 1992, *Powder Diffr.*, Vol. 7, p. 103.
126. **S. T. Norberg.** 2002, *Acta Cryst. B*, Vol. 58, pp. 743-749.
127. **J. J. Carvajal, A. Aznar, R. Solé, Jna. Gavalda, J. Massons, X. Solans, M. Aguilo, et F. Diaz.** 2003, *Chem. Mater.*, Vol. 15, pp. 204-211.
128. **I. G. Trubach, A. I. Beskrovnyi, A. I. Orlova, V. A. Orlova, V. S. Kurazhkovskaya.** 4, 2004, *Crystallogr. Rep.*, Vol. 49, pp. 614-618.
129. **A. I. Orlova, V. A. Orlova, A. I. Beskrovnyi, I. G. Trubach, V. S. Kurazhkovskaya.** 5, 2005, *Crystallogr. Rep.*, Vol. 50, pp. 759-765.
130. **A. Guelyah, G. Madariaga, W. Morgenroth, M. I. Aroyo, T. Brezowski, E. H. Bocanegra.** 2000, *Acta Cryst. B*, Vol. 56, pp. 921-935.
131. **I. V. Ogorodnyk, I. V. Zatovsky, N. S. Slobodyanik, V. N. Baumer, O. V. Shishkin.** 2006, *J. solid State Chem.*, Vol. 179, pp. 3461-3466.
132. **N. S. Slobodyanik, K. V. Terebilenko, I. V. Ogorodnyk, I. V. Zatovsky, M. Sereyuk, V. N. Baumer, P. Gütllich.** 2012, *Inorg. Chem.*, Vol. 51, pp. 1380-1385.
133. **G. M. Sheldrick.** *Sadabs program for scaling et correction of area detector data.* Madison, Wisconsin, USA. : Bruker AXS Inc., 2002.
134. **L. Chapuis, G. Palatinus.** 2007, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 40, pp. 786-790.
135. **V. Petricek, M. Dusek et L. Palatinus.** *JANA2006, The crystallographic computing system.* Praha, Czech Republic : Institute of Physics, 2006.
136. **R.V. Shpanchenko, O.A. Lapshina, E.V. Antipov, J. Hadermann, E.E. Kaul, C. Geibel.** 2005, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 40, pp. 1569-1576.
137. **H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir.,** 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, pp. 7843-7851.
138. **M. Pinsky, D. Casanova, P. Alemany, D. Avnir, C. Dryzun, Z. Kizner, A. Sterkin.** 2, 2008, *J. Comput. Chem.*, Vol. 29, pp. 190-197.

Résumé :

Dans ce travail nous avons découvert un nouvel oxyphosphate $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ dont nous avons déterminé la structure par diffraction des rayons X sur monocristal entre 293 K et 973 K (monoclinique, groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{m}$, $a = 7,55826 \text{ \AA}$, $b = 6,3759 \text{ \AA}$, $c = 10,4245 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,956^\circ$, $Z = 2$, à température ambiante). La mesure de la susceptibilité magnétique statique et les mesures de chaleur spécifiques effectuées sur monocristaux révèlent l'existence d'une séquence inhabituelle de transitions de phase de type ferromagnétiques à $T_{c1} = 31,8 \text{ K}$, $T_2 = 23,4 \text{ K}$ et $T_{c3} = 10 \text{ K}$. La mesure de la susceptibilité alternative suggère l'existence d'une dynamique type vitreuse entre $\sim 20 \text{ K}$ et T_{c3} . Nous avons réussi une première extraction des valeurs des exposants critiques (β , γ et δ) par les mesures de la susceptibilité magnétique alternative à la fois sur les poudres et les monocristaux de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et nous avons trouvé des valeurs compatibles avec celles prédites par la théorie du champ moyen.

Nous avons aussi étudié et caractérisé les poudres de la série des composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr , Pb) par la diffraction des rayons X, la microsonde Castaing (EPMA) couplée avec spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WDS), la spectroscopie optique et Raman, les mesures calorimétriques (DSC et chaleur spécifique) et les mesures magnétiques. Les mesures d'aimantation, de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique effectuées sur les poudres de la série des composés $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr , Pb) ont confirmé la succession des trois transitions du second ordre de type ferromagnétique s'étendant sur l'intervalle de température $32 - 8 \text{ K}$. Les mesures de la réflexion diffuse révèlent l'existence de deux bandes d'absorption à 1047 et 837 nm dans les poudres de $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$, avec des sections efficaces $\sim 10^{-20} \text{ cm}^2$ typiques des transitions intraconfigurationnelles interdites de spin et dipolaire électrique forcée.

L'exploration du système $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a conduit à la découverte d'une nouvelle phase de type Langbeinite et de composition chimique $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$, dont la structure cristalline est déterminée par diffraction des rayons X à température ambiante sur monocristaux ($\text{P} 2_1 3$, $Z=4$, $a=9,7831(2) \text{ \AA}$). Cette phase ne subit aucune transition de phase sur la gamme de température $350 - 6 \text{ K}$ et ne présente aucun type d'ordre à longue portée jusqu'à 2 K .

Mots clés :

Phosphates, propriétés magnétiques, ferrimagnétisme, transition de phase, phénomène à point critique, diffraction des rayons X, chaleur spécifique, susceptibilité magnétique, spectroscopie Raman, réflexion diffuse.

Title: exploratory crystallogenesi, crystalline structure and physical properties of two new compounds in $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system.

Abstract:

A new oxyphosphate compound $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ has been discovered. Its crystal structure was characterized by single crystal X-ray diffraction (XRD) between 293 and 973 K (monoclinic symmetry $\text{P} 2_1/\text{m}$, $a = 7.5826 \text{ \AA}$, $b = 6.3759 \text{ \AA}$, $c = 10.4245 \text{ \AA}$ and $\beta = 99.956^\circ$, $Z = 2$, at room temperature). DC magnetic susceptibility and specific heat measurements performed on single crystals unveiled an unusual sequence of second order ferromagnetic-like phase transitions at $T_{c1} = 31.8 \text{ K}$, $T_2 = 23.4 \text{ K}$ and $T_{c3} \sim 10 \text{ K}$. AC magnetic susceptibility suggests a glassy-like dynamics between $\sim 20 \text{ K}$ and T_{c3} . A first extraction of the critical exponents (β, γ, δ) was performed by ac magnetic susceptibility in both $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ powders and single crystals and the values were found to be consistent with mean-field theory.

$\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Ca}$, Sr and Pb) powder compounds were studied by means of X-Ray diffraction (XRD), from 300 to 6 K in the case of $\text{A}=\text{Pb}$, electron-probe microanalysis (EPMA) coupled with wavelength dispersion spectroscopy (WDS), Raman and diffuse reflectance spectroscopies, specific heat and magnetic properties measurements. Magnetization, magnetic susceptibility and specific heat measurements carried out on $\text{AFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Ca}$, Sr and Pb) powders firmly establish a series of three ferromagnetic (FM)-like second order phase transitions spanned over the $32 - 8 \text{ K}$ temperature range. Diffuse reflectance measurements reveal two broad absorption bands at 1047 and 837 nm, in both $\text{PbFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{SrFe}_3\text{O}(\text{PO}_4)_3$ powders, with peak cross sections $\sim 10^{-20} \text{ cm}^2$ typical of spin-forbidden and forced electric dipole transitions.

Further exploration of the $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system led to the discovery of a new langbeinite phase, $\text{Pb}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$, the crystal structure of which was solved by room temperature single crystal XRD ($\text{P} 2_1 3$, $Z=4$, $a=9,7831(2) \text{ \AA}$). This phase does not undergo any structural phase transition down to 6 K nor any kind of long range ordering down to 2 K.

Keywords:

Phosphates, magnetic properties, ferrimagnetism, phase transition, critical point phenomena, X ray diffraction, specific heat, magnetic susceptibility, Raman spectroscopy, diffuse reflectance.