



HAL
open science

Nouveaux matériaux multifonctionnels de type quartz BaXO₂ avec X=Zn ou Co.

Aliou Diatta

► **To cite this version:**

Aliou Diatta. Nouveaux matériaux multifonctionnels de type quartz BaXO₂ avec X=Zn ou Co.. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTTS123 . tel-02280717

HAL Id: tel-02280717

<https://theses.hal.science/tel-02280717>

Submitted on 6 Sep 2019

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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM)-Equipe C2M

NOUVEAUX MATERIAUX MULTIFONCTIONNELS DE TYPE QUARTZ- α BaXO₂ AVEC X=Zn OU Co

Présentée par Aliou Diatta

Le 21 Novembre 2018

Sous la direction de Jérôme Rouquette Directeur de thèse
Et de Pascale Armand co-Directrice de thèse

Devant le jury composé de

Dr. Annie Pradel, D.R, CNRS, ICGM, Université de Montpellier

Dr. Marianne COCHEZ, Maître de Conférences, LMOPS, Université de Lorraine-Metz

Dr. Claire COLIN, Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes

Dr. Philippe DENIARD, D.R., CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel-Nantes

Dr. Benoit RUFFLÉ, Professeur, Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier

Dr. Pascale ARMAND, Chargé de Recherche, CNRS, ICGM, Université de Montpellier

Dr. Jérôme ROUQUETTE, Chargé de Recherche, CNRS, ICGM, Université de Montpellier

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

co-Directrice de thèse Invitée

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

**Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers
Plus particulièrement à ma Grand-Mère Aïssata Diedhiou !**

Cette étude a été réalisée à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) au sein de l'équipe Chimie et Cristallochimie des Matériaux (C2M) sous la supervision de Jérôme Rouquette et de Pascale Armand.

J'adresse mes premiers remerciements à Monsieur Jean-Marie Devoisselle, directeur de l'ICGM, pour m'avoir accueilli au sein de son institut.

J'exprime toute ma gratitude à Claire Colin, Maître de Conférences Habilité à diriger des recherches à l'université Grenoble-Alpes et à Marianne Cochez, Maître de Conférences Habilité à diriger des recherches à l'université de Lorraine-Metz qui ont bien voulu jugé ce travail en qualité de rapporteurs.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Annie Pradel, Directeur de recherche à l'Institut Charles Gerhardt, le Professeur Benoit Rufflé de l'université de Montpellier et Philippe Deniard, Directeur de recherche à l'Institut des Matériaux Jean-Rouxel-Nantes, en acceptant de participer à mon jury de thèse.

Jérôme Rouquette et Pascale Armand m'ont accueilli au sein de leur équipe, ils m'ont donné la possibilité d'effectuer ce travail dans des conditions très favorables. Ils m'ont guidé avec beaucoup de compétences et de rigueur scientifique. Je tiens à leur exprimer, ici, toute ma reconnaissance. J'estime avoir eu beaucoup de chance de croiser votre chemin. C'est pour moi une rencontre très décisive qui a sans doute changé le cours de ma vie. Merci pour votre disponibilité, votre investissement personnel et vos précieux conseils. Merci tout simplement pour vos qualités exceptionnelles tant sur le plan professionnel que sur le plan purement humain. J'ai vraiment adoré vous côtoyer.

J'exprime toute ma gratitude à Patrick Hermet, théoricien au laboratoire pour nous avoir permis d'effectuer tous les calculs DFT qui occupent une grande partie de cette thèse. J'ai toujours trouvé, lors de nos discussions, de sa part une grande gentillesse, disponibilité, et la justesse de ses analyses. Merci pour ces conseils mais aussi sa sympathie.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Romain Viennois, Julien Haines, Mickael Beaudhuin et Abel Haidoux pour les conseils et aides si précieux qu'ils m'ont apporté. Si j'ai vraiment aimé travailler au côté des scientifiques qu'ils sont, j'ai aussi beaucoup apprécié leurs grandes qualités humaines.

Un grand merci à Philippe Papet, Wagner Palus, Nicole Fréty, Angélique Lebranchu, Monica Ceretti, Caroline Vigreux, Raphael Escalier, Mickael Bigot, Laurence Couthéoux, Andréa Piarristeguy, Olivier Cambon et Gilles Silly pour tous les échanges scientifiques, les discussions fructueuses et l'ambiance très conviviale tout au long de cette thèse.

Une pensée attribuée à mes ami(e)s de l'équipe DAMP, Rocio Semino, Maître de Conférences à l'université de Montpellier, Anusha Lalitha (doctorante), Ioannis Skarmoutsos (ancien postdoc), Renjith S Pillai (ancien postdoc), Mohammad Wahiduzzaman (postdoc), Paulo Mileo (ancien thésard). Je n'oublierai jamais ces belles soirées que nous avons eues à passés ensemble!

Un grand merci à David Maurin et Léa Daenens pour les mesures Raman et Infrarouge, à Arie van der Lee, Bernard Fraisse, Dominique Granier et Julien Fullenwarth pour les mesures de diffraction des rayons X, à Joël Couve pour les mesures ATG, à Corine Reibel pour les mesures magnétiques (SQUID), à Gaëlle Gassin pour les mesures optique non linéaire (ONL), à Amine Geneste pour les mesures diélectriques et à Leszek Konczewicz pour les mesures de résistivité.

J'exprime toute ma reconnaissance à Pierre Sans « Mister Pierre » (pour l'informatique), Antonio Vieira-e-Silva (pour tous les besoins techniques), Véronique Siadoux et Françoise Blanc (pour les services administratives au laboratoire) pour leur aide, leur sympathie, leur investissement personnel.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes potes et complices de tous les instants, Boonprakong Koonkaew (hey! Boon je vais attaquer☺☺☺), Fatima Haidar (Fati ma miss adorée☺), Valentin Hetier (hey! Val mon pote de bureau, j'attends toujours que tu m'explique les règles du Handball☺), Adrien Moll (mon musicien trompettiste), Mathieu Dupont (Kaptain), Gaël Talbi, Avishek Maity, Rajesh Dutta, Anna Marsicano, Francesco Spanu, Giuditta Perversi, Bruno Robert (le dessinateur), Edwinna Bourgeois (hey! j'attends toujours que tu me fasse passer le bon de commande☺), Elizabeth Di Geronimo (Liz), Rocio Semino (l'organisatrice des dinés ☺), Linda Abbassi (la spécialiste du scellage ☺), Rafael Nuernberg (Raf). Merci les gars! Et content de vous avoir connue et partager tout ce temps avec vous.

Merci également aux anciens post-doc et anciens stagiaires de l'étage, Mika Bâ, Dimitri Manga (ô Sembé), Kevin Castello, Marie Brun, Marion Boyet, Léa Gazaix.

Enfin ma dernière pensée très affectueuse de ces remerciements appartient à ma famille (mon père, ma mère, mes frères et sœurs, mes cousins et cousines, mes oncles, mes tantes) et à mes proches. Merci à mon oncle de Paris Abdou Sagna et à sa femme Coutou pour les encouragements et le soutien moral. Je remercie ma très chère Françoise Massicot qui m'a accompagné et soutenu depuis mon arrivée en France. Merci également à Nicole Alexandre (la Mbouroise) pour tout son soutien. Mention spéciale à mes très chères cousines Adama Diatta Deschoux et Saly Diedhiou Lamarche pour tout le soutien, encouragements et bien sûr pour ce merveilleux et délicieux pot de thèse qu'elles ont préparées. Merci également à Claude Deschoux.

“You’ll Never Walk Alone” #LFC

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	11
État de l'art	17
I- La phase trigonale BaZnO ₂	18
I-1 Synthèses	18
I-2 Structure cristallographique.....	18
I-3 Caractère isolant.....	20
I-4 Propriétés piézoélectriques	21
a- Définition-Principe	21
b- Grandeurs caractéristiques des matériaux PZ.....	21
c- Prédications pour BaZnO ₂	21
I-5 Propriétés Optiques Non-Linéaires (ONL)	23
a- Définition - Principe	23
b- Susceptibilité non-linéaire GSH	23
c- Prédications pour BaZnO ₂	24
I-6 Effet électro-optique.....	24
a- Principe	24
b- Prévision pour BaZnO ₂	26
I-7 Propriétés diélectriques	26
a- Principe	26
b- Prédications pour BaZnO ₂	28
II- La phase trigonale BaCoO ₂	29
II-1 Synthèses	29
II-2 Structure cristallographique	29
II-3 Propriétés magnétiques	30
a- Définition – Généralités.....	30
b- Composé ferromagnétique.....	31
c- Matériau antiferromagnétique.....	34
d- Prévisions pour BaCoO ₂	36
II-4 Insertion / désinsertion d'oxygène dans la phase BaCoO _{2+δ} avec $0 < \delta \leq 1$	37
II-5 Propriétés électriques	37

a- Conductivité électrique	37
b- Résistivité électrique	38
c- BaCoO ₂ et les propriétés électriques attendues.....	39
MÉTHODES DE CARACTÉRISATIONS	42
I- Diffraction des rayons X sur poudre	42
1- Généralités	42
2- Principe de la méthode	42
3- Profil des raies de diffraction.....	46
4- Microstructures de l'échantillon	47
a- Taille des cristallites	47
b- Microcontraintes.....	48
c- Fonctions de profil	49
i- Fonction pseudo-Voigt (PV) :	50
ii- Fonction pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings (TCH) ^[96]	50
5- Affinement d'une structure par la méthode Rietveld	51
6- Dispositif expérimental	53
II Spectroscopies Infrarouge et Raman.....	54
II-1 Spectroscopie Raman.....	54
a- Principe de la diffusion Raman	54
b- Dispositif expérimental.....	56
II-2 Spectroscopie Infrarouge (IR)	58
a- Principe de la spectroscopie infrarouge.....	58
b- Dispositif expérimental	58
II-3 Modes de vibration optiques en IR et en Raman.....	59
III Analyse thermogravimétrique (ATG).....	61
a- Principe	61
b- Dispositif expérimental	61
IV Mesures physiques.....	62
1- Propriétés magnétiques.....	63
a- Principe	63
b- Dispositif expérimental.....	63
2- Conductivité électrique.....	65
a- Principe de la méthode Van der Pauw	65

b- Dispositif expérimental.....	66
3- Mesures diélectriques.....	67
a- Principe.....	67
b- Dispositif expérimental.....	67
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	71
Techniques de synthèse des poudres.....	72
I- Présynthèse.....	72
a- Broyage planétaire par voie sèche.....	73
b- Auto-combustion.....	74
II- Mise en forme de pastilles.....	75
III- Synthèse de BaZnO ₂ par réaction à l'état solide.....	76
a- Atmosphère inerte.....	76
i- Présynthèse mécanique.....	77
ii- Présynthèse par auto-combustion.....	79
b- Sous vide secondaire.....	79
IV- Synthèse de BaCoO ₂ par réaction à l'état solide.....	81
a- Atmosphère inerte.....	82
i- Présynthèse par broyage mécanique.....	82
ii- Présynthèse par auto-combustion.....	86
b- Vide secondaire.....	88
V- Synthèses de BaCoO ₃ et BaCoO _{2,6}	90
Conclusion du chapitre.....	93
BaZnO₂- Expérience et modélisation.....	97
I- Etude de la structure cristallographique.....	98
I.1 Diffraction des rayons X sur poudre.....	98
I.2 Description de la structure de BaZnO ₂	102
Conclusion.....	104
II-Modes de phonons optiques - Analyse vibrationnelle.....	104
II-1 Modes optiques calculés à T=0 K.....	105
II-2 Spectroscopie vibrationnelle.....	107
III- Etude de la stabilité thermique de BaZnO ₂	111

III-1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	111
III-2	Spectroscopie Raman en température.....	112
IV-	Propriétés diélectriques	113
IV-1	Calculs théoriques	113
IV-2	Mesures expérimentales	115
V-	Susceptibilité ONL, $\chi(2)$	117
VI-	Réponse Electro-Optique (EO).....	119
	Conclusion du Chapitre	120
	Étude de BaCoO₂	124
I-	Étude de la structure cristallographique de BaCoO ₂	125
I-1	Diffraction des rayons X sur poudre	125
I-2	Phases de type BaCoO _{2,5}	127
I-2-a	Brownmillerite de type BaFeO _{2,5}	128
I-2-b	Brownmillerite modifiée	130
I-3	Affinement Rietveld de BaCoO ₂	133
I-4	Description de la structure cristalline de BaCoO ₂	136
	Conclusion	138
II-	Modes de phonons optiques - Analyse vibrationnelle	139
II-1	Mode calculés à T=0 K.....	139
II-2	Spectroscopie IR.....	140
II-3	Spectroscopie Raman.....	142
III-	Étude en température de BaCoO ₂ sous air.....	142
III-1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	143
III-2	Diffraction des rayons X en température.....	144
III-3	Spectroscopie Raman en température.....	154
	Conclusion	155
V-	Propriétés électriques de BaCoO ₂	159
VI-	Étude de l'insertion / désinsertion d'oxygène dans BaCoO _{2+δ} avec $0 < \delta \leq 1$	161
	Conclusion du chapitre	166
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	170
	ANNEXES	176
	ANNEXE A	176
	La piézoélectricité.....	176

Définition des grandeurs caractéristiques des matériaux PZ	178
ANNEXE B	180
Optiques non-linéaires (ONL).....	180
Doublage de fréquence.....	182
Susceptibilité non-linéaire de génération de seconde harmonique.....	182
La longueur de cohérence et LIDT	183
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	186

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis de nombreuses années, les matériaux de structure cristallographique trigonal $P3_121$ ou $P3_221$ appartenant au groupe ponctuel 32 ont suscité beaucoup d'intérêts scientifiques et techniques. L'importance particulière portée à ces matériaux est qu'ils présentent grâce à leur structure non-centrosymétrique des propriétés piézoélectriques^[1-3] et des propriétés d'Optiques Non-Linéaires (ONL) de Génération de Seconde Harmonique (GSH)^[4-6] intéressantes.

Le quartz, matériau piézoélectrique de référence dans cette étude, fait partie de cette famille de matériaux. Sa structure quartz- α ^[7] est décrite comme un enchaînement hélicoïdal de tétraèdres SiO_4 autour de l'axe hélicoïdal d'ordre 3_1 confondu avec l'axe cristallographique c . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par les sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, **Figure 1-a**.

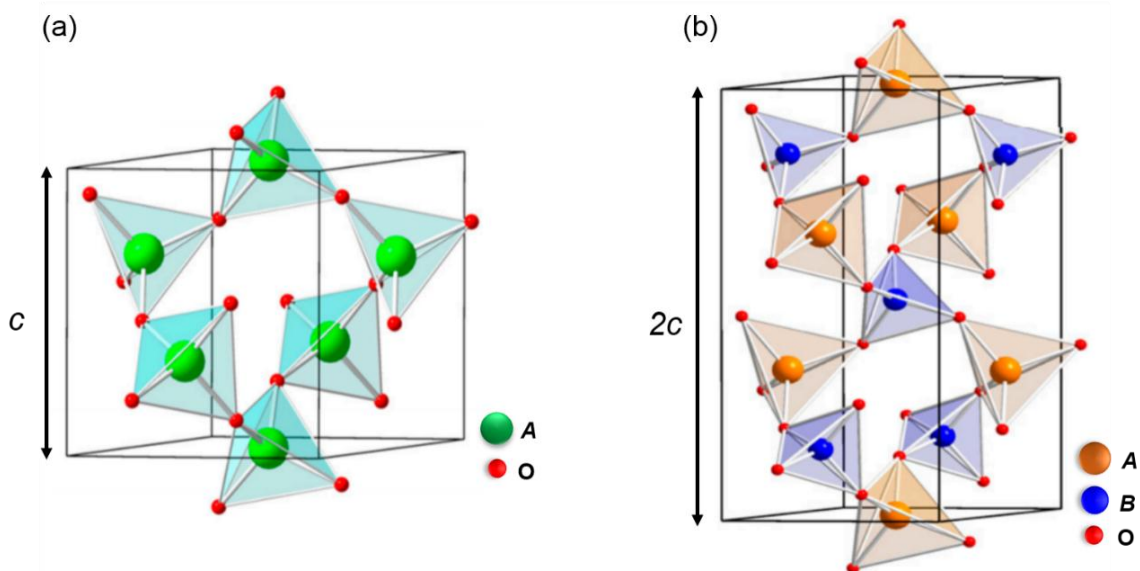


Figure 1 : Mailles élémentaires (a) des phases de type AO_2 ($A=\text{Si}, \text{Ge}$) et (b) des phases de type ABO_4 ($A=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Fe}$ et $B=\text{P}, \text{As}$) avec le groupe d'espace $P3_121$.

Le quartz a été longtemps étudié et à l'heure actuelle, il reste encore l'un des matériaux les plus utilisés au monde en raison de ses propriétés piézoélectriques couplées à un facteur de qualité Q important.^[8] Cependant, avec un coefficient ONL de Génération de Seconde Harmonique d_{11} relativement faible ($0,335 \text{ pm/V}$)^[9] et une stabilité thermique limitée due à la

transition quartz- α en quartz- β à 846 K,^[10] son utilisation pour des applications technologiques ONL et hautes températures est freinée.

Pour pallier les limites du quartz, beaucoup d'efforts ont été faits pour développer de nouvelles phases de structure type quartz- α ayant de meilleures propriétés intrinsèques^[11-13] afin de répondre aux besoins des nouvelles technologies.

Par exemple, des composés tels que les oxydes de type ABO_4 (où $A = Al, Ga, Fe$ et $B = P, As$) et GeO_2 ,^[14-17] sont développés au sein du laboratoire depuis plus de 20 ans. Les matériaux de type ABO_4 ont un paramètre de maille double suivant l'axe c par rapport aux composés de type AO_2 comme le quartz et GeO_2 ; cela est dû à l'alternance des deux types de tétraèdre AO_4 et BO_4 existant dans la structure : $c(ABO_4) \approx 2c(AO_2)$ (**Figure 1-b**). A l'heure actuelle, des études par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et expérimentales mettent en avant les propriétés ONL et piézoélectriques particulièrement intéressantes pour GeO_2 ^[18] et $GaAsO_4$ ^[19, 20] couplées à une grande stabilité en température (jusqu'à 1000°C pour GeO_2 ^[18]), **Tableau 1**.

	k_{11} (%)	d_{11} (pm/V)
SiO ₂	10	0,335
GeO ₂	Estimé à 20%	1,456
GaAsO ₄	22	3,75

Tableau 1 : Coefficient de couplage électromécanique (k_{11}) et coefficient ONL (d_{11}) pour le matériau de référence SiO₂ et les phases GeO₂ et GaAsO₄.

Toujours dans la recherche de matériaux plus performants, une étude de 2012^[21] portant sur l'estimation, par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), des propriétés piézoélectriques d'une phase ternaire de composition BaZnO₂ a retenu notre attention.^[21] Pour cette phase qui cristallise aussi dans le groupe d'espace trigonal $P3_121 / P3_221$ qui nous intéresse au laboratoire, les auteurs prédisent, entre autres, un coefficient de couplage électromécanique k_{11} de 35,7% bien supérieur à ceux des phases trigonales déjà citées, **Tableau 1**.

Les résultats de cette étude théorique font de la phase BaZnO_2 un excellent candidat pour une étude expérimentale. De plus, la littérature sur le composé BaZnO_2 est relativement pauvre. Outre la détermination de sa structure par diffraction des rayons X sur poudre^[22] aucune étude expérimentale de sa stabilité thermique et de ses propriétés physiques n'a été reportée à notre connaissance.

L'article publié par Spitsbergen^[22] en 1960 décrivant la phase BaZnO_2 met également en avant l'existence d'une autre phase ternaire de structure isotype à celle de BaZnO_2 : la phase BaCoO_2 . Cette phase a également retenu notre attention car là encore aucune étude expérimentale de ces propriétés physico-chimiques ou de la détermination structurale n'a été reportée dans la littérature. Dans cette phase, le cobalt, présente un degré d'oxydation +II, avec une configuration électronique $3d^7$ conduisant à une couche de valence plus qu'à moitié remplie.

Le degré d'oxydation +II n'étant pas celui le plus stable pour le cobalt, on peut s'attendre alors à une propriété de capacité de stockage d'oxygènes (CSO) en faisant varier le taux d'oxygène au sein du même matériau. Une telle propriété pourrait être intéressante pour des applications en catalyse, pour la séparation commerciale de l'air, la conversion solaire de CO_2 , la production solaire de H_2 , la combustion en boucle chimique,^[23] etc...

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres. **Le chapitre I** présente des généralités sur les matériaux BaZnO_2 et BaCoO_2 non-centrosymétriques de groupe d'espace $P3_121 / P3_221$ similaire à celui du quartz- α . Les principales propriétés physiques attendues pour chacune de ces phases seront présentées.

Le chapitre II présente les différentes méthodes utilisées pour les caractérisations structurales (diffraction des rayons X) et vibrationnelles (spectroscopies IR-Raman) des composés étudiés. Les techniques de caractérisations des propriétés électriques, diélectriques et magnétiques seront également présentées ainsi que l'Analyse Thermique qui se fera par des mesures thermogravimétriques (ATG).

Le chapitre III est consacré à la présentation des différentes méthodes de synthèse employées pour la préparation des échantillons.

Le chapitre IV porte sur l'étude de la phase stœchiométrique BaZnO_2 , avec l'exploitation des résultats obtenus au cours des différentes caractérisations couplés aux résultats théoriques

issus des modélisations par DFT. Ces calculs théoriques ont été réalisés au laboratoire (M. Patrick Hermet).

Le chapitre V porte sur l'étude de la phase BaCoO_2 auquel s'ajoute l'étude de l'insertion/désinsertion d'oxygène dans $\text{BaCoO}_{2+\delta}$ avec $0 < \delta \leq 1$. Les résultats issus des caractérisations structurales, vibrationnelles, magnétiques et électriques sont analysés et confrontés aux résultats théoriques obtenus par DFT à 0 K.

Enfin une **Conclusion générale** permet de faire un point sur les principaux résultats tant sur les synthèses que sur les caractérisations structurales, vibrationnelles et les propriétés physiques des phases étudiés. Des voies d'améliorations seront aussi proposées en perspectives à ce travail.

CHAPITRE I :

ÉTAT DE L'ART

État de l'art

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter les travaux menés jusqu'à nos jours sur les phases de type $BaXO_2$ avec $X = Zn$ ou Co que l'on trouve dans la bibliographie et de mettre en avant les principales propriétés physico-chimiques attendues pour chacune des phases qui nous ont amenés à nous y intéresser.

Ainsi, nous présenterons de façon détaillée :

- Les paramètres structuraux des composés de la famille du quartz- α nécessaires à la compréhension de la démarche scientifique dans laquelle s'inscrit ce travail.
- Un rappel du phénomène de la piézoélectricité et des principales familles de matériaux piézoélectriques.
- Nous exposerons les propriétés Optiques Non-Linéaires (ONL) des matériaux de la famille du quartz- α ainsi que les phénomènes ONL.
- Les propriétés électriques annoncées pour $BaCoO_2$ seront présentées.
- La configuration électronique de $BaCoO_2$ n'étant pas pleine, les propriétés magnétiques susceptibles d'être présentes seront relatées.
- Les propriétés diélectriques possibles pour les phases $BaZnO_2$ et $BaCoO_2$ seront aussi présentées.

I- La phase trigonale BaZnO₂

I-1 Synthèses

Plusieurs voies de synthèse ont été rapportées dans la littérature pour la phase non-centrosymétrique BaZnO₂.

Tout d'abord, une synthèse par voie solide à partir d'un mélange stœchiométrique de précurseurs de carbonate de baryum (BaCO₃) (ou de nitrate de baryum [Ba(NO₃)₂]) et d'oxyde de zinc (ZnO).^[22] Les précurseurs ont été broyés, avant d'aller au four pour calcination sous N₂ à 1000 °C. Le mélange de poudre obtenu a été introduit dans un creuset en oxyde de magnésium (MgO), dont le rôle est d'éviter toute attaque chimique par l'oxyde de baryum (BaO). Les données cristallographiques ont été reportées et l'auteur a indiqué la présence majoritaire de BaZnO₂ avec de réflexions supplémentaires non identifiées et d'intensités très faibles.

En 1960 Schnering et coll. ont utilisé la méthode « acétate » pour synthétiser BaZnO₂.^[24] Cette technique consiste à mélanger soigneusement l'acétate de baryum et l'acétate de zinc. Le mélange obtenu est par la suite introduit dans un creuset en argent pour éviter toute contamination avant d'être calciné dans un premier temps à 500 °C pour évaporer l'eau de cristallisation. Le produit obtenu est ensuite introduit dans un creuset en MgO et chauffé à 1050 °C pendant 12h puis à 1150 °C pendant 48h.

Une autre étude a aussi rapporté la présence d'une phase cubique de BaZnO₂ qui se forme avec une légère substitution de Zn par Fe pour donner le composé BaFe_{0.2}Zn_{0.8}O_{2.1}.^[25] Cette phase a été obtenue suite à un mélange par broyage mécanique dans un mortier en agate des précurseurs de BaO₂, de Fe₂O₃ et de ZnO calciné à l'air pendant 24h à 400 °C ; la température est ensuite élevée par paliers jusqu'à 900 °C afin d'éviter toute perte accidentelle de zinc par volatilisation.

I-2 Structure cristallographique

L'existence de la phase BaZnO₂ a été annoncée pour la première fois en 1954 par Scholder.^[26] En 1960 Spitsbergen^[22] montre que cette phase peut être décrite comme un composé similaire aux phases de type quartz- α qui cristallisent en $P3_121$ (ou $P3_221$)^[27] (N°152 dans la table internationale de cristallographie).^[28] Sa maille élémentaire est représentée sur la **Figure 1.1**.

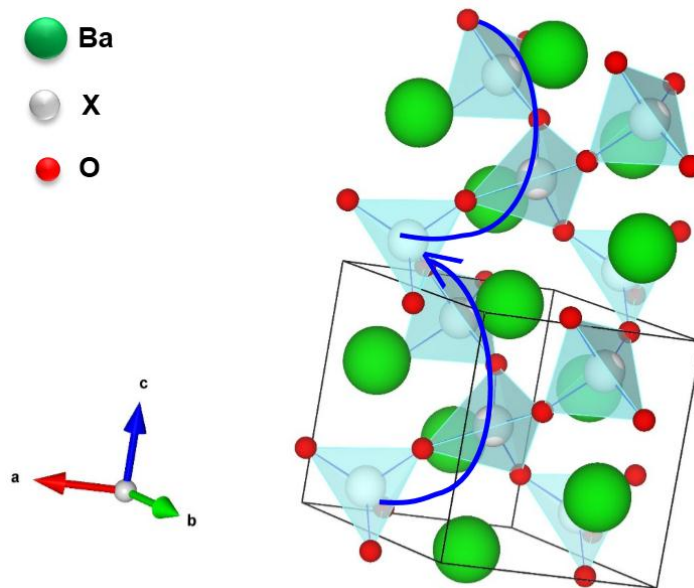


Figure 1.1 : Structure trigonale de la phase $BaXO_2$ ($X=Zn$ ou Co) et représentation de l'axe hélicoïdal 3_1 suivant c (en bleu).

Dans la structure trigonale de $BaZnO_2$, l'élément de transition Zn est en environnement tétraédrique, c'est-à-dire entouré de quatre atomes d'oxygènes alors que l'atome de baryum se trouve dans une coordinence distordue de huit atomes d'oxygènes^[21] (4+2+2).

Les paramètres de mailles rapportés^[21] ainsi que les coordonnées atomiques sont regroupés dans le **Tableau 1.1**.

$a = b$ (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	ρ (g.cm ³)	Ba ($3a$)	Zn ($3b$)	O ($6c$)	Groupe d'espace
5,927 (5)	6,707 (6)	1,144	202,04	5,50	x=0,347 y=0 z=1/3	x=0,418 y=0 z=5/6	x=0,698 y=0,118 z=0,040	$P3_121$

Tableau 1.1 : Paramètres de maille de $BaZnO_2$ dans le groupe d'espace trigonal $P3_121$ (N°152).

Dans la maille élémentaire de $BaZnO_2$ il existe trois positions de Wyckoff différentes dans lesquelles l'atome de baryum est localisé en position spéciale $3a$, avec des distances d_{Ba-O} qui varient entre 2,64 Å et 3,36 Å.^[29] L'atome de zinc est quant à lui en position spéciale $3b$. La distance d_{Zn-O} la plus proche est d'environ 1,92 Å. Quant à l'atome d'oxygène, il est en position générale $6c$. Les distances entre les oxygènes sont comprises entre 3,02 Å et 3,19 Å.^[29]

I-3 Caractère isolant

L'ion Zn^{2+} possède une configuration électronique $3d^{10}$ stable car totalement remplie. La densité d'état électronique dans le matériau correspondrait alors à une hybridation entre les orbitales $3d^{10}$ du zinc et les orbitales $2p^6$ de l'oxygène conférant au matériau un comportement d'isolant électronique (matériau résistif) avec un caractère fortement covalent pour les liaisons Zn-O.

Selon les études théoriques par DFT (Density Functional Theory)^[30] réalisées par Yi-Xian Wang (2016)^[31] le gap direct du matériau $BaZnO_2$ serait d'environ $2,2\text{ eV}$. Toutefois, les calculs DFT sous-estiment systématiquement la largeur de la bande interdite.^[32] En accord avec sa couleur blanche, $BaZnO_2$ est un isolant et il est transparent dans le visible.

Le calcul à 0 K de la structure de bandes électroniques (**Figure 1.2-a**) et de la densité d'état à l'état fondamental (**Figure 1.2-b**) sont représentés sur la **Figure 1.2**.^[31, 33] La structure électronique de $BaZnO_2$ trigonale est très simple. La bande de valence (au-dessous du niveau de Fermi) est construite en grande partie sur les orbitales $2p$ des oxygènes et la bande de conduction (au-dessus du niveau de Fermi) serait quant à elle, à caractère majoritairement $4d$ du baryum.

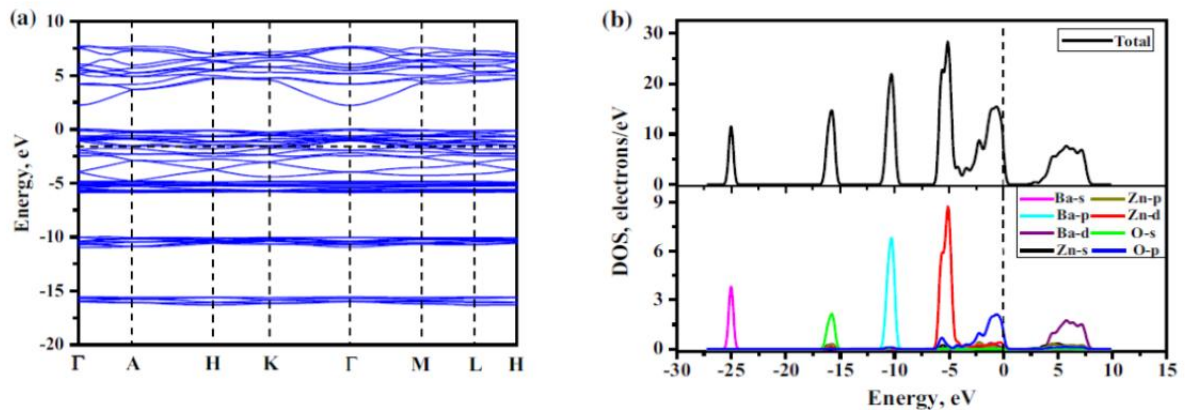


Figure 1.2 : a) Structure de bandes et b) Densité d'états électroniques de $BaZnO_2$ à l'état fondamental.^[31]

I-4 Propriétés piézoélectriques

a- Définition-Principe

La piézoélectricité (PZ) est un effet linéaire lié à la structure microscopique d'un matériau. Elle résulte d'une symétrie cristalline particulière et se manifeste dans l'effet direct par l'apparition de charges électriques sur la surface d'un matériau (céramiques, films de polymère, cristaux) non-centrosymétrique lorsqu'une contrainte mécanique lui est appliquée. Réciproquement, ce matériau subit une déformation lorsqu'on lui applique un champ électrique, c'est l'effet inverse. Pour plus de détails, référez-vous à l'annexe A.

b- Grandeurs caractéristiques des matériaux PZ

Les performances d'un matériau PZ sont principalement évaluées par trois grandeurs physiques : le coefficient PZ noté d_{ij} , le coefficient de couplage électromécanique k_{ij} et le facteur de qualité Q du matériau. Ces trois grandeurs servent à apprécier les performances du matériau en terme de propriété PZ ainsi que les domaines d'applications possibles.

D'autres critères tels que le domaine de stabilité (en température, en pression...), les valeurs des constantes diélectriques ou les fréquences de résonances peuvent également être considérés lors de l'évaluation de l'efficacité du matériau.

c- Prédictions pour BaZnO₂

Face à la recherche permanente de nouveaux matériaux piézoélectriques de haute performance pour améliorer les dispositifs actuels, les propriétés piézoélectriques de BaZnO₂ ont été prédites via une étude théorique récente par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)^[34, 35] publiée par Yiming Zeng et coll. (2012)^[21] utilisant le code ABINIT.^[35] Les auteurs ont mis en avant la possibilité pour le matériau massif de type quartz- α ($P3_121$ ou $P3_221$) de présenter des propriétés PZ très largement supérieures au quartz, phase de référence.^[2, 3, 17, 36]

A l'image du coefficient de déformation piézoélectrique d_{ij} , la constante de couplage électromécanique k_{ij} fait partie des coefficients à prendre en compte pour évaluer la performance de BaZnO₂. Le coefficient de couplage électromécanique k_{11} de cette phase calculé est estimé à environ 35,7% contre 10,23% pour α -SiO₂ (3-4 fois celle de α -SiO₂). Ces calculs ouvrent donc une nouvelle voie de recherche dans le développement de matériaux

monocristallins à forte valeur ajoutée en vue d'applications industrielles comme par exemple les capteurs, la trotteuse dans le cas de la montre à quartz, etc. Le **Tableau 1.2** regroupe quelques coefficients piézoélectriques calculés à 0 K pour un monocristal idéal de BaZnO₂.

d_{11} (pC/N)	d_{14} (pC/N)	k_{11} (%)	k_{14} (%)
11,84	0,67	35,7	1,5

Tableau 1.2 : Coefficients piézoélectriques et constantes de couplages électromécaniques calculés pour BaZnO₂.^[21]

Les caractéristiques recherchées d'un matériau piézoélectrique diffèrent selon les applications auxquelles il est destiné. Certaines familles de ces composés piézoélectriques faisant l'actualité de ses dernières années sont répertoriées dans le **Tableau 1.3**.

Matériau	Type	d_{ij} (pC/N)	k_{ij} (%)	Q
Quartz ^[8]	Monocristal	$d_{11} = 2,31$ $d_{14} = 0,73$	$k_{11} = 9,2$ $k_{14} = 2,63$	10 ⁶ à 10 ⁷
Langasite (LGS) ^[37, 38]	Monocristal	$d_{11} = 6,00$	$k_{12} = 16,0$ $k_{26} = 13,4$	20600
Langatate (LGT) ^[38, 39]	Monocristal	$d_{11} = -7,02$	$k_{12} = 16,9$ $k_{26} = 18,7$	9400

Tableau 1.3 : Comparaison de différentes familles de matériaux piézoélectriques en fonction de leurs constantes piézoélectriques, de leurs coefficients de couplage électromécaniques et de leurs facteurs de qualité mesurés à température ambiante.

Le quartz- α , matériau piézoélectrique de référence, possède un important facteur de qualité Q mais un coefficient de couplage électromécanique k_{ij} assez faible en comparaison avec les autres monocristaux répertoriés dans le **Tableau 1.3**.

Le quartz est et reste encore aujourd'hui le matériau piézoélectrique le plus largement utilisé. Cependant les faibles constantes piézoélectriques et la transition de phase observée à 846 K^[10] limitent ses applications.

Le matériau BaZnO₂ pourrait alors devenir un candidat intéressant pour remplacer le quartz, en comparaison aux différentes valeurs que présentent les matériaux de cette famille. Sa

constante piézoélectrique estimé à $d_{11} = 11,84 \text{ pC/N}$ ainsi que son coefficient de couplage électromécanique d'environ $k_{11} = 35,7\%$ restent au-dessus de ce qui a été jusque-là étudié.

I-5 Propriétés Optiques Non-Linéaires (ONL)

a- Définition - Principe

Les matériaux à propriétés ONL jouent un rôle très important dans le développement récent de nouvelles sources lasers. L'ONL consiste à étudier les phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau sous l'influence d'un faisceau de lumière intense et monochromatique tel que le rayonnement laser. L'ONL de génération de seconde harmonique (GSH), tout comme la piézoélectricité, existe uniquement dans les matériaux cristallisés non-centrosymétriques et se traduit par un doublage de fréquence d'une onde électromagnétique traversant le matériau.

Les trois facteurs utilisés pour décrire les propriétés ONL de GSH sont :

- la susceptibilité ONL de génération de second harmonique
- le seuil de dommage optique
- la longueur de cohérence notée L_C (voir partie annexe B pour plus de détail).

b- Susceptibilité non-linéaire GSH

En général, la susceptibilité non-linéaire du second ordre $\chi_{ijk}^{(2)}$ est proportionnelle au coefficient de polarisabilité non-linéaire d_{ijk} composante d'un tenseur d'ordre 3 du matériau. Ce coefficient de polarisabilité d_{ijk} est défini par la relation suivante :^[40]

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}$$

NB : Ne pas confondre le coefficient de déformation d_{ij} dans le cas des propriétés PZ et le coefficient de polarisabilité noté aussi d_{ij} dans le cas de l'ONL.

A ce jour, de nombreux matériaux possédant ces propriétés de génération de seconde harmonique ont été étudiés. Le quartz- α , matériau de référence, possède un coefficient de polarisabilité très faible ($d_{11} = 0,335 \text{ pm/V}$),^[9] mais présente un seuil de dommage optique largement supérieur à celui de certains matériaux ($1,2 \text{ GW/cm}^2$). Le phosphate de potassium

titanyl (KTP) de groupe ponctuel 3m possède un $d_{31} = 1,4 \text{ pm/V}^{[41]}$ supérieur à celui du quartz, cependant son seuil de dommage optique de $0,7 \text{ GW/cm}^2$ reste faible par rapport à celui du quartz.

c- Prédiction pour BaZnO₂

Le coefficient de polarisabilité ONL prédit par DFT pour BaZnO₂ à 0 K est $d_{11} = 6,17 \text{ pm/V}^{[18]}$ donc très largement supérieur à celui du quartz ($d_{11} = 0,335 \text{ pm/V}$),^[9].

Comparé au quartz, le matériau BaZnO₂ de groupe d'espace identique serait un bon candidat pour des applications ONL du second ordre.

I-6 Effet électro-optique

L'effet électro-optique ou l'effet Pockels est largement utilisé dans le domaine des télécommunications optiques pour moduler l'intensité ou la phase d'un faisceau lumineux. C'est un effet du second ordre tout comme la génération de seconde harmonique ; les matériaux possédant cette propriété présentent systématiquement l'autre.^[42]

a- Principe

L'effet électro-optique consiste à induire une polarisation, par création de dipôles ou réorientation de dipôles permanents, à un matériau lorsqu'un champ électrostatique externe lui est appliqué. C'est une méthode basée sur des mesures de variation de phase et donc impose de travailler avec des matériaux non-centrosymétriques et optiquement transparents.

Les coefficients de l'effet Pockels, noté $r_{ij\gamma}$, décrivent ainsi le changement de tenseur diélectrique optique ϵ_{ij} qui intervient lors de l'application du champ électrique statique ϵ (ou basse fréquence). Il est exprimé par la relation :^[43]

$$\Delta(\epsilon^{-1})_{ij} = \sum_{\gamma} r_{ij\gamma} \epsilon_{\gamma}$$

Dans l'approximation de Born et Oppenheimer le tenseur électro-optique (EO) est défini comme étant la somme d'une contribution électronique (r^{el}) et d'une contribution ionique (r^{ion}). La contribution électronique est due aux différentes interactions existant entre le champ électrique et les électrons de valence lorsqu'on considère que les ions sont artificiellement fixés

à leur position d'équilibre. Elle est proportionnelle à la susceptibilité optique non-linéaire de second ordre, $\chi^{(2)}$, telle que :^[44]

$$r_{ij\gamma}^{el} = -\frac{8\pi}{n_i^2 n_j^2} \chi_{ij\gamma}^{(2)}$$

avec $\chi_{ij\gamma}^{(2)}$ la susceptibilité d'optique non-linéaire de second ordre, et n_i , n_j les indices de réfraction du milieu.

L'origine de la contribution ionique à la réponse EO résulte quant à elle de la relaxation des positions atomiques due à l'application du champ électrique quasi-statique et la variation du champ ε_{ij} induite par leurs déplacements. Elle est représentée par la relation :^[44]

$$r_{ij\gamma}^{ion} = -\frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0} n_i^2 n_j^2} \sum_m \frac{\alpha_{ij}^m p_\gamma^m}{\omega_m^2}$$

Avec α_{ij}^m le tenseur de la susceptibilité Raman défini par :^[45]

$$\alpha_{ij}^m = \sqrt{\Omega_0} \sum_{\kappa, \gamma} \pi_{ij, \gamma}^\kappa u_m(\kappa \gamma)$$

où la somme est définie pour tous les atomes κ et les trois directions cartésiennes $\gamma = 1, 2, 3$; Ω_0 est le volume de la maille élémentaire, ω_m et $u_m(\kappa \gamma)$ étant respectivement la fréquence et $(\kappa \gamma)$ la composante du $m^{\text{ème}}$ vecteur propre de déplacement des phonons ;

$\pi_{ij, \gamma}^\kappa = \frac{\partial \chi_{ij}^{(1)\infty}}{\partial \tau_{\kappa \gamma}}$ est un tenseur de troisième rang décrivant les changements de la susceptibilité diélectrique linéaire optique induite par un déplacement atomique individuel (τ) du $\kappa^{\text{ième}}$ atome dans la direction γ . La polarité du mode définie par,

$$p_\gamma^m = \sum_{\kappa, \beta} Z_{\gamma\beta}^*(\kappa) u_m(\kappa \beta)$$

où Z^* sont les tenseurs de charge effective de Born, est directement liée à la force de l'oscillateur de mode : $S_{\alpha\beta}^m = p_\alpha^m \cdot p_\beta^m$.

NB : Dans le domaine théorique, l'utilisation du système d'unités atomiques facilite l'écriture des équations en s'affranchissant des constantes fondamentales utilisées dans le SI.

C'est pourquoi toutes les constantes physiques utilisées ici sont dans le système d'unités atomiques.

b- Préviation pour BaZnO₂

BaZnO₂, présenté comme un matériau de groupe d'espace $P3_121$ non-centrosymétrique et optiquement transparent dans le visible (couleur blanche) serait donc un bon candidat pour présenter des propriétés électro-optiques intéressantes.

Le calcul de la réponse électro-optique nécessite plusieurs composants, tels que : les fréquences vibrationnelles et les modes propres obtenus à partir de la diagonalisation de la matrice dynamique, les polarités de mode, les susceptibilités Raman ainsi que les susceptibilités non-linéaires de second ordre. Toutes ces composantes doivent être en bon accord avec l'expérience pour avoir une prédiction fiable de la réponse EO de BaZnO₂. Ces composantes calculées et discutées dans le chapitre IV seront confrontées aux valeurs expérimentales lorsqu'elles seront disponibles.

I-7 Propriétés diélectriques

Un matériau diélectrique (ou isolant) est un matériau ayant une résistivité très élevée (de l'ordre de 10^8 à 10^{16} $\Omega.m$) car il contient très peu ou pas d'électrons libres. Les substances diélectriques sont capables de stocker des charges liées sous l'effet d'un champ électrique E et sont caractérisées par leur permittivité ou constante diélectrique ϵ_r' . Le matériau devient diélectrique, c'est-à-dire mauvais conducteur de l'électricité, quand la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une énergie E_g (eV) élevée.

Les matériaux à propriétés diélectriques interviennent dans divers domaines d'applications, par exemples pour les résonateurs, les filtres pour les micro-ondes,^[46] etc...

a- Principe

Dans une substance diélectrique, toutes les charges sont liées aux atomes ou molécules. La présence d'un champ électrique E externe provoque de légers déplacements relatifs de ces charges, dans un sens ou dans l'autre suivant leur signe, créant localement des dipôles qui sont orientés dans le champ électrique. On parle alors d'une polarisation électrique P du diélectrique. La polarisation d'un matériau diélectrique peut se produire de deux manières :^[47]

- Par induction : le champ électrique induit des dipôles dans les atomes sur lesquels il agit ;
- Par orientation : si le matériau diélectrique contient déjà des dipôles permanents (molécules polaires), le champ électrique va orienter ces dipôles dans sa propre direction.

Le mécanisme de polarisation est schématisé de façon simplifiée sur la **Figure 1.3** :

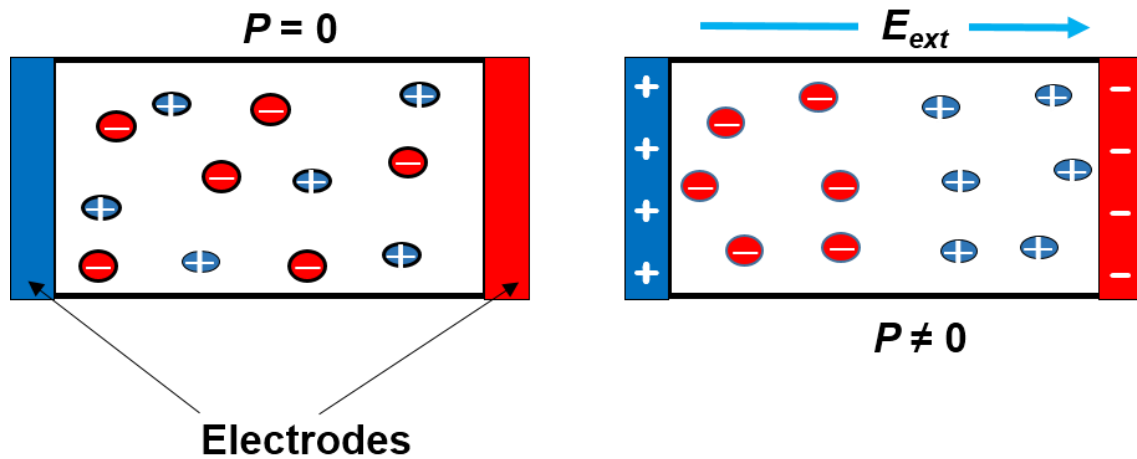


Figure 1.3 : Schéma simplifié de la polarisation d'un diélectrique.

Toutefois, la direction de polarisation P dépend de l'orientation cristallographique du diélectrique. Pour un diélectrique isotrope ou de structure cubique, P s'oriente de façon parallèle au champ électrique externe E .

Dans le **domaine temps**, les susceptibilités diélectriques d'un matériau linéaire, homogène et isotrope apparaissent dans l'équation de la polarisation macroscopique P :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

χ : susceptibilité électrique du diélectrique.

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ (F.m⁻¹) est la permittivité du vide.

Les équations de Maxwell permettent de relier la polarisation et le champ électrique au vecteur induction électrique D :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (\chi + 1) \vec{E}$$

Pour $\epsilon_r = 1 + \chi$ alors $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$ avec ϵ_r : permittivité relative par rapport au vide. On définit alors une susceptibilité diélectrique absolue ou permittivité diélectrique d'un matériau par $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$.

Dans le **domaine fréquence**, la polarisation P est définie par :

$$P^* = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0 E^* \quad \text{avec} \quad \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$$

On peut alors écrire le coefficient de pertes par :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$$

Cette grandeur (en %) correspond aux pertes diélectriques qui traduisent l'absorption d'énergie par le matériau, ou l'écart que présente ce matériau par rapport à un isolant parfait.

Ainsi, l'analyse d'un diélectrique permet d'avoir accès non seulement aux propriétés de permittivité diélectrique (susceptibilité diélectrique ε'_r), du facteur de dissipation ou pertes diélectriques ($\tan\delta$), mais aussi de la conductivité ionique (σ)^[48] du matériau à étudier.

On peut alors écrire

b- Prédictions pour BaZnO₂

BaZnO₂ a une configuration électronique $3d^{10}$ stable car totalement remplie. Ce qui lui confère un comportement d'isolant. Il est à noter qu'il n'existe aucune étude théorique ni expérimentale à nos jours sur les propriétés diélectriques de BaZnO₂.

D'autres matériaux de structure quartz- α ont fait l'objet d'une étude expérimentale des propriétés diélectriques. La constante diélectrique relative ε'_r de ces matériaux a été déterminée en fonction de l'orientation cristalline de lames découpées dans le monocristal et les résultats obtenus sont regroupés dans ce **Tableau 1.4**.^[49]

Susceptibilité diélectrique	α -SiO ₂ ^[50]	α -GeO ₂ ^[51]	α -GaPO ₄ ^[51]
$\varepsilon'_{11(r)}$	4,65	7,43	5,2
$\varepsilon'_{33(r)}$	4,6	6,65	5,1

Tableau 1.4 : Constantes diélectriques de quelques monocristaux isotypes du quartz- α en fonction de l'orientation cristalline des lames.

II- La phase trigonale BaCoO₂

II-1 Synthèses

La phase trigonale BaCoO₂ a été élaborée par Spitsbergen (1960) via une réaction haute température à l'état solide à partir d'un mélange de composés solides en poudres de carbonate de baryum BaCO₃ et de carbonate de cobalt (II) CoCO₃ (ou d'oxyde de cobalt (II) CoO), en proportions stœchiométriques.^[22] Le mélange de poudre obtenu a été introduit dans un creuset d'oxyde de magnésium (MgO), dont le rôle est d'éviter toute attaque chimique par l'oxyde de baryum (BaO), avant d'être portées à la température de 1010°C sous vide poussé. Le produit obtenu en fin de synthèse était de couleur noire.

Toutefois, aucune donnée de diffraction des rayons X n'a été rapportée pour cette phase lors de ce travail.^[22] Spitsbergen a seulement mentionné que les réflexions RX les plus intenses pour BaCoO₂ étaient similaires à celles de la phase trigonale BaZnO₂.

Arjomand et *coll.* (1978) ont aussi mentionné que le composé BaCoO₂ peut être obtenu à partir d'une synthèse par analyse thermogravimétrique (ATG).^[52] La synthèse a été effectuée à partir d'un mélange stœchiométrique de réactifs de carbonate de baryum BaCO₃ et d'oxyde de cobalt CoO à 1000°C pendant 30h sous vide. Cependant aucun diagramme de diffraction des rayons X n'a été non plus rapporté.

Toutefois, la littérature sur BaCoO₂ reste relativement pauvre car jusqu'à aujourd'hui aucune autre étude expérimentale n'a été rapportée.

II-2 Structure cristallographique

Expérimentalement, la structure cristallographique de BaCoO₂ n'est pas connue. Seule, une optimisation des positions atomiques a été faite de façon théorique, par la méthode LSDA (Local Spin Density Approximation), par Nazir et *coll.*^[53] Les auteurs ont utilisés les coordonnées atomiques issues de l'étude de BaZnO₂^[22] pour représenter une structure puisque les deux composés cristallisent dans le même groupe d'espace trigonale non-centrosymétrique $P3_121/ P3_221$. Les paramètres de maille ainsi que les positions atomiques issus de cette étude théorique sont regroupés dans le **Tableau 1.5**. La représentation schématique de la maille élémentaire est donnée **Figure 1.1** (paragraphe I.2).

$a = b$ (Å)	c (Å)	Ba ($3a$)	Co ($3b$)	O ($6c$)			Groupe d'espace
5,85	6,73	x=0,65	x=0,50	x=0,41	y=0,19	z=0,15	$P3_121$

Tableau 1.5 : Paramètres de maille et coordonnées atomiques de BaCoO₂ non centrosymétrique.^[22]

Dans le cas de BaCoO₂, l'axe hélicoïdal 3₁ de cette maille trigonale est défini par l'arrangement de tétraèdres CoO₄ connectés par leurs sommets autour de l'atome de baryum qui est dans une coordinence distordue de huit atomes d'oxygènes (4+2+2).

Dans la phase stœchiométrique BaCoO₂, la valence du Co²⁺ de configuration électronique 3d⁷, permet d'envisager des propriétés magnétiques intéressantes. Ainsi, d'après les calculs théoriques réalisés par Nazir et coll.,^[53] un moment magnétique intéressant pourrait être obtenu pour BaCoO₂.

II-3 Propriétés magnétiques

On retrouve le magnétisme principalement dans les atomes possédant une couche électronique incomplète. Les électrons responsables du magnétisme appartiennent à la couche 3d des éléments des métaux de transition (Mn, Fe, Co, Ni,...) et la couche 4f des métaux de terres rares (Pr, Nd, Sm,...). Les électrons de la couche externe de ses éléments ne sont pas tous appariés.

a- Définition – Généralités

Le magnétisme est le domaine de la physique où l'on étudie les propriétés magnétiques dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Le moment magnétique d'un atome libre a trois origines principales : le spin dont sont affectés les électrons ; leur moment cinétique orbital par rapport au noyau ; et la variation du moment orbital créée par l'application du champ magnétique.^[54] Les deux premiers effets donnent des contributions paramagnétiques, le troisième donne une contribution diamagnétique.

L'**aimantation M** est par définition, le moment magnétique par unité de volume. La susceptibilité magnétique par unité de volume est définie par :

$$\chi = \frac{M}{B} \text{ en (CGS) et } \chi = \mu_0 \frac{M}{B} \text{ en (SI)}$$

où B est l'intensité du champ magnétique macroscopique et χ est la susceptibilité magnétique et par commodité elle est parfois exprimée pour une unité de masse ou pour une mole de substance.

La susceptibilité magnétique de certains matériaux suit, en première approximation, la loi :^[55]

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Avec :

χ : la susceptibilité magnétique,

T : la température (K)

C : la constante de Curie.

La constante de Curie est déterminée par la relation suivante :

$$C = \frac{N_A \mu^2}{3k_B}$$

N_A : le nombre d'Avogadro (mol^{-1})

μ : le moment magnétique

k_B : la constante de Boltzmann ($\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)

b- Composé ferromagnétique

Les matériaux à propriétés ferromagnétiques sont des composés qui présentent une aimantation spontanée en dessous de la température dite de *Curie* (T_C).^[56] Dans de tels composés, tous les moments magnétiques permanents sont orientés parallèlement les uns aux autres par une interaction mutuelle appelée couplage ferromagnétique (**Figure 1.4**).

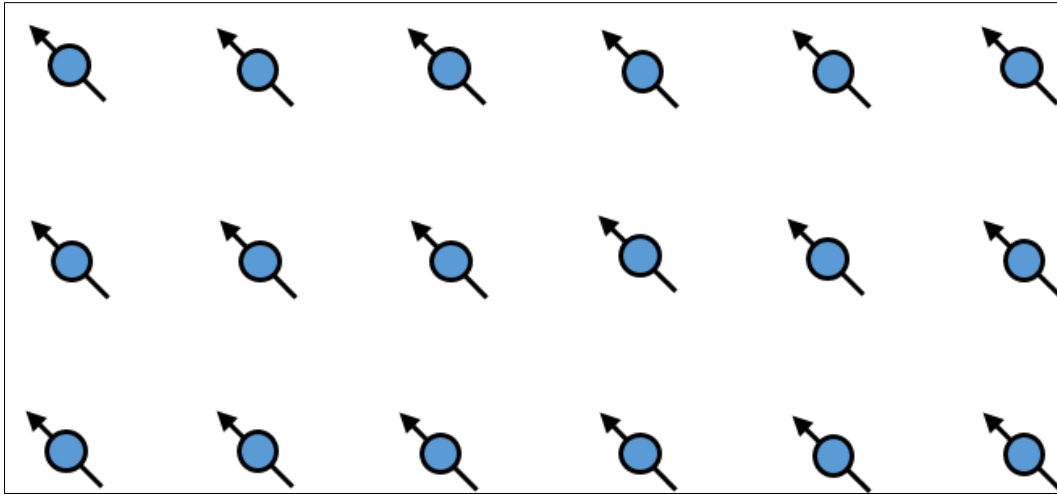


Figure 1.4: Représentation schématique de l'alignement des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique.^[57]

L'ordre ferromagnétique est présent uniquement lorsque tous les moments magnétiques sont alignés spontanément dans la même direction. Le système s'ordonne sans application du champ magnétique externe en dessous de la température de Curie. La température de Curie T_C est en effet, la température au-dessus de laquelle l'aimantation spontanée disparaît ; elle sépare la phase paramagnétique désordonnée pour $T > T_C$ de la phase ferromagnétique ordonnée pour $T < T_C$. Ainsi, la dépendance de l'ordre magnétique dans un composé ferromagnétique en fonction de la température est schématisée sur la **Figure 1.5**.

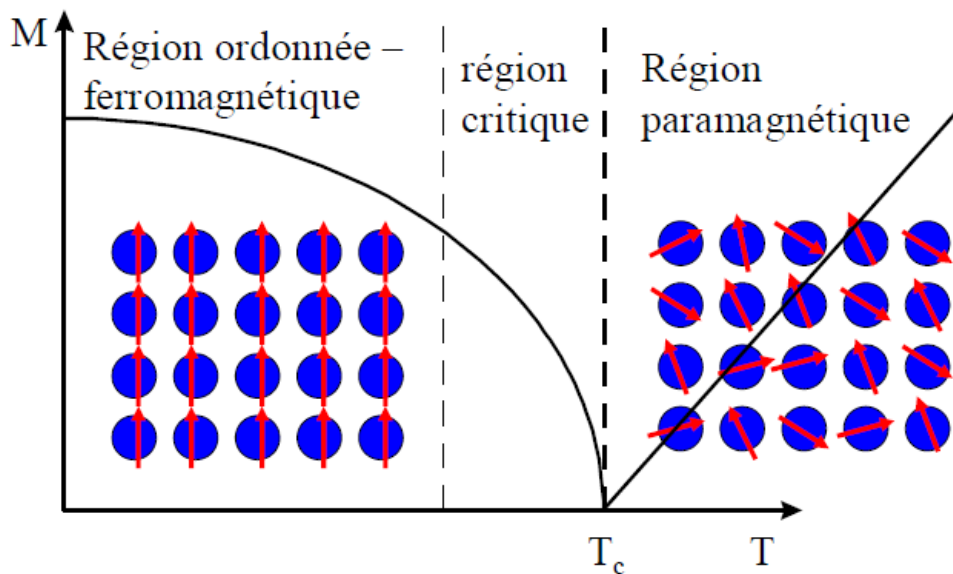


Figure 1.5 : Dépendance de l'aimantation en fonction de la température.

Il existe deux zones :

- Une zone ferromagnétique : les spins sont ordonnés et orientés dans la même direction en dessous de T_C .
- Une zone paramagnétique : les spins sont désordonnés au-delà de T_C . Dans cette région la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à $T - T_C$ et obéit à la loi dite de *Curie – Weiss* selon l'équation suivante :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

C : la constante de Curie ($\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T_C : la température de transition ferro-para. (Température de Curie).

Cette expression décrit assez bien la variation expérimentale de la susceptibilité dans la région paramagnétique au-dessus du point de Curie.

Un matériau ferromagnétique est aussi caractérisé par un cycle d'hystérésis de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H en dessous de T_C .

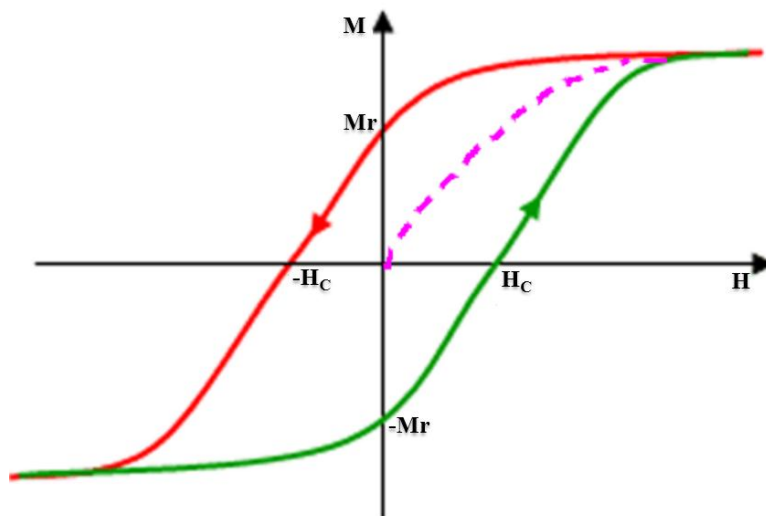


Figure 1.6 : Cycle d'hystérésis de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H d'un matériau ferromagnétique $T < T_C$.^[58]

Le champ coercitif H_C est l'opposé du champ nécessaire pour annuler l'aimantation M ; la rémanence M_r est la valeur de M pour $H = 0$. La forme du cycle d'hystérésis dépend de la nature du matériau et de la polarisation maximale.

c- Matériau antiferromagnétique

Dans un composé antiferromagnétique tous les moments magnétiques permanents portés par les atomes sont orientés de façon antiparallèle en dessous de la température dite de Néel (T_N), avec une aimantation résultante nulle (**Figure 1.7**).

La température de Néel est par définition, la température au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique. Au-dessus de cette température dite de transition, l'énergie thermique est suffisante pour rompre l'ordre magnétique microscopique de la matière. La température de Néel est analogue à la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques.

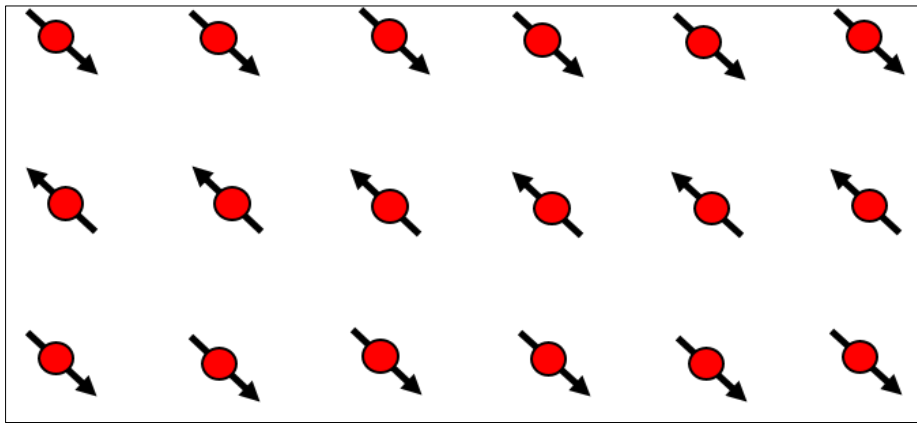


Figure 1.7 : Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques dans un matériau antiferromagnétique.^[57]

L'antiferromagnétisme se distingue par une variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température d'une allure très particulière. En effet, la susceptibilité d'un corps antiferromagnétique n'est pas finie à $T = T_N$ mais présente un maximum, comme cela est indiqué sur la **Figure 1.8**.

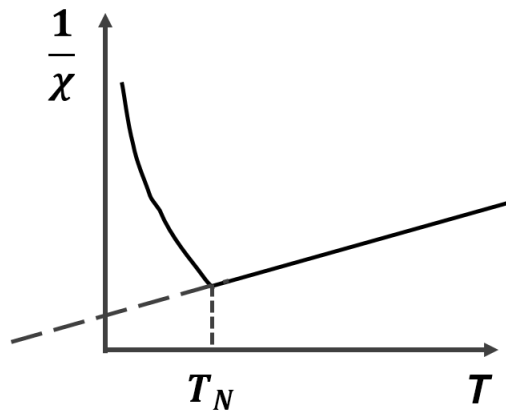


Figure 1.8 : Dépendance de la susceptibilité magnétique des composés antiferromagnétiques.

À $T < T_N$ le comportement est antiferromagnétique. Au-delà de T_N la phase passe d'antiferromagnétique à paramagnétique. La susceptibilité magnétique déterminée selon l'équation suivante est inversement proportionnelle à $T + T_N$:

$$\chi = \frac{C}{T+T_N} \text{ (Loi de Curie - Weiss)}$$

Cependant, l'étude d'un composé antiferromagnétique demande quelques précautions supplémentaires par rapport au cas d'un matériau ferromagnétique. L'aimantation d'un corps antiferromagnétique varie linéairement avec le champ magnétique H . En effet, un matériau antiferromagnétique est un cas particulier de matériau ferrimagnétique pour lesquels deux sous réseaux ont des aimantations à saturation égales. Les spins qui interagissent dans un composé ferrimagnétique sont orientés de façon antiparallèle et d'amplitudes différentes conduisant à une aimantation résultante non nulle comme le montre la **Figure 1.9**.^[59]

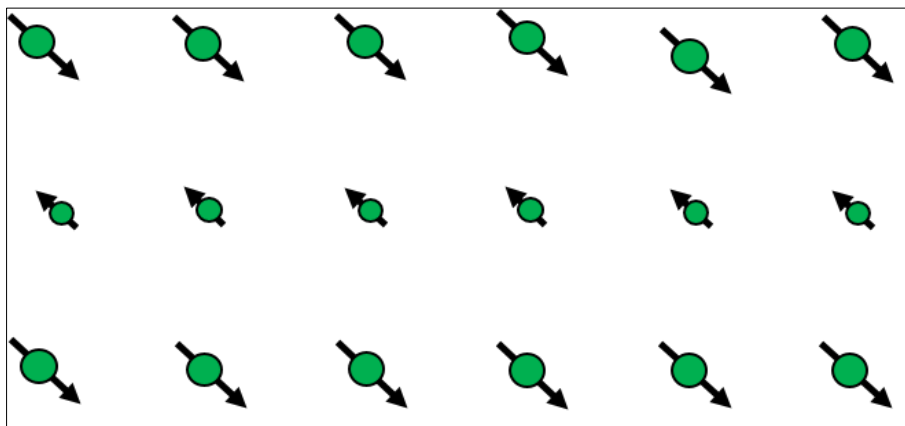


Figure 1.9 : Représentation schématique de l'orientation antiparallèle des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique.

Les découvertes encore récentes faites dans les oxydes à base de cobalt sont à ce titre potentiellement intéressantes pour des applications technologiques variées, en raison de leur large variété de propriétés physico-chimiques de couplage magnétoélastique,^[60] de magnéto-résistance,^[61] de magnétisme d'interface,^[62] etc... qu'ils incarnent. Outre le fait que différents valences formelles soient accessibles à l'état solide ($\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$), la stabilisation de plusieurs degrés d'oxydation permettra d'étudier par absorption / désorption l'insertion et la désinsertion d'oxygène dans le matériau en fonction de la pression partielle d'oxygène.

d- Prévisions pour BaCoO₂

Les structures type ABO_2 (avec $B = \text{Co}, \text{Mn}, \dots$) suscitent un intérêt particulier du fait qu'elles peuvent adopter, du point de vu électronique, plusieurs configurations en fonction du taux d'oxygène dans le matériau.

Dans le composé BaCoO_2 , l'atome de cobalt a un degré d'oxydation +II. L'ion Co^{2+} ($S=3/2$) de configuration électronique $3d^7$ en symétrie tétraédrique présente un moment magnétique effectif théorique $\mu_{\text{eff}} = 3,87\mu_{\text{B}}$.^[54] L'existence de ce moment magnétique associé au groupe d'espace $P3_121 / P3_221$ permet aussi d'envisager un couplage potentiel piezo-magnétique.

Nazir et coll.^[53] (2011) ont utilisé les méthodes de calcul *LSDA* (*Local Spin Density Approximation*)^[63] et *LSDA + U* pour prédire les propriétés magnétiques de BaCoO_2 . A travers cette étude, les auteurs ont obtenu plusieurs structures magnétiques stables et ordonnées à longue distance. Dans le cas de la méthode *LSDA*, le ferromagnétisme semblait être énergétiquement plus favorable pour BaCoO_2 . En revanche, avec la méthode *LSDA + U*, les auteurs annoncent un ordre antiferromagnétique plutôt favorable pour ce matériau.

D'autres études ont été aussi réalisées par Reuther et coll. (2008) ;^[64] et qui ont montré que dans BaCoO_2 , les échanges antiferromagnétiques entre les tétraèdres sont considérablement élevés, pouvant conduire à une température de Néel (T_N) de l'ordre de 370 K avec une transition haut spin et champ faible.

Les propriétés magnétiques des composés comme BaCoO_3 ^[65, 66] ont fait l'objet de nombreuses études. Dans BaCoO_3 l'ion Co^{+IV} se trouve en état bas spin, alors que dans BaCoO_2 l'ion Co^{+II} est dans un état haut spin. Il existe en effet, deux états dégénérés 'e' à basse énergie,

totallement remplis et trois états dégénérés ' t_2 ' à haute énergie, accueillant les trois électrons de valence restants des ions Co.

II-4 Insertion / désinsertion d'oxygène dans la phase $BaCoO_{2+\delta}$ avec $0 < \delta \leq 1$

Puisque dans $BaCoO_{2+\delta}$ ($0 < \delta \leq 1$) il existe des lacunes d'oxygènes du fait de l'instabilité du degré d'oxydation du cobalt, une étude particulière de l'insertion / désinsertion d'oxygène réversible dans ce matériau est envisagée. Une telle propriété pourrait être intéressante pour des applications en catalyse^[67] pour la séparation commerciale de l'air, la conversion solaire de CO_2 ^[68] la production solaire de H_2 ,^[69] la combustion en boucle chimique, etc...

Dans la littérature, plusieurs phases cristallisées avec des degrés d'oxydation différents pour le cobalt ($BaCoO_{2,2}$ ^[70] / $BaCoO_{2,6}$ ^[71] / $BaCoO_{2,8}$ ^[72] / $BaCoO_3$,^[73]...) sont reportées. Il est donc envisageable de passer de l'une à l'autre de ces phases en faisant varier la stœchiométrie d'oxygène et par conséquent en changeant le degré d'oxydation du cobalt.

II-5 Propriétés électriques

Les composés à base d'oxyde de cobalt ont suscité un intérêt très particulier au cours de ses dernières années en raison de leurs intéressantes propriétés électriques de conductivité,^[74, 75] de thermoélectricité,^[76] etc... Ces propriétés se retrouvent aujourd'hui dans l'électronique moderne car elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les cellules photovoltaïques,^[77]...

a- Conductivité électrique

La conductivité électrique notée σ est une grandeur physique définie comme étant l'aptitude d'un matériau à laisser se déplacer librement les charges électriques et donc de conduire un courant électrique. L'expression locale de la loi d'Ohm est définie selon :^[54]

$$j = nqv = ne^2\tau E/m$$

Avec :

j : la densité de courant proportionnelle au champ électrique E constant

n : le nombre d'électrons de charge $q = -e$ par unité de volume

τ : le temps entre deux collisions

v : l'incertitude de la vitesse = $-eE\tau/m$

La conductivité électrique est alors définie par :

$$j = \sigma E$$

$$\text{d'où } \sigma = ne^2\tau/m$$

σ : la conductivité électrique en $(\Omega \cdot m)^{-1}$ ou en $(S \cdot m^{-1})$.

La conductivité électrique d'un matériau dépend principalement de deux paramètres :

- **la densité de porteurs de charges libres** : les porteurs de charge créent un courant électrique en se déplaçant.

- **la mobilité** des porteurs de charges qui varie fortement avec la température mais aussi avec les impuretés présentes dans le matériau. Si la conductivité d'un matériau est très élevée cela est dû à la forte concentration en électrons libres. Et si la température augmente, le nombre de porteurs par unité de volume reste sensiblement constant. Par contre la mobilité diminue et donc également la conductivité.

La conductivité électrique peut être obtenue par l'inverse de la résistivité électrique ρ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

b- Résistivité électrique

La résistivité électrique d'un matériau notée ρ , est par définition sa capacité à s'opposer à la circulation d'un courant électrique. Elle correspond à la résistance d'un tronçon de matériau d'un mètre de longueur et d'un mètre carré de section et est exprimée en $(\Omega \cdot m)$ selon l'équation suivante :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S}$$

Avec :

R : la résistance du matériau en Ω

ρ : la résistivité du composé en $\Omega \cdot m$

L : l'épaisseur du matériau en mètre

S : la section de l'échantillon en m^2

Elle varie en fonction de la température et est une grandeur inverse de la conductivité électrique :

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

c- BaCoO₂ et les propriétés électriques attendues

La structure de bande électronique de BaCoO₂ trigonal a été calculée par DFT à 0 K^[53] et le résultat obtenu montre une bande interdite d'environ 1,3 eV pour ce matériau.

L'ion Co²⁺ de configuration électronique 3d⁷ possède 7 électrons de valence pouvant former une hybridation atomique. Dans le composé BaCoO₂, il est donc possible de former une hybridation entre les orbitales 3d⁷ du cobalt et les orbitales 2p⁶ de l'oxygène. Il existerait dans ce cas des électrons délocalisés, conférant des propriétés électriques au matériau.

Il est à noter qu'aucune mesure expérimentale de résistivité de la phase trigonale BaCoO₂ n'a été réalisée à nos jours, d'où l'intérêt de cette étude.

CHAPITRE II
MÉTHODES DE
CARACTÉRISATIONS

MÉTHODES DE CARACTÉRISATIONS

I- Diffraction des rayons X sur poudre

1- Généralités

La diffraction des rayons X sur poudre est aujourd'hui quotidiennement utilisée en laboratoire pour la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés). Elle est une méthode d'analyse physico-chimique non destructive qui permet :^[78]

- l'identification des phases cristallines présentes dans des échantillons monocristallins ou polycristallins, par comparaison du diffractogramme obtenu avec ceux dans une base de données
- de déceler les impuretés présentes dans le matériau
- de tester la cristallinité du matériau

Elle permet aussi du point de vue quantitatif d'avoir accès à diverses informations comme :

- les paramètres de maille a, b, c, α, β et γ du matériau
- les positions atomiques ainsi que le groupe d'espace
- la présence d'un éventuel désordre structural
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon, etc....

Il existe des diffractomètres permettant la caractérisation des poudres et d'autres pour la caractérisation des solides, la différence portant essentiellement sur la tête porte échantillon. Dans le cas du diffractogramme utilisé pour la caractérisation de nos poudres et céramiques, il est nécessaire de préparer l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous forme d'une plaquette solide plate.

2- Principe de la méthode

Découverts en 1895 par le physicien Allemand RÖNTGEN,^[79] les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1912 avec l'utilisation d'un cristal comme réseau de diffraction suggéré par Von Laue. L'utilisation de la diffraction des rayons X pour identifier une phase a été faite pour la première fois en 1913 par W. H. Bragg et

par W. L. Bragg puis développées de manière indépendante par Debye et Scherrer et par Hull entre 1914 et 1919. Les rayons X sont en effet, des radiations électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique de l'atome.

Pour des applications telles que la diffraction monocristalline ou polycristalline, les rayons X utilisés sont générés selon un faisceau monochromatique provenant du rayonnement caractéristique de l'anticathode (anticathode au cuivre dans notre cas). Le monochromateur avant est utilisé pour séparer $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$. La raie K_{β} est généralement éliminée par un filtre. Dans le cas d'une chambre de Laue on utilisera le fond continu, ou Bremsstrahlung.

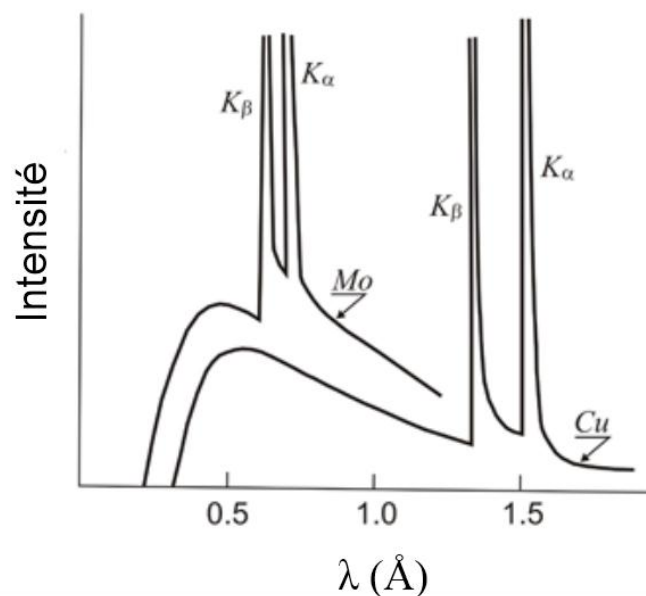


Figure 2.1 : Spectre d'émission X du Cuivre et du Molybdène^[80]

Lorsqu'un faisceau de rayon X parallèle et monochromatique interagit avec le matériau, il se forme des interférences qui peuvent être constructives ou destructives entre les ondes diffusées par les plans atomiques. Ainsi, lorsque deux plans réticulaires séparés par une distance d sont en condition de diffraction (**Figure 2.2**), la géométrie obéit à la loi dite de Bragg :^[81, 82]

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec :

d : distance entre les deux plans réticulaires (ou distance interréticulaire) (Å)

θ : angle d'incidence des rayons X ou angle de Bragg

n : ordre de diffraction ($n \in \mathbb{N}$)

λ : longueur d'onde des rayons X incidents (Å)

Lorsque l'on bombarde un matériau sous forme de poudre ou de cristal avec un rayonnement dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interatomique, il se produit un phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le matériau.

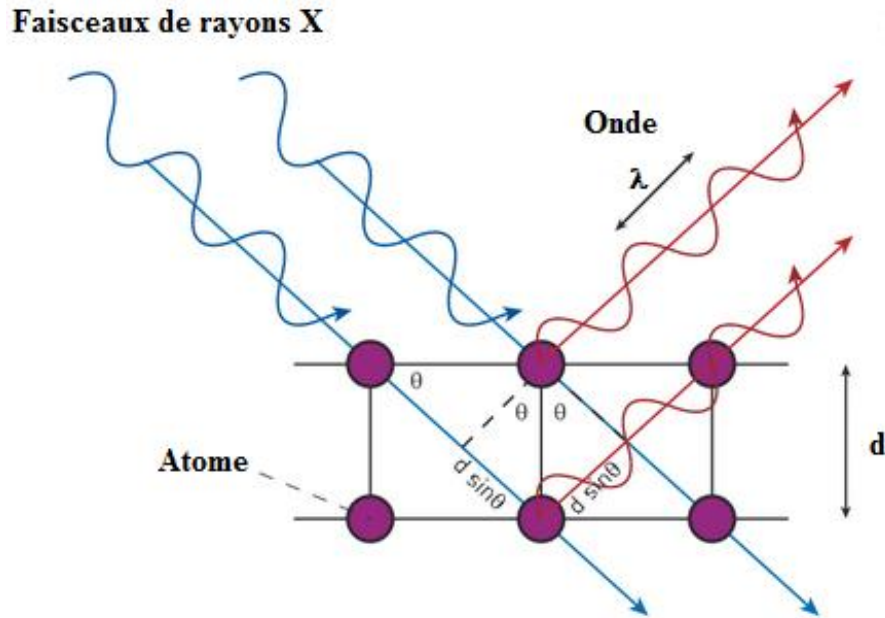


Figure 2.2 : Représentation schématique du principe de la diffraction des rayons X^[83]

Les plans réticulaires sont définis par leurs indices de Miller h, k, l liés à leur orientation géométrique au sein du matériau. Le facteur de structure $F(hkl)$ définit l'intensité I intégrée diffractée par le plan (h, k, l) (I proportionnelle au carré du module du facteur de structure), c'est une grandeur complexe dépendant des positions atomiques dans la maille et de la nature des atomes composant le plan et s'exprime :^[84]

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)\}$$

$$f_j = f_{0j} \cdot \exp\left(-B_{iso} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Avec :

$F(hkl)$: facteur de structure du plan (h, k, l) .

f_j : facteur de diffusion atomique de l'atome j corrigé par le facteur de Debye-Waller noté B_j .

h, k, l : indice de Miller du plan considéré.

x_j, y_j, z_j : coordonnées réduites de l'atome j dans la maille.

f_{0j} : facteur de diffusion atomique de l'atome j sans correction.

$B_{iso} = 8\pi^2 \langle U_{iso}^2 \rangle$ (en \AA^2) est le paramètre de déplacement atomique isotrope de l'atome. Elle traduit l'affaiblissement de l'intensité diffractée dû au déplacement atomique isotrope de l'atome.

L'échantillon préparé pour l'enregistrement du diffractogramme se présente comme une plaquette solide, ou comme une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Pour réaliser l'expérience, il est possible de travailler soit en réflexion ou en transmission :

- en réflexion avec une configuration « θ/θ » (**Figure 2.3-a**), le tube émettant les rayons X (source à rayons X) tourne d'un angle θ et le détecteur de rayons X parcourt également un angle θ , l'échantillon quant à lui reste fixe. L'expérience consiste donc à enregistrer l'intensité diffractée en faisant varier l'angle du détecteur par rapport au faisceau incident de rayons X. Et lorsque l'on travaille en configuration « $\theta/2\theta$ » (**Figure 2.3-b**), la source à rayons X est fixe, l'échantillon et le détecteur sont mobiles. Le faisceau de rayons X arrive sur l'échantillon avec un angle θ par rapport au plan de l'échantillon. Le détecteur tourne deux fois plus vite que l'échantillon.
- en transmission (en capillaire) (**Figure 2.3-c**), la source à rayons X et l'échantillon sont fixes, le détecteur est mobile. Le faisceau est diffracté avec un angle 2θ par rapport au faisceau incident.

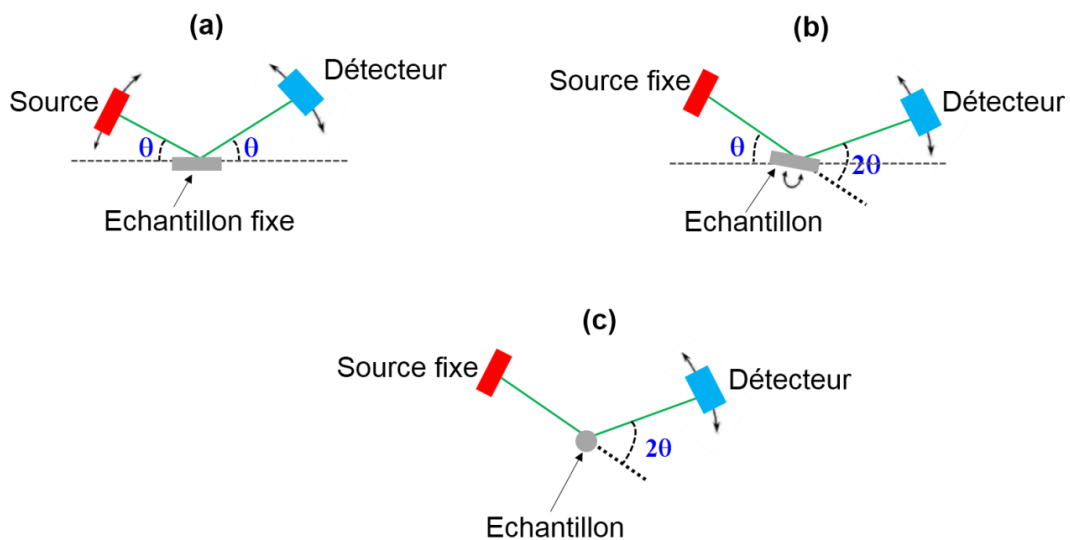


Figure 2.3 : Configuration en réflexion (a) θ/θ et (b) $\theta/2\theta$ et en transmission (c) $\theta/2\theta$ d'une diffractomètre de rayons X.

Une poudre peut être vue comme une infinité de cristallites orientées aléatoirement où chaque cristallite peut être associée à un monocristal, toutes les orientations cristallographiques sont donc représentées de manière équiprobable. Cependant, lorsque l'on travaille en capillaire, du fait de la faible quantité de matière sondée par le faisceau, il est préférable de faire tourner l'échantillon sur lui-même pour garder une statistique de poudre.

Un diagramme de diffraction de rayons X sur poudre se présente sous la forme d'un graphique montrant l'intensité mesurée par le détecteur en fonction de la valeur de l'angle de diffraction 2θ . Une réflexion (ou pic de diffraction) apparaît alors sur ce diagramme aux positions 2θ où la condition de Bragg est remplie pour les séries de plans parallèles à la surface de l'échantillon. Aussi, l'intensité I intégrée diffractée par une famille de plans (hkl) est proportionnelle au carré du module du facteur de structure $F(hkl)$:

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$$

Pour modéliser le diagramme obtenu, l'intensité calculée à chaque point du diagramme est composée d'un fond continu ($y_{b,i}$) et de l'intensité calculée pour un pic de Bragg (I_k) en ajoutant une fonction de profil ($\Omega_{i,k}$) pour rendre compte de l'élargissement de ce pic :

$$y_{c,i} = y_{b,i} + \sum_k \Omega_{i,k} I_k$$

La position en 2θ des réflexions observées dépend des paramètres de maille de la phase cristalline.

Les règles d'extinction systématiques sont imposées par les symétries, c'est-à-dire le groupe d'espace de la structure. L'intensité des pics dépend du facteur de structure, donc de la position des atomes dans la maille et de leur nature.^[85]

3- Profil des raies de diffraction

Chaque profil de raie de diffraction observé dans un diagramme de diffraction de rayons X sur poudre résulte d'une opération de convolution entre le profil de raie intrinsèque à l'échantillon, et les effets instrumentaux. Ainsi les principales origines de l'élargissement des raies de diffraction sont :

- les aberrations instrumentales, comme un rayonnement avec une certaines distributions de longueur d'onde
- les dimensions des cristallites très faibles (inférieures à la centaine de nanomètre) ou anisotropes (aiguilles, plaquettes...)
- les défauts structuraux, comme les contraintes internes, les défauts d'empilement, les phénomènes d'intercroissance...

La caractérisation d'un profil de raie de diffraction des rayons X permet donc d'accéder à des informations sur la microstructure de l'échantillon comme la taille des cristallites et les microdéformations.

4- Microstructures de l'échantillon

La microstructure des matériaux est une notion qui comprend tous les aspects de l'arrangement atomique dans le matériau qui devrait alors être connu afin de comprendre ses propriétés. La caractérisation de la microstructure est indispensable car elle englobe de façon générale l'inhomogénéité compositionnelle, la taille des cristallites, les microdéformations dans le matériau, etc.... Elle affecte la largeur et la forme d'un profil de diffraction et peut également introduire un déplacement à partir de sa position idéale.

a- Taille des cristallites

Plus les cristallites sont petites, plus les raies de diffraction s'élargissent car le réseau ne pouvant plus être supposé infini. Cet effet devient beaucoup plus visible pour les cristallites faisant moins de 1 μm de diamètre. Pour estimer la taille des cristallites on utilise la méthode de Scherrer qui lie en effet, la largeur intégrale du pic de diffraction β à la taille D des domaines diffractant :

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

où β correspond à la largeur d'un rectangle qui a la même surface S et la même hauteur h que le pic (**Figure 2.4**). Si l'élargissement est uniquement dû à un effet de taille des cristallites, l'effet est isotrope ; mais si la forme des cristallites intervient également, l'élargissement devient anisotrope et dépend des indexations hkl des pics.

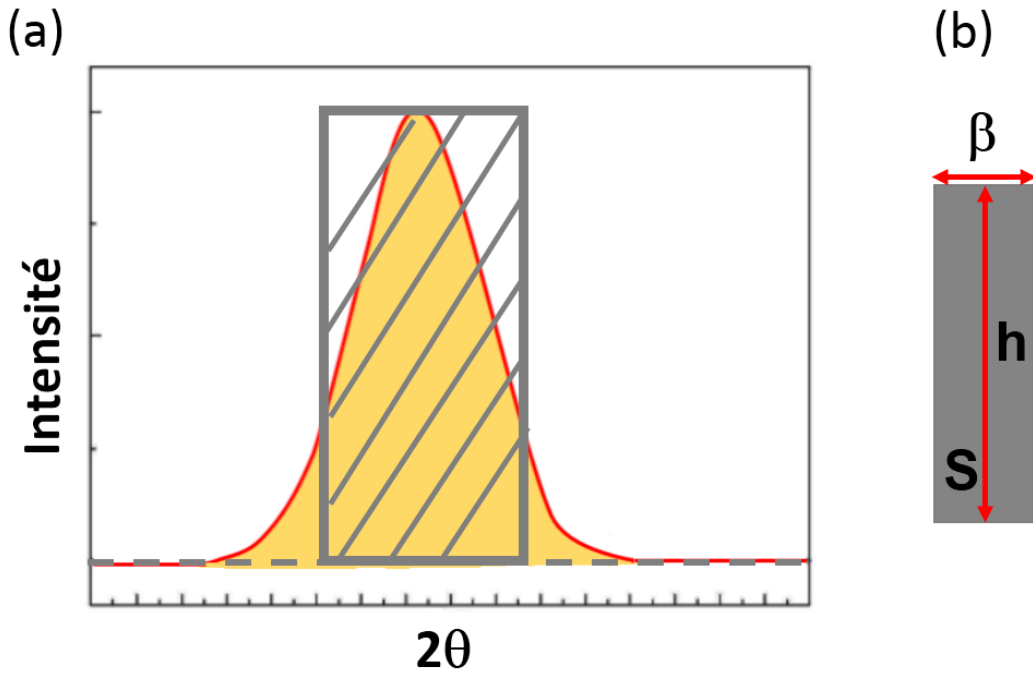


Figure 2.4 : (a) Pic de forme Gaussienne de surface S et de hauteur h et (b) Rectangle de même surface S et de même hauteur h que le pic et de largeur β qui correspond à la largeur intégrale.

b- Microdéformations

La variation des paramètres de maille crée des microdéformations qui sont à l'origine d'une dispersion Δd des distances interréticulaires autour d'une valeur moyenne.^[86-88] Les réflexions du réseau réciproque vont subir un élargissement qui va augmenter avec la distance entre la réflexion et l'origine du réseau réciproque. La microdéformation est caractérisée par :

$$\eta = \beta_D \cotan\theta$$

avec β_D la largeur intégrale due à la microdéformation.^[89] Ce type d'élargissement ($\propto \tan\theta$) n'a pas la même dépendance avec l'angle de diffusion que l'élargissement dû à des effets de taille ($\propto \frac{1}{\cos\theta}$), ce qui permet de les différencier.

Dans le cas des microcontraintes isotropes, la microdéformation est caractérisée par :^[90]

$$\bar{e} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\eta}{4} = \frac{1}{2} \beta_D d$$

Cette formule décrit l'élargissement dû à des microcontraintes isotropes, mais de même que pour l'élargissement dû à des effets de tailles, l'élargissement peut être dépendant des familles de plans des raies de Bragg d'indice hkl .

c- Fonctions de profil

Le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction des rayons X obtenue expérimentalement est le produit de convolution d'une fonction instrumentale $g(x)$ et du profil intrinsèque lié à la microstructure de l'échantillon $f(x)$ ^[91-93]

$$h(x) = f(x) \otimes g(x)$$

La fonction instrumentale $g(x)$ représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage notamment :

- l'effet de la fente de la source du faisceau des rayons X de dimension non nulle,
- l'effet de la surface plane de l'échantillon à caractériser qui a pour effet de déplacer la position dans la direction 2θ aux petits angles de Bragg,
- la transparence de l'échantillon,...

Après l'enregistrement d'un diagramme de diffraction par les poudres, on remarque que les largeurs des raies ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale qui serait trouvée par l'utilisation d'un échantillon de référence (standard). Le changement de la forme de pic (élargissement) entre les diffractogrammes respectifs du composé étudié et du standard est traduit par une fonction nommée fonction intrinsèque $f(x)$. Cet élargissement des raies de diffraction est dû à la microstructure de l'échantillon et provient essentiellement de deux effets :

- élargissement dû à l'effet de taille : dans ce cas les pics sont représentés par une fonction de type Lorentzienne,
- élargissement dû à l'effet de contraintes internes : il est produit par les distorsions cristallines non uniformes comme par exemple les microdéformations, les dislocations, etc... et dans ce cas les pics sont représentés par une fonction de type Gaussienne.

Les deux fonctions de profils sont décrites sur la **Figure 2.5** ci-dessous.

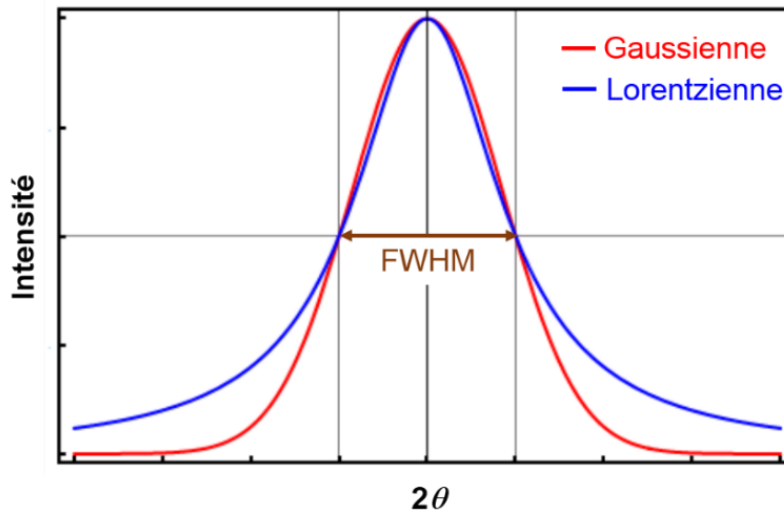


Figure 2.5 : Comparaison de profils Gaussien et Lorentzien ayant la même largeur à mi-hauteur (FWHM).

La fonction analytique la plus utilisée pour rendre compte de la forme des pics de diffraction des rayons X en laboratoire est la fonction pseudo-Voigt.

i- Fonction pseudo-Voigt (PV) :

La fonction pseudo-Voigt, fonction n°5 dans le programme FullProf, est une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne $G(x)$ et d'une fonction Lorentzienne $L(x)$ avec un « coefficient de mélange η ». En incorporant le paramètre de forme de la fonction pseudo-Voigt η comme variable, la flexibilité du profil de la fonction donne un *fit* satisfaisant entre les profils calculés et observés des réflexions individuelles. Elle est décrite par l'équation suivante :

$$PV(x) = [\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)] \quad \text{et} \quad H^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

avec U , V et W les paramètres ajustables de la largeur à mi-hauteur et caractéristiques du diffractomètre.^[94]

ii- Fonction pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings (TCH)^[95]

Le model de Thompson-Cox-Hastings, fonction n°7 dans le programme FullProf, est une fonction pseudo-Voigt plus élaborée qui permet de différencier les largeurs à mi-hauteur Gaussiennes et Lorentziennes.

$$H_G^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + \frac{P}{\cos^2\theta} \quad \text{et} \quad H_L = X \tan(\theta) + \frac{Y}{\cos\theta} + Z$$

Les termes U, V, W, X, Y et Z sont des paramètres ajustables, responsables de l'élargissement instrumental des raies de diffraction des rayons X. Le terme V est nul dans le cas de la diffraction des rayons X alors qu'il ne l'est pour des neutrons.^[96] Le terme P est décrit comme la contribution Gaussienne à l'élargissement dû à la taille.

Les différents diffractogrammes issus des caractérisations par diffraction des rayons X sur poudre ont été affinés par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel FullProf Suite.^[97]

5- Affinement d'une structure par la méthode Rietveld

Cette méthode qui fut proposée en 1969 par Rietveld^[84, 98] est une procédure d'affinement de structure qui permet d'ajuster un diagramme de diffraction des rayons X et / ou de neutrons par un modèle structural de base considérant le diagramme expérimental dans son intégralité et pas seulement les pics de Bragg. Cette méthode permet d'accéder à des informations structurales et microstructurales sur des composés cristallisés et, à partir de données neutrons, de déterminer des structures magnétiques.

Le programme d'affinement minimise le résidu :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{c,i})^2$$

avec $w_i = 1/y_i$

y_i est l'intensité observée au point i et $y_{c,i}$ est l'intensité calculée pour le point i . La somme est effectuée sur l'ensemble de toutes les mesures i .

$(y_i - y_{c,i})$ est donc la différence entre l'intensité observée et calculée pour chaque point i .

L'intensité calculée au point i est déterminée en faisant la somme des contributions et du fond continu de tous les pics qui se superposent en ce point. Elle est représentée par l'équation suivante :

$$y_{c,i} = \sum_{\emptyset=1}^N S_{\emptyset} \sum_{k=k_1}^{k_m} j_{\emptyset,k} \cdot Lp_{\emptyset,k} \cdot P_{\emptyset,k} \cdot M \cdot |F_{\emptyset,k}|^2 \cdot \Omega_{i,\emptyset,k} + y_{b,i}$$

où,

$y_{b,i}$: le fond continu au point i du profil.

ϕ : la sommation sur les phases \emptyset de 1 à N .

N : index les phases de l'échantillon.

k : est la sommation des contributions des réflexions de k_1 à k_m qui contribuent au point i du diffractogramme.

S_ϕ : le facteur d'échelle, il permet d'ajuster le diffractogramme calculé sur le diffractogramme expérimental.

$J_{\phi,k}$: la multiplicité pour la réflexion k .

$Lp_{\phi,k}$: le facteur de Lorentz (polarisation).

$P_{\phi,k}$: représente les orientations préférentielles. M est la correction d'absorption.

$|F_{\phi,k}|$: facteur de structure incluant les effets des déplacements atomiques. $\Omega_{i,\phi,k}$ est la fonction de profil de réflexion k calculée au point i .

Pour apprécier de la qualité de l'affinement, des critères d'ajustement tels que les résidus de profil pondéré R_{wp} et non pondéré R_p ainsi que le critère de convergence χ^2 , le facteur cristallographique R_F et le facteur de Bragg R_B sont à considérer.

- Facteur de profil pondéré : $R_{wp}(\%) = 100 \cdot \left[\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_i w_i |y_i|^2} \right]^{1/2}$
- Facteur de profil pondéré attendu : $R_{exp}(\%) = 100 \cdot \left[\frac{N-P+C}{\sum_i w_i |y_i|^2} \right]^{1/2}$
- Facteur de profil non pondéré : $R_p(\%) = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_i - y_{c,i}|}{\sum_i y_i}$
- Facteur de Bragg : $R_B(\%) = \frac{\sum_i |I_{o,i} - I_{c,i}|}{\sum_i I_{o,i}}$
- Facteur cristallographique : $R_F(\%) = 100 \cdot \frac{\sum_i |F_{o,i} - F_{c,i}|}{\sum_i |F_{o,i}|}$
- Critère de convergence : $\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{\sum_i w_i [y_{o,i} - y_{c,i}]^2}{N-P+C}$

Avec,

N : le nombre de point mesuré,

P : le nombre de paramètres affinés,

C : le nombre de contraintes sur les paramètres affinés

L'affinement nécessite la connaissance des phases en présence et de leur structure (y compris le type structural et les positions atomiques). La méthode Rietveld est la plus précise pour déterminer des paramètres de maille et pour la quantification des structures.

6- Dispositif expérimental

Les échantillons ont été caractérisés avec un diffractomètre de poudre de type PANalytical X'Pert Pro MPD (**Figure 2.6**) en mode Bragg-Brentano (réflexion, géométrie θ/θ) avec une anticathode de Cu . Le rayonnement est filtré à $Cu_{K\alpha1/K\alpha2} = 1,541874 \text{ \AA}$ ($K_{\alpha1} = 1,540598 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha2} = 1,544426 \text{ \AA}$) avec $U = 40 \text{ kV}$ et $I = 30 \text{ mA}$. Le faisceau de rayons X a été délimité par des fentes de divergence et d'anti-diffusion d'ouverture $1/4^\circ$ et $1/8^\circ$.



Figure 2.6 : Diffractomètre de poudre PanAnalytical X'Pert Pro MPD.

Lors de la caractérisation des poudres contenant du cobalt, un monochromateur arrière (en graphite, PW3121/00) a été monté sur le détecteur de type X'celerator afin d'éliminer la fluorescence induite par l'excitation de l'atome de cobalt (seuil d'absorption du $Co = 7709 \text{ eV}$) améliorant en outre le rapport signal / fond continu. Des fentes de Soller de $0,02$ radians ont été utilisées dans le but d'améliorer la résolution angulaire au niveau du détecteur.

Pour les enregistrements à température ambiante, le porte échantillon est un « spinner ». Au cours de l'analyse, le spinner peut subir une rotation qui permet d'avoir une analyse globale de l'échantillon afin d'améliorer la statistique de la poudre. Le pas utilisé est de $0,016^\circ$.

Lors de la caractérisation de la poudre de BaZnO₂, les fentes de Soller de 0,04 radians ont été utilisées mais sans monochromateur arrière. De même que précédemment, le porte échantillon utilisé est aussi un « spinner » et l'acquisition est faite avec un pas de 0,008°.

Une fois le diagramme de rayons X obtenu, l'identification des phases est faite à l'aide du logiciel X'Pert HighScore. On compare les positions et les intensités des pics observés avec celles de la base de données PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 871758 diagrammes de référence.^[99] Ce qui permet rapidement de vérifier le résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés, etc.) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé.

II Spectroscopies Infrarouge et Raman

II-1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle optique non destructive basée sur l'effet de diffusion Raman. C'est un phénomène découvert en 1928 par les physiciens indiens C. V. Raman, prix Nobel de Physique 1930, et K. S. Krishnan.^[100] La spectroscopie Raman est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

a- Principe de la diffusion Raman

Lorsqu'un faisceau laser est focalisé sur le matériau, des photons sont réfléchis ou absorbés et une partie plus faible est diffusée dans toutes les directions. La majorité des photons incidents est diffusée de façon élastique à la même fréquence que l'onde excitatrice, on parle alors de diffusion « Rayleigh ». Cependant si la source excitatrice est suffisamment intense, on peut avoir une diffusion inélastique, beaucoup plus faible (1 photon sur 10⁷ photons incidents). Dans ce cas, il y a échange d'énergie entre le photon incident et les molécules du matériau excité. Cette diffusion inélastique s'accompagne soit d'une perte, soit d'un gain d'énergie correspondant respectivement aux diffusions Raman Stokes et Anti-Stokes. Le schéma de principe des différents processus est représenté sur la **Figure 2.7**.

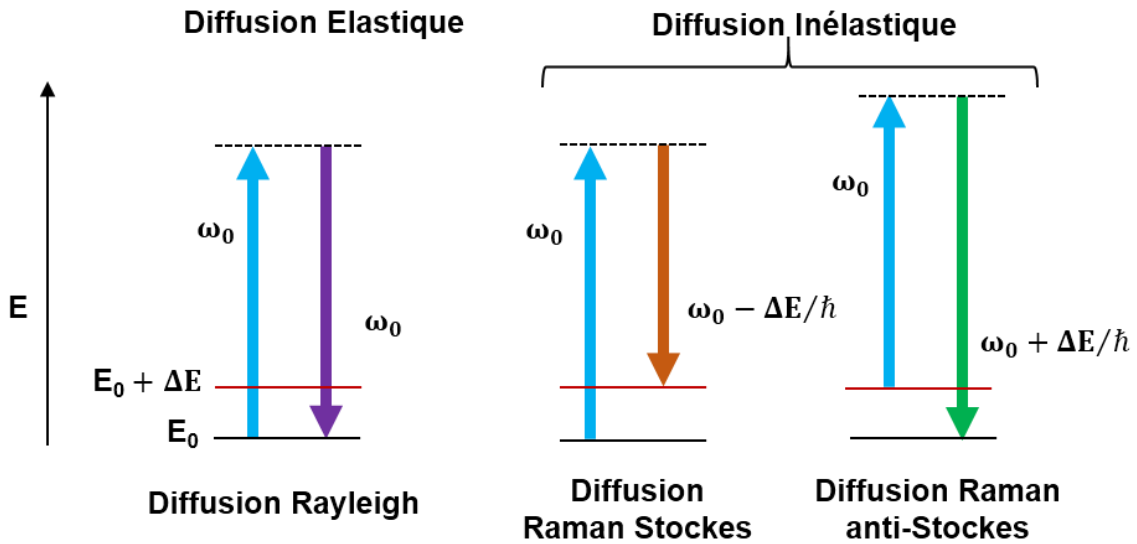


Figure 2.7 : Schéma de principe des processus de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Anti-Stokes.

Le déplacement Raman (en cm^{-1}) se calcule en faisant la différence entre l'énergie des photons incidents et l'énergie des photons diffusés :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{incident}} - \frac{1}{\lambda_{diffusé}}$$

Si nous considérons une onde électromagnétique de fréquence $\omega_0 = h\nu_0$ incidente sur une molécule diatomique possédant un seul mode de vibration, le champ électromagnétique du laser induit dans l'échantillon un moment dipolaire :

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$$

Avec,

\vec{E} : le champ électrique de cette onde qui s'écrit sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t)$$

α : le tenseur de polarisabilité de la molécule excitée. Pour que la molécule puisse donner lieu à un effet Raman, la polarisabilité de la molécule doit être sous la forme :

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)$$

α_0 est la polarisabilité de la molécule à la distance intermoléculaire d'équilibre r_{eq} et r la distance intermoléculaire à tout instant. Or $r - r_{eq} = r_m \cdot \cos(\omega \cdot t)$ où r_m est la séparation nucléaire maximale par rapport à la position d'équilibre et ω la fréquence de vibration de la molécule.

En substituant les deux dernières relations dans l'expression du moment dipolaire et en appliquant la formule de trigonométrie :

$$\cos x \cdot \cos y = \frac{1}{2} (\cos(x + y) + \cos(x - y))$$

on obtient :

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \cdot \vec{E}_0 (\cos(\omega_0 \cdot t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(\omega_0 - \omega)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(\omega_0 + \omega)t])$$

Le premier terme de cette équation représente la diffusion Rayleigh alors que les deux derniers représentent respectivement la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. Ces vibrations apparaissent seulement dans le cas où la dérivée de la polarisabilité est non nulle, c'est-à-dire : $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \neq 0$.

La spectroscopie Raman peut être utilisée par exemple pour la détermination de la structure chimique, la détermination du pourcentage de cristallinité pour les polymères, l'étude des forces inter et intra moléculaires (liaisons hydrogènes), ou encore l'étude de l'orientation des molécules. Dans notre cas, elle a été utilisée pour voir l'évolution structurale en température

b- Dispositif expérimental

L'instrument utilisé est un spectromètre Raman compact LabRAM Aramis de chez Horiba Jobin-Yvon (**Figure 2.8-a**). Il est équipé de trois lasers différents : 473 nm (laser bleu), 633 nm (laser rouge) et 785 nm (laser proche infrarouge). Il possède quatre réseaux de diffraction (600, 1200, 1800 et 2400 tr/mm) ainsi qu'un microscope confocal Olympus avec commutation automatique Raman / Infrarouge et une platine micrométrique motorisée XYZ permettant d'effectuer des cartographies avec précision sur un échantillon. Le faisceau rétrodiffusé est filtré par un filtre « Edge » puis est détecté par une caméra CCD refroidie par un module thermoélectrique à effet Peltier.

Pour effectuer nos mesures, nous avons choisi le laser bleu de longueur d'onde 473 nm avec un objectif X50 longue focale. Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées en température et sous atmosphère d'argon. Pour cela, nous avons utilisé une platine chauffante

TS 1500 pouvant atteindre 1773 K (**Figure 2.8-b**). Les échantillons ont été comprimés en forme de pastilles de 7 mm de diamètre et positionnés dans un creuset en alumine chauffé par des résistances Rh / Pt et contenu dans une chambre en acier qui dispose d'un système de refroidissement à circulation d'eau. Au fond du creuset, où l'échantillon est placé, se trouve le thermocouple pour la mesure de la température. Un disque en alumine, interposé entre la fenêtre en silice et l'échantillon, percé pour permettre le passage du faisceau laser, a été utilisé pour confiner le creuset et limiter les mouvements de convection de la chaleur et le rayonnement du corps noir générés à l'intérieur de la chambre par les résistances. Dans cette configuration le gradient de température à l'intérieur du creuset est limité. Au niveau du support de la platine se trouve une connexion permettant de réaliser la circulation de l'argon pour éviter toute dégradation de nos échantillons sensibles à l'air au cours des différentes mesures.

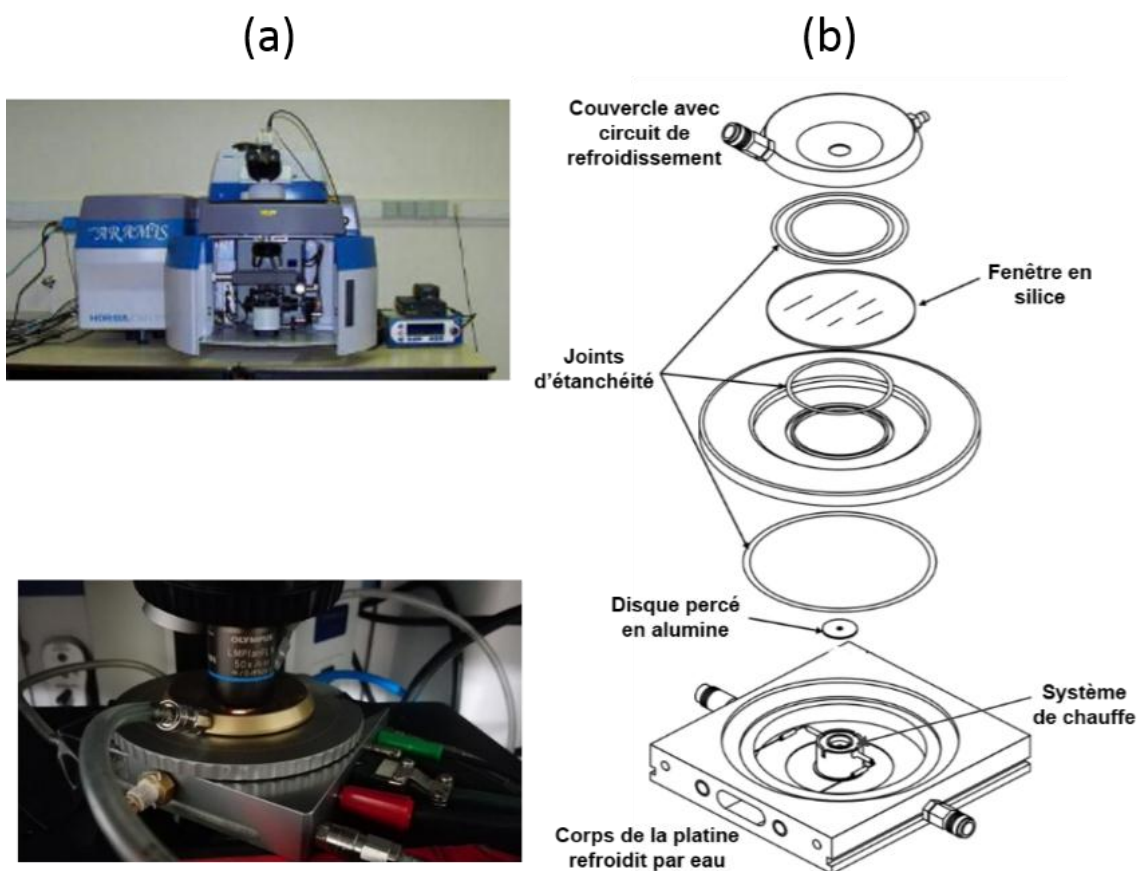


Figure 2.8 : (a) Spectromètre Raman du plateau technique de l'Institut Charles Gerhardt et (b) le schéma des éléments constitutifs de la platine chauffante Linkam TS 1500.

II-2 Spectroscopie Infrarouge (IR)

a- Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge peut être utilisée pour identifier les modes de vibration propres au matériau, mais aussi comme moyen de contrôle de la présence d'impuretés de type groupement hydroxyle –OH dont la fréquence d'absorption se situe dans le domaine 3000 à 4000 cm^{-1} . En effet, notre matériau BaZnO_2 , hygroscopique, peut contenir des groupements hydroxyle –OH qui peuvent ainsi dégrader la qualité de la poudre. Les radiations du rayonnement infrarouge (IR) localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et celle des ondes hertziennes. Le domaine spectral de l'infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories : le proche infrarouge (région de 0,8 à 2,5 μm ; 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (région de 2,5 à 25 μm ; 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (région de 25 à 1000 μm ; 400-10 cm^{-1}).

- La région spectrale dans le *proche infrarouge* permet de déterminer des vibrations harmoniques et est rapide, non destructive et ne nécessite pas une grande quantité d'échantillon.
- La région spectrale dans le *moyen infrarouge*, communément nommée « infrarouge » consiste en l'étude des bandes correspondant principalement à des vibrations normales (fondamentale).
- La région spectrale dans l'*infrarouge lointain* est la gamme des nombres d'ondes où l'on trouve beaucoup de vibrations harmoniques de grande amplitude. Elle permet essentiellement d'étudier les bandes vibrationnelles de basse fréquence mais aussi d'étudier les transitions de rotation pure des atomes lourds.

b- Dispositif expérimental

Pour réaliser nos différentes mesures, nous avons utilisé un spectromètre Bruker IFS66V/S (**Figure 2.9**) couplé à un microscope optique. La résolution latérale est d'environ 50 microns en utilisant une source Globar et un détecteur à base de Tellure de Cadmium et de Mercure (MCT). Le système peut être utilisé sur une large gamme de fréquences depuis le moyen infrarouge (MIR) (5000 – 450 cm^{-1}) jusqu'à l'infrarouge lointain (FIR) (450 – 10 cm^{-1}).

Différentes configurations sont disponibles pour le spectromètre Bruker IFS66V/S. Dans le moyen infrarouge (MIR) les expériences sont réalisées avec un détecteur MCT et un détecteur à base de sulfate de triglycine deutérié (DTGS), une source Globar et une lame séparatrice à base de KBr. Pour l'infrarouge lointain, les expériences sont réalisées avec des bolomètres à l'hélium refroidis et un ensemble de séparatrices à base de Mylar.

Les mesures ont été effectuées en transmission. L'instrument permet de visualiser et de sélectionner la zone de mesure souhaitée grâce à une variété d'ouvertures interchangeables. L'observation de l'échantillon se fait à travers une loupe binoculaire ou sur l'écran grâce à la camera CCD. L'objectif standard est X15. Le microscope infrarouge est équipé de son propre détecteur (MCT refroidi par de l'azote).



Figure 2.9 : Spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier, IFS66V/S.

II-3 Modes de vibration optiques en IR et en Raman

Dans le cas des matériaux solides, les spectres Raman et IR sont en effet, représentatifs des propriétés de symétrie des structures cristallines étudiées. La présence de raies étant gouvernée par la symétrie, il est possible de déterminer théoriquement le nombre et la nature des raies grâce à la théorie des groupes.

Les matériaux $BaZnO_2$ et $BaCoO_2$ décrits précédemment appartiennent au groupe d'espace non-centrosymétrique $P3_121$ ou $P3_221$ (de groupe de symétrie D_3). L'atome de

baryum est situé sur le site $3a$, les atomes de zinc et de cobalt sont sur le site $3b$ et les oxygènes sont situés sur le site $6c$. Grâce à la théorie des groupes, les modes de phonons en centre de zone (point- Γ) du spectre Raman et infrarouge de $BaZnO_2$ ou de $BaCoO_2$ peuvent être prédits. Cette théorie fait intervenir les propriétés de symétrie d'un composé pour déduire les modes de vibration normaux.

Le groupe de symétrie D_3 présente 3 types de modes de vibration possibles : A_1 (actif en Raman), A_2 (actif en Infrarouge) et E (actif en Raman et en Infrarouge) dans sa table de caractères exposée ci-dessous :^[101]

Atomes	Wyckoff	A_1	A_2	E
Ba	$3a$	0	2	3
Zn, Co	$3b$	0	2	3
O	$6c$	0	3	6

Tableau 2.1 : Modes de vibration actifs en Infrarouge dans le groupe de symétrie D_3

Atomes	Wyckoff	A_1	A_2	E
Ba	$3a$	1	0	3
Zn, Co	$3b$	1	0	3
O	$6c$	3	0	6

Tableau 2.2 : Modes de vibration actifs en Raman dans le groupe de symétrie D_3

Les représentations A_1 et A_2 sont non dégénérés alors que la représentation E est doublement dégénéré. Les phonons optiques en centre de zone se décomposent finalement comme :

$$\Gamma_{BaXO_2} = 5A_1 + 7A_2 + 12E$$

Les modes acoustiques $\Gamma_{acc.} = A_2 + E$ ne participant pas à l'interaction, on en déduit finalement :

$$\Gamma_{BaXO_2} = 5A_1 + 6A_2 + 11E$$

Il en résulte alors : $5 + 11 = 16$ raies prévues dans le spectre Raman et $6 + 11 = 17$ raies prévues dans le spectre Infrarouge de $BaXO_2$.

Il existe en effet deux types d'interaction dans un matériau, les interactions à courte distance (caractère covalent de la liaison) et les interactions de type électrostatiques à longue distance. Les modes E sont présents car dans $BaXO_2$ la structure comporte un axe de symétrie supérieur à 2 (l'axe hélicoïdal 3_1) ce qui entraîne la dégénérescence de certains modes de vibrations. Dans le cas des modes polaires, les modes optiques longitudinaux (LO) et transversaux (TO) apparaissent avec des fréquences différentes.

III Analyse thermogravimétrique (ATG)

a- Principe

L'analyse thermogravimétrie est une technique permettant d'étudier des phénomènes chimiques et / ou physiques qui, sous l'effet de la température, se traduisent par une variation de masse de l'échantillon. Cela permet d'avoir accès à des informations diverses comme : le comportement des composés sous diverses atmosphères (inertes, réductrices, vide dynamique, etc.), la caractérisation du processus de réduction ou d'oxydation totale ou partielle, l'estimation de la stœchiométrie en oxygène des oxydes.

b- Dispositif expérimental

Les mesures d'ATG des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un équipement de type NETZSCH (**Figure 2.10**) dans une atmosphère oxydante (flux d'oxygène) et sous vide dynamique (vide secondaire).

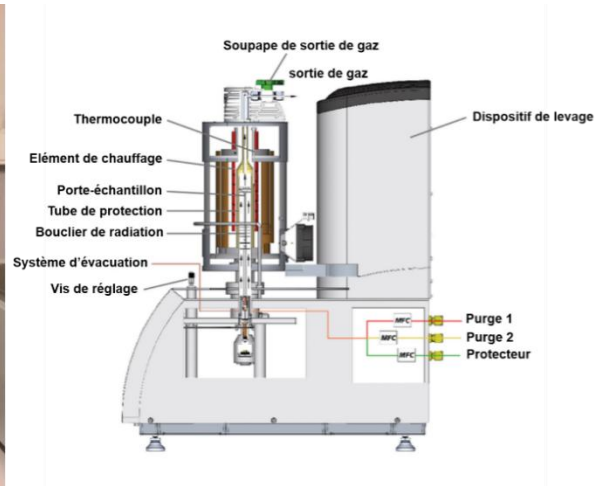


Figure 2.10 : Appareillage d'analyse thermogravimétrique de type NETZSCH.

L'étude de l'insertion et de la désinsertion d'oxygène dans $BaCoO_{2+\delta}$ ($0 < \delta \leq 1$) a été faite par cette technique. Dans le cas de l'insertion d'oxygène, une quantité appropriée de la poudre de $BaCoO_2$ d'environ 54 mg a été placée dans un creuset en Al_2O_3 avant d'être introduite dans l'appareil. Les mesures ont été effectuées uniquement en montée (raisons techniques) sous flux d'oxygène, jusqu'à 1273 K avec une rampe de $2,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Nous avons réalisé un palier de 3 h à cette température, sous flux oxygène pour voir le comportement de la phase à cette température.

Dans le cas de la désinsertion d'oxygène, les mesures ont été réalisées sous vide secondaire (10^{-6} mbar). Nous avons utilisé la poudre issue de l'analyse sous flux d'oxygène pour refaire une mesure ATG sous vide secondaire après avoir vérifié la phase par diffraction des rayons X. L'enregistrement du cycle a été effectué jusqu'à 1273 K avec la même rampe de $2,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Un palier de 5 h à cette température, sous vide secondaire a été ajouté, dans le but de vérifier son comportement dans ses conditions. A la fin du cycle thermique, le produit a été systématiquement vérifié par diffraction des rayons X.

IV Mesures physiques

Les propriétés physiques de la phase $BaCoO_2$ ont été caractérisées par des mesures de susceptibilité magnétique au SQUID et par des mesures de résistivité. Des mesures de constantes diélectriques en fonction de la température ont été effectuées pour le matériau $BaZnO_2$.

1- Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de BaCoO₂ ont été caractérisées au laboratoire, à la plateforme d'analyses et de caractérisations de l'ICGM (P.A.C).

Le magnétomètre à SQUID utilisé est un détecteur de champ magnétique très sensible et il s'impose depuis sa découverte comme le magnétomètre le plus sensible actuellement disponible. Il est basé sur un détecteur supraconducteur qui est nommé « SQUID » (Superconducting Quantum Interference Device : détecteur supraconducteur à interférence quantique). C'est un dispositif qui permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon par la détection d'une variation de flux magnétique dans une boucle de courant.

a- Principe

Le principe de son fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces zones normales (dites jonctions normales ou liaisons faibles).

Le principe de la mesure consiste à déplacer un échantillon au travers des bobines de détection supraconductrices (gradient-mètres), à une température T et dans un champ magnétique H homogène. Lorsque l'échantillon est déplacé au travers des bobines, le moment magnétique de l'échantillon induit un courant électrique dans les bobines de détection. Comme les bobines, les fils de connexion et la boucle SQUID forment un circuit supraconducteur fermé, ce courant n'est pas atténué, et tout changement de flux magnétique produit un changement proportionnel du courant persistant dans le circuit de détection. Par conséquent, en déplaçant l'échantillon de part et d'autre des bobines de détection, on réalise une intégration du flux magnétique. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal du gradient-mètre au SQUID. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique.

Le magnétomètre dispose d'un aimant qui est composé d'un solénoïde supraconducteur générant un champ magnétique H compris entre +/- 70 kOe.^[102]

b- Dispositif expérimental

Le magnétomètre à SQUID MPMS 7XL de Quantum Design est un appareillage qui permet de mesurer des moments magnétiques extrêmement faibles de l'ordre de 10^{-6} A.m^2 , et dans le système d'unités « cgs », à des températures comprises entre 1,8 et 400 K.

L'échantillon d'une dizaine de mg , et jusqu'à 100 mg de BaCoO_2 est déplacé à l'intérieur de la bobine de détection de bas vers le haut. La variation de flux générée par extraction de l'échantillon induit un courant dans la bobine de détection qui est transmis au SQUID. Le courant est converti en tension et les variations de tension sont alors directement proportionnelles aux variations de flux magnétique.

Les différentes mesures ont été réalisées en mode DC (Direct Current) et en mode AC (Alternative Current). Les mesures sous champs DC donnent des informations sur la valeur à l'équilibre de l'aimantation de l'échantillon alors que les mesures sous champs AC caractérisent le comportement dynamique (décomposition du signal en une composante réelle ou en-phase et en une composante imaginaire ou hors-phase) de l'échantillon. Les mesures en mode AC ne seront pas présentées dans ce manuscrit.



Figure 2.11 : Magnétomètre à SQUID Quantum Design MPMS XL-7T.

L'échantillon sous forme de poudre est pesé dans une gélule et placé dans une paille en plastique (moment magnétique nul sur la longueur) puis centré dans la bobine détectrice.

Après un refroidissement de l'échantillon sous champ nul, les mesures sont réalisées en chauffant l'échantillon dans un domaine de température de 2 à 300 K (courbe zfc , zero-field-cooling) puis en refroidissant sous champ (courbe fc , field-cooling) afin de contrôler la réversibilité de ces cycles de mesures.

Nous avons aussi réalisé des mesures d'aimantation en fonction du champ à 320 K et à 400 K en faisant varier le champ entre deux extrêmes $+H_{max}$ et $-H_{max}$ ici de +/- 50 kOe.

2- Conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique à haute température ont été effectuées par la méthode Van der Pauw (VdP).^[103] Cette technique permet de mesurer la résistivité électrique du matériau et du coefficient de Hall sur un échantillon plat et de forme quelconque (en forme de pastille dans notre cas). Pour que la méthode Van der Pauw soit applicable, l'échantillon doit respecter certaines conditions :

- l'échantillon doit être homogène, d'épaisseur uniforme
- l'échantillon doit être de très faible épaisseur
- les quatre contacts doivent être placés à la circonférence de l'échantillon
- la surface de l'échantillon est connectée séparément. C'est-à-dire que l'échantillon n'a pas de trous isolés.

a- Principe de la méthode Van der Pauw

Le principe de la méthode Van der Pauw^[103] consiste à injecter un courant I entre deux contacts et de mesurer une tension V entre les deux autres contacts (le courant I et la tension V ne doivent pas se croiser). Ainsi, quatre mesures sont réalisées en effectuant une permutation circulaire entre les différents contacts, à partir d'un rectangle dont les côtés sont numérotés de 1 à 4 (**Figure 2.12**) en partant du bord supérieur et en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. Il suffit de calculer à l'aide de la loi d'ohm le rapport $\frac{U}{I}$ pour chaque configuration de mesures donnée pour obtenir la résistivité entre ces différentes configurations.

Cela consiste par exemple, à appliquer un courant I_{43} au contact 4, et ce courant peut être récupéré au contact 3 permettant ainsi de mesurer la différence de potentiel $V_1 - V_2$ définie par :

$$R_{43,21} = \frac{V_1 - V_2}{I_{43}}$$

La méthode Van der Pauw est ensuite basée sur la relation qui existe entre $R_{43,21}$ et $R_{32,14}$ décrite par :

$$\exp\left(-\frac{\pi e}{\rho} R_{43,21}\right) + \exp\left(-\frac{\pi e}{\rho} R_{32,14}\right) = 1$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon.

Les contacts étant disposés de façon symétrique, la valeur de résistivité ρ de l'échantillon est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi e}{\ln(2)} \left(\frac{R_{43,21} + R_{32,14} + R_{21,43} + R_{14,32}}{4} \right) \cdot f \left(\frac{R_{43,21}}{R_{32,14}} \right)$$

où f est le facteur de forme qui tient compte de la symétrie du dispositif.

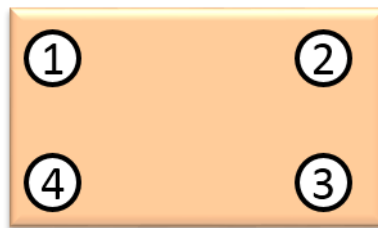


Figure 2.12 : Méthode Van der Pauw pour la détermination de la résistivité

b- Dispositif expérimental

Dans notre cas, l'échantillon de BaCoO_2 est sous forme de pastille de diamètre 10 mm et d'épaisseur $d = 0,6 \text{ mm}$. Des fils d'or ont été fixés à l'époxy d'argent (CW2400) aux quatre points au bord de la surface de l'échantillon pour créer les contacts électriques, **Figure 2.13**.



Figure 2.13 : Echantillon en forme de pastille d'épaisseur d .

Les mesures ont été réalisées en fonction de la température dans la gamme de $300 - 700 \text{ K}$. La manipulation a été faite sous moins de 10^{-7} bar . Pour chaque valeur de température, la valeur de résistivité pour $I = 10 \mu\text{A}$ a été tirée à partir des tests d'ohmicité.

3- Mesures diélectriques

a- Principe

La spectroscopie diélectrique est une technique de mesure des propriétés diélectriques d'un matériau en fonction de la fréquence et de la température. Elle est basée sur l'application d'un champ électrique dans un matériau qui peut provoquer le déplacement des différentes espèces chargées (ions, électrons, défauts cristallins, etc...). Le principe consiste à mesurer la valeur du courant et le déphasage entre la tension et le courant.

Les mesures faites par spectroscopie diélectrique sur l'échantillon de BaZnO_2 visent la détermination de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique et d'étudier leur comportement en fonction de la température et de la fréquence.

b- Dispositif expérimental

L'échantillon est sous forme d'une pastille de 12 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur. Nous avons tout d'abord déposé une couche fine d'or de 10 nm sur les faces circulaires et parallèles de la pastille par pulvérisation cathodique (**Figure 2.14-a**) pour créer des électrodes, en appliquant un courant de 40 mA.

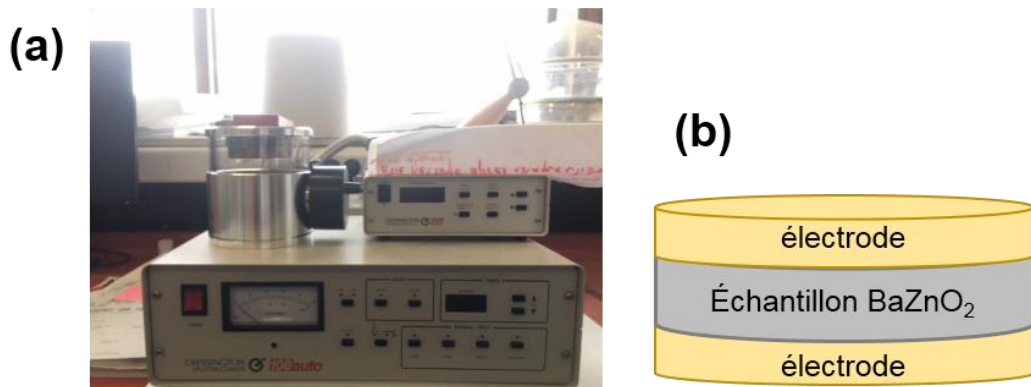


Figure 2.14 : a) Métaliseur et b) Représentation spirale de l'échantillon après métallisation à l'or.

Les mesures ont été réalisées avec un Novocontrol GmbH-Germany (**Figure 2.15**) sur un intervalle de fréquences de 1 à 10^6 Hz. L'appareil est équipé d'un système de contrôle de température tandis que les mesures ont été prises en faisant varier la température de 163 K à 473 K sur le même intervalle de fréquence. L'échantillon est inséré dans une cellule

de mesure entre deux électrodes cylindriques en cuivre électriquement isolées et situé à l'intérieur d'un tube à quartz. Une tension alternative maximale de 0,5 V a été appliquée entre les bornes de l'échantillon.



Figure 2.15 : Novocontrol GmbH-Germany BDS 400

CHAPITRE III :
MÉTHODES DE
SYNTHÈSES

MÉTHODES DE SYNTHÈSES

Après avoir décrit dans le chapitre I l'intérêt porté sur les matériaux de type BaXO_2 de groupe d'espace $P3_121$ ou $P3_221$, nous détaillons dans ce chapitre les différentes méthodes de synthèses de poudres par voie solide employées.

Ce chapitre III détaille les différentes techniques d'élaboration utilisées pour obtenir les phases cristallisées étudiées dans ce travail. Le procédé se résume en trois étapes : présynthèse, mise en forme de pastille et élaboration du matériau par voie solide à haute température sous atmosphère contrôlée ou réductrice.

Techniques de synthèse des poudres

La synthèse par voie solide est une technique d'élaboration simple à mettre en œuvre et économique bien que la réaction des précurseurs par voie solide puisse être incomplète et que la poudre calcinée puisse présenter un degré d'inhomogénéité en composition.

I- Présynthèse

Afin d'obtenir après réaction à l'état solide un matériau monophasé et homogène en composition, il est important d'augmenter la réactivité des poudres de départ en créant d'une part un mélange intime et homogène des réactifs et en obtenant d'autre part une granulométrie de l'ordre du micromètre voir du nanomètre afin d'augmenter la surface spécifique des précurseurs. Pour cela, nous avons utilisé en parallèle deux méthodes de pré-synthèse : le broyage mécanique par voie sèche et l'auto-combustion avec la glycine comme carburant.

L'utilisation de ces deux techniques de pré-synthèse donne des mélanges de réactifs avec des caractéristiques différentes (taille des grains, homogénéité, espèces chimiques présentes...). Ce sont ces différents mélanges de départ qui seront utilisés pour la synthèse par voie solide à haute température afin d'obtenir le composé cristallisé et monophasé recherché.

Les réactifs commerciaux que nous avons utilisés au cours des étapes de pré-synthèses sont regroupés dans le **Tableau 3.1** :

Réactifs	Pureté (%)	Fournisseur	Granulométrie	T (°C) fusion/décomposition
BaCO ₃	99,8	Alfa Aesar	-	1300
Ba(NO ₃) ₂	99,95	Alfa Aesar	-	592
Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	98	Alfa Aesar	-	36,4
Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	98,0- 102,0%	Alfa Aesar	-	55-56
Co ₃ O ₄		Sigma Aldrich	< 1µm	895
CoO	95	Alfa Aesar	-	1935
CoO métallique	99,999	Alfa Aesar	-	
ZnO	99,99	Alfa Aesar	-	1975
Glycine (NH ₂ CH ₂ COOH)	99	Alfa Aesar	-	232-236

Tableau 3.1 : Liste des réactifs utilisés pour les différents tests de pré-synthèses.

a- Broyage planétaire par voie sèche

La première technique de mélange des réactifs de synthèse est celle du broyage mécanique. Dans un broyeur planétaire, deux jarres de broyage en zircone contenant les réactifs de départ et des billes également en zircone (en nombre de 18 par bol) sont fixées sur un disque en rotation. L'ensemble du matériel est représenté sur la **Figure 3.1**.

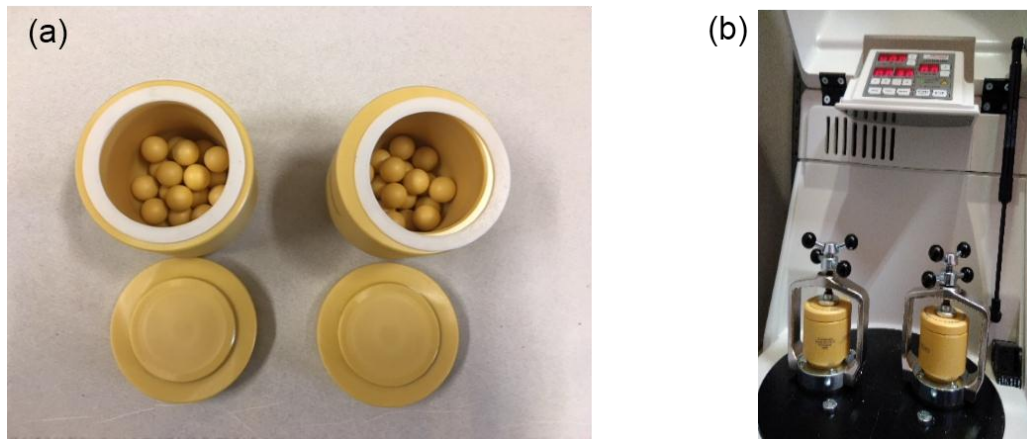


Figure 3.1 : a) jarres en zircone contenant des billes, et b) broyeur planétaire

Les différentes étapes successives du broyage que nous avons suivies sont indiquées ci-dessous :

- Peser les réactifs selon la stœchiométrie souhaitée
- Mélanger les réactifs dans un mortier en agate
- Mettre en place les billes dans chaque jarre
- Verser le mélange de réactifs, environ 12 *g* par jarre
- Fixer les jarres au niveau du disque du broyeur planétaire et effectuer un broyage d'environ 20 *min* avec une vitesse de rotation de 400 *trs/min*.

Avec ce broyeur planétaire nous avons la possibilité de faire une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre pendant 10 *min* puis dans le sens contraire pendant 10 *min*. On obtient à la fin du broyage un mélange homogène à l'œil d'une poudre fine avec notamment une réduction de la taille des grains.

La granulométrie de la poudre après broyage n'a pas été caractérisée par microscopie électronique à balayage, mais elle peut être estimée à environ 1 – 3 μm .

b- Auto-combustion

La deuxième technique de pré-synthèse est celle dite « d'auto-combustion », connue pour permettre d'obtenir une poudre calcinée avec des particules de tailles nanométriques.^[104-106]

Les nitrates de départ, **Tableau 3.2**, pesés en quantité stœchiométrique sont dissous dans 60 mL d'eau distillée contenue dans un bécher de forme haute de 800 mL et maintenu sous agitation magnétique. Pour faciliter la dissolution des nitrates, la solution est chauffée à $T = 50^{\circ}\text{C}$ et on attend la dissolution complète de chaque nitrate avant de rajouter le suivant (la solution redevient claire après dissolution de chaque nitrate). Puis une quantité de glycine ($m=3,36\text{g}$ pour un rapport glycine/nitrate de 0,56) servant de carburant est ajoutée à la solution toujours maintenue sous agitation magnétique. Après homogénéisation de la solution, la température de la plaque est portée à 80°C pour permettre une déshydratation lente de la solution. Après évaporation, on note la formation d'un gel de couleur violette, **Figure 3.2-a**, avec les nitrates de cobalt et un gel de couleur blanche dans le cas des nitrates de zinc.

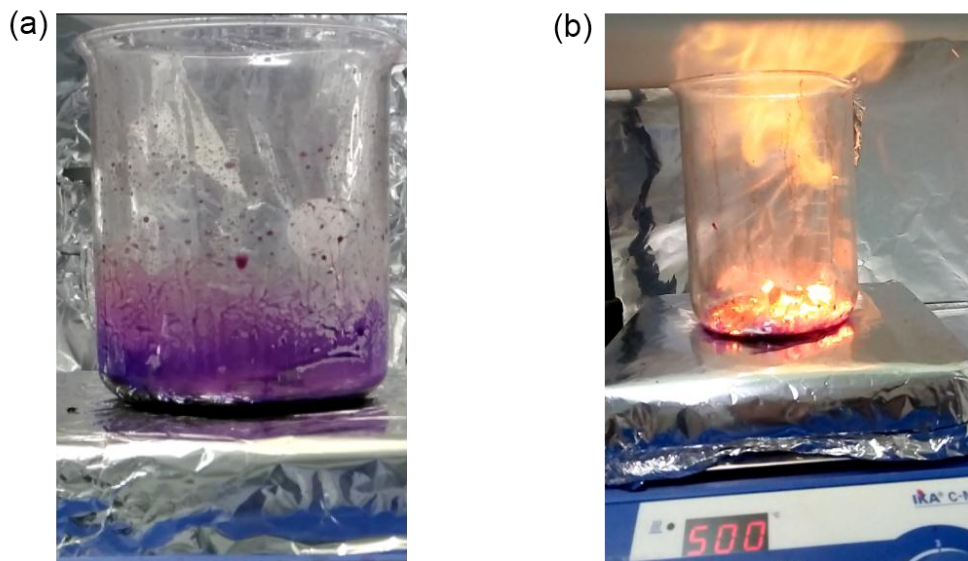


Figure 3.2 : (a) Gel obtenu après déshydratation d'une solution contenant des nitrates de cobalt et (b) réaction d'auto-combustion à $T = 500^{\circ}\text{C}$.

Le bécher contenant le gel est placé sur une deuxième plaque chauffée à $T = 500^{\circ}\text{C}$ pour amorcer la réaction de combustion (**Figure 3.2-b**) qui se traduit par des flammes et un dégagement de fumées. C'est pourquoi la combustion a lieu sous une hotte. Le résultat de la combustion est une poudre marron-noir homogène, avec des particules de taille considérées comme étant de taille nanométrique.

Après combustion, la nature du mélange obtenu a été analysée par diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante afin de vérifier si la réaction d'auto-combustion permettait de synthétiser directement la phase BaZnO₂ ou BaCoO₂.

Dans le **Tableau 3.2** nous donnons les résultats de la composition du mélange calciné en fonction des réactifs de départ et du rapport molaire Ba/X avec X=Zn ou Co. Le rapport glycine/nitrate (G/N) correspond au nombre de moles de glycine sur le nombre de moles de groupements nitrate.

Réactifs	Rapport Ba/Co	Résultat RX après combustion à 500°C
	G/N = 0,56	
Ba(NO ₃) ₂ + Co(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O + NH ₂ CH ₂ COOH	1/1	BaCO ₃ + CoO + ??
	G/N = 0,56	
Ba(NO ₃) ₂ + Co(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O + NH ₂ CH ₂ COOH	0,8 / 1,2	BaCO ₃ + CoO
	G/N = 0,70	
Ba(NO ₃) ₂ + Co(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O + NH ₂ CH ₂ COOH	1/1	BaCO ₃ + CoO + Ba(NO ₃) ₂
	G/N = 0,80	
Ba(NO ₃) ₂ + Co(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O + NH ₂ CH ₂ COOH	1/1	BaCO ₃ + CoO
	Ba/Zn	
	G/N= 0,56	
Ba(NO ₃) ₂ + Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O + NH ₂ CH ₂ COOH	1/1	BaCO ₃ + ZnO
	G/N= 0,70	
Ba(NO ₃) ₂ + Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O + NH ₂ CH ₂ COOH	1/1	BaCO ₃ + ZnO

Tableau 3.2 : Composition du mélange calciné en fonction des réactifs de départ et du rapport molaire Ba/X avec X=Zn ou Co.

II- Mise en forme de pastilles

Toujours dans le but d'obtenir une meilleure réactivité des précurseurs et d'augmenter la surface spécifique des réactifs lors de l'étape de synthèse proprement dite, les poudres obtenues après l'étape de pré-synthèse sont mises sous forme de pastille. Au laboratoire nous disposons d'une presse manuelle de marque Specac® Atlas, 8 – 40 tonnes et des matrices de diamètres variables (**Figures 3.3-a et 3.3-b**). Dans la plupart des cas, nos pastilles ont été obtenues à partir de 0,60 g de poudre sous une pression de 5 tonnes avec un palier de 2 minutes.

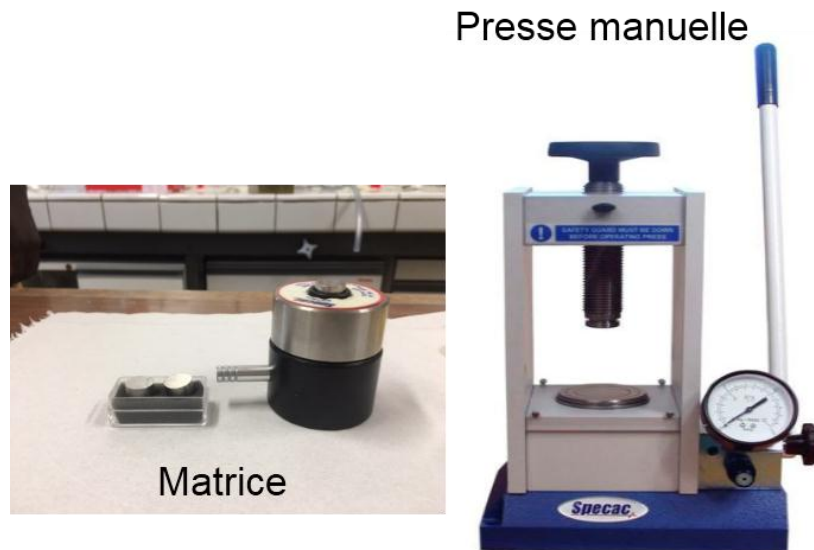


Figure 3.3 : (a) matrice de $\varnothing = 13 \text{ mm}$ et (b) presse manuelle utilisées pour le pastillage des poudres.

III- Synthèse de BaZnO_2 par réaction à l'état solide

La synthèse de la phase pure de BaZnO_2 a nécessité de nombreux tests et différentes conditions de préparations ont dû être recherchées. Nous donnons dans ce paragraphe les principales conclusions des essais menés.

a- Atmosphère inerte

La **Figure 3.4** représente le four tubulaire de la marque Legallais dont nous disposons au laboratoire. Il est piloté par un eurotherm 3216. Il peut chauffer jusqu'à 1400°C et il permet un balayage sous argon. Le débit d'argon est contrôlé par un manomètre à la sortie de la bouteille.

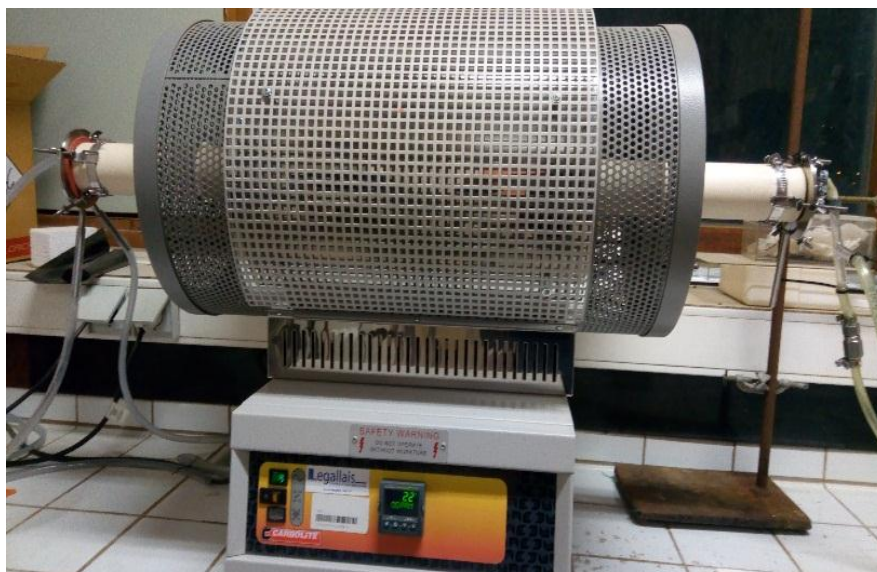


Figure 3.4 : Four tubulaire employé pour les synthèses par voie solide sous argon.

i- Présynthèse mécanique

La pastille formée à partir des précurseurs mélangés par broyage mécanique (*voir les conditions au paragraphe I-a*) est déposée dans un creuset en platine, ou déposées sur une couche d'oxyde de magnésium (MgO) étalée sur une plaque d'alumine (Al_2O_3), dont le rôle est d'éviter toute attaque chimique de l' Al_2O_3 par l'oxyde de baryum (BaO), avant d'être introduite dans le four pour être traitée à différentes températures. Lors de la recherche des conditions de synthèse de la phase $BaZnO_2$, nous avons effectué des synthèses à partir d'un mélange de $BaCO_3$ et ZnO ou de $Ba(NO_3)_2$ et ZnO avec différents rapports molaires.

Nous avons effectué dans la majorité des cas deux traitements thermiques successifs dans le but d'obtenir un composé $BaZnO_2$ pur :

- Premier traitement thermique (noté 1 dans le **Tableau 3.3**) qui consiste en une montée à $300^\circ C/h$ jusqu'à $190^\circ C$ suivi d'un palier de 50 min pour permettre de dégazer le tube. Puis une deuxième montée à $200^\circ C/h$ min jusqu'à la température de réaction suivi d'un palier de 3h et enfin un refroidissement à $400^\circ C/h$ jusqu'à la température ambiante.
- La pastille est broyée dans un mortier en agate, puis à nouveau mise en forme de pastille et remise dans les mêmes conditions de chauffe (noté 2 dans le **Tableau 3.3**).

Les pastilles provenant de la réaction à l'état solide sous argon à haute température sont des céramiques. Elles ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre et les résultats sont regroupés dans le **Tableau 3.3**.

	Précurseurs	Rapport Ba/Zn	T° _{Palier} (°C)	Traitement thermique	Phase principale	Phase(s) secondaire(s)
1	BaCO ₃ + ZnO	1,0 : 1,0	900	1	BaZnO ₂	BaCO ₃ ; ZnO
				2	BaZnO ₂	ZnO
2	BaCO ₃ + ZnO	1,0 : 1,0	1000	1	BaZnO ₂	ZnO ; ?
				2	BaZnO ₂	BaCO ₃ ; ZnO
3	BaCO ₃ + ZnO	0,95 : 1,05	1000	1	BaZnO ₂	BaCO ₃ ; ZnO
				2	BaZnO ₂	ZnO
4	BaCO ₃ + ZnO	1,0 : 1,0	1100	1	BaZnO ₂	BaCO ₃ ; ZnO
				2	BaZnO ₂	ZnO
5	Ba(NO ₃) ₂ + ZnO	1,0 : 1,0	1000	1	BaZnO ₂	ZnO
				2	BaZnO ₂	ZnO ; ?
6	Ba(NO ₃) ₂ + ZnO	1,0 : 1,0	1100	1	BaZnO ₂	ZnO ; ?
				2	BaZnO ₂	ZnO ; ?
7	Ba(NO ₃) ₂ + ZnO	1,01 : 1,0	1120	1	BaZnO ₂	ZnO ; ?
8	Ba(NO ₃) ₂ + ZnO	1,0 : 1,0	1150	1	-	BaO _{0.13} ; ZnO
9	BaCO ₃ + ZnO	1,01 : 1,0	1100	1	BaZnO ₂	-

Tableau 3.3 : Récapitulatif des synthèses de BaZnO₂ réalisées sous argon avec les mélanges de poudres obtenus par broyage mécanique. Les phases secondaires (impuretés) sont celles détectées par diffraction des rayons X sur poudre.

Au final, le composé monophasé BaZnO₂ de couleur blanche a été obtenu de façon reproductible sous atmosphère d'argon à une température de réaction de 1100°C en partant des précurseurs BaCO₃ et ZnO de rapport molaire Ba/Zn = 1,01 : 1,0 avec un seul traitement thermique. La **Figure 3.5** représente le programme thermique utilisé pour cette réaction.

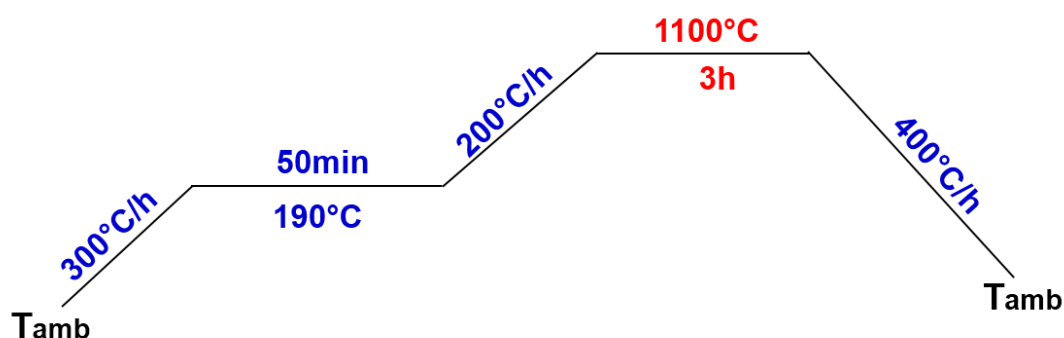


Figure 3.5 : Programme thermique utilisé pour la synthèse du composé monophasé BaZnO₂.

Le matériau BaZnO₂ étant hygroscopique, le broyage de la pastille céramique ainsi que sa conservation se fait dans une boîte à gants pour éviter toute décomposition qui conduirait à la phase métastable BaZnO(OH)₄H₂O [Fiche ASTM n° 01-087-0760].

ii- Présynthèse par auto-combustion

En partant du mélange de réactifs ayant subi une auto-combustion avec la glycine (voir paragraphe I-b), les résultats de diffraction des RX sur poudre des produits obtenus après réaction à l'état solide sous argon sont rassemblés dans le **Tableau 3.4**.

Précurseurs	Rapport G/N	T° réaction (°C)	Traitement thermique	Phase principale	Phase(s) secondaire(s)
Ba(NO ₃) ₂ + Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O + NH ₂ CH ₂ COOH	0,56	1000	1	BaZnO ₂	BaCO ₃ + ZnO
			2	BaZnO ₂	BaCO ₃ + ZnO
Ba(NO ₃) ₂ + Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O + NH ₂ CH ₂ COOH	0,70	1000	1	BaZnO ₂	BaCO ₃ + ZnO

Tableau 3.4 : Récapitulatif des synthèses de BaZnO₂ réalisées sous argon avec les poudres obtenues par auto-combustion. Les impuretés sont celles détectées par diffraction des rayons X sur poudre.

Nous voyons que la synthèse sous atmosphère inerte de la poudre issue de cette présynthèse par auto-combustion conduit toujours à la présence majoritaire de la phase BaZnO₂. Mais les réactions sont incomplètes puisqu'on retrouve les réactifs de départ, le carbonate de baryum (BaCO₃) et l'oxyde de zinc (ZnO) et cela même en variant le rapport molaire glycine / nitrate ou en procédant à un deuxième traitement thermique sur la même poudre (noté 2 dans le **Tableau 3.4**).

b- Sous vide secondaire

Pour les synthèses sous vide secondaire, nous avons utilisé un four vertical équipé d'un régulateur de température de marque Eraly, **Figure 3.6-a**. Avec son thermocouple de type K, le

four peut atteindre une température de 1100°C. Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe à diffusion.

Les pastilles des poudres compactées sont placées dans un creuset en platine avant d'être introduites dans le tube en quartz ($\phi_{ext} = 20 \text{ mm}$, $\phi_{int} = 16 \text{ mm}$ de longueur $L = 36 \text{ cm}$) pour éviter toute réaction de l'échantillon avec la silice, **Figure 3.6-b**.

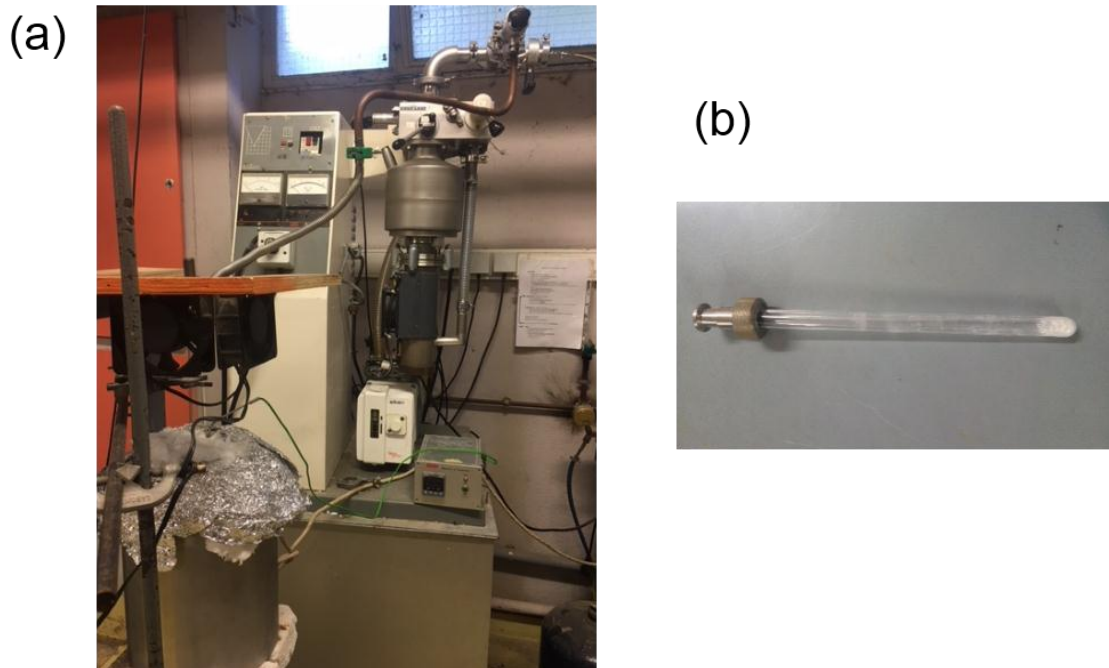


Figure 3.6 : (a) Montage effectué pour les synthèses par voie solide sous vide secondaire et (b) tube en quartz.

Pour la voie solide sous vide secondaire (10^{-6} mbar), les seuls essais de synthèse de BaZnO_2 ont été réalisés à partir des précurseurs BaCO_3 ou $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et ZnO mélangés en quantité stœchiométrique dans un broyeur planétaire à bille puis mis sous forme de pastilles de 10 mm de diamètre (pré-synthèse mécanique).

Pour déterminer les conditions d'élaboration de BaZnO_2 monophasé, nous avons dans fait varier un premier temps le rapport molaire des précurseurs et dans un second temps la température de synthèse (entre 1000°C et 1050°C). La qualité du vide secondaire étant un paramètre essentiel nous avons particulièrement fait attention à celle-ci mais aussi à la longueur du tube que nous avons toujours gardée identique lors des différentes synthèses.

Les tests ont donné différents résultats portés dans le **Tableau 3.5**.

Précurseurs	Rapport molaire Ba/Zn	T° Palier (°C)	Traitement thermique	Phase principale	Phases secondaires
BaCO ₃ + ZnO	1,0 : 1,0	1000	1	BaZnO ₂	ZnO + BaZn(OH) ₄ H ₂ O + ?
BaCO ₃ + ZnO	1,01 : 1,0	1000	1	BaZnO ₂	ZnO + ?
Ba(NO ₃) ₂ + ZnO	1,0 : 1,0	1000	1	BaZnO ₂	ZnO + ?
BaCO ₃ + ZnO	1,0 : 1,0	1050	1	BaZnO ₂	-

Tableau 3.5 : Récapitulatif des synthèses de BaZnO₂ réalisées sous vide secondaire.

Pour résumer, la phase cristallisée BaZnO₂ a été obtenue de façon pure et reproductible à partir d'un mélange stœchiométrique de BaCO₃ et de ZnO homogénéisé par broyage mécanique suivi d'une réaction sous un vide secondaire d'environ 10⁻⁶ mbar selon le programme thermique donné sur la **Figure 3.7**.

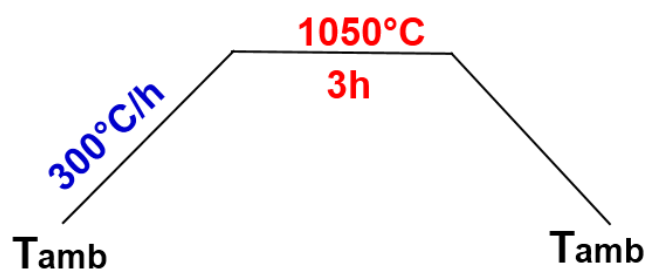


Figure 3.7 : Programme thermique utilisé pour la synthèse de la phase pure de BaZnO₂.

IV- Synthèse de BaCoO₂ par réaction à l'état solide

Comme dans le cas précédent, la synthèse du matériau BaCoO₂ a été effectuée par voie solide. Ce composé dont les conditions de synthèse n'ont pas été suffisamment détaillées avant notre travail a nécessité de très nombreuses expériences. De par l'existence de plusieurs degrés d'oxydation du cobalt, il était difficile de le stabiliser au seul degré +II.

a- Atmosphère inerte

La recherche de la phase BaCoO_2 a été réalisée dans le même four tubulaire que celui présenté à la **Figure 3.4**. Un balayage sous argon a été effectué pour éviter toute réaction du matériau avec l'atmosphère ambiante. Le débit d'argon a été contrôlé par un manomètre à la sortie de la bouteille, et la synthèse a été réalisée à haute température.

i- Présynthèse par broyage mécanique

Après un mélange intime des précurseurs par broyage mécanique, la poudre a été mise sous forme de pastille et déposée sur un creuset en platine, ou déposées sur une couche d'oxyde de magnésium (MgO) étalée sur une plaque d'alumine (Al_2O_3), dont le rôle est d'éviter toute attaque chimique de l' Al_2O_3 par l'oxyde de baryum (BaO), avant d'être introduite dans le four pour être traitée à différentes températures. Lors de la recherche des conditions de synthèse de la phase BaCoO_2 , nous avons effectué des synthèses à partir d'un mélange de BaCO_3 et CoO (ou Co_3O_4) ou de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et CoO (ou Co_3O_4) avec différents rapports molaires.

La stratégie menée pour obtenir un composé pur de BaCoO_2 a été d'effectuer dans la majorité des cas deux traitements thermiques successifs :

- Première traitement thermique (noté 1 dans les **Tableaux 3.6 à 3.9**) qui consiste en une montée à $300^\circ\text{C}/h$ jusqu'à 190°C suivi d'un palier de 50 *min* pour permettre de dégazer le tube. Puis une deuxième montée à $200^\circ\text{C}/h$ jusqu'à la température de réaction suivi d'un palier de plusieurs heures et enfin un refroidissement à $400^\circ\text{C}/h$ jusqu'à la température ambiante.
- La pastille est broyée dans un mortier en agate, puis à nouveau mise en forme de pastille et replacée dans les mêmes conditions de chauffe (noté 2 dans les **Tableaux 3.6 à 3.9**).

Les poudres provenant de ces différentes réactions à l'état solide sous argon à haute température ont été caractérisées par diffraction des rayons X et les résultats sont regroupés dans les **Tableaux 3.6 à 3.9**.

Précurseurs	Rapport Ba/Co	T° Palier (°C)	t(h)	Traitement thermique	Phase principale	Phase(s) secondaire(s)
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	1000	24	1	BaCoO _{2,63}	BaCoO _{2,23} + CoO + ???
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	1000	40	1	BaCoO _{2,6}	BaCoO _{2,23} + CoO + ???
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	1020	30	1	BaCoO _{2,63}	BaCoO _{2,23} + CoO + ???
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	1050	30	1	BaCoO _{2,63}	BaCoO _{2,93} + CoO + BaCoO _{2,23} + ???
				2		BaCoO ₂ + CoO + BaCoO _{2,23} + ???
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	1100	3	1	BaCoO _{2,63}	BaCoO _{2,23} + CoO + BaCoO _{2,93} + ???
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	1000	5	1	BaCoO _{2,63}	BaCoO ₃ + CoO + ???
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	1000	15	1	BaCoO _{2,23}	BaCoO ₃ + CoO
			5	2	BaCoO _{2,23}	?????
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	1000	30	1	BaCoO _{2,23}	BaCO ₃ + CoO + ???
				2	BaCoO _{2,23}	CoO + ???
BaCO ₃ + CoO	0,95 : 1,05	1000	30	1	BaCoO _{2,23}	BaCO ₃ + CoO
BaCO ₃ + CoO	1,05 : 0,95	1000	10	1	BaCoO _{2,23}	BaCO ₃ + CoO + ???
BaCO ₃ + CoO	1,05 : 0,95	1000	50	1	BaCoO _{2,63}	BaCoO ₃ + CoO + ???
				2	BaCoO _{2,63}	BaCoO _{2,93} + CoO + ???
BaCO ₃ + CoO	1,10 : 0,90	1000	30	1	BaCoO _{2,23}	BaCoO ₂ + CoO + ???

Tableau 3.6 : Récapitulatif des synthèses sous atmosphère d'argon avec la poudre issue du broyage mécanique de BaCO₃ + CoO.

Précurseurs	Rapport Ba/Co	T° _{Palier} (°C)	t(h)	Traitement thermique	Phase principale	Phase(s) secondaire(s)
BaCO ₃ + Co ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1000	40	1	BaCoO _{2,23}	BaCO ₃ + CoO + ???
				2	Ba ₂ CoO ₄	BaCoO _{2,6} + CoO + ???
BaCO ₃ + Co ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1020	30	1	BaCoO _{2,23}	BaCO ₃ + CoO + ???
BaCO ₃ + Co ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1050	30	1	BaCoO _{2,23}	BaCO ₃ + CoO + ???
BaCO ₃ + Co ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1000	15	1	BaCoO _{2,23}	BaCO ₃ + CoO + ???
			5	2	BaCoO _{2,23}	?????
BaCO ₃ + Co ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1000	30	1	BaCoO _{2,23}	BaCO ₃ + CoO + ???

Tableau 3.7 : Récapitulatif des synthèses sous atmosphère d'argon avec la poudre issue du broyage mécanique de BaCO₃ + Co₃O₄.

Précurseurs	Rapport Ba/Co	T° _{Palier} (°C)	t(h)	Traitement thermique	Phase principale	Phase(s) secondaire(s)
Ba(NO ₃) ₂ + CoO	1,0 : 1,0	1100	3	1	Ba ₂ CoO ₄	BaCoO ₃ + BaCoO _{2,63} + CoO + ???
Ba(NO ₃) ₂ + CoO	1,0 : 1,0	1000	30	1	BaCoO _{2,23}	CoO + ???
				2	BaCoO _{2,23}	CoO (très faible)
Ba(NO ₃) ₂ + CoO	1,0 : 1,0	1050	30	1	BaCoO _{2,23}	BaCoO _{2,63} + CoO + ???
				2	BaCoO _{2,63}	CoO + ????
Ba(NO ₃) ₂ + CoO	1,0 : 1,0	980	30	1	Ba ₂ CoO ₄	CoO + ???
Ba(NO ₃) ₂ + CoO	1,0 : 1,0	1000	50	1	Ba ₂ CoO ₄	CoO + ???
				2	BaCoO _{2,63}	BaCoO _{2,93} + BaCoO _{2,23} + CoO + ????
Ba(NO ₃) ₂ + CoO	0,95 : 1,05	1000	30	1	BaCoO _{2,23}	CoO + ???
				2	BaCoO _{2,23}	CoO + ????
Ba(NO ₃) ₂ + CoO	1,05 : 0,95	1000	30	1	BaCoO _{2,23}	CoO + ????
				2	BaCoO _{2,23}	CoO + ????
Ba(NO ₃) ₂ + CoO	1.10: 0.90	1000	30	1	BaCoO _{2,23}	BaCoO ₂ + CoO + ????

Tableau 3.8 : Récapitulatif des synthèses sous atmosphère d'argon avec la poudre issue du broyage mécanique de Ba(NO₃)₂ + CoO.

Précurseurs	Rapport Ba/Co	T° _{Palier} (°C)	t(h)	Traitement thermique	Phase principale	Phase(s) secondaire(s)
Ba(NO ₃) ₂ + Co ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1000	15	1	BaCoO ₃	CoO + ????
			10	2	BaCoO _{2,23}	BaCoO ₂ + CoO + ???
Ba(NO ₃) ₂ + Co ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1000	30	1	BaCoO _{2,23}	BaCO ₃ + CoO + ???
Ba(NO ₃) ₂ + Co ₃ O ₄	1,0 : 1,0	980	30	1	Ba ₂ CoO ₄	CoO + ????

Tableau 3.9 : Récapitulatif des synthèses sous atmosphère d'argon avec la poudre issue du broyage mécanique de Ba(NO₃)₂ + Co₃O₄.

Dans ces conditions de synthèse rapportées, nous n'avons jamais pu obtenir la phase de stoechiométrie BaCoO_2 même en présence de phases secondaires. Les seules phases majoritaires que nous avons obtenues préférentiellement sont les phases $\text{BaCoO}_{2,23}$ [ASTM n°07-075-0227] et $\text{BaCoO}_{2,63}$ [ASTM n°00-042-0472] et plus rarement le composé Ba_2CoO_4 (ASTM n°00-048-177) et la phase BaCoO_3 [ASTM n°01-074-0902] contenant du Co^{+IV} .

Seule la phase $\text{BaCoO}_{2,23}$ de groupe d'espace $Pm-3m$ ^[107] a pu être obtenue quasiment pure (présence de CoO en très faible quantité) par synthèse sous argon du mélange stoechiométrique de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et CoO . Le cycle thermique permettant de réaliser cette synthèse est représentée sur la Figure 8 :

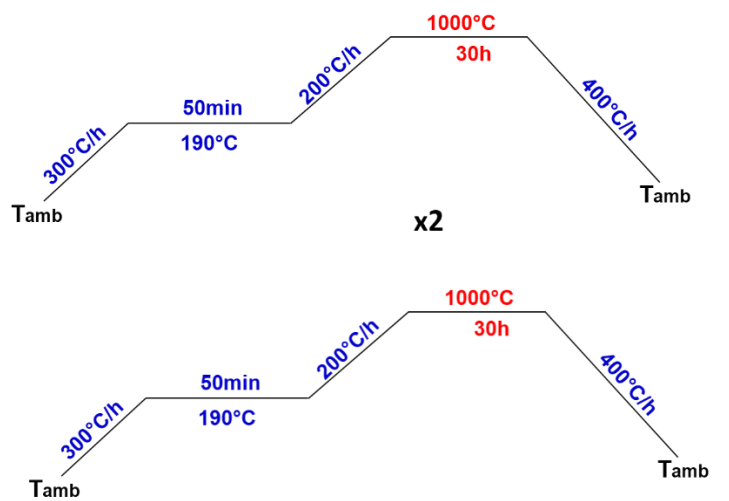


Figure 3.8 : Programme thermique utilisé pour la synthèse de la phase $\text{BaCoO}_{2,23}$.

ii- Présynthèse par auto-combustion

Les poudres d'oxyde de cobalt ayant subies une réaction par auto-combustion ($500^\circ\text{C}/\text{air}$) (**Tableau 3.2**) ont été calcinées sous atmosphère d'argon à haute température (1000°C) et les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont regroupés dans le **Tableau 3.10** :

Manip N°1 : Ba-1 Co-1 G/N=0,56	
Après combustion à 500°C/air	Ar/1000°C/30h
BaCO ₃ + CoO + Co ₃ O ₄	BaCoO _{2,23} + CoO + ????
	Re-Ar/1000°C/30h
	BaCoO _{2,23} + CoO + ????

Manip N°2 : Ba-1,2 Co-0,8 G/N=0,56	
Après combustion à 500°C/air	Ar/1000°C/30h
BaCO ₃ + CoO + BaCoO _{2,23} + ??(faible)	BaCoO _{2,23} + CoO + ????

Manip N°3 : Ba-1 Co-1 G/N=0,70	
Après combustion à 500°C/air	Ar/1000°C/30h
BaCO ₃ + CoO + Ba(NO ₃) ₂	BaCoO ₂ + ??? (faible)
	Re-Ar/1000°C/10h
	BaCoO ₂ + ??? (faible)

Manip N°4 : Ba-1 Co-1 G/N=0,80	
Après combustion à 500°C/air	Ar/1000°C/30h
BaCO ₃ + CoO + Ba(NO ₃) ₂	BaCoO ₂ + BaCoO _{2,23} + ????

Tableaux 3.10 : Récapitulatif des synthèses sous atmosphère d'argon avec la poudre issue de l'auto-combustion de Ba(NO₃)₂ + Co(NO₃)₂, 6H₂O avec la glycine. Les phases sont celles détectées par diffraction des rayons X.

En résumé, la phase stœchiométrique BaCoO₂ recherchée a été obtenue de façon quasi pure et reproductible à partir du mélange de réactifs ayant subi une auto-combustion avec la glycine (G/N=0,70, Manip N°3) et après réaction sous atmosphère d'argon selon le programme thermique donné **Figure 3.9**.

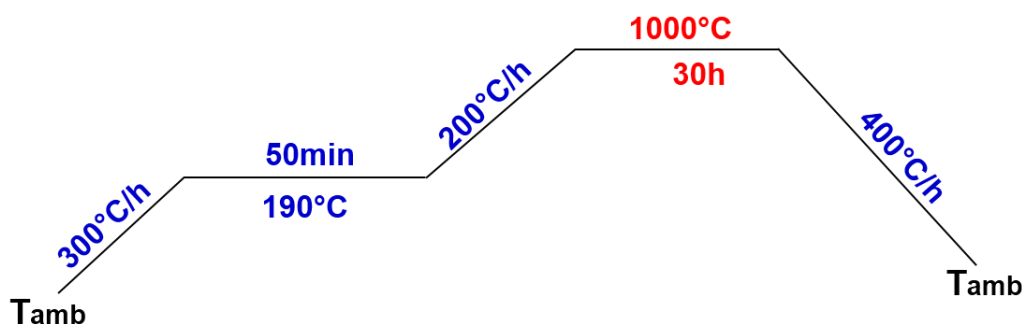


Figure 3.9 : Programme thermique utilisé pour obtenir la phase de BaCoO₂.

b- Vide secondaire

Pour déterminer les conditions d'élaboration de la phase BaCoO₂, nous avons réalisé plusieurs synthèses en faisant varier le rapport molaire des précurseurs (Ba/Co). Nous nous sommes limités à la température maximale de 1000°C pour éviter toute décomposition de Co. Le mélange des précurseurs a été homogénéisé par broyage mécanique avant d'être pastillé.

Concernant le traitement thermique, nous avons effectués les étapes suivantes dans le but d'obtenir un composé BaCoO₂ pur:

- Première réaction à 1000°C sous vide secondaire (10^{-6} mbar) pendant 3h, avec une vitesse de montée de 300°C/h (traitement thermique 1 dans le **Tableau 3.11**).
- Puis la pastille est broyée dans un mortier en agate ensuite remise en forme de pastille et remise dans les mêmes conditions (en faisant de sorte à avoir le même vide secondaire) c'est-à-dire à 1000°C pendant 3h avec la même vitesse de montée (traitement thermique 2).
- La pastille est à nouveau broyée, puis re-pastillée et remise au four une troisième fois dans les mêmes conditions que précédemment (traitement thermique 3).

Pour révéler la phase BaCoO₂, les différentes poudres calcinées ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre et les résultats sont regroupés dans le **Tableau 3.11** :

Précurseurs	Rapport molaire Ba/Co	T° Palier (°C)	Traitement thermique	t (h)	Phase principale	Phase(s) secondaire(s)
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	850	1	3	BaCoO _{2,23}	BaCoO ₂ + CoO + ???
			2	3	BaCoO _{2,23}	BaCoO ₂ + CoO + ???
			3	3	BaCoO _{2,23}	BaCoO ₂ + CoO + ???
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	900	1	3	BaCoO _{2,23}	BaCoO ₂ + CoO + ???
			2	3	BaCoO _{2,23}	CoO + ???
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	940	1	3	BaCoO ₂	CoO + ???
			2	3	BaCoO ₂	CoO + ???
			3	3	BaCoO ₂	?? (très faible)
			4	3	BaCoO ₂	?? (très faible)
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	970	1	3	BaCoO _{2,23}	??????
			2	3	BaCoO ₂	CoO + ???
			3	3	BaCoO ₂	?? (très faible)
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	1000	1	3	BaCoO ₂	BaCO ₃ + CoO
		1000	2	3	BaCoO ₂	?? (très faible)
		1000	3	3	BaCoO ₂	?? (très faible)
BaCO ₃ + CoO	1,0 : 1,0	1000	1	3	BaCoO _{2,23}	BaCO ₃ + CoO
			2	3	BaCoO _{2,23}	CoO + ???
			3	3	BaCoO ₂	?? (très faible)

Tableau 3.11 : Récapitulatif des synthèses sous vide secondaire avec la poudre issue du broyage mécanique de BaCO₃ et CoO.

Dans les conditions expérimentales détaillées dans ce paragraphe, nous avons pu obtenir en phase majoritaire après 3 cycles thermiques soit la phase BaCoO_{2,23} le plus souvent accompagnée de BaCoO₂ et CoO en phases secondaires soit la phase souhaitée BaCoO₂, **Tableau 11**. Le programme thermique utilisé lors de la synthèse de BaCoO₂ monophasé est représenté **Figure 3.10**.

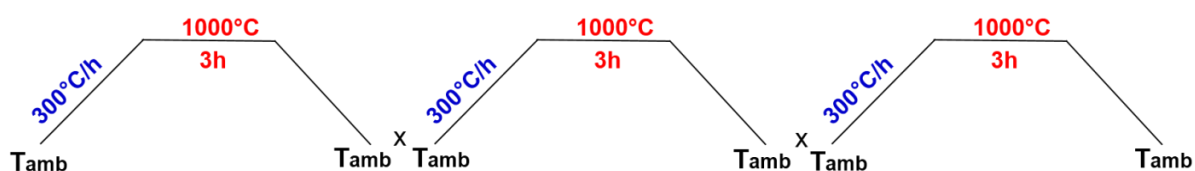


Figure 3.10 : Programme thermique utilisé pour obtenir BaCoO₂ monophasée.

En conclusion, ces différentes conditions expérimentales couplées aux broyages intermédiaires ont permis d'éliminer les phases secondaires (les réactifs de départ) qui accompagnent la cristallisation de BaCoO₂. La phase cristallisée de BaCoO₂ est de couleur noire et est très peu sensible à l'air.

V- Synthèses de BaCoO₃ et BaCoO_{2,6}

Lors de la recherche de la phase BaCoO₂, d'autres composés comme la phase pérovskite BaCoO₃, très connue dans la littérature, ou encore BaCoO_{2,6} ont été synthétisés. Cette phase BaCoO₃ de degré d'oxydation +IV pour le cobalt a été obtenue à partir d'une synthèse d'un mélange stœchiométrique de BaCO₃ et de CoO sous flux d'oxygène ($P_{O_2} = 1\text{bar}$), à 720°C pendant 3h suivi d'une trempe à l'azote (voir **Tableau 3.12**). Le résultat a été révélé par diffraction des rayons X sur poudre et correspond à la fiche ASTM n° 01-070-0363. Une réflexion supplémentaire de très faible intensité et non identifiée a été observée.

Ba-1/Co-1	
Broyage mécanique	Flux O₂/720°C/3h/Trempe azote
BaCO ₃ + CoO	BaCoO ₃

Tableau 3.12 : Récapitulatif de la synthèse sous flux d'oxygène avec le mélange issu du broyage mécanique de BaCO₃ + CoO.

La phase stœchiométrique BaCoO₃ peut être aussi synthétisée à partir des mêmes précurseurs sous air à 720°C pendant 24h suivi d'une trempe à l'air, **Tableau 3.13**.

Ba-1/Co-1	
Broyage mécanique	Air/720°C/24h/Trempe à l'air
BaCO ₃ + CoO	BaCoO ₃

Tableau 3.13 : Récapitulatif de la synthèse sous air avec le mélange issu du broyage mécanique de BaCO₃ + CoO.

Le composé BaCoO_{2,6} a été obtenu de façon pure et reproductible [Fiche ASTM n° 01-071-2453] au cours de ces études. Les conditions de synthèse sont regroupées dans ce **Tableau 3.14** :

Ba-1 Co-1 G/N=0,70	
Après combustion à 500°C/air	Air/1000°C/30h
BaCO ₃ + CoO + Ba(NO ₃) ₂	BaCoO _{2,6}

Tableau 3.14 : Récapitulatif de la synthèse sous air avec la poudre issue de l'auto-combustion de Ba(NO₃)₂ + Co(NO₃)₂, 6H₂O avec la glycine.

L'existence de la phase BaMnO₂ a été découverte en 1960 par Spitsbergen^[22] dans ces travaux. Cette phase cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique *P3₁21* isotype à BaZnO₂. Nous nous sommes alors intéressés à sa synthèse en utilisant la même stratégie d'élaboration comme dans le cas de la recherche des phases BaZnO₂ et BaCoO₂, c'est-à-dire en effectuant les étapes suivant : pré-synthèse (broyage mécanique et auto-combustion avec la glycine), mise en forme de pastille et synthèse par voie solide à haute température sous atmosphère inerte ou réductrice.

Les différents réactifs commerciaux que nous avons utilisés sont regroupés dans ce **Tableau 3.15**.

Réactifs	Pureté (%)	Fournisseur	T (°C) fusion/décomposition
BaCO ₃	99,8	Alfa Aesar	1300
Ba(NO ₃) ₂	99,95	Alfa Aesar	592
MnO	99,99	Sigma Aldrich	1945
Mn ₂ O ₃	99,9	Sigma Aldrich	940
MnCO ₃	≥99,9	Sigma Aldrich	200-300
Mn ₃ O ₄	97,0	Sigma Aldrich	1567
Mn(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	≥97,0	Sigma Aldrich	-
H ₂ CH ₂ COOH (Glycine)	99,0	Alfa Aesar	-

Tableau 3.15 : liste des réactifs utilisés pour les différents tests de synthèse de BaMnO₂.

Malgré plusieurs tentatives de synthèses sans succès, nous avons décidé de s'affranchir de BaMnO₂ et de se concentrer uniquement sur les deux composés à savoir BaZnO₂ et BaCoO₂.

Nous montrons dans ce **Tableau 3.16**, quelques tentatives de synthèses effectuées au cours de ces travaux : Les réactions de synthèse ont été effectuées sous atmosphère d'argon.

Précurseurs	Rapport molaire Ba/Mn	T° _{Palier} (°C)	Traitement thermique	t (h)	Phase principale	Phase(s) secondaire(s)
BaCO ₃ + MnO	1,0 : 1,0	1000	1	30	BaMnO _{2,83}	BaMnO ₃ + ???
BaCO ₃ + MnO	1,0 : 1,0	1100	1	30	Ba ₄ Mn ₃ O ₁₀	-
Ba(NO ₃) ₂ + MnO	1,0 : 1,0	1000	1	30	Ba ₄ Mn ₃ O ₁₀	BaMnO ₃ + ??
BaCO ₃ + Mn ₂ O ₃	1,0 : 1,0	1000	1	30	BaMnO ₃	???
BaCO ₃ + MnO	1,0 : 1,0	1100	1	30	BaMnO ₃	???
Ba(NO ₃) ₂ + Mn ₂ O ₃	1,0 : 1,0	1000	1	30	Ba ₄ Mn ₃ O ₁₀	BaMnO ₃ + ??
BaCO ₃ + Mn ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1000	1	15	BaMnO _{2,83}	BaMnO ₃ + ???
			2	5		
BaCO ₃ + Mn ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1000	1	30	BaMnO _{2,83}	????
			2	30		
			3	30		
BaCO ₃ + Mn ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1000	1	50	BaMnO ₃	????
			2		BaMnO ₃	?
BaCO ₃ + Mn ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1100	1	30	BaMnO ₃	??
Ba(NO ₃) ₂ + Mn ₃ O ₄	1,0 : 1,0	1100	1	30	Ba ₄ Mn ₃ O ₁₀	BaMnO ₃ + ???
BaCO ₃ + Mn ₂ O ₃	1,05 : 0,95	1000	1	30	BaMnO _{2,83}	BaMnO ₃ + ???
			2		BaMnO _{2,83}	BaMnO ₃ + ???
BaCO ₃ + Mn ₂ O ₃	0,95 : 1,05	1000	1	30	BaMnO ₃	MnO + ??
			2		BaMnO ₃	??
BaCO ₃ + MnCO ₃	1,0 : 1,0	1000	1	15	BaMnO _{3-x}	BaCO ₃ + MnO ₂ + ??
BaCO ₃ + MnCO ₃	1,0 : 1,0	1100	1	30	BaMnO ₃	????
Ba(NO ₃) ₂ + MnCO ₃	1,0 : 1,0	1000	1	15	BaMnO ₃	????
			2		BaMnO ₃	????
H ₂ CH ₂ COOH + Ba(NO ₃) ₂ + Mn(NO ₃) ₂ + 4H ₂ O	G/N=0,7	1000	1	30	BaMnO _{2,83}	??????????
H ₂ CH ₂ COOH + Ba(NO ₃) ₂ + Mn(NO ₃) ₂ + 4H ₂ O	G/N=0,56	1000	1	30	Ba ₄ Mn ₃ O ₁₀	-

Tableau 3.16 : Récapitulatif de quelques synthèses sous argon avec le manganèse.

Des synthèses sous atmosphère réductrice (Ar/H₂), H₂, CO/CO₂ ont été réalisés aussi. Pour cela nous avons dans un premier temps synthétisé la phase BaMnO₃ pure par réaction par voie solide sous air à 1000°C pendant 30h (**Figure 3.11**), ensuite ce composé a été utilisé pour faire une réaction sous Ar/H₂ dans le but de réduire le degré d'oxydation du manganèse.

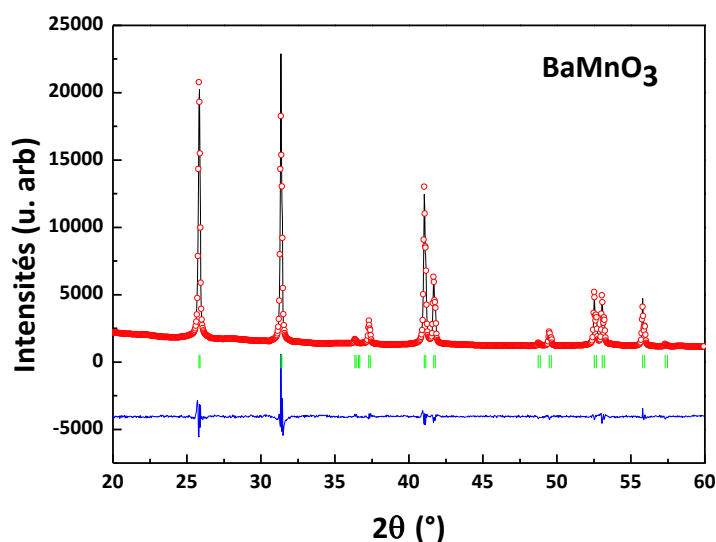


Figure 3.10 : Diffractogramme de BaMnO₃ et ajustement Le Bail dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de maille sont : $a=b= 5,7033(1) \text{ \AA}$ et $c = 4,8186(2) \text{ \AA}$ et $R_{\text{Bragg}}=1,37$.

Malgré plusieurs tentatives de synthèses sous atmosphère réductrice sans succès, nous avons décidé de nous s'affranchir totalement.

Conclusion du chapitre

La phase **BaZnO₂** de couleur blanche peut être obtenue à partir d'un mélange homogénéisé par broyage mécanique des réactifs BaCO₃ et ZnO soit avec un rapport molaire Ba/Zn=1,0 : 1,0 sous vide secondaire à 1050°C pendant 3h, soit avec un rapport molaire légèrement différent Ba/Zn = 1,01 : 1,00 sous atmosphère d'argon à 1100°C pendant 3h.

Les différentes synthèses réalisées à partir de la poudre issue de l'auto-combustion n'ont pas permis d'obtenir une phase BaZnO₂ pure car les réactions étaient incomplètes avec la présence des précurseurs de départ ou elles ont mené à un mélange de phases inconnues.

Pour ce qui concerne **BaCoO₂**, la poudre issue de la pré-synthèse par auto-combustion à partir du mélange de Ba(NO₃)₂ et Co(NO₃)₂, 6H₂O (Ba-1 : Co-1) et de la glycine (G/N=0,70) permet de l'obtenir de façon quasiment pure et reproductible à la suite d'une synthèse sous

argon pendant 30h. Cette poudre peut permettre d'obtenir aussi la phase **BaCoO_{2,6}** après une synthèse sous air à 720°C pendant 24h suivi d'une trempe à l'air.

Les synthèses réalisés sous argon à partir de la poudre issue de la pré-synthèse par broyage mécanique des précurseurs de BaCO₃ et CoO (ou Co₃O₄) ou Ba(NO₃)₂ et CoO (ou Co₃O₄) n'ont pas conduit à la phase BaCoO₂, malgré plusieurs tentatives. Par contre, en partant d'une pastille d'un mélange stœchiométrique de Ba(NO₃)₂ et CoO pour réaliser une synthèse sous argon à 1000°C pendant 30h, nous avons obtenu majoritairement la phase BaCoO_{2,23}, avec une présence de BaCO₃ et de CoO. Lorsque nous avons à nouveau broyé puis mis sous forme de pastille la poudre issue de cette synthèse, et lui faisant subir une seconde fois les mêmes conditions de synthèse, nous avons obtenu de façon pure le composé **BaCoO_{2,23}**.

La phase **BaCoO₂** de couleur noire peut être obtenue à partir d'un mélange homogénéisé par broyage mécanique des réactifs BaCO₃ et CoO avec un rapport molaire Ba/Co=1,0 : 1,0 sous vide secondaire (10^{-6} mbar) à 1000°C pendant deux cycles thermiques de 3h chacun, et un broyage intermédiaire.

Quant à la phase **BaCoO₃**, elle peut être obtenue à partir d'un mélange homogénéisé par broyage mécanique des réactifs BaCO₃ et CoO soit avec un rapport molaire Ba/Co = 1,0 : 1,0 sous flux d'oxygène (P_{O_2} = 1bar) à 720°C pendant 3h suivi d'une trempe à l'azote, soit sous air à 720°C pendant 24h suivi d'une trempe à l'air, avec ce même rapport molaire.

CHAPITRE IV :
BaZnO₂- EXPÉRIENCE
ET
SIMULATION

BaZnO₂- Expérience et modélisation

Dans le chapitre I consacré à l'état de l'art des phases BaXO₂ avec X=Zn ou Co, les potentialités des propriétés physiques de la phase cristallisée BaZnO₂ comme la piézoélectricité et les propriétés diélectriques ont été présentées. Dans le chapitre III, nous avons décrit différentes conditions de synthèse sous atmosphère contrôlée du composé monophasé BaZnO₂ de structure trigonale.

Dans ce chapitre IV, nous présentons une étude expérimentale et théorique combinée de la phase BaZnO₂. Du point de vue expérimentale, BaZnO₂ a été caractérisée à l'aide des différentes techniques présentées dans le chapitre II : diffraction des rayons X sur poudre, spectroscopie vibrationnelle (infrarouge et Raman) et mesures diélectriques. La stabilité thermique de sa composition chimique et de sa structure a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) et par spectroscopie Raman en température.

Du point de vue théorique, des calculs ont été réalisés au laboratoire par DFT à 0 K (pour Density Functional Theory) utilisant le code ABINIT et, outre le calcul des paramètres de maille, ils ont permis l'attribution des modes de phonon et la détermination des constantes diélectriques de ce matériau. Les résultats de ces calculs ont été confrontés aux résultats expérimentaux dans le but de s'assurer de leur fiabilité.

BaZnO₂ cristallisant dans le groupe d'espace $P3_121$ (ou $P3_221$), ses constantes ONL du second ordre ont été également calculées. Par contre comme nous n'avons pas de monocristaux de BaZnO₂, nous n'avons pas pu mesurer ses propriétés ONL pour pouvoir les comparer.

La *première partie* de ce chapitre est consacrée à l'étude de la structure cristalline à température ambiante. La phase BaZnO₂ a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre puis un affinement structural par la méthode de Rietveld a été réalisé. La *deuxième partie* porte sur l'étude des propriétés vibrationnelles avec la confrontation des calculs théoriques réalisés au laboratoire et les résultats expérimentaux obtenus. La *troisième partie* concerne l'étude de sa stabilité thermique à haute température par ATG et par spectroscopie Raman afin d'observer une éventuelle transition de phase. La *quatrième partie* porte sur l'étude des propriétés diélectriques avec la confrontation des calculs théoriques réalisés au laboratoire et les résultats expérimentaux obtenus. Enfin, la *dernière partie* concerne les propriétés ONL, notamment la détermination de la susceptibilité ONL de génération de seconde harmonique (GSH) et, l'effet Pockels avec le calcul du coefficient électro-optique (EO).

I- Etude de la structure cristallographique

I.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Les conditions expérimentales d'enregistrement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre sont regroupées dans le **Tableau 4.1**. Le diffractomètre de poudre de type PANalytical X'Pert Pro MPD utilisé pour effectuer cet enregistrement a été décrit dans le chapitre II.

Conditions d'acquisition des données RX	
Radiation	$\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$ $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 1,544426 \text{ \AA}$
Domaine angulaire	$10 < 2\theta < 110^\circ$
Pas d'enregistrement	$0,008^\circ$
Température	300 K
Atmosphère	air
Durée d'enregistrement	2 heures

Tableau 4.1 : Conditions d'acquisition du diagramme de diffraction des rayons X de la phase BaZnO₂.

L'indexation du diagramme de poudre réalisée à l'aide du programme DICVOL9^[97] a conduit à une maille trigonale non-centrosymétrique de groupe d'espace $P3_121$ (n°152), **Figure 4.1**. Tous les pics ont été indexés et correspondent à la phase BaZnO₂, à l'exception des trois réflexions situées à 23° et 29° en 2 θ (en Astérisque). Ces trois raies sont attribuées à la formation de la phase BaZnO(OH)₄, H₂O [Fiche ASTM n° 01-087-0760]. En effet, le composé BaZnO₂ est de nature hygroscopique et il se décompose complètement après deux jours dans l'air pour donner la phase BaZnO(OH)₄, H₂O.

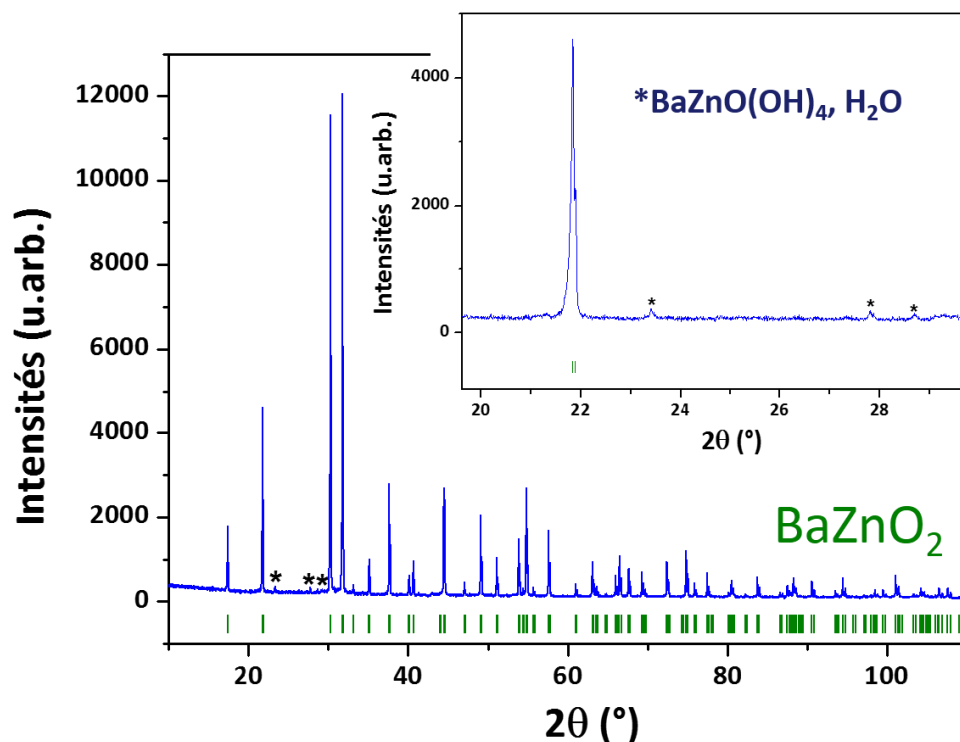


Figure 4.1 : Diffractogramme de poudre de la phase BaZnO₂

Les paramètres de maille expérimentaux sont regroupés dans le **Tableau 4.2** et sont en excellent accord avec ceux de la littérature.^[24] Les paramètres du réseau calculés par DFT, utilisant la méthode de la LDA^[108] pour « Local Density Approximation » et la méthode GGA pour « Generalized Gradient Approximation »^[109] sont également répertoriés dans ce même tableau. Nous observons un assez bon accord entre les quatre résultats obtenus avec la méthode LDA, avec une erreur inférieure à 1% par rapport à l'expérience. En revanche, les calculs faits par la méthode GGA surestiment fortement le paramètre du réseau expérimental de plus de 2%. Ainsi, la fonctionnelle d'échange-corrélation LDA a été choisi dans la suite de ces calculs et les données obtenues sont en bon accord avec celles expérimentales.

	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
Calc. ^[110] (GGA)	6,040	6,982	1,156	220,707
Calc. ^[31] (LDA)	5,870	6,690	1,140	199,650
Calc. ^[21] (LDA)	5,890	6,781	1,151	-
Calc. ^[110] (LDA)	5,860	6,751	1,152	200,746
Calc. Présent (LDA)	5,891	6,779	1,151	-
Exp. Présent	5,893	6,737	1,143	202,587
Exp. Litt. ^[24]	5,886	6,734	1,144	202,043

Tableau 4.2 : Comparaison des paramètres de maille calculés et expérimentaux de BaZnO₂.

L'affinement Rietveld du diffractogramme RX de la poudre a été réalisé avec le logiciel FullProf Suite.^[111] Les coordonnées atomiques théoriques de BaZnO₂ [Ba (0,347 ; 0 ; 1/3), Zn (0,418 ; 0 ; 5/8) et O (0,698 ; 0,118 ; 0,040)]^[21] ont été utilisées comme modèle de départ. L'affinement a été effectué à l'aide du programme FullProf sur le domaine angulaire 10-110° (2θ). Les profils de raies de diffraction ont été ajustés à l'aide d'une fonction de type Thompson-Cox-Hastings (fonction n°7 dans le logiciel FullProf Suite).

La **Figure 4.2** montre le résultat de l'affinement Rietveld du diffractogramme RX sur poudre expérimental du composé BaZnO₂.

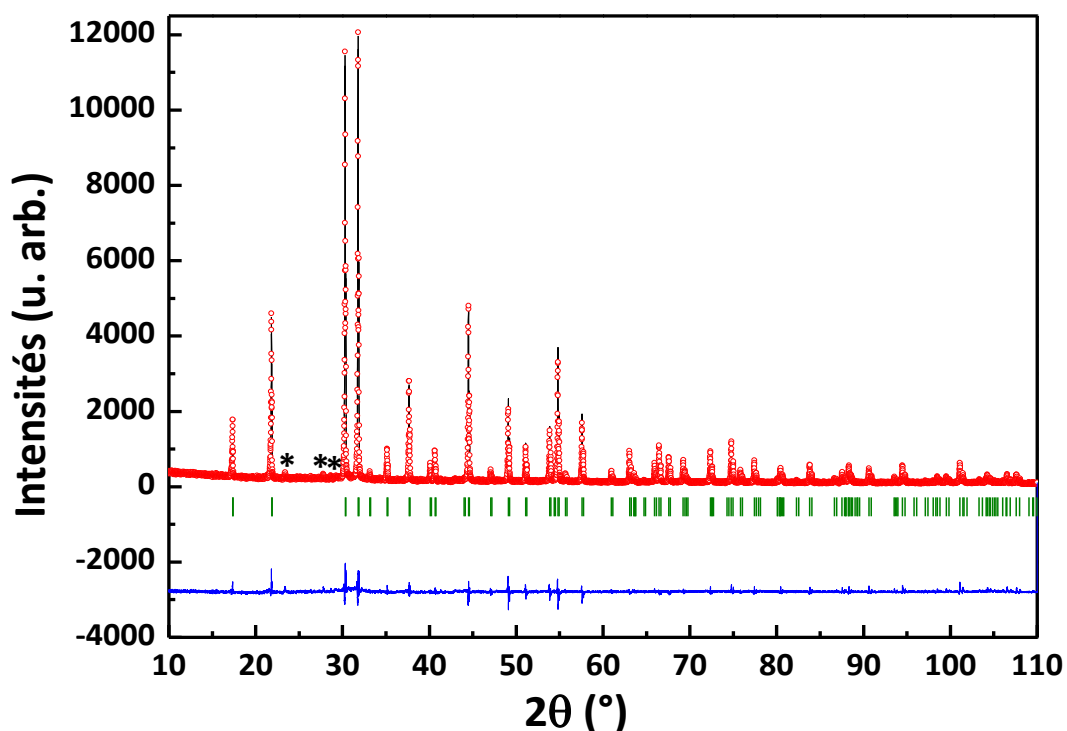


Figure 4.2 : Diffractogramme RX issu de l'affinement de la structure du composé BaZnO₂. Les intensités observées sont représentées en cercle rouge, les intensités calculées et la différence sont représentées en traits pleins. Les traits verticaux marquent les positions de Bragg dans le groupe d'espace $P3_121$ et les Astérisques, les raies dues à la phase BaZnO(OH)₄, H₂O [Fiche ASTM n° 01-087-0760].

Le **Tableau 4.3** regroupe l'ensemble des données cristallographiques issues de l'affinement Rietveld ainsi que les conditions de l'affinement et les fonctions d'ajustement.

Données cristallographiques	
Symétrie	Trigonale
Groupe d'espace	$P3_121$ (N°152)
Groupe ponctuel	32
Multiplicité générale	6
Masse molaire	234,705 g.mol ⁻¹
Paramètres de maille	a [Å] = b [Å] = 5,892638 (19) c [Å] = 6,73696 (3) V [Å ³] = 202,587 (1) $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$
Conditions d'affinement (RX)	
Nombre de phases	1
Formule du composé	BaZnO ₂
Nombre de paramètres affinés	23
Fond continu	Polynomial (degré 5)
Fonction de profil	$U = 0,0027$ $V = -0,0022$ $W = 0,0007$ $X = 0,0945$ $Y = 0,0007$

Tableau 4.3 : Données cristallographiques et résultats de l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction des RX sur poudre à température ambiante de BaZnO₂.

Les coefficients U , V et W ont été initialement déterminés lors de l'affinement de profil total ('pattern matching'). Le fond continu a été affiné par un polynôme de degré cinq. La stratégie de l'affinement de la structure a conduit dans un premier temps à l'ajustement de trois paramètres atomiques, incluant 3 paramètres de largeurs à mi-hauteur (U , V et W) définissant la fonction de Caglioti, ensuite 6 coefficients polynômiaux définissant le fond continu, 2 variables décrivant le facteur de forme du profil de la fonction Thompson-Cox-Hastings, puis 3 paramètres de maille, 1 paramètre de taux d'occupation, et 2 paramètres de correction d'asymétrie de raies.

Finalement, les 23 paramètres affinés ont conduit aux facteurs de fiabilité de profil regroupés dans le **Tableau 4.4** :

$R_p(\%)$	$R_{wp}(\%)$	$R_{exp}(\%)$	$R_B(\%)$	$R_F(\%)$	χ^2
8,55	11,1	6,51	6,23	6,23	2,93

Tableau 4.4 : Facteurs d'accord ou de reliabilité.

La diffraction des rayons X sur poudre permet aussi un affinement des paramètres de déplacements atomiques isotropes ou facteur de Debye Waller, B_{iso} . La valeur du facteur de déplacement atomique isotrope du baryum est égale à $B_{iso}(\text{Ba}) = 2,13(3) \text{ \AA}^2$; elle est proche de celle du zinc qui est de $2,06(7) \text{ \AA}^2$. La valeur du facteur de déplacement atomique isotrope de l'oxygène est quant à elle de, $B_{iso} = 4,2(4) \text{ \AA}^2$ et est plus grande par rapport à celle de Ba et de Zn.

Les résultats de l'affinement des coordonnées ou positions atomiques, des facteurs de Debye Waller ainsi que des taux d'occupation de chaque atome constituant la phase BaZnO_2 sont regroupés dans le **Tableau 4.5** :

Atomes	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Taux d'occupation
Ba	0,3452 (3)	0	1/3	2,13 (3)	1
Zn	0,4192 (4)	0	5/6	2,06 (7)	1
O	0,6987 (19)	0,133 (3)	0,029 (2)	4,2 (4)	1

Tableau 4.5 : Coordonnées atomiques et facteurs de Debye Waller ainsi que le taux d'occupation des différents atomes dans la structure de BaZnO_2 .

I.2 Description de la structure de BaZnO_2

La structure de BaZnO_2 comme décrite précédemment est de type quartz- α cristallisant dans le groupe d'espace $P3_121$ (structure trigonale/rhomboédrique). On retrouve un enchainement de tétraèdres ZnO_4 liés par leurs sommets selon l'axe hélicoïdal 3_1 le long de l'axe c . Il existe cependant deux formes de structures similaires : celle du groupe d'espace $P3_121$ pour une rotation gauche et celle du groupe d'espace $P3_221$ pour une rotation droite. Les atomes de Ba sont dans un environnement distordu de huit atomes d'oxygènes (4+2+2), et chaque oxygène est coordonné avec deux atomes de zinc comme le montre la structure cristalline représentée sur la **Figure 4.3**. Les atomes de Ba sont localisés sur le site $3a$ en

position spéciale, ceux du Zn sont sur le site $3b$ en position spéciale et les atomes d'oxygènes sont localisés sur le site $6c$ en position générale selon wyckoff.

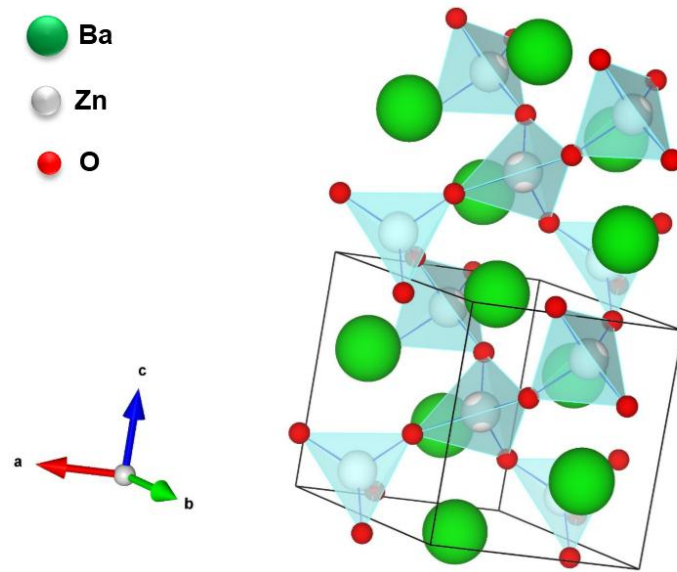


Figure 4.3 : Structure trigonale non-centrosymétrique de la phase BaZnO_2 de groupe d'espace $P3_121$ (ou $P3_221$) obtenue à partir des données de Diffraction des Rayons X sur poudre après affinement Rietveld.

Au niveau des tétraèdres, la distance la plus courte entre les atomes de O et de Zn est de $1,943\text{\AA}$. Toutes les distances interatomiques extraites de l'affinement de cette maille sont représentées dans le **Tableau 4.6**.

Type d'atomes	Distance (\AA)
$2 \times d_{\text{Ba}-\text{o}}$	2,743 (12)
$2 \times d_{\text{Ba}-\text{o}}$	2,705 (10)
$2 \times d_{\text{Ba}-\text{o}}$	3,218 (11)
$2 \times d_{\text{Ba}-\text{o}}$	2,908 (15)
$2 \times d_{\text{Zn}-\text{o}}$	1,943 (12)
$2 \times d_{\text{Zn}-\text{o}}$	1,965 (17)

Tableau 4.6 : Distances atomiques extraites après l'affinement de la maille trigonale $P3_121$ ou $P3_221$ de BaZnO_2 . Ces distances sont en accord avec celles trouvées par Schnering.^[29]

Les angles autour de l'atome de Zn ($\widehat{\text{OZnO}}$) présentent une variation, conduisant à une répartition aléatoire des tétraèdres ZnO_4 (**Figure 4.3**). Les différentes valeurs des angles sont

regroupées dans le **Tableau 4.7**. Ces valeurs sont comparables à celles déterminées dans la littérature.^[29]

$2 \times (\widehat{OZnO})$	108,0(12)
$2 \times (\widehat{OZnO})$	102,5(14)
(\widehat{OZnO})	132,0(13)
(\widehat{OZnO})	99,5(11)

Tableau 4.7 : Angles (en °) autour de l'atome Zn dans la structure cristalline de BaZnO₂.

Conclusion

L'étude expérimentale de la structure de BaZnO₂ par diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante peut être résumée ainsi :

- Le groupe d'espace non-centrosymétrique $P3_121$ est identique à celui déjà connu pour le quartz- α , avec une coordinence distordue de huit atomes d'oxygène (4+2+2) pour l'atome de baryum et un environnement tétraédrique pour l'atome de zinc.
- Les paramètres de maille sont en parfait accord avec ceux annoncés dans la littérature.^[24]
- Le diagramme de poudre expérimental est affiné avec succès, similaire aux données déjà reportées, par la méthode de Rietveld, avec les facteurs d'accord $R_{\text{Bragg}} = 6,23\%$ et $\chi^2 = 2,91$.
- Les distances d'une part entre atome de baryum et les atomes d'oxygènes et d'autre part entre l'atome de zinc et les atomes d'oxygènes sont celles attendues.

L'analyse du diffractogramme RX sur poudre de BaZnO₂ nous permet de valider notre méthode de synthèse puisque la phase obtenue est bien celle attendue et la qualité de l'affinement met en avant une poudre monophasée de bonne qualité cristalline.

II-Modes de phonons optiques - Analyse vibrationnelle

Pour rappel, les modes de phonons optiques en centre de zone (point- Γ) de la phase trigonale non-centrosymétrique de BaZnO₂ sont classés selon les représentations irréductibles du groupe ponctuel D_3 en : $\Gamma = 5A_1 \oplus 6A_2 \oplus 11E$

où les représentations A_1 et A_2 sont non dégénérées alors que la représentation E est doublement dégénérée.

II-1 Modes optiques calculés à T=0 K

Le **Tableau 4.8** rassemble les fréquences des phonons optiques transverses (TO) et optiques longitudinaux (LO) calculées par DFT à 0 K, utilisant le code ABINIT,^[112] pour un monocristal idéal de $BaZnO_2$ trigonal. Ces calculs effectués par Patrick Hermet, été confronter aux valeurs théoriques déterminer par Wang (2016).^[31]

Mode	Fréquence (cm ⁻¹) TO (LO) (Présent)	Fréquence (cm ⁻¹) TO (Littérature) ^[31]
E	95 (95)	62
A ₁	101	87
E	104 (104)	98
A ₂	116 (116)	80
A ₁	132	117
A ₂	143 (146)	172
E	144 (145)	139
E	177 (187)	167
E	205 (209)	214
A ₂	230 (232)	229
E	245 (245)	223
A ₁	273	262
A ₂	280 (284)	303
E	282 (284)	299
A₂	294 (393)	418
E	296 (352)	308
A ₁	301	330
E	356 (367)	387
A₁	527	462
E	538 (607)	467
A₂	577 (627)	562
E	653 (656)	641

Tableau 4.8 : Fréquences calculées des phonons optiques transverses (TO) et optiques longitudinales (LO).

Le spectre de réflectivité infrarouge a été également calculé jusqu'à 800 cm⁻¹ (*i*) pour estimer la levée de dégénérescence entre les modes TO et LO (le splitting LO-TO) et (*ii*) pour

servir de spectre théorique de référence pour les expériences futures. Ce calcul est représenté sur la **Figure 4.3** en incidence normal selon la méthodologie utilisée lors d'une précédente étude.^[113]

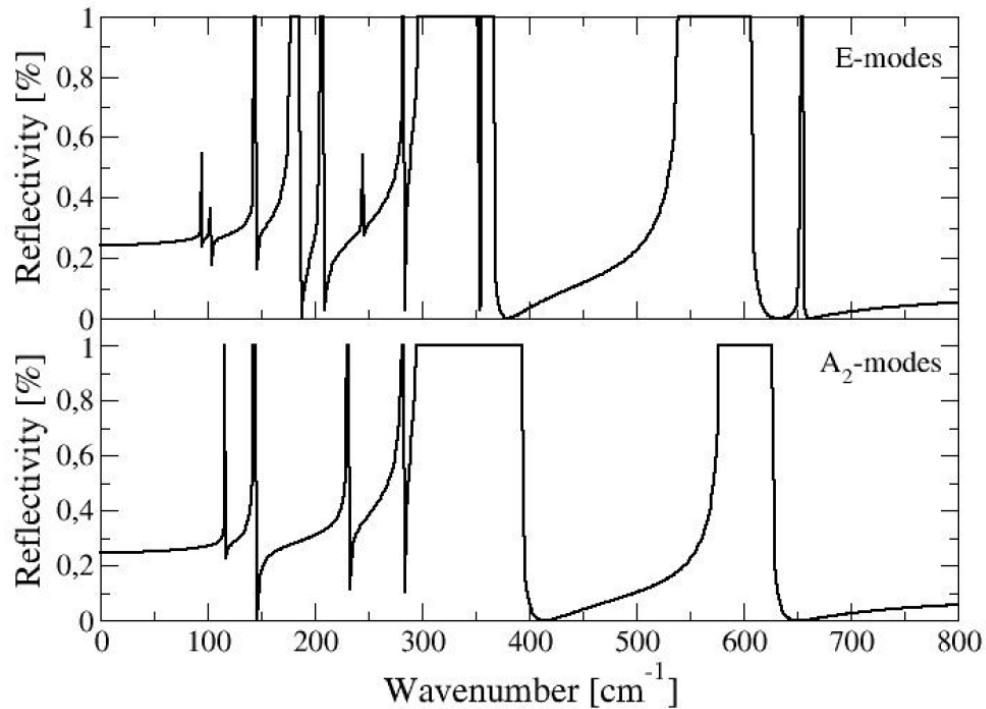


Figure 4.3 : Spectre de réflectivité infrarouge calculé à $T=0$ K pour BaZnO_2 .

La réflectivité liée aux modes A_2 est observée lorsque le champ électrique est parallèle à l'axe trigonal du cristal (*i.e.* perpendiculaire aux surfaces (100) ou (010)). De même, les modes E peuvent être observés lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe trigonal (c'est-à-dire perpendiculaire à la surface (001)). Comme notre approche de calcul néglige l'amortissement des modes, les réflectivités calculées saturent à 1.

Le « splitting » LO-TO est significatif ($> 40 \text{ cm}^{-1}$) pour les deux modes E centrés à 296 et 538 cm^{-1} et pour les deux derniers modes A_2 aux fréquences les plus élevées, voir **Tableau 4.8**. Il n'y a actuellement aucune prédiction ni mesure des modes de phonons E (LO) et A_2 (LO) rapportés dans la littérature.

L'accord entre les deux séries de données calculées présentées dans le **Tableau 4.8** est tout à fait acceptable pour la plupart des modes optiques TO excepté pour trois d'entre eux qui sont notés en rouge. En effet, nos calculs les prédisent à une fréquence de 294 (A_2), 527 (A_1) et $538 (E) \text{ cm}^{-1}$ alors que Wang et *coll.*^[31] les situent à 418, 462 et 467 cm^{-1} respectivement. Afin

de tenter de résoudre ce problème d'affectation, nous avons enregistré à température ambiante le spectre IR (pour les modes E et A_2) et le spectre Raman (pour les modes E et A_1) de BaZnO_2 .

II-2 Spectroscopie vibrationnelle

Les mesures par spectroscopie infrarouge de BaZnO_2 ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS66V ($16000\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) sous vide (voir chapitre II). La manipulation a commencé tout d'abord par la préparation d'une pastille de référence de 13 mm de diamètre constituée de 70 mg de polyéthylène (PE). Ensuite nous avons pesé 4 mg de poudre de BaZnO_2 que nous avons mélangé dans les 70 mg de PE, pour ensuite faire la mise sous forme de pastille de 13 mm de diamètre. La manipulation a été faite dans une boîte à gant pour éviter toute dégradation des échantillons. Finalement, l'enregistrement a été effectué en transmission dans l'IR lointain.

Pour les mesures par spectroscopie Raman, nous avons préparé une céramique de BaZnO_2 de 7 mm de diamètre que nous avons ensuite placée dans le four d'une platine chauffante Linkam TS 1500. Cette platine permet de réaliser l'enregistrement des spectres en température. L'instrument utilisé pour réaliser les enregistrements est un spectromètre Raman compact LabRAM Aramis de chez Horiba Jobin-Yvon (voir chapitre II pour plus de détails). BaZnO_2 étant hygroscopique, nous avons effectué les mesures sous flux d'argon. Le laser bleu ($\lambda = 473\text{ nm}$) a été choisi pour effectuer l'enregistrement avec un objectif X50 longue focal. Le temps d'acquisition est de 5 min par spectre.

La **Figure 4.4** compare le spectre d'absorbance IR calculé par DFT à $T=0\text{ K}$ et expérimental ($T=300\text{ K}$) d'une poudre de BaZnO_2 dans la plage $100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

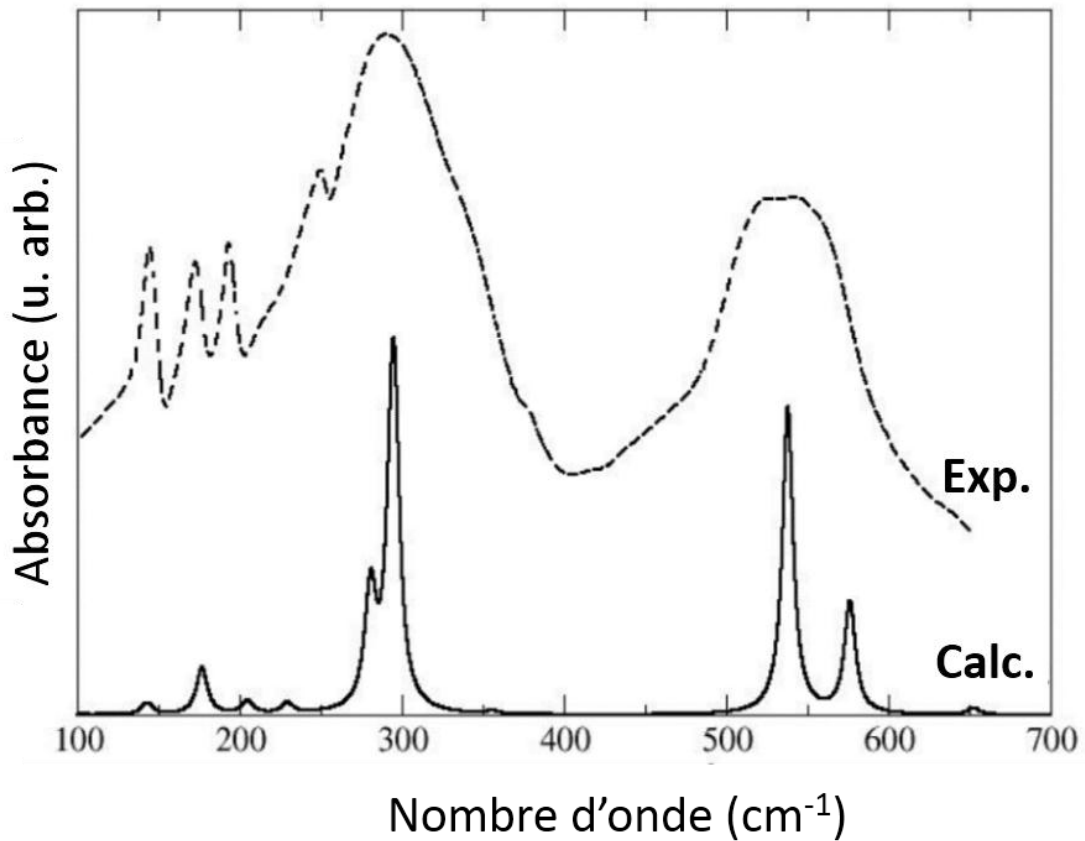


Figure 4.4 : Spectre d'absorbance infrarouge calculé par DFT ($T=0$ K) et expérimental ($T=300$ K) de la phase BaZnO_2 .

Nous observons que tous les modes IR expérimentaux sont assez bien prédits par les calculs. En particulier le mode A_2 prédit à 294 cm^{-1} a son homologue expérimental à 293 cm^{-1} alors que nous n'observons pas clairement de mode A_2 expérimental vers 418 cm^{-1} comme prédit par Wang et *coll.* ^[31] De plus, dans la gamme de fréquences $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, un seul mode infrarouge A_2 est prédit à 562 cm^{-1} par Wang et *coll.* ^[31], alors que deux contributions peuvent être observées sur le spectre expérimental vers 524 et 557 cm^{-1} comme le prédit correctement le calcul de cette étude [$538 (E)$ et $577 (A_2) \text{ cm}^{-1}$]. On peut donc conclure que les modes IR expérimentaux (300 K) et calculés (0 K) sont en bon accord.

De même, le spectre Raman expérimental ($\lambda = 473 \text{ nm}$) présenté sur la **Figure 4.5** montre trois raies dans la gamme de fréquences $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ centrées à 514 , 591 et 636 cm^{-1} . Ces trois raies sont bien reproduites par le calcul à $T=0 \text{ K}$ alors que dans cette gamme de fréquences, un seul mode actif en Raman est prédit par Wang et *coll.* ^[31] à $641 \text{ cm}^{-1} (E)$, **Tableau 4.8**.

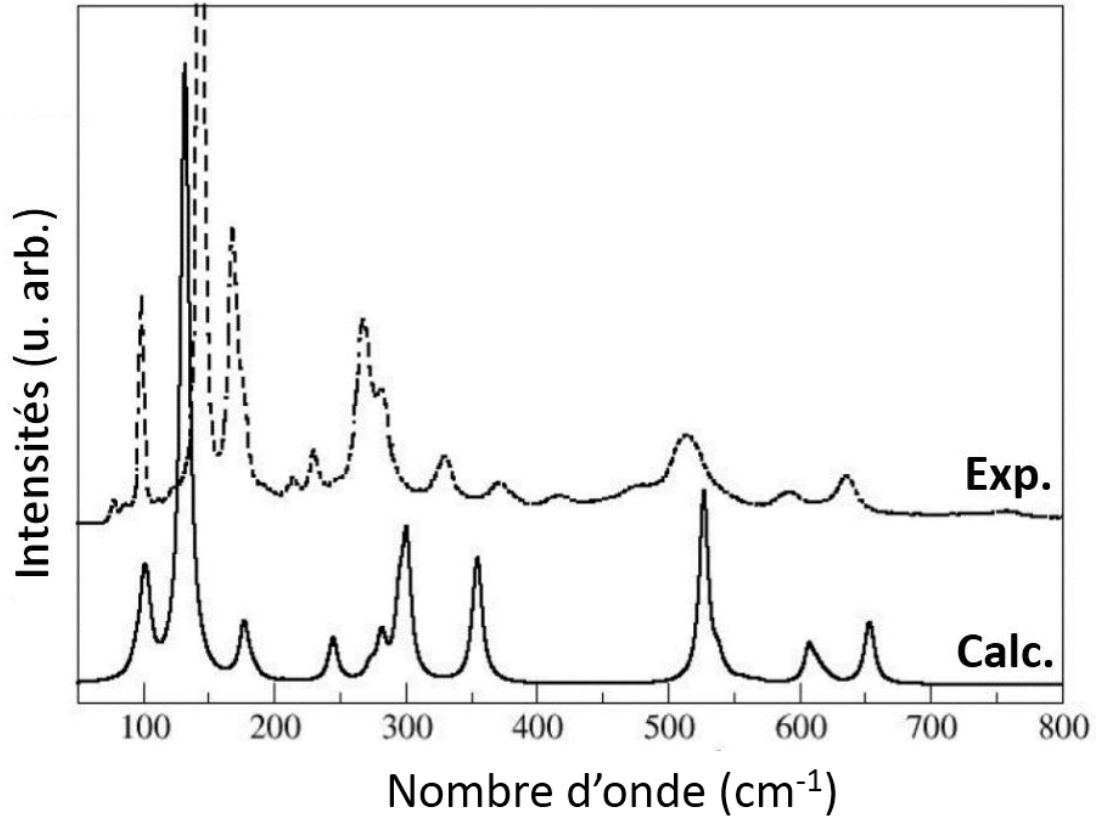


Figure 4.5 : Spectres Raman calculé ($T=0$ K) et expérimental ($T=298$ K) de la phase BaZnO_2 .

En se basant sur la comparaison entre les spectres vibrationnels calculés (Raman et infrarouge) et ceux expérimentaux, il apparaît clairement que notre calcul des modes phonons optiques dans BaZnO_2 trigonal est actuellement plus fiable que celui publié par Wang et coll.^[31] Ainsi, la dernière raie Raman A_1 se situerait autour de 527 cm^{-1} au lieu de 462 cm^{-1} et l'avant-dernière raie E serait autour de 538 cm^{-1} au lieu de 467 cm^{-1} . Le spectre Raman DFT (ABINIT) (0 K) est en accord avec l'expérience.

Suite à ces observations, nous pouvons proposer une première attribution des principaux modes de vibration expérimentaux obtenus sur une poudre de BaZnO_2 (**Tableau 4.9** pour les modes actifs en Raman et **Tableau 4.10** pour les modes actifs en IR).

Observés (cm ⁻¹) T=298 K	Calculés (cm ⁻¹) T=0 K	Attribution possible
99	100-104	$A_1 + E$ (TO + LO)
144	132	A_1
169	177	E (TO)
176	187	E (LO)
215	209	E (TO + LO)
230	245	E (TO + LO)
267	273-284	$A_1 + E$ (TO + LO)
282	295-305	$A_1 + E$ (TO + LO)
329	350-360	E (TO + LO)
372	367	E (LO)
417	-	Défaut ??
476	-	Défaut ??
514	520-540	$A_1 + E$ (TO)
591	608	E (LO)
636	653-656	E (TO + LO)
755	-	Raie de combinaison

Figure 4.9 : Attribution possible des modes expérimentaux observés en Raman sur une poudre polycristalline de BaZnO₂.

Observés (cm ⁻¹) T=298 K	Calculés (cm ⁻¹) T=0 K	Attribution possible
145	143-146	A_2 (TO + LO) + E (TO + LO)
173	177	E (TO)
195	205-209	E (TO + LO)
217	230-232	A_2 (TO + LO)
248	280-284	A_2 (TO + LO) + E (TO + LO)
293	294-296	A_2 (TO) + E (TO)
340	352	E (LO)
380	356	E (TO)
500-600	538-577	A_2 (TO) + E (TO)

Figure 4.10 : Attribution possible des modes expérimentaux observés en infrarouge sur une poudre polycristalline de BaZnO₂.

Cette première tentative d'attribution des modes vibrationnels ne pourra être validée que par des mesures expérimentales sur des lames orientées de BaZnO₂ lorsque la synthèse d'un monocristal de BaZnO₂ de symétrie trigonale sera disponible.

III- Etude de la stabilité thermique de BaZnO₂

Pour s'assurer de la stabilité chimique et thermique de la phase BaZnO₂, nous avons réalisé des mesures par analyse thermogravimétrique et par spectroscopie Raman jusqu'à 1273 K. Les dispositifs expérimentaux permettant de réaliser cette étude ont été présentés au chapitre II.

III-1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures thermogravimétriques de BaZnO₂ ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Jupiter STA-449 F1 (NETZSCH) sous atmosphère d'argon avec une vitesse de montée de 5 K.min⁻¹. Le matériau BaZnO₂ a été chauffé jusqu'à 1273 K et le résultat obtenu est représenté sur la **Figure 4.6**.

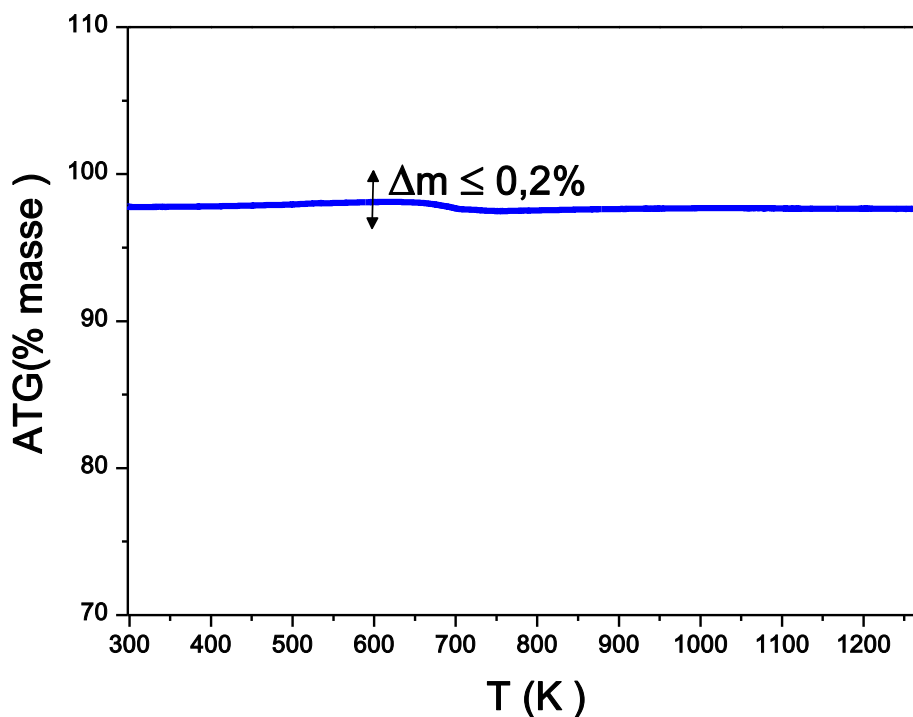


Figure 4.6 : Mesure par analyse thermogravimétrique du composé BaZnO₂.

A la fin du cycle thermique, on observe sur le thermogramme une très légère variation de masse entre 600 et 700 K. Cette différence de masse Δm inférieure à 0,2% est très négligeable.

Par conséquent, le composé BaZnO₂ ne subit pas de dégradation chimique lorsqu'il est chauffé jusqu'à 1273 K sous atmosphère d'argon, d'où sa stabilité thermique dans ces conditions.

III-2 Spectroscopie Raman en température

Les spectres Raman de BaZnO₂ enregistrés sous atmosphère d'argon en fonction de la température, $298 \text{ K} \leq T \leq 1273 \text{ K}$, sont représentés sur **la Figure 4.7** avec (a) en montée et (b) en descente en température. L'échantillon est une céramique de 7 mm de diamètre, le temps d'acquisition par spectre est de 5 min. Avant chaque enregistrement, nous avons attendu 10 min pour stabiliser la température.

Avec l'augmentation de la température (**Figure 4.7-a**), aucune évidence de transition de phase de BaZnO₂ ne peut être observée comme par exemple l'apparition de nouveaux modes de vibration. L'augmentation des températures n'induit principalement qu'une augmentation de la largeur des phonons résultant d'une diminution de la durée de vie des phonons. À la température la plus élevée atteinte à 1273 K, on peut observer une grande contribution additionnelle à la diffusion qui peut être associée à une certaine fluorescence de BaZnO₂.

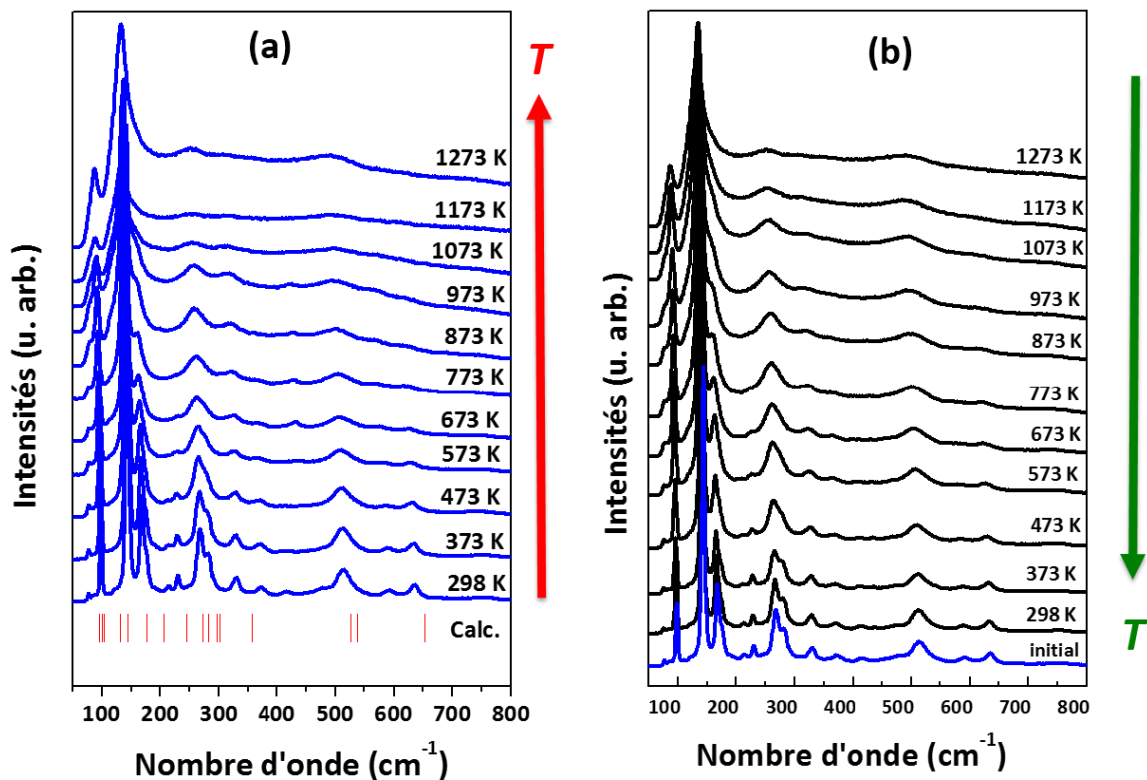


Figure 4.7 : Spectres Raman de BaZnO₂ mesuré en température sous argon, (a) montée et (b) descente.

Il est intéressant de noter que lors de l'enregistrement des spectres Raman au refroidissement (**Figure 4.7-b**), celui mesuré au retour à température ambiante est parfaitement

identique à celui enregistré à l'origine à T=300 K (**Figure 4.7-a**), confirmant ainsi la stabilité structurale de BaZnO₂ dans la gamme de température étudiée (jusqu'à 1273 K).

IV- Propriétés diélectriques

La permittivité diélectrique est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué. D'une manière générale, la permittivité diélectrique d'un matériau n'est pas une constante car elle varie suivant la fréquence du champ appliqué ainsi que la température.

IV-1 Calculs théoriques

L'évaluation des propriétés diélectriques de BaZnO₂, matériau anisotrope uniaxe, a tout d'abord commencé par la réalisation de calculs théoriques par DFT. Dans la littérature, aucune étude expérimentale ni théorique des propriétés diélectriques n'a été réalisée sur cette phase, à notre connaissance.

Par DFT, la permittivité diélectrique optique, ϵ^∞ , correspondant à la réponse purement électronique du matériau à un champ électrique statique (fréquences de l'ordre du GHz) a été calculée à 0 K dans le cas d'un monocristal idéal de BaZnO₂. Ce tenseur de second ordre est constitué de deux composantes : une composante diélectrique perpendiculaire à l'axe optique : $\epsilon_\perp^\infty = 3,70$ et une composante diélectrique le long de cet axe optique : $\epsilon_\parallel^\infty = 3,80$.

Cependant, il est à signaler que la DFT standard surestime généralement la valeur expérimentale de ϵ^∞ , en raison de l'absence de la dépendance en polarisation de la fonctionnelle d'échange-corrélation LDA.^[114] Pour contourner ce problème, il est d'une pratique courante d'appliquer la correction dite « ciseaux ».^[115] Cette correction consiste à faire un décalage rigide empirique de la bande de conduction calculée afin de reproduire le gap expérimental :

$$ciseaux = E_g^{exp} - E_g^{LDA}$$

Avec cette correction, les valeurs des constantes diélectriques optiques diminuent comme prévu et nous obtenons respectivement : $\epsilon_\perp^\infty = 3,16$ et $\epsilon_\parallel^\infty = 3,23$ correspondant aux indices de réfraction ordinaire et extraordinaire suivants 1,78 et 1,80.

Le tenseur diélectrique incluant la réponse des phonons, $\epsilon^{(\eta)}$, peut, quant à lui, être obtenu en ajoutant à la réponse purement électronique, la contribution provenant de la réponse des ions

au champ électrique. Pour estimer cette dernière contribution, un modèle assimilant le solide à un système d'oscillations harmoniques non amortis a été utilisé. Dans ce contexte, $\varepsilon^{(\eta)}$ apparaît comme la somme d'une contribution électronique, ε^∞ , et d'une contribution provenant de chaque mode de phonons polaires, ε_m^{ph} , tels que :^[116]

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(\eta)} = \varepsilon_{\alpha\beta}^\infty + \sum_m \varepsilon_{\alpha\beta,m}^{ph} = \varepsilon_{\alpha\beta}^\infty + \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_m \frac{S_{\alpha\beta}(m)}{\omega_m^2}$$

où la somme est effectuée sur tous les modes TO polaires m ; Ω_0 est le volume de la maille élémentaire et S est la force de l'oscillateur infrarouge.

Les contributions phononiques calculées des modes infrarouge TO à $\varepsilon^{(\eta)}$ sont rapportées dans le **Tableau 4.11**. A partir de cette décomposition, on observe que, à l'exception du premier mode A_2 (TO), les autres modes A_2 (TO) contribuent significativement au terme $\varepsilon_{\parallel}^{ph}$. En revanche, seuls quatre des onze modes E (TO) (TO4, TO7, TO8 et TO10) contribuent au terme ionique ε_{\perp}^{ph} . Ils représentent à eux quatre 79% de la réponse ionique.

-	<i>E-modes</i>			<i>A₂-modes</i>		
	$\omega_m (cm^{-1})$	S_{\perp} ($\times 10^{-5} u. a$)	$\varepsilon_{\perp}^{(\eta)}$	$\omega_m (cm^{-1})$	S_{\parallel} ($\times 10^{-5} u. a$)	$\varepsilon_{\parallel}^{(\eta)}$
ε^∞ électronique			3,70			3,80
ε^{ph} ionique						
TO1	95	0,06	0,03	116	0,20	0,07
TO2	104	0,12	0,05	143	2,02	0,44
TO3	144	0,94	0,20	230	3,54	0,30
TO4	177	7,82	1,10	280	21,92	1,23
TO5	205	2,18	0,23	294	50,13	2,55
TO6	245	0,16	0,01	577	37,34	0,49
TO7	282	9,44	0,52	-		-
TO8	296	39,64	2,00			
TO9	356	0,48	0,02			
TO10	538	51,72	0,79			
TO11	653	1,18	0,01			
Somme (phonon)			4,96			5,08
Total			8,66			8,88

Tableau 4.11 : Calcul des contributions des phonons des modes (TO) IR

La déformation de la maille peut également être incluse dans le calcul du tenseur diélectrique comme décrit dans les travaux de Wu et coll. :^[117]

$$\varepsilon^{(\sigma)} = \varepsilon^{(\eta)} + \varepsilon^{(piezo)} = \varepsilon^\infty + \varepsilon^{ph} + \varepsilon^{(piezo)}$$

Pour un monocristal idéal de BaZnO₂, le calcul prédit une contribution diélectrique perpendiculaire à l'axe optique et une contribution mesurée le long de l'axe optique égale à $\varepsilon_{\perp}^{(\sigma)} = 10,62$ et $\varepsilon_{\parallel}^{(\sigma)} = 8,88$ respectivement. Avec la correction dite de « ciseau » appliquée à ε^∞ , ces valeurs diminuent à : $\varepsilon_{\perp}^{(\sigma)} = 10,08$ et $\varepsilon_{\parallel}^{(\sigma)} = 8,31$, ce qui permet de constater que la composante piézoélectrique a une contribution importante dans la direction perpendiculaire à l'axe optique alors qu'elle est faible le long de cet axe. Ceci conduit à une légère anisotropie du composé BaZnO₂.

Dans le cas d'une poudre de BaZnO₂, la moyenne des valeurs précédentes donne :

$\langle \varepsilon^{(\sigma)} \rangle = 10,04$ sans la correction dite de « ciseau » et $\langle \varepsilon^{(\sigma)} \rangle = 9,49$ avec la correction.

Typiquement, $\varepsilon^{(\sigma)}$ devrait être comparé à des mesures diélectriques en courant alternatif pour des fréquences beaucoup plus faibles que celles de la résonance du matériau tandis que $\varepsilon^{(\eta)}$ devrait être mesuré à des fréquences beaucoup plus élevées que celles de la résonance de l'échantillon.

IV-2 Mesures expérimentales

Des mesures diélectriques ont été réalisées sur la phase BaZnO₂. L'échantillon est une céramique de 13 mm de diamètre et de 2,6 mm d'épaisseur. Une surface de contact a été créée par un dépôt d'électrodes de platine pulvérisées sur les deux côtés de la pastille.

La permittivité diélectrique *relative*, ε'_r , et les pertes diélectriques, $\tan\delta$, ont été étudiées sous atmosphère inerte (azote) avec un spectromètre diélectrique Novocontrol BDS 4000 en fonction de la température dans la gamme 163-473 K et à la vitesse de 1 K.min⁻¹.

Les mesures de la permittivité diélectrique ont été réalisées en fonction de la fréquence (1 kHz, 2 kHz, 4 kHz, 8 kHz, 20 kHz et 50 kHz) et de la température. La permittivité relative, ou constante diélectrique ε'_r normalisée par rapport au vide, est présentée sur la **Figure 4.8**. Nous observons que ε'_r est presque indépendante de la fréquence jusqu'à 300 K et s'élève

rapidement au-dessus de 350 K, un comportement très similaire à celui déjà observé dans le cas du quartz- α ^[50] et de GaPO₄.^[118]

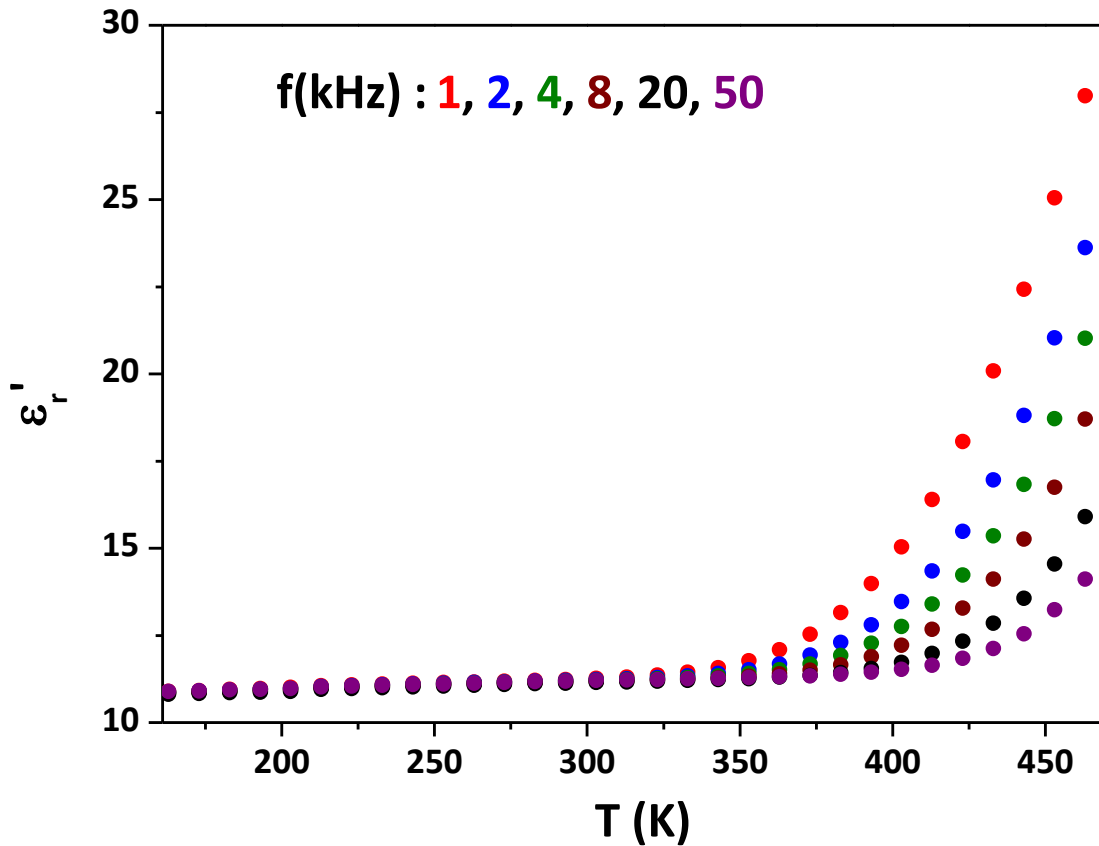


Figure 4.8 : Susceptibilité diélectrique relative de BaZnO₂ en fonction de la température et de la fréquence.

Les mesures de la constante diélectrique réalisées sur la pastille de BaZnO₂ à 1 kHz et à la température de 163 K sont reliées à $\epsilon^{(\sigma)}$ dans le cas des calculs théoriques par DFT. Dans ces conditions de fréquence et de température, la valeur de la susceptibilité diélectrique expérimentale de BaZnO₂ est égale à $\epsilon'_r = \langle \epsilon^{(\sigma)} \rangle = 10,8$, valeur qui est proche de celle calculée ($\epsilon^{(\sigma)}$) pour la poudre de BaZnO₂ (moyenne des susceptibilités parallèles et perpendiculaires à l'axe optique). En comparaison avec la valeur expérimentale du quartz- α ($\epsilon'_r = 4,96$),^[50] BaZnO₂ présente alors une susceptibilité diélectrique supérieure.

Nous avons aussi extraits les résultats des pertes diélectriques, $\tan\delta$, dans le matériau BaZnO₂ en fonction de la température et de la fréquence et elles sont représentées sur la **Figure 4.9**.

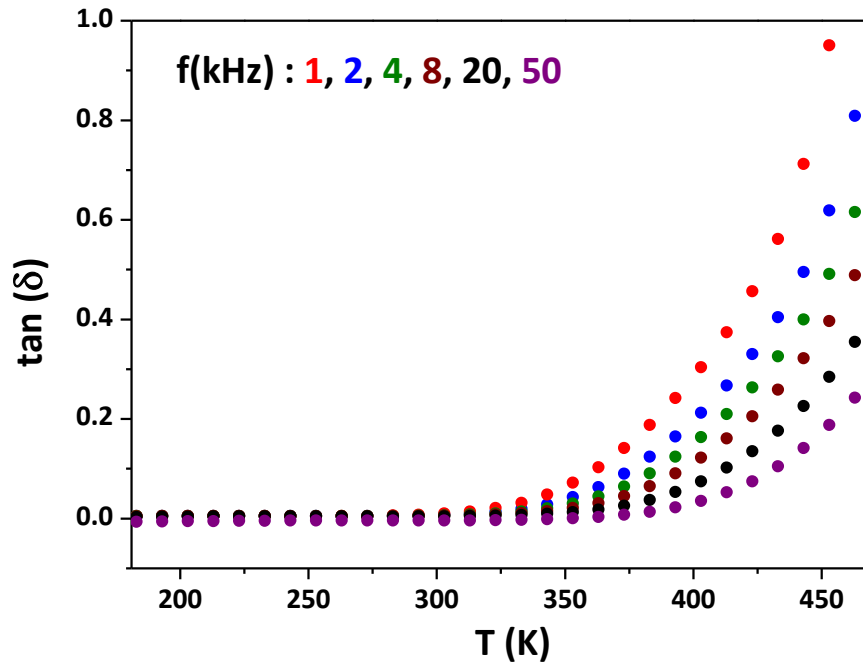


Figure 4.9 : Pertes diélectriques de BaZnO₂ en fonction de la température et de la fréquence.

On constate que dans l'intervalle 175 K - 300 K, le facteur de dissipation $\tan(\delta)$ présente un comportement similaire pour toutes les fréquences enregistrées. Sa valeur se situe autour de 0,004 et augmente rapidement au-dessus de 350 K et cela d'autant plus vite que la fréquence du champ électrique diminue. Un comportement aussi similaire à celui du quartz- α et de GaPO₄.^[118] La valeur des pertes diélectriques obtenue dans BaZnO₂ est beaucoup plus faibles que celle obtenue dans le cas du quartz- α .^[50]

V- Susceptibilité ONL, $\chi^{(2)}$

La susceptibilité optique non-linéaire du second ordre, $\chi^{(2)}$, est un tenseur de troisième rang lié à la réponse électronique du système et dépendant des fréquences des champs électriques optiques.^[119]

Comme c'est l'usage en optique non-linéaire, nous rapportons ici le tenseur d défini comme :

$$d = \frac{1}{2} \chi^{(2)}$$

Pour un groupe ponctuel D_3 , le tenseur d possède deux éléments indépendants. La forme de ce tenseur est donnée par :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & \cdot & d_{14} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -d_{14} & -d_{11} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

où les indices i et j désignent les composantes cartésiennes dans la notation de Voigt.^[120] La règle de symétrie de Kleinman^[121] permet de réduire ce tenseur à un seul élément indépendant puisque dans ce cas on a : $d_{14} = d_{36} = 0$.

Au laboratoire, la valeur théorique du coefficient de polarisabilité optique non-linéaire de BaZnO_2 a été prédite. Cette valeur calculée de d_{11} à 0 K est estimée à 6,17 pm/V (avec la fonctionnelle LDA) lorsqu'une relaxation complète de la maille élémentaire est appliquée. Par contre, lorsque la correction dite de « ciseau » est appliquée, cette valeur diminue pour atteindre $d_{11} = 3,41$ pm/V.

Les calculs effectués sur les paramètres de maille expérimentaux modifient ces valeurs de moins de 2%, ce qui suggère une faible dépendance au volume. Un calcul avec un maillage de $8 \times 8 \times 8$ points k montre que ces valeurs convergent avec une erreur inférieure à 4%.

Malheureusement, il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques disponibles dans la littérature sur la génération de deuxième harmonique sur le matériau BaZnO_2 pour estimer la fiabilité de cette prédiction.

Néanmoins, la comparaison avec des données du quartz- α montre que BaZnO_2 devrait avoir une génération de seconde harmonique largement supérieure à SiO_2 ^[18] d'un ordre de grandeur.

Ainsi, la valeur d_{11} prédite par nos calculs (3,41-6,17 pm/V) associée à la stabilité thermique élevée de BaZnO_2 (jusqu'à 1273 K) pourrait faire de ce matériau un candidat prometteur pour les applications d'optique non-linéaires par rapport au quartz- α .

Dans une autre étude, la substitution d'atomes de Ba par des atomes de Pb incluant des paires électroniques non liantes pourrait être encore plus intéressante car d_{11} pourrait atteindre une valeur de 10,87 pm/V (sans correction du « ciseau»), et donc une efficacité d'environ 1,8 fois supérieure à BaZnO_2 . Cependant, la synthèse et la stabilité du monocristal de PbZnO_2 ne sont pas claires.

VI- Réponse Electro-Optique (EO)

À ce stade du travail, toutes les quantités requises pour la détermination de la réponse EO de la phase BaZnO₂ ont été calculées par DFT. Leurs valeurs à 0 K obtenues par calcul (Raman, IR, diélectriques) ont été comparées à celles disponibles expérimentalement et nous avons vu au cours de ce chapitre qu'elles étaient en excellent accord, suggérant ainsi une prédiction fiable de la réponse EO de BaZnO₂.

Le tenseur EO a deux coefficients indépendants:

$$r_{ij} = \begin{pmatrix} r_{11} & \cdot & \cdot \\ -r_{11} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ r_{41} & \cdot & \cdot \\ \cdot & -r_{41} & \cdot \\ \cdot & -r_{11} & \cdot \end{pmatrix}$$

où les indices i et j désignent les composantes cartésiennes dans la notation de Voigt.^[120] Ces deux coefficients r_{11} et r_{41} sont uniquement liés aux modes E car ils sont tous les deux polaires et actifs en Raman. Les contributions électroniques et ioniques à la réponse EO sont rapportées dans le **Tableau 4.12**. Seul le coefficient r_{11} a une contribution électronique due à l'imposition de la symétrie de Kleinman ($d_{14} = d_{25} = 0$) dans le calcul des susceptibilités non-linéaires de second ordre.

		ω_m (cm ⁻¹)	r_{11} (pm/V)	r_{41} (pm/V)
électronique		-	-1,80	0
ionique	TO1	95	0,02	0,02
	TO2	104	-0,01	0,08
	TO3	144	-0,03	0,01
	TO4	177	-0,53	0,03
	TO5	205	-0,01	-0,02
	TO6	245	-0,02	-0,03
	TO7	282	-0,23	-0,16
	TO8	296	-0,64	-0,30
	TO9	356	-0,01	0,07
	TO10	538	0,27	0,08
	TO11	653	-0,01	-0,04
Somme (phonon)			-1,20	-0,26
Total			-3,00	-0,26

Tableau 4.12 : Contributions électroniques et ioniques calculées des modes E du tenseur EO

Nous observons que les valeurs globales de r_{11} et r_{41} sont négatives avec une forte anisotropie. Cette anisotropie n'est pas seulement liée à l'absence de la contribution électronique r_{41} car elle est déjà mise en évidence dans la contribution ionique.

La contribution ionique r_{11} est principalement dominée par les modes E (TO4), E (TO7), E (TO8) et E (TO10). A eux quatre, ils représentent 97% de la réponse ionique. Le mode E (TO10) a une contribution ionique positive mais ne contrebalance pas la contribution négative des trois autres modes dominants, ce qui donne une contribution ionique globale négative du coefficient r_{11} de -1,20 pm/V. Considérant que la contribution électronique r_{11} a également un signe négatif, la valeur absolue de la constante électro-optique r_{11} globale pourrait atteindre 3,00 pm/V .

Cette valeur prédite de $r_{11} = 3,00$ pm/V pour le matériau BaZnO₂ est environ 9 fois plus élevée que celle estimée pour le quartz- α ^[18] et 3,5 fois plus élevée que celle estimée pour le matériau isostructural α -GeO₂.^[18]

La valeur de r_{41} est faible, **Tableau 4.12**, en raison de l'absence de la contribution électronique. Chaque mode participe à la contribution ionique r_{41} , en particulier les modes E (TO7) et E (TO8) ont des valeurs négatives élevées.

Lorsque les calculs ont été effectués sur les paramètres du réseau expérimental, nous avons constatés que les valeurs r_{11} et r_{41} ne sont pas significativement modifiées : $r_{11} = -2,98$ pm/V et $r_{41} = -0,26$ pm/V. Un calcul avec un maillage de $8 \times 8 \times 8$ points k montre que ces valeurs convergent avec une erreur inférieure à 3%.

À notre connaissance, il n'y a pas de valeur théorique ou expérimentale des coefficients EO de BaZnO₂ dans la littérature. Les coefficients EO expérimentaux sont extrêmement sensibles à la température, à la stœchiométrie du cristal et à sa concentration en défauts. Ainsi, tous ces facteurs devraient être considérés pour comparer nos prévisions EO à l'expérience dans le futur.

Conclusion du Chapitre

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié la structure cristallographique de BaZnO₂ par affinement Rietveld. BaZnO₂ cristallise dans un système trigonal de groupe d'espace non-centrosymétrique $P3_121$ similaire à celui du quartz- α . Ce résultat était important

pour valider notre procédure de synthèse et la qualité cristalline de la poudre obtenue par réaction à l'état solide.

Nous avons modélisé à 0 K les spectres infrarouge et Raman de cette phase en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le bon accord obtenu avec les résultats expérimentaux nous a permis dans un premier temps de valider nos calculs et ensuite de clarifier une incertitude sur l'attribution des modes de phonons apportée par un jeu de calculs rapportés dans la littérature.

La stabilité chimique et thermique du matériau BaZnO_2 jusqu'à 1273 K a été étudiée sous atmosphère inerte et nous avons constaté que c'est une phase stable chimiquement dans cette gamme de température et qui ne présente donc pas de transition de phase.

Ensuite, nous avons modélisé la susceptibilité diélectrique en la découplant en trois contributions (électronique, phonon et déformation). Des mesures de la constante diélectrique en fonction de la fréquence ont montré un très bon accord de la valeur expérimentale dans la gamme de température [163-473 K] avec celle prédite pour une poudre de BaZnO_2 .

Enfin, nous avons prédit l'amplitude de la susceptibilité non linéaire de second ordre et les réponses électro-optiques (EO). Nous avons montré que ces réponses devraient être supérieures d'un ordre de grandeur à celles rapportées pour le quartz.

En conclusion, BaZnO_2 de structure type quartz- α serait un matériau bifonctionnel, qui présenterait à la fois des performances élevées pour les applications d'optiques non-linéaires du second ordre et de piézoélectricité et ce dans une gamme étendue en température.

CHAPITRE V :
ÉTUDE DE BaCoO₂

Étude de BaCoO₂

Annoncé pour la première fois par Spitsbergen,^[22] le matériau BaCoO₂ est considéré comme une phase ternaire isotype de BaZnO₂ qui cristallise dans le groupe d'espace trigonal $P3_121$ ou $P3_221$. Dans le chapitre I, nous avons présenté les propriétés physiques attendues pour BaCoO₂, notamment les propriétés magnétiques : Co²⁺ en symétrie tétraédrique permet d'envisager un ordre antiferromagnétique au moins à température ambiante. Si cet ordre antiferromagnétique se confirmait expérimentalement, et en combinaison avec son groupe d'espace non-centrosymétrique, il serait possible de considérer un couplage piézo-magnétique. BaCoO₂ pourrait également être un bon candidat comme matériau de stockage d'oxygène car l'instabilité du degré d'oxydation +II du cobalt permet d'envisager l'insertion et la désinsertion d'oxygène en fonction de la pression partielle de O₂ dans le matériau.

BaCoO₂ a été synthétisé sous forme de céramique par réaction par voie solide à haute température. Les conditions de synthèse sont présentées dans le chapitre III. Dans ce chapitre V, nous détaillerons dans la *première partie*, l'étude structurale par diffraction des rayons X sur poudre confirmant la structure de type quartz- α de ce matériau. La *deuxième partie* sera consacrée aux résultats expérimentaux issus des caractérisations par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie Raman ; ils seront confrontés aux modélisations réalisées par calcul de type DFT à 0 K (Patrick Hermet). L'évolution structurale en température, sous air, sera caractérisée par ATG puis par DRX sur poudre et par spectroscopie Raman. La *troisième partie* concernera l'étude des propriétés magnétiques notamment les mesures de la susceptibilité magnétique caractérisant l'ordre antiferromagnétique. La *quatrième partie* portera sur l'étude des propriétés électriques, plus particulièrement sur les mesures de résistivité électrique réalisées en température. Enfin, la *dernière partie* concernera l'étude de l'insertion et de la désinsertion d'oxygène dans la phase $BaCoO_{2+\delta}$ avec $0 < \delta \leq 1$, réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG).

I- Étude de la structure cristallographique de BaCoO₂

I-1 Diffraction des rayons X sur poudre

La nature de la phase BaCoO₂ a été caractérisée par l'acquisition d'un diffractogramme de poudre à 300 K sous air. Même si le matériau est peu sensible à l'air, nous avons pris la précaution de le conserver et de le manipuler dans une boîte à gants avec des conditions d'hygrométrie appropriées.

Le diffractomètre de rayons X sur poudre de type PANalytical X'Pert Pro MPD utilisé pour réaliser l'enregistrement long du diffractogramme de poudre de la phase BaCoO₂ a été décrit dans le chapitre II. Les conditions de cet enregistrement sont regroupées dans le **Tableau 5.1**.

Conditions d'enregistrement des données RX	
Radiation	$\lambda_{CuK\alpha1} = 1,540598 \text{ \AA}$ $\lambda_{CuK\alpha2} = 1,544426 \text{ \AA}$
Domaine angulaire	$10^\circ < 2\theta < 110^\circ$
Pas d'enregistrement	0,016°
Température	300 K
Atmosphère	air
Temps d'acquisition	8h

Tableau 5.1 : Conditions d'acquisition du diffractogramme de poudre de BaCoO₂

Le profil du diffractogramme de poudre déterminé en mode « profile matching » par la méthode Le Bail a conduit à une maille trigonale non-centrosymétrique de groupe d'espace *P*3₁21 (N°152 dans la table internationale de cristallographie), **Figure 5.1**.

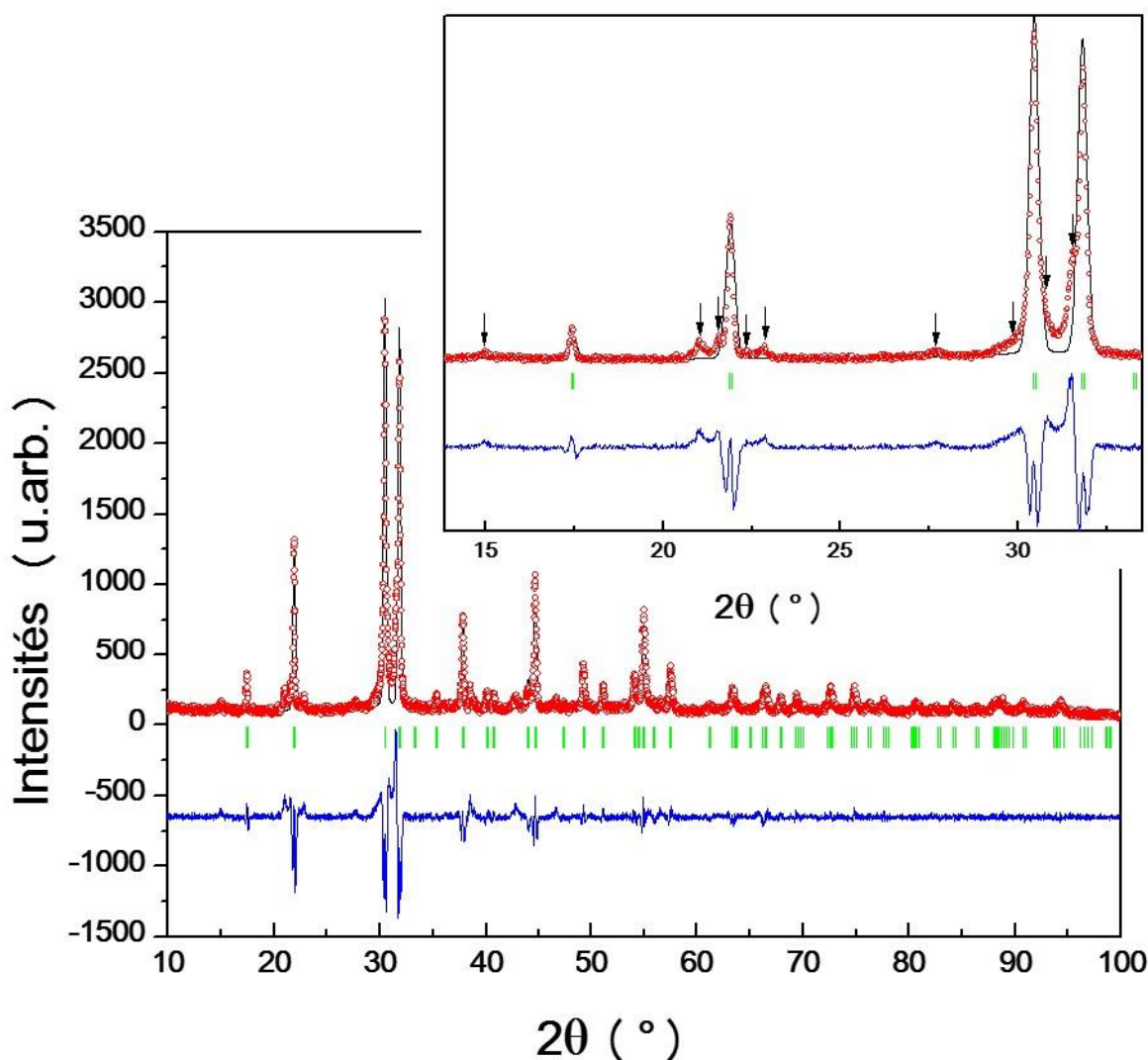


Figure 5.1 : Ajustement de type Le Bail de BaCoO₂ avec le groupe d'espace $P3_121$ dont la position des raies de Bragg est donnée par les tirets verts. Le diffractogramme est composé majoritairement de la phase BaCoO₂ ; l'agrandissement entre 15 et 33° en 2θ montre les pics supplémentaires non indexés par le programme Dicvol.^[122] Les intensités observées sont représentées par des cercles rouges, les intensités calculées en noire et la différence en bleu sont représentées en traits pleins.

L'indexation du diagramme RX avec le groupe d'espace $P3_121$ ne prend pas en compte plusieurs raies supplémentaires situées entre 15 et 33° en 2θ , **Figure 5.1**. Cela signifie que notre matériau BaCoO₂ n'est pas pur et qu'une seconde phase doit être identifiée.

Afin de déterminer à quel composé ces réflexions supplémentaires correspondent, nous avons superposé au diffractogramme RX de BaCoO₂, trois diagrammes RX de composés de type BaCoO_{2,5} (phase I et phase II) obtenus au cours des expériences réalisées lors de la

recherche des conditions de synthèse de la phase trigonale de $BaCoO_2$, **Figure 5.2**. Les conditions d'obtentions de ces phases et leurs caractérisation structurales sont données dans les paragraphes I-2 et I-3 ci-dessous.

L'analyse de la **Figure 5.2** montre que les raies supplémentaires (lignes verticales noires en pointillées) correspondent bien à celles de la phase $BaCoO_{2,5}$ (phase II) synthétisée par ATG sous vide secondaire de 10^{-5} mbar pendant 15h.

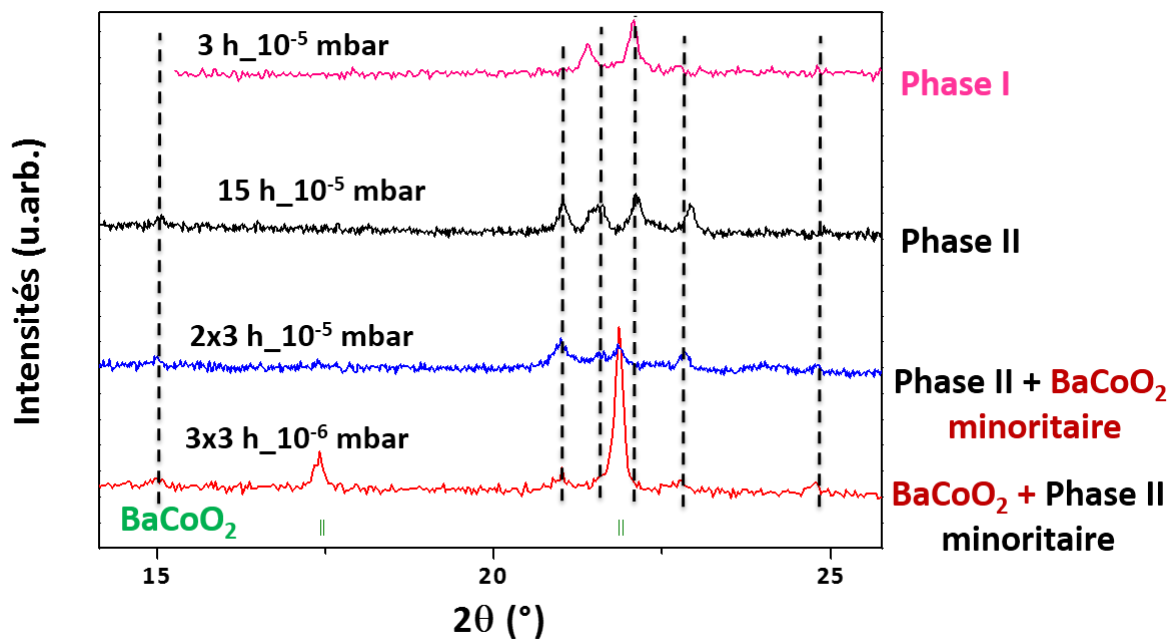


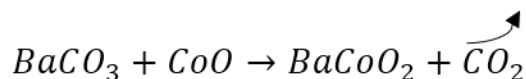
Figure 5.2 : Comparaison des diffractogrammes RX de poudre de $BaCoO_2$ avec ceux des phases de type $BaCoO_{2,5}$ (phase I et phase II). Les lignes verticales noires en pointillées sont celles représentant les réflexions supplémentaires observées pour $BaCoO_2$ entre 15 et 33° en 2θ associées à ces phases de type $BaCoO_{2,5}$. Les marqueurs en vert correspondent aux raies de Bragg de $BaCoO_2$ dans le groupe d'espace $P3_121$.

I-2 Phases de type $BaCoO_{2,5}$

Au cours de la recherche des conditions de synthèse de $BaCoO_2$ d'autres composés intermédiaires ont été observés. En effet, lors de la synthèse sous vide secondaire décrite précédemment, plusieurs polytypes peuvent exister entre le cobalt de degré d'oxydation +II et celui de degré d'oxydation +IV en fonction de la valeur du vide.

I-2-a Brownmillerite de type $BaFeO_{2,5}$

Nous avons réalisé une synthèse par ATG sous vide secondaire à $P_{O_2} = 10^{-5} \text{ mbar}$, en partant d'un mélange stœchiométrique de précurseurs de carbonate de baryum $BaCO_3$ et d'oxyde de cobalt CoO , dans le but de synthétiser le composé $BaCoO_2$. La réaction chimique peut être schématisée selon l'équation :



Ces mesures ont été effectuées jusqu'à 1273 K avec une rampe de $2,5 \text{ K/min}$ suivies d'un palier de 3 h à la température maximale. Pour le retour à l'ambiante, aucune rampe de refroidissement n'a été programmée. Le four a été juste éteint. A la fin de la montée en température, nous avons obtenu une perte de masse d'environ $16,57\%$ qui correspond au dégazage de CO_2 (**Figure 5.3**).

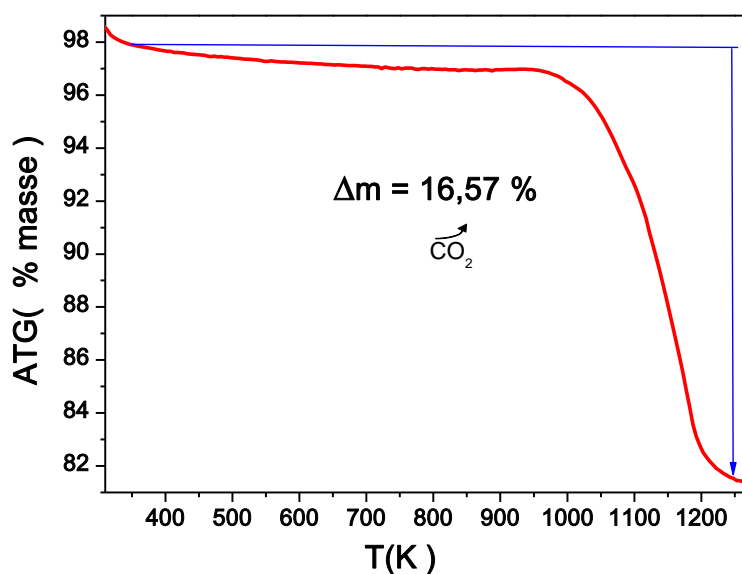


Figure 5.3 : ATG de la poudre issue du mélange réactionnel de $BaCO_3 + CoO$ avec un palier de 3 h de temps à 1273 K .

Au regard de la réaction chimique de départ, on s'attendait à former le composé stœchiométrique $BaCoO_2$. Mais après caractérisation de la poudre par DRX, nous avons obtenu un diffractogramme dont les réflexions sont similaires à celles de la phase Brownmillerite (BWN) $BaFeO_{2,5}$ déjà connue.^[123] Nous avons alors associé notre composé à une phase BWN de type $BaCoO_{2,5}$ (phase I). Un ajustement du profil de raie par la méthode Le Bail a été réalisé et le résultat est représenté sur la **Figure 5.4**.

NB : Il est intéressant de noter qu'il s'agit de la première phase BWN synthétisée dans le ternaire Ba-Co-O à notre connaissance.

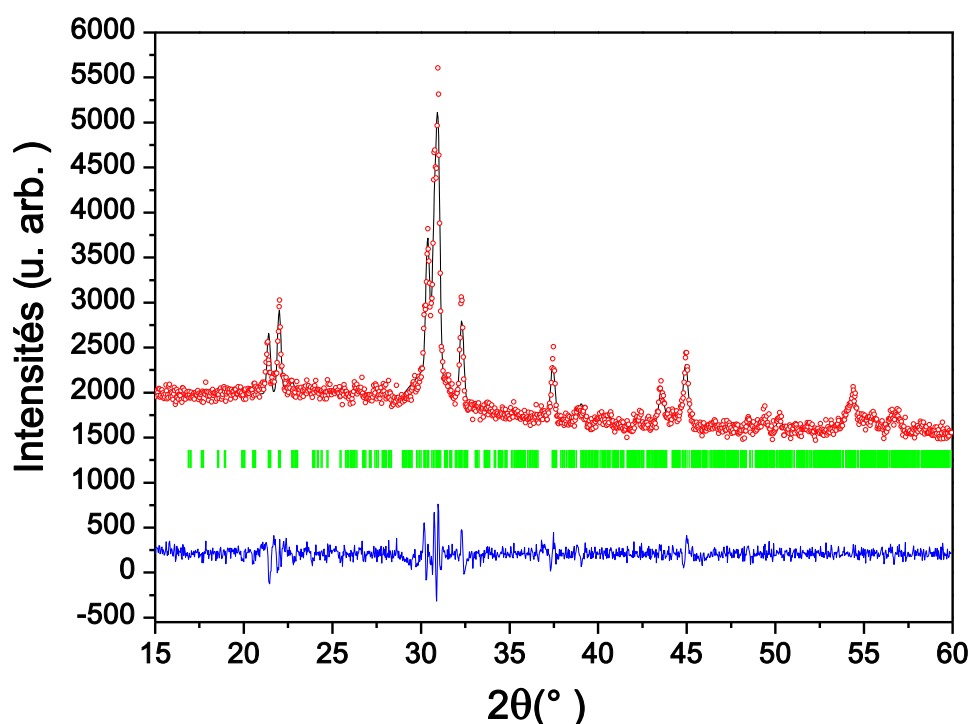


Figure 5.4 : Ajustement du profil par la méthode Le Bail de la phase $BaCoO_{2,5}$. Les intensités observées sont représentées par des cercles rouges, les intensités calculées en noire et la différence en bleue sont représentées en traits pleins. Les traits verticaux en vert marquent les positions de Bragg de $BaCoO_{2,5}$ dans le groupe d'espace $P2_1/c$.

Les paramètres de maille de $BaCoO_{2,5}$ en comparaison avec ceux de $BaFeO_{2,5}$, sont regroupés dans le **Tableau 5.2**.

Phases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	G.E
$BaCoO_{2,5}$	6,921 (4)	11,7681 (6)	23,512 (14)	98,22 (6)	1888,49	$P2_1/c$
$BaFeO_{2,5}$ ^[123]	6,969 (1)	11,724 (1)	23,431 (5)	98,74 (3)	1892,18	$P2_1/c$

Tableau 5.2 : Paramètres de maille de la phase $BaCoO_{2,5}$ et ceux de $BaFeO_{2,5}$.

Les différents facteurs d'accord obtenus après l'ajustement Le Bail de cette phase dans le groupe d'espace $P2_1/c$ sont regroupés dans le **Tableau 5.3**.

R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	R_{Bragg} (%)	R_F (%)	χ^2
2,66	3,59	2,31	1,67	0,939	2,40

Tableau 5.3 : Facteurs d'accord après ajustement du profil de raie par la méthode Le Bail.

La phase Brownmillerite peut être considérée comme une structure qui découle de la phase pérovskite ABO_3 ^[124] déjà connue, avec un arrangement ordonné des lacunes d'oxygènes. Cette structure peut être décrite par une alternance de couches d'octaèdres et de tétraèdres le long d'un axe bien défini. Elle est représentée sur la **Figure 5.5**.

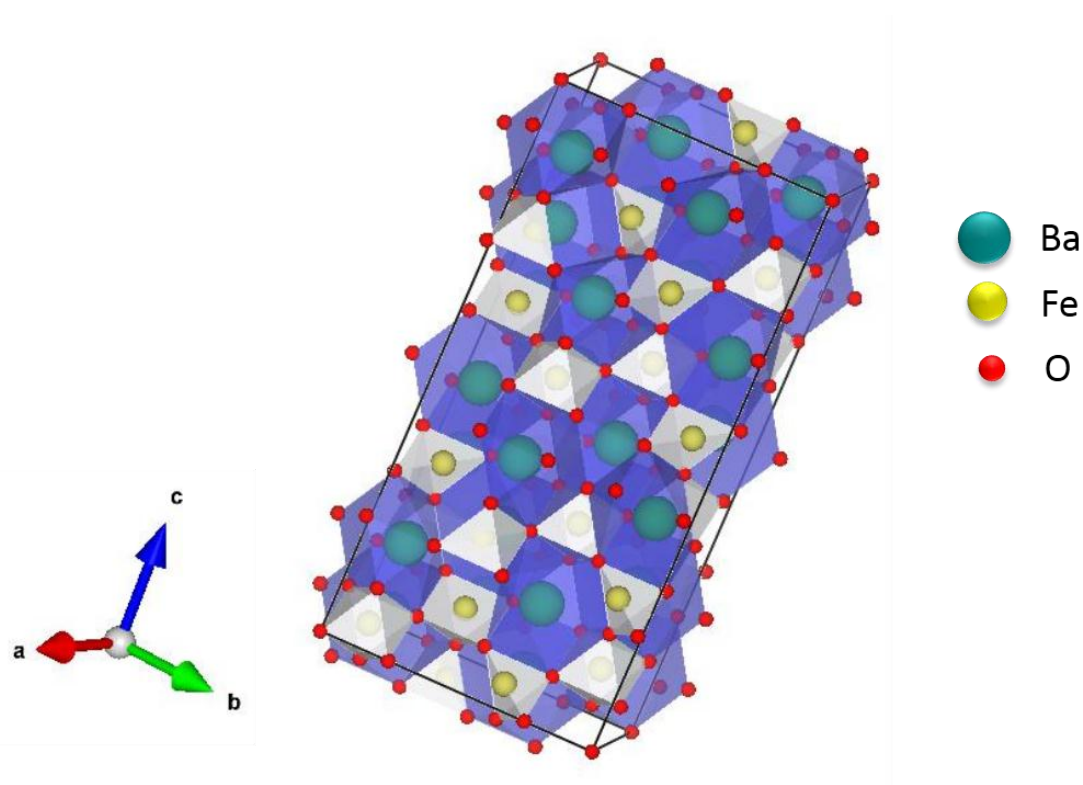


Figure 5.5 : Représentation de la structure type Brownmillerite $BaFeO_{2,5}$ ^[123] avec un empilement d'octaèdres et de tétraèdres liés par leurs côtés.

I-2-b Brownmillerite modifiée

Toujours dans le but de rechercher les conditions de synthèse de la phase $BaCoO_2$ par mesures ATG, nous avons refait une nouvelle synthèse du mélange stœchiométrique de départ à savoir $BaCO_3$ et CoO , toujours sous vide secondaire de $10^{-5} mbar$ jusqu'à 1273 K avec une rampe de 2,5 K/min, cependant, le palier à la température la plus haute a été rallongé à 15h.

On obtient une légère augmentation de la variation de la perte de masse par rapport à celle de la première réaction qui se situe dans ce cas à environ 16,75%. Cette perte de masse est proche du dégazage d'une molécule de CO₂ et est représentée sur la **Figure 5.6**.

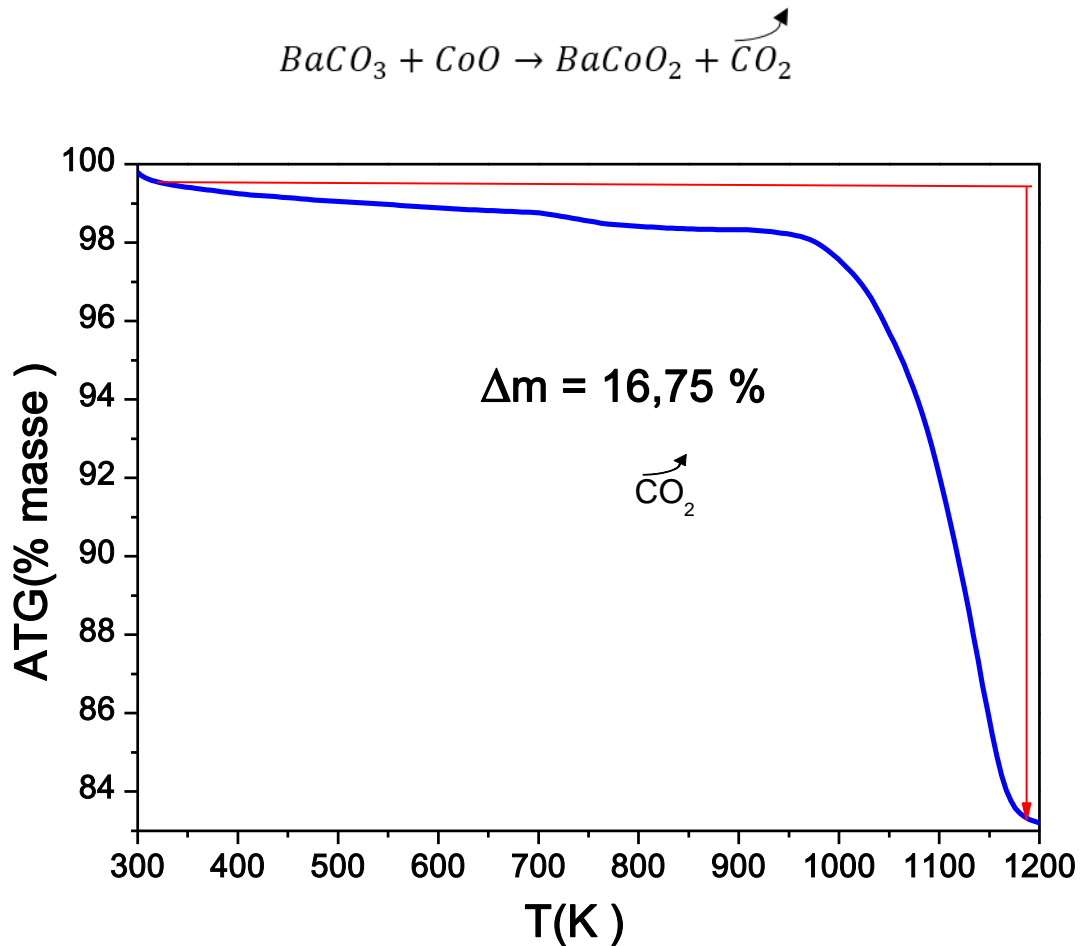


Figure 5.6 : ATG de la poudre issue du mélange réactionnel de $\text{BaCO}_3 + \text{CoO}$ avec un palier de 15h à 1273 K.

Après caractérisation par DRX de la poudre au retour à température ambiante, on obtient cette fois un diffractogramme RX (phase II) légèrement différent du premier (phase I) représenté sur la **Figure 5.4**. Un ajustement Le Bail de ce nouveau diffractogramme RX a été réalisé et le résultat est représenté sur la **Figure 5.7**.

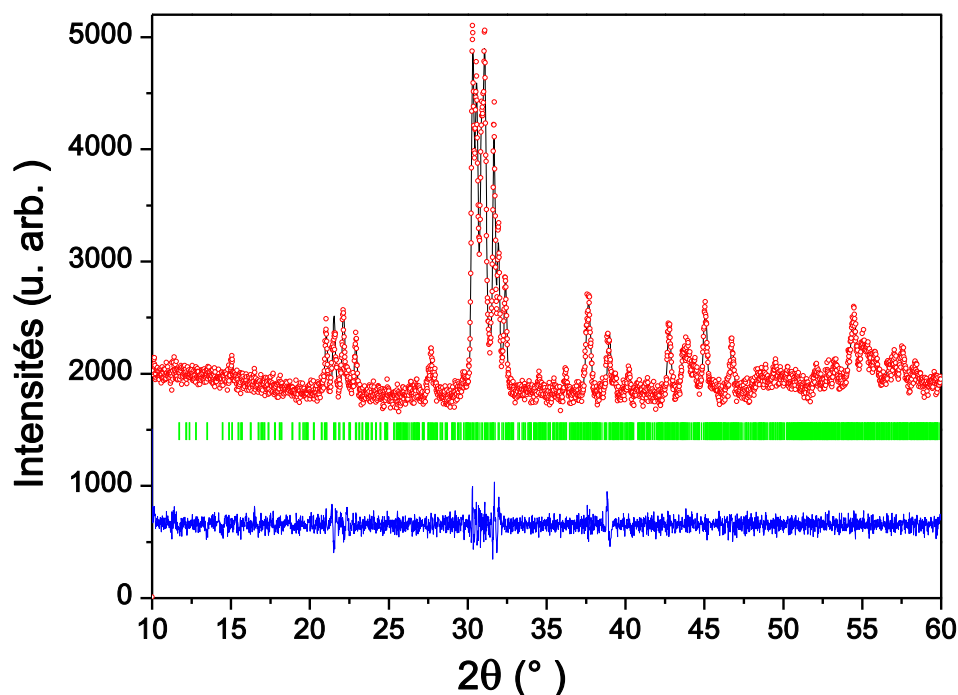


Figure 5.7 : Ajustement du profil de diffraction par la méthode Le Bail. Les intensités observées sont représentées par des cercles rouges, les intensités calculées en noire et la différence en bleue sont représentées en traits pleins. Les traits verticaux en vert marquent les positions de Bragg de $BaCoO_{2,5}$ (phase II) dans le groupe d'espace $P2/m$.

Ce diagramme RX de phase ne correspond pas à celui de la phase BWN rencontrée dans le paragraphe I-2.a, cependant si on regarde les paramètres de maille déterminés par le programme d'indexation Dicvol^[122] (**Tableau 5.4**), nous pouvons dire qu'ils sont en relation avec ceux de $BaCoO_{2,5}$ et de $BaFeO_{2,5}$, notamment au niveau de l'angle $\beta = 98,31$. Il est donc tout à fait possible que nous soyons en présence d'une phase $BaCoO_{2,5}$ de type Brownmillerite modifiée par rapport à la première (paragraphe I-2.a). Le volume de la maille a diminué d'environ 160 \AA^3 en comparaison avec celui de $BaCoO_{2,5}$, en accord avec une désinsertion d'atome d'oxygène continue vers la structure de $BaCoO_2$.

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	G.E	V (Å ³)
$BaCoO_{2,5}$ (BWN modifié)	22,868 (10)	7,309 (3)	10,443 (4)	98,31 (3)	$P2/m$	1728,19
$BaCoO_{2,5}$ (BWN)	6,921 (4)	11,768 (6)	23,512 (14)	98,22 (6)	$P2_1/c$	1888,49
$BaFeO_{2,5}$ ^[123] (BWN)	6,969 (1)	11,724 (1)	23,431 (5)	98,74 (3)	$P2_1/c$	1892,18

Tableau 5.4 : Récapitulatif des paramètres de maille de la phase Brownmillerite $BaFeO_{2,5}$ et celle de type $BaCoO_{2,5}$.

Les différents facteurs d'accord obtenu après l'ajustement Le Bail de cette phase $BaCoO_{2,5}$ modifiée, dans le groupe d'espace $P2/m$ sont regroupés dans le **Tableau 5.5**.

R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	R_{Bragg} (%)	R_F (%)	χ^2
2,03	2,62	2,23	1,81	2,03	1,38

Tableau 5.5 : Facteur d'accord de $BaCoO_{2,5}$ modifiée après un ajustement du profil par la méthode Le Bail.

L'obtention de ses deux composés de type $BaCoO_{2,5}$ permet de constater en effet, que la synthèse de $BaCoO_2$ se réalise par transformations topotactiques successives en passant par des phases intermédiaires de type Brownmillerite.

I-3 Affinement Rietveld de $BaCoO_2$

Un affinement complet de la structure de $BaCoO_2$ a été réalisé grâce à la méthode Rietveld^[98] dans le groupe d'espace $P3_121$ à partir des données obtenues par DRX sur poudre à température ambiante. Les coordonnées atomiques théoriques utilisées précédemment lors de l'affinement de $BaZnO_2$ [Ba (0,314 ; 0 ; 1/3), Zn (0,418 ; 0 ; 5/8) et O (0,698 ; 0,118 ; 0,040)] ont été choisies comme modèle de départ.

Après cet affinement, nous avons ajouté à $BaCoO_2$, les données issues de l'ajustement Le Bail de la phase BWM modifiée $BaCoO_{2,5}$ de groupe d'espace $P2/m$ (représentée sur la **Figure 5.7**) puisque les réflexions supplémentaires observées dans $BaCoO_2$, **Figure 5.1**, ont

été identifiées comme étant celles de cette phase. Le résultat obtenu à la fin de l'affinement est représenté sur la **Figure 5.8**.

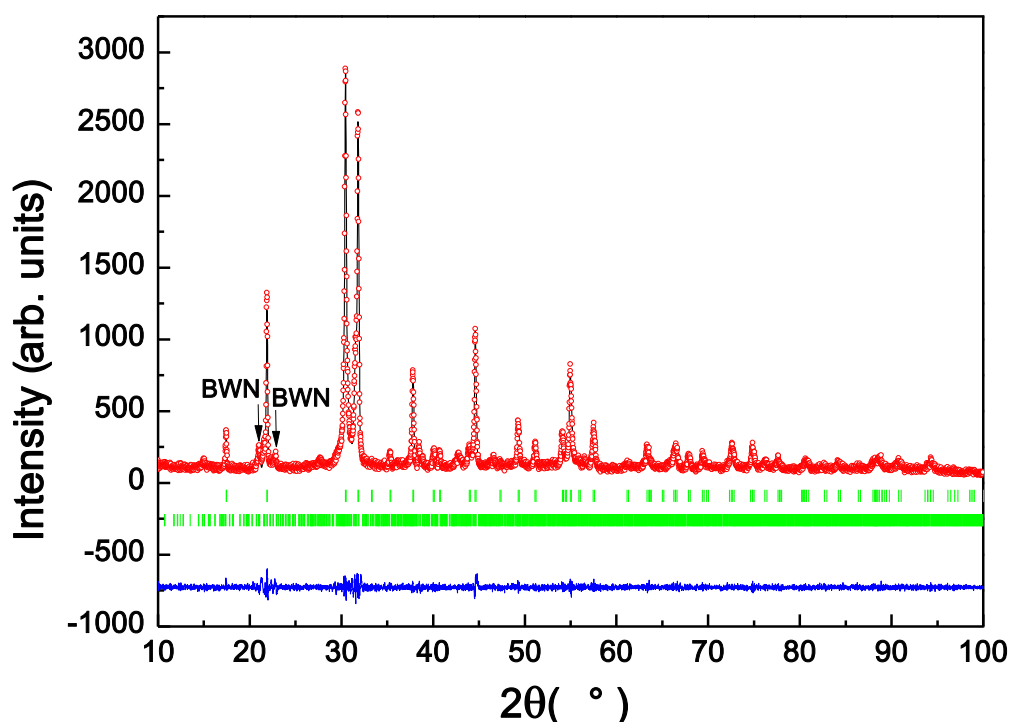


Figure 5.8 : Diffractogramme RX à 300 K issu de l'affinement de la structure du composé $BaCoO_2$. Les intensités observées sont représentées par des cercles rouges, les intensités calculées en noir et la différence en bleu sont représentées en traits pleins. Les traits verticaux en vert marquent les positions de Bragg de $BaCoO_2$ en haut et de $BaCoO_{2,5}$ modifié en bas.

Le profil de raie a été ajusté à l'aide de la fonction dite Thompson-Cox-Hastings (fonction n°7 dans le logiciel Fullprof Suite). Les paramètres d'ajustement de largeur à mi-hauteur U, V et W ont été initialement déterminés lors de l'ajustement Le Bail. La stratégie de l'affinement a conduit dans un premier temps à affiner tous les paramètres de la phase $BaCoO_2$, en commençant par l'ajustement des 3 paramètres de la largeur à mi-hauteur, des paramètres de maille. Les 2 variables décrivant le facteur de forme du profil de la fonction Thompson-Cox-Hastings, les deux paramètres d'asymétrie ainsi que les positions atomiques ont été affinées. Les facteurs de Debye Waller B_{iso} ont été fixés et sont ceux utilisés lors de l'affinement de $BaZnO_2$.

Les paramètres de maille expérimentaux obtenus après l'affinement sont regroupés dans le **Tableau 5.6** et sont en accord avec ceux précédemment obtenus dans la littérature.^[22]

	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	ρ (g.cm ⁻³)
$BaCoO_2$ présent	5,86907 (10)	6,75419 (16)	1,150805	201,460 (7)	5,645
$BaCoO_2$ Litt. [1]	5,85	6,73	1,144	-	-

Tableau 5.6 : Paramètres de maille, volume et densité de la maille obtenus lors des affinements Rietveld de $BaCoO_2$.

NB : En comparaison avec $BaZnO_2$, on constate que $BaCoO_2$ présente bien des paramètres de maille et un volume de maille similaire.

Toutes les données cristallographiques issues de l'affinement Rietveld ainsi que les conditions de l'affinement et les fonctions d'ajustement sont regroupées dans le **Tableau 5.7**.

Données cristallographiques	
Symétrie	Trigonal
Groupe d'espace	$P3_121$
Groupe ponctuel	32
Multiplicité générale	6
Masse molaire	228,26 g.mol ⁻¹
Conditions d'affinement (RX)	
Nombre de phases	2
Formule du composé	$BaCoO_2$
Nombre de paramètres affinés	14
Fonction de profil	U= 0,2845, V= -0,1732 et W= 0,0331 X= 0,1596 et Y = 0,0029
Facteurs d'accord	
R_p (%)	6,71
R_{wp} (%)	8,89
R_{exp} (%)	7,99
R_{Bragg} (%)	3,83
R_F (%)	3,93
χ^2	1,24

Tableau 5.7 : Données cristallographiques, conditions d'affinement et facteurs d'accords de l'affinement Rietveld du diffractogramme RX sur poudre de $BaCoO_2$ à 300 K.

Les coordonnées ou positions atomiques ainsi que les paramètres de déplacement atomiques (B_{iso}) ont été affinés. Ils sont présentés dans le **Tableau 5.8**.

x -Ba	0,3523 (15)
B_{iso} - Ba	2,13 (3) Å ²
x -Co	0,398 (3)
B_{iso} - Co	2,06 (7) Å ²
x -O	0,687 (3)
y -O	0,121 (5)
z -O	0,075 (3)
B_{iso} - O	4,2 (4) Å ²

Tableau 5.8 : Coordonnées atomiques et déplacement atomiques isotrope (Å²) de BaCoO₂.

Les facteurs de température isotrope du baryum, du cobalt et de l'oxygène étant particulièrement très grand (supérieurs à 2), il était préférable de les fixer à 1,0.

I-4 Description de la structure cristalline de BaCoO₂

La structure de la phase $BaCoO_2$ comme décrite précédemment est de type quartz- α . L'axe hélicoïdal 3_1 de cette maille trigonale est défini par l'arrangement de tétraèdres CoO₄ connectés par leurs sommets autour de l'atome de baryum qui est dans une coordinence distordue de huit atomes d'oxygènes (4+2+2). Elle est représentée sur la **Figure 5.9**.

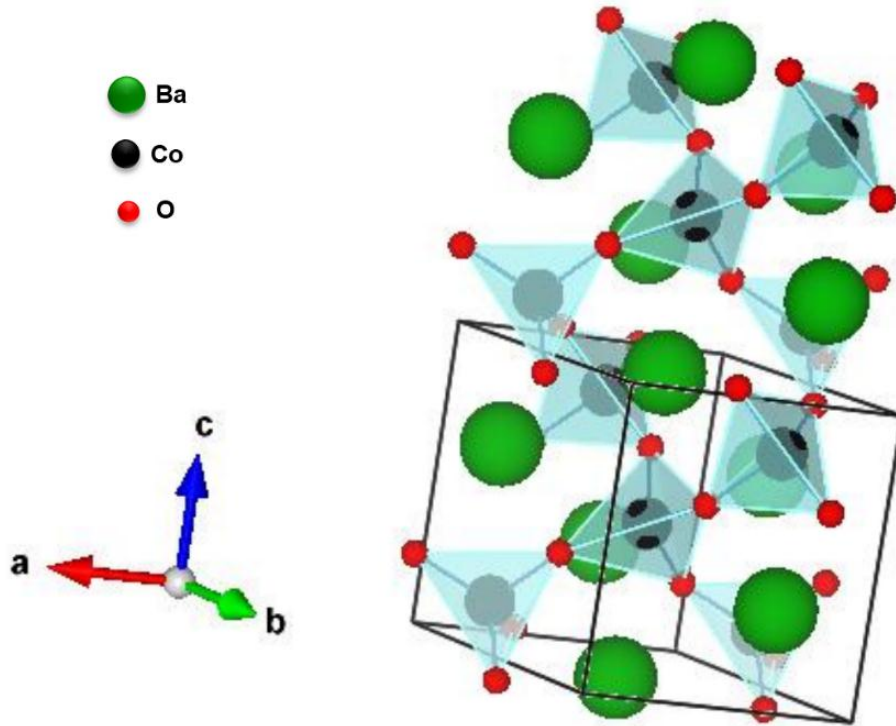


Figure 5.9 : Structure trigonale non-centrosymétrique de $BaCoO_2$ de groupe d'espace $P3_121$ (ou $P3_221$) obtenue après affinement Rietveld des données de diffraction des RX sur poudre.

Les atomes de baryum et de cobalt sont localisés en position spéciale respectivement sur les sites $3a$ ($x, 0, 1/3$) et $3b$ ($x, 0, 5/6$). Les atomes d'oxygènes sont quant à eux localisés en position générale $6c$ (x, y, z) selon Wyckoff.

Les principales distances interatomiques extraites de l'affinement Rietveld dans le groupe d'espace $P3_121$ (ou $P3_221$) de cette phase sont rassemblées dans le **Tableau 5.9**.

Type d'atomes	Distance (Å)
$2 \times d_{Ba-O}$	2,49 (3)
$2 \times d_{Ba-O}$	2,78 (2)
$2 \times d_{Ba-O}$	3,14 (2)
$2 \times d_{Ba-O}$	3,13 (3)
$2 \times d_{Co-O}$	2,04 (3)
$2 \times d_{Co-O}$	1,94 (3)

Tableau 5.9 : Distances atomiques extraites de l'affinement de la phase $BaCoO_2$.

La structure cristalline de $BaCoO_2$ n'avait jamais été caractérisée expérimentalement. Cette étude expérimentale de la structure cristalline de cette phase est la toute première à notre connaissance. La distance d_{Co-O} la plus courte est égale à 1,94 Å alors que la plus grande est celle égale à 2,04 Å. Avec l'atome de baryum, on obtient des distances particulièrement grandes avec notamment $d_{Ba-O} = 3,14$ Å. Toutes ces valeurs restent tout à fait correctes, en comparaison avec celles de la phase isotype $BaZnO_2$. Ici le rayon ionique du baryum est égal à $r_{Ba} = 1,42$ Å, celui du cobalt est $r_{Co} = 0,745$ Å et celui de l'oxygène est égale à $r_O = 1,4$ Å.

Nous avons aussi extraits les valeurs des différents angles autour de l'atome de cobalt (\widehat{OCoO}) et les résultats sont présentés dans le **Tableau 5.10**.

\widehat{OCoO}	101 (2)
\widehat{OCoO}	99,8 (17)
\widehat{OCoO}	105 (2)
\widehat{OCoO}	145 (2)
\widehat{OCoO}	100 (2)
\widehat{OCoO}	101,3 (20)

Tableau 5.10 : Récapitulatif des angles autour de l'atome de cobalt dans la structure de $BaCoO_2$.

Les valeurs des angles autour de Co, dans $BaCoO_2$ varient entre $99,8^\circ$ et 145° , valeurs tout à fait comparables à celles mentionnées pour $BaZnO_2$.

Conclusion

L'étude de la structure cristallographique que nous avons effectuée sur le composé $BaCoO_2$ synthétisé sous forme de céramique et caractérisé par DRX sur poudre nous a permis de vérifier / confirmer que :

- Le groupe d'espace $P3_121$ non-centrosymétrique correspond bien à celui attendu. Il appartient au système trigonal similaire à celui du quartz.
- Les paramètres de mailles obtenus après affinement de la structure dans le groupe d'espace $P3_121$ sont en parfait accord avec ceux obtenus pour $BaZnO_2$.
- L'affinement structural a conduit à un facteur d'accord $R_{Bragg} = 3,83\%$ et $\chi^2 = 1,24$.

- Dans la structure de $BaCoO_2$, l'atome de baryum est en coordinence distordue de huit atomes d'oxygènes. Le cobalt de degré +II est quant à lui en environnement tétraédrique de quatre atomes d'oxygènes.
- L'instabilité du degré d'oxydation du cobalt (+II / +III / + IV) a permis de synthétiser des phases intermédiaires de type Brownmillerite. Ceci nous a permis de constater qu'au final, la synthèse de $BaCoO_2$ se réalise par transformations topotactiques en passant par des étapes intermédiaires.

II- Modes de phonons optiques - Analyse vibrationnelle

Pour rappel, la représentation irréductible du groupe ponctuel D_3 des modes de phonons en centre de zone (point- Γ) de la phase trigonale non-centrosymétrique de $BaCoO_2$ est :

$$\Gamma = 5A_1 \oplus 6A_2 \oplus 11E$$

où les représentations A_1 et A_2 , non dégénérées sont actives respectivement en Raman et en IR. La représentation E , doublement dégénérée est active à la fois en Raman et en IR.

Les phonons optiques de $BaCoO_2$ n'ont jamais été déterminés dans la littérature. Ainsi, des calculs théoriques par DFT utilisant le code ABINIT ont été réalisés dans le but de prédire les différents modes de vibration optiques existants dans ce composé.

II-1 Mode calculés (ABINIT) à T=0 K

Le **Tableau 5.11** rassemble les fréquences de phonons optiques transverses (TO) actifs en Raman et en IR. Ces fréquences de phonons ont été calculées par DFT dans le cas d'un monocristal idéal de $BaCoO_2$ de symétrie trigonale non-centrosymétrique.

Fréquence (cm ⁻¹) (TO)	Mode
627	E
514	A ₂
514	A ₁
507	E
298	E
256	E
247	A ₁
241	A ₂
240	E
217	A ₁
212	A ₂
204	E
194	E
176	A ₂
174	E
143	A ₁
139	E
134	A ₂
111	A ₂
100	E
96	A ₁
79	E

Tableau 5.11 : Fréquences calculées de phonons optiques transverses (TO) pour *BaCoO*₂.

Ces calculs seront comparés aux valeurs expérimentales obtenues sur la poudre de *BaCoO*₂.

II-2 Spectroscopie IR

La plupart des modes de phonons optiques actifs en infrarouge se situent dans le lointain IR, **Tableau 5.11**, ainsi, nous avons réalisé une expérience par spectroscopie IR dans le lointain

en utilisant le polyéthylène (PE) comme liant. Nous avons donc préparé une pastille de référence de 13 mm de diamètre constituée de 70 mg de PE. Pour la mise en forme de l'échantillon, nous avons pesé 4 mg de poudre de $BaCoO_2$ que nous avons mélangés à 70 mg de PE. Puis le mélange a été compacté en forme d'une pastille. La **Figure 5.10** présente le spectre IR expérimental de $BaCoO_2$ enregistré à l'ambiante et le spectre calculé à 0 K en mode absorption.

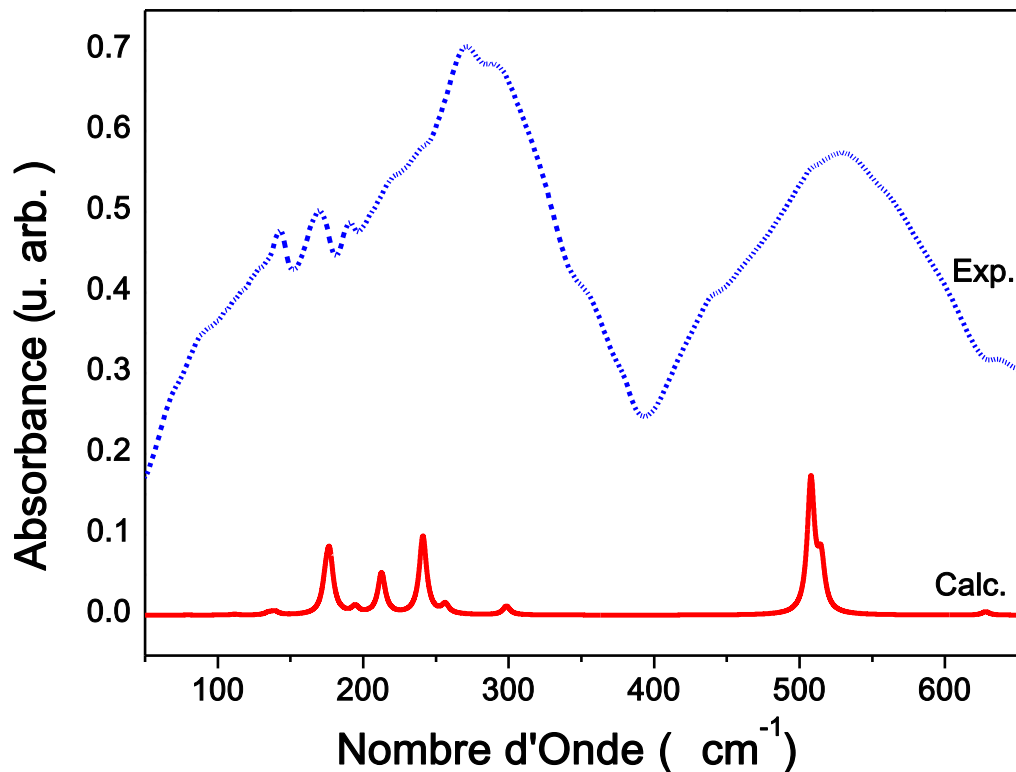


Figure 5.10 : Spectres infrarouge de $BaCoO_2$ calculé à 0 K (Calc.) et expérimental à 300 K (Exp.) en mode absorption.

L'analyse de la **Figure 5.10** montre que les positions des modes expérimentaux de $BaCoO_2$ sont en assez bon accord avec celles calculées. Tous les modes de phonons prédits par les calculs théoriques par DFT, **Tableau 5-11**, sont visibles expérimentalement. L'élargissement du spectre expérimental de $BaCoO_2$ peut être dû probablement à un désordre dans la structure.

II-3 Spectroscopie Raman

L'enregistrement du spectre Raman à la température ambiante a été réalisé sur une céramique de $BaCoO_2$ de 10 mm de diamètre. L'acquisition a été faite avec un laser bleu de longueur d'onde 473 nm avec un objectif X50 longue focale. Le temps d'acquisition du spectre représenté sur la **Figure 5-11** est de 10 min.

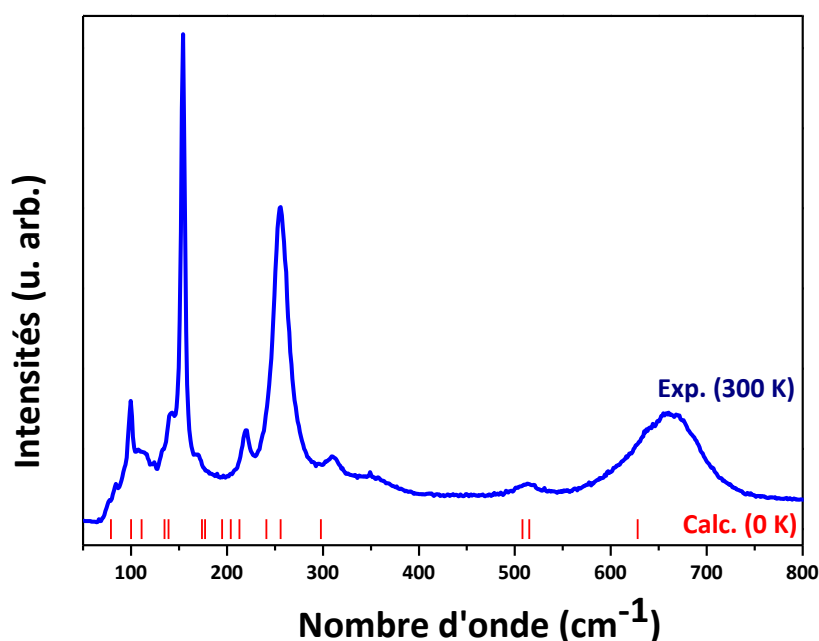


Figure 5.11 : Spectre Raman expérimental de $BaCoO_2$ enregistré à 300 K. Les traits verticaux (en rouge) correspondent aux positions des bandes Raman calculées à 0 K (Calc.)

Les positions expérimentales à 300 K des modes de phonons optiques transverses sont assez bien prédites par les calculs à 0 K. Cette confrontation des résultats expérimentaux avec le calcul DFT permet de s'assurer de la fiabilité des expériences et de valider les simulations.

III- Étude en température de $BaCoO_2$ sous air

Des études en température sous atmosphère d'air, par ATG, diffraction des rayons X sur poudre et par spectroscopie Raman ont été réalisées sur le composé $BaCoO_2$ dans le but de suivre son évolution structurale et vibrationnelle dans ces conditions.

III-1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures d'ATG sous air ont été effectuées sur un échantillon de $BaCoO_2$ à l'aide d'un équipement de type NETZSCH. 54 mg de $BaCoO_2$ a été introduit dans un creuset en Al_2O_3 avant d'être placé dans l'appareil. L'enregistrement a été effectué jusqu'à 1273 K avec une vitesse de rampe de $5 K \cdot min^{-1}$. Pour des raisons techniques, la descente en température n'a pas été enregistrée. Le résultat issu de cette analyse est représenté sur la **Figure 5.12**.

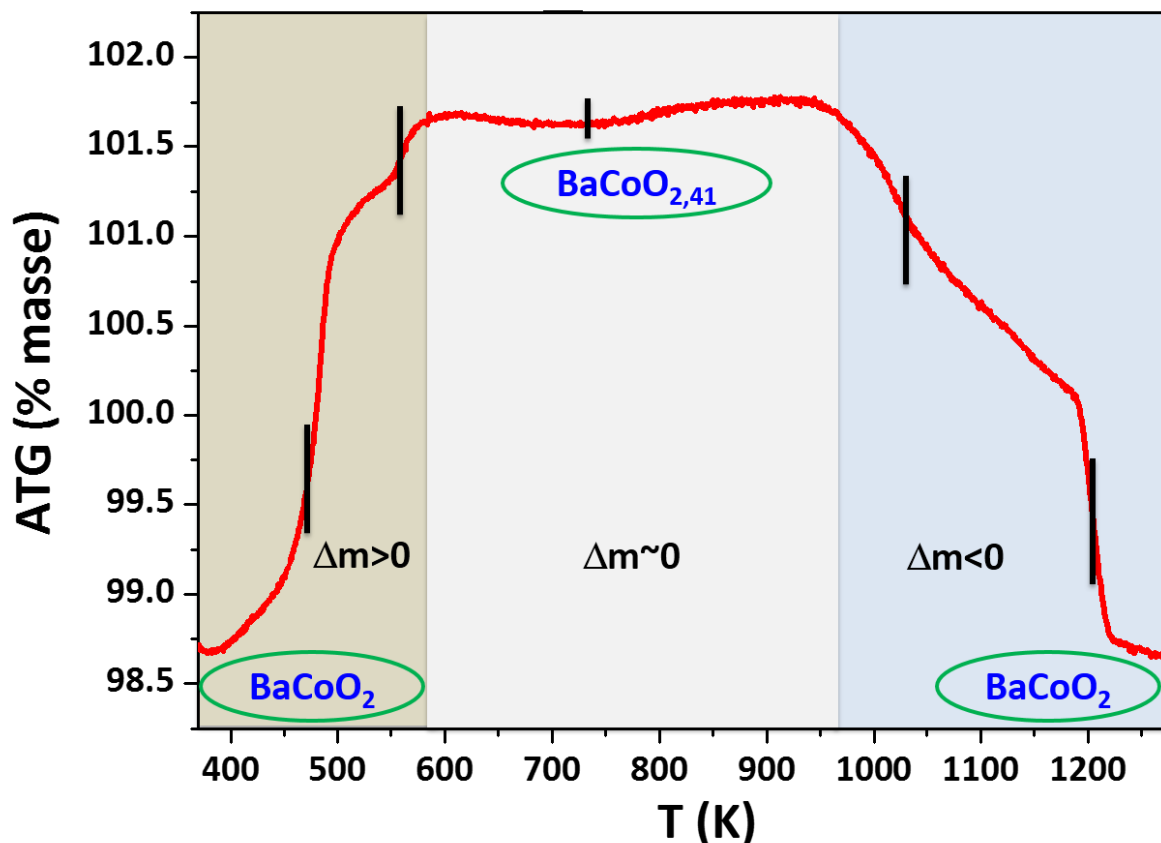


Figure 5.12 : Mesure par ATG sous air du composé $BaCoO_2$.

On observe l'existence de trois régions à travers lesquelles on peut distinguer cinq anomalies (en traits verticaux) au cours de cette analyse thermogravimétrique :

- prise de masse (région I) : $T_{\max} = 570 K$ ($\Delta m > 0$)
- palier (région II) : $T_{\max} : 970 K$ ($\Delta m \sim 0$)
- perte de masse (région III) : $T_{\max} = 1273 K$ ($\Delta m < 0$)

On observe une première variation de masse Δm_1 de 2,14 % vers 500 K correspondant à un gain d'environ 0,3 oxygène. Ce gain d'oxygène conduirait à une phase de composition

BaCoO_{2,3}. Une deuxième prise de masse Δm_2 de 0,5 % est observée vers 523 K et correspondrait à un gain additionnel d'environ 0,07 oxygène. Les différentes valeurs Δm ainsi que les compositions $BaCoO_{2+\delta}$ obtenues sont regroupées dans le **Tableau 5.12**. De façon intéressante, la composition de $BaCoO_2$ de départ est retrouvée pour des températures supérieures à 1200 K.

	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	Δm_5	Δm_6
T (K)	~ 500	~ 523	~ 616	~ 943	~ 1153	~ 1273
Δm (%)	~ (2,14)	~ (0,5)	~ (0,35)	~ (0,13)	~ (-1,65)	~ (-1,6)
δ	0,3	0,07	0,05	0,02	-0,24	-0,22
Compositions	BaCoO _{2,3}	BaCoO _{2,37}	BaCoO _{2,42}	BaCoO _{2,44}	BaCoO _{2,2} [70]	BaCoO ₂

Tableau 5.12 : Variations de masse et compositions chimiques attendues lors d'une montée en température de la phase BaCoO₂ entre 298 et 1273 K sous air.

Notons que cette insertion d'oxygène dépend directement de la vitesse de chauffe. Nous avons remarqué que la quantité d'oxygène insérée augmentait lorsque la vitesse de chauffe diminuait. Ceci implique qu'à une température donnée T, l'insertion d'oxygène et donc la stœchiométrie δ en oxygène (O_δ) peut atteindre une valeur maximale O_{max}^T avec une dépendance cinétique. Ces états BaCoO_{2+ δ} à T donnée sont donc métastables.

L'évolution thermique de BaCoO₂ a été aussi suivie par diffraction des RX et par spectroscopie Raman afin de déterminer l'évolution structurale et vibrationnelle en température.

III-2 Diffraction des rayons X en température

Les caractérisations par diffraction des rayons X sur poudre en température ont été réalisées sur un échantillon de BaCoO₂ à partir de la température ambiante jusqu'à 1223 K, sous air, avec un diffractomètre de type PANalytical. L'identification des phases a été effectuée

avec le logiciel X'Pert HighScore^[125] sur les diffractogrammes obtenus et représentés sur la **Figure 5.13**.

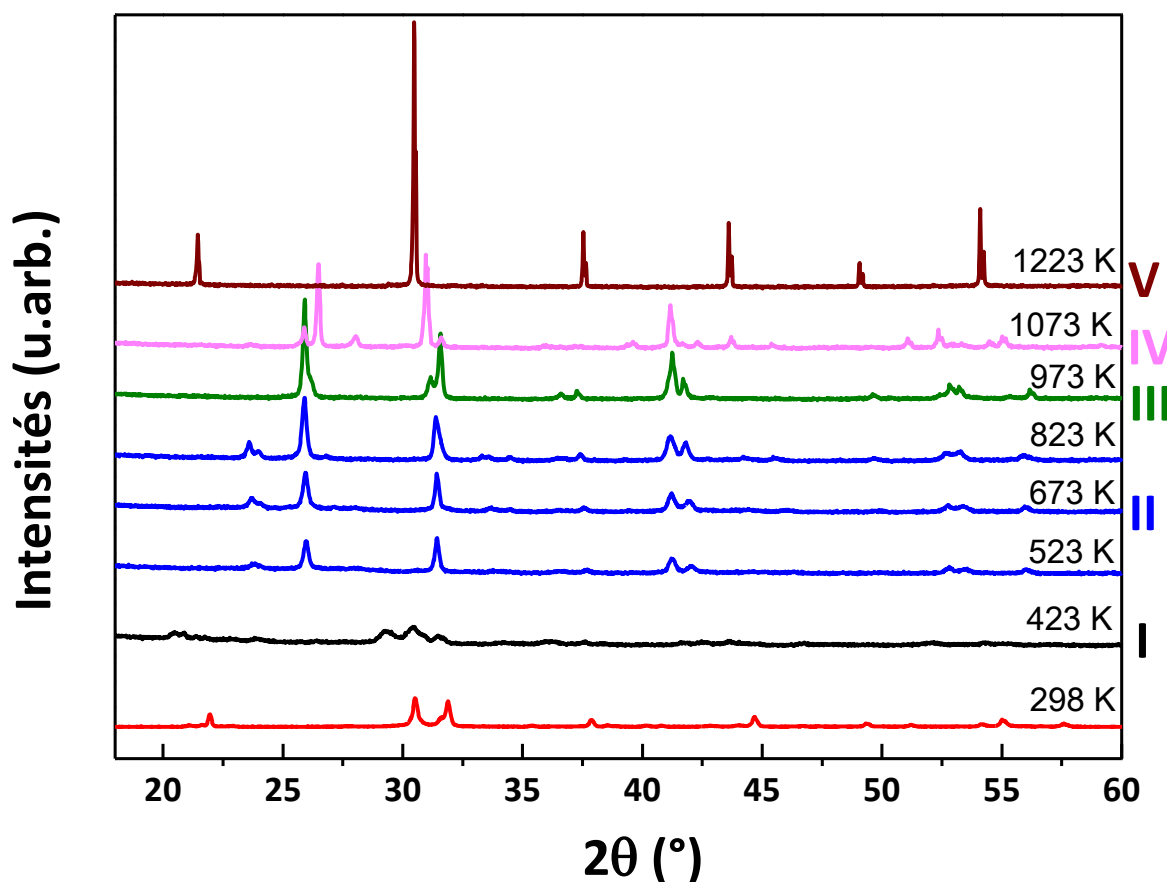


Figure 5.13 : Evolution structurale de la phase $BaCoO_2$ en fonction de la température sous air.

L'évolution structurale de $BaCoO_2$ en température présente un comportement très complexe : existence de cinq régions notées de I à V sur la **Figure 5.13** qui conduiraient potentiellement à cinq transformations topotactiques. La cristallinité augmente aussi en fonction de la température.

Région I : nous observons l'apparition de pics supplémentaires sur le diffractogramme à 423 K par rapport à celui obtenu à 298 K, **Figure 5.14**. Une première transformation topotactique est alors observée entre 298 K et 423 K.

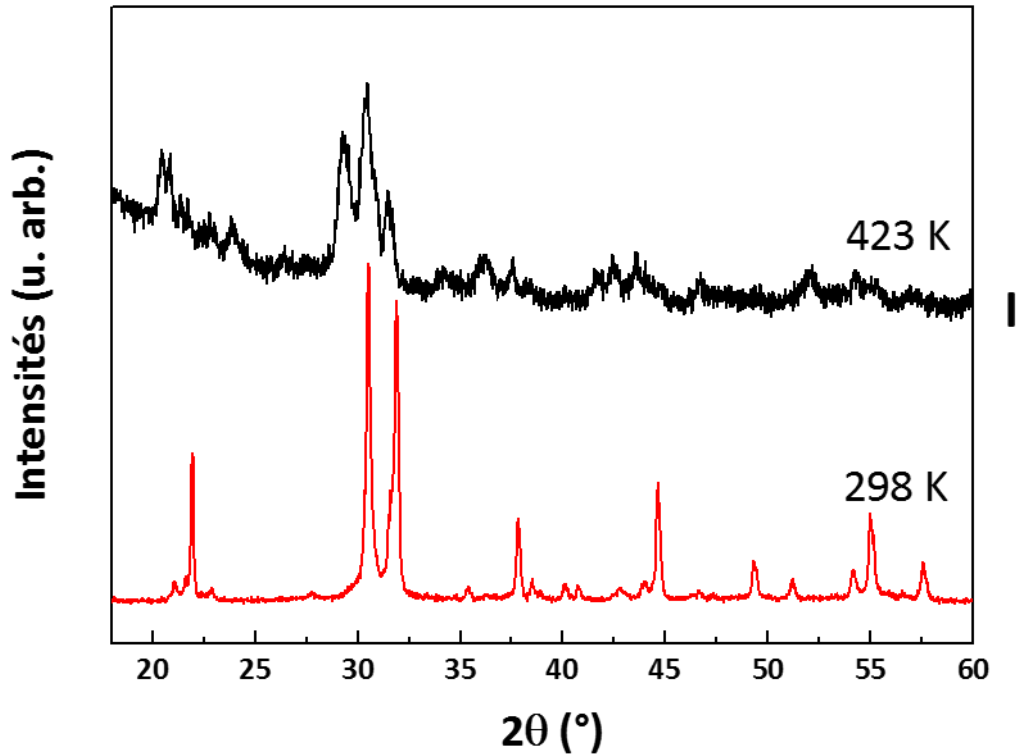


Figure 5.14 : Comparaison du diffractogramme obtenu à 423 K avec celui enregistré précédemment à 298 K.

L'allure du diffractogramme enregistré à 423 K nous rappelle de celui de la phase brownmillerite (BWN) déjà observé au paragraphe I-2-b, page 129. En effet, nous avons comparé ce diffractogramme avec celui de la phase brownmillerite enregistré au cobalt (**Figure 5.15**) et on peut confirmer sans aucun doute que dans cette région nous avons la présence de la phase brownmillerite (BWN).

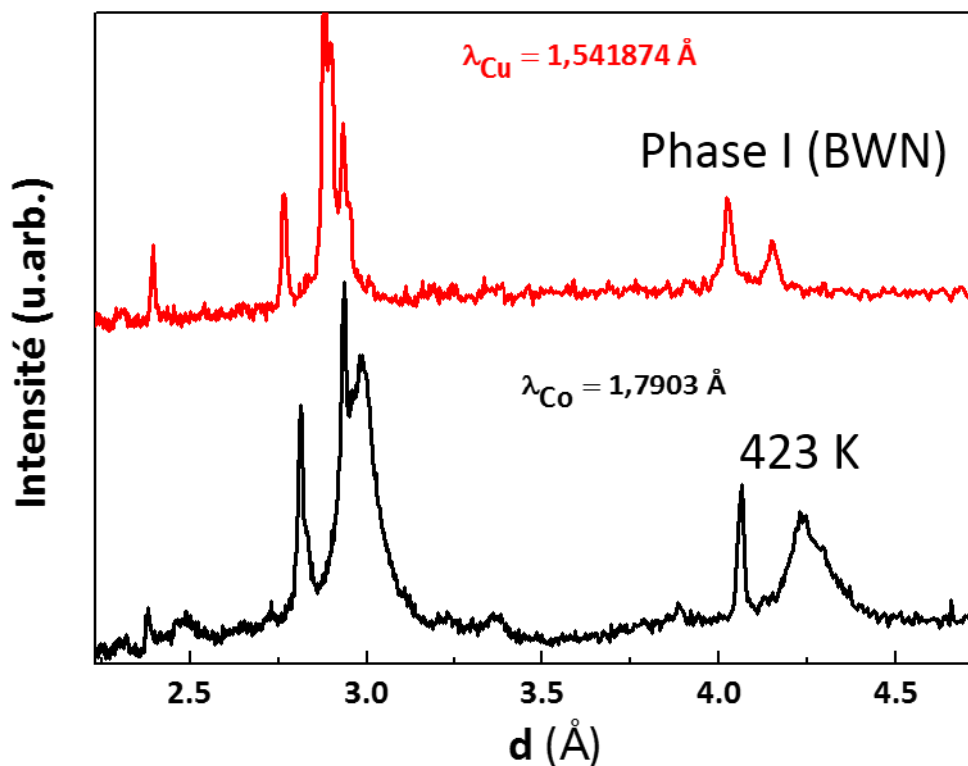
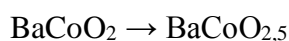


Figure 5.15 : Comparaison du diffractogramme de la phase BWN enregistré au cobalt à 423 K avec celui enregistré précédemment au cuivre.

On passe alors par une insertion d'oxygène de :



Région II : une deuxième transformation topotactique intervient entre 423 K et 523 K (**Figure 5.16**). Dans cette zone II, à 523, 673 et 823 K, nous avons obtenu trois diffractogrammes avec une allure générale similaire. Pour identifier les phases, nous avons ajouté le diffractogramme de BaCoO_3 . Avec cette superposition de diagrammes, nous avons constaté que la majorité des réflexions obtenues dans cette gamme de température correspondent bien à BaCoO_3 , avec la présence de pics supplémentaires représentés en astérisque.

Avec la température, on constate que toutes les deux séries de réflexions augmentaient en intensité, c'est-à-dire pas de développement avec la température d'une série de réflexion au détriment de l'autre. La cristallinité augmente aussi en fonction de la température. A ce stade nous pouvons définir que nous avons dans cette région un sous réseau de BaCoO_3 plus des surstructures.

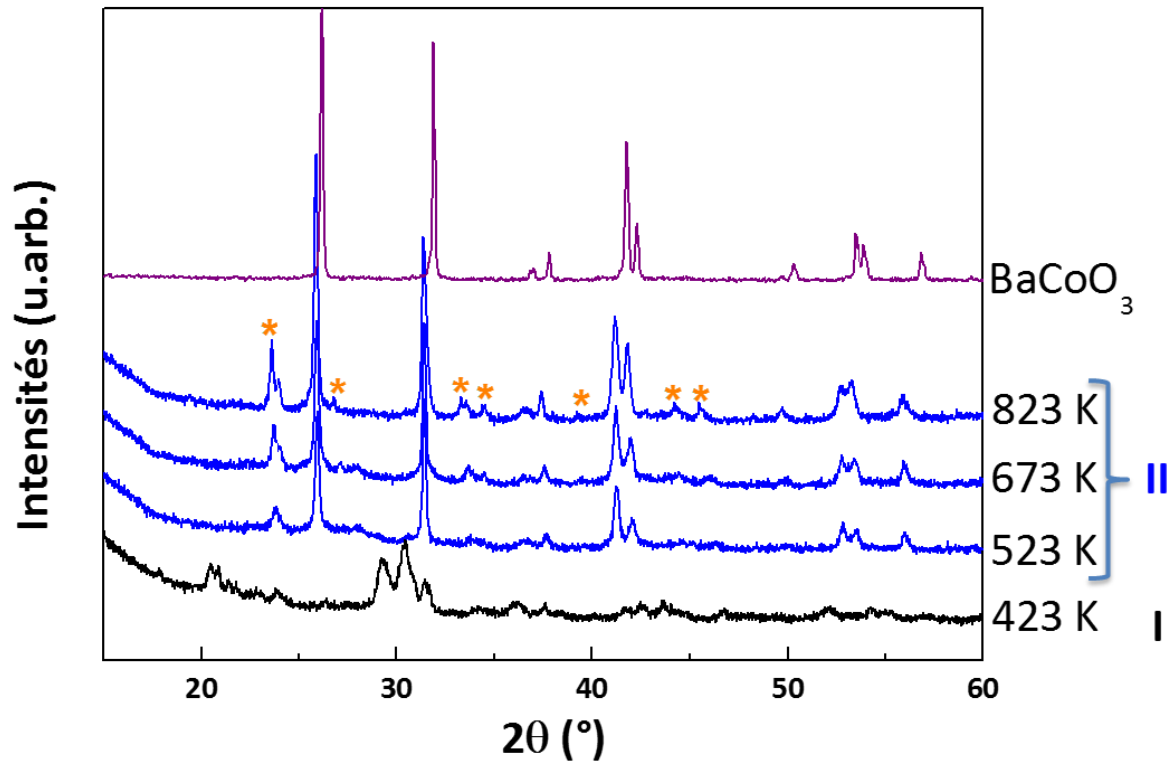
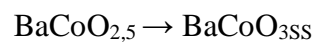
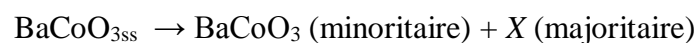


Figure 5.16 : Comparaison des diffractogramme RX à 523, 673 et 823 K avec celui à 423 K.

On obtient une insertion d'oxygène en passant de $\text{BaCoO}_{2,5}$ à BaCoO_3 plus des surstructures que nous avons noté $\text{BaCoO}_{3\text{SS}}$ pour la suite :



Région III : On obtient une troisième transformation topotactique supplémentaire entre 823 K – 973 K (**Figure 5.17**). On voit clairement un mélange de BaCoO_3 (majoritaire) plus une autre phase non identifiée à ce stade. On passe alors de :



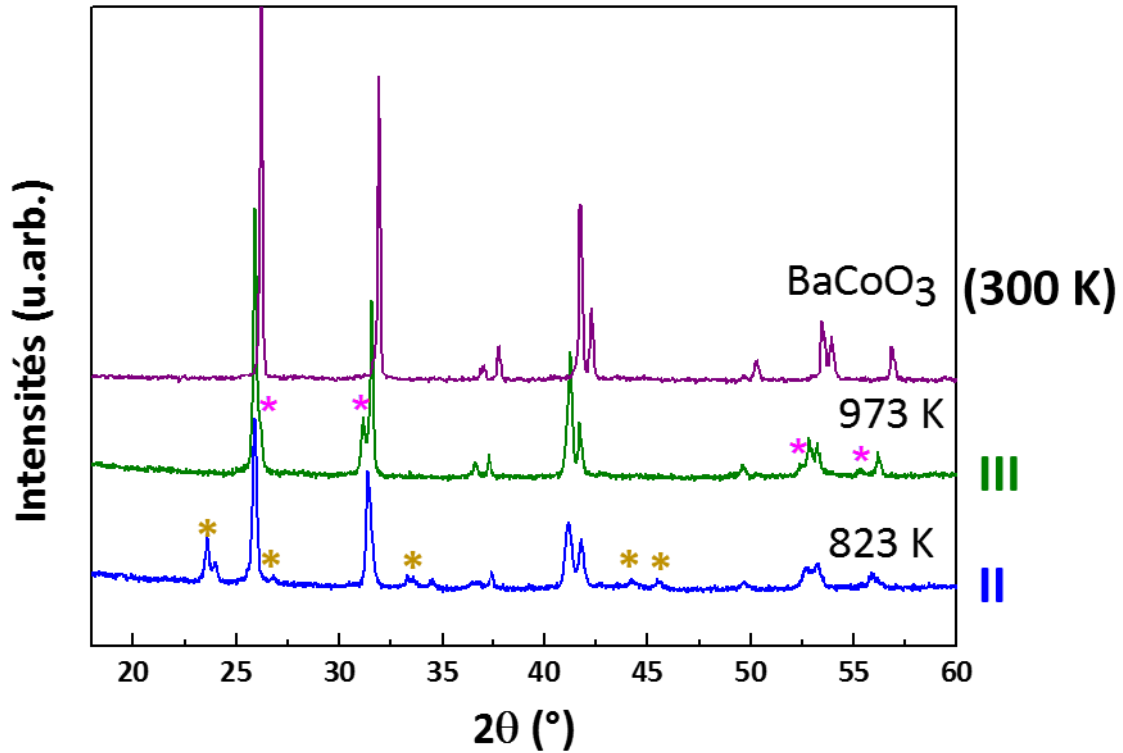
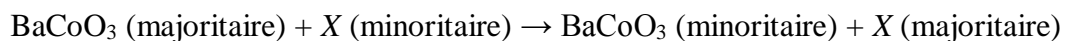


Figure 5.17 : Comparaison des diffractogrammes RX de poudre enregistrés à 823 K et 973 K avec celui de BaCoO₃ collecté à température ambiante.

Région IV : On observe une quatrième transformation de phase entre 973 K – 1073 K. La phase secondaire qui commençait à apparaître à 973 K (**Figure 5.18**) se développerait au détriment de BaCoO₃, **Figure 5.18**. On obtient donc encore une coexistence de phases, ce qui conduit à :



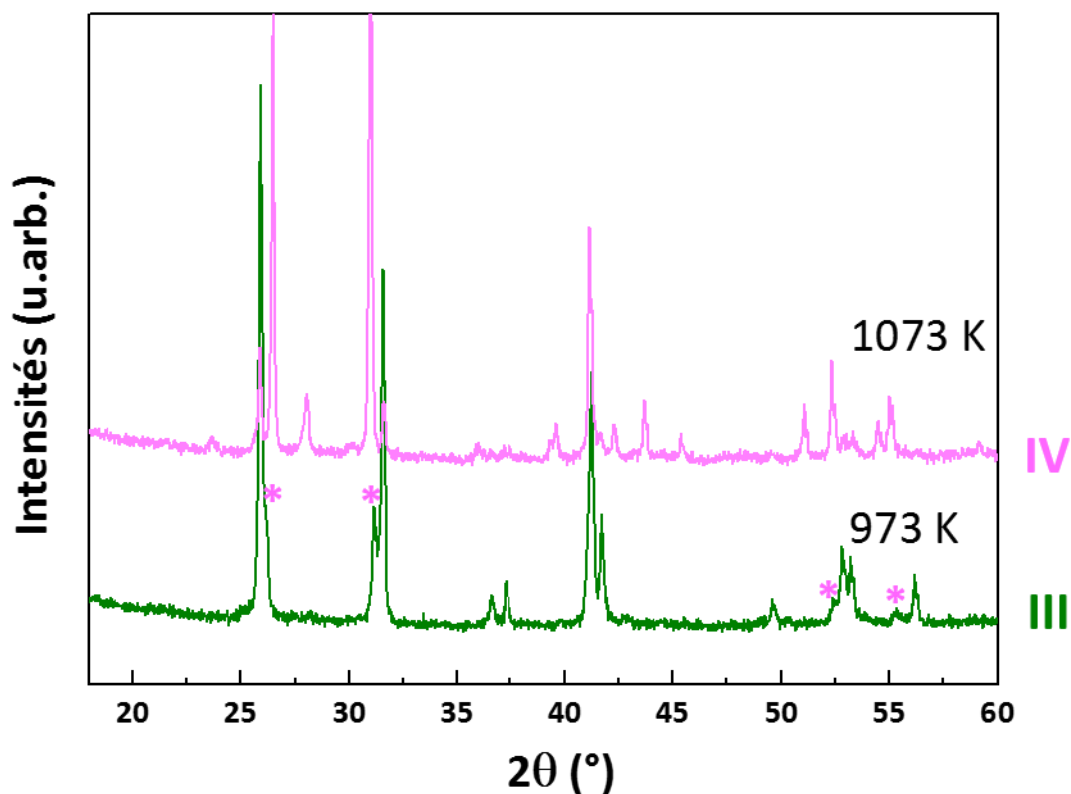
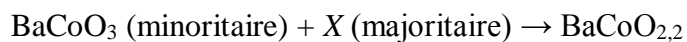


Figure 5.18 : Comparaison du diffractogramme collecté à 1073 K avec celui enregistré à 973 K.

Région V : On observe une cinquième transformation de phase entre 1073 K – 1223 K (**Figure 5.19**). On obtient un diffractogramme RX totalement différent par rapport à celui collecté à 1073 K. Après exploitation des données, il s'avère que nous avons obtenu le composé $\text{BaCoO}_{2,2}$ clairement identifiée. C'est le seul composé que nous avons pu identifier correctement avec le logiciel X'Pert HighScore. On obtient une désinsertion d'oxygène en passant par :



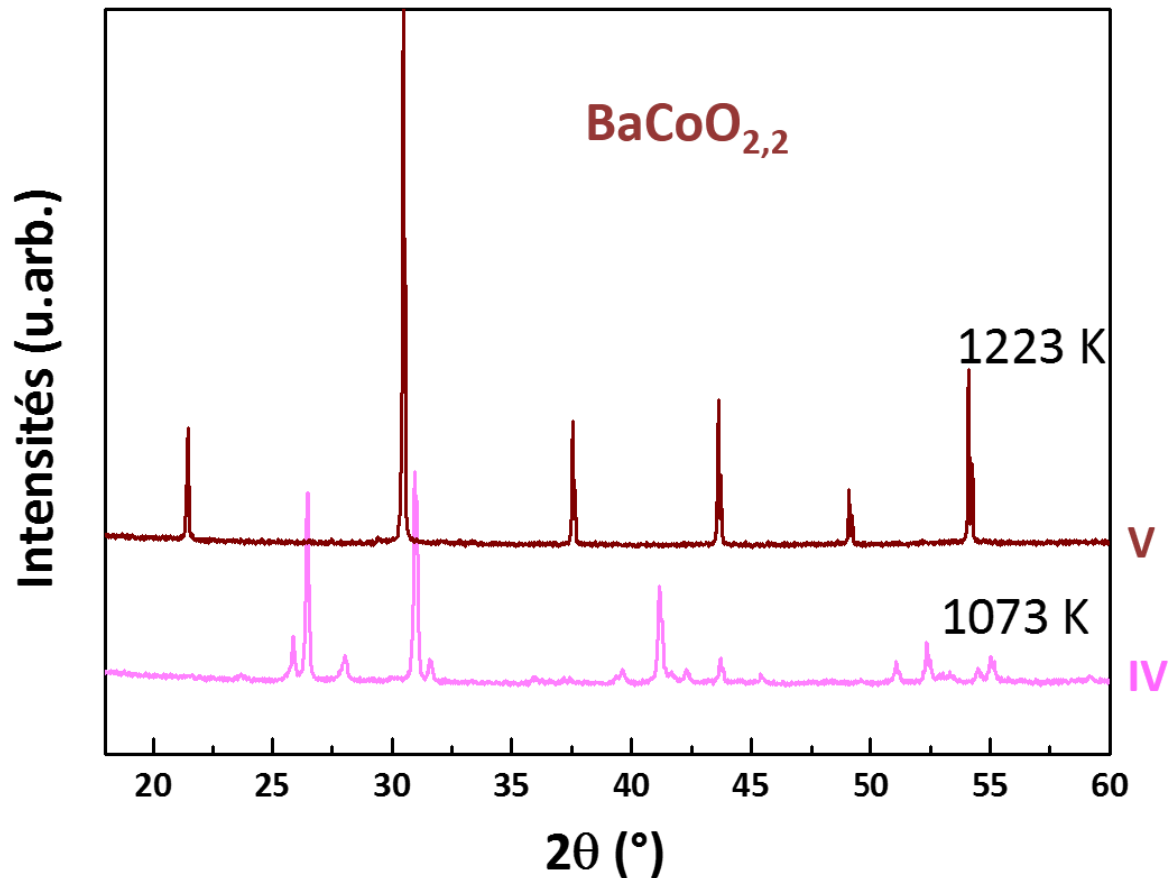


Figure 5.19 : Comparaison des diffractogramme à 1073 et 1223 K

L'ajustement du profil de diffraction obtenu à 1223 K a été effectué par la méthode Le Bail et le résultat est représenté sur la **Figure 5.20**. Le profil des réflexions n'est pas bon car lors de la collecte des données RX i) nous n'avons pas utilisé des fentes de Soller afin d'améliorer la résolution angulaire au niveau du détecteur et ii) le pas était trop petit.

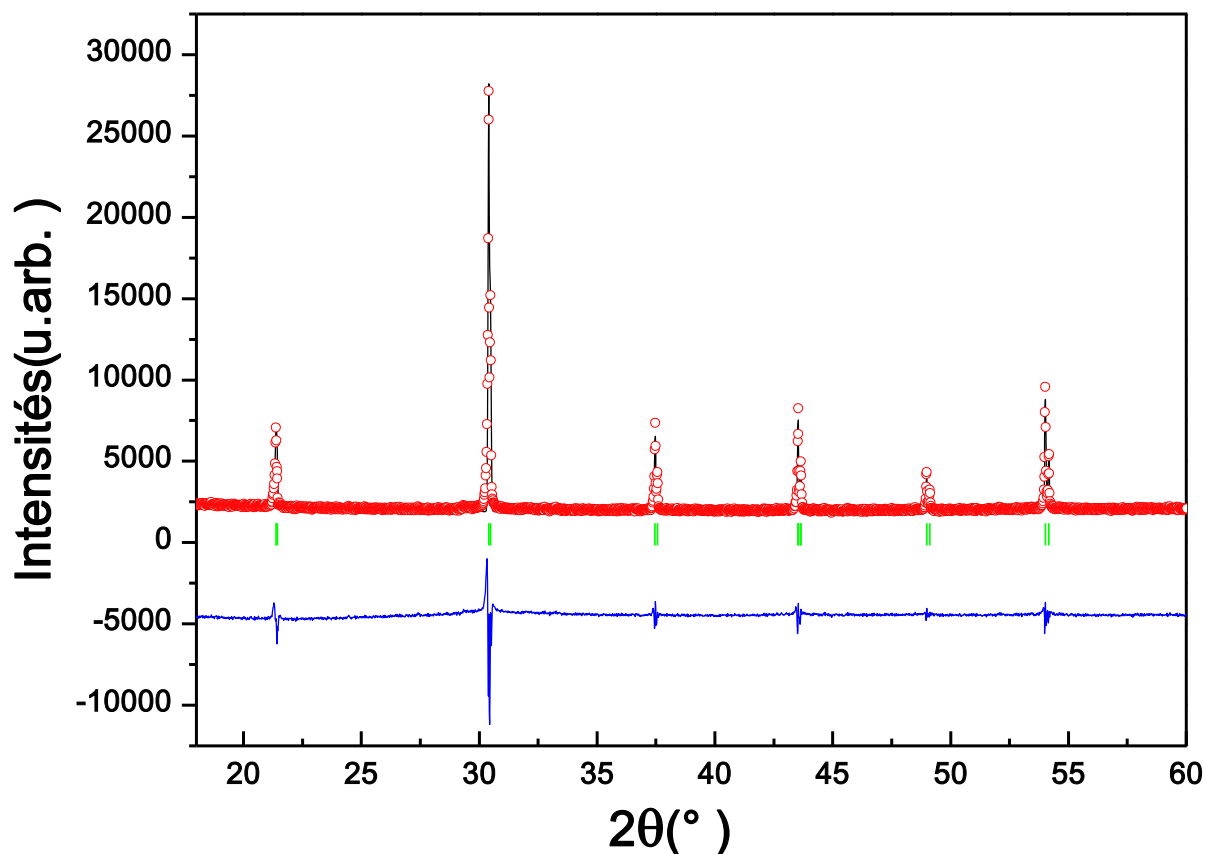


Figure 5.20 : Ajustement du profil de diffraction de la phase $\text{BaCoO}_{2.2}$ par la méthode Le Bail dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ de paramètres de maille $a=4,14875$ (6) Å. Le facteur $R_{Bragg} = 4,44$ %. Les intensités observées sont représentées par des cercles rouges, les intensités calculées en noire et la différence en bleue sont représentées en traits pleins. Les traits verticaux en vert marquent les positions de Bragg.

L'évolution en température de BaCoO_2 présentée ci-dessus est en accord avec les mesures ATG sous air (**Figure 5.21**). Nous retrouvons quatre transitions structurales entre 523 et 1223 K qui interviennent aux même T observées par ATG, i.e. 523 K, 905 K, 1120 K et 1223 K. Selon les mesures d'ATG la cinquième transition structurale intervient vers 500 K, i.e. dans la région I qui correspond à la phase brownmillerite. Les différences entre les stoechiométries observées par ATG et les phases observées par DRX peuvent être expliquées par la cinétique de l'insertion / désinsertion d'oxygène dans $\text{BaCoO}_{2+\delta}$.

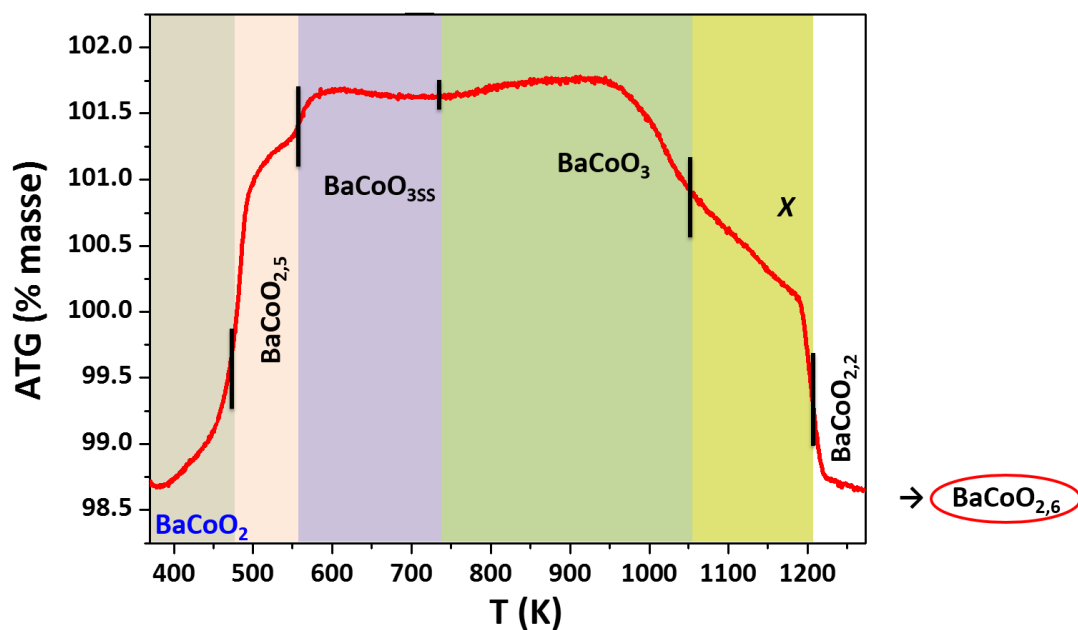


Figure 5.21 : L'évolution en température de BaCoO_2 en accord avec les mesures ATG sous air.

La poudre récupérée après DRX en température a été caractérisée aussi par DRX à température ambiante et identifiée comme étant la phase $\text{BaCoO}_{2,6}$ (Figure 5.22)

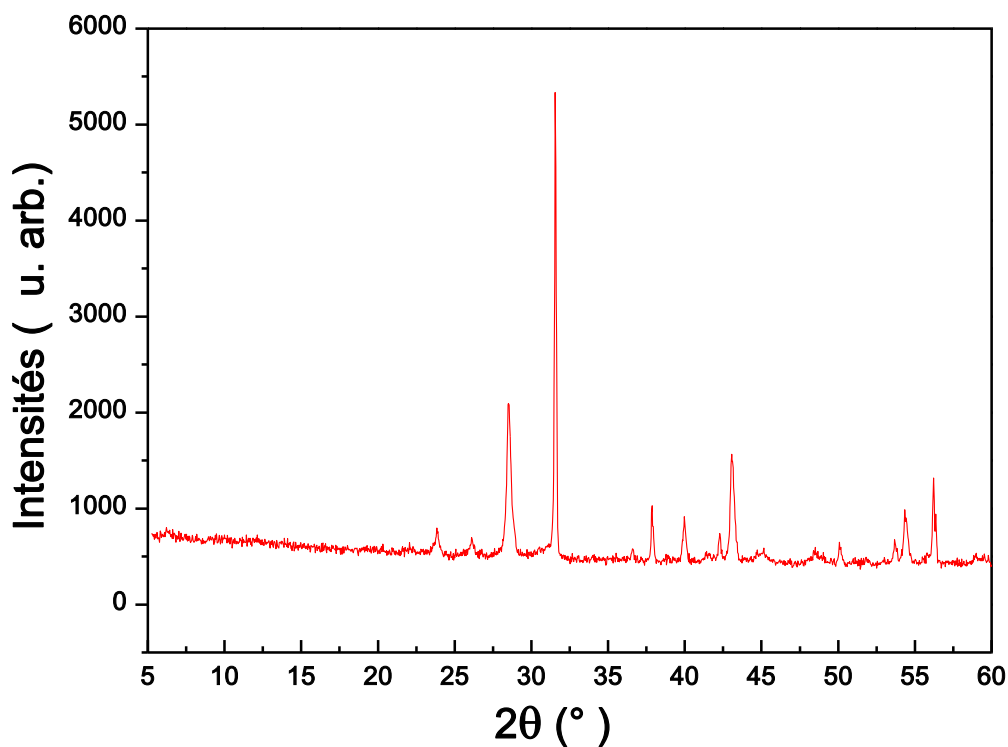


Figure 5.22 : Diffractogramme ambient de $\text{BaCoO}_{2,6}$ de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de maille sont : $a=b=5,671 \text{ \AA}$ et $c=28,545 \text{ \AA}$.

III-3 Spectroscopie Raman en température

Le comportement du matériau $BaCoO_2$ a été complété par une étude Raman en température sous air. La céramique de 7 mm de diamètre a été placée dans le creuset de la platine chauffante Linkam TS 1500. Les mesures ont été réalisées tous les 100 K, jusqu'à 1273 K. A chaque intervalle de mesure, nous attendions environ 10 min pour stabiliser la température avant l'enregistrement du spectre. L'acquisition a été faite avec un laser bleu de longueur d'onde 473 nm avec un objectif X50 longue focale. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 10 min.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la **Figure 5.23** avec (a) montée en température et (b) descente.

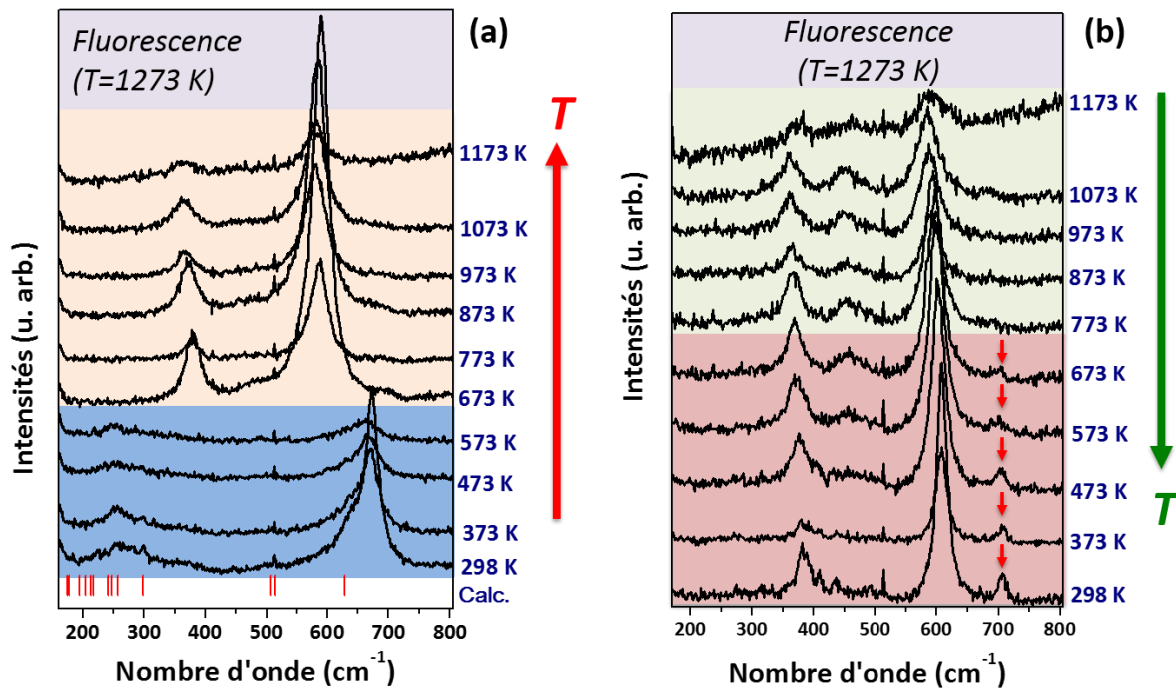


Figure 5.23 : Spectres Raman de $BaCoO_2$ sous air avec (a) montée en température et (b) descente. Les traits rouges correspondent aux positions calculées à 0 K des modes Raman de la phase $BaCoO_2$.

Les mesures réalisées en montée en température (**Figure 5.23-a**), ont permis de constater :

- un élargissement progressif de la largeur du mode de phonon optique situé vers 670 cm^{-1} entre 298 et 573 K.

- l'apparition de deux modes supplémentaires vers 379 cm^{-1} et 590 cm^{-1} de 673 jusqu'à 1173 K . L'apparition de ces modes supplémentaires est associée à une transition de phase.
- une fluorescence très importante du matériau à 1273 K (le spectre à 1273 K n'est pas représenté sur la figure). Cette fluorescence est due à une modification de la structure électronique du matériau et peut être associée à une transition de phase.

En redescendant en température (**Figure 5.23-b**), la fluorescence observée en montée disparaît et les modes de vibration observés vers 379 et 590 cm^{-1} sont conservés avec en outre l'apparition d'un nouveau mode large autour de 460 cm^{-1} considérée comme la signature d'une transition structurale.

Lorsque la température continue de diminuer, on note à partir de 673 K l'apparition de modes supplémentaires entre $675\text{-}710\text{ cm}^{-1}$. Ces modes qui s'intensifient avec le refroidissement jusqu'à la température ambiante correspondent donc à une autre transition de phase supplémentaire.

Conclusion

L'évolution de $BaCoO_2$ a été suivie en température sous air par ATG, par diffraction des rayons X sur poudre et par spectroscopie Raman, avec un résultat tout à fait similaire.

Par rapport à l'ATG, nous avons observé principalement cinq prises de masse, correspondant à cinq insertions successives d'oxygène ; ces insertions sont associées à cinq transformations topotactiques du composé $BaCoO_2$. Elles interviennent respectivement aux températures 500 K , 523 K , 615 K , 943 K et 1152 K . Cette évolution en température de $BaCoO_2$ a été aussi observée lors des caractérisations par DRX en température. Cette fois, nous avons identifié quatre des transformations topotactiques possibles qui ont été observées par ATG. Notons que nous n'avons pour l'instant pas pu réaliser une étude fine des données de diffraction avec une identification claire et complète des phases caractérisées et déterminer les structures observées ; ceci nécessitera sans doute une étude complémentaire par diffraction des neutrons car les positions des atomes d'oxygène ne peuvent pas être caractérisées par DRX. Toutefois, nous avons pu observer une première transformation topotactique entre 523 K et 823 K que nous avons associé à une phase de type $BaCoO_{2,83}$, une seconde à 973 K de type $BaCoO_3$ avec des réflexions supplémentaires non identifiées, une troisième à 1073 K que nous n'avons pas pu identifier et une dernière que nous avons observé à 1223 K et correspondant cette fois ci

clairement à $\text{BaCoO}_{2.2}$. En revanche, l'existence d'une cinquième transformation vers 500 K doit être vérifiée lors d'une nouvelle caractérisation par diffraction des rayons X. En effet comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, la région I décrite dans notre étude DRX avait probablement déjà commencé à transiter et nous devons confirmer ce comportement en température.

Par rapport aux résultats obtenus par spectroscopie Raman, nous avons pu identifier deux transformations topotactiques lors de la montée en température dans la gamme 298-573 K et 673 K-1173 K et deux autres en descente dans la gamme 1173-773 K et 673-298 K. Comme cela a été décrit précédemment (paragraphe III-3), il est possible que les autres transitions détectées par ATG et DRX soient masquées dans l'élargissement des phonons probablement dû à la mobilité des oxygènes dans le réseau lors de l'insertion d'oxygène.

Un récapitulatif du comportement d'insertion d'oxygène sous air est représenté sur la **Figure 5.24**. Comme nous l'avons déjà dit, le mécanisme d'insertion d'oxygène dans BaCoO_2 se fait par transformation topotactique. Ce procédé comporte une forte contribution cinétique qui peut expliquer les différences entre les températures de transitions observées sur la **Figure 5.21**.

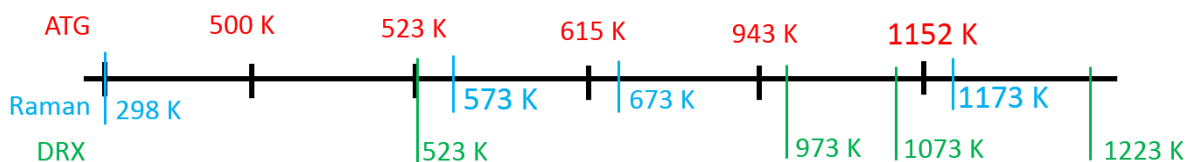


Figure 5.24 : Représentation schématique des différentes températures où nous avons observé les transformations topotactiques du composé BaCoO_2 .

IV- Propriétés magnétiques de BaCoO_2

Les mesures de susceptibilité magnétique de l'échantillon de BaCoO_2 ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID MPMS 7XL de Quantum Design. Pour effectuer les mesures, nous avons introduit dans une gélule environ 91 mg de poudre de BaCoO_2 , ensuite,

la gélule contenant l'échantillon a été placée dans une paille puis centrée dans la bobine détectrice.

Les mesures d'aimantation en fonction de la température ont été effectuées en chauffant, dans un champ de 100 Oe, après avoir refroidi sans champ (zfc) pour « zero-field-cooling » et sous 100 Oe (fc) pour « field-cooling ». Les données sont représentées sur la **Figure 5.25**.

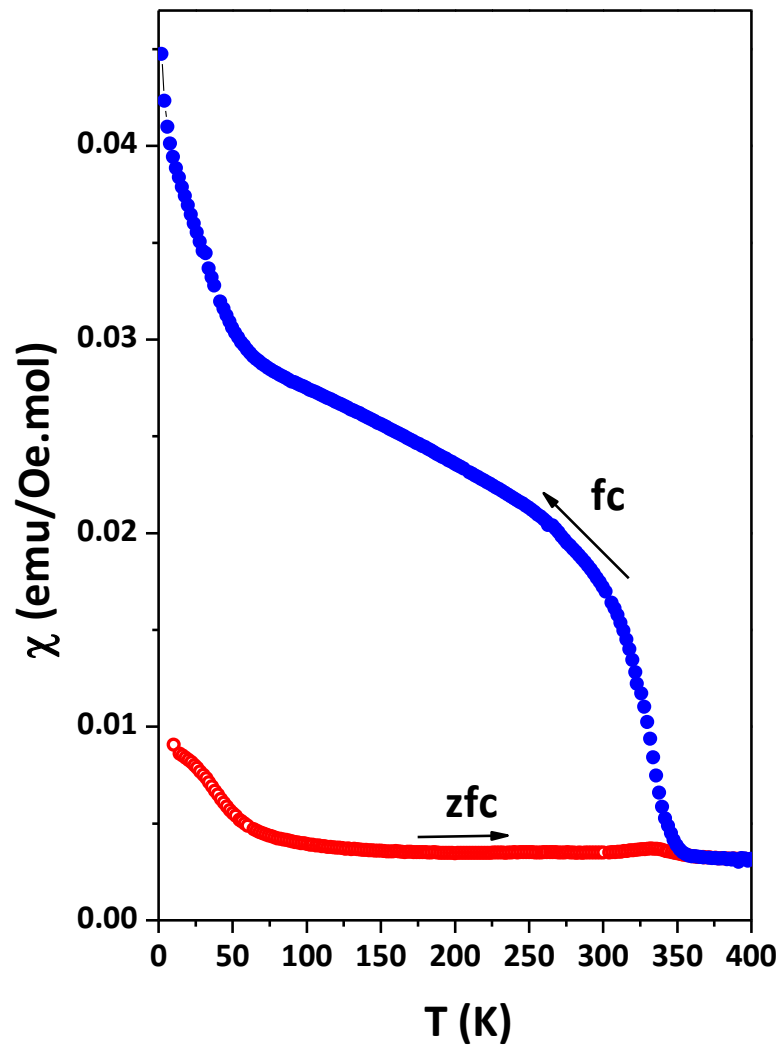


Figure 5.25 : Mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température du matériau $BaCoO_2$ à 100 Oe.

On observe une très grande différence entre les courbes d'aimantation *zfc* et *fc*, **Figure 5.25**. Ces mesures d'aimantation en fonction de la température présentent en effet une anomalie à 330 K. Pour identifier cette anomalie, nous avons réalisé deux mesures d'aimantation en fonction du champ à 320 K et à 400 K, c'est-à-dire en-dessous et au-dessus de celle-ci.

Ainsi, les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique réalisées à 320 K sont présentées sur la **Figure 5.26**.

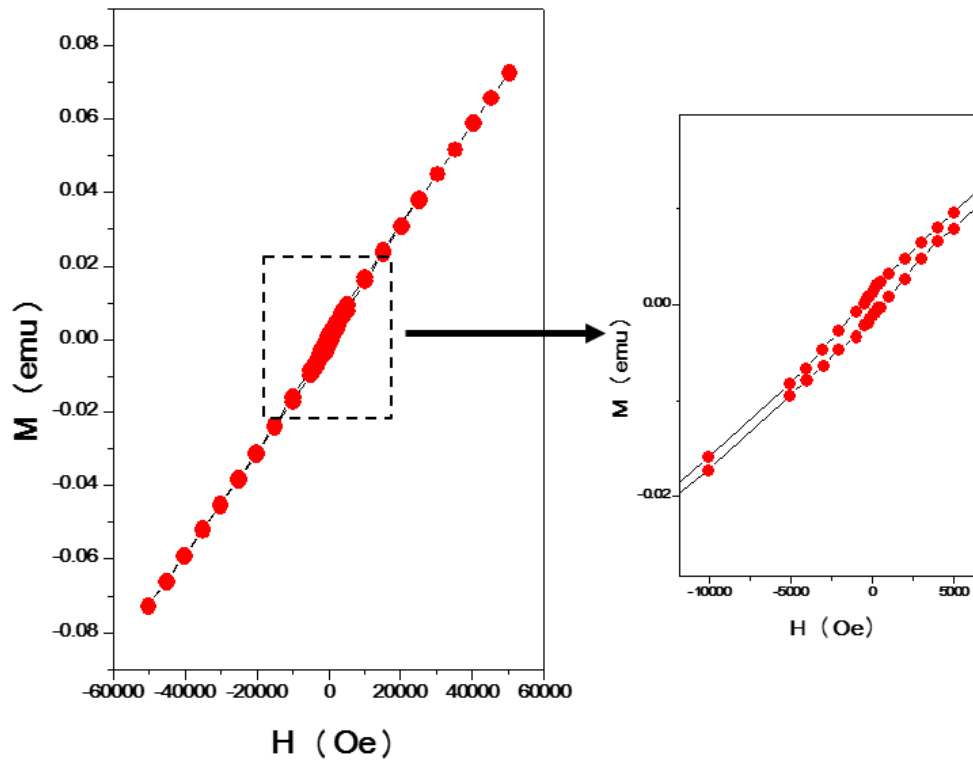


Figure 5.26 : Aimantation en fonction du champ magnétique du matériau $BaCoO_2$ à 320 K, avec un agrandissement du cycle d'hystérésis.

Le comportement magnétique obtenu à 320 K montre qu'à cette température le matériau $BaCoO_2$ n'a pas un ordre antiferromagnétique pur. Il s'agit en effet d'un ordre antiferromagnétique avec une composante ferromagnétique comme on le voit avec l'agrandissement du cycle d'hystérésis.

Ensuite nous avons réalisé d'autres mesures d'aimantation en fonction du champ au-delà de T_N , à 400 K. Le résultat expérimental est représenté sur la **Figure 5.27**.

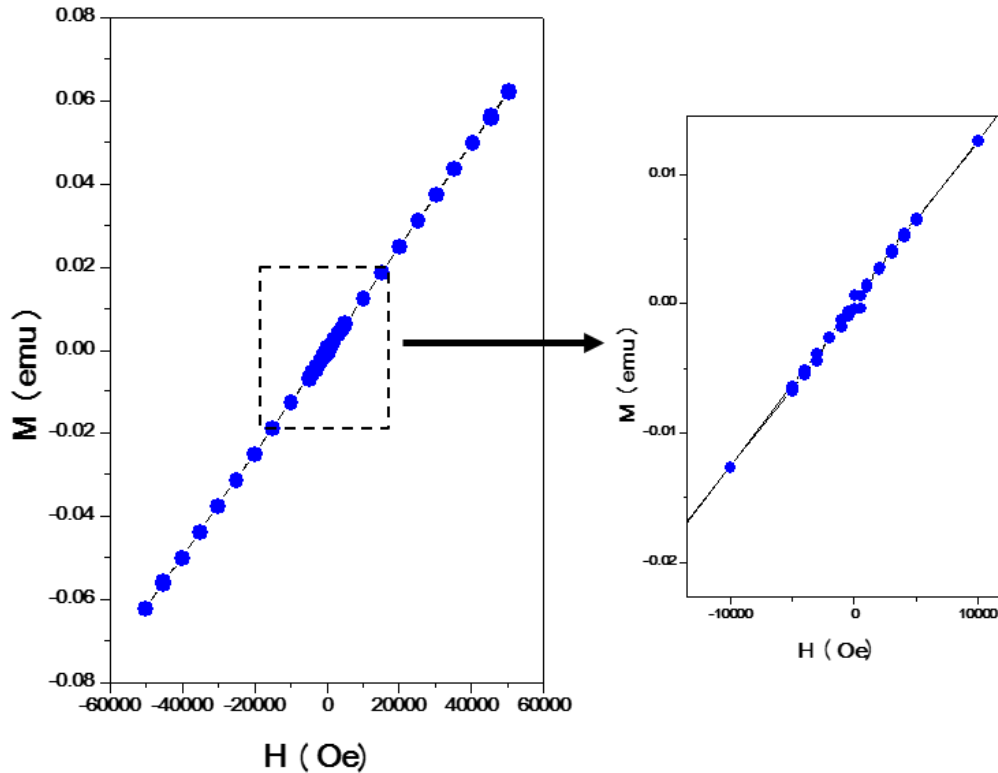


Figure 5.27 : Aimantation en fonction du champ magnétique du matériau $BaCoO_2$ à 400 K , avec un agrandissement du cycle d'hystérésis.

Le résultat obtenu montre bien qu'au-delà de la température de Néel d'environ 330 K on observe un comportement purement paramagnétique sans hystérésis magnétique. Ce comportement magnétique correspond bien à la transition antiferromagnétique-paramagnétique du composé $BaCoO_2$.

NB : l'antiferromagnétisme normal est aussi linéaire avec H , d'où $BaCoO_2$ présente bien un ordre antiferromagnétique à $T_N = 330\text{ K}$

Ces résultats viennent donc confirmer notre hypothèse de départ selon laquelle dans $BaCoO_2$, Co^{+II} de configuration électronique $3d^7$ pourrait présenter un ordre antiferromagnétique au moins à la température ambiante

V- Propriétés électriques de $BaCoO_2$

La résistivité en fonction de la température de $BaCoO_2$ a été mesurée à partir d'une céramique en forme de pastille de 10 mm de diamètre et d'épaisseur $d = 0,6\text{ mm}$. Nous avons

utilisé la technique Van der Pauw (*VdP*) pour réaliser ces mesures de résistivité et l'expérience a été détaillée au chapitre II. Les mesures de résistivité en fonction de $1/T$ représentées sur la **Figure 5.28** (en échelle logarithmique) ont été réalisées dans le domaine de température de 380 -700 K.

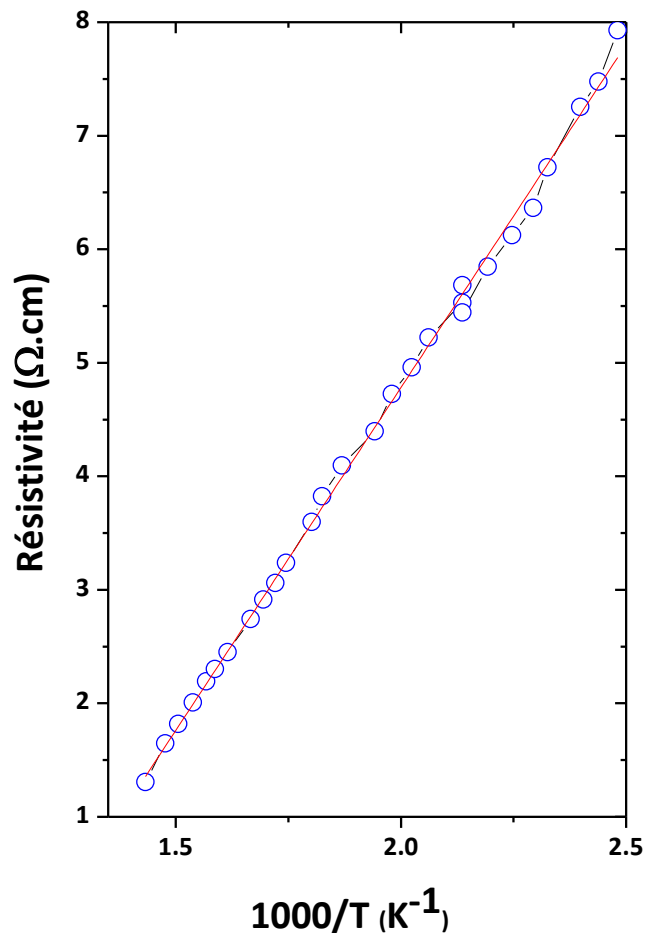


Figure 5.28 : Résistivité de $BaCoO_2$ en fonction de $1/T$.

Lorsque la température augmente, et ce pour des températures supérieures à 380 K, la variation de la résistivité augmente linéairement et suit la loi d'Arrhenius. Le résultat obtenu montre un comportement typique d'un semi-conducteur. La courbe obtenue étant une droite, on peut donc calculer l'énergie d'activation E_a de ce processus déterminée par la loi d'Arrhenius :

$$n_i \propto A. \exp\left(-\frac{E_a}{2k_B T}\right)$$

avec :

k_B : constante de Boltzmann ($1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{m}^2 \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$)

A : facteur pré-exponentiel

T : température en K

La valeur de l'énergie d'activation de $BaCoO_2$ ainsi calculée est estimée à environ $E_a = 520 \text{ meV}$.

Les mesures de l'effet Hall en fonction du champ magnétique B jusqu'à $1 T$ ont été effectuées sur l'échantillon de $BaCoO_2$, mais n'ont pas été concluantes. Nous avons en effet, obtenu une dispersion importante des mesures de résistance de Hall en fonction du champ magnétique B (T), ce qui ne permettait pas de définir la variation de résistance de Hall avec le champ magnétique et par conséquent de déterminer le type de conduction.

VI- Étude de l'insertion / désinsertion d'oxygène dans $BaCoO_{2+\delta}$ avec $0 < \delta \leq 1$

Le mécanisme d'insertion et de désinsertion d'oxygène dans $BaCoO_{2+\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 1$ a été étudié par analyse thermogravimétrique sous atmosphère oxydante et réductrice à l'aide d'un appareillage thermogravimétrique de type NETZSCH.

Pour réaliser l'étude de la **désinsertion d'oxygène** dans le matériau, nous avons souhaité partir de la phase $BaCoO_{2+\delta}$ avec $\delta = 1$ qui correspond à la phase stœchiométrique $BaCoO_3$ avec le cobalt au degré d'oxydation +IV.

Le diffractogramme RX de poudre de l'échantillon synthétisé (voir Chapitre III) est présenté sur la **Figure 5.29**. De par son allure générale, son identification via le programme X'Pert High Score se rapproche du composé $BaCoO_3$ (Fiche ASTM N° 01-070-0363) mais avec tout de même des décalages dans la position des pics de diffraction. C'est pourquoi nous pensons ne pas avoir obtenu la phase stœchiométrique $BaCoO_3$ dont la synthèse est dépendante de la pression partielle d'oxygène mais une phase avec une teneur légèrement moins riche en oxygène que nous noterons « $BaCoO_3$ ».

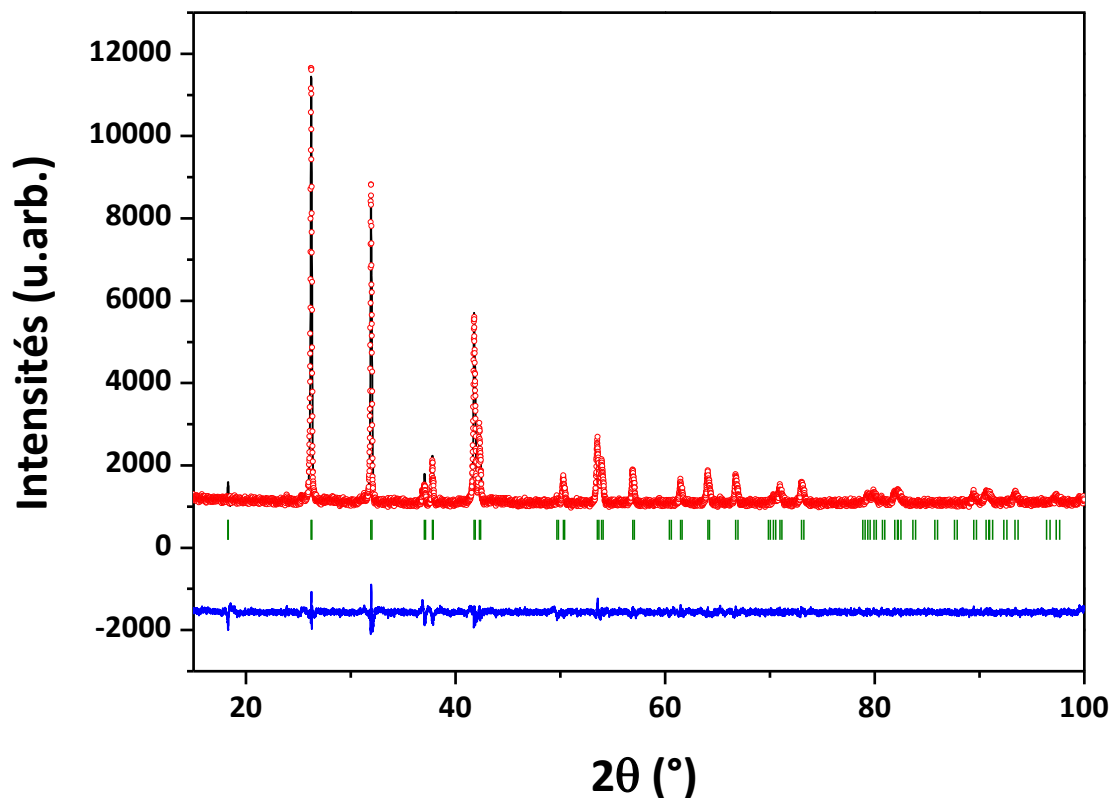


Figure 5.29 : Ajustement Le Bail du diffractogramme RX de la phase « BaCoO₃ » de groupe d'espace $P6_3/mmc$ et de paramètres de maille $a=b=5,60139 (18) \text{ \AA}$, $c=4,75782 (14) \text{ \AA}$ et $V=129,280 \text{ \AA}^3$. $\chi^2 = 2,29$ et $R_B = 629 \%$.

Nous avons donc réalisé une mesure ATG à partir de $54,6 \text{ mg}$ de poudre de « BaCoO₃ » sous vide secondaire de 10^{-6} mbar . La vitesse de rampe était de $2,5 \text{ K/min}$ et l'enregistrement a été effectué jusqu'à 1273 K avec un palier final de 5 h . La mesure ATG de cet échantillon est représentée sur la **Figure 5.30**.

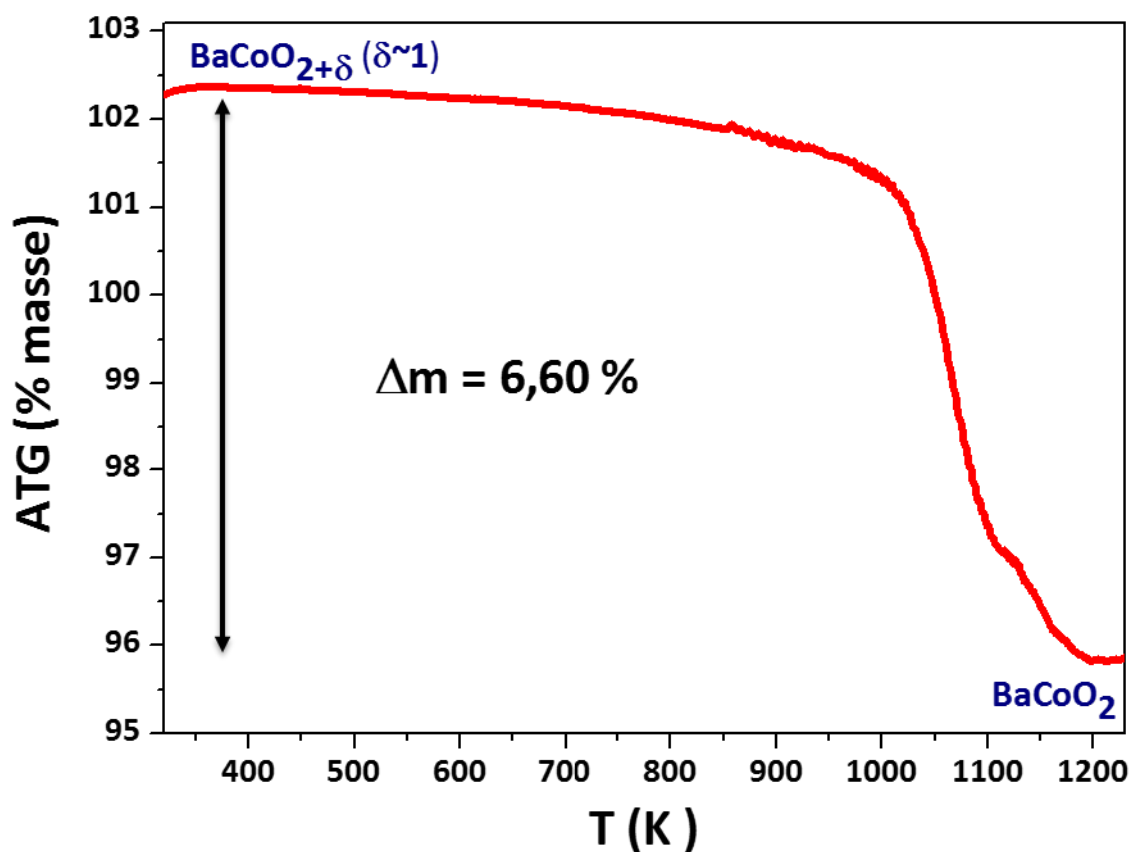


Figure 5.30 : Mesure par ATG de « $BaCoO_3$ » sous vide secondaire de 10^{-6} mbar, avec une vitesse de rampe de $2,5^\circ C. min^{-1}$.

Entre 300 K et 1200 K, nous avons obtenu une perte de masse Δm d'environ 6,60%. Les calculs réalisés avec cette perte de masse montrent que la perte d'oxygène δ du composé $BaCoO_{3-\delta}$ serait d'environ 1 atome d'oxygène et donc que la composition obtenue serait $BaCoO_2$. Le résultat est représenté dans le **Tableau 5.13**.

$\Delta m(\%)$	6,60
δ	1
Composition finale	$BaCoO_2$

Tableau 5.13 : Perte de masse et composition obtenue à la fin de l'ATG sous vide secondaire de la phase $BaCoO_{3-\delta}$.

Pour confirmer cela, nous avons donc caractérisé par diffraction RX sur poudre le produit final après retour à température ambiante. Le diffractogramme obtenu présenté sur la **Figure 5.31** est comparé avec celui de $BaCoO_2$.

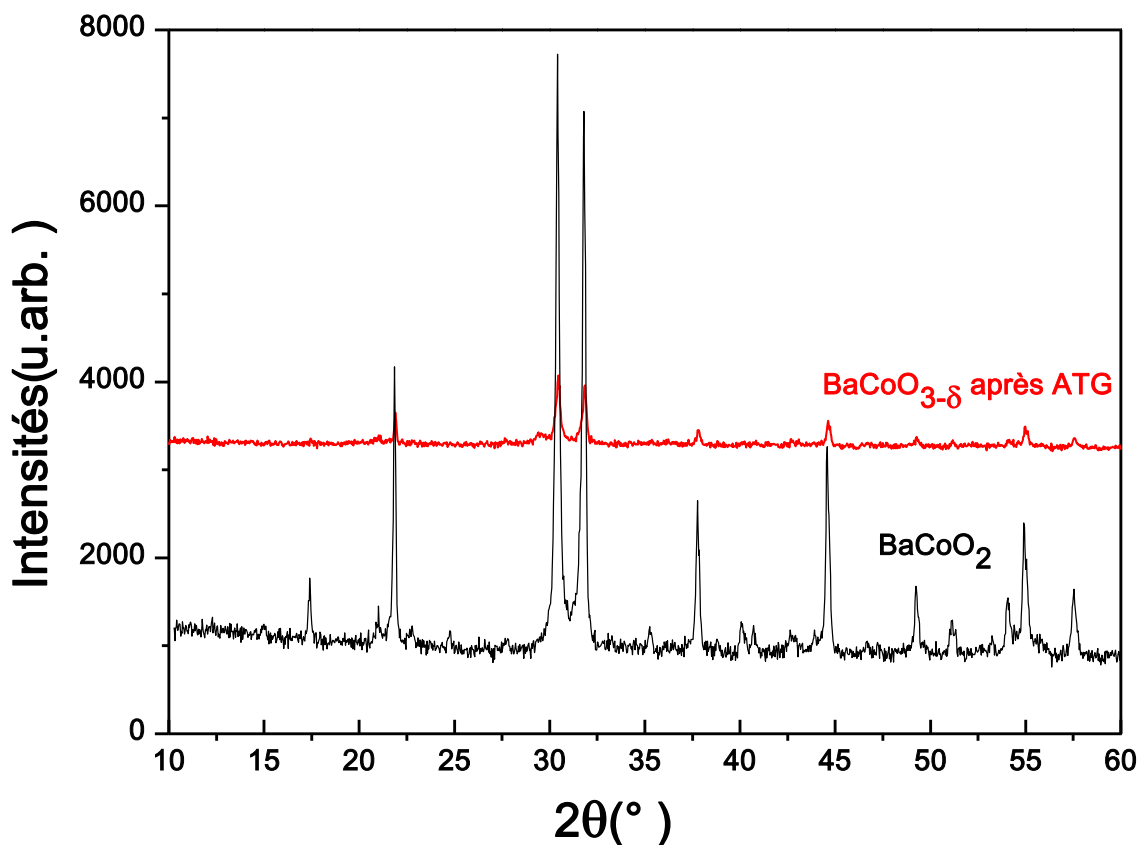


Figure 5.31 : Comparaison du diffractogramme RX issu de l'ATG sous vide secondaire avec celui de $BaCoO_2$.

Le diffractogramme RX issu de cette ATG est quasi similaire à celui de $BaCoO_2$, d'où la confirmation de la composition finale du **Tableau 5.13**.

Avec la température, le composé $BaCoO_{3-\delta}$ perdrait donc 1 atome d'oxygène ($\delta = 1$) sous vide secondaire de 10^{-6} mbar.

Dans le cadre de l'étude de l'**insertion d'oxygène**, nous avons réalisé une ATG sous flux d'oxygène à partir du produit final issu de l'ATG sous vide secondaire, c'est-à-dire à partir de la composition $BaCoO_2$. La vitesse de rampe était de $2,5$ K/min et l'enregistrement du cycle thermique réalisait uniquement en montée jusqu'à 1273 K avec un palier de $3h$ à cette même température. Le résultat obtenu est représenté sur la **Figure 5.32**.

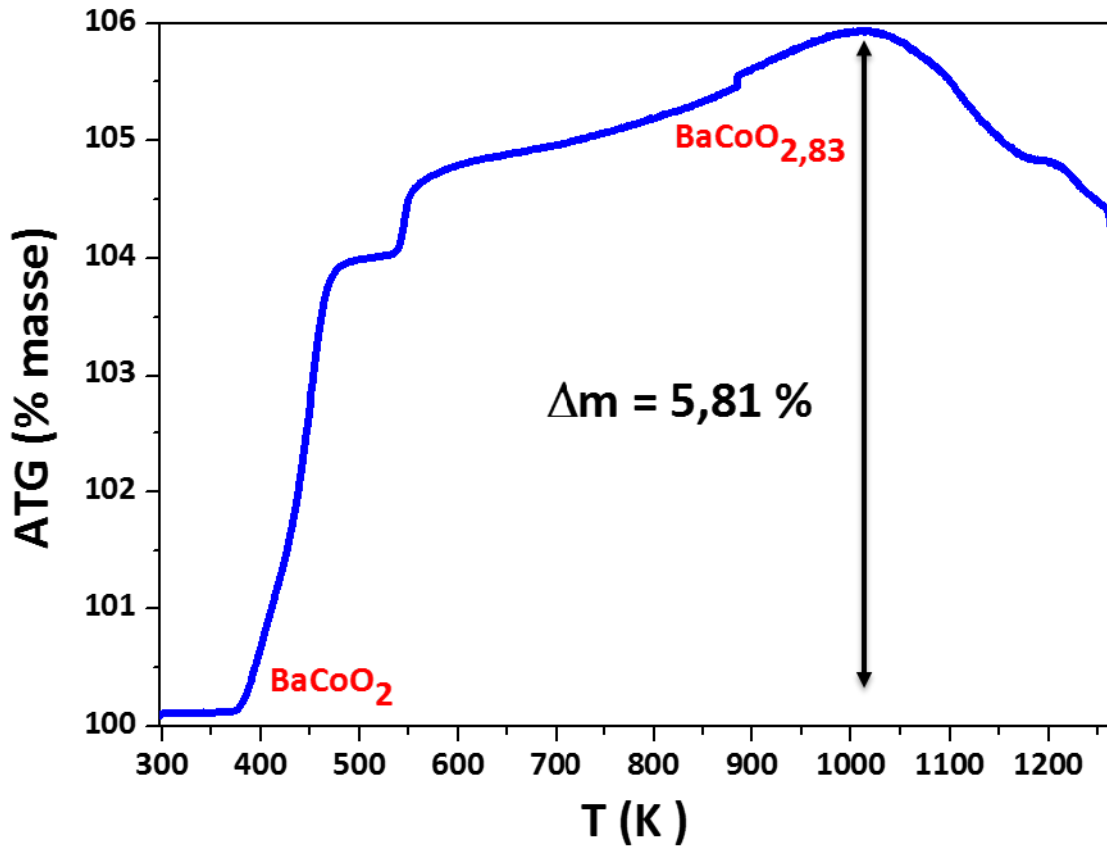


Figure 5.32 : Mesure par ATG sous flux d'oxygène de $BaCoO_2$ avec une vitesse de rampe de $2,5^\circ C. min^{-1}$.

On obtient un gain maximal de masse de 5,81% vers 1015 K. Avec ce gain de masse, nous avons estimé la composition finale du produit à $BaCoO_{2,83}$,^[70] **Tableau 5.14**.

$\Delta m(\%)$	5,81
δ	0,83
Composition à 1015 K	$BaCoO_{2,83}$

Tableau 5.14 : Valeur du gain de masse et composition obtenue à 1015 K sous flux d'oxygène de la phase $BaCoO_2$.

Avec la température, le composé $BaCoO_2$ gagnerait donc pratiquement 0,83 atome d'oxygène sous flux d'oxygène à 1015 K.

Ainsi de façon réversible, nous avons pu insérer et désinsérer environ un atome d'oxygène dans le composé de type $BaCoO_{2+\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 1$.

La capacité de stockage d'oxygène (CSO) de $BaCoO_{2+\delta}$ est supérieure de plus de 60% aux valeurs les plus élevées rapportées dans la littérature **Tableau 5.15**.

Matériau	Réf.	δ	Masse molaire	CSO ($\mu\text{mol}/\text{O. g}^{-1}$)
$YBaCo_4O_{7+\delta}$	[126]	1,5	574,24	2612,14
$SrCoO_{3-\delta}$	[127]	0,1	194,62	513,82
$BaYMn_2O_{5+\delta}$	[128]	0,45	416,12	1081,41
$BaCoO_{2+\delta}$ (présent)	-	1	228,3	4380,20

Tableau 5.15 : Valeurs CSO de quelques matériaux de référence et de $BaCoO_{2+\delta}$.

Ce résultat fait de $BaCoO_2$ un matériau très prometteur pour diverses applications comme en catalyse,^[129] la séparation de l'air commerciale,^[130] la conversion solaire de CO_2 ,^[131] etc.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre V, nous avons présenté une étude cristallographique réalisée pour la première fois sur le matériau $BaCoO_2$ de groupe d'espace trigonal non-centrosymétrique $P3_121$ (ou $P3_121$) similaire à celui du quartz. Cette dernière a fait apparaître que nos conditions de synthèse pour former la phase $BaCoO_2$ ne permettaient pas de l'obtenir monphasé. L'obtention de $BaCoO_2$ s'accompagne d'une phase secondaire de type Brownmillerite modifiée et de composition chimique $BaCoO_{2,5}$. Ce résultat permet de constater que la synthèse de $BaCoO_2$ se réalise par transformations topotactiques successives en passant par des phases intermédiaires de type Brownmillerite.

Nous avons modélisé à 0 K les spectres infrarouge et Raman de $BaCoO_2$ en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour réaliser les calculs. Un assez bon accord obtenu avec les résultats expérimentaux nous a permis de valider les résultats.

La stabilité chimique et thermique du matériau $BaCoO_2$ jusqu'à 1273 K a été étudiée et nous avons constaté une modification vibrationnelle à 573 K et à 673 K correspondant à des transformations de phases. Ce même comportement a été observé en ATG sous air avec des variations de masses correspondant à des compositions chimiques dont la plupart n'ont pas été rapportées dans la littérature. La stabilité thermique de cette phase a été aussi caractérisée par

diffraction des rayons X en température et sous air. Cette étude a aussi montrée l'apparition avec la température de nouvelles phases à $BaCoO_2$.

Nous avons aussi déterminé la susceptibilité magnétique de $BaCoO_2$ en mode DC et le résultat laisse apparaitre un ordre antiferromagnétique à la température de Néel de 330 K. Une transition antiferromagnétique-paramagnétique a été observée au-delà de cette transition de Néel à 400 K.

Ensuite nous avons étudié les propriétés électriques de $BaCoO_2$. Cette étude montre que ce matériau a un comportement typique d'un semi-conducteur avec une énergie d'activation de $E_a = 520 \text{ meV}$.

Enfin, nous avons étudié la possibilité d'absorption/désorption d'oxygène dans le matériau en fonction de la pression partielle d' O_2 en jouant sur le caractère instable du degré d'oxydation du cobalt. Les résultats ont montré une insertion /désinsertion d'environ 1 atome d'oxygène ($\delta = 1$) dans $BaCoO_{2+\delta}$.

**CONCLUSION GÉNÉRALE
ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de synthétiser et de caractériser de nouveaux matériaux fonctionnels cristallisant avec la structure quartz- α de groupe d'espace non-centrosymétrique $P3_121 / P3_221$. Le choix des composés de type $BaXO_2$ avec $X=Zn$, ou Co comme sujet de recherche reposait en partie sur des publications théoriques concernant les propriétés physiques attendues et leurs estimations. Pour la phase ***BaZnO₂***, les propriétés piézoélectriques et ONL de génération de seconde harmonique étaient avancées et les calculs mettaient en avant un coefficient de couplage électromécanique et une susceptibilité de génération de second harmonique environ 20 fois plus grands que pour le quartz, matériau de référence. Dans le cas de ***BaCoO₂***, la théorie estimait pour cette phase des propriétés antiferromagnétiques à température ambiante. En effet, dans le composé $BaCoO_2$, l'atome de cobalt possède un degré d'oxydation +II. L'ion Co^{2+} ($S=3/2$) de configuration électronique $3d^7$ en symétrie tétraédrique présente un moment magnétique effectif théorique $\mu_{eff} = 3,87\mu_B$. L'existence de plusieurs degrés d'oxydation du cobalt (+II / +III / +IV) laissant penser à un possible phénomène de « insertion / désinsertion » d'oxygène dans le matériau $BaCoO_{2+\delta}$ avec $0 \leq \delta \leq 1$ a également valorisé les potentialités de ce matériau.

La préparation des précurseurs soit par broyage mécanique par voie sèche soit par auto-combustion a permis via des réactions à l'état solide à haute température sous atmosphère contrôlée de synthétiser les phases ***BaZnO₂*** et ***BaCoO₂*** dans le groupe d'espace trigonal attendu. ***BaZnO₂***, de couleur blanche, peut être obtenue monophasé à partir d'un mélange homogénéisé par broyage mécanique des réactifs $BaCO_3$ et ZnO soit avec un rapport molaire $Ba / Zn = 1,0 : 1,0$ sous vide secondaire, soit avec un rapport molaire légèrement modifié $Ba / Zn = 1,01 : 1,00$ sous atmosphère d'argon. La synthèse de ***BaCoO₂***, de couleur noire, par réaction par voie solide à haute température a été effectuée soit à partir du mélange des poudres issues de la pré-synthèse par auto-combustion de $Ba(NO_3)_2$ et $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($Ba-1 : Co-1$) et de la glycine ($G/N=0,70$) sous argon, soit à partir d'un mélange homogénéisé par broyage mécanique des réactifs $BaCO_3$ et CoO avec un rapport molaire $Ba/Co=1,0 : 1,0$ sous vide secondaire.

Après l'étape de synthèse, la structure cristallographique de ***BaZnO₂*** a été étudiée à température ambiante par affinement Rietveld dans le groupe d'espace $P3_121$. Ce résultat était important pour valider la procédure de synthèse et la qualité cristalline de la poudre obtenue

par réaction à l'état solide à haute température. En même temps, une simulation à 0 K des spectres infrarouge et Raman de cette phase en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été réalisée. L'excellent accord obtenu avec les résultats expérimentaux a permis dans un premier temps de valider les calculs et ensuite de clarifier une incertitude sur l'attribution des modes de phonons apportée par un set de calculs rapportés dans la littérature. La stabilité chimique et thermique du matériau $BaZnO_2$ jusqu'à 1273 K a été étudié et a permis de constater que c'est une phase stable chimiquement et thermiquement dans cette gamme de températures et qui donc ne présente pas de transition de phase. Ensuite, une modélisation de la susceptibilité diélectrique a été effectuée, en la découplant en trois contributions (électronique, phonon et déformation). Des mesures de la constante diélectrique en fonction de la température pour plusieurs fréquences ont montré un très bon accord de la valeur expérimentale dans la gamme de température 175-300 K pour une fréquence de 1KHz avec celle calculée pour une poudre de $BaZnO_2$. Enfin, une modélisation de l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire du second ordre et des réponses linéaires de Pockels a été réalisée toujours par DFT à 0 K. Elle montre que ces propriétés devraient être supérieures d'un ordre de grandeur à celles rapportées pour le quartz.

Ainsi, $BaZnO_2$ de structure isotype au quartz- α serait un matériau bifonctionnel, qui présenterait des performances élevées à la fois pour les applications optiques non-linéaires du second ordre et pour des dispositifs piézoélectriques et ce dans une gamme étendue en température. L'ensemble de ces estimations devront néanmoins être confirmées lorsque des monocristaux de $BaZnO_2$ seront disponibles.

Pour la première fois, une étude cristallographique sur le matériau $BaCoO_2$ de groupe $P3_121$ (ou $P3_121$) a été réalisée. Cette dernière a fait apparaître que les conditions de synthèse appliquées dans ce travail pour former la phase $BaCoO_2$ ne permettaient pas d'obtenir un composé monophasé. L'obtention de $BaCoO_2$ s'accompagnait toujours d'une phase secondaire très minoritaire de type Brownmillerite modifiée et de composition chimique $BaCoO_{2.5}$. Ce résultat a permis de montrer que la synthèse de $BaCoO_2$ se réalisait par transformations topotactiques successives en passant par des phases intermédiaires de type Brownmillerite. Tout comme dans le cas de $BaZnO_2$, des calculs théoriques à 0 K des spectres infrarouge et Raman de $BaCoO_2$ ont été réalisés en utilisant la méthode DFT. Là encore, le bon accord obtenu avec les résultats expérimentaux a permis de valider les simulations. Son comportement thermique sous atmosphère ambiante de 298 K jusqu'à 1273 K a été étudié et a permis de mettre

en avant une modification vibrationnelle des modes Raman à 573 K et 673 K correspondant à des transformations de phases. Ce même comportement a été observé en ATG sous air avec des variations de masses en fonction de la température correspondant à des modifications de la composition en oxygène dont la plupart n'ont pas été rapportés dans la littérature à notre connaissance. La stabilité thermique de cette phase a été aussi caractérisée par diffraction des rayons X sous air entre 308 K et 1223 K. Même si les caractérisations par DRX effectuées dans le cadre de cette thèse n'ont pas permis de conclure définitivement sur l'évolution de $BaCoO_2$ en température sous atmosphère ambiante, elles ont montré l'apparition avec la température de nouvelles phases, confirmant ainsi les transformations topotactiques possibles.

La susceptibilité magnétique de $BaCoO_2$ a été aussi explorée et le résultat laisse apparaître un ordre antiferromagnétique à la température de Néel de 330 K. Une transition antiferromagnétique-paramagnétique a été observée au-delà de cette transition de Néel à 400 K. Un comportement antiferromagnétique avec une composante ferromagnétique à 320 K a été observé. L'étude des propriétés électriques de $BaCoO_2$ a montré que ce matériau a un comportement typique d'un semi-conducteur avec une énergie d'activation de $E_a = 520$ meV.

La possibilité d'un phénomène absorption / désorption d'oxygène dans le matériau $BaCoO_2$ en fonction de la pression partielle d' O_2 en jouant sur le caractère instable du degré d'oxydation du cobalt a été vérifiée. Les résultats ont montré une insertion /désinsertion d'environ 1 atome d'oxygène ($\delta=1$) dans $BaCoO_{2+\delta}$ et cela de façon réversible. Ce résultat est très important du point de vue de futures applications industrielles car cela correspondrait à un record de capacité de stockage en comparaison avec des matériaux de stockage déjà étudiés.

Une des **perspectives de ce travail** de thèse serait la mise au point des conditions de cristallogénèse de $BaZnO_2$ (four à image par exemple) afin d'avoir des monocristaux de taille et de qualité suffisantes pour y tailler des lames orientées. Nous pourrions ainsi déterminer, en fonction de la température, les constantes diélectriques et les pertes, le coefficient de qualité, les constantes de couplage électromécanique et les constantes piézoélectriques du matériau. Ces mêmes lames nous permettraient de déterminer toujours en fonction de la température le coefficient ONL de génération de second harmonique ainsi que l'effet électro-optique r_{11} . Ces résultats expérimentaux seraient alors confrontés à ceux théoriques calculés par DFT.

Concernant la phase $BaCoO_2$, il serait souhaitable de reprendre le protocole de synthèses afin d'obtenir un composé poly-cristallin monophasé et bien cristallisé. La possibilité de

croissance de monocristaux serait également à considérer. Ceci permettrait par la suite de déterminer en fonction de la température, le couplage piézo-magnétique du matériau en fonction de l'orientation cristallographique des lames. Enfin, la caractérisation structurale des propriétés magnétiques de $BaCoO_2$ à l'aide des grands instruments comme par exemple la caractérisation par diffraction des neutrons serait également à réaliser.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE A

La piézoélectricité

La piézoélectricité provient du préfixe grec « piezo » qui signifie serrer ou presser. Les propriétés piézoélectriques sont présentes dans divers domaines d'applications tels que l'électronique avec la fabrication des télécommandes piézoélectriques (PZ) sans piles, l'allumage des gaz, les briquets, dans le domaine énergétique avec la construction de route piézoélectrique, dans le domaine mécanique avec notamment l'horloge à quartz utilisant un oscillateur à quartz pour définir le temps, dans le domaine automatique, etc...

Elle résulte d'une symétrie cristalline particulière et se manifeste par l'apparition de charges électriques sur la surface d'un matériau solide lorsqu'une contrainte mécanique lui est appliquée. Ces charges proviennent d'un couplage entre les propriétés électriques et élastiques du matériau. Ce phénomène linéaire et réversible est appelé effet piézoélectrique direct, **Figure A-1-a**.

L'effet piézoélectrique direct est toujours accompagné de l'effet piézoélectrique inversé où un solide se déforme lorsque des charges lui sont apportées, c'est-à-dire lorsque le matériau est placé dans un champ électrique, **Figure A-1-b**. Une relation de proportionnalité relie déformation et polarisation.

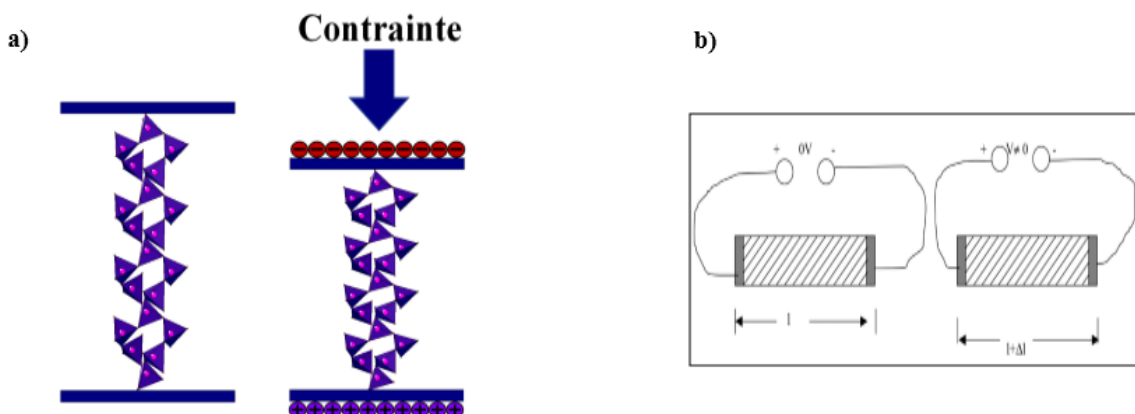


Figure A-1 : a) Effet piézoélectrique direct et b) Effet piézoélectrique inverse.

L'origine microscopique de l'effet piézoélectrique est le déplacement de charges ioniques dans une structure cristalline. En l'absence de contrainte externe, la distribution de charge dans le cristal est symétrique et le moment dipolaire électrique net est nul.

Cependant, lorsqu'une contrainte externe est appliquée, les charges sont déplacées et leur répartition n'est plus symétrique. Une polarisation nette se développe et aboutit à un champ électrique interne.

L'effet piézoélectrique n'est possible que dans les matériaux n'ayant pas de centre de symétrie (barycentres des charges positives et négatives $\neq 0$). La piézoélectricité est donc fortement liée à la symétrie de la maille. Ainsi, 21 des 32 classes cristallines sont susceptibles de conduire à l'effet piézoélectrique, **Figure A2**, dû à l'absence de centre d'inversion. Cependant, seules 20 classes le sont réellement car une de ces classes, pour des raisons de symétrie, a un coefficient piézoélectrique nul. Les classes cristallines sont ainsi réparties selon le schéma suivant :

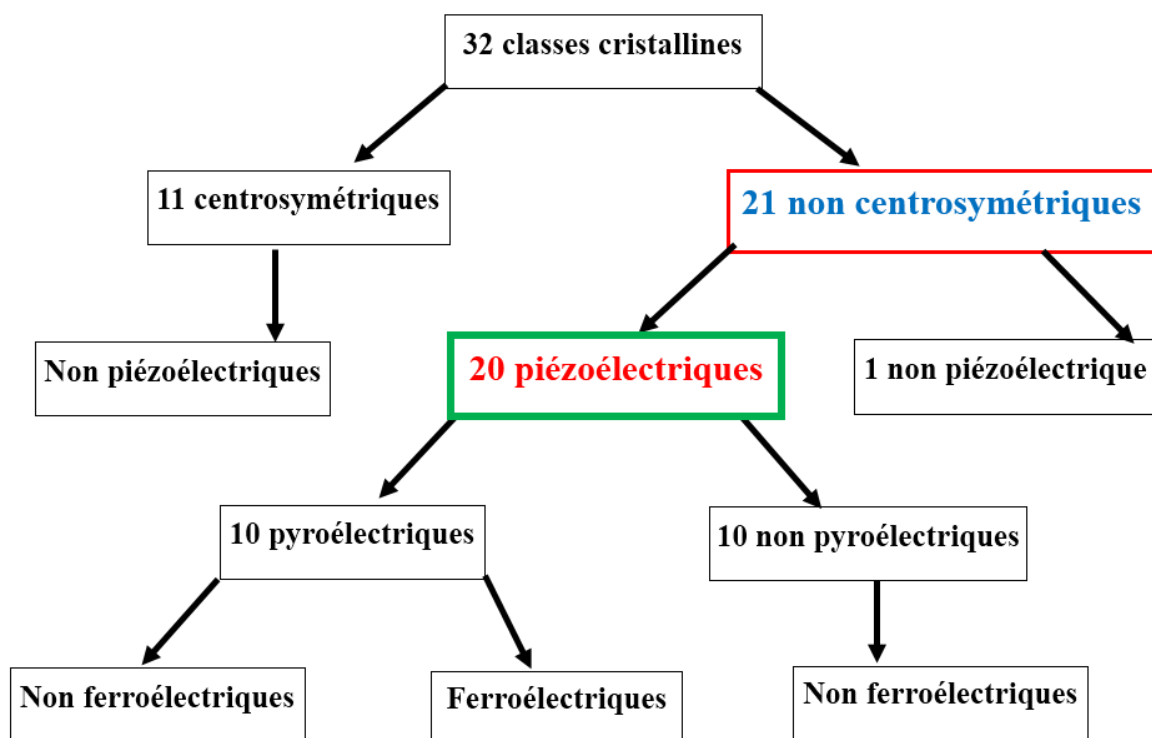


Figure A2 : Schéma de classification des 32 classes de symétrie et les propriétés correspondantes.

Définition des grandeurs caractéristiques des matériaux PZ

Les trois principales grandeurs physiques servant à apprécier les performances d'un matériau piézoélectrique sont :

- **Le coefficient piézoélectrique d_{ij}** : c'est la constante de proportionnalité entre le déplacement électrique et la contrainte mécanique, ou la contrainte et le champ électrique. Les équations qui régissent la piézoélectricité sont les suivantes :^[132]

$$d_{ij} = \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_j} \text{ (Effet piézoélectrique direct)}$$

$$d_{ij} = \frac{\partial n_i}{\partial E_j} \text{ (Effet piézoélectrique inverse)}$$

Avec :

P_1 : Polarisation du matériau (C/m²)

d_{ij} : Coefficient de charge, tenseur d'ordre 3 (C/N)

σ_j : Contrainte mécanique appliquée au matériau (Pa)

n_i : Déformation, tenseur d'ordre 3 (C/m²)

E_j : Champ électrique appliqué au matériau (V/m)

- **Le coefficient de couplage électromécanique k_{ij}** : c'est une mesure de la résistance globale de l'effet électromécanique. Il quantifie l'énergie emmagasinée dans le matériau, *i.e.* non convertie en d'autres formes, pour une énergie appliquée donnée. En d'autres termes, cette constante représente le rapport de l'énergie électrique emmagasinée par l'énergie mécanique appliquée (effet direct) ou bien au rapport de l'énergie mécanique emmagasinée par l'énergie électrique appliquée (effet inverse).^[133] La valeur de k_{ij} est évidemment toujours inférieure à l'unité car la conversion de l'énergie est toujours incomplète. Il est défini de la manière suivante:

$$k_{ij}^2 = \frac{Ee_i}{Em_j} = \frac{Em_i}{Ee_j}$$

Avec :

k_{ij} : Coefficient de couplage électromécanique (%)

e_i : Constante piézoélectrique (C/m²)

E_m : Energie mécanique appliquée ou emmagasinée (V/m)

E : Energie électrique appliquée ou emmagasinée (V/m)

Les indices i et j correspondant aux directions dans lesquelles sont emmagasinées ou appliquées les énergies.

Ce calcul direct du coefficient de couplage k_{ij} à partir des expressions précédentes ne se fait, dans la pratique, que pour des modes de vibration particuliers du matériau. Dans le cas d'une approximation de lame infinie le calcul du coefficient k_{ij} peut être exprimé de la manière suivante :^[134, 135]

$$k_{ij} = \frac{|e_{ij}|}{\sqrt{\epsilon_{ii}^{(\sigma)} \cdot C_{ij}}}$$

C_{ij} : Constante élastique du matériau (Pa)

$\epsilon_{ii}^{(\sigma)}$: Permittivité diélectrique du matériau à déformation constante (F/m)

En termes de conversion d'énergie, un matériau piézoélectrique est très efficace si sa valeur de coefficient de couplage électromécanique k_{ij} est élevée.

- Le troisième paramètre à prendre en compte est **le facteur de qualité Q** ou coefficient de surtension, celui-ci quantifie les pertes d'énergie du matériau par frottement, ce qui se traduit par un amortissement en fréquence lors de la résonance du matériau. On le trouve ainsi dans l'expression de la fréquence de vibration d'un résonateur :^[136]

$$f_n = \frac{nv}{2t} \left(1 - \frac{1}{8Q^2}\right)$$

Avec :

f : Fréquence de résonance (Hz)

n : Harmonique de résonance ($n = 1$, fréquence fondamentale)

v : vitesse de propagation du son dans le matériau (m/s)

t : épaisseur de matériau (m)

Q : le coefficient de qualité.

Les pertes par frottement dans le matériau sont réduites par la pureté du matériau ; celle-ci est estimée par le coefficient de qualité Q . Ainsi plus le coefficient Q est élevé, moins il y a d'amortissement et plus la fréquence de résonance reste stable. Il est par contre affecté par la présence d'impuretés au sein du matériau qui font chuter sa valeur.^[137, 138]

ANNEXE B

Optiques non-linéaires (ONL)

L'interaction lumière-matière se manifeste par la création de dipôles électriques oscillants. En effet, toute onde électromagnétique rencontrant un matériau peut être modifiée par le matériau (absorption, polarisation, fréquence,...) et en même temps peut modifier le matériau.

Par ailleurs, lorsque l'onde incidente est de faible amplitude, la polarisation de même fréquence que cette dernière est la source d'un champ électromagnétique oscillant à cette même fréquence. Dans le cas d'une entité non polaire, le barycentre des charges négatives coexiste avec celui des charges positives. Lorsque l'on applique un champ électromagnétique sur le matériau, la séparation des barycentres fait apparaître un dipôle électrique qui résulte du seul déplacement des électrons : c'est le phénomène de polarisation induite. Ainsi, la relation reliant la polarisation P d'un matériau diélectrique au champ électromagnétique E peut s'écrire sous la forme (en respectant les unités internationale SI) :^[139]

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E$$

Avec,

P : la polarisation linéaire du matériau

ε_0 : la permittivité diélectrique du vide

χ : la susceptibilité électrique linéaire du milieu

E : le champ électrique de l'onde incident se propageant dans le milieu

Dans ce cas, les charges qui se déplacent sont les électrons liés aux atomes. Si leur déplacement est faible par rapport au noyau, leur mouvement sera décrit par un modèle d'oscillateur harmonique et la constante diélectrique est alors indépendante de l'intensité du champ électrique, la force de rappel sera linéaire : la réponse du milieu est dite linéaire. La polarisation est directement proportionnelle à $\chi \cdot E$.

En revanche, lorsque l'intensité du champ électrique (dans les conditions d'éclairage intense comme le cas du laser) (**Figure B**) devient suffisamment forte, le déplacement des charges est de l'ordre de grandeur des dimensions de l'atome, et la force de rappel des électrons n'est plus proportionnelle à l'écart à la position d'équilibre.

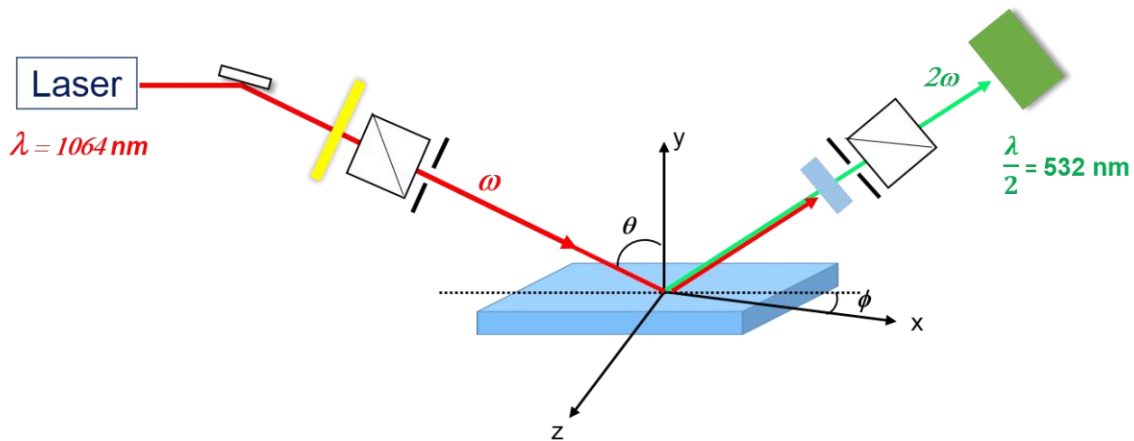


Figure B : Schéma de la polarisation non-linéaire d'un milieu optique.

La réponse du milieu (donc la polarisation) est une fonction non-linéaire de l'excitation et la polarisation totale du milieu se développe en puissance de E suivant la relation :^[140]

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 \dots$$

Avec :

P : polarisation non linéaire du milieu.

P_0 : la polarisation permanente (ou statique) qui peut exister même en l'absence d'éclairement.

$\chi^{(1)}$: susceptibilités linéaires décrit précédemment et est relié à l'indice de réfraction du milieu.

$\chi^{(2)}$: la susceptibilité non-linéaire tenseur d'ordre 2, sensible à la symétrie du matériau. Ce terme est nul pour les matériaux centrosymétriques.

$\chi^{(3)}$: la susceptibilité non-linéaire tenseur d'ordre 3, qui intervient dans d'autres types de matériaux comme les verres.

Cette équation est obtenue dans l'hypothèse où les longueurs d'ondes impliquées sont loin de toute résonance c'est-à-dire pas de phénomène d'absorption d'énergie.

En régime de forte intensité de champ électrique, les termes E^2 et E^3 peuvent devenir très importants. Les matériaux non-linéaires sont alors caractérisés par les paramètres $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ qui sont par définition les susceptibilités électriques non-linéaires de deuxième et troisième ordre respectivement avec $\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)}$.

Doublage de fréquence

Tout comme la piézoélectricité, l'optique non-linéaire de génération de seconde harmonique (GSH) n'apparaît que dans les matériaux ne possédant pas de symétrie centrale. Ces propriétés de génération de seconde harmonique se traduisent par le doublage de la fréquence d'une onde électromagnétique passant à travers le matériau.

Le doublage de fréquence (souvent désignée par son acronyme anglais SHG : *Second-Harmonic Generation*), est un phénomène non-linéaire du deuxième ordre qui fait intervenir la susceptibilité électrique non-linéaire d'ordre 2 notée $\chi^{(2)}$. C'est un processus cohérent où un matériau éclairé par un faisceau laser intense et monochromatique de fréquence ω (onde incidente), en général impulsionnel, crée une harmonique de fréquence 2ω (onde diffusée) sans phénomène d'absorption. C'est une diffusion qui se produit immédiatement après excitation.

Cette technique est largement utilisée, notamment pour générer de la lumière verte à la longueur d'onde $\frac{\lambda}{2} = 532$ nm à partir des sources lasers à base de cristaux dopés par des ions tel que l'ion néodyme Nd^{3+} (lasers Nd:YAG) et plus récemment l'ion ytterbium Yb^{3+} . On dispose aujourd'hui des sources commercialisées comme le cristal YAG: Nd^{3+} ^[141] qui émet des impulsions lumineuses dans l'infrarouge proche, à $\lambda = 1064$ nm, puis doublées en fréquence à 532 nm.

Susceptibilité non-linéaire de génération de seconde harmonique

Elle est définie par le terme :^[40]

$$\chi_{ijk}^{(2)} = 2 * d_{ijk}$$

La notation contractée suivante est en générale utilisée pour le tenseur $d_{ijk} = d_{il}$

j, k	11	22	33	23 = 32	31 = 13	12 = 21
l	1	2	3	4	5	6

Tableau B1 : Relations entre les indices ji et l .

La génération de seconde harmonique étant fortement liée à la symétrie de la maille, les 21 classes cristallines non-centrosymétriques sont donc uniquement susceptibles de posséder des propriétés de GSH, comme dans le cas de la piézoélectricité.

Toutefois, d'autres critères tels que la longueur de cohérence notée L_c ainsi que le seuil de dommage optique noté $LIDT$ pour Light Induced Damage Threshold d'un matériau à propriétés optiques non-linéaires sont à considérer.

La longueur de cohérence et LIDT

La longueur de cohérence L_c dans un matériau non-linéaire correspond à la distance de propagation du laser dans le matériau pour laquelle l'intensité de l'onde incidente de seconde harmonique obtenue est maximale. Donc, plus cette distance est grande, meilleure sera la résistance du matériau au dommage optique.

La longueur de cohérence caractérise la différence de phases entre l'onde libre et l'onde liée et varie avec l'angle d'incidence. Elle peut également s'exprimer en fonction de la différence des vecteurs d'onde à ω et 2ω , c'est-à-dire $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega$.

Elle est définie par la relation suivante:

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_\omega)}$$

Avec n_ω et $n_{2\omega}$ les indices de réfraction respectivement à l'onde fondamentale et l'harmonique générée. Le **Tableau B2** suivant regroupe quelques valeurs de longueurs de cohérence de matériaux à propriétés ONL de génération de second harmonique.^[142] On voit ainsi le quartz- α , SiO_2 , présenté une longueur de cohérence supérieure à celle des autres monocristaux déjà étudiés.

Cristaux	n_ω (à 1064nm)	$n_{2\omega}$ (à 532nm)	L_c (μm)	LIDT (GW/cm ²)
Quartz- α (SiO_2)	1,5340	1,5470	20,4	1,2
KTP (KTiOPO_4)	1,4837	1,4999	16,5	0,7
KDP (KH_2PO_4)	1,7688	1,8149	5,8	0,3
LNO (LiNbO_3)	2,2100	2,2830	3,6	0,1

Tableau B2 : Longueurs de cohérence L_c et seuil de dommage optique (LIDT) de quelques cristaux ONL comparés à ceux du quart.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J. Curie, P.C., *Bull. Soc. Min. Fr.*, 1880. **3**: p. 90.
2. J. C. Jumas, A.G., B. Capelle, A. Zarka, J. C. Doukhan, J. Schwartzel, et al. , *J. Cryst. Growth*, 1987. **80**: p. 133.
3. S. Hirano, P.C.K., *J. Mater. Sci.*, 1991. **26**: p. 2805.
4. Kleinman, D.A., *Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media*. *Physical Review*, 1962. **126**(6): p. 1977-1979.
5. Nguyen, S.D., et al., *BiO(IO₃): a new polar iodate that exhibits an aurivillius-type (Bi₂O₂)²⁺ layer and a large SHG response*. *J Am Chem Soc*, 2011. **133**(32): p. 12422-5.
6. Seyedhosseini, E., et al., *Growth and Nonlinear Optical Properties of β -Glycine Crystals Grown on Pt Substrates*. *Crystal Growth & Design*, 2014. **14**(6): p. 2831-2837.
7. V. Ranieri, S.D., M. Cambon, J. Haines, O. Cambon, A. Largeteau, G. Demazeau, *Inorg. Chem.* , 2011. **50**: p. 4632
8. Bechmann, R., *Elastic and Piezoelectric Constants of Alpha-Quartz*. *Physical Review*, 1958. **110**(5): p. 1060-1061.
9. V.G. Dimitriev, H.o.N.O.C., Springer-Verlag, Berlin, 1997.
10. J. Haines, O.C., D.A. Keen, M.G. Tucker, M.T. Dove, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**. **81**: p. 2968.
11. Chai, J.P.H.a.B.H.T., *Proc.-IEEE Ultrason. Symp.*, 1987. **419**.
12. al., E.P.e., *Fourth European Frequency and Time Forum sEFTF*, Neuchâtel, 1990: p. 577.
13. Laudise, E.D.K.a.R.A., *J. Cryst. Growth*, 1978. **43**: p. 313.
14. Krempf, P.W., *J. Phys. IV France*, 2005. **126**: p. 95.
15. Armand, P., et al., *Flux-Grown Piezoelectric Materials: Application to α -Quartz Analogues*. *Crystals*, 2014. **4**(2): p. 168-189.
16. Lignie, A., P. Armand, and P. Papet, *Growth of piezoelectric water-free GeO₂ and SiO₂-substituted GeO₂ single-crystals*. *Inorg Chem*, 2011. **50**(19): p. 9311-7.
17. Cambon, O., et al., *Piezoelectric characterization and thermal stability of a high-performance α -quartz-type material, gallium arsenate*. *Journal of Applied Physics*, 2005. **97**(7): p. 074110.

18. Hermet, P., et al., *Density Functional Theory Predictions of the Nonlinear Optical Properties in α -Quartz-type Germanium Dioxide*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(15): p. 8692-8698.
19. Hermet, P.S., M.; Clavier, D.; Hehlen, B.; Levelut, C.; Sans, P.; Haines, J.; Cambon, O., *J. Phys. Chem. C*, 2015. **119**: p. 8459.
20. Hermet, P.H., J.; Aubry, J. P.; Cambon, O., *Phys. Chem. C*, 2016. **120**: p. 26645.
21. Zeng, Y., et al., *First-principle study the piezoelectricity of a new quartz-type crystal BaZnO₂*. Computational Materials Science, 2012. **56**: p. 169-171.
22. SPITSBERGEN, U., *The Crystal Structures of BaZnO₂, BaCoO₂ and BaMnO₂*. Acta Cryst., 1960. **13**: p. 197.
23. Aoki, Y., et al., *Low-Temperature Oxygen Storage of Cr(IV)-Cr(V) Mixed-Valence YCr_{1-x}PxO_{4-delta} Driven by Local Condensation around Oxygen-Deficient Orthochromite*. J Am Chem Soc, 2017. **139**(32): p. 11197-11206.
24. H. G. VON SCHNERING, R.H.u.J.Z., *Z. anorg. am. Chemie. Bd.*, 1960. **305**: p. 241-254.
25. P. Neu, M.Z., C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.*, 1981. **213**: p. 205.
26. Scholder, R., *Angew. Chem.*, 1954. **66**: p. 461.
27. G. A. Lager, J.D.J., and F. J. Rotella, *J. Appl. Phys.*, 1982. **53**: p. 6751.
28. International Tables for Crystallography (2016). Volume A, S.-g.s.
29. H. G. Von Schnering, R.H.u.J.Z., *Z. anorg. allg. Chemie.*, 1960. **Bd. 305**: p. 17.
30. Nesbet, R.K., *J. Phys. Chem. C*, 1996. **100**: p. 6104-6106.
31. Wang, Y.-X.H., C.-E.; Chen, Y.-M.; Cheng, Y.; Ji, G.-F., *Int. J. Thermophys.*, 2016. **37**: p. 106.
32. Lafait, M.E.e.J., *Lumière, vision et matériaux*. Livre, Ed. Flammarion.
33. Yixan Wang, Y.C., Xi He, Guangfu Ji and Xiangrong Chen, *Philosophical Magazine*, 2015. **95**: p. 64-78.
34. X. Gonze, D.C.A., M.P. Teter, *Phys. Rev. Lett.*, 1992. **68**: p. 3603.
35. X. Gonze, J.M.B., R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M. Rignanese, et al., *Comput. Mater. Sci.*, 2002. **25**: p. 478.
36. D.V. Balitsky, V.S.B., Y.V. Pisarevsky, E. Philippot, O.Y. Silvestrova, D.Y. Pushcharovsky, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 2001. **26**: p. 183.
37. H. Fritze, O.S., H. She, H. L. Tuller, G. Borchardt, *Phys. Chem.*, **2003. 5**: p. 5207-5214.
38. B. V. Mill, Y.V.P., *2000 IEEE/EIA*, **2000**: p. 133-144.

39. S. Kawada, H.O., M. Kimura, K. Shiratsuyu, H. Niimi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006. 45**: p. 7455-7459.
40. K. M. Ok, E.O.C.a.P.S.H., *Chem. Soc. Rev.*, 2006. **35**: p. 710.
41. B. Boulanger, M.M.F., R. Blachman, P.F. Bordui, *Appl. Phys. Lett.*, 1994. **65**: p. 19.
42. (Ed.), P.G., *Nonlinear Optical Effects and Materials*. Springer-Verlag, Berlin.
43. Nye, J.F., *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, 1985.
44. Wemple, S.H.D.J., D., *Appl. Solid State Sci.*, 1972. **3**(Academic Press).
45. Loudon, R., *Adv. in Phys.*, 2001. **50**: p. 813.
46. Cava, R.J., *J. Mater. Chem.*, 2001. **11**: p. 54.
47. K. Maex, M.R.B., D. Shamiryan, F. Lacopi, S. H. Brongersma, Z. S. Yanovitskaya, J. *Appl. Phys.*, 2003. **93**: p. 8793-8841.
48. PATRICK NEU, M.Z., ET CHARLES GLEITZER, *J. Solid State Chem.* , 1981. **36**: p. 205-213
49. Ireneusz Strzalkowski, S.J., and C. R. Crowell, *Appl. Phys. Lett.*, 1976. **28**: p. 350.
50. Stuart, M.R., *J. Appl. Phys.*, 1955. **26**: p. 1399.
51. D. B. Balitsky, O.Y.S.v., V. S. Balitsky, Yu. V. Pisarevsky, D. Yu. Pushcharovsky and E. Philippot, *Crystallography Reports*, 2000. **45**(1): p. 145-147.
52. MACHIN, M.A.a.D.J., *J. Less-Common Met.*, 1978. **61**: p. 133
53. S. Nazir, Z.Y.Z., J. J. Pulikkotil, U. Schwingenschlogl, *Physics Letters A*, 2011. **375**: p. 1481.
54. C.Kittel, *Introduction à la Physique de l'Etat Solide* Dunod Université, 2001.
55. DIEP, H.T., *Physique de la matière condensée*. Dunod Université: p. 106.
56. DEGAUQUE, J., *Magnétisme et matériaux magnétiques : introduction* JOURNAL DE PHYSIQUE IV Colloque, 1992. **02 (C3)**: p. C3-1-C3-13.
57. <https://couleur-science.eu/?d=2017/05/22/19/02/15-ferromagnetisme-diamagnetisme-paramagnetisme>.
58. <https://www.ilephysique.net/sujet-hysteresis-et-courant-de-foucault-245654.html>.
59. H. STOCKER, F.J., G. G., *Toute la physique*. 2001.
60. L. I. Vergara, J.C., L. C. Tung, N. Rogado, F. Yen, Y. Q. Wang, R. J. Cava, B. Lorenz, Y. J. Wang, J. L. Musfeldt, *Phys. Rev.* , 2010. **B 81** p. 012403.
61. C. Martin, A.M., D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* , 1997. **71**, p. 1421.
62. D. Tripathy, A.O.A., N. Singh, R. L. Stamps, *Nanotechnology*, 2009, **20**: p. 015304.

63. V.I. Anisimov, I.V.S., M.A. Korotin, M.T. Czyz' yk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. , 1993. **B 48** p. 169294.
64. M. Reuther, K.D., J. Mydosh, T. Lorenz and M. Valldor, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft; 72th annual meeting and DPG (Deutsche Physikalische Gesellschaft e.V.) Spring meeting of the Condensed Matter, 2008, 43(1), 1.http://www.dpg-tagungen.de/index_en.html.
65. V. Pardo, P.B., K. Schwarz, D. Baldomir, Phys. Rev. , 2006. **B 378-380**: p. 556-557.
66. López Cacheiro, J., et al., *Possible spin configurations and magnetism in BaCoO₃ perovskite*. International Journal of Quantum Chemistry, 2003. **91(2)**: p. 252-256.
67. Yoshitaka Aoki, K.K., Satoshi Hinokuma, Chiharu Kura, Chunyu Zhu, Etsushi Tsuji, Aiko Nakao, Makoto Wakeshima, Yukio Hinatsu, and Hiroki Habazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017. **139**: p. 11197.
68. Teng Zhang, Z.L., and Ningsheng Cai, *Korean J. Chem. Eng.*, 2009. **26(3)**: p. 845.
69. Christopher L. Muhich, B.W.E., Kayla C. Weston, Paul Lichty, Xinhua Liang, Janna Martinek, Charles B. Musgrave, Alan W. Weimer, *Science*, 2013. **341**.
70. Olivier Mentré, M.I., Marielle Huvé, Houria Kabbour, Nicolas Renaut, Sylvie Daviero-Minaud, Silviu Colisb and Pascal Rousela, Dalton Trans, 2015. **44**: p. 10728.
71. Hutchison, A.J.J.a.J.L., *J. Sol. State Chem.* , 1980. **35**: p. 334-340
72. Boulahya, K.P., M.; Gonzalez Calbet, J.M.; Amador, U.; Martinez, J.L.; Tissen, V.; Fernandez Diaz, M.T., Physical Review, Serie 3. B 1978. **18**: p. 144402.
73. Taguchi, H.T., Y.; Kanamaru, F.; Shimada, M.; Koizumi, M., Acta Crystallographica, Section B, 1977. **33**: p. 1299.
74. Kenji Sugiura, H.O., Kenji Nomura, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, and Kunihiro Koumoto, Appl. Phys. Lett. , 2006. **89**: p. 032111
75. K. Takada, H.S., E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sasaki, Nature 2003. **422**: p. 53.
76. T. Kajitani, Y.O., Y. Miyazaki and Y. Morii, ChemInform, 2004. **35**.
77. al., A.E.S.e., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016. **8 (49)**: p. 33592–33600.
78. J. J. Rousseau, A.G., *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. Dunod, 2007(3^e édition): p. 158.
79. Gibaud, J.J.R.a.A., Dunod. **3^e édition**: p. 107.

80. http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02-en.html.
81. Louer, J. et al. Rep. Prog. Phys., 1996. **59**: p. 150
82. Bragg, W. L., Proc. Cam. Phil. Soc., 1913. **17**: p. 43.
83. <http://www.neel.cnrs.fr/spip.php?article1010>.
84. Rietveld, H.M., J. Appl. Crystallogr., 1969. **2** p. 65
85. Bordet, P., Collection SFN, 2008. **9**: p. 1-17.
86. M. Latroche, J.R.-C., A. Percheron-Guégan, F. Bourée-Vigneron, J. Alloy. Compd., 1995. **218** p. 64.
87. P. W. Stephens, J. Appl. Cryst., 1999. **32** p. 281.
88. J. Rodriguez-Carvajal, M.F.-D., J. Martinez, J. Phys.- Condens. Matter, 1991. **3**: p. 3215.
89. A. R. Stokes, et al. Phys. Soc., 1944. **56** p. 174.
90. Bourgeois, J., *Les ferrites du type RFe₂O₄ à valence mixte*. Chimie. Université Caen Basse Normandie, 2012.
91. Alexander, L.E., J. Appl. Phys., 1948. **19**: p. 1068
92. Alexander, L.E., J. Appl. Phys., 1950. **21**: p. 126
93. Alexander, L.E., J. Appl. Phys., 1954. **25**: p. 155.
94. Mittemeijer, Eric J., Scardi, Paolo., *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. Springer 2004. **Part I**: p. p. 97.
95. P. Thompson, D. E.Cox and J. B. Hasting, J. Appl. Cryst., 1987. **20**: p. 79-83.
96. M. Ahtee, M. Nurmela, P. Suortti, and M. Jarvinen, J. Appl. Cryst. , 1989. **22** p. 261.
97. A. Boultif and D. Louër, A.B.e., J. Appl. Cryst, 1991. **24** p. 987.
98. Rietveld, H.M., Acta Cryst., 1967. **22**: p. 151.
99. <http://www.icdd.com/>.
100. Krishnan, C.V.R.K.S., *A new type of secondary radiation*. Nature, 1928. **121**: p. 501.
101. <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs//nph-sam>.
102. http://www.ipcms.unistra.fr/?page_id=14186.
103. Pauw, L.J.v.d., Philips Res. Rep. , 1958. **13**: p. 1.
104. L. R. Pederson, G.D.M., W. J. Weber, D. J. McReady and R. W. Stephens, Mater. Letters, 1991. **10**: p. 437.
105. Y. Y. Meng, M.H.H., Q. Zeng, D. L. Jiao, S. Shukla, R. V. Ramanujan, Z. W. Liu, Journal of Alloys and Compounds, 2014. **583**: p. 220.
106. L. A. Chick, L.R.P., G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas and G. J. Exarhos, Mater. Letters, 1990. **10**: p. 6.

107. Strauss, S.W.F., I.; Ward, R., *J Am Chem Soc*, 1951. **73**: p. 5084.
108. Perdew, J.P.W., Y. , *Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-gas Correlation Energy*. *Phys. Rev. B*, 1992. **45**: p. 13244–13249.
109. Sham, W.K.a.L.J., *Phys. Rev. B*, 1965. **140**: p. A1133.
110. Wang, Y.C., Y.; He, X.; Ji, G.; Chen, X, *Phil. Mag.*, 2015. **95**: p. 64.
111. Rodriguez-carvajal, J., *Recent Advances in Magnetic-Structure Determination by Neutron Powder Diraction. Physica B*, 1993. **192**: p. 55.
112. Gonze, X.A., B.; Anglade, P. M.; Beuken, J. M.; Bottin, F.; Boulanger, P.; Bruneval, F.; Caliste, D.; Caracas, R.; Cote, M. ABINIT, *First-principles Approach to Material and Nanosystem Properties.et al*. *Comput. Phys. Comm.*, 2009. **180**: p. 2582-2615.
113. Hermet, P.G., L.; Bantignies, J. L.; Ravot, D.; Michel, T.; Deabate, S.; Boulet, P.; Henn, F., *Dielectric, Magnetic, and Phonon Properties of Nickel Hydroxide. Phys. Rev. B* 2011. **84**: p. 235211.
114. X. Gonze, P.G., R. W. Godby, *Density-Polarization Functional Theory of the Response of a Periodic Insulating Solid to an Electric Field. Phys. Rev. Lett. ,* 1995. **74**: p. 4035-4038.
115. Levine, Z.H.A., D. C, *Linear Optical Response in Silicon and Germanium Including Self-Energy Effects. Phys. Rev. Lett. ,* 1989. **63**: p. 1719-1722.
116. Gonze, X.L., C, *Dynamical Matrices, Born Effective Charges, Dielectric Permittivity Tensors, and Interatomic Force Constants from Density-Functional Perturbation Theory. Phys. Rev. B* 1997. **55**: p. 10355-10368.
117. Wu, X.V., D.; Hamman, D. R. , *Systematic Treatment of Displacements, Strains, and Electric Fields in Density-Functional Perturbation Theory. Phys. Rev. B* 2005. **72**
p. 035105.
118. Hirano, S.e.a., *J. Mater. Sci.*, 1990. **25 (6)**: p. 2800-2804.
119. Hughes, J.L.P.S., J. E, *Calculation of Second-Order Optical Response in Semiconductors. Phys. Rev. B* 1996. **53**: p. 10751-10763.
120. Nye, J.F., *Physical Properties of Crystals* Oxford University Press, 1985.
121. Kleinman, D.A., *Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media. Phys. Rev. B*, 1962. **126**: p. 1977–1979.
122. https://www.crystalimpact.com/match/help/idh_indexing_dicvol.htm.
123. X. D. Zou, S.H., M. Parras, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi and J. C. Grenier, *Acta Cryst. ,* 1993. **A49**: p. 27-35.

124. Roth, R.S., Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1957. **58**.
125. <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore>.
126. M. Karppinen, H.Y., S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y.-H. Huang, M. Valkeapaa, and H. Fjellvåg, *Oxygen Nonstoichiometry in YBaCo4O7+d: Large Low-Temperature Oxygen Absorption/Desorption Capability*. Chem. Mater, 2006. **18**: p. 490.
127. Chueh, W.C.F., C.; Abbott, D.; Scipio, M.; Furler, P.; Haile, S. M.; Steinfeld, A., Science 2010. **330**: p. 1797.
128. Motohashi, T.K., M.; Masubuchi, Y.; Kikkawa, S.; George, J.; Dronskowsk, R. , Chem. Mater. , 2016. **28**: p. 4409.
129. Fierro, M.A.P.a.J.L.G., Chem. Rev. , 2001. **101**: p. 1981-2017.
130. Teng Zhang, Z.L., and Ningsheng Cai, Korean J. Chem. Eng., 2009. **26(3)**: p. 845-849.
131. William C. Chueh, C.F., Mandy Abbott, Danien Scipio, Philipp Furler, Sossina M. Haile, Aldo Steinfeld, Science, 2010. **330**: p. 1797.
132. Bottom, V., *Introduction to Quartz Crystal Unit Design*. van Nostrand Reinhold Company, New York, 1982.
133. Jalili, N., *Piezoelectric-based vibration control*. Springer-science, New York, 2010: p. 146.
134. Couturier, G., *Les oscillateurs en électronique, Electronique*. Editions Ellipses, Paris, 2005.
135. R. Shaltaf, E.D., J.Y. Raty, P. Ghosez, X. Gonze, Phys. Rev. , 2008
B 78: p. 205203.
136. Cady, W.G., *Piezoelectricity*. Dover publication, New York, 1964. **89**.
137. M. Grassl, R.U.B., P. Gille, , J. Cryst. Growth, 2000. **220**: p. 522-530.
138. N. Prudhomme, V.F., P. Papet, O. Cambon, J. Zaccaro, A. Ibanez, Sensor Actuat. B, 2008. **131**: p. 207-278.
139. Boyd, R.W., *Nonlinear Optics*. 2003. **12(13)**.
140. N. Bloemberger, N.O., Benjamin Inc., New York 1965.
141. Aramburu, I., et al., *Second-harmonic generation in dry powders: A simple experimental method to determine nonlinear efficiencies under strong light scattering*. Applied Physics Letters, 2014. **104(7)**: p. 071107.
142. V.G. Dimitrev, G.G.G., D.N. Nikogosyan, Hand book of Nonlinear optical Crystals, 2^oedition, Springer-Verlag, Heidelberg 1997.

Nouveaux matériaux multifonctionnels de type quartz- α BaXO₂ avec X=Zn ou Co

Résumé : Depuis la découverte de la piézoélectricité dans le quartz, les besoins en matériaux efficaces pour des applications technologiques piézoélectriques et d'optiques non-linéaires ont considérablement augmenté. Ces deux propriétés doivent présenter une stabilité thermique élevée dans une large gamme de température. Dans le cadre de ma thèse, les matériaux de structure type quartz- α BaXO₂ (X=Zn ou Co) ont donc été étudiés car ils cristallisent dans le même groupe d'espace $P3_121/P3_221$ que le quartz- α l'un des matériaux les plus utilisés, pour ses propriétés de piézoélectricité.

Nous avons commencé par le composé BaZnO₂ car il présenterait un coefficient de couplage électromécanique $k_{11} = 35,7\%$ supérieur à celui du quartz. Notre étude combinée expériences/théorie a permis de *i*) caractériser la stabilité chimique et thermique jusqu'à 1273 K du matériau et de *ii*) déterminer ses propriétés diélectriques et vibrationnelles (IR-Raman). Les propriétés optiques non-linéaires, calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité, serait d'un ordre de grandeur supérieur à celles du quartz.

Dans BaCoO₂, le degré d'oxydation +II du Co en symétrie tétraédrique implique un ordre antiferromagnétique à température ambiante ($T_N = 330$ K). Associé à la structure type quartz- α , un couplage piézo-magnétique peut être envisagé. BaCoO₂ a été caractérisé structuralement/vibrationnellement (résultats confrontés à la théorie) jusqu'à 1273 K et une capacité de stockage d'oxygène réversible exceptionnelle a pu être mise en évidence dans BaCoO_{2+ δ} ($0 < \delta \leq 1$) par analyse thermogravimétrique, spectroscopie Raman et diffraction de rayons X. Le mécanisme d'insertion/désinsertion d'oxygène est gouverné par à une séquence de transitions topotactiques.

Mots clés : structure type quartz- α – capacité de stockage d'oxygène – piézoélectricité – optique non-linéaire – transitions topotactiques

New multifunctional materials α -quartz type BaXO₂ with X=Zn or Co

Abstract: Since the discovery of the piezoelectricity in quartz, the need of efficient materials for piezoelectric and non-linear optic technological applications has increased dramatically. Both properties have to exhibit a high thermal stability over a wide temperature range. In my thesis work, the BaXO₂ quartz type structure materials (X = Zn or Co) have been studied since they crystallize in the same $P3_121/P3_221$ space group than quartz, which is still one of the most widely used minerals mainly due to its piezoelectric properties.

We have started this work with the BaZnO₂ compound since first-principles-based calculations predicted an electromechanical coupling, $k_{11} = 35.7\%$. Our combined experimental and theoretical study allowed *i*) to characterize the chemical and thermal stability of BaZnO₂ up to 1273 K, and *ii*) to determine the dielectric and vibrational (IR-Raman) properties of the material. Additionally the non-linear optic responses are predicted to be one order of magnitude higher than those reported for quartz.

In BaCoO₂, the oxidation state of Co (+II) in a tetrahedral symmetry implies an antiferromagnetic order at room temperature ($T_N = 330$ K). Associated with the α -quartz type structure, a piezo-magnetic coupling can be considered. BaCoO₂ was structurally and vibrationally characterized up to 1273 K (as obtained results were confronted to theory) and an exceptional reversible oxygen storage capacity was pointed out in BaCoO_{2+ δ} ($0 < \delta \leq 1$) based on thermogravimetric measurements, Raman spectroscopy and X-ray diffraction characterizations. The oxygen insertion/disinsertion mechanism is governed by a topotactic transition sequence.

Keywords: α -quartz type structure – oxygen storage capacity – piezoelectricity – non-linear optic – topotactic transition
