HAL
open science

Recherche de nouveaux oxydes magnétoélectriques

Antoine Hoez

To cite this version:

Antoine Hoez. Recherche de nouveaux oxydes magnétoélectriques. Cristallographie. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMC215 . tel-03260176

HAL Id: tel-03260176

https://theses.hal.science/tel-03260176

Submitted on 14 Jun 2021

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.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Recherche de nouveaux oxydes magnétoélectriques

Présentée et soutenue par
Antoine HOEZ

Thèse soutenue le 15/03/2021 devant le jury composé de		
Mme MARIE COLMONT	Maître de conférences HDR, École Centrale Lille	Rapporteur du jury
M. NICOLAS BARRIER	Maître de conférences HDR, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. PHILIPPE BOULLAY	Directeur de recherche au CNRS, ENSICAEN	Co-directeur de thèse
M. FRANÇOIS GOUTENOIRE	Professeur des universités, Université Le Mans	Président du jury

Thèse dirigée par NICOLAS BARRIER et PHILIPPE BOULLAY, Laboratoire de cristallographie et sciences des materiaux (Caen)

UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

591 ED PSIME

Normandie Université

À ma grand-mère,

« Tu n'es plus là où tu étais, mais tu es partout là où je suis. »
Victor Hugo

Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser ma reconnaissance à Wilfrid Prellier, directeur du laboratoire CRISMAT, pour m'avoir accueilli au sein de ce dernier. Je suis également reconnaissant envers Nicolas Barrier et Philippe Boullay, directeur et co-directeur de thèse, pour m'avoir encadré durant ces trois années.

Je tiens à remercier énormément les ingénieurs de recherche et techniciens du laboratoire avec qui j'ai pu collaborer. Notamment Laurence Herve, avec qui j'ai pu partager ma passion pour la chimie, de nombreuses discussions scientifiques ainsi que nos origines bretonnes. De même que pour Sylvie Collin, qui a toujours été là pour m'aider dans des synthèses, Jérome Lecourt pour m'avoir de nombreuses fois aidé pour des mesures de DSC, Alain Pautrat pour ces nombreux conseils scientifiques sur les propriétés électriques et magnétiques, Fabien Veillon pour son aide précieuse dans les mesures magnétiques réalisées.

Je remercie également les personnes rencontrées lors des collaborations effectuées durant ces trois années. Julien Cardin et Sylvain Duprey pour les mesures optiques réalisées au laboratoire CIMAP. Emmanuelle Suart et Oscar Fabelo pour les mesures de diffraction des neutrons réalisées à l'ILL.

Durant mon mandat de représentant des doctorants de Caen au sein de l'école doctorale PSIME, j'ai pu apprendre de nombreuses choses sur les fonctionnements universitaires ainsi que régionaux dans la recherche scientifique. Je remercie Denis Lebrun, Directeur de l'école doctorale PSIME durant mon mandat, ainsi que Marie Meleux pour tous nos échanges très enrichissants.

Je remercie beaucoup Marc Levalois pour avoir accepté mon projet de stand pour la fête de la science à Caen, qui a d'ailleurs été un moment convivial et passionnant.

Ces trois années n'auraient pas été aussi enrichissantes sans mes amis et amis/doctorants avec qui j'ai pu vivre énormément de choses. Je pense à Elen et tous nos délires, à Félicien mon partenaire de pause au laboratoire. Guillaume, Laura, Christophe, Justine, Hugo, de très bons amis avec qui j'ai passé de nombreuses soirées et qui ont su me soutenir.

Je tiens à remercier Arthur pour son soutien et sa présence durant les moments plus difficile, tout comme ma famille qui a été d'un soutien infaillible, ma mère, mes deux sœur, Oscar, Jeannine, Jean et Florence ainsi que le reste de ma famille.

Tables des matières

Introduction……1

Chapitre 1 : Synthèses et caractérisations des oxydes……5

1. Techniques de Synthèses……8

1.1. Synthèses par voie solide…… 8

1.2. Croissance cristalline par transport en phase vapeur…… 8

1.3. Synthèses hydrothermales……12

1.3.1. Les synthèses en solution……13

1.3.2. Chauffage Classique……17

1.3.3. Chauffage par micro-ondes……17

2. Caractérisations chimiques……19

2.1. Analyse EDS……19

2.2. Analyses thermiques ATG/DSC……21

3. Caractérisations structurales……23

3.1. La diffraction……24

3.2. Résolution de la structure cristallographique……27

3.2.1. Extraction du facteur de structure……27

3.2.2. Affinements structuraux……30

3.3. Techniques d'acquisition de données de diffraction……30

3.3.1. Diffraction des rayons X sur monocristal……31

3.3.1.1. Collecte des données de diffraction……32

3.3.2. Diffraction des rayons X sur poudre……33

3.3.2.1. Collecte des données de diffraction……33

3.3.2.2. Traitements des données……36

3.3.2.3. Dispositifs expérimentaux……38

Diffractomètre D8 advance Vario-1 de Bruker……38

X'Pert Pro de PANalytical……38

D2B 39
D20 39
3.3.3. Précession des électrons en mode tomographie (PEDT) 40
3.3.3.1. Acquisition de données PEDT 41

4. Caractérisations physiques 43
4.1. Propriétés diélectriques des matériaux 43
4.1.1. Mesure de la constante diélectrique 46
4.2. Propriétés magnétiques 48
4.2.1. États magnétiques 49
4.2.1.1. Paramagnétisme 49
4.2.1.2. Ferromagnétisme 52
4.2.1.3. Antiferromagnétisme 53
4.2.1.4. Ferrimagnétisme 54
4.2.2. Mesure expérimentale des propriétés magnétiques 54
4.2.2.1. SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) 55
4.2.2.2. PPMS (Physical Property Measurement System) 55
4.3. Multiferroïsme et couplage magnétoélectrique 55

5. Bibliographie 58

Chapitre 2 : Recherche de nouvelles phases, exploration de systèmes chimiques 59

1. Introduction 61

2. Établissement d'un protocole pour la recherche de nouvelles phases ... 62
2.1. Protocole pour les synthèses par voie solide 62
2.2. Protocole pour les synthèses hydrothermales 65
2.3. Choix des systèmes chimiques à étudier 67

3. Résultats des recherches dans les bases de données 68

4. Résumé des synthèses exploratoires 71

4.1. Voie solide 71

4.2. Voie hydrothermale 73

5. Nouvel oxyde hydraté $(Mn^{III})_2(Mn^{II})_3Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ 74

5.1. Synthèse 74

5.2. Résolution structurale 75

6. Nouvel oxyphosphate $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$ 80

6.1. Synthèse 80

6.2. Résolution structurale 81

7. Conclusion 85

8. Bibliographie 86

Chapitre 3 : Nouveaux oxydes par voie solide $Bi_6(M_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ (M=Fe,Cr) 88

1. Introduction 90

2. Système Bi-Fe-W-O 91

2.1. Composés référencés 91

2.2. $BiFeWO_6$ existe-t-il ? 95

3. Nouveaux oxydes $Bi_6(M_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ (M = Fe, Cr) 104

3.1. Synthèse de $Bi_6(Fe_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ 104

3.2. $Bi_6M_{3,33}W_{4,67}O_{28}$ avec M = Fe, Cr 109

3.3. Étude des propriétés physiques 112

3.3.1. Propriétés diélectriques et transition de phase 112

3.3.2. Mesures magnétiques 123

3.3.2.1. Mesures magnétiques sur $Bi_6Cr_{3.33}W_{4,67}O_{28}$ 123

3.3.2.2. Mesures magnétiques sur $Bi_6(Fe_{5/6}\,W_{1/6})_4W_4O_{28}$ 124

3.3.3. Mesures optiques 126

3.3.3.1. Mesures de transmittance 126

4. La phase pyrochlore $BiMWO_6$ (M = Cr,Fe) 130

5. Conclusion 135

6. Bibliographie 136

Chapitre 4 : Étude de l'oxychlorure Co6-xZnx(TeO3)2(TeO6)Cl2, crsitallogenèse et mesures magnétiques 139

1. Introduction 141

2. Synthèses 143

2.1. Cristallogenèse : monocristaux pour les propriétés diélectriques et la diffraction des neutrons 143

2.2. Synthèses d'échantillons polycristallins 146

3. Structures cristallines 149

4. Études des propriétés magnétiques de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ 152

4.1. Mesures macroscopiques 152

4.2. Diffraction des neutrons sur poudre (D2B+D20) 154

5. Influence de la dilution magnétique sur les propriétés magnétiques ... 156

5.1. Études par diffraction RX sur monocristaux et sur poudre 156

5.2. Comportements magnétiques 159

5.3. Diffraction des neutrons sur poudre de Co6-xZnxTeO12Cl2 à basse température 160

6. Détermination des propriétés diélectriques 162

7. Conclusion 165

8. Bibliographie 166

Conclusion et perspectives…….…….168

Annexe chapitre 2…….…….174

Annexe chapitre 3……184

Annexe chapitre 4……186

Introduction

À partir du milieu du 20ème siècle, l'intérêt porté par les laboratoires de recherche sur les matériaux multiferroïques et/ou magnétoélectriques n'a fait que croître avec les années notamment pour leurs applications possibles (stockage de l'information, spintronique, capteurs). Lorsqu'au minimum deux propriétés ferroïques existent simultanément (ferromagnétisme, ferroélectricité, ferroélasticité), le matériau est dit multiferroïque. La ferroélectricité nécessite que la structure du matériau ne possède pas de centre de symétrie. Dans le cadre de ce travail, la stratégie qui a été choisie pour favoriser l'obtention de tels composés est, d'une part, l'utilisation de cations dits « à paire libre » (Bi^{3+}, Sb^{3+}, Te^{4+}, Se^{4+}) susceptibles de favoriser l'apparition de structures non-centrosymétriques[1] et, d'autre part, l'utilisation de certains cations porteurs d'un moment magnétique (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+}).

Les quatre cations Bi^{3+}, Sb^{3+}, Te^{4+} et Se^{4+} ont également été choisis pour leurs nombres importants d'oxoanions ou encore de cations hydrolisés possibles en solution dans une large gamme de pH. Cette diversité d'oxoanions ou de cations hydrolisés permet un nombre important de combinaisons de synthèses possibles et donc de résultats possibles. Chaque oxoanion ou cation hydrolisé du même élément est susceptible de réagir différemment des autres. Parmi ces éléments, le cation bismuth(III) est le plus richement doté mais également le plus complexe à cause de sa tendance à s'hydrolyser et à se polymériser spontanément dans l'eau[2]. Le bismuth(III) a tendance à former dans les oxydes des polyèdres pyramidaux à base carrée [BiO_5E], présents dans Bi_2O_3[3], ou bipyramidaux à base triangulaire [BiO_4E], présents dans Bi_2MoO_6[4]. Les études sur le composé multiferroïque $BiFeO_3$ montrent que la ferroélectricité est induite par la présence de cations à paire libre bismuth(III)[5]. L'antimoine(III) est également intéressant d'après les nombreuses études existantes sur des substitutions d'antimoine(III) sur des sites bismuth(III) notamment pour $Bi_{1-x}Sb_xFeO_3$[6] ou encore $Bi_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{1-x}Sb_xO_3$[7]. Le tellure(IV) et le sélénium(IV) sont également très intéressants, ils forment aussi plusieurs polyèdres[8]. Que ce soit en synthèse hydrothermale ou solide classique, de nombreux composés existent de type M-L-O (M = Fe^{3+}, Co^{2+} ; L = Te^{4+}, Se^{4+}) ou encore M-L-O-X (X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-) qui possèdent des propriétés ferroïques, dont notamment le composé multiferroïque $FeTe_2O_5Br$[9] qui présente également un couplage magnétoélectrique.

Durant ces trois années de thèse, de nombreuses techniques de synthèses ont été utilisées, ainsi que plusieurs techniques de caractérisations structurales, chimiques, magnétiques ou encore diélectriques. Toutes ces techniques seront décrites dans le chapitre 1. Les recherches scientifiques ayant pour objectif l'obtention de nouveaux composés, sont encore aujourd'hui assez dépendantes de facteurs « chance » et demeurent très compliquées à mettre en place du fait du nombre important de paramètres influençant les synthèses réalisées. Durant cette thèse, plusieurs systèmes chimiques ont été explorés avec pour but d'obtenir de nouveaux composés. Un des enjeux a été de choisir ces systèmes chimiques à étudier ainsi que d'établir des protocoles de recherche

de nouvelles phases en fonction des techniques de synthèse utilisées. Les synthèses ont été faites par voie hydrothermale et par voie solide classique. L'utilisation de ces deux techniques de synthèses a permis une plus large gamme de possibilités de synthèses. Ces points seront étayés dans le chapitre 2. Ces recherches ont permis de mettre à jour un nouveau composé $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$ qui est constitué d'éléments chimiques pouvant permettre la génération de propriétés électriques, ici l'ion bismuth(III) Bi^{3+} avec sa paire libre, ainsi que de propriétés magnétiques, ici l'ion fer(III) Fe^{3+}. Une étude complète de ce composé avec des caractérisations structurales, magnétiques et diélectriques est développée dans le chapitre 3.

Le travail de référencement à partir de bases de données durant cette thèse a guidé le choix des systèmes chimiques à étudier en incluant certains matériaux de la littérature, à priori propices à l'existence de propriétés électriques et/ou magnétiques, mais peu ou mal caractérisés. Ainsi les synthèses de certains composés déjà connus mais dont leurs propriétés physiques n'ont pas encore été étudiées ont été effectuées pour réaliser des caractérisations physiques. C'est le cas de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$, découvert en 2004[10], pour lequel aucune caractérisation électrique et magnétique n'a été rapportée dans la littérature. Des synthèses ont ainsi été réalisées afin d'obtenir des monocristaux de tailles importantes et de la poudre en grande quantité afin de pouvoir effectuer l'étude approfondie des propriétés magnétiques et diélectrique de ce composé. Des composés $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$ ont également été synthétisés en substituant le cobalt(II) par du zinc(II) afin de réaliser des dilutions magnétiques, ces dernières apportant des informations intéressantes sur les propriétés magnétiques du composé non-dilué. Toutes ces études sont décrites dans le chapitre 4.

(1) Halasyamani, P. S. Asymmetric Cation Coordination in Oxide Materials: Influence of Lone-Pair Cations on the Intra-Octahedral Distortion in d^0 Transition Metals. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (19), 3586–3592. https://doi.org/10.1021/cm049297g.

(2) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford ; Boston, 1997.

(3) Ivanov, S. A.; Tellgren, R.; Rundlo¨f, H.; Orlov, V. G. Structural Studies of α-Bi_2O_3 by Neutron Powder Diffraction. *Powder Diffr.* **2001**, *16* (4), 227–230. https://doi.org/10.1154/1.1401200.

(4) Buttrey, D. J.; Vogt, T.; Wildgruber, U.; Robinson, W. R. Structural Refinement of the High Temperature Form of Bi2MoO6. *J. Solid State Chem.* **1994**, *111* (1), 118–127. https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1206.

(5) Guennou, M.; Viret, M.; Kreisel, J. Bismuth-Based Perovskites as Multiferroics. *Comptes Rendus Phys.* **2015**, *16* (2), 182–192. https://doi.org/10.1016/j.crhy.2015.01.008.

(6) He, B.; Xing, J.; Zhang, Z. Y.; Cao, J.; Duan, Y. T.; Gu, J. F. Effect of Sb Substitution on the Crystal Structure and Multiferroic Properties of $BiFeO_3$. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *683*, 504–508. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.683.504.

(7) Benzebeiri, D.; Benhamideche, C.; Belhocine, Y.; May, A.; Bouaoud, S.-E.; Benachour, C. Synthesis, Microstructure and Dielectric Properties of Sb-Doped Multiferroic Bi0.8Ba0.2Fe1−xSb $_x$ O $_3$ Ceramics. *J. Adv. Dielectr.* **2019**, *09* (04), 1950030. https://doi.org/10.1142/S2010135X19500309.

(8) Galy, J.; Meunier, G.; Andersson, S.; Åström, A. Stéréochimie des eléments comportant des paires non liées: Ge (II), As (III), Se (IV), Br (V), Sn (II), Sb (III), Te (IV), I (V), Xe (VI), Tl (I), Pb (II), et Bi (III) (oxydes, fluorures et oxyfluorures). *J. Solid State Chem.* **1975**, *13* (1–2), 142–159. https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90092-4.

(9) Pregelj, M.; Zaharko, O.; Zorko, A.; Kutnjak, Z.; Jeglič, P.; Brown, P. J.; Jagodič, M.; Jagličić, Z.; Berger, H.; Arčon, D. Spin Amplitude Modulation Driven Magnetoelectric Coupling in the New Multiferroic FeTe 2 O 5 Br. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (14), 147202. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.147202.

(10) Becker, R.; Johnsson, M. Crystal Structure of the New Compound Co6(TeO3)2(TeO6)Cl2. *Solid State Sci.* **2004**, *6* (6), 519–522. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.03.018.

Chapitre 1 : Synthèses et caractérisations des oxydes

1. Techniques de Synthèses 8
1.1. Synthèses par voie solide 8
1.2. Croissance cristalline par transport en phase vapeur 8
1.3. Synthèses hydrothermales 12
1.3.1. Les synthèses en solution 13
1.3.2. Chauffage Classique 17
1.3.3. Chauffage par micro-ondes 17

2. Caractérisations chimiques 19
2.1. Analyse EDS 19
2.2. Analyses thermiques ATG/DSC 20

3. Caractérisations structurales 22
3.1. La diffraction 23
3.2. Résolution de la structure cristallographique 26
3.2.1. Extraction du facteur de structure 26
3.2.2. Affinements structuraux 29
3.3. Techniques d'acquisition de données de diffraction 29
3.3.1. Diffraction des rayons X sur monocristal 30
3.3.1.1. Collecte des données de diffraction 31
3.3.2. Diffraction des rayons X sur poudre 32
3.3.2.1. Collecte des données de diffraction 32
3.3.2.2. Traitements des données 35
3.3.2.3. Dispositifs expérimentaux 37
3.3.2.3.1. Diffractomètre D8 advance Vario-1 de Bruker 37
3.3.2.3.2. X'Pert Pro de PANalytical 37
3.3.2.3.3. D2B 38
3.3.2.3.4. D20 38
3.3.3. Précession des électrons en mode tomographie (PEDT) 39
3.3.3.1. Acquisition de données PEDT 40

4. Caractérisations physiques 42
4.1. Propriétés diélectriques des matériaux 42
4.1.1. Mesure de la constante diélectrique 45

4.2. Propriétés magnétiques 47
4.2.1. États magnétiques 48
4.2.1.1. Paramagnétisme 48
4.2.1.2. Ferromagnétisme 51
4.2.1.3. Antiferromagnétisme 52
4.2.1.4. Ferrimagnétisme 53
4.2.2. Mesure expérimentale des propriétés magnétiques 53
4.2.2.1. SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) 54
4.2.2.2. PPMS (Physical Property Measurement System) 54
4.3. Multiferroïsme et couplage magnétoélectrique 54

5. Bibliographie 57

1. Techniques de Synthèses

1.1. Synthèses par voie solide

L'utilisation de four pour la fabrication de métaux et de matériaux est très ancien, l'utilisation des premiers bas-fourneaux pour la synthèse de métaux à partir de minerais date de plus de 2000 av. J.-C. Dans un bas-fourneau, les oxydes de fer sont réduits en fer métallique par chauffage à haute température en présence de charbon ou de coke. Cependant il faudra attendre le milieu du XXème siècle pour que l'utilisation du four électrique en laboratoire soit généralisée pour l'obtention et l'étude de nouveaux matériaux. Les fours avec chauffage électrique permettent une régulation précise de la température. L'électronique a d'ailleurs contribué également à la complexification et à la diversification des procédés de synthèses en four par l'apport de régulateurs de température, de diverses sondes et encore d'automatisation.

En synthèse par voie solide, plusieurs réactifs, généralement sous forme de poudre, sont intimement broyés, placés dans un creuset puis insérés dans un four afin d'obtenir une phase solide plus ou moins cristallisée. Les synthèses solides ont été réalisées dans des fours tubulaires Pyrox VK90, la température maximale atteignable sur ceux utilisés est de 1200°C. Pour les fours sous flux, le mélange réactionnel est inséré dans un tubulaire en quartz permettant l'application de différentes atmosphères : inerte (Argon, Hélium), oxydante (Dioxygène), réductrice (dihydrogène) ou encore légèrement réductrice (Diazote). Si la synthèse nécessite une atmosphère sous vide, les tubes scellés en quartz sont utilisés.

1.2. Croissance cristalline par transport en phase vapeur

Pour de multiples raisons, il peut être nécessaire de synthétiser des monocristaux de la phase que l'on souhaite. La taille de ces monocristaux doit permettre une analyse structurale par diffraction des rayons X (RX) ou neutrons, avec une taille minimum de plusieurs dizaines de micromètres (RX) ou plusieurs millimètres (neutrons), ou encore des mesures de propriétés physiques (diélectriques ou magnétiques) qui demande également des tailles de l'ordre de plusieurs millimètres. La croissance cristalline par transport en phase vapeur est une bonne réponse à cette problématique.

La croissance cristalline par transport en phase vapeur, CVT en anglais (chemical vapor transport), désigne une multitude de réactions chimiques mises en jeu lorsque qu'une phase condensée solide est vaporisée en présence d'un réactif gazeux, l'agent de transport, et qui se dépose ensuite sous forme de cristaux. Cette technique vise à obtenir une phase pure sous forme de monocristaux. Cette méthode de croissance cristalline est utilisée pour de nombreux composés : les métaux, oxydes, sulfures, halogénures, et bien d'autres. La croissance cristalline par transport en phase vapeur se produit dans de nombreux cas sans l'intervention humaine, notamment, au niveau de la croûte terrestre lors de la formation des cristaux d'hématite (Fe_2O_3). Ces cristaux se forment en présence de gaz volcaniques contenant du chlorure d'hydrogène (HCl), Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) est le premier à décrire ce type de réaction en 1852. Dans le cas de la formation naturelle des cristaux d'hématites la réaction de transport mise en jeux est la suivante :

$$Fe_2O_{3(s)} + 6HCl_{(g)} \rightleftarrows 2FeCl_{3(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

L'oxyde de fer (III) est ici transformé en phase gaz sous forme de chlorure de fer (III) par l'acide chlorhydrique, c'est la dissolution. Ensuite, due à la réaction inverse, l'oxyde de fer se redépose sous forme cristalline. La zone où se situe la volatilisation est appelée la source et la zone où se forme le cristal est nommée zone de cristallisation (ZC). L'agent de transport (AT) est dans ce cas l'acide chlorhydrique.

De manière générale, L'agent de transport réagit avec le ou les espèces présentes dans le mélange réactionnel situé dans la source pour former les espèces volatilisées. À une autre température, et donc à une autre position d'équilibre, une autre réaction de condensation va se produire, formant ainsi la phase condensée cristallisée dans la zone de cristallisation (Figure 1). Les températures de la source et de la zone de cristallisation sont représentées généralement par T_1 et T_2, T_1 étant la température la moins élevée. Une réaction exothermique transportera donc de T_1 vers T_2 et de même qu'une réaction endothermique transportera de T_2 vers T_1. Il a été montré plusieurs fois dans la littérature que seuls les principes thermodynamiques entrent en jeux, dans de très rares cas la cinétique peut influencer. Aujourd'hui la compréhension des phénomènes présents dans le transport en phase vapeur est bien développée, des programmes informatiques permettent même d'optimiser ces procédés[1,2] lorsque que l'on a une bonne connaissances

des réactions mises en jeu et des données thermodynamiques relatives à ces réactions (enthalpie, entropie, chaleur spécifique, etc…).

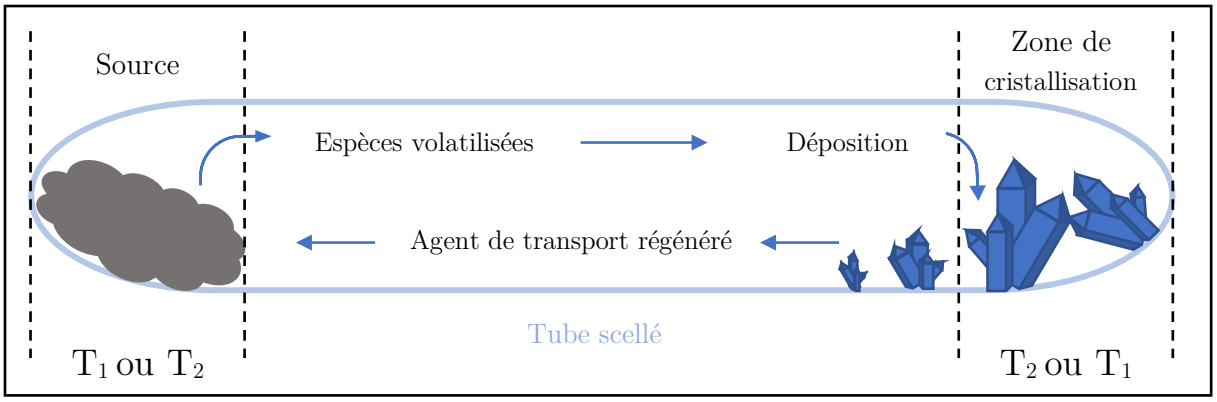


Figure 1 : principe de la croissance cristalline par transport en phase vapeur en milieu fermé

Il existe deux méthodes, le transport en phase vapeur en milieu ouvert ou fermé. Le transport en phase vapeur utilisé en milieu ouvert nécessite l'utilisation d'agents de transport peu volatiles ou d'un flux continu de cet agent. La méthode la plus répandue dans les laboratoires de recherche reste celle en milieu fermé et notamment en tube de quartz scellé, c'est d'ailleurs celle-ci qui a été utilisé durant cette thèse. Les tubes scellés font généralement de 100 à 200 mm de longueur pour un diamètre de 10 à 20 mm. Il suffit souvent de quelques milligrammes d'agent de transport pour que le transport vapeur ait lieu. Chaque agent de transport a des affinités bien spécifiques avec les éléments chimiques, plusieurs références existent[3] pour pouvoir choisir au mieux l'agent de transport en fonction des éléments ou espèces chimiques à transporter. Le choix de l'agent de transport dépend du domaine de température nécessaire, d'une part pour la formation de la phase cristalline voulue dans la zone de cristallisation et d'autre part, pour que l'agent de transport puisse agir. Il existe de nombreux agents de transport, le Tableau 1 montre des exemples de plusieurs agents de transports utilisés pour le transport d'espèces chimiques avec les domaines de températures à appliquer[3].

Tableau 1 : exemples d'agents de transport utilisés pour différents précurseurs

Précurseurs (Source)	Agents de transport	Températures Source → ZC
Si	Cl_2	1300 → 1100
	I_2	350 → 1000
SiO_2	H_2O	1200 → 600

	PCl_5	900 → 1100
Te	I_2	375 → 325
	S	375 → 325
TeO_2	Cl_2	600 → 400
	NH_4Cl	600 → 500
Co	I_2	800 → 900
	HCl	900 → 600
CoO	Cl_2	950 → 850
	HCl	970 → 900

Lorsque plusieurs espèces chimiques doivent être transportées, il faudra, s'il en existe, un agent de transport réagissant avec ces espèces dans les mêmes domaines de températures. Sinon il faudra utiliser un mélange de plusieurs agents de transport. Il faudra également que la température de la zone de cristallisation ZC permette les réactions chimiques nécessaires à la formation de la phase finale voulue.

De manière générale, pour obtenir une croissance cristalline optimale de la phase voulue en milieu fermé, il est important de déterminer plusieurs paramètres :

- La source. Elle est la matière première du transport par vapeur, sa composition chimique est choisie en fonction de la composition chimique des cristaux souhaités. Elle va également influencer les choix des agents de transport et des températures utilisées et réciproquement.
- L'agent de transport. Le ou les agents de transport utilisés vont influencer les conditions de pression et de température du système et également les réactions chimiques qui vont potentiellement se produire en phase gaz et en phase solide dans la zone de cristallisation.
- Les températures T_1 et T_2. D'un point de vue thermodynamique, il faut avoir une idée si les réactions chimiques de transport seront majoritairement exothermiques ($\Delta_r H^0 < 0$), et dans ce cas le transport se fera de T_1 vers T_2, ou endothermiques ($\Delta_r H^0 > 0$), et dans ce cas le transport se fera de T_2 vers T_1. Il existe des bases de données référençant les températures à appliquer en fonction des agents de transports et des précurseurs utilisés. Le gradient de pression ΔP, lié proportionnellement à $\Delta T = T_2 - T_1$, va influencer la quantité de matière transportée par unité de temps. Cette migration de matière se fait par diffusion, les mouvements de convection étant négligeables à des pressions

raisonnables (< 5 bars). Cette vitesse de transport de matière joue un rôle important dans la taille et la qualité des cristaux obtenus. Si le but est d'obtenir des cristaux se quelques millimètres pour réaliser des analyses cristallographiques et/ou de propriétés physiques, qui requièrent également des cristaux de très bonne qualité, des vitesses lentes seront privilégiées. Tandis que pour un but de purification par exemple où la qualité cristalline n'est pas nécessaire, des vitesses plus élevées seront utilisées.

- Le temps de palier. Le temps de palier sera directement lié à la vitesse de migration des espèces volatilisées et à la taille de cristaux voulue. Les temps de palier sont généralement d'une à plusieurs semaines.

1.3. Synthèses hydrothermales

Le terme hydrothermal a une origine géologique. Sir Roderick Murchison (1792-1871), géologue britannique, est le premier à utiliser ce terme en décrivant l'action de l'eau dans la croûte terrestre à des températures et pressions très élevées. Cette action provoque la formation de nombreuses roches et minéraux. Les premières synthèses hydrothermales ont été réalisées au XIXème siècle afin de comprendre la genèse des roches et minéraux en simulant les conditions de température et de pression existantes dans la croûte terrestre. Ces synthèses étaient effectuées à l'aide du « digesteur » de Papin, aujourd'hui nommé autoclave, l'eau et les précurseurs étaient insérés dans un récipient métallique fermé permettant la montée en pression et en température avec chauffage. Denis Papin (1647-1713), physicien, mathématicien et inventeur français, invente en 1679 ce qu'il nomme le « digesteur », un récipient en fonte contenant l'eau et pouvant être scellé avec des vis. Denis Papin voulait obtenir de l'eau à haute température toujours liquide, étant impossible à pression atmosphérique, l'idée lui est venue de confiner l'eau en la chauffant pour que la pression générée maintienne l'eau à l'état liquide.

Denis Papin n'a utilisé son invention qu'avec des aliments afin d'étudier leur cuisson et d'obtenir différents produits alimentaires. Il faudra attendre le XIXème siècle pour que le « digesteur » soit utilisé en laboratoire à des fins géologique pour l'étude de la formation des roches et minéraux en milieu hydrothermal. En 1845, Karl Emil von Schafhäutl (1803-1890), géologue allemand, a synthétisé les premiers cristaux de quartz

avec le « digesteur ». De nombreux cristaux ont été synthétisés par la suite cependant la popularisation de ce type de synthèse n'apparaît que dans les années 1940 où l'industrie commence a utilisé ce procédé.

Il existe deux types de synthèse hydrothermale de par leur mode de chauffage, l'une par chauffage classique c'est-à-dire avec des résistances conventionnelles et l'autre par chauffage micro-onde. Chaque méthode a ses avantages et inconvénients qui vont être explicités par la suite.

1.3.1. Les synthèses en solution

Avant toute chose il est important de connaître les principes physiques et chimiques mis en jeu lors de réactions en solution, et particulièrement ici dans l'eau. L'eau est un liquide très important en chimie inorganique car il a un pouvoir exceptionnel de dissolution des sels minéraux ou des sels en général. Grâce à sa stabilité, à sa non-toxicité, à sa forme liquide dans un large domaine de température et de pression, l'eau est le solvant le plus courant en synthèses inorganiques en solution. L'eau a deux caractéristiques rarement réunies pour un solvant : une forte polarité de la molécule (μ = 1,84 Debye) et une constante diélectrique relative élevée du liquide (ε = 78,5), ce qui lui confère un fort pouvoir solvatant et dissociant. L'eau est également protique pour les réactions acides-bases.

Les conditions hydrothermales d'un milieu aqueux sont définies comme étant aux températures et aux pressions supérieurs à 100 °C et 1 bar respectivement[4]. Ces conditions modifient considérablement la chimie des ions en solution. Des structures métastables et/ou plus complexes peuvent se former. Lors de l'application de ces conditions de synthèse hydrothermale, les propriétés de l'eau changent :

- Lorsque la température augmente, la constante diélectrique de l'eau s'abaisse, diminuant le pouvoir dissociant ce qui va favoriser la formation de paires d'ions ou de complexes. Sa constante diélectrique augmente par l'élévation de la température.
- La viscosité de l'eau diminue avec l'élévation de température, les espèces dissoutes ont une plus grande mobilité.

- Le produit ionique de l'eau augmente avec la température.

Il est important de souligner qu'en l'état actuel des connaissances de ces milieux réactionnels, les interprétations des mécanismes complexes mis en jeu dans de telles conditions restent souvent sujet à discussions. Dans ces conditions hydrothermales, plusieurs mécanismes connus interviennent lors de la formation de solide ou d'oxydes. Selon la théorie de LaMer[5], la précipitation d'un solide en solution fait intervenir quatre étapes cinétiques représentées sur la Figure 2.

1. La génération du précurseur, apte à se condenser et à former un solide. Le précurseur est généralement un complexe de charge nulle pouvant par la suite se condenser pour former des phases solides.

2. La genèse de germes (germination) par condensation des précurseurs (olation ou oxolation). Cette étape dépend fortement de la concentration en précurseurs. C'est à partir d'une concentration C minimale que la germination commence brutalement. La germination se déroule en trois étapes : l'initiation, la propagation et la terminaison. L'initiation correspond à l'hydrolyse des cations et la propagation est l'étape formant les oxydes ou oxy-hydroxy. Dans cette étape de propagation, deux types de réactions peuvent intervenir : la réaction d'olation et d'oxolation. L'olation correspond à un mécanisme de condensation entre un complexe hydroxy et un complexe aqua générant un pont hydroxy entre les deux cations. L'oxolation correspond à une condensation entre deux complexes hydroxy générant un pont oxo entre les deux cations. Enfin, durant la terminaison, les germes ne se condensent plus, soit par manque d'apport de matière (C_{min}), soit parce que les germes ont atteint une taille critique avec un rayon critique Rc.

3. La croissance des germes par apport de matière. Les mécanismes réactionnels qui interviennent dans la croissance des germes sont identiques à ceux intervenant dans la germination (olation, oxolation). Ce mécanisme devient prépondérant lorsque la concentration en précurseurs devient inférieur à C_{min}. La croissance est une étape plus lente comparée aux autres.

4. Le vieillissement des solides en suspensions, provoquant l'augmentation de la taille des particules. Lors du vieillissement, la phase la plus thermodynamiquement stable va devenir prédominante. Les cristallites vont également croître avec le mûrissement d'Ostwald. Phénomène irréversible décrivant la dissolution de petites cristallites en faveur de la croissance de plus grosses cristallites.

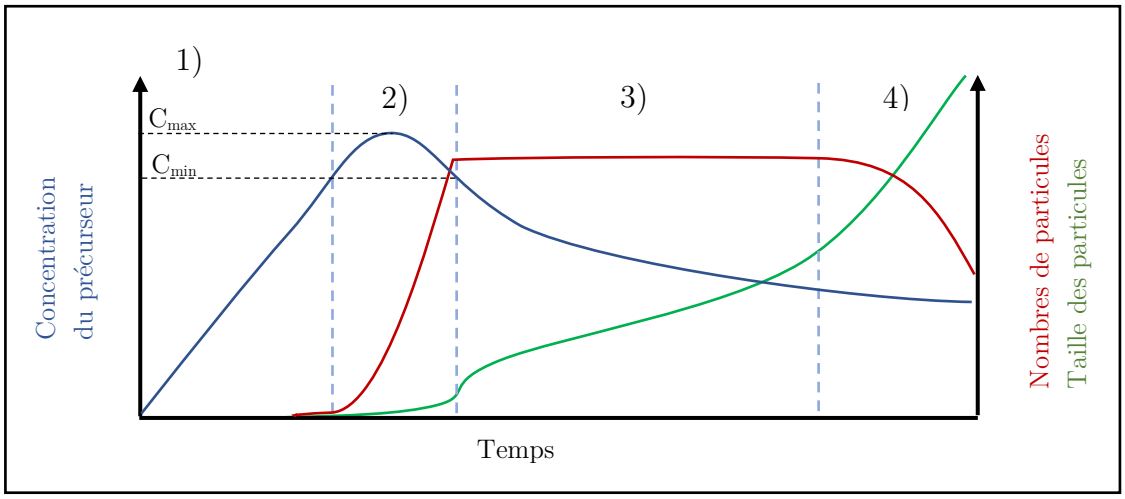


Figure 2 : étapes successives d'une synthèse en solution (1- génération des précurseurs, 2- germination, 3- croissance cristalline, 4- veillissement) avec l'évolution du nombre de particules en solution, de leur taille et de la concentration en précurseur durant ces différentes étapes.

Il est donc important de connaître les propriétés des espèces chimiques solubilisées, de savoir sous quelles formes elles existent dans certaines conditions de température, de pH, de concentration et de pression. En synthèse hydrothermale, le pH de la solution a une grande importance sur la forme existante des espèces en solution et génère des domaines de prédominance de ces espèces. Les diagrammes potentiel-pH réfèrent ces domaines de prédominances en fonction du pH et du caractère oxydant ou réducteur du milieu réactionnel (Figure 3). Il est possible ainsi d'avoir une idée des mécanismes réactionnels qui seront mis en jeu en fonction des conditions de synthèses appliquées (température, pH, concentration, etc…).

Par exemple, en étudiant le diagramme potentiel-pH de l'élément fer en solution, on se rend compte que de nombreuses formes existent en fonction de son nombre d'oxydation et du pH. Si c'est l'ion Fe^{3+} qui nous intéresse, selon son diagramme

potentiel-pH, il peut exister 4 formes de précurseurs en solution en fonction du pH : $Fe^{3+}_{(aq)}$, $Fe(OH)^{2+}_{(aq)}$, $Fe(OH)_2^{+}{}_{(aq)}$ et $FeO(OH)_{(s)}$. On peut donc déterminer les différents pH permettant l'apparition de ces différentes espèces en solutions. De même la valeur du pH à équilibre entre deux espèces ayant le même nombre d'oxydation peut dépendre de la concentration d'une ou de plusieurs espèces présentes comme pour l'équilibre de $FeO(OH)/Fe(OH)^{2+}$:

$$FeO(OH)_{(s)} + H^+ \rightleftarrows Fe(OH)^+_{2(aq)} \quad \text{ou} \quad Fe(OH)^+_{2(aq)} + HO^- \rightleftarrows FeO(OH)_{(s)} + H_2O$$

$$pH_{eq} = 1{,}5 - log\left[Fe(OH)^+_{2(aq)}\right]$$

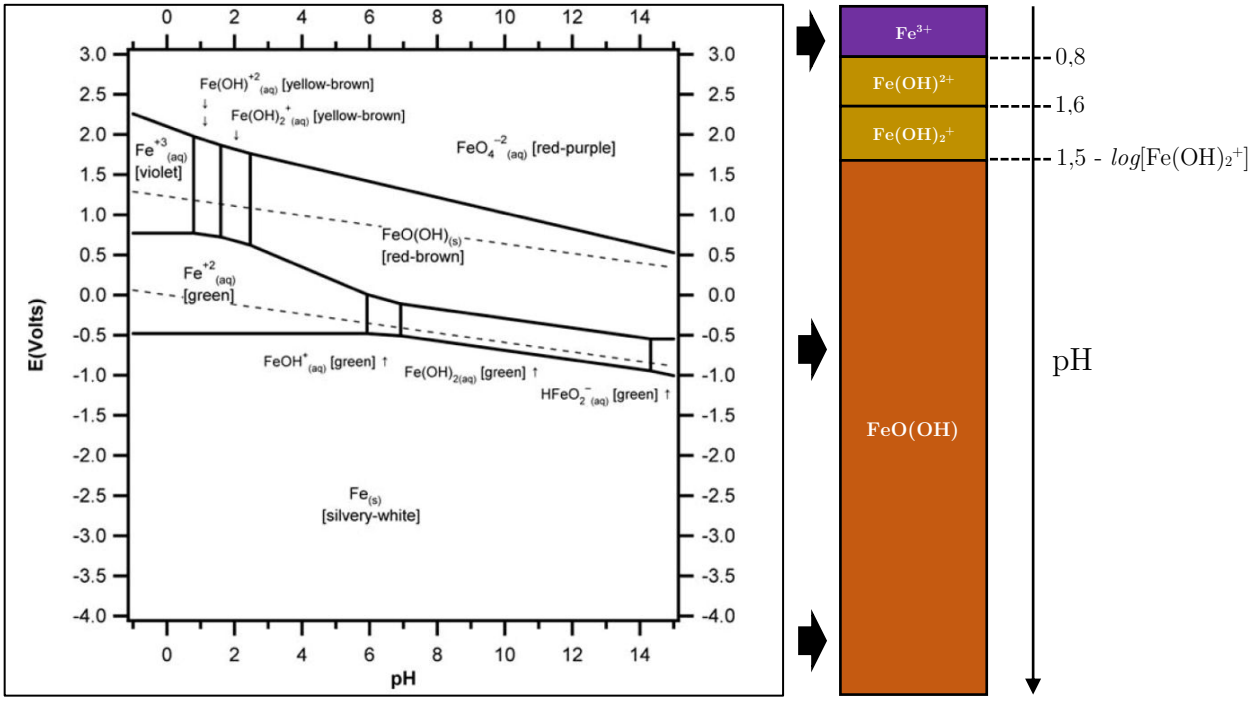


Figure 3 : prédominance des différentes formes du fer(III) à 10^{-1} mol.L^{-1} en solution et en fonction du pH

Ainsi, si le précurseur $Fe(OH)_2^{+}{}_{(aq)}$ est souhaitable à des pH plus élevé, il suffit de diminuer sa concentration : à une concentration de 10^{-5} M, $Fe(OH)_2^{+}{}_{(aq)}$ est présent jusqu'à un pH de 6,5, au lieu d'un pH de 1,5 avec une concentration de 10^{-1} M. Toutes ces études permettent d'établir un meilleur protocole dans l'optimisation de la synthèse d'une nouvelle phase, car en ayant connaissance des différentes espèces présentes possibles en solution en fonction du pH, les pH à tester en synthèses seront ainsi déterminés. Pour le cation Fe^{3+} en solution, quatre intervalles de pH sont possibles.

1.3.2. Chauffage Classique

En chauffage classique, les autoclaves sont chauffés dans des caissons avec résistances chauffantes. Les réacteurs dans lesquels sont insérés les réactifs sont des tubes de 30 mL en PTFE (Polytétrafluoroéthylène : téflon) fermés. Ces derniers sont ensuite insérés dans des autoclaves en acier, qui seront fermés par un système à vis avec une clé dynamométrique. La température maximale de ce système est 250°C, et la pression maximale supportable est de 200 bars. Le volume réactionnel doit donc être choisi avec précaution, en fonction de la température choisie le volume du solvant ne doit pas faire monter la pression à plus de 200 bars. Par sécurité, le volume maximal utilisable est de 2/3 du volume du tube. Comme précisé précédemment le chauffage est dit classique ou conventionnel, des résistances chauffent la base des socles dans lesquels sont introduits les autoclaves. Ce chauffage entraine un faible gradient de température et par conséquent des mouvements de convections à l'intérieur de l'autoclave. Ce faible gradient de température favorise la croissance cristalline mais, en parallèle, entraine souvent l'apparition de phases supplémentaires. Concernant la programmation du système de chauffage BERGHOF BTC-3000, le nombre maximal d'étapes (montée + palier) possibles est de 6. Chaque étape est constituée d'une montée et d'un palier limités respectivement à 40h et 48h, ce qui fait un temps maximal possible de synthèse de 22 jours.

1.3.3. Chauffage par micro-ondes

Les micro-ondes sont des rayonnements électromagnétiques avec des longueurs d'ondes situées entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion dans le domaine des hyperfréquences.

Par analogie avec la lumière visible, les ondes électromagnétiques, en fonction de leur longueur d'onde et de la nature des matériaux, vont être absorbées, réfléchies ou ne pas interagir. De ce fait, la fréquence des micro-ondes aura une importance sur l'interaction qu'aura celle-ci sur la matière.
Le chauffage par micro-onde se distingue d'un chauffage classique par plusieurs points :

- La chaleur étant générée directement par le milieu réactionnel lui-même, toutes les limites liées au transfert de chaleur n'existent plus.
- La température du milieu réactionnel est répartie de manière homogène.
- Les rampes de montée en température peuvent être très élevées, pouvant atteindre plusieurs degrés par seconde, ce qui n'est pas négligeable en synthèse.

Toutes ces spécificités font du chauffage micro-onde un excellent moyen d'obtenir des produits de synthèses homogènes et avec un haut rendement. La synthèse par chauffage micro-onde est par conséquent conseillé pour la synthèse exploratoire et d'optimisation. Deux fours micro-ondes ont été utilisés pour les synthèses hydrothermales : un CEM Mars6 et un Biotage Inititor+.

Le Mars 6 utilise des conteneurs en téflon PTFE de 100 ml que l'on ferme avec une tête contenant les prises de température et de pression. L'appareil peut contenir 12 autoclaves en même temps, cependant le suivi en température et pression ne se fait que sur l'autoclave principale. Le temps de synthèse ne peut pas durer plus de 9h, 5 étapes de montés et paliers limités à 1h sont possibles. Le Mars6 est intéressant quand le volume de solvant est important et surtout quand le réacteur ne peut être en verre (synthèses avec HF, milieu très alcalins, etc…). Le Biotage Initiator+ utilise des réacteurs en verre de plusieurs volumes, le maximum étant de 20 ml. Les réacteurs sont scellés hermétiquement par des bouchons en aluminium avec septum. Ce four est dit monomode, c'est-à-dire qu'il ne peut accueillir qu'un seul réacteur. Le nombre d'étapes, montée et palier en température, programmables est de 99 au maximum. La durée maximale de synthèse possible dépend de plusieurs paramètres cependant si la température ne dépasse pas 200°C, il n'y a pas de limite. La vitesse de montée en température n'est pas programmable, ce qui n'est pas optimal pour les études thermodynamiques et les optimisations des synthèses notamment pour la reproductibilité, un script batch a alors été développé pour y remédier (Annexe 1). L'appareil peut importer des programmes de températures (montée, palier, descente) en format xml, ce script génère ainsi un fichier de type xml contenant un nombre important de palier permettant des montées en températures stables avec des temps de montées programmables. Cela a permis également de pouvoir monter à des températures élevées (200°C – 250°C) sans que la pression du système s'emballe et n'active l'arrêt de sécurité de l'appareil.

Afin d'identifier une nouvelle phase et d'en étudier la structure cristallographique et les possibles propriétés physiques, de nombreuses techniques de caractérisations ont été utilisées.

2. Caractérisations chimiques

Les techniques de caractérisations chimiques ont pour but de donner des informations sur la composition chimique d'un matériau. Les techniques utilisées durant cette thèse ont été des analyses EDS et des analyses thermiques ATG/DSC.

2.1. Analyse EDS

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS en anglais) permet une analyse qualitative et/ou quantitative des éléments chimiques présents dans un composé. Lors de cette analyse, l'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons. L'interaction des électrons avec les éléments chimiques de l'échantillon génère des rayons X qui sont caractéristiques de ces mêmes éléments. Ces analyses peuvent être effectuées avec des microscopes électroniques à balayage (MEB) ou des microscopes électroniques à transmission (MET).

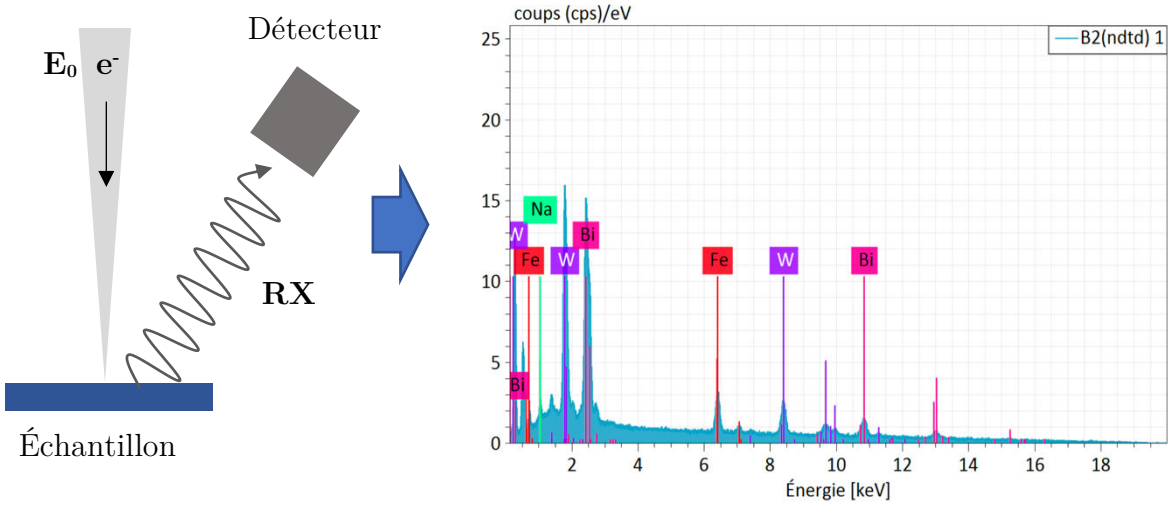


Figure 4 : Analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques présents dans un échantillon par EDS

Le rayonnement X, caractéristique d'un élément chimique, est issu de la désexitation radiative d'un atome qui provient de son excitation par un électron d'énergie E_0 (Figure 4). Lors de l'excitation d'un atome, un de ces électrons de cœur est éjecté sur un niveau d'énergie E_x (x = K,L,M). Cette énergie E_0 doit être supérieure à E_x. Lorsque la désexcitation se produit, un électron d'un niveau supérieur x+n transite vers un niveau inférieur pour que la lacune d'électron soit comblée (Figure 5, gauche). Lors de cette transition, l'électron perd de l'énergie ($E=E_x - E_{x+n} < 0$). Cette perte d'énergie se traduit par l'émission d'un photon d'une énergie $E = |E_x - E_{\{x+n\}}|$. Plusieurs transitions électroniques sont possibles, un élément chimique donné peut émettre plusieurs photons d'énergies différentes (Figure 5, droite).

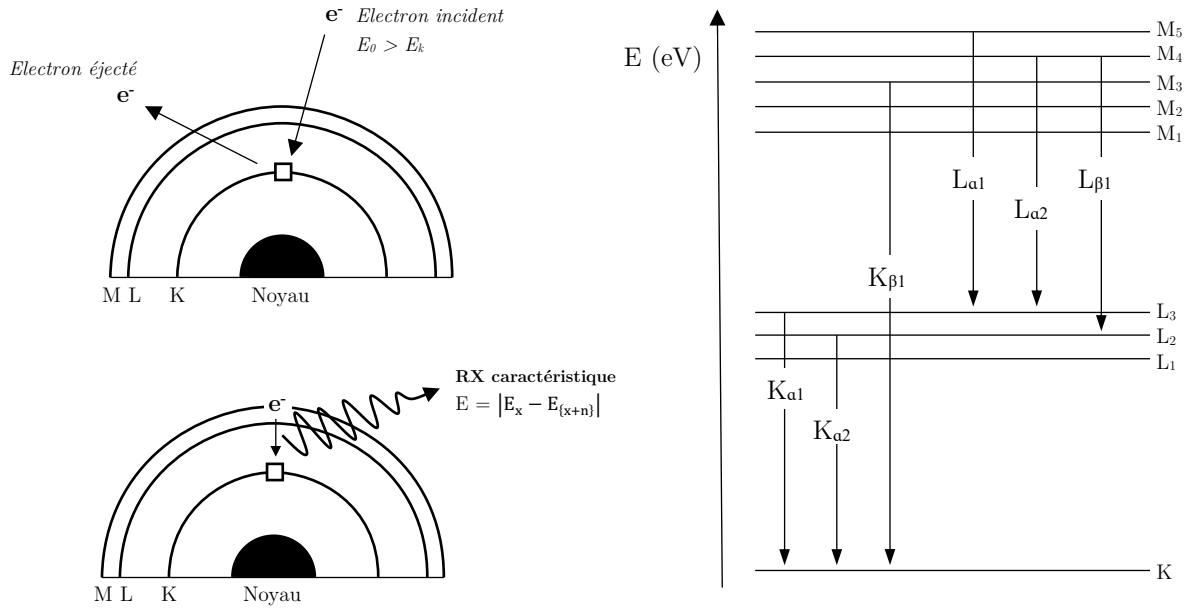


Figure 5 : Principe d'émission de rayons caractéristiques d'un élément chimique à gauche, et exemples de désexcitation radiative avec émission des principales radiations détectées en spectroscopie d'émission X.

2.2. Analyses thermiques ATG/DSC

Une analyse thermique simultanée (STA) est une analyse thermogravimétrique (ATG) combinée avec une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la variation de masse d'un échantillon en atmosphère contrôlée en fonction du temps, pour une température ou un profil de

température donné. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) mesure les différences de variation de flux de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence (capsule vide). L'instrument utilisé ici est un analyseur thermique simultané NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®. Il permet la mesure de variations de masse et des effets thermiques (exothermique ou endothermique) entre la température ambiante et 1200°C.

Les courbes d'une ATG donnent des informations sur les quantités d'espèces chimiques (H_2O, NO_3^-, HO^-, etc.) présentes dans une structure et qui, lors du chauffage, vont quitter la structure. La perte de masse Δm ainsi engendrée peut être mesurée par le système ATG et permet de remonter à la quantité stœchiométrique de ces espèces présentes initialement dans la structure. Les courbes de DSC donnent des indications sur le type de réaction se déroulant pendant le programme de température : cristallisation, transition de phase, transition vitreuse, oxydation, fusion (Figure 6).

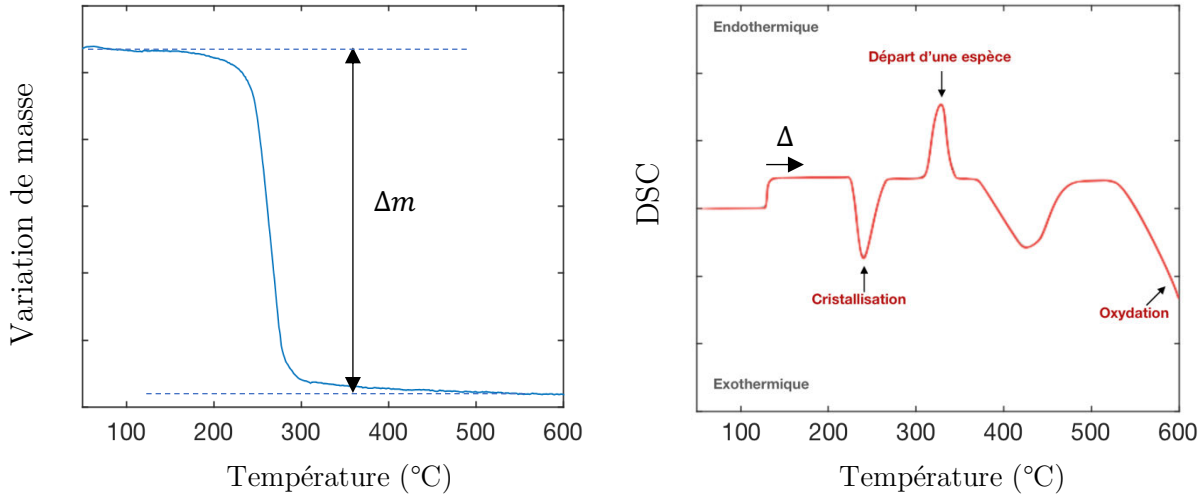


Figure 6 : Exemple de courbes ATG (gauche) et DSC (droite)

À partir de la courbe de DSC il est possible de déterminer plusieurs valeurs thermodynamiques associées aux différentes transitions ou réactions présentes. L'aire du pic à la température T_{peak} est directement lié proportionnellement à l'enthalpie ΔH (Figure 7). La transformation commence à la température T_{ouset} et se termine à Dans certains cas, la variation de capacité calorifique ΔCp, l'enthalpie calorifique ou encore l'enthalpie de Van't Hoff peuvent également être déterminées.

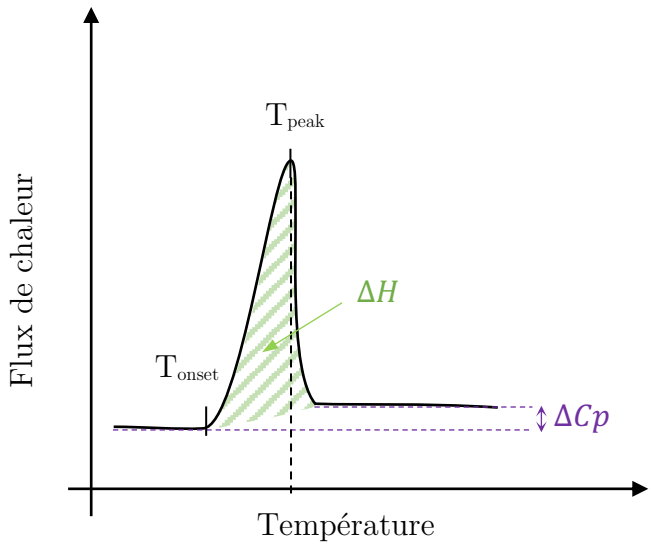


Figure 7 : Données thermodynamiques pouvant être extraites d'un pic sur une courbe DSC

L'aire du pic A est directement relié proportionnellement à ΔH avec un facteur impliquant une constante k obtenu après calibration de l'appareillage et la masse m de l'échantillon :

$$|\Delta H| = \frac{k}{m} \times A$$

3. Caractérisations structurales

La connaissance de la structure atomique d'un matériau est essentielle dans la recherche en sciences des matériaux et notamment lorsque ces recherches visent à étudier les liens entre structure et propriétés de ces matériaux. La très grande majorité des instruments permettant la caractérisation structurale utilise la diffraction des rayons X que ce soit sur des échantillons monocristallins ou poly-cristallins (poudre). Au cours de cette thèse, les méthodes de diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre ont été utilisées ainsi que la diffraction des électrons avec précession dans un microscope électronique à transmission.

3.1. La diffraction

Dans la nature tout rayonnement électromagnétique peut interagir avec la matière. Dans le cas de la diffusion cohérente ou élastique des rayonnements par la matière, la diffraction est un cas particulier. Dans un objet diffusant ayant une structure périodique, comme un cristal, on observe une diffusion intense du rayonnement dans des directions discrètes si ce dernier a une longueur d'onde inférieure aux paramètres du réseau décrivant la périodicité : c'est la diffraction. C'est pour cela que les rayons X, les électrons et les neutrons, qui ont une longueur d'onde de l'ordre de l'angström ou inférieur, sont utilisés dans les expérimentations de diffraction sur la matière cristallisée. Pour ces travaux de thèse, la diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons ont été utilisées. Ces dernières étant utilisées pour différentes raisons qui seront étayées plus loin.

Lors d'une expérience de diffraction de rayons X, électrons ou neutrons par la matière cristalline, seules les familles de plans réticulaires notées (hkl) vont diffracter si leur incidence par rapport au rayonnement incident satisfait la loi de Bragg $2d_{(hkl)}sin\theta = n\lambda$, loi établie par W.H. et W.L. Bragg père et fils. Comme montré sur la Figure 8[6], les plans atomiques diffractent les rayons X incident qui respectent la loi de Bragg. Sur un cliché de diffraction, chaque réflexion peut être indexée avec ces indices de Miller *h, k, l.*

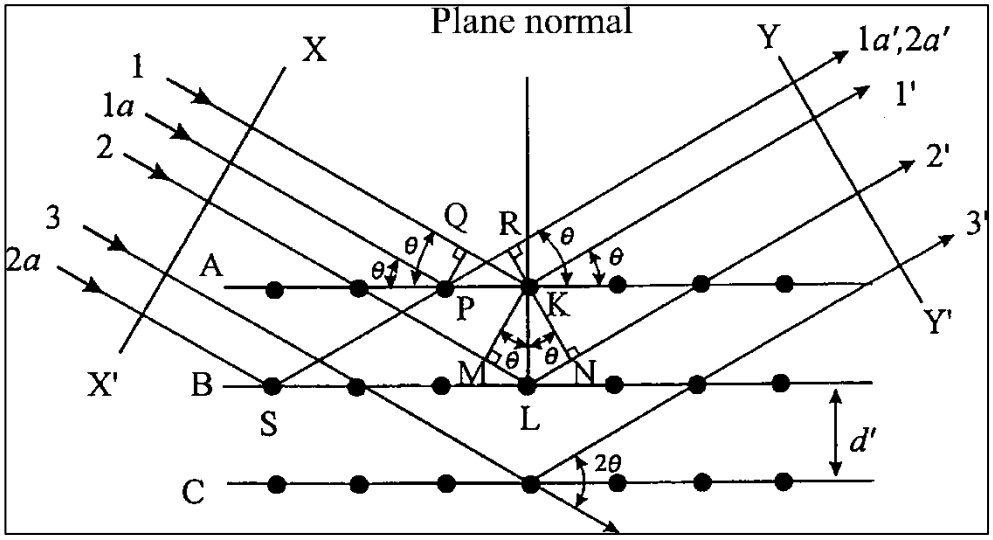


Figure 8 : schéma représentant la diffraction de rayons X par les plans A,B,C d'un cristal

Un monocristal classique est un solide constitué par la répétition périodique d'un motif composé d'atomes, d'ions ou de molécules dans les trois dimensions de l'espace physique. Il est alors possible de définir un volume élémentaire, que l'on nomme la maille élémentaire, à partir de trois vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, dont la répétition dans les trois directions de l'espace forme un monocristal macroscopique. Un réseau réciproque également tridimensionnel correspond à ce réseau direct où chaque nœud de ce réseau est défini par une combinaison linéaire de trois vecteurs de base $(\overrightarrow{a^*}, \overrightarrow{b^*}, \overrightarrow{c^*})$ défini mathématiquement comme :

$$\overrightarrow{\mathrm{a}^*} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}\ ,\ \overrightarrow{b^*} = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V},\ \overrightarrow{c^*} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$$
$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$$

Chaque structure cristalline a deux réseaux, le réseau de l'espace réel, le réseau direct avec des dimensions *a,b,c,* et le réseau réciproque de dimensions *a*,b*,c*.* La condition de diffraction en considérant le réseau réciproque peut être décrite géométriquement par la construction d'Ewald (Figure 9). Il y a diffraction du rayonnement de longueur d'onde λ lorsqu'un nœud du réseau réciproque intersecte la sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$ centrée sur le cristal. La rotation du cristal entraine la rotation du réseau réciproque autour de son origine O. Un nœud G du réseau réciproque est repéré par rapport à l'origine O du réseau réciproque tel que :

$$\overrightarrow{OG} = \vec{s} = \mathrm{h}\overrightarrow{a^*} + \mathrm{k}\overrightarrow{b^*} + \mathrm{l}\overrightarrow{c^*}$$

L'acquisition d'un seul cliché de diffraction sur un monocristal ne donne pas beaucoup d'informations, surtout en rayons X dont la longueur d'onde est plus grande que celle des électrons ou neutron. En diffraction des électrons par exemple la sphère d'Ewald est beaucoup plus grande et donc s'intersecte avec plus de nœud du réseau réciproque qu'en rayons X.

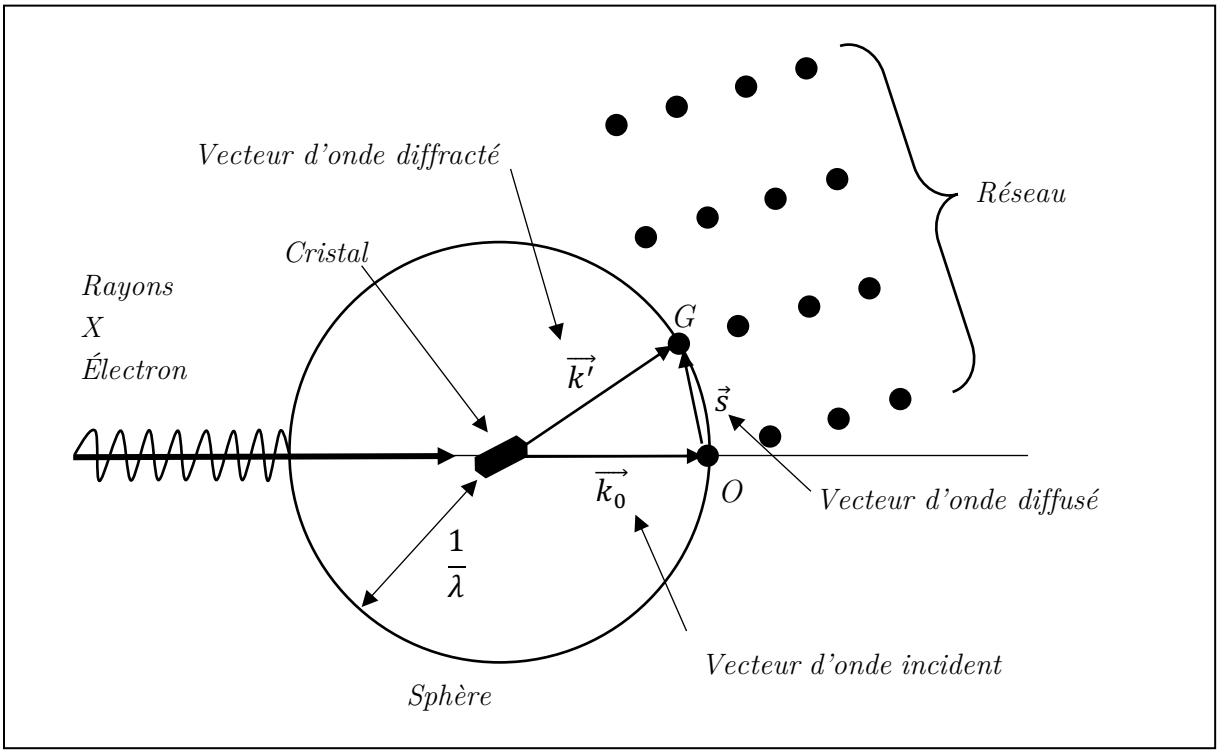


Figure 9 : construction d'Ewald des conditions de diffraction avec le réseau réciproque

Pour obtenir des informations sur la structure il faut acquérir un ensemble de clichés en appliquant une rotation au cristal, permettant d'accéder à d'autres endroit du réseau réciproque et au mieux de le reconstituer. Sur la Figure 10 sont représenté les diagrammes de diffraction de trois échantillons différents.

Le premiers, le monocristal, toutes les réflexions représentant un plan *hkl* sont individuelles et permettent une mesure très précise de chaque intensité associée. Dans le troisième cas, l'échantillon est constitué d'une multitude de monocristaux dont les directions sont aléatoirement réparties dans toutes les directions possibles de l'espace. Il y a donc autant de réseaux réciproques que de monocristaux ayant tous la même origine O. Ainsi les rayons diffractés d'une même famille de plans atomiques *hkl* forment un cône et par conséquent sur un détecteur plan, ils forment des cercles concentriques. La

diffraction sur des échantillons polycristallins provoque donc une perte de résolution spatiale des réflexions.

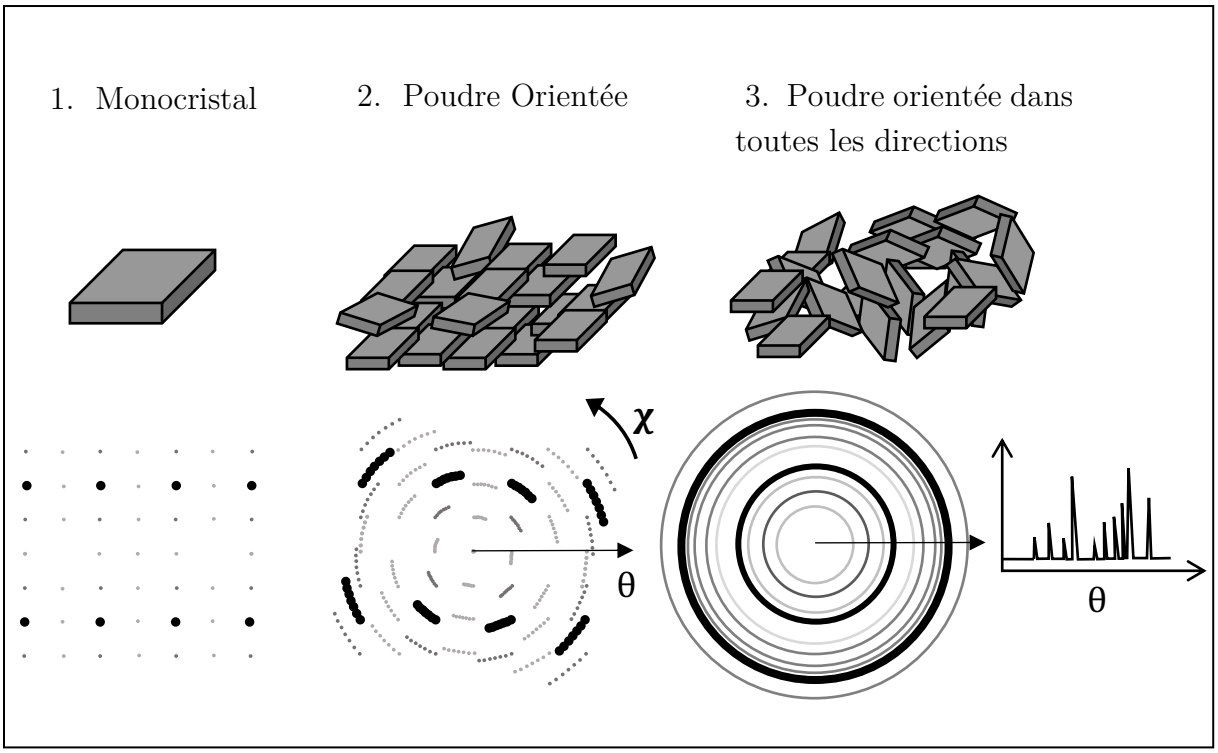


Figure 10 : différents clichés de diffraction RX en fonction de l'échantillon

3.2. Résolution de la structure cristallographique

3.2.1. Extraction du facteur de structure

La diffraction d'un rayonnement dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomique permet d'obtenir des informations sur la structure atomique du milieu diffractant. En enregistrant l'intensité d'un rayonnement diffracté, on ne peut atteindre que le module du facteur de structure $|F_{hkl}|$. Sa valeur est déterminée par la relation suivante :

$$|F_{hkl}| = \sqrt{\frac{I}{L_p C_a}}$$

Avec I : intensité intégrée

C_a : facteur corrigeant l'absorption

L_p : facteur de Lorentz polarisation

La correction d'absorption permet d'obtenir le facteur Ca. Les rayons X peuvent être plus ou moins absorbés par la matière. Avec I_0 l'intensité incidente, I l'intensité transmise après la traversée d'une épaisseur x de matière,

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}$$

Avec μ le coefficient d'absorption linéaire

Cette absorption des rayons X par un cristal engendre toujours une erreur systématique sur les intensités mesurées car le trajet parcouru par les rayons X dans le cristal dépend de l'orientation de ce dernier. L'absorption doit donc être corrigée. Pour un cristal plongé dans un faisceau de rayons X :

$$C_a = \int e^{-\mu x} dV$$

Avec V le volume du cristal

x la somme de la longueur du trajet du rayon incident et celle du rayon diffracté pour un point pris à l'intérieur du cristal

Par définition, le facteur de structure F_{hkl} est un nombre complexe que l'on peut écrire :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|.\, e^{i\varphi}$$

Où $|F_{hkl}|$ est le module du facteur de structure et φ la phase du facteur de structure. Les intensités I_{hkl} récoltées et obtenues après intégration sont proportionnelles au carré du facteur de structure. Nous n'avons donc accès, dans une expérience de diffraction classique comme ici, qu'au module du facteur de structure. Pourtant, la phase est indispensable pour nous permettre de remonter à la densité électronique et retrouver ainsi les positions et la nature des différents atomes. Il existe de nombreuses méthodes permettant la reconstruction de ces phases φ, notamment la méthode de l'atome lourd, les méthodes directes, ou encore la méthode de « charge flipping » développé en 2004[7]. C'est cette dernière méthode qui a été utilisé durant cette thèse. Le « charge flipping »

est une méthode de détermination *ab initio* d'une densité de diffusion approximative à partir de l'ensemble des amplitudes du facteur de structure. Cette méthode de résolution est itérative et aucune connaissance de la composition chimique et de la symétrie n'est nécessaire.

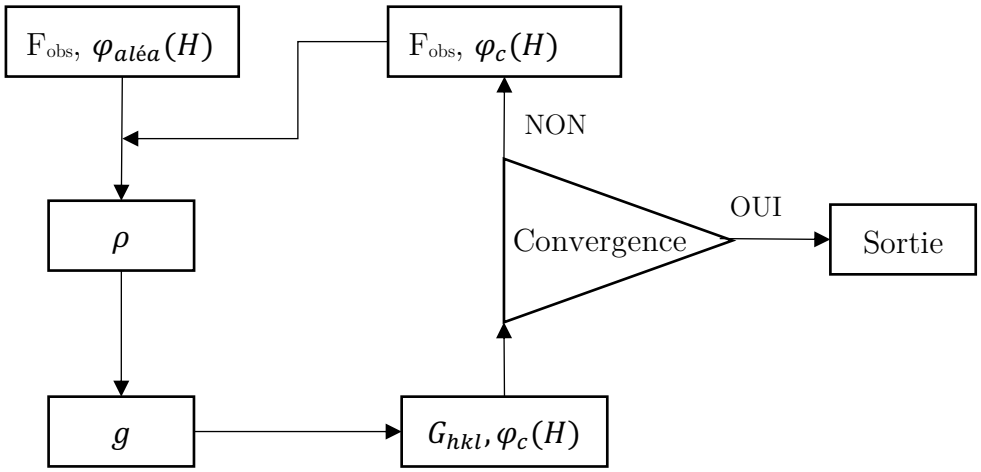


Figure 11 : schéma explicatif de l'algorithme de « charge flipping »

L'algorithme de « charge flipping » est représenté sur la Figure 11. L'itération est initialisée en affectant aléatoirement une phase $\varphi_{aléa}(H)$ à chaque amplitude des facteurs de structure observés F_{obs}. Les densités électroniques ρ sont calculées par transformée de Fourier inverse à partir de ces facteurs de structure. L'algorithme sépare ensuite toutes les valeurs de densité électronique positives des valeurs de densité électronique négatives et le signe des valeurs négatives est inversé. Une carte de densité électronique g est alors obtenue permettant de calculer par transformée de Fourier les facteurs de structure $|G_{hkl}|$ temporaires avec des nouvelles phases $\varphi_c(H)$. L'accord entre F_{obs} et $|G_{hkl}|$ est alors vérifié. Tant que l'accord entre ces deux valeurs ne converge pas, l'itération continue.

La méthode de « charge-flipping » a été utilisée avec le logiciel SUPERFLIP[8], lui-même intégré dans le logiciel Jana2006[9]. Une carte de densité électronique est ainsi obtenue, permettant la détermination des positions des atomes et des différents éléments de symétrie. La nature chimique assigné à un atome n'est pas toujours correcte, un élément est assigné à un atome en fonction de sa densité électronique.

3.2.2. Affinements structuraux

Après que les facteurs de structures ainsi que la carte de densité électronique aient été déterminés, des affinements structuraux par la méthode des moindres carrés sont effectués afin d'obtenir un modèle structural le plus proche de la réalité.

Ces affinements par les moindres carrés sont réalisés sur plusieurs paramètres directement liés au facteur de structure : les coordonnées atomiques (3 paramètres), le facteur d'occupation lié à la position atomique (1 paramètre) et les paramètres de déplacement atomique (entre 1 et 6 paramètres), en anglais ADP. Si l'on considère un déplacement isotrope un seul paramètre est affiné, si l'on considère un déplacement anisotrope et selon la symétrie, jusqu'à 6 paramètres peuvent être affinés.

Les affinements des modèles structuraux ont été réalisés avec le logiciel Jana2006. La validité du modèle structurale affiné est représentée par des facteurs d'accord R_{obs} et wR_{obs}, où w est le schéma de pondération :

$$R_{obs} = \frac{\sum(|F_{obs}|-|F_{calc}|)}{\sum|F_{obs}|} \qquad wR_{obs} = \sqrt{\frac{\sum w(|F_{obs}|-|F_{calc}|)^2}{\sum w|F_{obs}|^2}}$$

Lorsque le facteur R_{obs} est inférieur à 10%, la structure peut être considérée comme correcte si et seulement si les distances interatomiques et les paramètres de déplacement atomique sont réalistes.

3.3. Techniques d'acquisition de données de diffraction

Comme précisé précédemment, la diffraction sur monocristal est la méthode la plus précise pour la résolution structurale. Plusieurs techniques ont été utilisées durant cette thèse, la diffraction des rayons X, la diffraction des électrons avec précession toutes deux sur monocristal. Chaque méthode a ses avantages et chacune peut apporter des informations complémentaires pour une même phase. La diffraction de rayons X sur monocristal a été utilisée pour l'identification et la résolution structurale de nouvelles

phases. La diffraction des électrons avec précession a également servi à la résolution de nouvelles structures sur de plus petits cristaux.

3.3.1. Diffraction des rayons X sur monocristal

Toutes ces études par diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées sur un diffractomètre quatre cercles Rigaku XtaLAB Synergy-S à géométrie Kappa (Figure 12 à gauche). Celui du laboratoire CRISMAT est équipé de deux microsource PhotonJet RX (Cu, Mo) et d'un détecteur Dectris Eiger. La particularité d'un diffractomètre quatre cercles est que le cristal se situe au centre optique de trois axes de rotation ω, Φ et K (Figure 12 à droite). Grâce à la combinaison de ces rotations, toutes les orientations du cristal par rapport au faisceau de rayons X sont possibles.

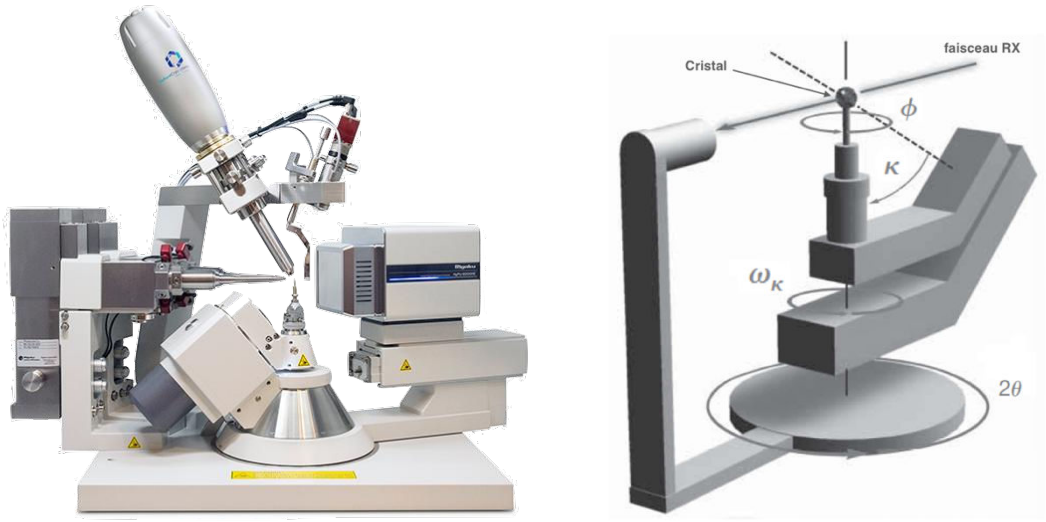


Figure 12 : Diffractomètre Rigaku XtaLAB Synergy-S à gauche et la géométrie Kappa à droite

Concernant la préparation des échantillons, le cristal choisi pour la mesure doit être plus petit que la taille du faisceau de rayons X, il doit « baigner » dans le faisceau. Étant donné que la taille du faisceau est de 120 µm, la taille du cristal doit être compris entre une petite dizaine de micromètre jusqu'à une centaine de micromètre. Le cristal est ensuite installé sur une plume, elle-même installée sur une tête goniométrique (Figure 13). Le logiciel utilisé est CrysAlis Pro[10] de Rigaku, il permet la collecte et le traitement des données. Il peut être utilisé en mode automatique, semi-automatique ou manuel.

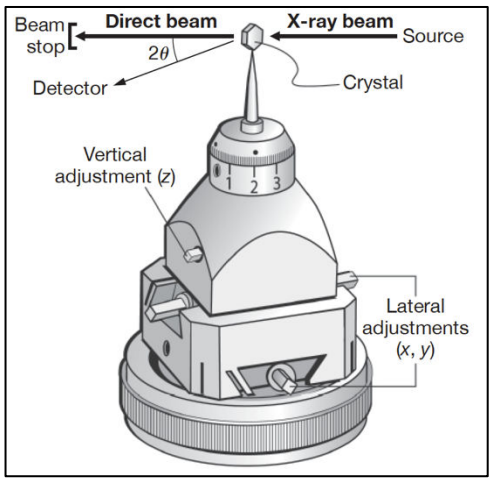


Figure 13 : tête goniométrique

3.3.1.1. Collecte des données de diffraction

Une fois le cristal centré optiquement au centre du goniomètre grâce aux différents réglages possibles sur la tête goniométrique (Figure 13), un premier enregistrement rapide (mode Screen sur CrysAlis, 10 images avec 5 secondes d'exposition par défaut) est effectué pour obtenir des informations sur la qualité de diffraction de l'échantillon (Réflexions ponctuelles, etc…). Ensuite, une pré-expérimentation est réalisée afin de déterminer le système cristallin, des paramètres de maille et également est évalué le rapport I/sigma moyen pour une résolution définie. La pré-expérimentation va collecter quelques clichés de diffraction afin de déterminer les positions des réflexions, puis une indexation de ces réflexions permet d'accéder au système cristallin ainsi qu'aux paramètres de mailles. Une fois cette pré-expérimentation terminée, CrysAlis va automatiquement proposer une stratégie de collecte de données en fonction du système cristallin et de la symétrie déjà estimés. Plusieurs paramètres peuvent être modifiés, notamment le mode de stratégie (complete data, redundancy, time-limited, IUCr limit) qui va fixer un critère limitant à atteindre. Cette stratégie de collecte de données va estimer les meilleurs paramètres d'enregistrement à utiliser (temps d'exposition, angles de collecte, nombres d'images, etc…). En semi-automatique, tous les paramètres nécessaires pour une bonne collecte de données sont déterminés par le logiciel en fonction des informations récoltés lors de la pré-expérimentation, il reste cependant tout à fait possible de modifier manuellement n'importe quel paramètre à n'importe quelle étape, il

est toujours important de rester critique face aux décisions prises par des algorithmes d'optimisations.

En fonction de la qualité du cristal, de son système cristallin, de sa symétrie et des paramètres de stratégie de collecte, les temps d'enregistrements peuvent être très différents, allant d'une dizaine de minutes à plusieurs heures. Lors de la collecte des données, CrysAlis ré-analyse les paramètres de maille, la symétrie et effectue l'intégration des données tous les 25 clichés récoltés. Ainsi à la fin de la collecte des clichés de diffraction, l'intégration des données de diffraction est également terminée. Ainsi, un fichier contenant la liste des réflexions [h, k, l, intensité, incertitude] exploitable par les logiciels de détermination structurale et d'affinements est généré. Il est très important à ce stade de reconstituer les plans de diffractions orientés du réseau réciproque (($hk0$)*, ($hk1$)*, …, ($0kl$)*, ($1kl$)*, …) afin de vérifier si la maille et la symétrie déterminées précédemment coïncident bien avec ces plans reconstitués (Figure 14). Une correction d'absorption peut être effectué avec CrysAlis.

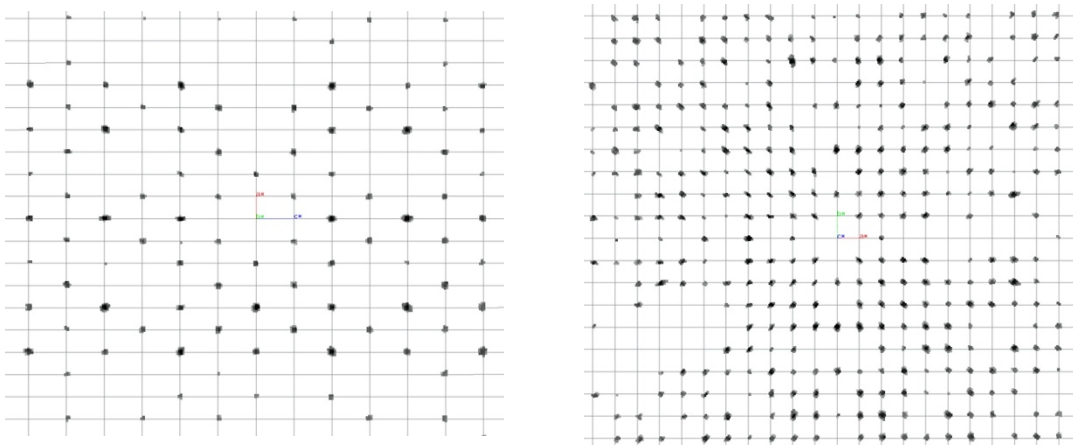


Figure 14 : exemple de plans reconstitués ($h0l$) à gauche et ($hk0$)* à droite*

3.3.2. Diffraction des rayons X sur poudre

3.3.2.1. Collecte des données de diffraction

Dans un dispositif de diffraction sur poudre, on envoie un rayonnement monochromatique sur un échantillon polycristallin dont la dimension des cristallites peut

varier de 1 à quelques dizaines de microns. La partie irradiée de l'échantillon contient un grand nombre de cristallites qui ont toutes les orientations possibles par rapport au rayonnement incident. Le lieu des rayons diffractés est alors un cône de révolution ayant pour axe l'axe du rayonnement incident et demi angle au sommet 2θ (Figure 15). Les intensités diffractées sont enregistrées à l'aide d'un diffractomètre de poudre, équipé d'une source de rayonnement (RX ou neutrons), d'un goniomètre et d'un détecteur. Un diffractomètre de diffraction poudre peut présenter différentes géométries. En configuration Bragg-Brentano (Réflexion), l'échantillon est plan et placé au centre du goniomètre. En configuration Debye-Scherrer (transmission), l'échantillon est introduit dans un capillaire de Lindemann, lui-même placé au centre du goniomètre.

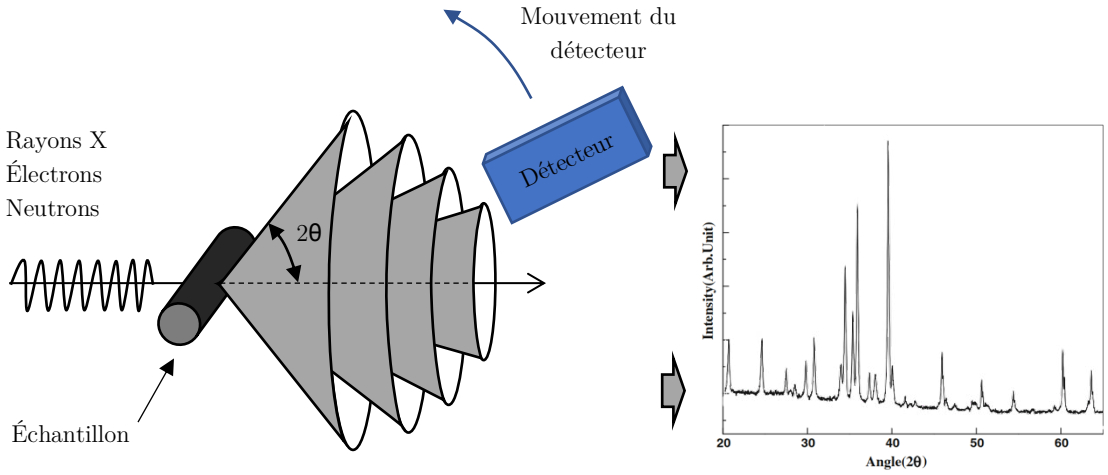


Figure 15 : principe de la diffraction des rayons X sur un échantillon poudre en géométrie Debye-Scherrer

Comme vu précédemment, dans un enregistrement sur poudre, comparé à un enregistrement sur monocristal, il y a une perte d'informations sur la localisation des réflexions dans l'espace à trois dimensions. Cependant les données récoltées lors d'un enregistrement DRX sur poudre reste riche en informations. La diffraction sur poudre est un outil puissant pour l'identification de phase d'un point de vue qualitatif avec la position des pics de diffractions et quantitatif avec leur intensité. Lorsque l'échantillon est monophasé, une analyse de la position des pics sur le diagramme poudre permet rapidement d'obtenir des informations sur la métrique et le groupe d'espace de la structure cristalline. De plus, les intensités des pics permettent de remonter aux facteurs de structure puis aux positions et à la nature des atomes dans la structure. D'autres informations diverses peuvent être extraites également comme la taille des domaines

diffractant (cristallites), les micro-contraintes, la fraction amorphe. Si l'échantillon le permet, c'est-à-dire en fonction de leur pureté, cristallinité, toutes ces informations peuvent être extraites d'un diagramme de diffraction sur poudre, comme le résume la Figure 16[11].

La préparation des échantillons et la collecte des données sont des étapes très importantes dans le processus de détermination de nouvelles structures par diffraction des rayons X sur poudre. La géométrie la plus généralement utilisée en diffraction des rayons X sur poudre est la géométrie Bragg-Brentano. Avec cette géométrie, il est important, lors de la préparation des échantillons, de limiter le plus possible l'orientation préférentielle des cristallites. Pour cela, la poudre est tout d'abord broyée dans un mortier en agate, pour la rendre la plus homogène possible, avec des tailles de cristallites comprises entre un et quelques dizaines de micromètres.

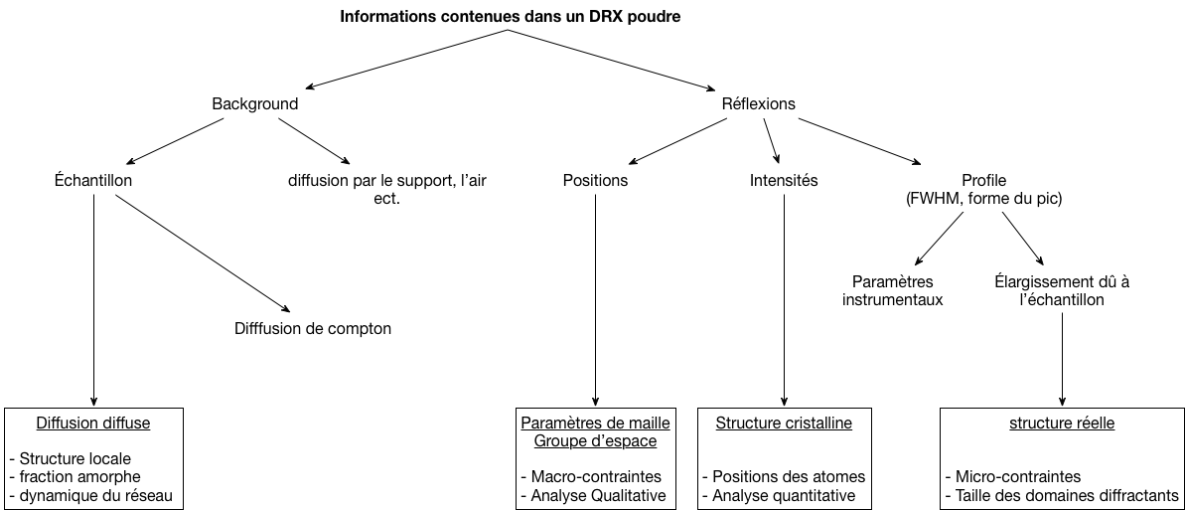


Figure 16 : informations générales contenues dans un diagramme de diffraction sur poudre

La poudre est ensuite soit tamisée sur une plaque de verre dépolie, soit insérée dans un porte échantillon à remplissage arrière. Dans le cas de diffraction des neutrons sur poudre, la mesure est réalisée en transmission (géométrie Debye-Scherrer). La poudre est insérée dans un capillaire en vanadium, qui interagit très peu avec les neutrons. L'utilisation de capillaire permet de réduire fortement le phénomène d'orientation préférentielle, ce mode de diffraction est également utilisé dans le cadre de mesure synchrotron (grande énergie) ou en laboratoire si le matériau étudié est peu absorbant.

3.3.2.2. Traitements des données

Le traitement des données de diffraction enregistrées sur un échantillon polycristallin peut permettre la résolution de nouvelles structures cristallines. Dans un premier temps, le système cristallin et les paramètres de maille du composé doivent être déterminés (a, b, c, α, β, γ associés à un système cubique, quadratique, orthorhombique, etc…). Comme vu précédemment, la métrique peut être retrouvé à partir de la position des pics de diffraction présent dans le diffractogramme. Plusieurs méthodes de détermination de métrique à partir de la position des pics existent et aujourd'hui de nombreux logiciels itératifs d'essais-erreurs le permettent, notamment TREOR[12], ITO[13] ou encore DICVOL[14]. Ces logiciels proposent des paramètres de mailles qui pourraient coïncider au mieux avec les pics de diffractions expérimentaux. Les résultats proposés dépendent de la qualité du diffractogramme, ainsi que du nombre de pics à indexer. Ces logiciels d'indexation ont été utilisés avec la suite logiciel PANalytical X'Pert HighScore Plus[15]. Une fois ces paramètres de maille connus, un affinement global du profil est réalisé avec le programme Jana2006[9]. Cet affinement global consiste en une simulation du diffractogramme théorique avec les paramètres de maille déterminés et un groupe d'espace ne générant aucune extinction ainsi que les paramètres instrumentaux de la mesure. Ces paramètres sont ensuite affinés pour minimiser l'écart entre le diffractogramme expérimental mesuré et celui simulé. Ensuite le groupe d'espace est déterminé en testant tous les groupes d'espaces appartenant au système cristallin définissant la métrique déterminée précédemment. Pour chaque groupe d'espace testé, le diagramme est simulé et un facteur d'accord entre le simulé et le mesuré est calculé. Le groupe d'espace avec le meilleur facteur d'accord est choisi. Les facteurs de structure seront ensuite extraits.

Après que la métrique (les paramètres de maille) et la symétrie (le groupe d'espace) ont été déterminées, les facteurs de structure observés $|F_{hkl}|^2$ peuvent être extraits directement des intensités intégrées par la méthode Le Bail. La méthode Le Bail permet les affinements des paramètres de maille et des paramètres de profils (fond continu, largeur de pic, etc) par moindres carrés sans la contrainte d'un modèle structurale. Cette méthode permet d'obtenir la liste des facteur de structure observés $|F_{hkl}|$ attribués aux indices des réflexions *hkl.* Cette liste est similaire à celle obtenue après la réduction des données en diffraction des rayons X sur monocristal

Ensuite les phases manquantes φ_{hkl} pour chaque facteur de structure sont déterminées avec la méthode de « charge-flipping » grâce au logiciel Superflip[8]. Une carte de densité électronique est ainsi obtenue par transformée de Fourier comme vu précédemment pour la résolution avec données DRX sur monocristal. La résolution spatiale en diffraction RX sur poudre étant bien moindre que celle en DRX sur monocristal, due notamment à la superposition de pics, les modèles structuraux proposés par superflip peuvent être loin d'un résultat réaliste. Des éléments chimiques peuvent être attribués à de mauvaises densités électroniques, de même que des atomes peuvent manqués ou être erronés. Une analyse critique des résultats est nécessaire en combinant plusieurs connaissances chimiques et cristallographiques.
Lorsqu'un modèle structurale cohérent est obtenu, un affinement de la structure peut être effectué par la méthode de Rietveld.

La méthode de Rietveld[16] permet les affinements des structures cristallines en modifiant des paramètres de la structure (positions atomiques, paramètres de déplacement atomiques, occupations, etc) en se référant aux données de diffraction RX sur poudre. Cette méthode simule un diffractogramme théorique à partir du modèle structural établi et ajuste les paramètres de ce modèle pour le ce diffractogramme simulé ressemble le plus possible à celui mesuré. Le diffractogramme simulé est généré en calculant toutes les intensités associées aux réflexions de Bragg formant le profil d'intensité calculé y_{ci} :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\varphi=1}^{N} S_{\varphi} \sum_{k=1}^{k} M_{\varphi k} \times Lp_{\varphi k} \times P_{\varphi k} \times |F_{hkl}|^2 \times PSF_{\varphi k}$$

y_{bi} : intensité du fond continu

S_{φ} : facteur d'échelle de la phase φ

$M_{\varphi k}$: multiplicité de la k^{ième} réflexion de la phase φ

$Lp_{\varphi k}$: facteur de Lorentz-Polarisation

$P_{\varphi k}$: effet de l'orientation préférentielle pour la k^{ième} réflexion de la phase φ

$PSF_{\varphi k}$: fonction de profil de la k^{ième} réflexion de la phase φ

$\varphi = 1$: Analyse structurale (une seule phase)

$\varphi > 1$: Analyse quantitative et analyse structurale (plusieurs phases)

$|F_{hkl}|$: module du facteur de structure

3.3.2.3. Dispositifs expérimentaux

Plusieurs dispositifs ont été utilisés pour la diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre. Trois diffractomètres à rayons X sur poudre ont été utilisés durant cette thèse : deux diffractomètres Xpert Panalytical à anode de cuivre et de cobalt et un diffractomètre D8 Advance Vario-1 Bruker.

3.3.2.3.1. Diffractomètre D8 advance Vario-1 de Bruker

Le diffractomètre D8 advance Vario-1 de Bruker acquiert les données en mode réflexions, c'est-à-dire en géométrie Bragg-Brentano. Le tube RX est à anticathode de cuivre. Il est équipé d'un monochromateur avant en germanium de type Johansson permettant d'obtenir un faisceau RX monochromatique de longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1{,}5406$ Å. L'utilisation de différentes fentes permet d'améliorer la résolution de l'appareil, notamment les fentes de Soller avant et arrière, une fente d'anti-divergence avec une faible ouverture. Des fentes anti-diffusion avant et arrière peuvent également être installées. Une chambre en température Anton Paar HTK1200N peut être installée pour des températures allant jusqu'à 1200°C avec différentes atmosphères (vide, N_2, H_2, Ar, air).

3.3.2.3.2. X'Pert Pro de PANalytical

Deux X'Pert Pro avec l'un à anode au cuivre et l'autre à anode au cobalt ont été utilisés durant cette thèse pour l'identification de phase. En fonction des éléments présents dans les échantillons, l'un ou l'autre était utilisé pour limiter la florescence.

3.3.2.3.3. D2B

Le diffractomètre D2B se caractérise par l'angle de décollage très élevé (135°) pour le monochromateur, qui présente une mosaïque relativement large de 20 'pour compenser la perte d'intensité. Le D2B a également été conçu pour les travaux sur le magnétisme et la haute résolution de très grands espacements d en utilisant des longueurs d'onde comprises entre 1,59 Å et 2,4 Å. C'est un instrument haute résolution pour les affinements Rietveld notamment.

3.3.2.3.4. D20

Le D20 est un diffractomètre à 2 axes de très haute intensité équipé d'un grand détecteur microruban. En raison du flux de neutrons extrêmement élevé, il ouvre de nouvelles possibilités pour des expériences en temps réel sur de très petits échantillons (Figure 17).

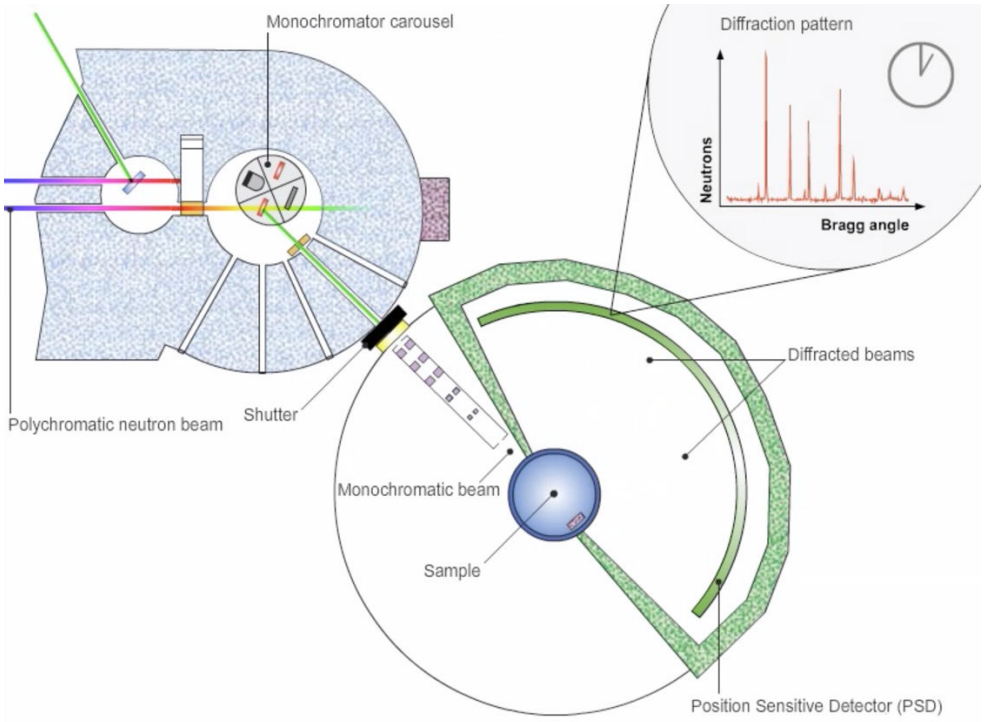


Figure 17 : Schéma détaillé du diffractomètre à neutron sur poudre D20

3.3.3. Précession des électrons en mode tomographie (PEDT)

La diffraction des électrons avec un microscope électronique à transmission est une technique de choix lorsqu'il est difficile d'obtenir un monocristal de taille suffisante par la diffraction des RX. Elle s'avère également très utile dans une démarche de recherche de nouvelle phase. Effectivement, le microscope électronique à transmission permet de focaliser un faisceau d'électron sur des dimensions très infimes allant de quelques micromètres à quelques nanomètres. Il est alors possible d'analyser des cristallites nanométriques, qui seraient présents dans un mélange de poudre hétérogène par exemple. La diffraction des électrons avec précession via la microscopie électronique à transmission a été utilisé dans ces travaux de thèse lorsque la présence d'une nouvelle phase était suspectée dans un mélange plus ou moins hétérogène grâce à une analyse préalable de diffraction de rayons X sur poudre.

Les analyses ont été effectuées avec un microscope électronique à transmission JEOL 2010 ($U_{acceleration}$ = 200kV, LaB_6) et F200 (CFEG, 200 kV). Un petit prélèvement de l'échantillon poudre à analyser est appliqué sur une grille de microscopie électronique en cuivre.

La quantité de poudre déposée ne doit pas être trop importante pour éviter d'avoir des portions de grille surchargées en matière. Pour ce faire, une goutte d'acétate d'éthyle contenant très peu de poudre en suspension est déposée délicatement sur la grille, les particules se déposent ainsi d'une manière homogène sur la grille. La grille est ensuite installée sur le porte échantillon. Le porte échantillon est par la suite inséré dans le microscope. Un premier repérage est toujours effectué à petit grossissement afin de déceler d'éventuelles morphologies différentes de cristallites. Pour chaque cristallite repérée, une analyse EDS qualitative est faite dans un premier temps pour distinguer la ou les possibles nouvelles phases des composés déjà connus. Ensuite la cristallite et son environnement le permet, c'est-à-dire si la cristallite est assez fine et s'il est assez isolé, une acquisition PEDT (Précession des électrons en mode tomographie) est réalisé.

3.3.3.1. Acquisition de données PEDT

La principale conséquence de la forte interaction des électrons avec le potentiel électrostatique du cristal est l'apparition de phénomènes dynamiques comme la diffraction multiple. L'effet principal sera une distribution uniforme des intensités des spots de diffraction car à chaque réflexion sera associé plusieurs évènements de diffraction. L'information est alors de mauvaise qualité car les intensités des réflexions observées ne seront pas directement proportionnelles au carré du module du facteur de structure. Et la diffraction multiple n'est pas le seul effet dynamique. C'est pour cela que de nombreuses techniques ont été développées au fur et à mesure des années afin de limiter les effets dynamiques et converger le plus possible vers des conditions cinématiques. L'une de ces méthodes est la diffraction en mode tomographie avec précession des électrons (PEDT).

Le principe de la précession (PED) est simple, à l'aide des déflectrices du microscope une rotation est appliquée au faisceau d'électron autour de l'axe optique du microscope en l'inclinant (Figure 18.b)[17]. Le faisceau incident forme avec sa rotation un cône de demi-angle φ (angle de précession) souvent compris entre 1 et 3°. Cette rotation induite par l'angle ω, somme tous les diagrammes de chaque ω pour former le diagramme reconstruit orienté (Figure 18.c).

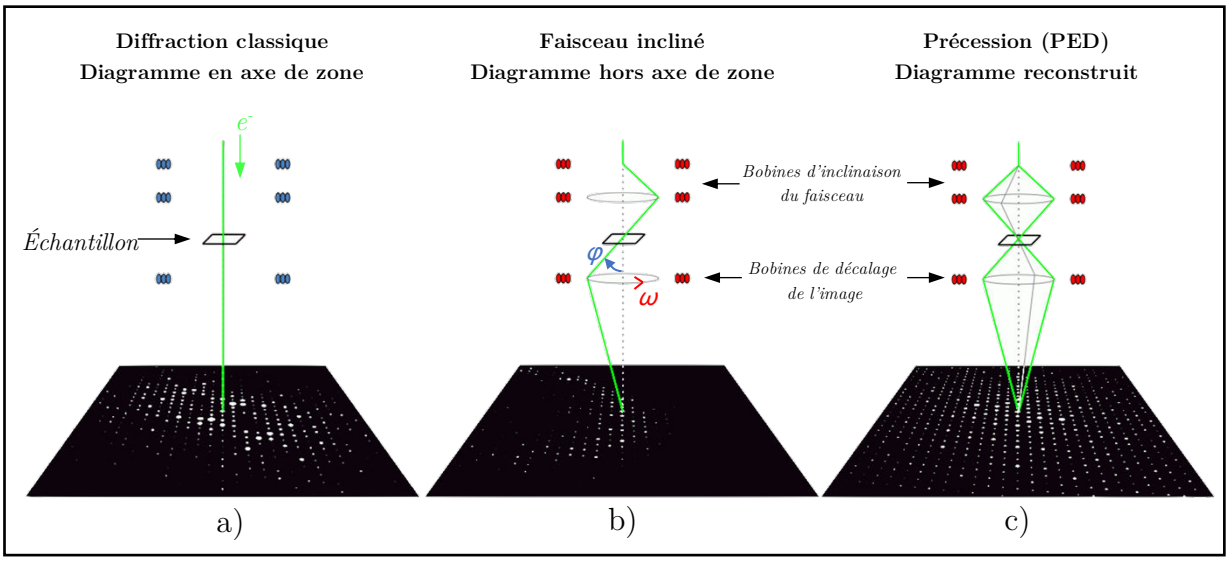


Figure 18 : description de la technique de précession PED. Figure adaptée de C.S Own Phd Thesis Northwestern University, 2005

Concernant la tomographie, elle utilise le même principe qu'en diffraction des rayons X sur monocristal en effectuant la collecte séquentielle d'une série de clichés de diffraction, avec l'utilisation de la plus grande gamme angulaire possible, permettant ainsi de reconstituer une partie du réseau réciproque. L'inclinaison du cristal est réalisée par une rotation du goniomètre (tilt x) avec un pas constant Δx. Contrairement à la diffraction des rayons X sur monocristal où 3 axes de tilt sont possibles, ici qu'un seul est possible. La zone non-enregistrée est appelée le cône manquant. À chaque tilt, une dérive du cristal se produit et le faisceau ne pointe plus sur le cristal, il faut donc après chaque rotation corriger cette dérive. Ce processus n'est pas entièrement automatisé. Le jeu de données contient généralement une centaine de clichés, dans une gamme souvent de $\pm 50°$ avec un pas de $1°$.

La combinaison de la précession (PED) et de la tomographie (PET) permet une meilleure reconstitution du réseau réciproque car la précession permet un meilleur recouvrement (Figure 19).

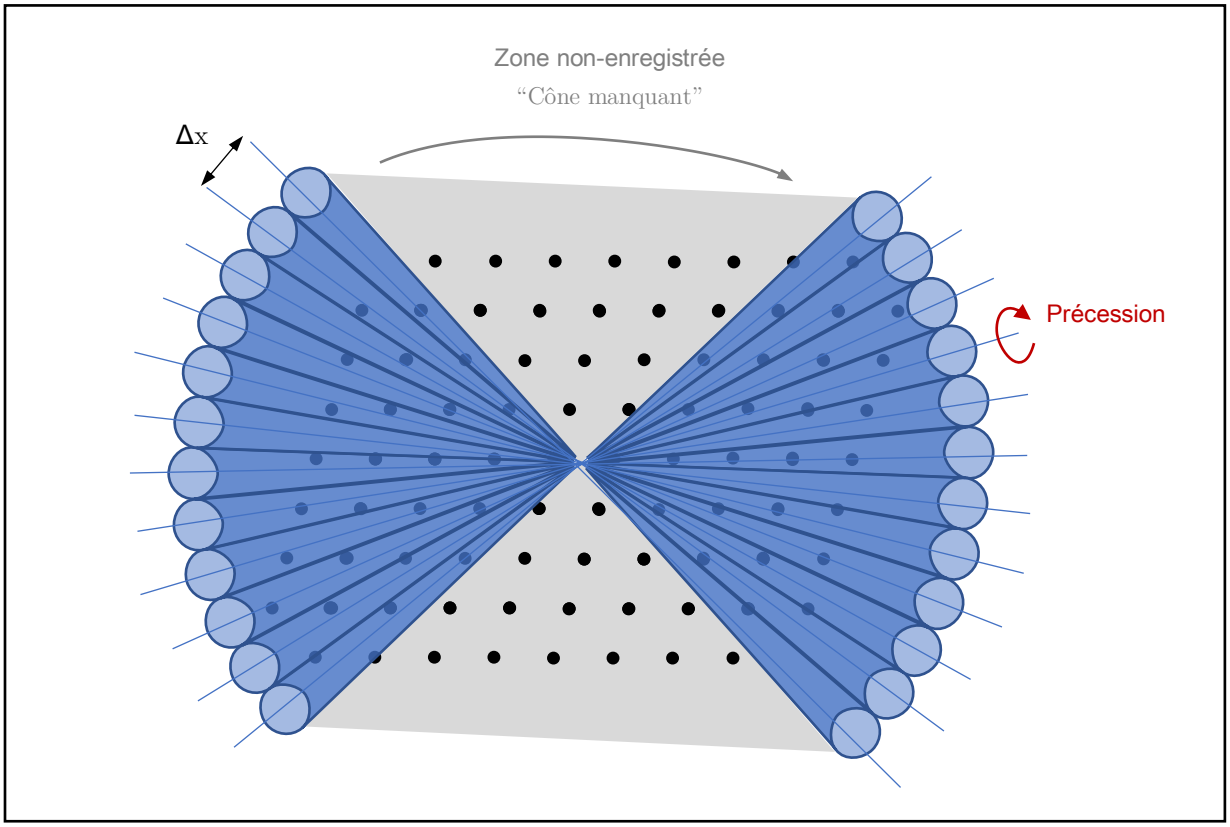


Figure 19 : Principe de l'acquisition PEDT

L'analyse des données de PEDT est comparable à celle effectuée en diffraction des rayons X sur monocristal. Le logiciel permettant l'indexation des réflexions, la reconstruction du réseau réciproque jusqu'à l'intégration des donnés à partir des clichés de diffraction est le logiciel PETS[18]. Il est nécessaire au préalable de créer un fichier texte d'extension « .pets » contenant plusieurs informations dont des configurations d'enregistrement PEDT utilisées (angle de précession, grossissement,…) ainsi que des réglages pour la recherche de réflexions sur les clichés et pour toutes les étapes suivantes (intégration, reconstruction de plans du réseau réciproque, etc…) et également le nom des images des clichés suivi de leur angle d'enregistrement. Un petit script Matlab® a d'ailleurs été développé pour crée ce fichier plus rapidement (code en Annexe …). Dans un premier temps une recherche de pic est effectuée, « pic hunting », avec un seuil de détection défini $I/\sigma(I)$ et une limite résolution, afin de référencer chaque réflexion et ainsi reconstituer le réseau réciproque en 3D. Avec la version 1.0 de PETS, le logiciel Jana2006 permet l'indexation des paramètres de maille et leur affinement. Une matrice d'orientation est alors générée pour repérer l'orientation du cristal dans le repère du microscope. La version 2.0 de PETS gère lui-même l'indexation.

Les intensités de chaque réflexion sont ensuite intégrées par ce logiciel en considérant les paramètres de maille et la matrice d'orientation. Comme pour la diffraction des rayons X sur monocristal, le fichier généré contient la liste des intensités I*hkl* associées aux réflexions *hkl* et à une incertitude $\sigma(I_{hkl})$. Les sections du réseau réciproque peuvent être générée à ce stade pour l'aide à la détermination d'un groupe d'espace. La résolution structurale est ensuite effectuée à l'aide de SUPERFLIP dans Jana2006 et le modèle structural obtenu est affiné également avec Jana2006.
`

4. Caractérisations physiques

4.1. Propriétés diélectriques des matériaux

Les matériaux diélectriques sont majoritairement mis en œuvre pour la réalisation de condensateurs utilisés en électronique, microélectronique ou encore en télécommunication. Certains matériaux diélectriques peuvent également posséder d'autres propriétés (piézoélectrique, ferroélectrique) ayant des applications dans les capteurs, l'optique non linéaire par exemple[19].

Dans un matériau diélectrique, très peu de charges sont libres, ce qui ne permet pas la circulation d'un courant important. Malgré tout, les charges présentes peuvent se déplacer avec l'action d'un champ électrique extérieur et engendrer un courant appelé courant de déplacement dû à une modification des barycentres des charges, créant une polarisation. Plusieurs mécanismes peuvent intervenir dans la polarisation du matériau diélectrique :

- Mécanisme électronique, dû au déplacement des orbites électroniques par rapport au noyau.
- Mécanisme atomique/ionique, dû au déplacement des ions dans un réseau cristallin.
- Mécanisme de rotation/orientation, dû à l'orientation de dipôles électriques microscopiques dans un champ électrique.
- Mécanisme interfacial, dû au déplacement de porteurs libres à des interfaces (joints de grains, défauts…).

Les mécanismes électroniques et atomique/ionique sont très rapides et peuvent intervenir jusqu'à des fréquences de l'ordre des fréquences optiques. Les deux autres interviennent à plus basses fréquences. Peu importe quel type de mécanisme entre en jeu, l'effet se résume à l'orientation d'un dipôle dans un champ électrique.
Un dipôle électrique est constitué de deux charges q de signe opposé distants d'une distance l. Le moment dipolaire électrique $\vec{p}$ induit est défini par :

$$\vec{p} = q\vec{l}$$

Ainsi la polarisation $\vec{P}$ du matériau est la somme par unité de volume V de tous les moments dipolaires :

$$\vec{P} = \frac{1}{V}\sum_{i\epsilon V}\overrightarrow{p_i}$$

De même que dans tous les cas, la relation entre la polarisation $\vec{P}$ et le champ électrique $\vec{E}$ est linéaire,

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0\chi(\omega)\vec{E}(\omega)$$

Avec ε_0 la permittivité du vide, $\chi(\omega)$ la susceptibilité électrique.

La susceptibilité électrique peut être obtenue avec la constante diélectrique relative ε_r :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_0 E + P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi$$

Avec E le champ électrique et P la polarisation.

D'un point de vue cristallographique, les matériaux diélectriques dont la structure a un groupe d'espace non-centrosymétrique polaire, peuvent posséder un moment dipolaire initial, sans l'application d'un champ électrique. C'est lorsqu'un champ électrique extérieur est appliqué que les dipôles deviennent colinéaires à ce champ électrique

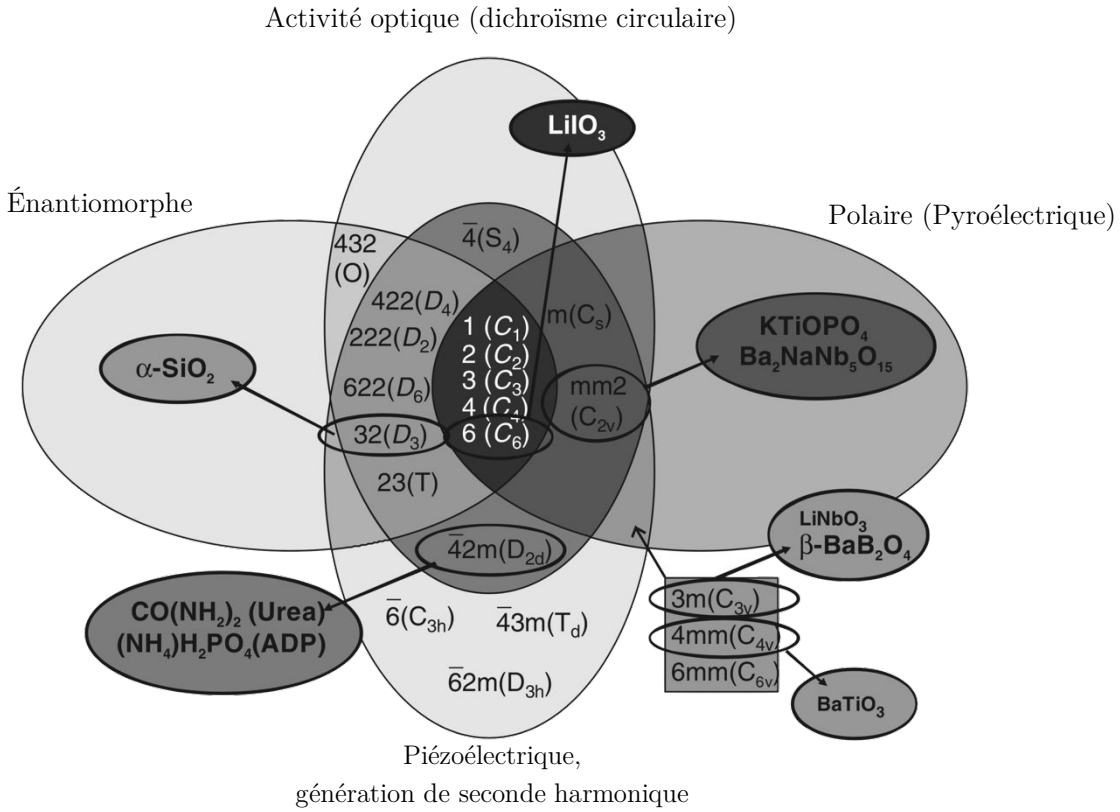


Figure 20 : groupes ponctuels non-centrosymmétriques[21] et propriétés pouvant être associées

De même que la non-centrosymmétrie permet l'apparition d'autres propriétés telles que la piézoélectricité, pyroélectricité, ferroélectricité. Sur les 32 groupes ponctuels cristallographiques, 21 sont non-centrosymétriques[20] (Figure 20). Sur ces 21 groupes ponctuels, 20 permettent des propriétés piézoélectriques, c'est-à-dire qu'un moment dipolaire est présent, les barycentres des charges positives et négatives diffèrent. Si cette polarisation peut varier en fonction de la température, c'est un matériau pyroélectrique. Pour mettre en évidence de telles propriétés, la mesure de cycles de polarisation électrique est nécessaire car elle permet d'accéder aux différents états de mise en ordre électronique dans le matériau. Cette mesure met en évidence la variation de la polarisation $\vec{P}$ en fonction du champ électrique $\vec{E}$. En fonction des groupes ponctuels, plusieurs comportements sont susceptibles d'être mesurés.

4.1.1. Mesure de la constante diélectrique

Afin de caractériser un matériau diélectrique, il est nécessaire de déterminer sa capacité C_P, permettant de remonter à sa constante diélectrique relative. Idéalement, comme pour un condensateur, si l'on applique une tension entre deux plaques métalliques parallèles séparées par notre matériau diélectrique, une distribution de charges aux interfaces va être générée (Figure 21). Par définition, la valeur de la capacité de ce condensateur est :

$$C_P = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{e}$$

Avec S la surface des plaques métalliques, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique relative et e l'épaisseur du matériau entre les deux plaques. Il est préférable pour avoir une mesure fiable que le rapport S/e soit le plus grand possible.

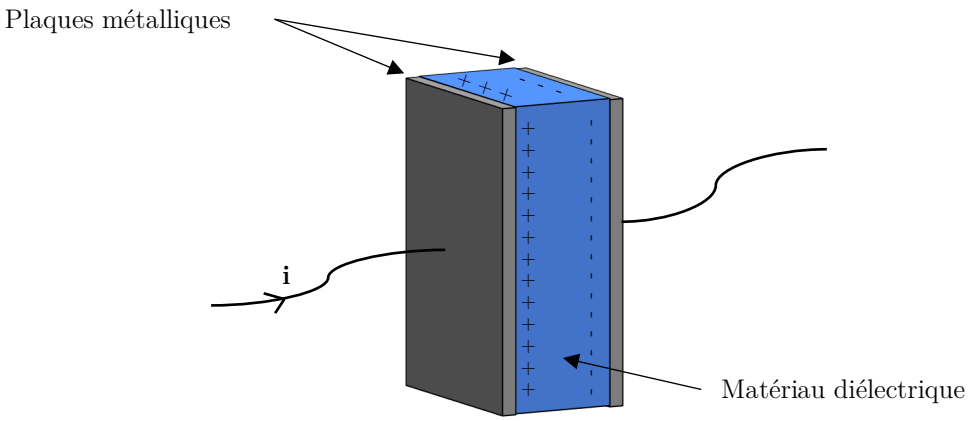


Figure 21 : illustration d'un condensateur constitué d'un matériau diélectrique entre deux plaques conductrices métalliques

Ceci est valable dans un cas idéal et sans quelconques perturbations ou contributions. C'est pour cela que dans ce type de dispositif de mesure, la mesure de la capacité du matériau n'est pas équivalente à celle d'un condensateur idéal, plusieurs paramètres sont à prendre en compte comme la résistance de perte diélectrique en parallèle R_P, la résistance de contact en série R_C et également le matériau lui-même pouvant influer sur le circuit électrique équivalent (tailles de grains par exemple). La valeur de R_P dépend du caractère plus ou moins isolant du matériau, la résistance de contact R_C dépend du métal utilisé pour les contacts et de la qualité de ces derniers. Le circuit équivalent le plus simple est représenté sur la Figure 22.

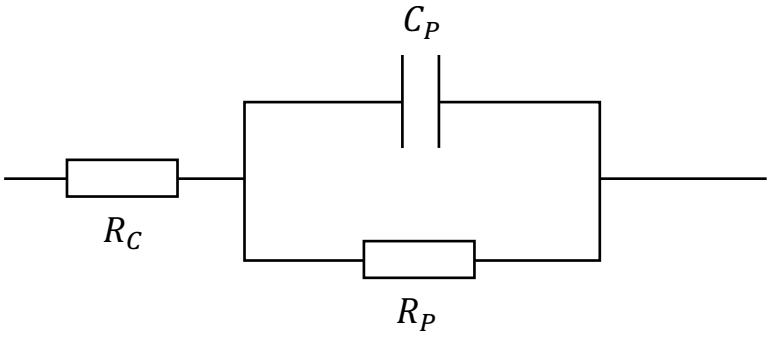


Figure 22 : circuit électrique équivalent le plus simple

La mesure de la capacité C_P a été réalisée avec un instrument, un impédancemètre LCR-Meter Agilent 4248. Il permet la mesure de capacité de 10-15 F au maximum avec des fréquences de 1 Hz à 100 MHz. Une tension sinusoïdale de fréquence $f = 2\pi\omega$ est appliquée aux bornes du système. Pour le circuit équivalent de la Figure 22, la tension totale mesurée vaut :

$$V = \left(R_C + \frac{R_P}{1 + jR_P C_P \omega}\right) I_G$$

Avec R_C la résistance de contact, R_P la résistance de perte diélectrique, C_P la capacité du matériau et I_G le courant du générateur. L'impédance mesurée a une valeur réelle et imaginaire Z' et Z'' pour chaque fréquence et par analyse des courbes obtenues le circuit équivalent peut être déterminer et ainsi pouvoir obtenir la valeur de la capacité C_P. L'étude de ces courbes permet de mettre en évidence des transitions diélectrique ou encore de couplage magnétoélectrique.

4.2. Propriétés magnétiques

Les premières études des phénomènes de mise en ordre magnétique apparaissent avec les découvertes de Pierre Curie à la fin du XIXème siècle. Les matériaux présentant ces phénomènes magnétiques sont constitués d'atomes ou groupe d'atomes présentant un moment magnétique non nul. Ce moment magnétique est le résultat de deux contributions : l'une orbitalaire, associée au mouvement de l'électron sur son orbitale et l'autre de spin, associée à la rotation de l'électron sur lui-même. Un atome possède un moment magnétique non-nul si sa configuration électronique présente un ou plusieurs électrons non-appariés. Les moments magnétiques atomiques les plus élevés sont ceux des éléments de la couche 3d (éléments de transition) et de la couche 4f (terres rares). L'utilisation de ces éléments dans la conception de nouvelle phase favorise l'obtention de propriétés magnétiques intéressantes.

Lorsque qu'aucune interaction n'existe entre les moments magnétiques des atomes d'un matériau, le matériau est dit dans un état paramagnétique (Figure 23.1). Les moments magnétiques sont « dilués » dans la matière et orientés de façon aléatoire, et en l'absence de champ magnétique, la somme des moments magnétiques est nulle. Il peut exister des interactions fortes entre les moments magnétiques et ces derniers pourront s'orienter et s'ordonner à longue distance dans le matériau. Les trois ordres magnétiques les plus courants sont le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme.

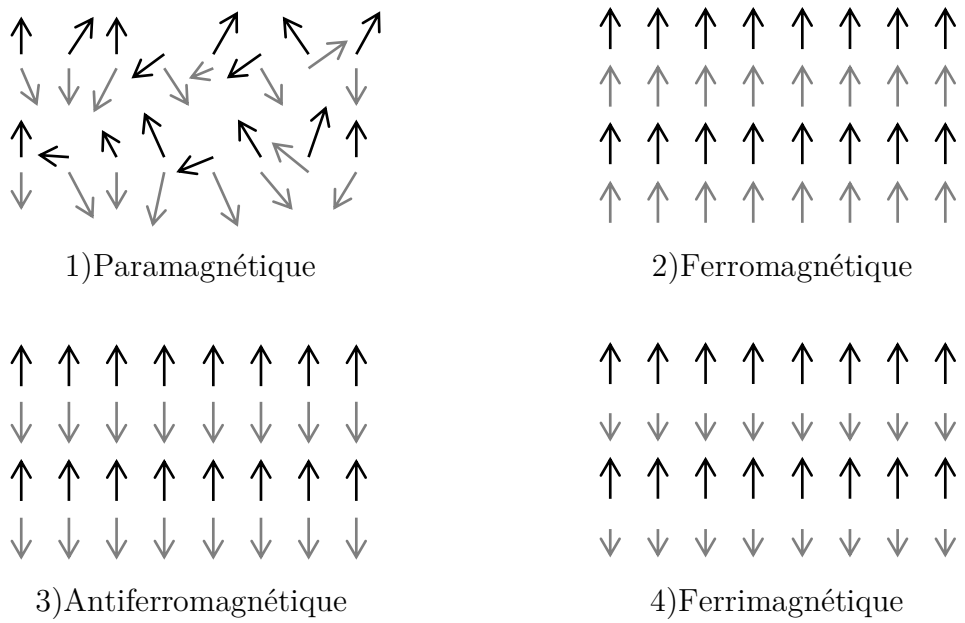


Figure 23 : orientations des moments magnétiques pour différents états magnétiques

Pour le ferromagnétisme (Figure 23.2), les moments magnétiques sont colinéaires et orientés dans la même direction, c'est une caractéristique qui permet à un matériau ferromagnétique de devenir aimanté après avoir été soumis à un aimant. Concernant l'antiferromagnétisme (Figure 23.3), la somme des moments magnétiques est nulle, les moments magnétiques s'annihilent entre eux. Pour le ferrimagnétisme, les moments ne sont pas tous alignés dans la même direction mais certains sont de plus faible intensité, il en résulte donc un moment magnétique global non nul.

4.2.1. États magnétiques

Comme préciser précédemment, les quatre états magnétiques les plus courants sont le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme.

4.2.1.1. Paramagnétisme

L'état paramagnétique est un état où les moments magnétiques ne sont pas ordonnés entre eux et dont la somme des moments globaux est nulle. Un atome porteur d'un moment magnétique permanant μ a une susceptibilité paramagnétique χ_{para} telle que :

$$\chi_{para} = \frac{N_a \mu^2}{3\hbar T}$$

Avec Na la constante d'Avogadro et $\hbar$ la constante de Boltzman.

Lorsqu'un composé paramagnétique est placé dans un champ magnétique, les moments magnétiques vont avoir tendance à s'orienter dans le sens du champ magnétique extérieur. Pour des champs faibles, la loi de Curie montre que la susceptibilité χ_{para} varie linéairement en fonction de l'inverse de la température :

$$\chi = \frac{C}{T} \;\; avec \;\; C = \frac{N_a \mu_{eff}^2}{3T}$$

Avec C la constante de Curie.

Si le matériau garde un ordre paramagnétique jusqu'au zéro absolu, la loi de Curie est vérifiée. Cependant, si le matériau subit une transition vers un ordre plus ordonné, la loi de Curie n'est plus vérifiée et la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss telle que :

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

Avec θ_P la température de Curie-Weiss.

Le signe de la température de Curie-Weiss qui permet de déterminer le type d'interactions magnétiques présente dans le matériau à basse température. Une valeur négative de θ_P indique un ordre de type antiferromagnétique, ainsi qu'une valeur positive indique un ordre de type ferromagnétique (Figure 24). Il est possible de déterminer la valeur de la constante de Curie molaire C_{mol} avec l'étude de la courbe $1/\chi$=f(T). Le moment effectif μ_{eff} par formule unitaire peut être extrait grâce à C_{mol} :

$$\mu_{eff}^2 = \frac{3kC_{mol}}{N_a \mu_B^2}$$

Avec Na = $6{,}02217.10^{23}$ mol^{-1}, k = $1{,}38062.10^{-16}$, μ_B = $9{,}27410.10^{-21}$ emu.

Le moment magnétique effectif expérimental est alors comparé au moment effectif théorique présent par cation magnétique, la valeur du moment effectif expérimental est divisée par la racine carré du nombre de cation magnétique présent.

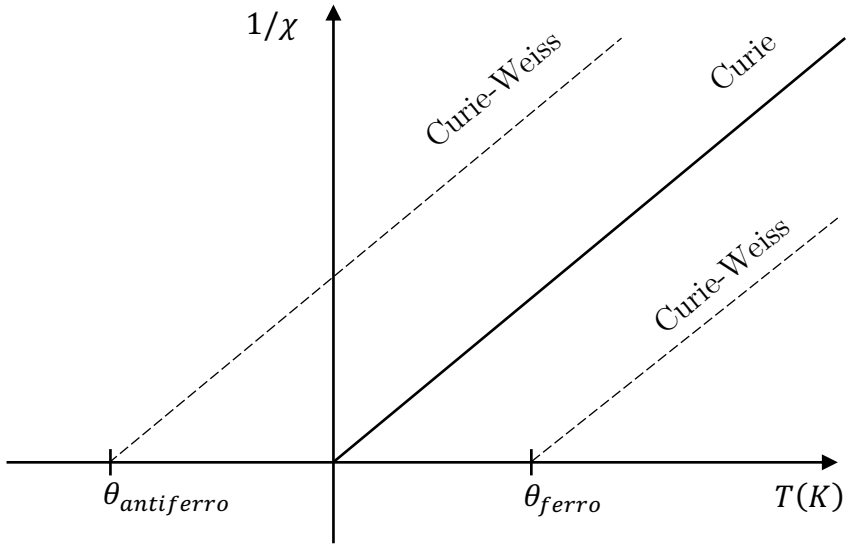


Figure 24 : loi de Curie et Curie-Weiss

Les cations magnétiques utilisés durant cette thèse sont les cations Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} et Co^{2+}. Le moment magnétique effectif théorique pour chaque cation peut être calculé à partir de la formule $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$ avec g le facteur de Landé, ces valeurs sont référées dans le Tableau 2[22]. Les valeurs déterminées expérimentalement peut légèrement différées des valeurs théoriques car ces ions de configurations 3d ont leur(s) électron(s) les plus à l'extérieur du cortège et ainsi sont influencés par leur environnement cristallin. Ce n'est pas le cas des ions de terres rares par exemples, qui ont leur électrons 4f profondément situé dans le cortège et donc insensible à l'environnement cristallin.

Cations	Configuration électronique de base	Multiplet d'état fondamental	μ_{eff} (J=S)
Cr^{3+}	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	3,87 μ_B
Mn^{2+}	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	5,92 μ_B

Fe^{3+}	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	5,92 μ_B
Co^{2+}	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	3,87 μ_B

Tableau 2 : états de spin et moments magnétiques pour différents cations 3d magnétiques

4.2.1.2. Ferromagnétisme

Dans un composé ferromagnétique, les moments magnétiques s'orientent spontanément dans la même direction, formant un ordre à longue distance même sous champ nul. Il y a présence d'une aimantation spontanée non nulle. Cette mise en ordre apparaît à partir d'une température appelée température de Curie T_C. Cette température correspond à la transition entre un état paramagnétique et un état ferromagnétique. Pur déterminer cette température caractéristique une mesure ZFC-FC (Zero Field Cooled-Field Cooled) peut être effectuée. Une première mesure enregistre l'aimantation M dans un intervalle de température (généralement 2 K à température ambiante) sans champ magnétique appliqué, c'est le zero field cooled (ZFC). Ensuite la deuxième mesure enregistre toujours l'aimantation M dans le même intervalle de température avec un champ magnétique appliqué, c'est le field cooled (FC). Ces deux mesures permettent d'obtenir deux courbes faisant apparaître la température de Curie par l'endroit de leur divergence (Figure 25.a). Une troisième mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique B en dessous de T_C permet de vérifier une propriété caractéristique d'un matériau ferromagnétique, un cycle d'hystérésis apparaît (Figure 25.b). M_S est l'aimantation à saturation, M_{rem} l'aimantation rémanente et B_c le champ coercitif.

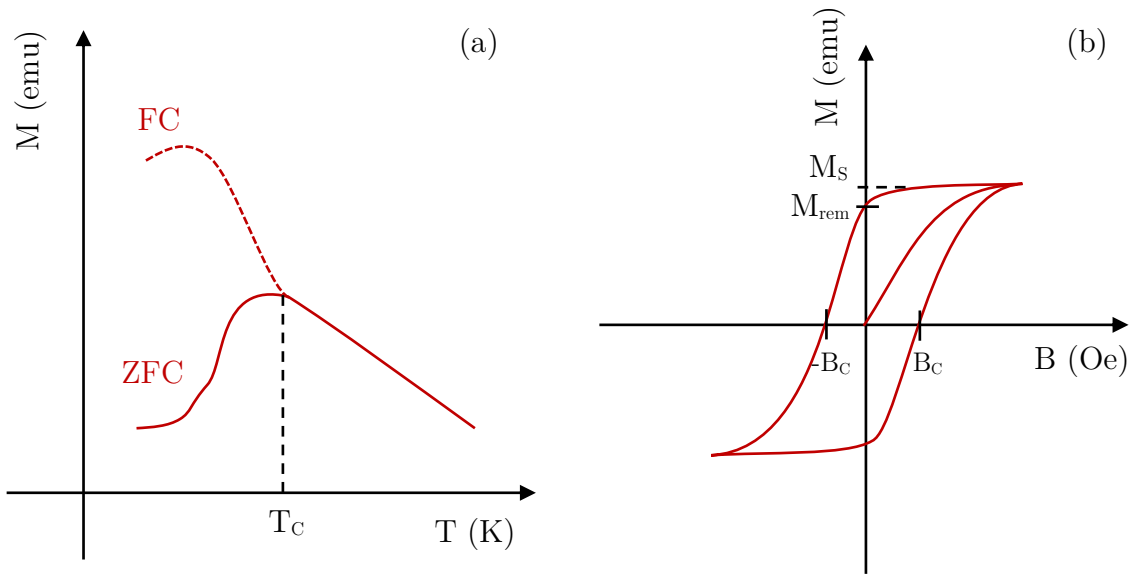


Figure 25 : Courbe d'aimantation en fonction de la température (a) et cycle d'aimantation en fonction du champ magnétique B en dessous de T_C (b)

4.2.1.3. Antiferromagnétisme

Dans un matériau antiferromagnétique, deux sous réseaux de moments magnétiques, portés par des atomes magnétiques, de même amplitude et orientés de façon antiparallèle coexistent. L'aimantation est généralement très petite du fait de l'annihilation des deux sous réseau entre eux. De ce fait, contrairement au cas du ferromagnétisme, la courbe d'aimantation FC et ZFC reste identique. Cependant la transition entre l'état paramagnétique et antiferromagnétique peut être observé à une température de Néel. Lors de la diminution de température, l'aimantation augmente en 1/T jusqu'à cette température de Néel. Du fait de l'absence d'aimantation spontanée, le cycle d'aimantation réalisé en dessous de la température de Néel varie de manière linéaire en fonction du champ magnétique B jusqu'à une valeur de saturation M_S (Figure 26). À champ nul les moments magnétiques sont antiparallèles, de même que lorsque l'aimantation est arrivée à saturation, tous les moments se sont orientés de façon colinéaire.

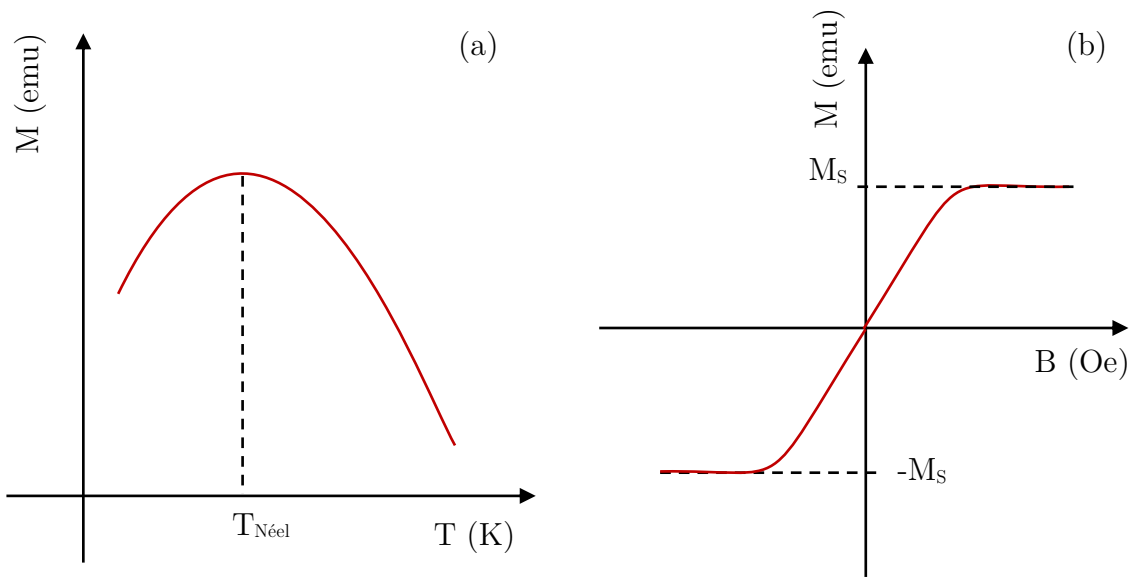


Figure 26 : Courbe d'aimantation en fonction de la température (a) et cycle d'aimantation en fonction du champ magnétique B en dessous de $T_{Néel}$ (b)

4.2.1.4. Ferrimagnétisme

Un matériau ferrimagnétique a également ses moments magnétiques antiparallèles mais l'amplitude des moments des deux sous réseaux sont différentes. Lorsque les amplitudes sont assez éloignées, le comportement du matériau sera plutôt ferromagnétique et dans le cas contraire si les amplitudes sont proches, le matériau sera plutôt antiferomagnétique.

4.2.2. Mesure expérimentale des propriétés magnétiques

Pour vérifier s'il y a existence de propriétés magnétiques dans un matériau et également pour pouvoir les étudier, une première mesure d'aimantation en fonction de la température est toujours effectuée afin de déceler la présence ou non d'une ou plusieurs éventuelles transitions magnétiques. Ensuite d'autres mesures s'ensuivent en fonction de la précédente mesure.

4.2.2.1. SQUID (Superconducting QUantum Interference Device)

Le magnétomètre SQUID est un instrument utilisé pour la mesure de champ magnétique très faible. Il permet en général une mesure très précise de champ magnétique, d'une sensibilité de l'ordre de 10^{-7} emu. Il est possible d'ajuster la température jusqu'à des températures très basses (de 2 à 400K) pour enregistrer des M(T). Une bobine supraconductrice est présente pour appliquer des champs magnétiques importants pouvant aller de 0 à 9 T. L'échantillon est situé dans la bobine supraconductrice grâce à une canne, ce qui engendre une variation du flux magnétique proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon, provoquant un courant induit dans les spires de détection. Le Squid utilisé durant cette thèse est de marque Quantum Design.

4.2.2.2. PPMS (Physical Property Measurement System)

Cet appareil est constitué d'un cryostat et d'une bobine supraconductrice destinée à la génération d'un champ magnétique. Un champ magnétique pouvant aller jusqu'à 14 T peut être appliqué. Le principe de mesure est le même que pour le SQUID, l'échantillon est installé à l'extrémité d'une canne permettant différentes mesures, notamment diélectriques sous champ magnétique.

4.3. Multiferroïsme et couplage magnétoélectrique

Un matériau multiferroïque est un matériau qui présente au minimum deux ordres ferroïques (ferroélectrique, ferroélastique, ferromagnétique ou antiferromagnétique). Ces matériaux sont assez rares et interagissent de différentes manières :

- Un champ magnétique $\vec{B}$ engendre une aimantation $\vec{M}$.
- Un champ électrique $\vec{E}$ engendre une polarisation électrique $\vec{P}$.

- Une contrainte σ engendre une déformation ξ.

En fonction du type de multiferroïsme, plusieurs couplages sont possibles. Le couplage magnétoélectrique est une interaction entre un champ magnétique sur la polarisation et inversement. La piézoélectricité donne lieu à une modification de la polarité sous l'effet d'une contrainte et inversement. Également, le piezomagnétisme donne lieu à une modification de l'aimantation sous l'effet d'une contrainte et inversement (Figure 27).

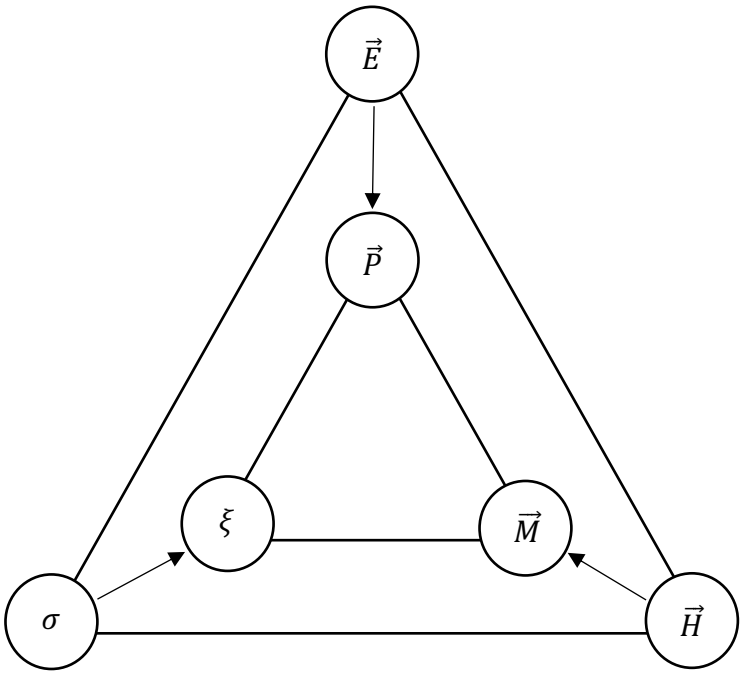


Figure 27 : Couplages possibles pour des matériaux en fonction de différentes contraintes

Il est important de préciser qu'un matériau magnétoélectrique n'est pas forcément multiferroïque, plus généralement il est nécessairement magnétiquement polarisable et électriquement polarisable, la Figure 28 résume toutes ces relations entre ces propriétés[23].

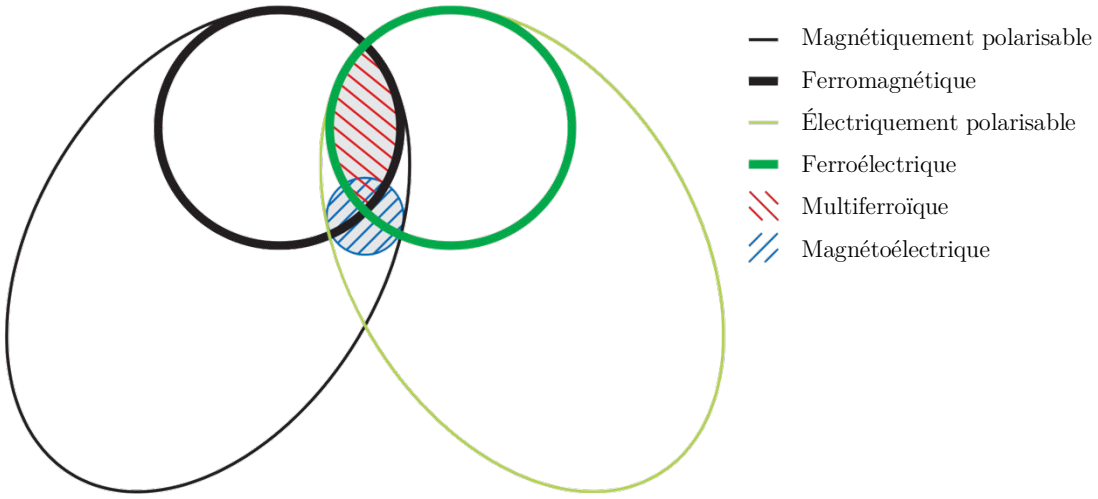


Figure 28 : relations entre différentes propriétés magnétiques et électriques

5. Bibliographie

(1) Krabbes, G.; Bieger, W.; Sommer, K.-H.; Söhnel, T.; Steiner, U. *Computerprogram TRAGMIN*; University of Dresden, 2008.

(2) Gruehn, R.; Glaum, R.; Trappe, O. *Computerprogram CVTrans*; University of Giessen, 1997.

(3) Binnewies, M.; Glaum, R.; Schmidt, M.; Schmidt, P. *Chemical Vapor Transport Reactions:*; DE GRUYTER: Berlin, Boston, 2012. https://doi.org/10.1515/9783110254655.

(4) Jolivet, J.-P.; Henry, M.; Livage, J. *De la solution à l´oxyde: condensation des cations en solution aqueuse : chimie de surface de oxydes*; InterEditions/Editions du CNRS: París, 1994.

(5) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. J. Am. Chem. Soc. 1950, 72 (11), 4847–4854.

(6) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011. https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8.

(7) Oszlányi, G.; Sütő, A. *Ab Initio* Structure Solution by Charge Flipping. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **2004**, *60* (2), 134–141. https://doi.org/10.1107/S0108767303027569.

(8) Palatinus, L.; Chapuis, G. *SUPERFLIP* – a Computer Program for the Solution of Crystal Structures by Charge Flipping in Arbitrary Dimensions. *J Appl Crystallogr* **2007**, *40* (4), 786–790. https://doi.org/10.1107/S0021889807029238.

(9) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2014**, *229* (5). https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737.

(10) Griffin, A.; Bond, A. CrysAlisPRO: Facilitating Variable Temperature Experiments. *Acta Cryst A* **2011**, *67* (a1), 277–278. https://doi.org/10.1107/S0108767311093056.

(11) *Powder Diffraction: Theory and Practice*; Dinnebier, R. E., Billinge, S. J. L., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008.

(12) Eriksson, L.; Westdahl, M. TREOR, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder

Indexing Program for All Symmetries. By P.-E. WERNER,. 4.

(13) ITO12 http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/crys/program/ito12.htm.

(14) Louër, D.; Louër, M. Méthode d'essais et Erreurs Pour l'indexation Automatique Des Diagrammes de Poudre. *Journal of applied crystallography*. 1972.

(15) T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert. *The HighScore Suite, T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert; Powder Diffraction / Volume 29 / Supplement S2 / December 2014, Pp S13-S18*; 2014.

(16) Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J Appl Crystallogr* **1969**, *2* (2), 65–71. https://doi.org/10.1107/S0021889869006558.

(17) Rfree1989. *Image Sequence Simply Illustrating the Geometry of Precession Electron Diffraction in a Transmission Electron Microscope*; 2015.

(18) Palatinus, L. *PETS*; Institute of Physics of the CAS: Prague.

(19) Maglione, M.; Decourt, R. Matériaux diélectriques. **2010**, 19.

(20) Bruce, D. W.; O'Hare, D.; Walton, R. I. Functional Oxides. 320.

(22) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.; Biet, F.; Kachkachi, H. *Physique des solides*; EDP sciences: Les Ulis, 2002.

(23) Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature* **2006**, *442* (7104), 759–765. https://doi.org/10.1038/nature05023.

Chapitre 2 : Recherche de nouvelles phases
Exploration de systèmes chimiques

1. Introduction **61**

2. Établissement d'un protocole pour la recherche de nouvelles phases ... **62**

2.1. Protocole pour les synthèses par voie solide 62

2.2. Protocole pour les synthèses hydrothermales 65

2.3. Choix des systèmes chimiques à étudier 67

3. Résultats des recherches dans les bases de données **68**

4. Résumé des synthèses exploratoires **71**

4.1. Voie solide 71

4.2. Voie hydrothermale 73

5. Nouvel oxyde hydraté $(Mn^{III})_2(Mn^{II})_3Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ **74**

5.1. Synthèse 74

5.2. Résolution structurale 75

6. Nouvel oxyphosphate $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$ **80**

6.1. Synthèse 80

6.2. Résolution structurale 81

7. Conclusion **85**

8. Bibliographie **86**

1. Introduction

La recherche de nouvelle phase nécessite l'établissement d'un protocole. Il est également nécessaire de réaliser une recherche bibliographique afin d'organiser au mieux les synthèses. Les techniques de synthèses qui ont été utilisées durant cette thèse ont été décrites dans le chapitre précédent, dans ce chapitre sera développée la méthode qui a été utilisée dans la recherche de nouvelles phases. Un outil a été développé sur la plateforme Matlab afin de regrouper des bases de données de composés référencés et de simplifier et d'accélérer les recherches bibliographiques nécessaires pour les choix de systèmes chimiques à étudier. Les protocoles de synthèses utilisés seront dans un premier temps décrit. Ensuite les résultats des recherches bibliographiques effectuées seront présentés, ces dernières ayant aidé au choix des systèmes chimiques étudiés dans cette thèse. Nous présenterons également deux nouveaux composés découverts lors de ces recherches.

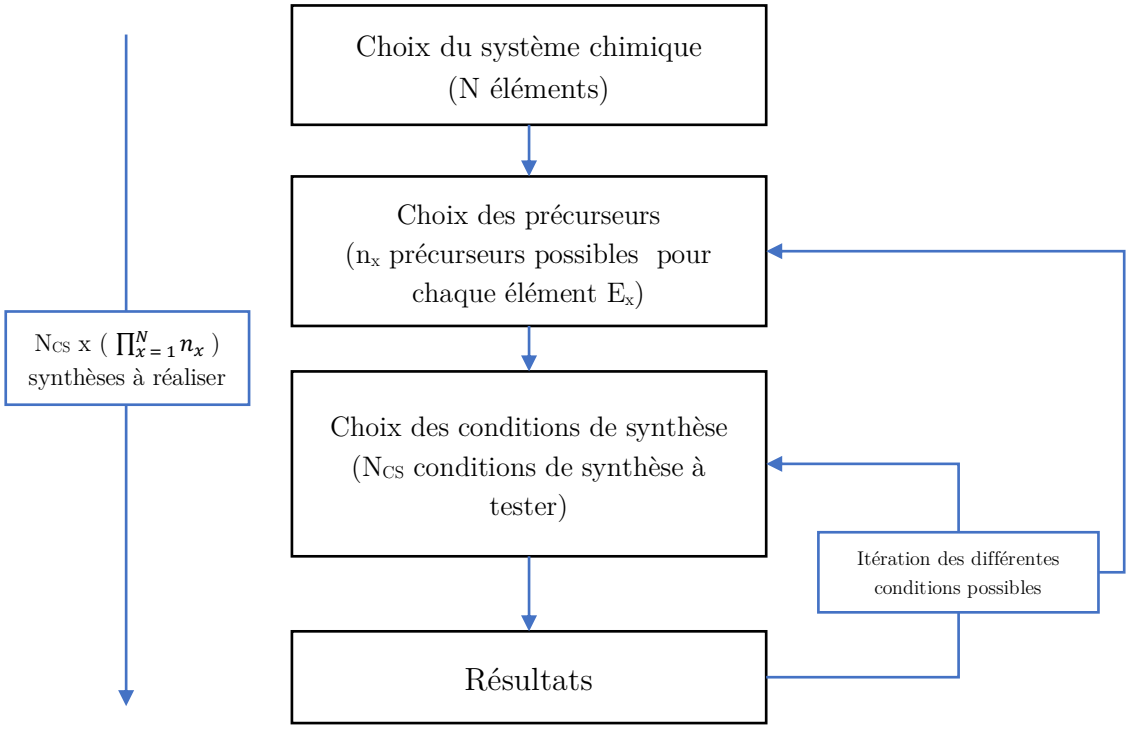


Figure 1 : résumé du protocole expérimental suivi pour une voie de synthèse donnée

2. Établissement d'un protocole pour la recherche de nouvelles phases

Le protocole exploratoire s'articule de manière itérative, par essais-erreurs. Plusieurs paramètres vont influencer ces itérations en fonction de la voie de synthèse. Les résultats obtenus vont ensuite diriger les étapes suivantes, c'est-à-dire que l'obtention d'un échantillon monophasé, ou multiphasé, ou encore de monocristaux d'une nouvelle phase ne donnera pas lieu aux mêmes caractérisations et aux mêmes optimisations de synthèses.
Durant cette thèse deux voies ont été utilisées : la synthèse par voie solide classique et la synthèse par voie hydrothermale. Pour chaque voie de synthèse, un protocole expérimental a été établi.

2.1. Protocole pour les synthèses par voie solide

En synthèse par voie solide, les paramètres chimiques et physiques qui influent sur la synthèse sont les précurseurs, l'atmosphère (vide, air, azote, …), la température, le temps de palier, la vitesse de montée et de descente en température. Lorsque les comportements des précurseurs aux conditions de synthèses utilisées sont mal connus, un processus itératif d'essais-erreurs est nécessaire pour l'exploration.

Les précurseurs sont choisis en fonction des ions souhaités dans le nouvel oxyde, ainsi qu'en fonction de leurs propriétés chimiques. Lorsque plusieurs précurseurs existent pour un même ion, les différentes combinaisons ont été réalisées.

Le choix de l'atmosphère se fait en premier lieu en fonction des précurseurs utilisés. Dans le cas de précurseurs sensibles à l'air (hygroscopiques, instables) une atmosphère inerte sera préférable pour éviter des réactions parasites. Le caractère oxydo-réducteur de l'atmosphère nécessaire au bon déroulement des réactions chimiques de la synthèse est également à prendre en compte. Une atmosphère oxydante (O_2) ou réductrice (H_2) peut être utilisée pour augmenter ou diminuer les degrés d'oxydations de certains éléments par exemple. Une atmosphère inerte (vide, Ar) permet que seuls les réactifs réagissent entre eux. Le choix de l'atmosphère dépend donc des réactions chimiques souhaitables durant la synthèse.

Le choix des programmes en température se fait par une corrélation entre des informations bibliographiques (synthèses de composés semblables, de même famille) et

de données thermodynamiques (T° fusion, $\Delta_r H^0$, tension de vapeur, …). Durant cette thèse le domaine de température utilisé s'étendait de 700°C à 900°C. Chaque température par pas de 100°C a été testée (700°C, 800°C, 900°C). Ensuite pour chaque température, un temps de palier de 20h a été appliqué.

Une observation du produit obtenu après chaque synthèse a été effectuée afin de vérifier si le produit contenait des monocristaux. Dans ce cas, si leur taille était suffisante (>100µm), une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal était effectuée. Une première détermination de la métrique permettait de déterminer si le cristal correspondait à un nouveau composé ou non. Si c'était le cas, une résolution structurale était effectuée avec les données récoltées en diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal (cristallographie) et les données EDS du cristal (composition chimique). Ces techniques sont décrites dans le Chapitre 1. Dans le cas où le produit était une poudre, un scan rapide de DRX sur poudre permettait de vérifier la présence d'une phase inconnue par comparaison avec des bases de données répertoriant les composés connus et leur diagramme RX (PDF2[1], COD[2]). Si l'échantillon poudre était monophasé avec présence d'une nouvelle phase, une résolution structurale avec des données de DRX sur poudre était effectuée. Par contre si l'échantillon poudre était multiphasé avec la présence d'un nouveau composé, des analyses en microscopie électronique à transmission étaient effectuées (EDS, 3DED[3]) afin de déterminer la nouvelle structure. Tout ce protocole est résumé sur la Figure 2.

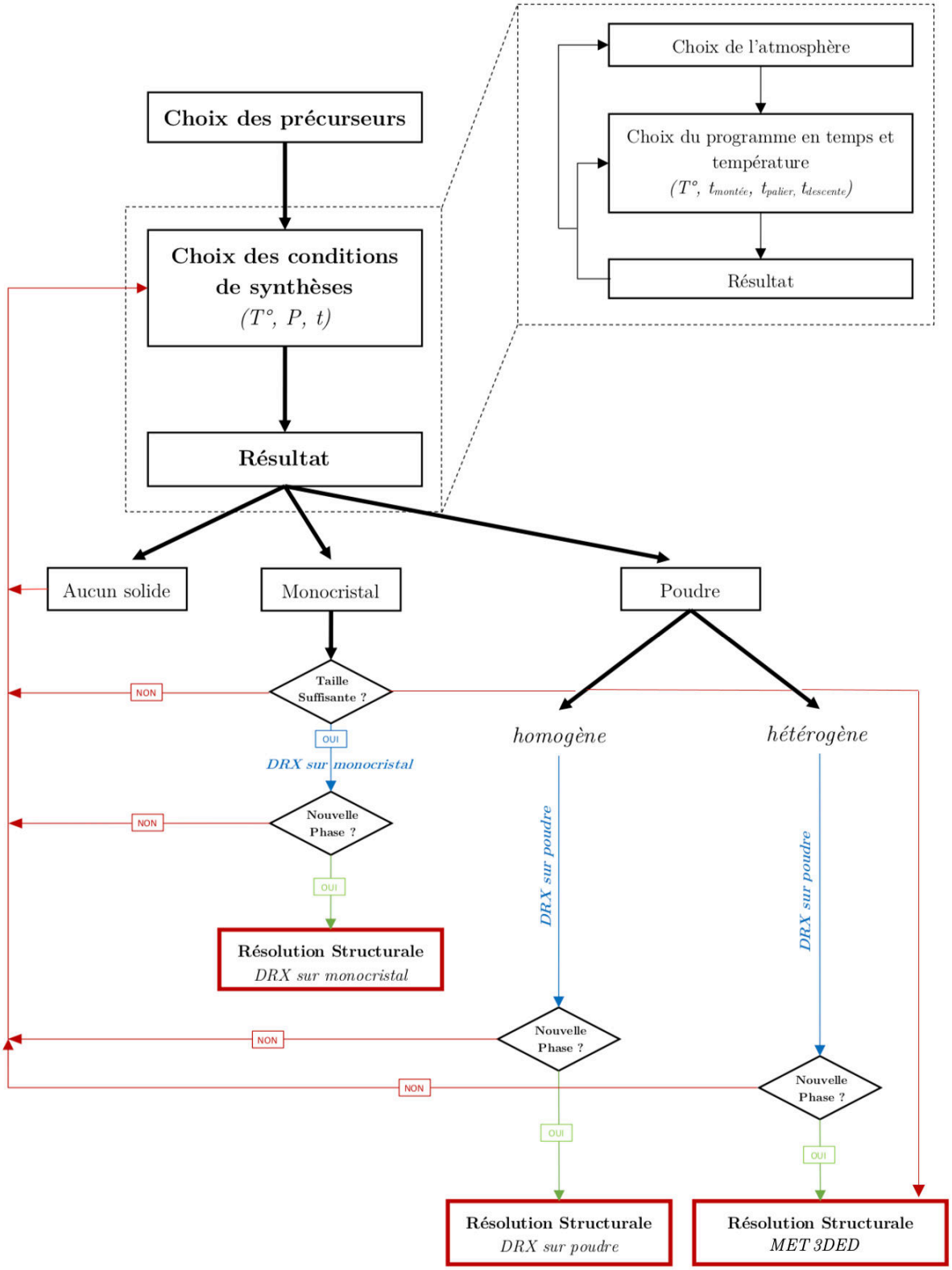


Figure 2 : protocole schématisé suivi pour les synthèses par voie solide

2.2. Protocole pour les synthèses hydrothermales

En synthèse hydrothermale, les paramètres chimiques et physiques principaux qui influent sur la synthèse sont les précurseurs, les concentrations des précurseurs, le pH, la température, la pression, le temps de palier, la vitesse de montée et de descente en température. Les paramètres à tester qui génèrent les conditions de synthèses sont plus nombreux pour les synthèses hydrothermales que pour celles par voie solide. Lorsque les comportements des précurseurs relatifs aux conditions de synthèses utilisées sont mal connus, un processus itératif d'essais-erreurs est nécessaire pour l'exploration.

La Figure 3 résume le protocole suivi pour la recherche de nouvelle phase par voie hydrothermale. Les synthèses ont généralement été effectuées par chauffage micro-onde, plus adéquat pour des synthèses exploratoires car plus rapide. Les synthèses avec chauffage conventionnel (par conduction thermique) ont pu quelques fois être utilisées pour faire croître la taille des cristaux. Le choix des précurseurs (solubles ou non) en chimie des solutions a son importance, notamment dans la formation des complexes et des germes. Chaque sel cationique, ou l'oxyde équivalent, peuvent engendrer différents complexes en solution et donc donner différents résultats avec des conditions identiques de synthèse. C'est pour cela que différents sels (nitrate, chlorure, sulfate, …) ont été testés.

Les différents pH à tester sont fixés par la prédominance des différents complexes en solution, cela permet de déterminer les différentes combinaisons possibles entre les complexes de chaque cation en fonction du pH. Ces différentes combinaisons sont reliées chacune à un intervalle de pH donné, le pH à tester pour un intervalle sera la valeur médiane.

Dans ce protocole, les températures utilisées s'étendaient de 150°C à 200°C. La première température testée résultait d'une recherche bibliographique sur les synthèses hydrothermales des composés de la même famille. Les autres températures ont été testées par pas de 10°C. Le reste du protocole s'articule de la même manière que le précédent pour la voie solide (Figure 3).

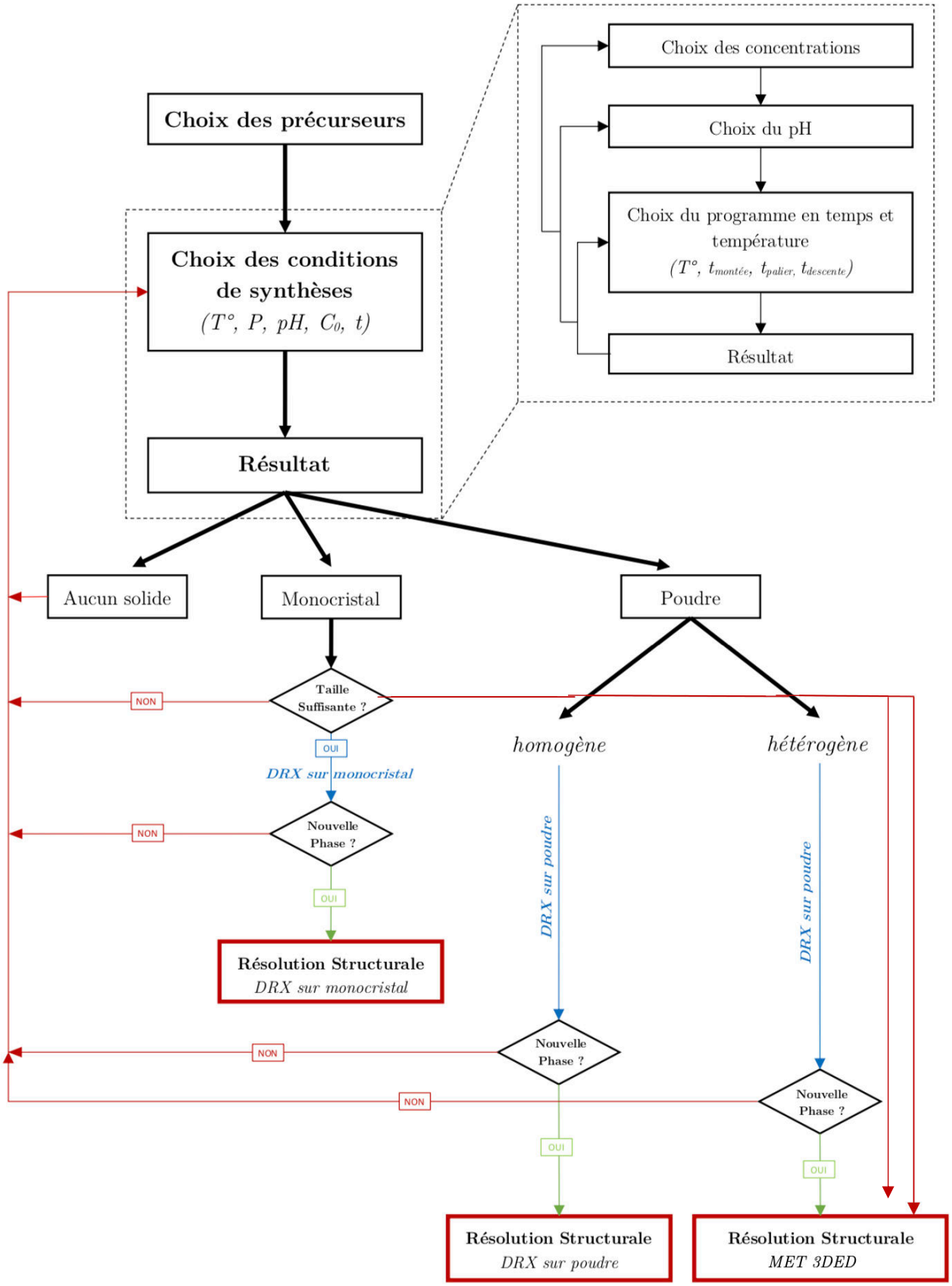


Figure 3 : Protocole schématisé suivi pour les synthèses hydrothermales

2.3. Choix des systèmes chimiques à étudier

Ici, de nouvelles phases sont recherchées à base d'ions à paire libre (Bi^{3+}, Sb^{3+}, Te^{4+}, Se^{4+}) et de cations intermétalliques de la première ligne du tableau périodique présentant les moments magnétiques les plus importants (Fe^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}), combinés avec d'autres ions qui donneraient lieu à différentes familles de composés (W^{6+}, Mo^{6+} : tungstastes, molybdates ; F^-, Cl^-, Br^-, I^- : oxyhalogénures ; PO_4^{3-} : phosphates ; etc). Le tableau périodique de la Figure 4 résume les éléments utilisés sous forme d'ions durant cette thèse dans le but d'obtenir de nouvelles phases avec propriétés magnéto-électriques. Ainsi un nombre très important de systèmes chimiques possibles en découlent. Afin de réduire ces possibilités, nous nous sommes limités aux systèmes quaternaires de la forme M-L-D-O, M-L-O-X ; avec M un cation magnétique, L un cation à paire libre, D un cation d^0 W^{6+}, Mo^{6+}, et X un halogénure.

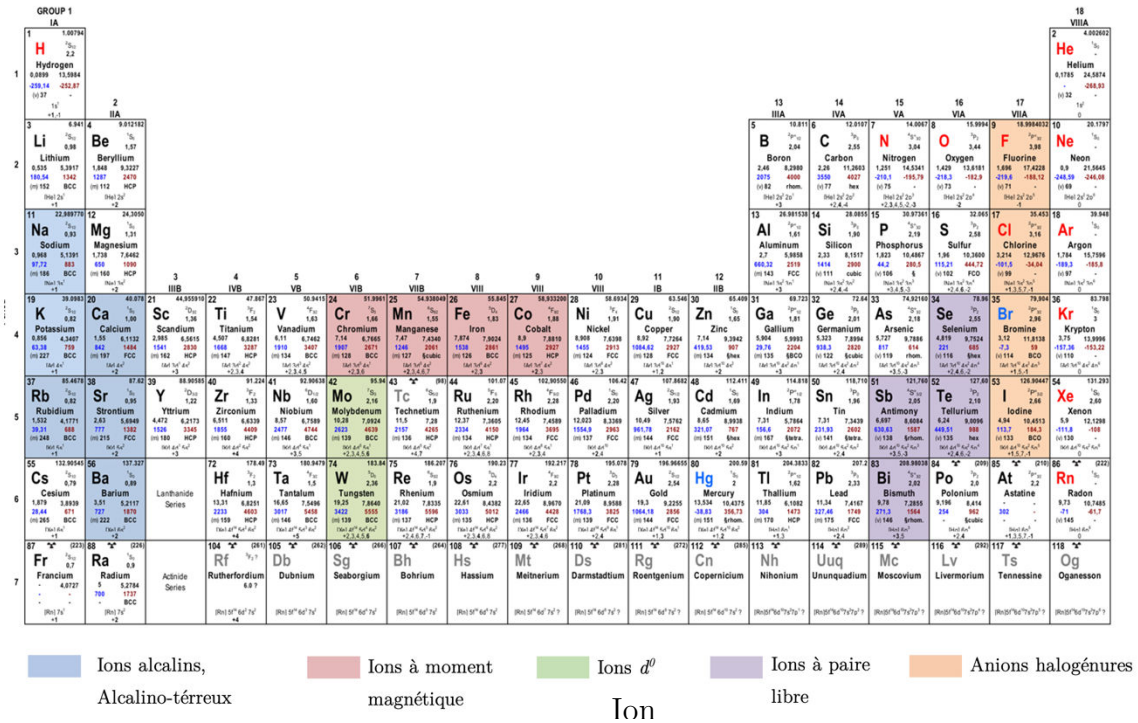


Figure 4 : éléments chimiques utilisés dans la recherche de nouveaux oxydes et oxyhalogénures

Dans un premier temps, un travail bibliographique et une recherche de phase dans les bases de données ont été faits en utilisant les bases de données de référencement des composés chimiques. Parmi celles qui existent chacune a sa spécificité de référencement. Les bases de données qui ont été utilisées durant cette thèse sont :

- La COD (Crystallographic Open Database)[2]. Elle ne se limite pas qu'aux composés inorganiques, cependant seuls les composés dont la structure a été résolue, avec fichier CIF, sont présents. C'est une base de données d'accès libre avec 458665 composés.
- La PDF-2 ICDD 2001 (Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data). Elle référence des clichés de diffraction RX sur poudre, la structure pouvant être connue, seulement indexée, ou même inconnue.
- L'ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)[4]. C'est l'une des plus grandes bases de données de structure cristallographiques de composés inorganiques. Elle référence 210 000 composés.

Les bases de données COD 2020 et ICSD ont permis d'accéder aux composés déjà synthétisés et dont la structure cristallographique est bien connue et définie, ces deux bases de données référencent toujours les composés avec un fichier CIF (Crystallographic Information File). La base de données PDF2-2001 a été étudiée pour ses informations plus expérimentales. Dans cette dernière, des composés avec structures résolue sont référencés mais pas seulement, des composés dont seuls les paramètres de maille sont déterminés (structure inconnue mais indexation du diagramme proposée) ou avec aucunes données cristallographiques peuvent être également présents. Cette particularité fait de cette base de données une source d'informations expérimentales intéressante qui peuvent générer des pistes dans la recherche de nouvelles phases.

Faire une recherche pour chaque système chimique des deux formes présentées précédemment aurait pris un temps bien trop considérable, la forme M-L-D-O a 32 systèmes, M-L-O-X en a 64, ce qui fait globalement 96 systèmes à étudier dans ces bases de données. Un outil a alors été développé avec Matlab[5] afin d'interroger la base de données COD permettant d'obtenir le nombre de composés référencés pour chaque système avec leur composition (Annexe Tableau 1). Pour chacune des trois bases, cette étape permet d'avoir rapidement une liste des systèmes chimiques n'ayant aucun ou peu de composés référencés. Nous avons ici fait le choix de retenir ces systèmes chimiques pour notre recherche de nouvelles phases. Le code de l'outil est présenté en annexe.

3. Résultats des recherches dans les bases de données

Dans le système chimique L-M-D-O, (L = Bi, Sb, Te, Se ; M = Cr, Mn, Fe, Co ; D = Mo, W) seuls 9 composés sont référencés dans la COD 2020 et l'ICSD (Tableau 1).

Sur les 32 systèmes possibles, 25 n'ont aucun composé de référencés. Dans la base de données PDF2-2001, 9 composés n'ayant pas de structure clairement résolue sont référencés (Tableau 2 et annexe Tableau 2). Ces 9 composés ont ainsi été prioritairement étudiés et des synthèses réalisées pour effectuer les caractérisations manquantes.

Tableau 1 : systèmes chimiques de type L-M-D-O comportant des composés dont les structures cristallographiques sont connues. Quand les propriétés magnétiques ont été étudiées un check vert est présent, sinon une croix rouge est présente.

Systèmes chimiques	COD 2020	ICSD
Bi-Mn-W-O	0	1 ($Bi_2W_{0,98}Mn_{0,02}O_6$ ✓)
Bi-Fe-Mo-O	0	2 ($Bi_{1,96}Fe_{0,043}Mo_3O_{12}$ ×) ($Bi_{1,94}Fe_{0,057}Mo_3O_{12}$ ×)
Bi-Co-Mo-O	0	2 ($Bi_{12,24}Co_{0,44}Mo_5O_{31,5}$ ×) ($Bi_{12,58}Co_{0,24}Mo_{4,79}O_{32,01}$ ×)
Bi-Cr-W-O	0	1 ($BiCrWO_6$ ×)
Sb-Co-Mo-O	0	1 ($CoMo_2Sb_2O_{10}$ ✓)
Te-Mn-Mo-O	0	1 ($MnTeMoO_6$ ✓)
Te-Co-Mo-O	1 ($CoTeMoO_6$ ✓)	1 ($CoTeMoO_6$ ✓)

Tableau 2 : composés référencés dans la PDF2-2001 dont les structures cristallines sont inconnues.

	Composés	Paramètres de maille	Indexation	Référence
1	$BiFeWO_6$	12,44 12,44 3,64 90 90 90	oui	Ramanan, A., Subbanna, G., Gopalakrishnan, J., Rao, C., Rev. Chim. Miner., 20, 576, (1983)
2	$BiCrWO_6$	12,34 12,34 3,61 90 90 90	oui	Ramanan, A., Subbanna, G., Gopalakrishnan, J., Rao, C., Rev. Chim. Miner., 20, 576, (1983)
3	$Bi_{1,5}Fe_{0,5}WO_6$	16,46 7,68 8,28 90 90 90	oui	Ramanan, A., Subbanna, G., Gopalakrishnan, J., Rao, C., Rev. Chim. Miner., 20, 576, (1983)
4	$Bi_{1,5}Fe_{0,5}WO_6$	5,46 5,44 16,44 90 90 90	oui	Ramanan, A., Subbanna, G., Gopalakrishnan, J., Rao, C., Rev. Chim. Miner., 20, 576, (1983)
5	$Co_6Mo_{12}Fe_4Bi_{1,5}O_x$	-	non	Maksimov, Y. et al., Kinetics and Catalysis, 24, 388, (1983)
6	$Co_6Mo_{12}Fe_4SbO_{198}$	-	non	Maksimov, Y. et al., Kinetics and Catalysis, 24, 388, (1983)
7	$Co_4TeMo_3O_{16}$	4,66 5,67 4,96 90 90 90	oui	Sloczynski, J., Sliwa., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 24, 757, (1976)
8	$Co_3Te_2MoO_{10}$	-	non	Sloczynski, J., Z. Anorg. Allg. Chem., 438, 287, (1978)
9	$Mn_3TeMo_2O_{12}$	4,82 5,74 5,02 90 88 90	oui	Stoczynski, J., Sliwa., Z. Anorg. Allg. Chem., 438, 295, (1978)

Les composés 1 à 4 ont été étudiés et les résultats seront présentés en détail au chapitre 3.

La source bibliographique traitant des composés 5 et 6 n'a pas pu être consulté, l'ouvrage n'étant pas accessible. Les tests de synthèses ont donc été fait sans références. Il a été choisi d'effectuer ces synthèses par voie solide, la stabilité chimique du fer y étant plus importante que par voie hydrothermale. Les synthèses des composés 7, 8 et 9 ont été étudiées également par voie solide comme indiqué dans la source bibliographique[6]. Ces investigations seront présentées dans la suite de ce chapitre. A cette liste nous avons ajouté quatre composés L-M-D-O dont la structure est connue mais sans caractérisations magnétiques (Tableau 2) : $Bi_{1,96}Fe_{0,043}Mo_3O_{12}$, $Bi_{1,94}Fe_{0,057}Mo_3O_{12}$, $Bi_{12,24}Co_{0,44}Mo_5O_{31,5}$ et $Bi_{12,58}Co_{0,24}Mo_{4,79}O_{32,01}$.

Dans le système L-M-O-X, (X = F, Cl, Br, I) sur les 64 systèmes chimiques possibles, 26 possèdent un ou plusieurs composés connus avec une structure bien définie (Tableau 3 et annexe Tableau 3).

Tableau 3 : systèmes chimiques de type L-M-O-X comportant des composés dont la structure cristallographique est connue. Quand les propriétés magnétiques ont été étudiées un check vert est présent, sinon une croix rouge est présente.

Systèmes chimiques	COD 2020	ICSD
Bi-Mn-O-Cl	0	1 ($MnBi_9O_{12}Cl_5$ ×)
Bi-Cr-O-I	0	1 ($Bi_2CrO_{11}I_2$ ×)/
Bi-Co-O-F	0	1 ($CoBi_2O_2F_4$ ✓)
Bi-Fe-O-F	0	1 ($Bi_4Fe_5O_{13}F$ ✓)
Sb-Mn-O-Cl	3 ($Mn_9Sb_8O_{16}Cl_{10}$ ×) ($Mn_4Sb_6O_{12}Cl_2$ ×) ($MnSb_4O_6Cl_2$ ×)	0
Sb-Mn-O-Br	1 ($Mn_7Sb_{10}O_{18}Br_8$ ×)	1 ($Mn_7Sb_{10}O_{18}Br_8$ ×)
Sb-Mn-O-I	0	3 ($Mn_3Sb_2O_4I_4$ ×) ($Mn_3Sb_3O_5I_3$ ×) ($Mn_3Sb_5O_9I_3$ ×)
Sb-Co-O-F	1 ($Co_3Sb_4O_6F_6$ ✓) h	1 ($Co_3Sb_4O_6F_6$ ✓) h
Sb-Co-O-Br	0	1 ($CoSb_2O_3Br_2$ ✓)
Sb-Fe-O-F	1 ($FeSbO_2F_2$ ✓) h	1 ($FeSbO_2F_2$ ✓) h
Sb-Fe-O-Cl	1 ($Fe_7Sb_{10}O_{18}Cl_8$ ×)	1 ($Fe_7Sb_{10}O_{18}Cl_8$ ×)
Sb-Fe-O-Br	2 ($Fe_7Sb_{10}O_{18}Br_8$ ×) ($Fe_3Sb_2O_4Br_4$ ×)	2 ($Fe_7Sb_{10}O_{18}Br_8$ ×) ($Fe_3Sb_2O_4Br_4$ ×)
Sb-Fe-O-I	0	1 ($Fe_3Sb_5O_9I_3$ ×)
Te-Mn-O-Cl	1 ($Mn_5Te_4O_{12}Cl_2$ ×)	0
Te-Cr-O-Cl	0	1 ($Cr_3Te_5O_{13}Cl_3$ ✓)
Te-Co-O-F	1 ($Co_2TeO_3F_2$ ✓)	0

Te-Co-O-Cl	1 ($Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ ×) -> Br,F	4 ($Co_5Te_4O_{12}Cl_2$ ✓) ($Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ ×) ($Co_5Te_4O_{11}Cl_4$ ×) ($Co_2TeO_3Cl_2$ ✓)
Te-Co-O-Br	0	3 ($Co_2TeO_3Br_2$ ✓) ($Co_7Te_4O_{12}Br_6$ ✓) -> Cl ($Co_5Te_4O_{12}Br_2$ ✓)
Te-Fe-O-F	1 ($FeTeO_3F$ ×) h+sc Pt	0
Te-Fe-O-Cl	2 ($Fe_2Te_4O_{10}Cl_2$ ✓) ($Fe_2Te_4O_{12}Cl$ ×) *Rodalquilarite*	4 ($Fe_2Te_4O_{10}Cl_2$ ✓) ($FeTe_3O_7Cl$ ✓) ($Fe_3Te_3O_{10}Cl$ ✓) ->Br ($Fe_5Te_6O_{18}Cl_2$ ×)
Te-Fe-O-Br	1 ($Fe_2Te_4O_{10}Br_2$ ✓)	2 ($Fe_2Te_4O_{10}Br_2$ ✓) ($FeTe_3O_7Br$ ✓)
Se-Mn-O-Cl	0	2 ($Mn_{2,5}SeO_3Cl_3$ ×) ($Mn_2Se_2O_6Cl$ ×)
Se-Co-O-F	1 ($Co_2SeO_3F_2$ ✓)	0
Se-Co-O-Cl	0	3 (Co5Se4O12Cl2 ✓) ($Co_4Se_3O_9Cl_2$ ×) ($Co_3Se_4O_{10}Cl_2$ ×)
Se-Co-O-Br	0	1 ($Co_5Se_4O_{12}Br_2$ ✓)
Se-Fe-O-F	1 (FeSeO3F ✓)	1 (FeSeO3F ✓)

Tableau 4 : composés référencés dans la PDF2-2001 dont la structure n'a pas été résolue.

	Composés	Paramètres de maille	Structure	Référence
1	$Mn_2Sb_2O_{7-x}F_x$	10,14 10,14 10,14 90 90 90	Indexée	Aia, Mooney, Hoffman., J. Electrochem. Soc., 110, 1048, (1963)

4. Résumé des synthèses exploratoires

4.1. Voie solide

Pour les composés L-M-D-O, les essais réalisés pour reproduire les synthèses et obtenir les composés $Co_6Mo_{12}Fe_4Bi_{1,5}O_{201}$, $Co_6Mo_{12}Fe_4SbO_{198}$, $Co_4TeMo_3O_{16}$, $Co_3Te_2MoO_{10}$ et $Mn_3TeMo_2O_{12}$ ont tous échoués. Si l'on prend l'exemple de $Co_6Mo_{12}Fe_4SbO_x$, il est précisé sur la fiche PDF2 36-1243 qu'il est synthétisé par une méthode de co-précipitation d'une solution de nitrates de cobalt(II), de fer(III) et d'antimoine(III) ainsi que du paramolybdate d'ammonium dans des proportions stœchiométriques respectant la formule nominale. Ce mélange a été calciné à 550°C à l'air. Cette synthèse a été

reproduite avec un palier de 550°C. L'échantillon n'a pas pu être obtenu sous forme monophasée, le résultat a été un mélange de $Fe_2(MoO_4)_3$, $FeSbO_4$, $FeMoO_4$ et $Co_6Mo_{12}Fe_4SbO_{198}$. Ce résultat est arrivé tardivement et n'a pas pu être analysé au microscope électronique à transmission. Des essais ont également été effectués avec des mélanges de Co(OH), Sb_2O_3, Fe_2O_3, MoO_3 sous air, de CoO, Sb_2O_3, Fe_2O_3 et MoO_3 sous vide en tube scellé. Ces tests ont donné les mêmes résultats.

Les essais de synthèses des composés du système M-L-O-X ont tous été réalisés en tube scellé sous vide. Les précurseurs halogénés étant souvent instables sous air et volatiles à haute température, l'application d'un vide partiel en tube scellé permet ainsi de stabiliser le milieu réactionnel. Par manque de temps, sur les 25 composés potentiellement intéressants pour des études magnétiques, seules les synthèses de 6 d'entre eux ont été reproduites (Tableau 5) .

Tableau 5 : composés dont des propriétés magnétiques n'ont pas été étudiées

Composés	Références	Phase obtenue
$Co_6Te_3O_{12}Cl_2$	Solid State Sciences (2004) 6, (6) Article ID * (p. 519-522)	oui
$Mn_5Te_4O_{12}Cl_2$	Crystal Growth & Design, 2014, 14, 5252	Non
$Co_5Te_4O_{11}Cl_4$	Z. anorg. allg. Chem., 633: 422-424	Non
$Fe_2Te_4O_{12}Cl$	Acta Crystallographica, Section B, 1969, 25, 1551-1558	Non
$Co_4Se_3O_9Cl_2$	Dalton transactions (Cambridge, England : 2003), 43(10), 3984–3989.	Non
$Co_3Se_4O_{10}Cl_2$	Dalton transactions (Cambridge, England : 2003), 43(10), 3984–3989.	Non

Les résultats obtenus pour le composé $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ sont présentés en détail dans le chapitre 4. Au cours de ce travail, des tests de substitution du chlore par d'autres halogénure ont été réalisés pour ce composé. La substitution par du fluorure a été testé, cependant le laboratoire n'étant pas équipé pour les synthèses au fluor (tube scellé en platine), les essais ont été effectués en tube scellé en quartz avec coating au carbone sous vide. Cela n'a pas empêché l'attaque du quartz par le fluor. Les autres essais avec les substitutions au brome et iode n'ont pas fonctionnés.

4.2. Voie hydrothermale

Les systèmes chimiques qui ont été étudiés peuvent être représentés par le groupe M-L-O avec M= Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} et L = Bi^{3+}, Sb^{3+}, Te^{4+}, Se^{4+}. De même que d'autres éléments ou espèces chimiques pouvaient s'ajouter en fonction des anions présents dans la solution venant des sels des précurseurs ($MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$, etc) et également des conditions de pH appliquées (NaOH, KOH, HCl, HF, etc).

Durant cette thèse, quatre systèmes chimiques ont pu être explorés par voie hydrothermale avec un chauffage micro-onde : Co-L-O-X, Mn-L-O-X, Fe-L-O-X et Cr-L-O-X avec L = Bi, Sb, Te, Se et X les contres anions présents en solutions (Cl^-, NO_3^-, F^-, PO_4^{3-}, etc). Les résultats obtenus sont référencés dans les tableaux ci-dessous. Les conditions de synthèses exploratoires de température et de temps de palier ainsi que de temps de montée et de descente en température ont été fixées à 200°C pendant 1h avec une montée en 15 min et une descente par inertie.

Tableau 6 : étude du système Co-L-O-X

	$CoCl_2$, $6H_2O$			$Co(NO_3)_2$, $6H_2O$			CoF_2, $4H_2O$			Anion
	pH=2	pH=7	pH=10	pH=2	pH=7	pH=10	pH=2	pH=7	pH=10	
Sb_2O_3	-	Sb_2O_3	$Co(OH)_2$+ Sb_2O_3	-	Sb_2O_3	$Co(OH)_2$+ Sb_2O_3	-	Sb_2O_3	$Co(OH)_2$+ Sb_2O_3	-
	-	$SbPO_4$	$Co_3(PO_4)_2$	-	$SbPO_4$	$Co(OH)_2$+ Sb_2O_3	-	$SbPO_4$	$Co_3(PO_4)_2$	NaH_2PO_4
$Bi(NO_3)_3$, $5H_2O$	BiOCl	BiOCl	BiOCl+ $Co(OH)_2$	$BiONO_3$	$BiONO_3$	$Co(OH)_2$+$BiONO_3$	-	-	-	-
	$BiPO_4$	BiOCl	BiOCl+ $Co_2(PO_4)_2$	$BiPO_4$	$BiONO_3$	$Co(OH)_2$+$BiPO_4$	-	-	$Co_3(PO_4)_2$	NaH_2PO_4
TeO_2	-	$Co_2Te_3O_8$	$CoTeO_3$	-	$Co_2Te_3O_8$	$CoTeO_3$	--	$Co_2Te_3O_8$	-	-
	-	$Co_2Te_3O_8$	1	-	$Co_2Te_3O_8$	$CoTeO_3$+$Co_3(PO4)_2$	-	$Co_2Te_3O_8$	$Co_3(PO_4)_2$	NaH_2PO_4

Les deux nouveaux composés $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$ (noté 1 en vert dans le Tableau 6) et $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ (noté 2 en vert dans le Tableau 7) seront présentés brièvement dans la suite de ce chapitre.

Tableau 7 : Étude du système Mn-L-O-X

	MnF_2, $4H_2O$			$MnCl_2$, $6H_2O$			MnBr2		
	pH=2	pH=7	pH=10	pH=2	pH=7	pH=10	pH=2	pH=7	pH=10
$Bi(NO_3)_3$,$5H_2O$	BiOF	$BiMnO_3$	Mn_2O_3+ Bi_2O_3	BiOCl	$BiMnO_3$	Mn_2O_3+ Bi_2O_3	BiOBr	$BiMn_7O_{12}$	Mn_2O_3+ Bi_2O_3
Sb_2O_3	-	$Mn_2Sb_2O_7$	Mn_2O_3	-	Sb_2O_3	Mn_2O_3	-	Sb_2O_3	Mn_2O_3
TeO_2	-	$MnTeO_3$	MnTe2O5	-	$MnTeO_3$	Mn_2O_3	-	-	Mn_2O_3
SeO_2	-	-	Mn_2O_3	-	2	Mn_2O_3	-	-	Mn_2O_3

Tableau 8 : étude du système Fe-L-O-X

	$FeCl_3$			$Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$			Fe_2O_3			Anion
	pH=2	pH=7	pH=10	pH=2	pH=7	pH=10	pH=2	pH=7	pH=10	
$Bi(NO_3)_3$, $5H_2O$	-	-	$BiFeO_3$	-	-	$BiFeO_3$	-	$BiONO_3$ + Fe_2O_3	Bi_2O_3 + Fe_2O_3	-
	-	-	$BiFeO_3$	-	-	$BiFeO_3$	-	$BiONO_3$ + Fe_2O_3	Bi_2O_3 + Fe_2O_3	NaH_2PO_4
Sb_2O_3	-	-	Fe_2O_3	-	-	Fe_2O_3	Fe_2O_3 + Sb_2O_3	Fe_2O_3+ Sb_2O_3	Fe_2O_3	-
	-	-	$FePO_4$	-	-	$FePO_4$	Fe_2O_3 + Sb_2O_3	Fe_2O_3+ Sb_2O_3	Fe_2O_3	NaH_2PO_4
TeO_2	-	-	Fe_2O_3	-	-	Fe_2O_3	-	-	Fe_2O_3	-
SeO_2	-	-	Fe_2O_3	-	-	Fe_2O_3	-	-	Fe_2O_3	-

L'étude des systèmes Fe-L-O-X et Cr-L-O-X n'a pas permis de découvrir de nouveaux composés. Les résultats de l'étude du système Cr-L-O-X ne sont pas précisés car ils sont identiques à celui avec le fer.

5. Nouvel oxyde hydraté $(Mn^{III})_2(Mn^{II})_3Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$

5.1. Synthèse

$(Mn^{III})_2(Mn^{II})_3Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ a été synthétisé par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde dans un four Biotage Initiator+. Dans un réacteur en verre de 10mL, du chlorure de manganèse(II) $MnCl_2(H_2O)_4$ et de l'oxyde de sélénium SeO_2 ont été

dissous dans 5mL d'eau distillée dans des proportions stœchiométriques 1:1 avec des concentrations de 0.1 mol.L^{-1}. A son passage en solution, SeO_2 forme un acide assez fort H_2SeO_3. Le pH de la solution at ensuite été ajusté à 5 avec quelques gouttes d'ammoniac. Le réacteur est ensuite scellé avec un bouchon en aluminium muni d'un septum. Une température de 200°C est alors appliquée pendant 2h avec une montée en température de 15 min, ainsi qu'une descente en température par inertie (environ 20 min).

L'échantillon obtenu est alors un mélange de deux phases, qui toutes les deux ont formé des cristaux de grandes tailles (50-1000 µm). Les cristaux de la nouvelle phase $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ sont des aiguilles plates orange qui se développent en oursin. Les autres cristaux sont ceux de la phase $Mn(SeO_3)(H_2O)_{3/4}$[7].

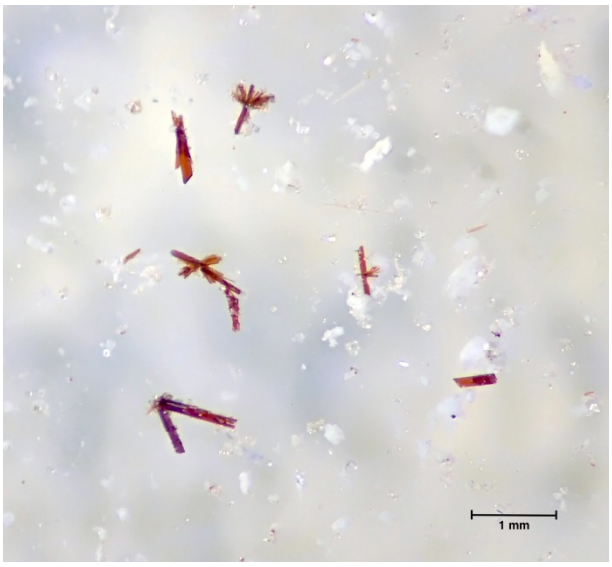


Figure 5 : monocristaux de $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ en orange avec présence de petit monocristaux en rose pâle de $Mn(SeO_3)(H_2O)_{3/4}$

5.2. Résolution structurale

Un monocristal de $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ avec des dimensions de 50 × 10 × 2 µm^3 a été sélectionné et installé sur un support à plume (Figure 6), lui-même positionné sur une tête goniométrique. L'enregistrement des données de diffraction RX a été effectué grâce à un diffractomètre monocristal Synergy-S de Rigaku.

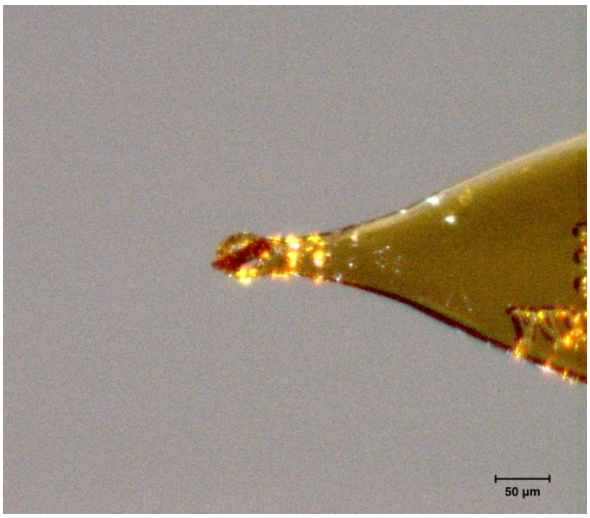


Figure 6 : monocristal de la nouvelle phase positionné sur la tête de la plume

Une maille triclinique permettant l'indexation de 100% des réflexions a été déterminée avec les paramètres a = 10,2174(1) Å, b = 11,6783(1) Å, c = 14,1801(2) Å, α = 102,3080(9) °, β = 103,7950(9) °, γ = 97,4858(9) °. L'intégration des intensités diffractées et la réduction des données ont été effectuées avec le logiciel CrysAlisPro. Le facteur d'accord de la réduction des données R_{int} a été de 10. La résolution de la structure a ensuite été réalisée avec la méthode de « charge-flipping » du logiciel SUPERFLIP[8] intégré à Jana2006. L'algorithme a convergé très rapidement vers une solution avec le groupe d'espace P-1. L'assignation des atomes, les positions atomiques et les polyèdres de coordinations correspondant au manganèse et au sélénium étaient tous corrects et cohérents. Seulement le modèle n'était pas encore complet, quelques pics de densité n'avaient pas eu d'assignation. Les positions de ces résidus pouvaient s'apparenter aux atomes d'oxygène de molécule d'eau. Nous leur avons donc affecté des atomes d'oxygène

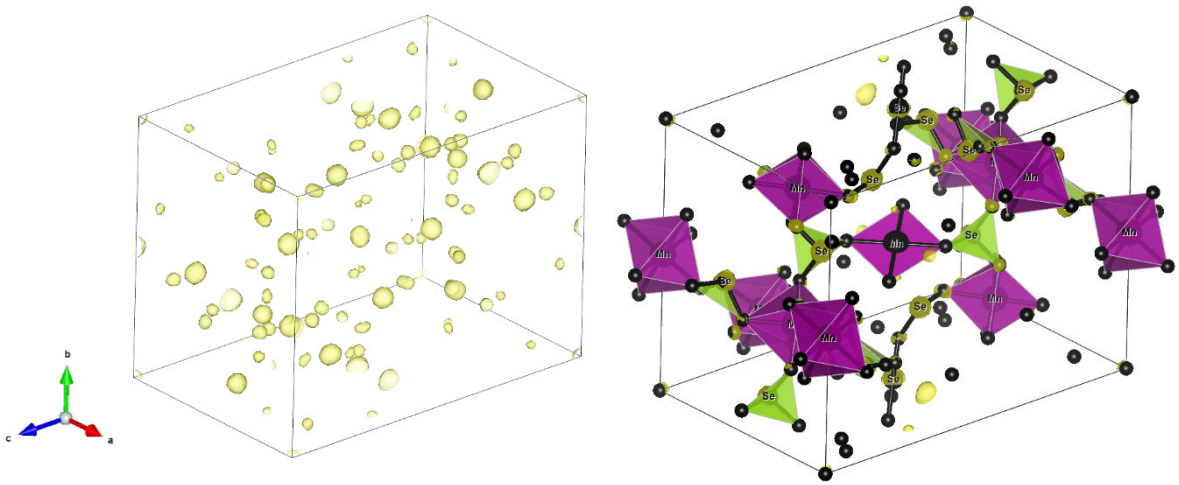


Figure 7 : Carte de densité électronique obtenu avec la méthode de « charge-flipping » à gauche avec les assignations des atomes à droite

Les premiers affinements de ce modèle ont permis d'obtenir de bons facteurs d'accord $R_{obs} = 4{,}19\%$, un $_wR_{obs} = 4{,}58\%$ et un GOF = 1,68, prouvant ainsi la cohérence de ce modèle. Par la suite, les hydrogènes ont été localisés par Fourier différence. Les affinements suivants ont permis d'obtenir les facteurs d'accord suivants : $R_{obs} = 4{,}02\%$, un $_wR_{obs} = 4{,}42\%$ et un GOF = 1,30. Les calculs des valences par la formule de Brown et Wu[9] basée sur les distances interatomiques obtenues, nous ont permis de mettre en évidence les deux valences Mn^{2+} et Mn^{3+} du manganèse dans cette phase. Plus généralement ces calculs permettent également de vérifier la cohérence du modèle avec la confirmation de la valence IV du sélenium, -II de l'oxygène et I de l'hydrogène (Annexe Tableau 6). La structure comprend quatre positions d'ions Mn^{2+}, trois positions d'ions Mn^{3+}, six positions de Se^{4+}, 35 pour O^{2-} et 34 pour H^{+} (Annexe Tableau 4). Les affinements ont été réalisés avec des paramètres de déplacements atomiques anisotropes, pour tous les atomes (Annexe Tableau 5) et les hydrogènes dans le Tableau 8 en annexe. De même qu'après avoir été localisées, les positions des hydrogènes sont bloquées dans les affinements. Les polyèdres de coordinations et les distances atomiques sont cohérents (Annexe Tableau 7).

Tableau 9 : Caractéristiques du cristal

Formule	$Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$
Dimensions (μm^3)	50 × 10 × 2
Paramètres de maille	a = 10,2174(1) Å α = 102,3080(9) ° b = 11,6783(1) Å β = 103,7950(9) ° c = 14,1801(2) Å γ = 97,4858(9) °
Groupe d'espace	P -1
Volume (Å^3)	1575,96(3)
Z	2
Masse molaire (g.mol^{-1})	1342,7
Masse volumique (g.cm^{-3})	2,82936
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	9,000

Tableau 10 : Conditions d'enregistrement

Diffractomètre	Rigaku Synergy-S
Température	293 K
λ (Mo)	0,71073
Distance cristal-détecteur	40 mm
Mode d'enregistrement	Balayage ω
Temps et scan angulaire	20 s/image, 0,5 °/image
Domaine angulaire	$2{,}0575 < 2\theta < 41{,}2070$

Indices limitants	-18 < h < 18 -21< k < 21 -26 < l < 25
Rint (avant corr. abs./après corr. abs.)	11,02/9,8
Correction d'absorption	Correction d'absorption numérique basé sur une intégration gaussienne à travers un modèle de cristal multifacette.

Tableau 11 : Résolution et affinements de $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$

Logiciel	Jana2006
Méthode de résolution	Charge Flipping
Paramètres de déplacement atomique	Anisotrope
Nombre de paramètres affinés	541
Facteur d'accord global	Rall = 14,27 / wRall = 6,29
Facteur d'accord des réflexions principales	Robs = 4,02 / wRobs = 4,42
GOF	1,30

L'oxyde $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ cristallise dans une maille triclinique de paramètres a = 10,2175(1) Å, b = 11,6784(1) Å, c = 14,1803(1) Å, α = 102,3082(5) °, β = 103,7952(5) °, γ = 97,4855(5) ° avec un groupe d'espace P-1 (Figure 8). Le manganèse est en coordination octaédrique [MnO_6] et le sélénium en configuration tétraédrique [SeO_3E], E désignant la paire d'électrons libres stéréochimiquement active du sélénium(IV). Les distances Mn(III)-O vont de 1,9012 Å à 2,2782 Å, Mn(II)-O de 2,1474 Å à 2,2375 Å. Les distances Mn-O les plus grandes, de l'ordre de 2,2 Å, sont celles impliquant les oxygènes des molécules d'eau. Les distances Se(IV)-O sont comprises entre 1,6634 Å et 1,7366 Å, ce qui est conforme avec ce qui est généralement observé dans les structures cristallines des oxydes de sélénium(IV).

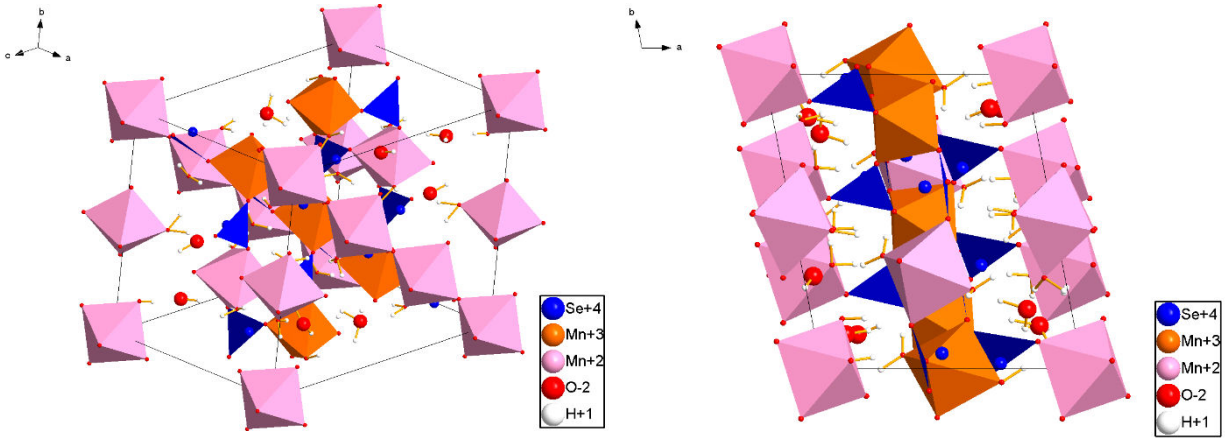


Figure 8 : Maille de $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ dans la direction [110] à gauche et selon c à droite.

Les octaèdres $[Mn^{III}O_6]$ sont reliés à chacun de leurs sommets à un tétraèdre $[SeO_3E]$ et forment une chaine dans la direction [011]. Chaque tétraèdre $[SeO_3E]$ a donc deux de ses sommets reliés aux octaèdres $[Mn^{III}O_6]$ et le troisième sommet est relié aux octaèdres $[Mn^{III}O_4(H_2O)_2]$ ou $[Mn^{II}O_4(H_2O)_2]$.

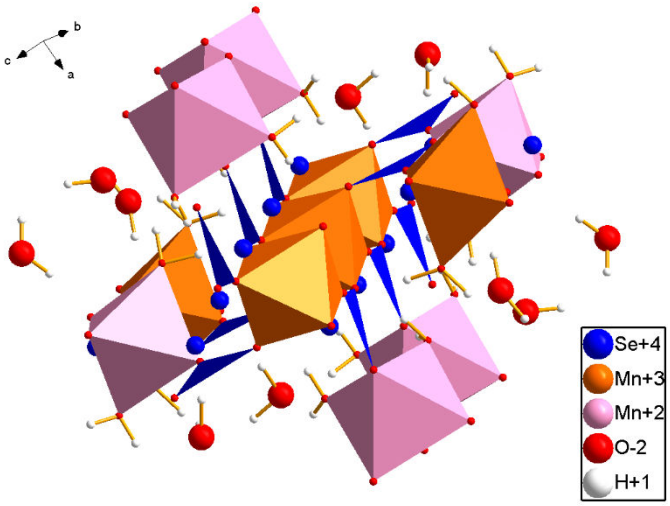


Figure 9 : mise en évidence de la chaine -[$Mn^{III}O_6$]-[SeO_3E]- -[$Mn^{III}O_6$]-

Cette structure est également composée d'un complexe octaédrique $[Mn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ relié au reste de la structure par des liaisons hydrogènes (Annexe Tableau 9). Ces complexes sont présents dans les tunnels (Figure 10, gauche) formés par les octaèdres de Mn^{2+} et Mn^{3+} ($[Mn^{III}O_6]$, $[Mn^{III}O_4(H_2O)_2]$ et $[Mn^{II}O_4(H_2O)_2]$) et des tétraèdres de Se^{4+}. Entre chaque complexe se trouvent 10 molécules d'eau (Figure 10, droite).

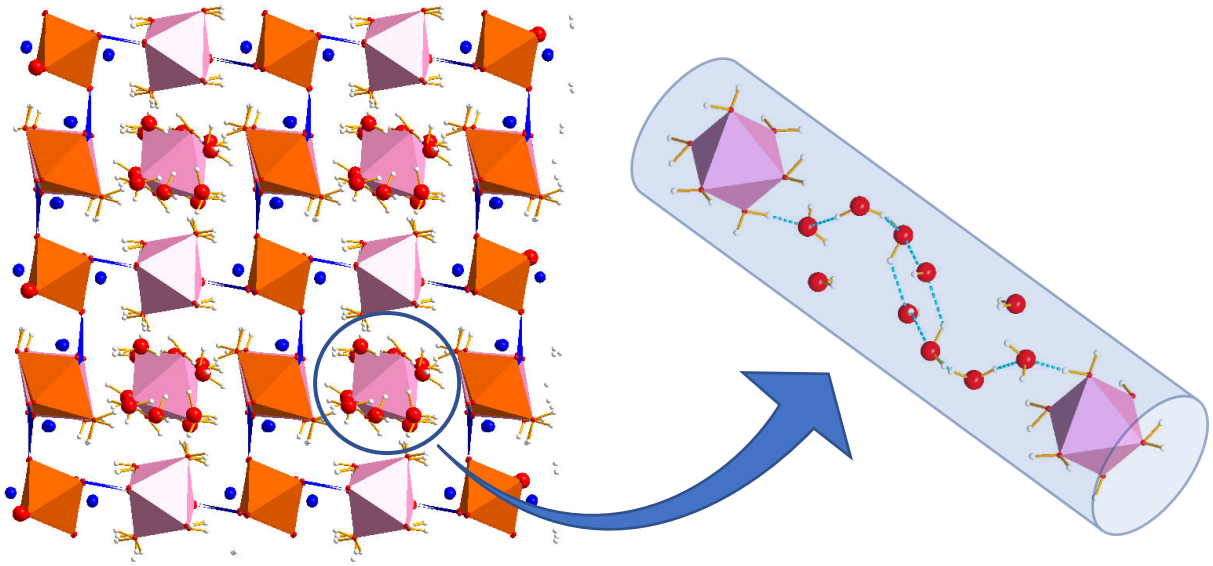


Figure 10 : illustration des tunnels colinéaires à la direction [011] à gauche ainsi que les complexes $[Mn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ et les molécules d'eau présents dans ces tunnels à droite

Aucune caractérisation des propriétés physiques et notamment des propriétés magnétiques, a pu être réalisée sur le composé. En effet les monocristaux obtenus restent de taille insuffisante et les échantillons polycristallins obtenus ne sont pas monophasés. Une optimisation de la synthèse n'a pas pu être effectuée par manque de temps.

6. Nouvel oxyphosphate $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$

6.1. Synthèse

Le nouveau composé $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$ a été découvert dans un échantillon de poudre synthétisé par voie hydrothermale avec comme précurseurs $CoCl_2(H_2O)_6$, TeO_2 et NaH_2PO_4. Le pH de la solution initiale a été ajusté à 12 par l'ajout de 1 équivalent de NaOH. Le tout a été chauffé à 200°C pendant 1h (Tableau 12). La poudre homogène obtenue est violette. Une analyse chimique qualitative par « spot test » a montré la présence de TeO_3^{2-} et PO_4^{3-} dans le filtrat. Une première analyse du diagramme RX de l'échantillon de poudre a montré qu'aucun composé référencé (PDF2-2001 et COD 2020) ne correspondait aux pics de diffractions. La poudre a été examinée au microscope électronique à transmission et des cristallites composés des éléments Na, Co, Te, P et O ont été identifiés (EDS). Quelques traces de TeO_2 ont également été identifiées.

Les tests n'ayant été fait que pour une stœchiométrie de 1:1 entre chaque précurseur, la quantité de cobalt était alors insuffisante par rapport à la stœchiométrie du composé, ce qui explique la présence de TeO_3^{2-} et PO_4^{3-} en solution dans le filtrat. La synthèse à pH basique à 1 équivalent de soude a été réalisée avec les bonnes stœchiométries. Une masse plus importante de poudre est alors obtenue, cependant du Te^{4+} subsistait dans le filtrat. Plusieurs équivalents de soude ont alors été testés pour améliorer le rendement, le test avec 4 équivalents de soude permet d'obtenir plus de masse avec cependant toujours du Te^{4+} en solution mais moins que pour 1 équivalent de soude. À 8 équivalents de soude, il n'y a plus présence de Te^{4+} en solution. La réaction semble par conséquent optimum vers les 8 équivalents de soude.

Tableau 12 : Synthèses d'optimisation effectuées

Equivalent de Soude	1	4	8	12
Résultats	$Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$ + Te^{4+}(filtrat)	$Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$ + Te^{4+}(filtrat)	$Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$	$Co(OH)_2$ + $CoTeO_3$

6.2. Résolution structurale

Une cristallite présente dans un échantillon de poudre qui était constitué d'un mélange de cette nouvelle phase $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$ et d'autres impuretés ($CoTeO_3$, TeO_2) a pu être analysée par PEDT pour la structure. L'analyse EDS a confirmé qualitativement la présence des 5 éléments Na, P, Co, Te et O dans la cristallite. Les clichés de diffractions collectés ont été traités avec le logiciel PETS2. L'oxyphosphate $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$ cristallise dans une maille monoclinique avec des paramètres de maille a = 16,1272(2) Å, b = 6,1028(2) Å, c = 11,2608(2) Å, β = 134,2697(10) °, V = 793,61(11) Å^3 et un groupe d'espace $C12/m1$ (Figure 11, gauche). Les positions atomiques sont présentées dans le Tableau 13.

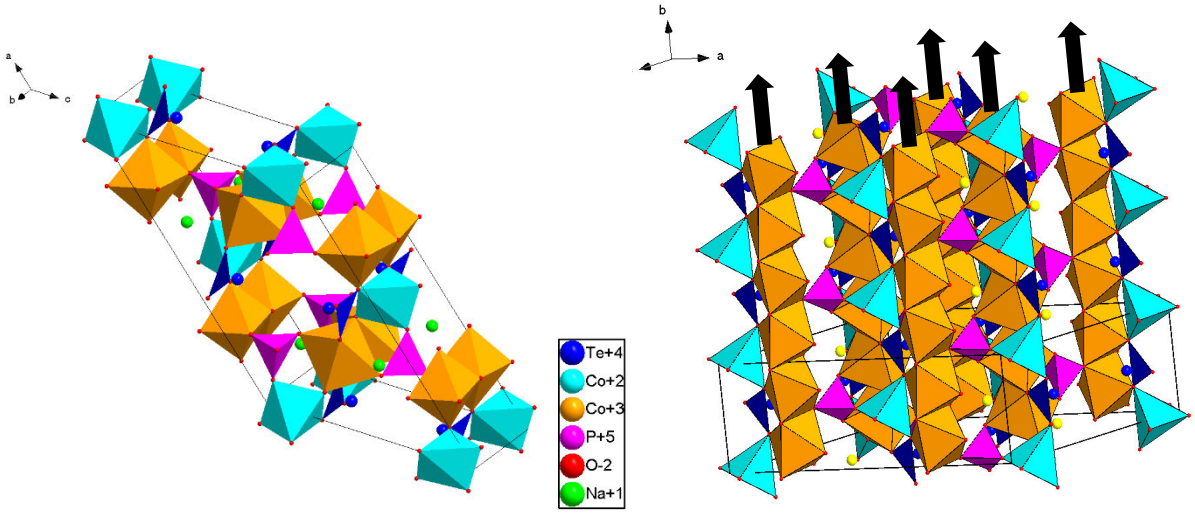


Figure 11 : maille monoclinique avec centrage C de $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$ à gauche et Mise en évidence des 6 chaines d'octaèdres de cobalt(III) colinéaires à l'axe b à droite

La structure semble cohérente du point de vue cristallochimique et est constituée de tétraèdres [PO_4] et [TeO_3E], d'octaèdres [Co(III)O_6] ainsi que des bipyramides à base triangulaire [Co(II)O_5]. Les distances interatomiques sont elles aussi cohérentes (Tableau 14). Les octaèdres forment des chaines dans la direction de l'axe b (

Figure 11, droite). Les bipyramides à base triangulaire forment des dimères isolés les uns des autres. Ce type de dimère n'est pas si fréquent mais a déjà été rencontré dans le composé $Co_2(OH)PO_4$[10] de type Andalusite (Figure 13).

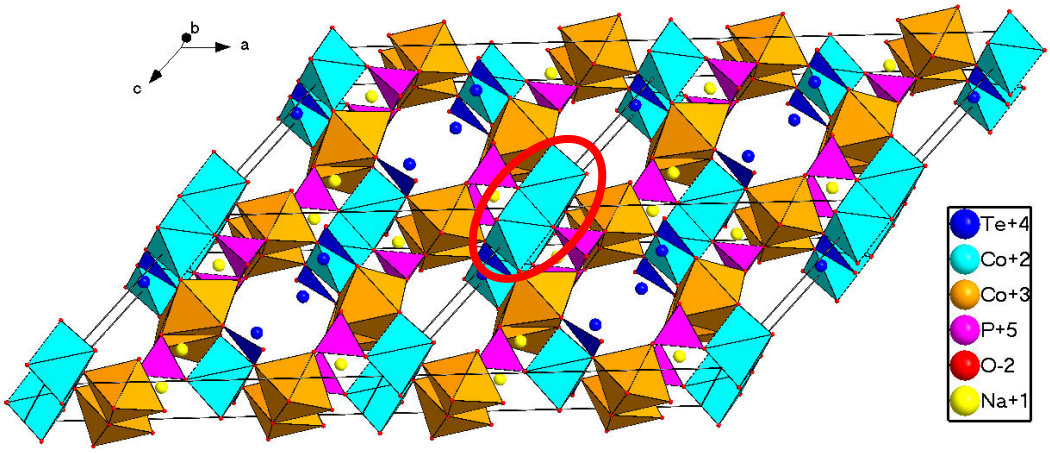


Figure 12 : Mise en évidence des dimères de polyèdres de cobalt(II) bipyramidaux à base triangulaire (cercle en rouge) ainsi que des tunnels contenant les paires libre du tellure(IV).

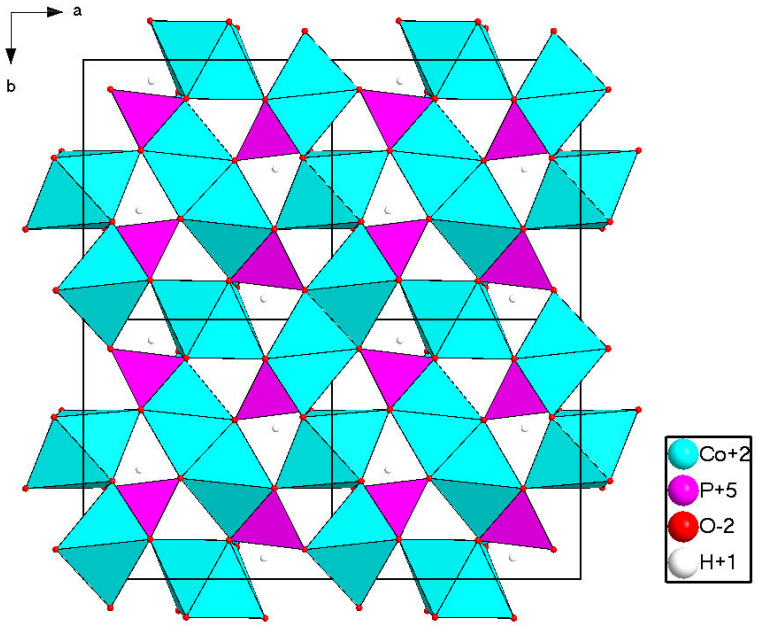


Figure 13 : projection de la structure de$Co_2(OH)PO_4$ dans le plan (001)

Tableau 13 : positions atomiques pour $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$

Atome	Oxy.	Positions	x	y	z	Uiso
Te1	+4	4i	-0,00071	1/2	0,28049	0,0527
Co1	+2	4i	0,00001	0	0,14081	0,0117
Co2	+3	4e	1/4	1/4	1	0,0175
Co3	+3	4f	1/4	1/4	1/2	0,0117
P1	+5	4i	0,23426	0	0,25163	0,016
O1	-2	4i	0,12087	1/2	0,3284	0,0168

O2	-2	4i	0,21656	0	0,8615	0,0168
O3	-2	4i	0,22485	1/2	0,84351	0,0168
O4	-2	8j	0,07325	0,28882	0,86807	0,0168
O5	-2	4i	0,12431	0	0,38438	0,0168
O6	-2	8j	0,2051	0,29345	0,64926	0,0168
O7	-2	4i	0,10567	0	0,12015	0,0168
Na1	4i	4i	0,1799	1/2	0,19008	0,0136

Tableau 14 : Sélection de distances interatomiques

Atome 1	Atome 2		Distance (Å)	Atome 1	Atome 2		Distance (Å)
Te1	O1	1x	1,6302	Co3	O5	1x	2,1085
	O4	2x	1,7596		O5	1x	2,1089
Co1	O7	1x	1,873		O1	1x	2,1865
	O5	1x	1,9661		O1	1x	2,1868
	O4	2x	2,085		O6	1x	2,2619
	O7	1x	2,133		O6	1x	2,263
Co2	O2	1x	1,9686	P1	O7	1x	1,4858
	O2	1x	1,9691		O6	2x	1,5058
	O4	1x	2,1155		O3	1x	1,602
	O4	1x	2,1164	Na1	O2	1x	2,1167
	O3	1x	2,1445		O6	2x	2,2883
	O3	1x	2,145		O1	1x	2,3243

Une analyse par méthode de Le Bail du diffractogramme RX sur poudre confirme bien la métrique obtenue pour ce composé avec les facteurs d'accords référés dans le Tableau 15. Une analyse Rietveld a également été réalisée et celle-ci montre que le modèle complet avec les positions atomiques et les ADPs ne s'accorde pas avec le diffractogramme RX poudre.

Des essais d'affinements (orientation préférentielle, coordonnées atomiques, paramètres de déplacements atomiques, occupations partielles Co^{2+}/Te^{6+}) ont alors été effectués mais sans succès.

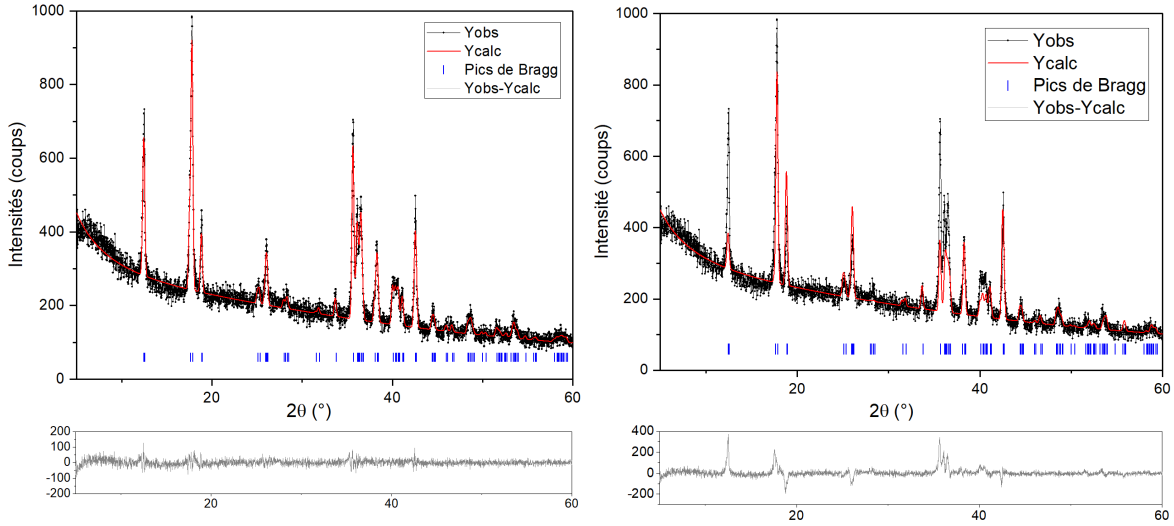


Figure 14 : analyse par méthode de Le Bail à gauche avec le modèle structural déterminé par PEDT et Analyse par méthode de Rietveld à droite avec ce même modèle structural.

Tableau 15 : facteurs d'accords des affinements par méthode de Le Bail et de Rietveld

Analyse Le Bail		Analyse Rietveld	
Rp / wRp	7,12 / 9,11	Robs / wRobs	19,64 / 22,05
GOF	1,17	Rall /wRall	19,56 / 22,17
		Rp / wRp	9,60 / 13,12
		GOF	1,69

Des essais de synthèses par chauffage classique devrais être réalisés par la suite afin de faire croître des cristaux pour résoudre la structure à partir des données de diffraction RX sur monocristal afin d'obtenir un modèle structural.

7. Conclusion

Dans ce chapitre, la méthodologie employée pour espérer obtenir de nouvelles phases a été décrite. Bien que la recherche scientifique de nouvelles phases dans les oxydes ne soit pas récente, aujourd'hui les outils d'optimisation et de simulation pour cette recherche manquent réellement. C'est pour cela que le développement de l'outil avec Matlab présenté au début de ce chapitre a été envisagé et entrepris. Les bases de données étant de plus en plus fournies, que ce soit en synthèses ou en structures cristallographiques, celles-ci peuvent être une source d'apprentissage pour les dernières avancées en intelligence artificielle, notamment pour le « Deep-Learning ». Les millions d'exemples de structures, pourraient permettre des apprentissages statistiques de combinaisons d'éléments chimiques qui « marchent » et ainsi de proposer de nouvelles combinaisons n'existant pas. Les résultats pourraient être d'autant plus intéressants en couplant ces méthodes à des calculs thermodynamiques, notamment des calculs de DFT. En 2019, une étude démontre la réussite d'une IA dans le diagnostic d'imageries médicales, montrant même une efficacité à la mesure de celle des médecins[11].

Toute cette recherche de nouvelles phases dans les systèmes chimiques nous intéressant a permis d'établir une vue d'ensemble des composés existants et potentiellement ceux qui pourraient être obtenus. De ces recherches a été découvert un nouvel oxyde appartenant au système Bi-Fe-W-O, qui sera décrit dans le chapitre 3. Et également une étude approfondie de la structure et des propriétés magnétiques et diélectriques sur un composé dont la structure a déjà été référencée du système Co-Te-O-Cl, présentée dans le chapitre 4.

8. Bibliographie

(1) Gates-Rector, S.; Blanton, T. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database. *Powder Diffr.* **2019**, *34* (4), 352–360. https://doi.org/10.1017/S0885715619000812.

(2) Gražulis, S.; Chateigner, D.; Downs, R. T.; Yokochi, A. F. T.; Quirós, M.; Lutterotti, L.; Manakova, E.; Butkus, J.; Moeck, P.; Le Bail, A. Crystallography Open Database – an Open-Access Collection of Crystal Structures. *J Appl Crystallogr* **2009**, *42* (4), 726–729. https://doi.org/10.1107/S0021889809016690.

(3) Gemmi, M.; Mugnaioli, E.; Gorelik, T. E.; Kolb, U.; Palatinus, L.; Boullay, P.; Hovmöller, S.; Abrahams, J. P. 3D Electron Diffraction: The Nanocrystallography Revolution. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5* (8), 1315–1329. https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00394.

(4) Bergerhoff, G.; Hundt, R.; Sievers, R.; Brown, I. D. The Inorganic Crystal Structure Data Base. *J. Chem. Inf. Model.* **1983**, *23* (2), 66–69. https://doi.org/10.1021/ci00038a003.

(5) *Matlab*; The Mathworks Inc., 2019.

(6) Sloczy?Ski, J. Investigation of the Products of Thermal Decomposition of Cobalt Telluromolybdates. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438* (1), 287–294. https://doi.org/10.1002/zaac.19784380131.

(7) Larrañaga, A.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Olazcuaga, R.; Arriortua, M. I.; Rojo*, T. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Magnetic Properties of $Mn_4(H_2O)_3(SeO_3)_4$ and $Mn_3(H_2O)(SeO_3)_3$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, No. 18, 3447–3453. https://doi.org/10.1039/B206515K.

(8) Oszlányi, G.; Sütő, A. *Ab Initio* Structure Solution by Charge Flipping. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **2004**, *60* (2), 134–141. https://doi.org/10.1107/S0108767303027569.

(9) Brown, I. D.; Wu, K. K. Empirical Parameters for Calculating Cation–Oxygen Bond Valences. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1976**, *32* (7), 1957–1959. https://doi.org/10.1107/S0567740876006869.

(10) Ralph, R.L.; Finger, L.W.; Hazen, R.M.; Ghose, S. American Mineralogist (1984) 69, (*) Article ID * (p. 513-519).

(11) Liu, X.; Faes, L.; Kale, A. U.; Wagner, S. K.; Fu, D. J.; Bruynseels, A.; Mahendiran, T.; Moraes, G.; Shamdas, M.; Kern, C.; Ledsam, J. R.; Schmid, M. K.; Balaskas, K.; Topol, E. J.; Bachmann, L. M.; Keane, P. A.; Denniston, A. K.

A Comparison of Deep Learning Performance against Health-Care Professionals in Detecting Diseases from Medical Imaging: A Systematic Review and Meta-Analysis. *The Lancet Digital Health* **2019**, *1* (6), e271–e297. https://doi.org/10.1016/S2589-7500(19)30123-2.

Chapitre 3 : Nouveaux oxydes par voie solide $Bi_6(M_{5/6}\ W_{1/6})_4W_4O_{28}$ (M=Fe,Cr)

1. Introduction **90**

2. Système Bi-Fe-W-O **91**

2.1. Composés référencés 91

2.2. $BiFeWO_6$ existe-t-il ? 95

3. Nouveaux oxydes $Bi_6(M_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ (M = Fe, Cr) **104**

3.1. Synthèse de $Bi_6(Fe_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ 104

3.2. $Bi_6M_{3,33}W_{4,67}O_{28}$ avec M = Fe, Cr 109

3.3. Étude des propriétés physiques 112

3.3.1. Propriétés diélectriques et transition de phase 112

3.3.2. Mesures magnétiques 123

3.3.2.1. Mesures magnétiques sur $Bi_6Cr_{3.33}W_{4,67}O_{28}$ 123

3.3.2.2. Mesures magnétiques sur $Bi_6(Fe_{5/6}\,W_{1/6})_4W_4O_{28}$ 124

3.3.3. Mesures optiques 126

3.3.3.1. Mesures de transmittance 127

4. La phase pyrochlore $BiMWO_6$ (M = Cr,Fe) **130**

5. Conclusion **135**

6. Bibliographie **136**

1. Introduction

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, plusieurs systèmes chimiques semblaient propices à la découverte de nouveaux composés à propriétés diélectriques et magnétiques. Parmi eux, le système Bi-M-W-O, avec M = Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+} ou Mn^{2+}, s'est distingué par la présence de références bibliographiques manquant de clarté mais néanmoins donnant quelques pistes d'études.

Dans ce chapitre nous allons plus particulièrement nous intéresser aux composés des systèmes Bi-(Fe,Cr)-W-O où un seul des composés référencés est associé à une structure cristallographique clairement établie. De même, l'analyse des propriétés magnétiques des composés de ce système est peu documentée. Nous commencerons par un rappel des composés référencés dans la littérature et/ou dans les bases de données. Nous nous efforcerons ensuite d'éclaircir certaines des zones d'ombre entourant la structure de ces composés en reproduisant leur synthèse.

Suite à ces études préliminaires, deux nouveaux oxydes de formulation $Bi_6(M_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ (M = Fe, Cr) et comportant des blocs structuraux de type pyrochlore ont été découverts. Leurs caractéristiques structurales, chimiques et physiques seront présentées en détail. Enfin nous verrons comment la synthèse hydrothermale peut permettre de stabiliser des oxydes de type pyrochlore $BiMWO_6$ (M = Fe, Cr).

2. Système Bi-Fe-W-O

2.1. Composés référencés

Les composés référencés dans plusieurs bases de données (composé 1 : ICSD, composés 2 et 6 : PDF-2 2001, composés 3 - 5 : Handbook of inorganic substances[1]) sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 1). Une structure cristallographique est proposée uniquement pour l'entrée 1 du tableau alors que pour les 5 autres entrées, seuls les paramètres de maille sont indiqués. Des informations concernant les propriétés diélectriques sont présentes pour les entrées 4 et 5. Pour les propriétés magnétiques, il est indiqué dans l'article de Ramanan et col.[2] que les composés étudiés (entrées 1, 2 et 5) sont paramagnétiques sans qu'aucune courbe ne soit présentée. Considérant les critères de sélection définis précédemment (Chapitre 2), le système Bi-Fe-W-O est intéressant et présente un certain nombre de manques dans l'étude des quelques composés déjà référencés.

	Composés	Paramètres de maille : *a, b, c* (Å) α, β, γ (°)	Structure	*Références*
1	$BiFeWO_6$	10,31 10,31 10,31 90 90 90	Résolue	*Rev. Chim. Miner. 1983,20,576,587* [2]
2	$Bi_{1,5}Fe_{0,5}WO_6$	5,44 16,44 5,46 90 90 90	Inconnue	*Rev. Chim. Miner. 1983,20,576,587*
3	$Bi_{12}Fe_{0,67}W_{0,33}O_{20}$	10,19 10,19 10,19 90 90 90	Inconnue	*Russ. J. Inorg. Chem.,1983,28,165,168* [3]
4	$BiFe_{0,33}W_{0,67}O_4$	5,45 11,75 4,99 90 90 90	Inconnue	*Inorg. Mater.1980,16, ,1252,1254* [4]
5	$BiFeWO_6$	7,82 10,53 19,76 90 90 90	Inconnue	*J. Elec. Mat. 43, 732–739 (2014)* [5]
6	$BiFeWO_6$	12,44 12,44 3,64 90 90 90	Inconnue	*Rev. Chim. Miner. 1983,20,576,587*

Tableau 1 : Phases cristallines référencées du système Bi-Fe-W-O

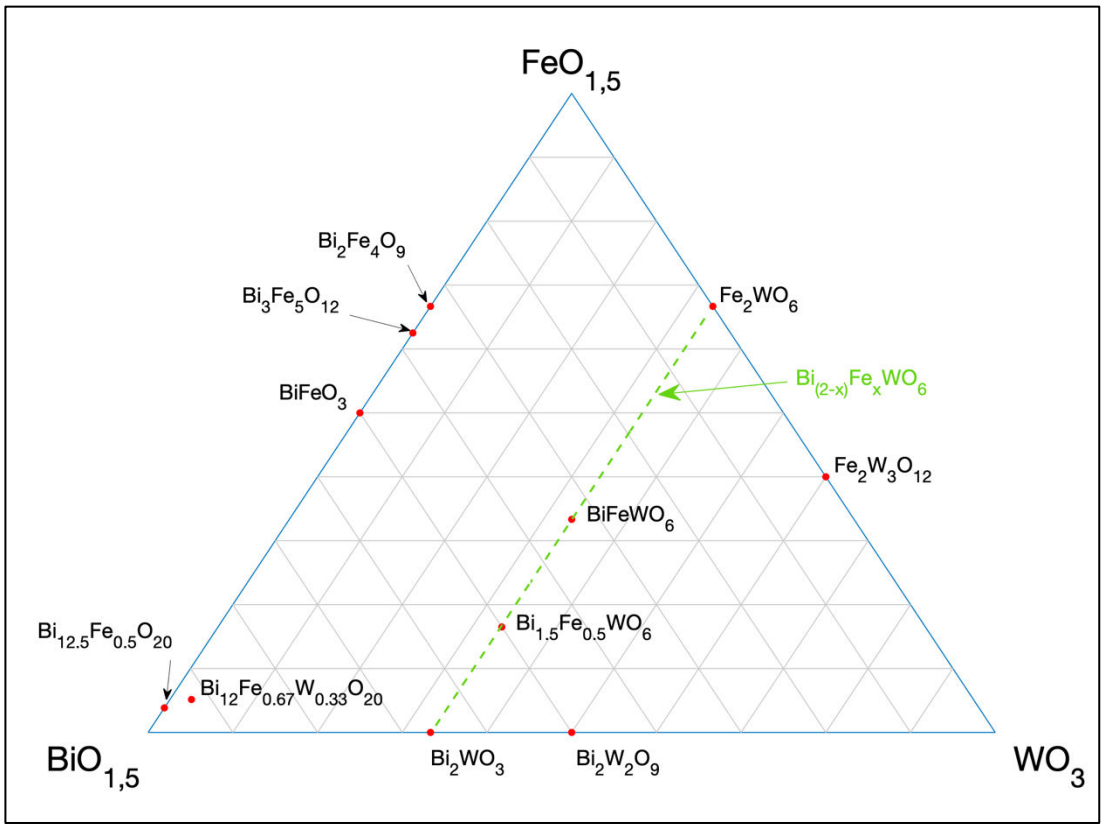


Figure 1 : Diagramme de phases présentant les différentes Composés référencés dans le système Bi-Fe-W-O

Le composé 1 de stœchiométrie $BiFeWO_6$ a une structure de type pyrochlore. C'est une structure cubique de paramètre $a = 10{,}3886$ Å de groupe d'espace Fd-$3m$. Les positions atomiques sont reportées dans le Tableau 2. La structure proposée est citée plusieurs fois comme référence dans des publications antérieures discutant des propriétés de ce composé notamment pour des applications potentielles en photo-catalyse[5–8].

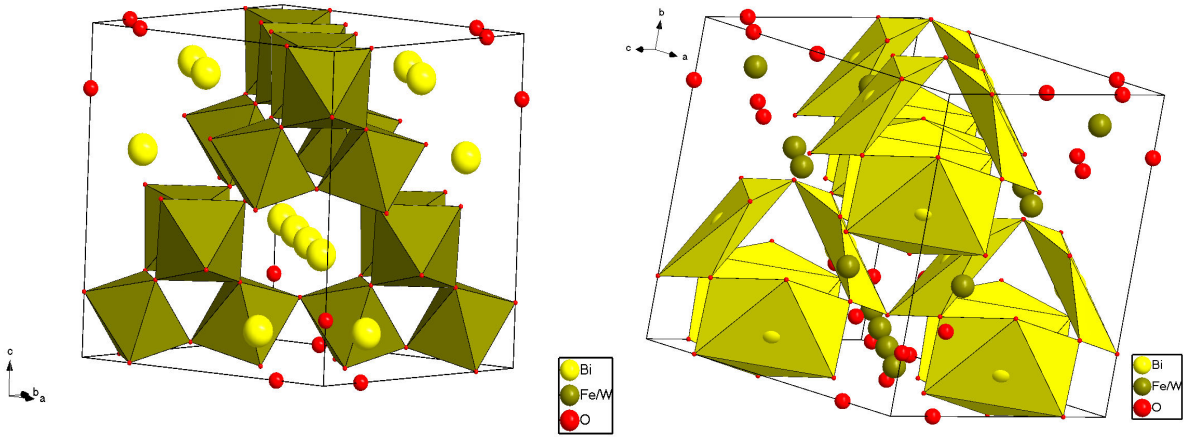


Figure 2 : Structure de type pyrochlore de $BiFeWO_6$

Tableau 2 : Positions atomiques du pyrochlore $BiFeWO_6$

Atomes	Positions de Wickoff	Occupation	x	y	z
Bi	16d	0,5	5/8	5/8	5/8
Fe	16c	0,5	1/8	1/8	1/8
W	16c	0,5	1/8	1/8	1/8
O	48f	1	0.446	1/4	1/4

Dans une première approche, des synthèses ont été réalisées afin de reproduire ces phases référencées pour combler le manque d'information notamment pour ce qui concerne les propriétés magnétiques. En respectant scrupuleusement le protocole utilisé dans les publications, nous avons pu constater que les phases n'ont, soit pas pu être obtenues, soit étaient présentes mais accompagnées d'une ou plusieurs phases secondaires.

Selon Ramanan et col.[2], le composé 2, $Bi_{1,5}Fe_{0,5}WO_6$, a été synthétisé par co-précipitation. En reproduisant la synthèse nous obtenons un mélange constitué du composé 6 ($BiFeWO_6$ répertorié dans la base de données PDF-2 2001[2]), de Bi_2WO_6 et de $Bi_2W_2O_9$ (Figure 3a). Il en est de même pour la reproduction des synthèses des composés 3, 4 et 5 qui ont abouti à la présence du composé 6 avec différentes impuretés (Figure 3b, Figure 3c, Figure 3d, respectivement). La méthode de synthèse proposée par Ramanan et col.[2] n'a également pas permis d'obtenir le composé 1. Le résultat a été le même mélange que pour l'essai de synthèse du composé 2 (Figure 3a). Des essais ont également été réalisés par voie solide à partir des précurseurs Bi_2O_3, Fe_2O_3 et WO_3 mélangés dans des proportions stoéchiométriques Bi:Fe:W de 1:1:1 à 800°C et 900°C. Les deux essais ont conduit à un mélange du composé 6 et différentes impuretés. Enfin, lorsque l'on essaie de reproduire la synthèse du composé 6 selon Rout et collaborateurs[5], et qui est systématiquement obtenue dans toutes les synthèses précédentes, il est obtenu mais avec Fe_2WO_6 en impureté (Figure 4).

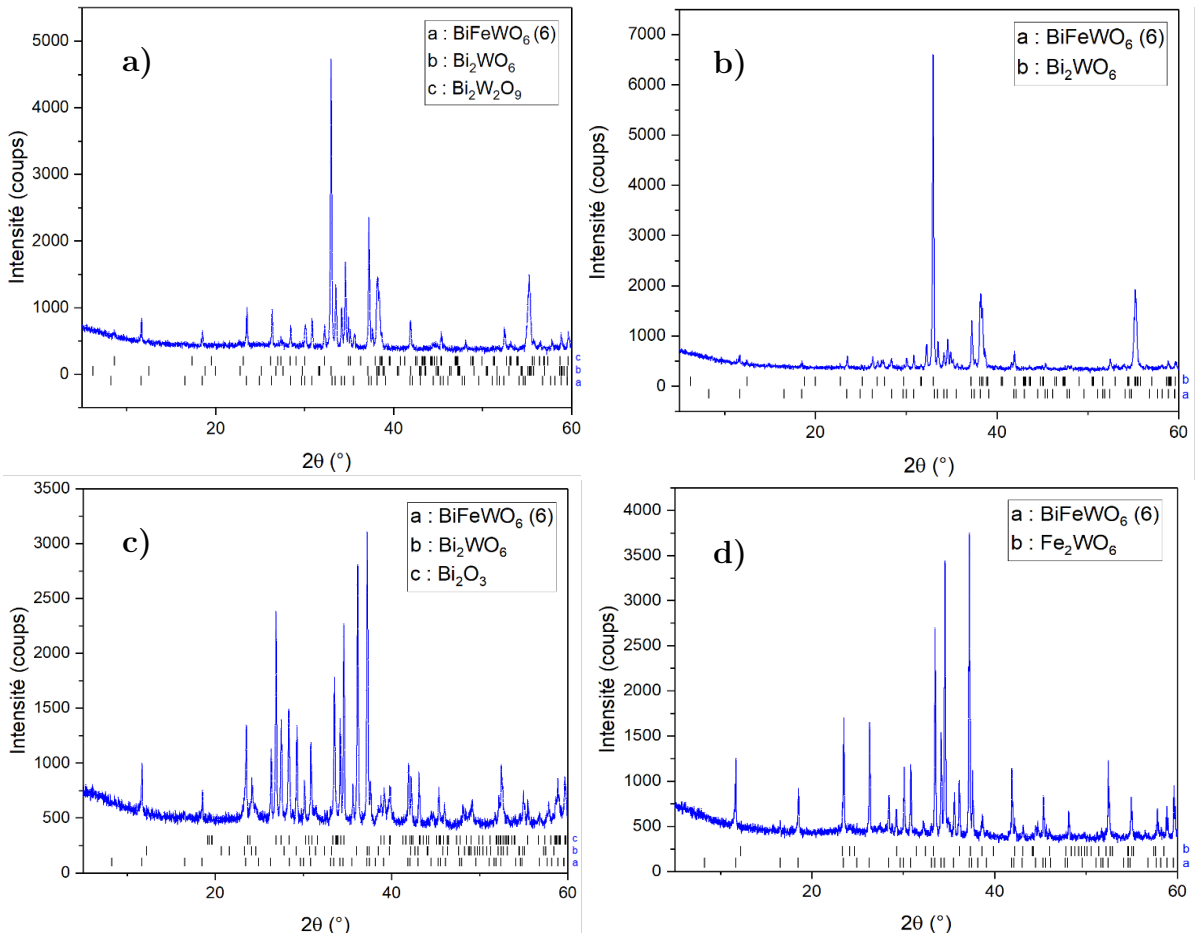


Figure 3 : Identifications de phases avec HighScore pour les quatre synthèses reproduites : a) composé 2, b) composé 3, c) composé 4 et d) composé 5.

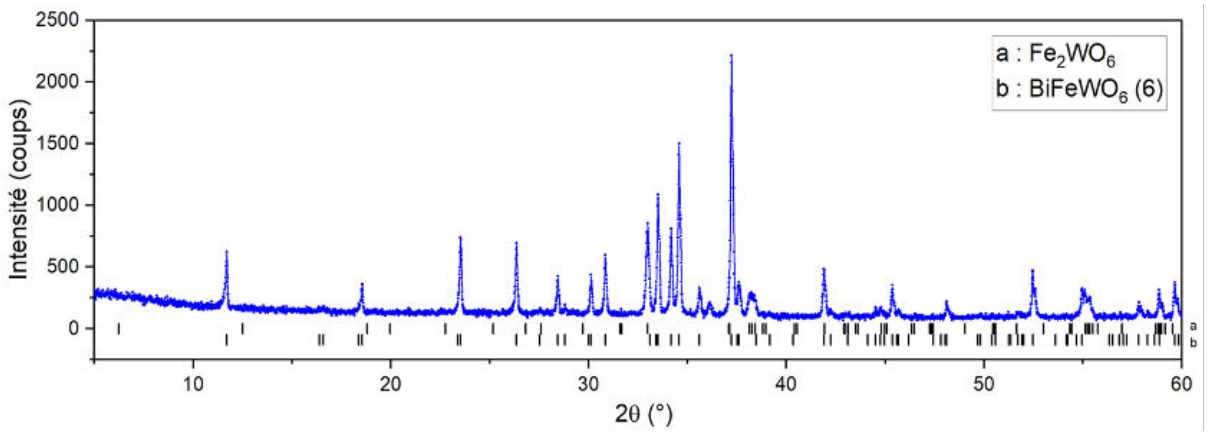


Figure 4 : Identifications de phases avec HighScore sur le diagramme RX du produit de la synthèse reproduite du composé 6 selon Rout et col.

2.2. $BiFeWO_6$ existe-t-il ?

Ces premières analyses par diffraction des rayons X sur poudre, montrent à la fois la prédominance de la phase quadratique référencée $BiFeWO_6$ (entré 6 du Tableau 1) et soulèvent clairement le doute sur la composition réelle de cette phase. Des analyses EDS effectuées sur la poudre obtenue suivant le protocole de Rout et col.[5] (entrée 5 Tableau 1) indiquent la présence d'une phase majoritaire de composition Bi:Fe:W = 1,33(6):0,63(4):1,04(7) (somme des cations égale à 3) pour un ratio initial Bi:Fe:W = 1:1:1. De fait la phase formée est nettement plus riche en Bi et plus pauvre en Fe, ce qui est cohérent avec la formation de phases secondaires, notamment, Fe_2WO_6 (Figure 2d). Il semble donc qu'un nouvel oxyde, faussement identifié $BiFeWO_6$, existe dans le système chimique Bi-Fe-W-O.

C'est la PEDT qui a été utilisée en premier lieu pour tenter d'identifier la structure de ce nouveau composé en collectant des données de diffraction des électrons sur un monocristal de taille sub-micrométrique issu de la poudre correspondant à cette synthèse. L'analyse de ces données avec le logiciel PETS a permis d'identifier une maille quadratique de paramètres $a \approx 12{,}4$ Å et $c \approx 7{,}28$ Å, différente de celles indiquées dans le Tableau 1.

La reconstruction des strates du réseau réciproque (Figure 5) et l'examen des extinctions systématiques, permet de déduire qu'il existe une condition limitant l'existence des réflexions correspondant à $h0l$: $h + l = 2n$. Ceci indique une maille primitive P avec la présence d'un miroir n perpendiculaire à a et b.

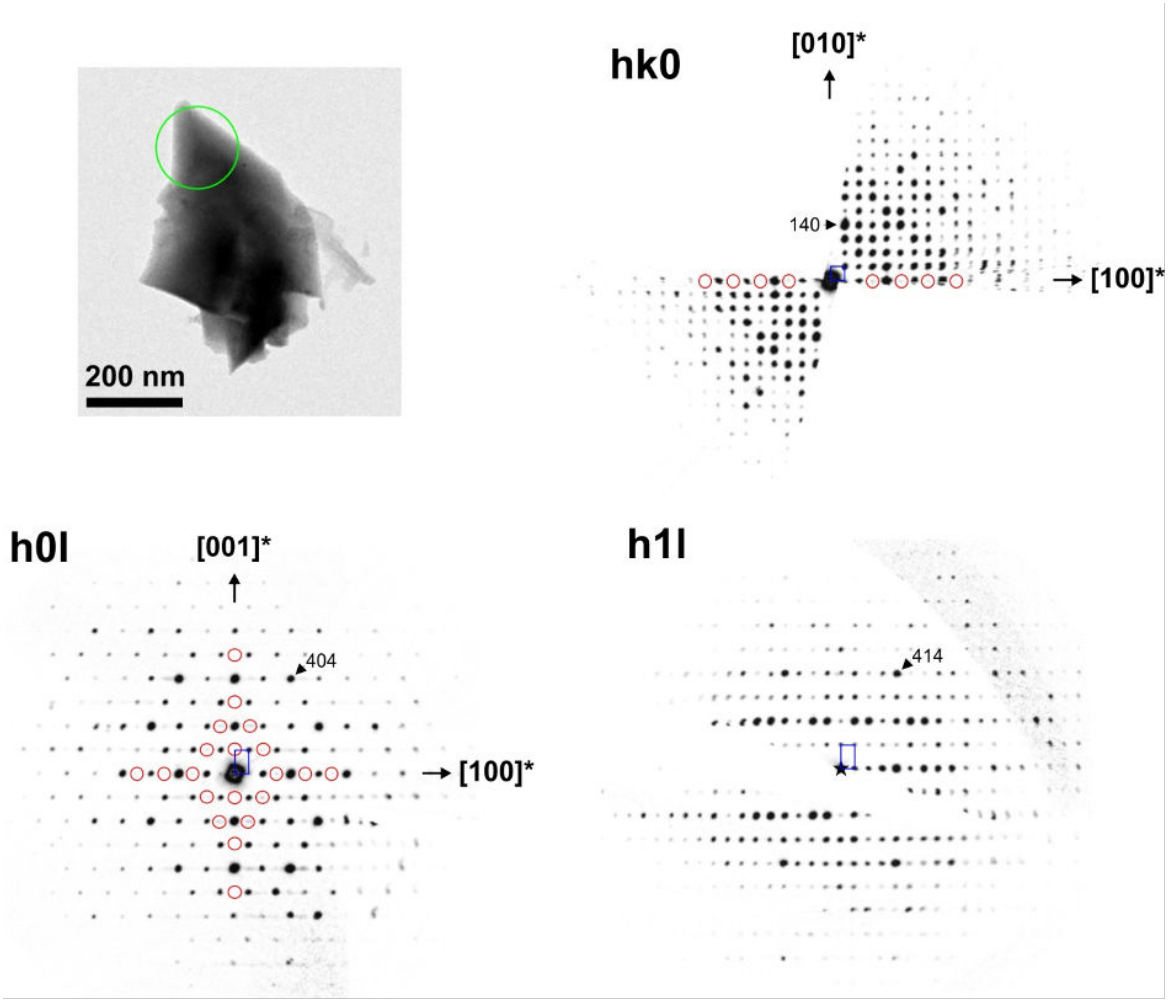


Figure 5 : Taille de la zone sélectionnée (en vert sur l'image en haut à gauche) pour l'étude PEDT et sections du réseau réciproque reconstruites à partir des données recueillies. La maille élémentaire est indiquée en bleue. Les cercles rouges indiquent quelques-unes des réflexions systématiquement absentes.

Sur la base de cette analyse, la recherche d'une structure s'est effectuée à l'aide du logiciel SUPERFLIP[9] intégré dans Jana2006[10], en considérant le groupe d'espace $P42/mnm$ (136). L'analyse de symétrie résultante de cette étape semble confirmer ce groupe d'espace, conduisant à l'obtention d'un premier modèle structural (Figure 6 et Figure 3) de stœchiométrie $Bi_6Fe_3W_5O_{28}$ (Bi:Fe:W = 1,29:0,64:1,07). Sur la carte de densité (Figure 6a), il est intéressant de noter que celles les plus fortes (associées aux positions Bismuth) ne sont pas isotropes mais fortement déformées. Ce genre d'élongation peut être observée lorsque la complétude du jeu de données n'est pas suffisante. Dans notre cas la complétude est proche de 100%) pour une sphère de résolution $\sin(\theta_{max})/\lambda$ de 0.8 $Å^{-1}$. Ceci suggère que les atomes de Bismuth soient possiblement sur des sites

situés légèrement hors des éléments de symétrie conduisant à l'existence de positions Bi très proches les unes des autres et occupées partiellement.

Atomes	Positions de Wickoff	*x*	*y*	*z*	Uiso (Å²)
Bi1	8i	0.42544	0.22057	0	0.0380
Bi2	8j	0.73371	0.04275	0	0.0380
W1	8i	0.97942	0.02058	0.23131	0.0380
Fe1	8j	0.20001	0.20001	0.25758	0.0380
O1	16k	0.19645	0.04414	0.19966	0.0380
O2	4f	0.2493	0.2493	0	0.0380
O3	16k	0.69342	0.14061	0.17842	0.0380
O4	8i	0.38322	0.04559	0	0.0380
O5	4g	0.89054	0.10946	0	0.0380
O6	4g	0.19583	0.19583	0.5	0.0380
O7	4f	0.41324	0.41324	0	0.0380

Tableau 3 : Coordonnées des positions atomiques du premier modèle structural obtenu avec les données PEDT.

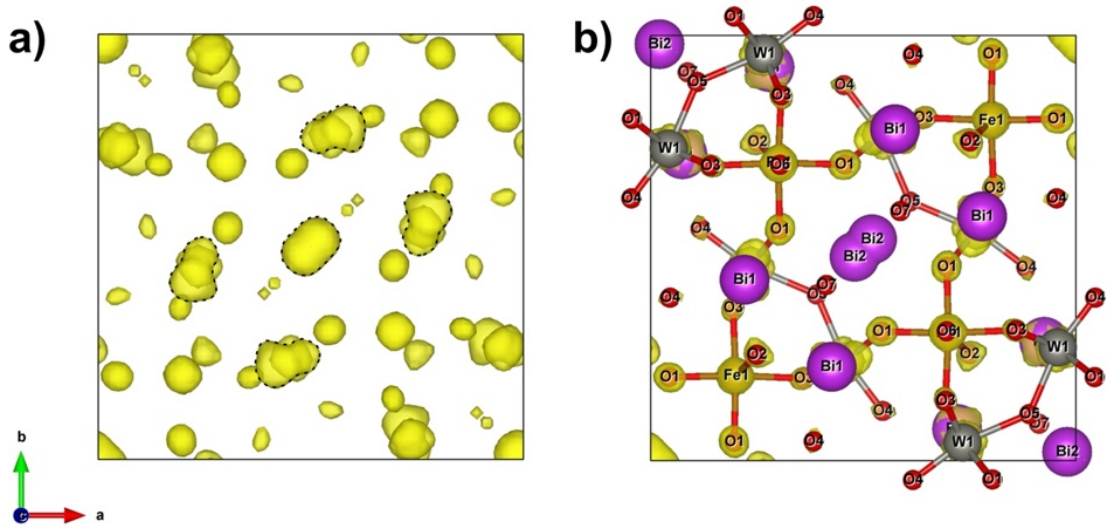


Figure 6 : a) Carte de densité, représentant le potentiel électrostatique, obtenue avec la méthode de « charge-flipping ». Les pointillés en noir indiquent les densités ne présentant pas une forme isotrope. b) Assignation des ions sur les différentes densités.

Si l'on examine de plus près la structure retenue (Figure 6b et 7), on constate que le site de fer Fe1 (Fe^{3+}) et le site de tungstène W1 (W^{6+}) ont un environnement octaédrique [FeO_6] et [WO_6]. Les octaèdres [FeO_6] sont reliés entre eux par les sommets et forment des chaines dans la direction de l'axe *c*. Les octaèdres de tungstène [WO_6] relient les chaines d'octaèdre [FeO_6] entre elles. Pour le site B1 qui se situe entre les

octaèdres [WO_6] selon l'axe *c*, nous avons fait le choix à ce stade de l'étude de retenir une position unique placée au maximum de la densité. Le site de bismuth Bi2 (Bi^{3+}) situé au centre de la maille est quant à lui délocalisé et forme deux positions.

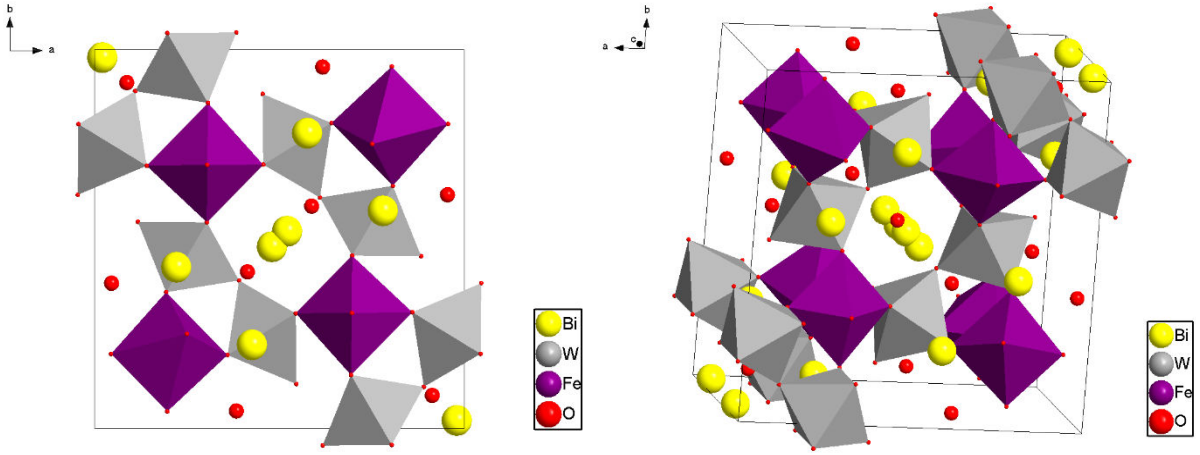


Figure 7 : Modèle structural obtenu après traitement des données PEDT

Ce modèle initial a été utilisé comme point de départ pour une analyse Rietveld du diagramme RX de l'échantillon de poudre de la nouvelle phase avec Fe_2WO_6 en impureté. Malgré un bon accord au niveau de la métrique de la maille (Tableau 4, Figure 8a), il est apparu que ce premier modèle devait être amélioré de façon à obtenir un meilleur accord sur les intensités (Figure 8.b). Pour cela nous avons d'abord décidé de retravailler sur la synthèse pour essayer d'obtenir une poudre monophasée (voir section suivante). Lors de l'optimisation de la synthèse, des monocristaux d'une taille conséquente, de 10 µm à 500 µm, ont été obtenus (Figure 9). Ces cristaux nous ont permis de résoudre la structure à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau 4 : Facteurs d'accords pour l'analyse par méthode de Le Bail et l'analyse par méthode de Rietveld

Analyse Le Bail		Analyse Rietveld	
Rp	2,72	Robs	28,09
wRp	4,00	wRobs	30,91
GOF	1,96	R_{Bragg}	33,70
		GOF	9,59

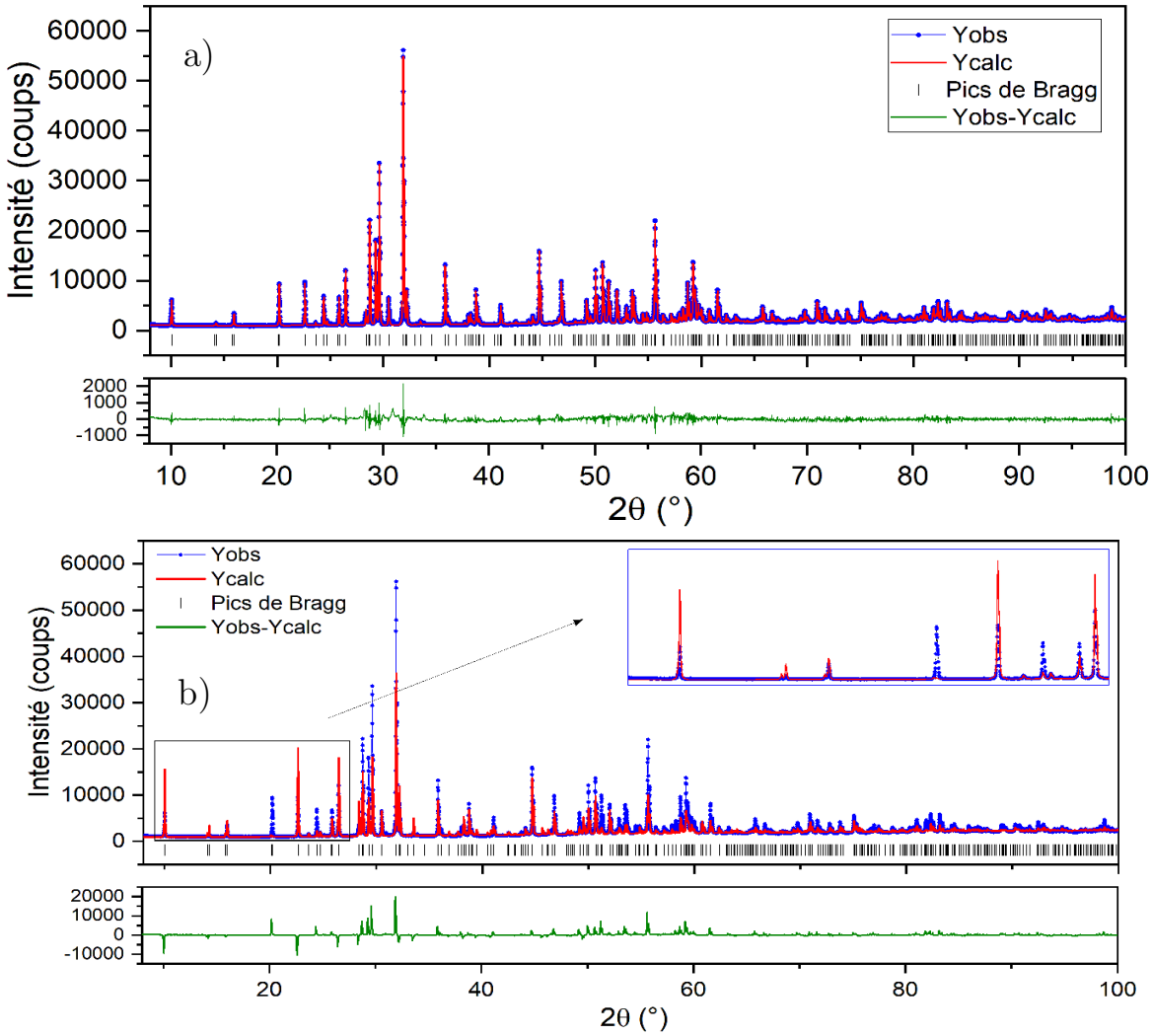


Figure 8 : a) Analyse Le Bail sur diagramme RX poudre b) Analyse Rietveld sur diagramme RX poudre avec mise en évidence de différences importantes entre diagramme observé et calculé

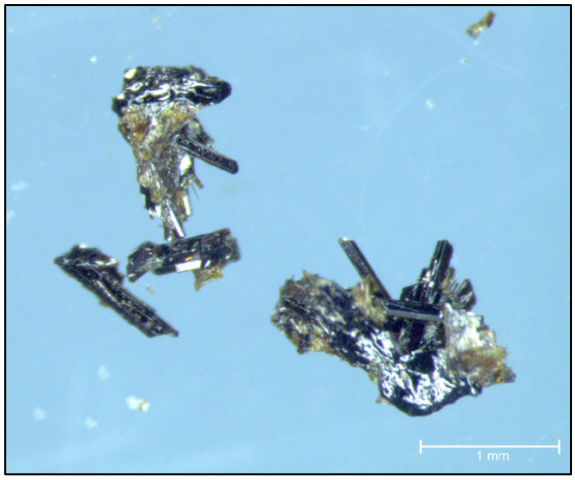


Figure 9 : monocristaux de $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$ obtenus à 950°C sous air

L'enregistrement des données (Tableau 7) de diffraction a été effectué à température ambiante sur un diffractomètre monocristal Rigaku Synergy-S. Après intégration des intensités diffractées et réduction des données (R_{int} = 4,10%), la structure a été résolue par charge flipping avec SUPERFLIP et les affinements ont été réalisés avec Jana2006. La structure obtenue (Tableau 6) est proche de celle obtenurs par PEDT avec, globalement, des positions atomiques quasi identiques. La différence réside dans l'existence d'un site mixte Fe/W (80%/20%) et des positions des atomes de bismuth qui sont toutes délocalisées sur plusieurs sites proches. Concernant la composition de la nouvelle phase, celle résultante de l'affinement sans contrainte conduit à $Bi_6Fe_{3,20}W_{4,80}O_{28}$, en bon accord avec les analyses EDS. Si l'on considère la neutralité du composé, nous pouvons donc raisonnablement proposer pour le nouveau composé la composition $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$ (Bi:Fe:W = 1,29:0,71:1,00) si l'on assume que les cations sont aux états de valence Bi^{3+}, W^{6+} et Fe^{3+}. Ce dernier point semble confirmé par les calculs des distances interatomiques, les environnements atomiques et les calculs de valence (Tableau 11 et Tableau 12). Des calculs de valence ont également été effectués en tenant compte du site mixte Fe2/W2 (Tableau 3 en annexe).

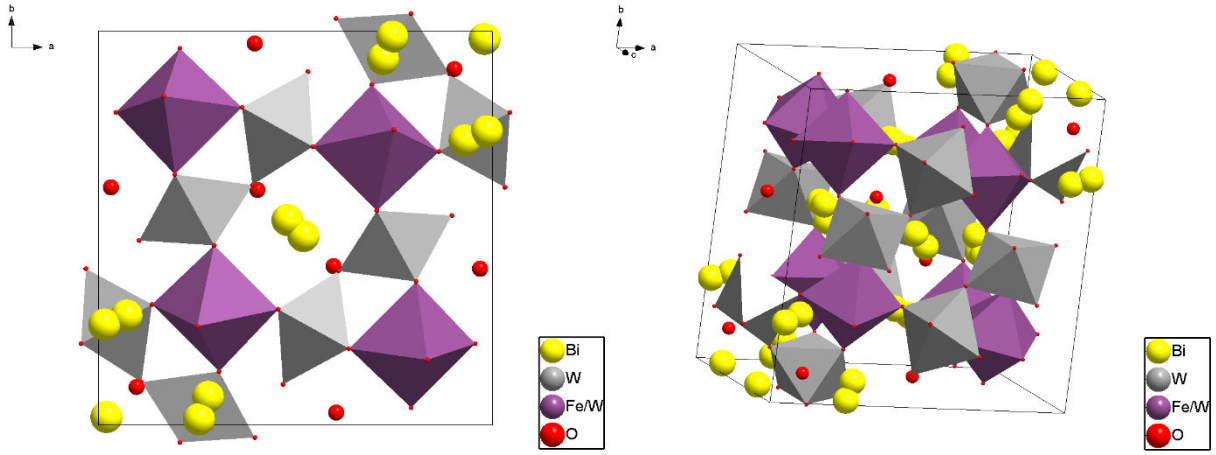


Figure 10 : Modèle structural obtenu après traitement et affinements des données de diffraction RX sur monocristal

Les affinements par méthode de Rietveld réalisés ont permis de vérifier que ce dernier modèle structural se vérifiait pour notre échantillon polycristallin. Les facteurs d'accord et le résultat des affinements sont présentés dans le Tableau 5 et la Figure 11. La délocalisation des atomes de bismuth ne dépend pas du type d'échantillon (monocristal ou poudre) ni de la préparation : elle est intrinsèque à cette nouvelle phase $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$.

Tableau 5 : Facteurs d'accord obtenus après les affinements de Rietveld (%)

Robs	5,47
wRobs	6,24
Rall	5,88
GOF	2,06

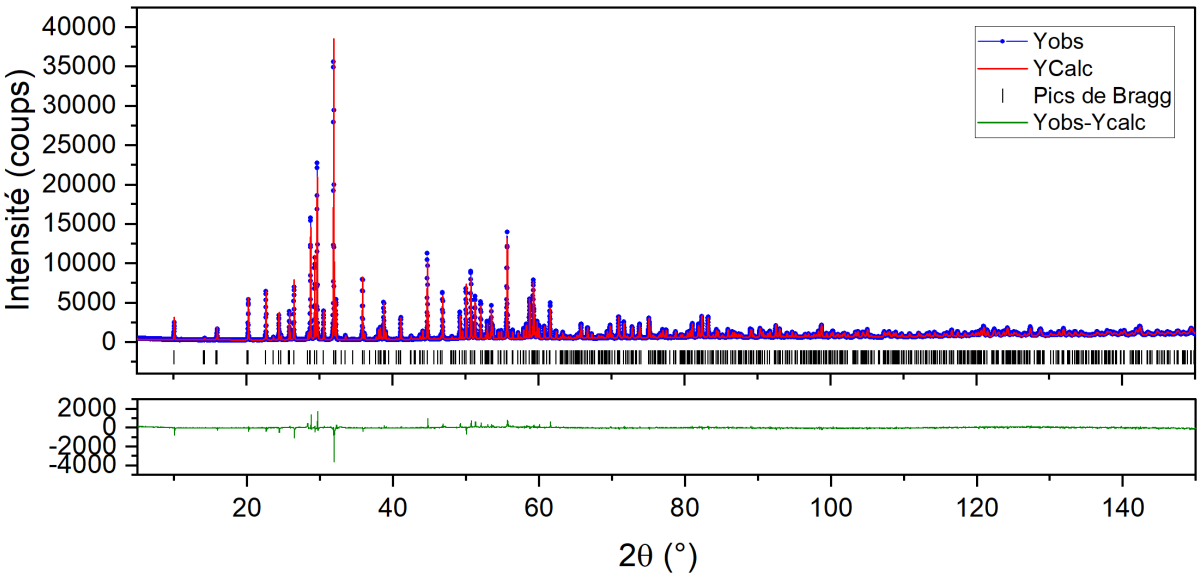


Figure 11 : Résultat des affinments par méthode de Rietveld de la structure de $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$ à partir du modèle structure obtenu par diffraction sur monocristal.

Tableau 6 : caractéristiques du monocristal de $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$

Formule	$Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$
Dimensions (μm^3)	10 x 10 x 100
Paramètres de maille	a = 12.4128(17) Å c = 7.2818(17) Å
Groupe d'espace	$P\,4_2/mnm$
Volume (Å^3)	1121,95(3)
Z	2
Masse molaire (g.mol^{-1})	2746
Masse volumique (g.cm^{-3})	8,12785
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	72,876

Tableau 7 : Conditions d'enregistrements des données sur monocristal

Diffractomètre	Rigaku Synergy-S
Température	293 K
λ (Mo)	0,71073
Distance cristal-détecteur	40 mm
Mode d'enregistrement	Balayage ω
Temps et scan angulaire	20 s/image, 0,5 °/image
Domaine angulaire	$2{,}3205 < 2\theta < 33{,}5257$
Indices limitants	$-17 < h < 16$ $-18 < k < 17$ $-10 < l < 10$
Réflexions mesurées	6378
Réflexions principales ($I>3\sigma$)	1116
Rint (avant corr. abs./après corr. abs.)	5,30/4,10
Correction d'absorption	Correction d'absorption numérique basé sur une intégration gaussienne à travers un modèle de cristal multifacette.

Tableau 8 : Résolution et affinements de $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$

Logiciel	Jana2006
Méthode de résolution	Charge Flipping
Paramètres de déplacement atomique	Anisotrope
Nombre de paramètres affinés	74
Facteur d'accord global	Rall =4,22 / wRall = 4,76
Facteur d'accord des réflexions principales	Robs = 3,89 / wRobs = 4,72
GOF	2,96

Tableau 9 : Positions atomiques de $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$

Atomes	Ox.	Positions	Occupation	x	y	Z
Bi1b	+3	16k	0,382	0,27763(6)	0,07203(7)	0,0256(2)
Bi1c	+3	8i	0,236	0,25413(15)	0,01326(17)	0
Bi2	+3	8j	0,5	0,52110(5)	0,47890(5)	0,2369(1)
W1	+6	8i	1	0,54204(3)	0,23390(3)	0
Fe2	+3	8j	0,8333	0,80008(6)	0,19992(6)	0,24089(11)
W2	+6	8j	0,1667	0,80008(6)	0,19992(6)	0,24089(11)
O1	-2	4f	1	0,7535(6)	0,2465(6)	1/2
O2	-2	8i	1	0,4651(6)	0,1154(6)	0
O3	-2	16k	1	0,6431(4)	0,1966(4)	0,1877(7)
O4	-2	16k	1	0,4553(4)	0,3004(4)	0,1919(7)
O5	-2	4g	1	0,1600(6)	0,8400(6)	0
O6	-2	4f	1	0,0959(8)	0,0959(8)	0
O7	-2	4g	1	0,3898(7)	0,6102(7)	0

Tableau 10 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes (Å²) de $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$

Atomes	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Bi1b	0,0137(3)	0,0106(3)	0,0137(11)	0,0033(2)	-0,0025(3)	-0,0071(3)
Bi1c	0,0064(8)	0,0109(9)	0,0285(10)	-0,0010(7)	0,00000	0,00000
Bi2	0,0129(3)	0,0129(3)	0,0111(4)	0,0033(3)	0,00025(15)	-0,00025(15)
W1	0,0047(2)	0,0076(2)	0,0126(2)	-0,00047(14)	0,00000	0,00000
Fe2	0,0056(3)	0,0056(3)	0,0062(4)	0,0010(3)	-0,0008(2)	0,0008(2)
W2	0,0056(3)	0,0056(3)	0,0062(4)	0,0010(3)	-0,0008(2)	0,0008(2)
O1	0,010(3)	0,010(3)	0,007(4)	0,004(4)	0,00000	0,00000
O2	0,004(3)	0,009(4)	0,025(4)	-0,004(3)	0,00000	0,00000
O3	0,004(2)	0,010(2)	0,015(2)	0,0018(19)	-0,0040(18)	0,0023(18)
O4	0,008(2)	0,007(2)	0,016(2)	0,0010(19)	0,0049(19)	-0,0023(19)
O5	0,029(4)	0,029(4)	-0,003(4)	0,018(5)	0,00000	0,00000
O6	0,011(4)	0,011(4)	0,067(10)	0,007(5)	0,00000	0,00000
O7	0,006(3)	0,006(3)	0,045(7)	-0,003(4)	0,00000	0,00000

Tableau 11 : Sélection de distances interatomiques

Atome1	Atome2	Distances (Å)	Atome1	Atome2	Distances (Å)
Bi1b	O1	2,280(7)	Fe2/W2	O1	2,056(3)
	O2	2,396(7)		O3	1,987(5)
	O3	2,289(5)		O3	1,987(5)
	O6	2,283(9)		O4	1,988(5)
Bi1c	O4	2,451(5)		O4	1,988(5)
	O5	2,448(8)		O5	1,889(3)
	O6	2,216(10)			
Bi2	O4	2,384(5)			
	O6	2,322(5)			
	O7	2,328(5)			
W1	O2	1,753(7)			
	O3	1,913(5)			
	O3	1,913(5)			
	O4	1,947(5)			
	O4	1,947(5)			
	O7	2,112(7)			

Tableau 12 : Calcul de valence par la formule de Brown et Wu des atomes

Atomes	Valences (u.v.)	Atomes	Valences (u.v.)
Bi1b	3.70(6)	O1	1.655(10)
Bi1c	3.05(8)	O2	1.56(3)
Bi2	2.80(2)	O3	1.678(15)
W1	5.58(4)	O4	1.439(6)
Fe2	3.85(19)	O5	1.508(7)
W2	6.47(5)	O6	1.796(14)
		O7	1.531(6)

3. Nouveaux oxydes $Bi_6(M_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ (M = Fe, Cr)

3.1. Synthèse de $Bi_6(Fe_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$

Par la suite, la formule brute $Bi_6(Fe_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ est utilisée pour désigner le composé. Des synthèses ont été effectuées afin d'obtenir une poudre monophasée et bien cristallisée de cette phase. Si on reprend les mêmes conditions que celles issues de Rout et collaborateurs[5] mais en utilisant le bon rapport Bi:Fe:W, nous obtenons un mélange de $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ et de Bi_2WO_6 (Figure 12) dans des proportions massiques estimées à 82% et 20% respectivement.

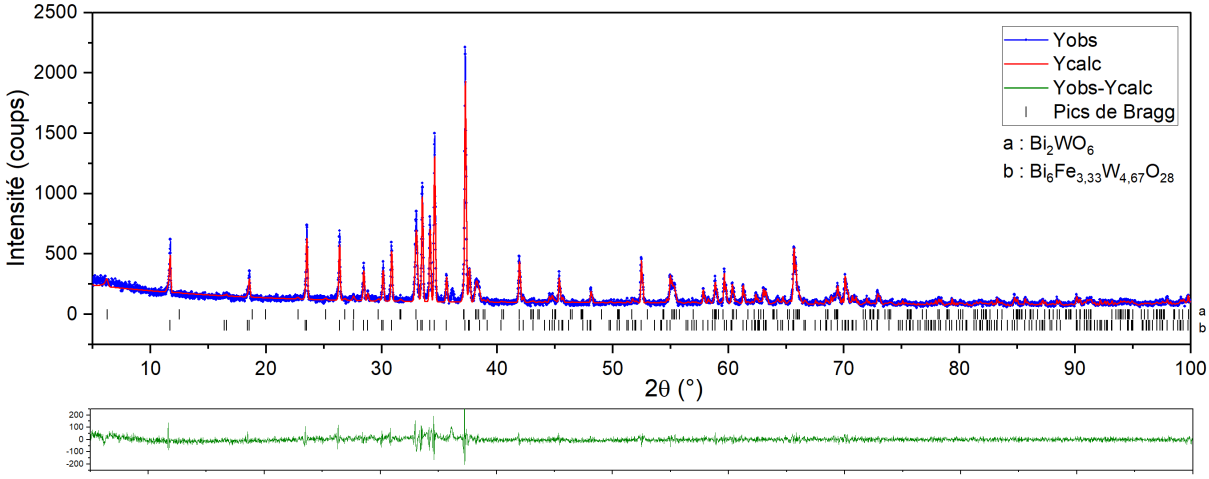


Figure 12 : affinements par méthode de Rietveld de l'échantillon obtenu avec la méthode de synthèse de Rout et col. avec les bons rapports stœchiométriques

Des essais ont alors été réalisés en faisant varier les conditions de synthèses, notamment la température et le temps de palier (Tableau 13). Dans un premier temps, quatre températures ont été testées (700°C, 800°C, 900°C et 1000°C) dans les mêmes conditions que Rout et col. c'est-à-dire sous air et avec un palier de 10h. Toutes les montées en température sont fixées à 100°C/h et les descentes se font par inertie. Comme le montre la Figure 13, la quantité d'impureté en Bi_2WO_6 diminue avec l'augmentation de la température. La température optimale pour la synthèse semble être 900°C. A partir de 940°C $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$ commence à fondre. Dans un second temps, le temps de palier a été optimisé. Pour ce faire, plusieurs temps de palier ont été testés (Figure 14). Même en augmentant le temps de palier à 40 h il reste des traces de Bi_2WO_6 avec une concentration massique inférieur à 1%.

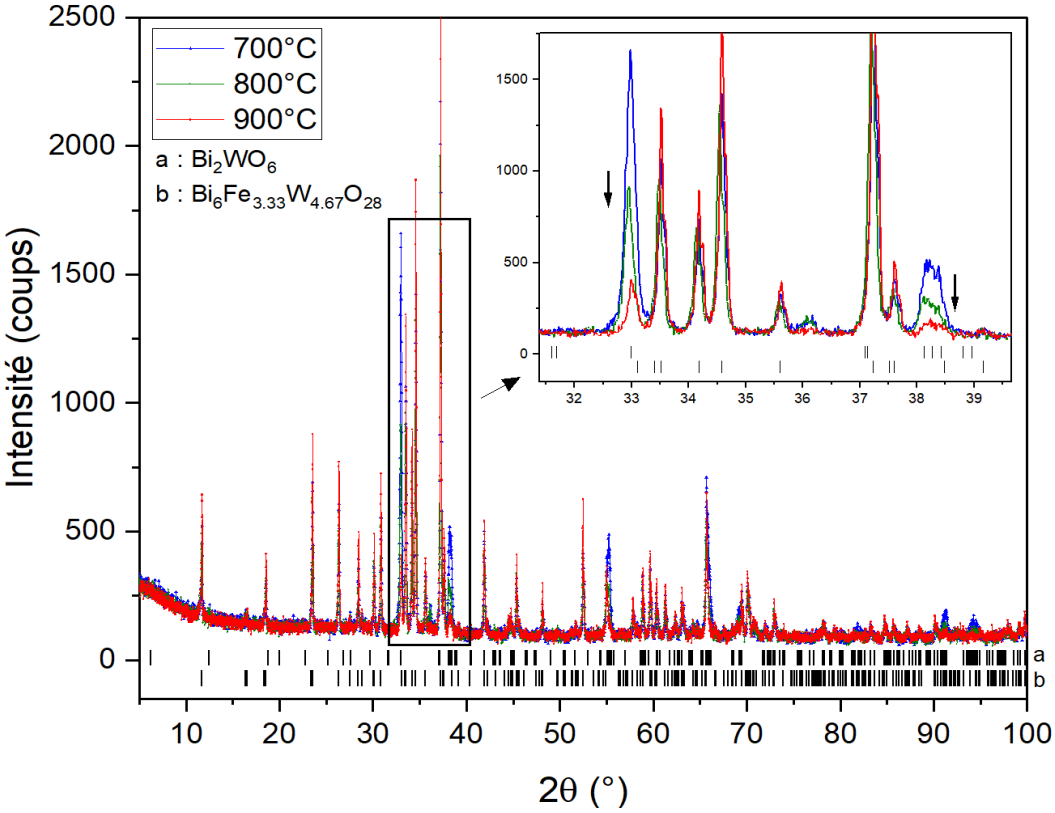


Figure 13 : Diagrammes RX de plusieurs essais à différentes températures

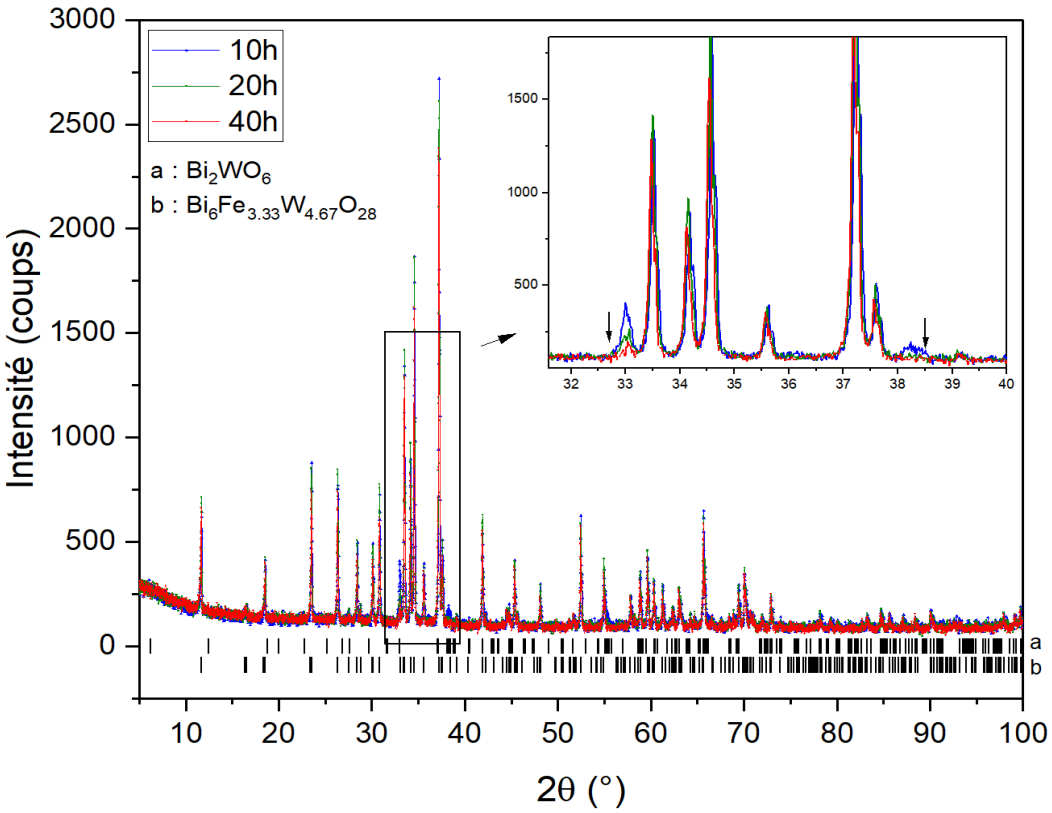


Figure 14 : Diagramme RX de plusieurs essais avec des temps de palier différents à 900°C

Tableau 13 : Résultats des analyses quantitatives de phase (% massiques) correspondants à différents essais de synthèse.

	700°C	800°C	900°C	1000°C
10h	75% $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ 25% Bi_2WO_6	82% $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ 18% Bi_2WO_6	96% $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ 4% Bi_2WO_6	Fondu
20h	-	-	99% $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ 1% Bi_2WO_6	-
40h	-	-	99% $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ 1% Bi_2WO_6	-

La méthode classique de synthèse en voie solide avec un mélange d'oxyde primaire comme précurseurs n'a pas permis d'obtenir un produit sans impuretés. Des essais avec la méthode de combustion de solution[11] ont alors été réalisés, cette technique étant aujourd'hui largement utilisée pour les synthèses de structures complexes, notamment pour les supraconducteurs YBaCuO[12,13]. Cette méthode permet d'obtenir un produit constitué de nanoparticules, ce qui, en augmentant la surface spécifique de contact entre chaque particule, augmente considérablement la réactivité chimique de celles-ci. Permettant ainsi dans certains cas une diminution du temps de synthèse par l'augmentation de la vitesse de réaction ou encore une amélioration du rendement. Cette méthode est à utiliser avec grande précaution, les mélanges engendrés sont très explosifs

dans certaines conditions. Nous avons alors considéré une autre approche avec une méthode de combustion d'un concentré d'une solution en amont du passage au four afin d'améliorer la réaction entre les précurseurs. Pour cette méthode, les sels utilisés sont le nitrate de bismuth(III) pentahydraté ($Bi(NO_3)_3$, $5H_2O$), le nitrate de fer (III) nonahydraté ($Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$) et l'acide tungstique (H_2WO_4). Le tungstate d'ammonium $(NH_4)_2WO_4$ peut également être utilisé mais l'acide tungstique est plus conseillé pour sa solubilité plus importante dans l'ammoniac. Le combustible qui a été utilisé est l'acide citrique. Celui-ci a d'ailleurs une deuxième utilité : sa capacité à former des complexes en solution avec de nombreux cations métalliques et notamment les cations Fe^{3+} et Bi^{3+}. Ceci permet d'obtenir une solution homogène et également d'avoir ces cations en solution à un pH basique, impossible autrement dû à la formation de leurs hydroxydes. Le comburant est formé par les différents nitrates présents.

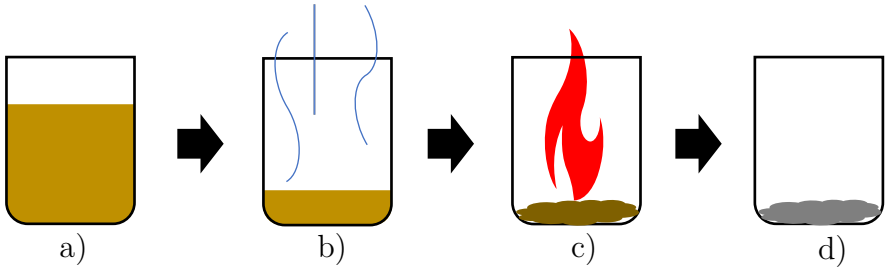


Figure 15 : Étapes dans la méthode de combustion spontanée de solution. a) préparation de la solution b) évaporation c) combustion spontanée d) récolte des cendres

Dans un premier temps, les nitrates de bismuth et de fer sont dissous dans de l'eau distillée. Puis de l'acide nitrique (68%) est ajouté goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne totalement limpide. Le pH de la solution est alors rehaussé à 12 avec de l'ammoniac. Dans un autre bécher, l'acide tungstique est dissous dans de l'ammoniac pour être ensuite ajouté à la première solution. La solution obtenue est ensuite évaporée sur plaque chauffante afin de générer un mélange visqueux concentré. Le chauffage est appliqué jusqu'à ce que l'auto-combustion se déclenche. La combustion du mélange donne des cendres constituées d'oxydes de bismuth et de fer nanométriques et de carbone. Ces cendres sont récoltées et mises au four à 600°C pendant 10h afin d'éliminer le carbone et autres matières volatiles restantes. Le produit est ensuite broyé et mis au four dans un creuset en platine à 900°C sous air pendant 20h. Le résultat obtenu est une poudre de couleur marron-orangé.

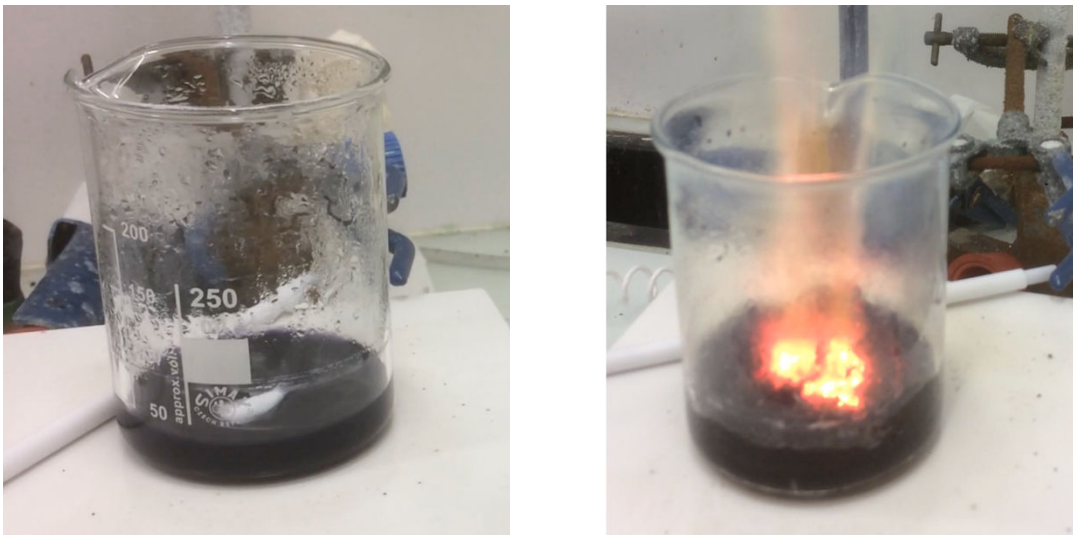


Figure 16 : Évaporation de la solution à gauche, combustion spontanée du concentré à droite

Une analyse Rietveld sur le diagramme RX sur poudre a montré que la poudre obtenue ne présentait pas de phase secondaire (Tableau 14). La Figure 17 montre notamment l'absence des pics caractéristiques de la présence de Bi_2WO_6.

Tableau 14 : Facteurs d'accord de l'analyse Rietveld

Robs	3,79
wRobs	3,47
Rall	5,91
GOF	1,09

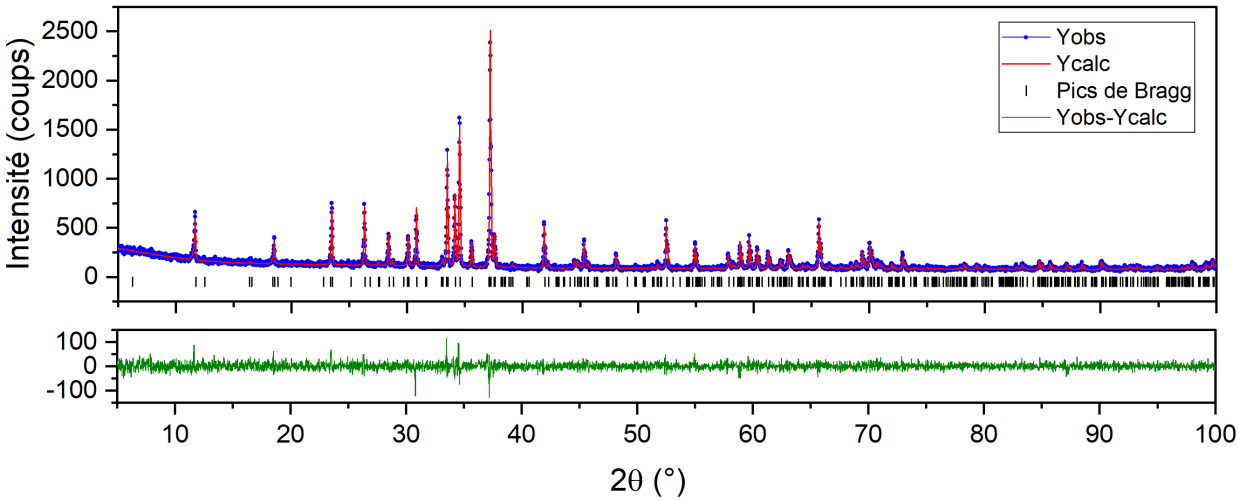


Figure 17 : Analyse Rietveld du composé monophasé.

Des monocristaux peuvent être également obtenus à partir du protocole précedent et en chauffant à une température légèrement supérieure à la température de fusion (Tf

= 945°C), c'est-à-dire 950°C, puis en appliquant une descente en température très lente de 1°C/h. La taille des monocristaux obtenus peut aller jusqu'au millimètre.

Les affinements par méthode de Rietveld réalisés ont permis de vérifier que ce dernier modèle structural se vérifiait pour notre échantillon polycristallin. Les facteurs d'accord et le résultat des affinements sont présentés dans le Tableau 5 et la Figure 11. La délocalisation des atomes de bismuth ne dépend pas du type d'échantillon (monocristal ou poudre) ni de la préparation : elle est intrinsèque à cette nouvelle phase $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$.

3.2. $Bi_6M_{3,33}W_{4,67}O_{28}$ avec M = Fe, Cr

Nous sommes également intéressés aux possibles substitutions cationiques permettant de conserver la structure du composé $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$. C'est ainsi que nous avons pu stabiliser une phase isotype en remplaçant le Fe^{3+} par du Cr^{3+}. La phase $Bi_6Cr_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ a été obtenue par une synthèse en deux étapes faisant intervenir la combustion d'un concentré après évaporation puis le passage au four des cendres obtenues. La synthèse est similaire à celle décrite pour le composé au fer avec l'utilisation de nitrate de chrome(III) pour la première étape. Le résultat obtenu est une poudre de couleur marron-verte.

Comme pour la phase au fer, le nouvel oxyde $Bi_6(Cr_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ cristallise dans une maille quadratique de paramètres de maille $a = b = 12{,}4117$ Å ; c=7,2861 Å (Figure 10) avec le même groupe d'espace $P42/mnm$ (Figure 18).

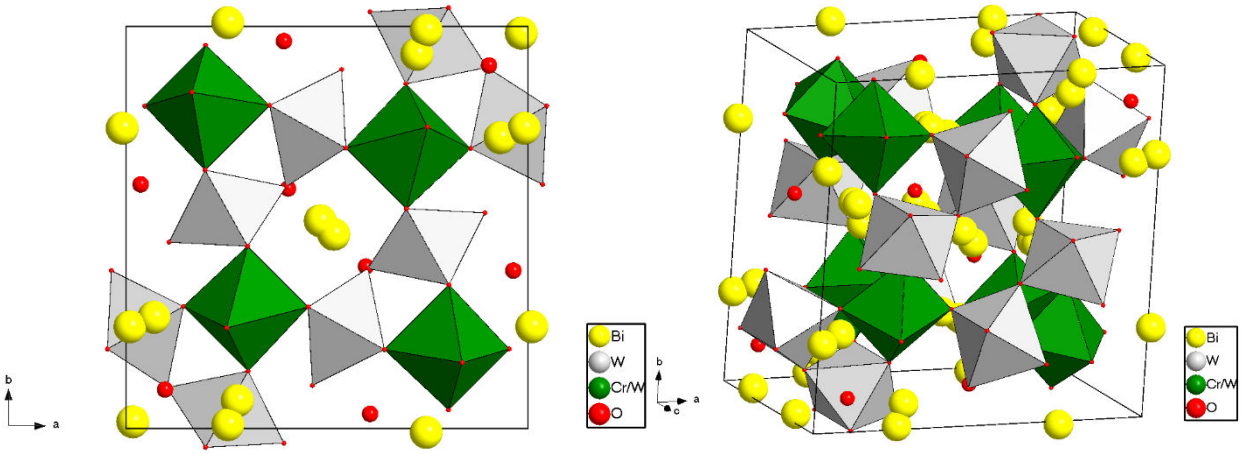


Figure 18 : Modèle structural de $Bi_6Cr_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ affiné par méthode Rietveld

Robs	4,52
wRobs	5,59
Rall	5,22
Rp	3,87
wRp	5,02
GOF	3,2

Tableau 15 : Facteurs d'accords de l'analyse Rietveld avec le modèle structural $Bi_6Cr_{3.33}W_{0.67}W_{4,67}O_{28}$ (%)

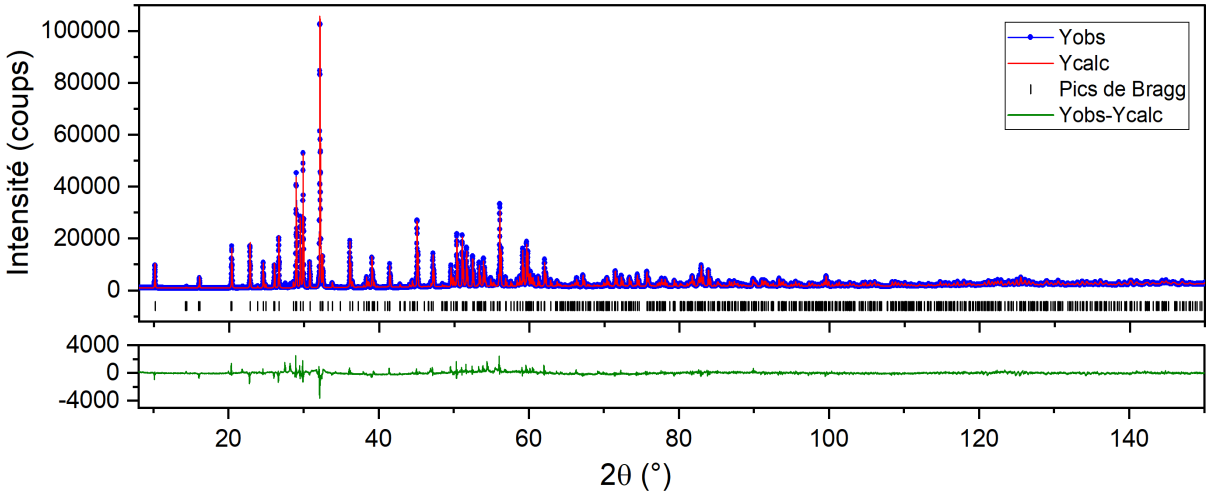


Figure 19 : diagramme de diffraction des rayons-X sur poudre de la phase $Bi_6Cr_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ présentant les intensités observées (Yobs en bleu), les intensités calculées (Ycalc en rouge), les positions de Bragg (en noir) et la courbe différence (Yobs – Ycalc en vert), obtenues après affinements par méthode de Rietveld.

Le composé au chrome n'a été synthétisé que sous la forme d'échantillons polycristallins, aucun monocristal n'a pu être obtenu. Par conséquent l'affinement du modèle structural de $Bi_6Cr_{3,33}W_{0,67}W_{4,67}O_{28}$ a été réalisé avec des données de diffraction des rayons X sur poudre enregistrées sur un diffractomètre D8 advance en utilisant la méthode de Rietveld (Tableau 15, Figure 19). Les positions atomiques et les distances interatomiques sont répertoriées dans les Tableaux 1 et 2 en annexe. Le modèle est identique à celui du composé au fer. Nous observons là encore la présence de sites « éclatés » pour les atomes de bismuth.

Les composés $Bi_6M_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ (M = Fe, Cr) possèdent une structure inédite pour des oxydes mais que l'on retrouve chez quelques fluorures et oxyfluorures : $(Ba,Ca)_3Mg_4F_{14}$[14], $Ba_2SrMg_4F_{14}$[15] et $Pb_3Nb_4O_{12}F_2$[16]. C'est ce dernier composé qui semble le plus proche notamment par le fait qu'il possède lui aussi un élément à paire libre (Pb^{2+}).

Les sites de tungstène sont sur le premier site du niobium de position de Wyckoff 8i. Les sites mixtes Fe/W sont situés sur le deuxième site de niobium de position Wyckoff 8j et les sites de bismuth délocalisés sont situés proches des sites de plomb. La différence majeure réside dans le fait que ces derniers ne sont pas éclatés sur plusieurs positions proches avec occupations partielles. La Figure 20 et la Figure 21 montrent la similitude entre ces deux structures.

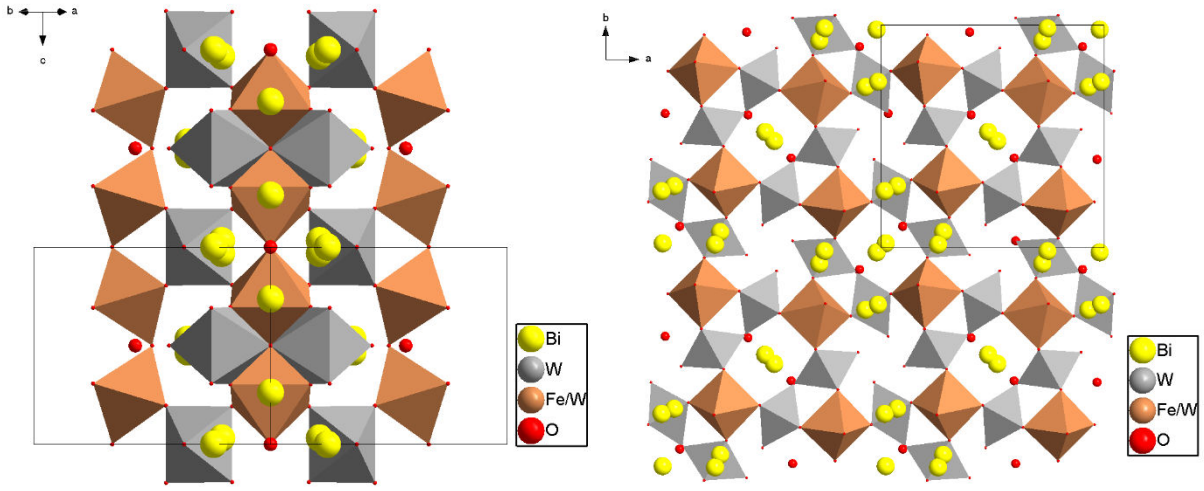


Figure 20 : vue de 2 mailles selon [110] et vue de 4 mailles selon [100], de gauche à droite respectivement.

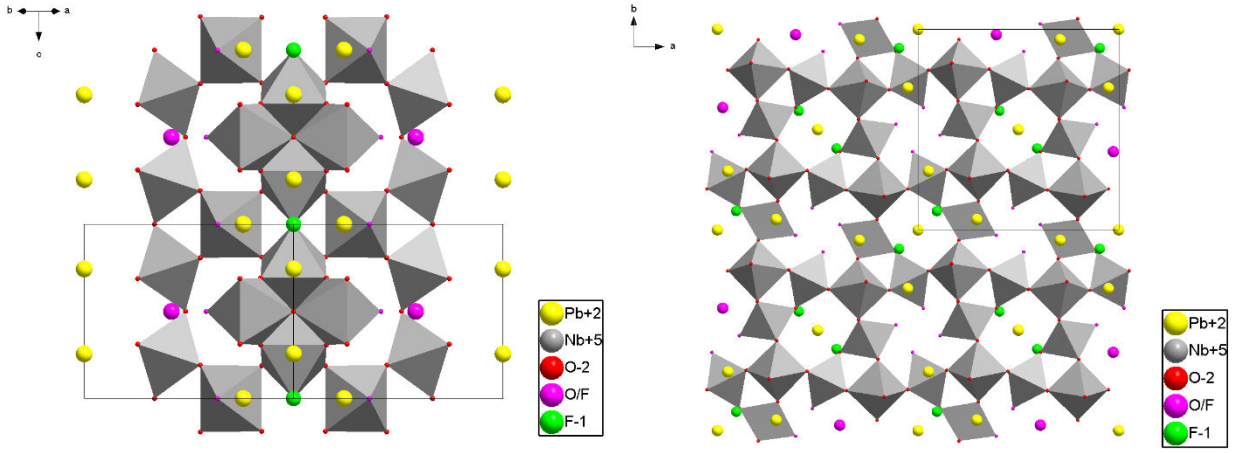


Figure 21 : Mêmes vues que pour la figure 8 pour la structure $Pb_3Nb_4O_{12}F_2$.

3.3. Étude des propriétés physiques

3.3.1. Propriétés diélectriques et transition de phase

Rout et collaborateurs[17] ont publiés en 2014, une étude des propriétés diélectriques du composé faussement identifié « $BiFeWO_6$ » et dont nous venons de révéler la véritable composition et la structure. Dans cet article, les auteurs rapportent notamment l'existence d'une anomalie dans les propriétés diélectriques à 280°C. Il nous est apparu important de vérifier si cette anomalie était aussi présente dans ce « nouveau » composé et si, au final, les caractéristiques attribuées à « $BiFeWO_6$ » n'étaient pas celles de $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$.

Les deux échantillons au chrome et au fer ont été frittés à 900°C sous forme de pastille afin d'obtenir un disque de faible épaisseur et les deux faces ont été polies en miroir. Un dépôt d'or a ensuite été réalisé sur chaque face pour constituer les deux électrodes. Les pastilles ont un rayon de 4.75 mm et une épaisseur de 0.8 mm. Les mesures d'impédance ont été réalisées dans un dispositif permettant l'application d'une température allant de -10°C à 1000°C sous différentes atmosphères. Ces mesures ont été réalisées sous argon, de la température ambiante jusqu'à 400°C.

Les paramètres mesurés sont l'impédance réelle et imaginaire en fonction des différentes fréquences de courant appliquées (0,1 Hz – 10 MHz) pour chaque température. Afin de pouvoir extraire à chaque température la constante diélectrique relative, un circuit équivalent Debye a été déterminé (Tableau 16). Ce dernier permet d'établir l'équation reliant l'impédance complexe à la fréquence, ainsi qu'aux caractéristiques du circuit équivalent (résistance(s), capacitance(s), etc). Le circuit équivalent le plus cohérent permettant les meilleurs ajustements est un circuit Debye simple de deux R/C en série (Q1/R1+Q2/R2) où la capacitance est une CPE (Constante Phase Element) symbolisée par Q. Q1 devient vite négligeable lors de la montée en température à partir de 80°C pour laisser place à un circuit Debye plus simple (R1+Q2/R2) (Figure 22). Par méthode des moindres carrés les courbes expérimentales de l'impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle Z''(Z') sont ajustées afin d'extraire les valeurs des résistances (R1 et R2) et de la CPE Q2. Il est possible ensuite d'estimer la valeur réelle de la capacitance C2 grâce à la formule suivante :

$$C_2 = \frac{(R_2 Q_2)^{1/\alpha_2}}{R_2}$$

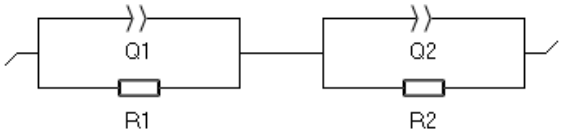
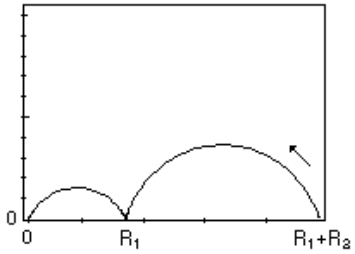
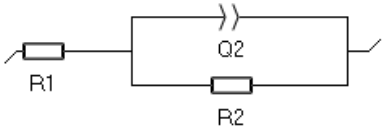
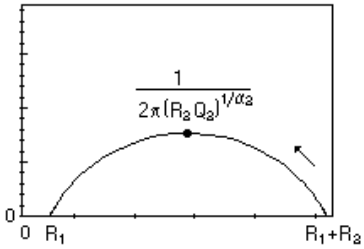
	Circuits équivalents Debye	Courbe Nyquist et équation Z(f)
1	 Utilisable sur [T°amb - 80°C]	 $Z(f) = \frac{R_1}{R_1 Q_1 (j2\pi f)^{\alpha_1} + 1} + \frac{R_2}{R_2 Q_2 (j2\pi f)^{\alpha_2} + 1}$
2	 Utilisable sur [80°C – 400°C]	 $Z(f) = R_1 + \frac{R_2}{R_2 Q_2 (j2\pi f)^{\alpha_2} + 1}$

Tableau 16 : circuits équivalents utilisés pour le calcul de la constante diélectrique relative à différentes températures (T° amb - 400°C)

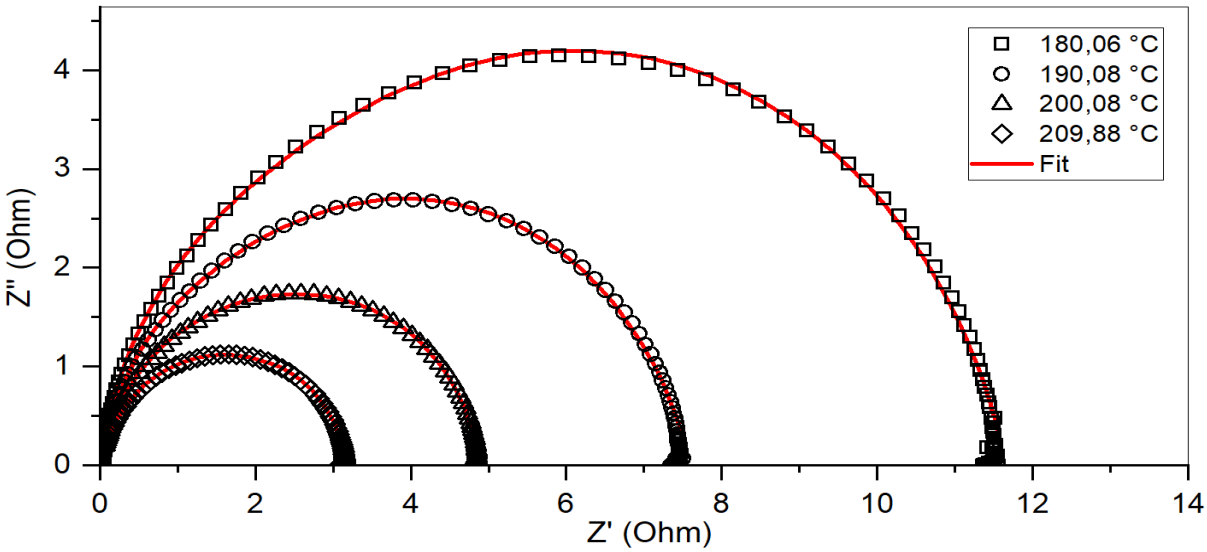


Figure 22 : courbes Nyquist pour $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ ainsi que leurs courbes correspondantes au circuit Debye 2 ajustées.

Les valeurs de permittivité diélectrique relative sont calculées grâce à la formule ci-dessous. La valeur de la capacitance et les paramètres géométriques de l'échantillon c'est-à-dire la surface des électrodes et l'épaisseur de l'échantillon sont nécessaires.

$$\varepsilon_r = \frac{C.l}{S.\varepsilon_0}$$

C : Capacitance (F)
l : épaisseur de l'échantillon (m)
S : Surface des électrodes (m^2)
ε_0 : Permittivité du vide ($F.m^{-1}$)

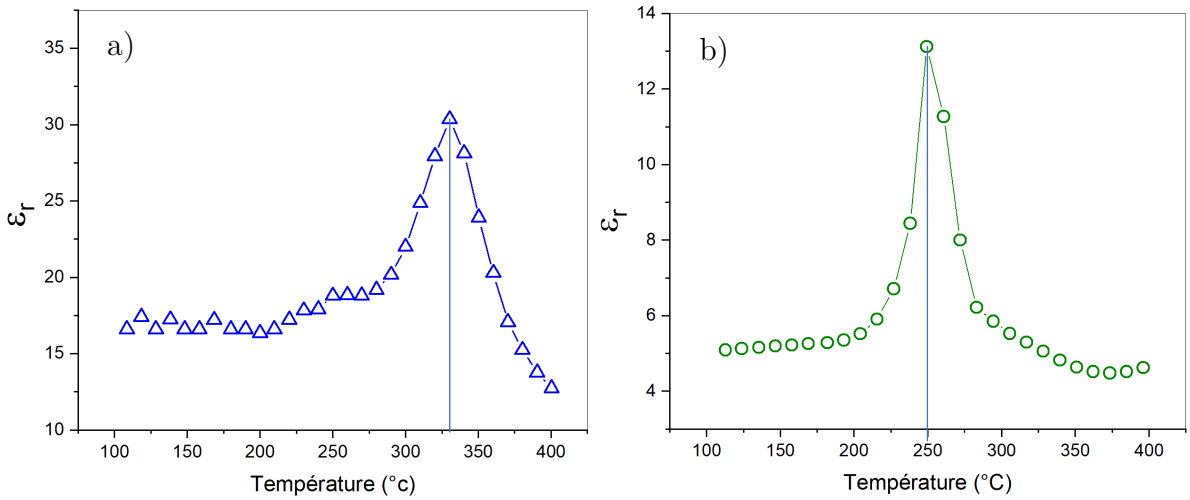


Figure 23 : a) constante diélectrique relative en fonction de la température pour l'échantillon $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$, b) pour l'échantillon $Bi_6Cr_{3,33}W_{4,67}O_{28}$

Des pics sont clairement visibles sur les deux courbes de variation de la permittivité diélectrique relative. Les maximas de ces pics sont observés à 325°C pour l'échantillon au fer et à 250°C pour celui au chrome (Figure 12). La température du pic pour le composé au fer, bien que légèrement plus élevée, reste en accord avec celle de 270°C obtenue par Rout et col.[17] pour le faux « $BiFeWO_6$ » (Figure 24, gauche). Ces pics de permittivité diélectrique relative peuvent traduire plusieurs phénomènes dont notamment une transition ferroélectrique paraéléctrique (FE-PE). C'est ce que suggèrent Rout et col., qui montrent comme « preuve » un cycle d'hystérésis plutôt aplatie de la polarisation versus le champ électrique appliqué avec une polarisation rémanente de très faible ampleur (Figure 24, droite).

Si l'on assume que le composé dont parle Rout et col. est $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ et qu'il est bien ferroélectrique à température ambiante, l'anomalie de la permittivité diélectrique à 325°C correspondrait à la température de Curie (Tc) et signerait une transition FE-PE. Selon la description classique[18], la température de Curie est celle pour laquelle se produit une transition de phase cristallographique qui fait passer la structure du composé

d'une classe polaire (état ferroélectrique) à une symétrie de classe non polaire (état paraélectrique).

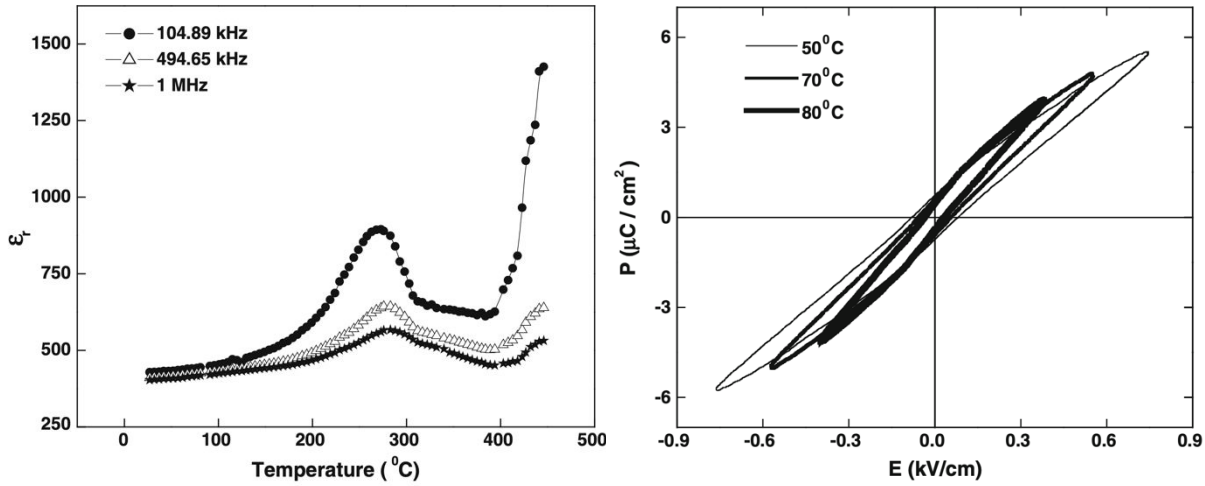


Figure 24 : Évolution de la constante diélectrique relative en fonction de la température à différentes fréquences obtenues par Rout et col. à gauche et mesure de polarisation à droite.

En règle générale, la phase ferroélectrique de plus basse symétrie se situe à basse température. Rout et col. ne présentant aucune analyse cristallographique, ils ne donnent aucune information structurale liée à cette transition. En tout état de cause si $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ est ferroélectrique à température ambiante, on doit obtenir une structure non-centrosymétrique ce qui n'est pas le cas de l'analyse cristallographique que nous avons effectuée précédemment dans le groupe d'espace $P42/mnm$. Il est important ici de rappeler que lors de l'analyse initiale de la structure, notamment par diffraction des rayons X sur monocristal, tout semble en faveur de ce groupe à température ambiante. Nous allons cependant explorer les possibilités de faibles écarts à ce groupe dans le cadre de ce qui semble être une transition structurale.

Dans le cas d'une transition dans l'état solide associée à l'apparition d'une propriété telle que la ferroélectricité, on distingue généralement les transitions structurales de type displacive ou ordre-désordre. Dans le cas d'une transition displacive, le paramètre d'ordre correspond à un déplacement d'un ou plusieurs atomes par rapport aux autres alors que dans le cas d'une transition ordre - désordre, il se définit en terme de variation de probabilité de présence d'un ion sur plusieurs sites. Ces deux types displacifs et ordre-désordre correspondent à des cas idéaux et, dans le cas de composés réels, la transition structurale peut faire intervenir les deux phénomènes. Quoiqu'il en soit, il apparaît primordial de connaître l'évolution de la structure avant et après la température de transition. Pour se faire nous avons effectué des mesures DRX poudre pour les deux composés à 4 températures différentes : 30°C, 210°C, 310°C et

390°C. Dans un premier temps nous avons fait le choix d'analyser (méthode Rietveld) les diagrammes obtenus en utilisant le groupe d'espace centro-symétrique $P42/mnm$.

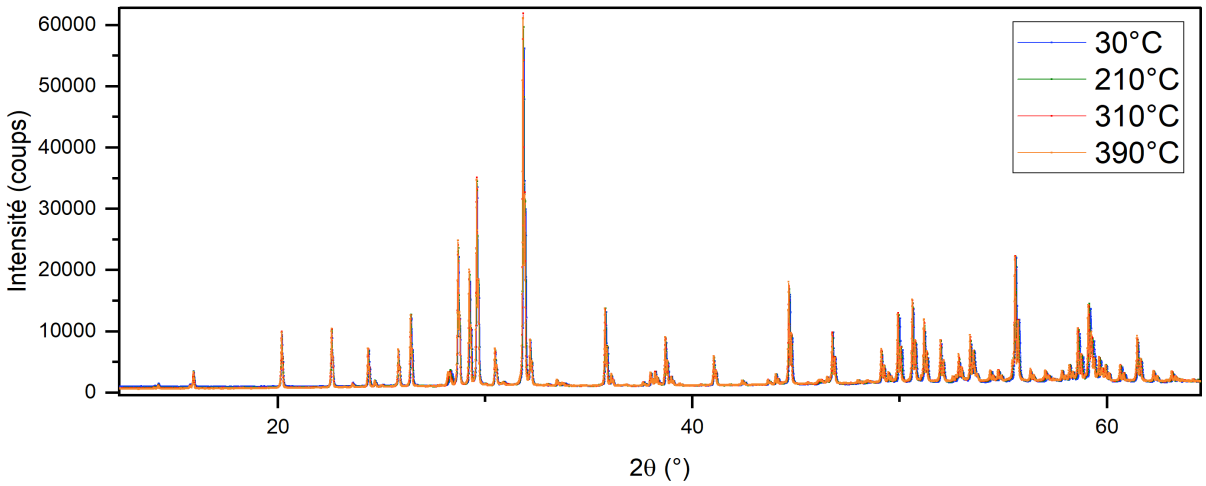


Figure 25 : diagrammes RX à différentes températures pour le composé au fer

Pour le composé M = Fe, si l'on commence par une première inspection visuelle des diagrammes, aucun changement n'est perceptible (Figure 25). L'évolution des paramètres et volume de la maille (Figure 26) est linéaire sur la gamme de température. Concernant les positions atomiques, les distances interatomiques cations-oxygène des polyèdres de coordination (Figure 27), très peu de modifications sont à noter à l'exception de la position Bi(2) et des positions O(6) et O(7). Si l'on compare la température ambiante et 390°C (Figure 29), l'environnement de Bi(2) est modifié avec un léger basculement de la paire libre. Si l'on veut attribuer un caractère displacif à cette transition, c'est ici que l'on peut le trouver même si la différence en position se concrétise principalement entre 30°C et 200°C et donc en dehors de la zone où se trouve l'anomalie diélectrique.

Pour le composé M = Cr, on observe également une évolution linéaire sans changement notable de la plupart des paramètres cristallographiques (Figure 28). Là encore, seule une très légère évolution des positions Bi(2), O(6) et O(7) est notable avec un faible changement d'environnement pour Bi(2) qui s'opère entre 300°C et 400°C soit en dehors de la zone où se trouve l'anomalie.

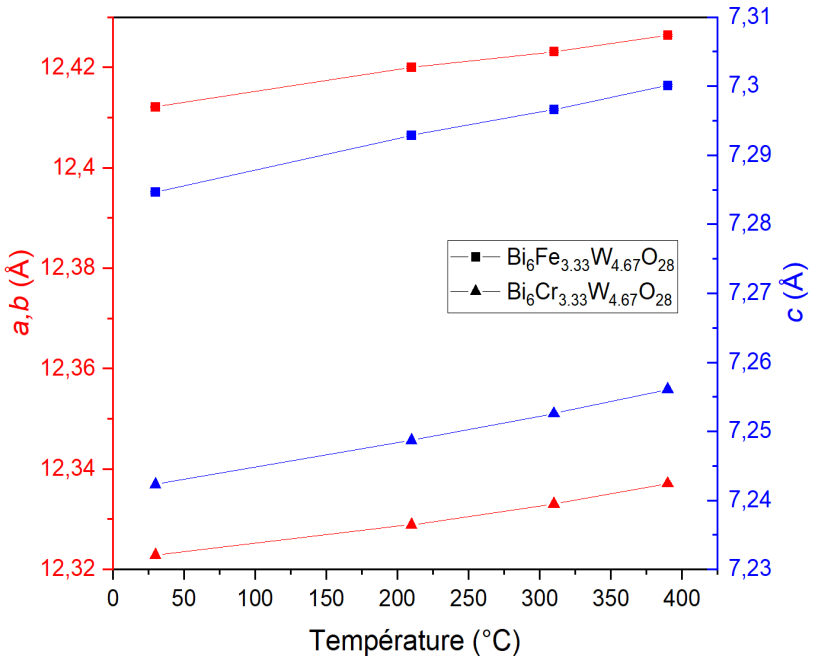


Figure 26 : évolution des paramètres de maille en fonction de la température pour le composé au fer et au chrome

`

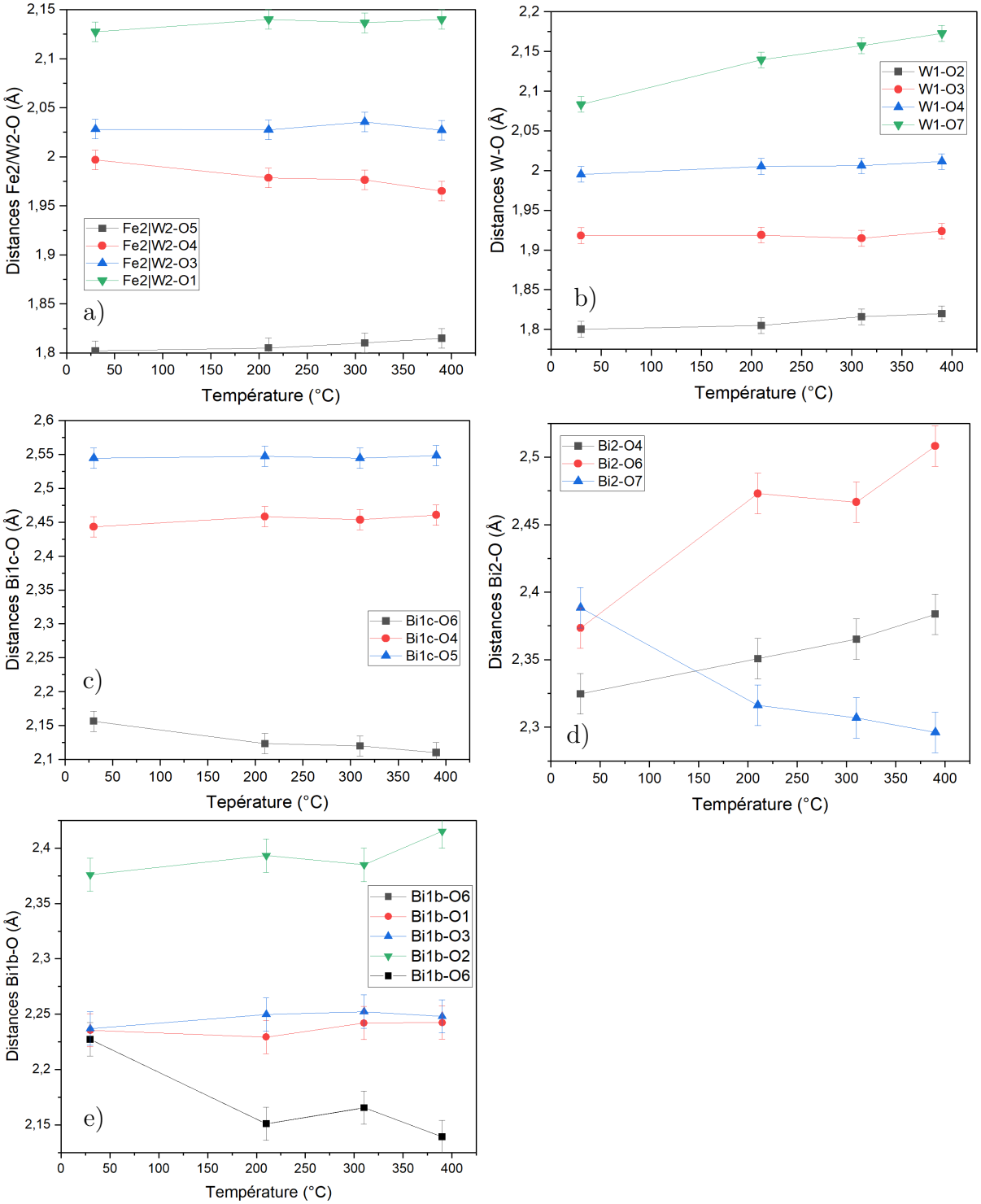


Figure 27 : évolution des distances cation-oxygène en fonction de la température. a) Fe2/W2-O, b) W-O, c) Bi1c-O, d) Bi2-O, e) Bi1b-O

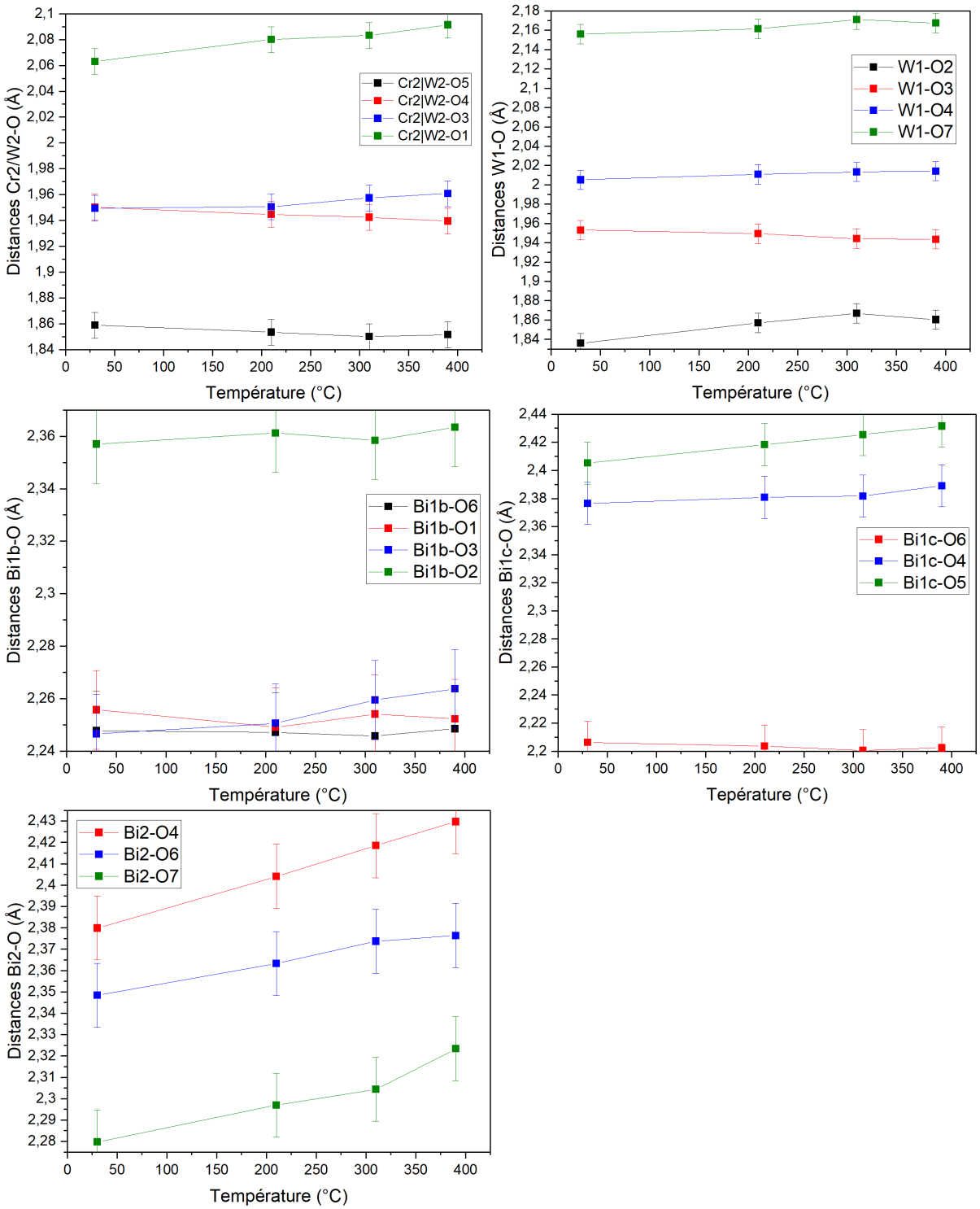


Figure 28 : évolution des distances cation-oxygène en fonction de la température. a) Cr2/W2-O, b) W-O, c) Bi1b-O, d) Bi1c-O, e) Bi2-O

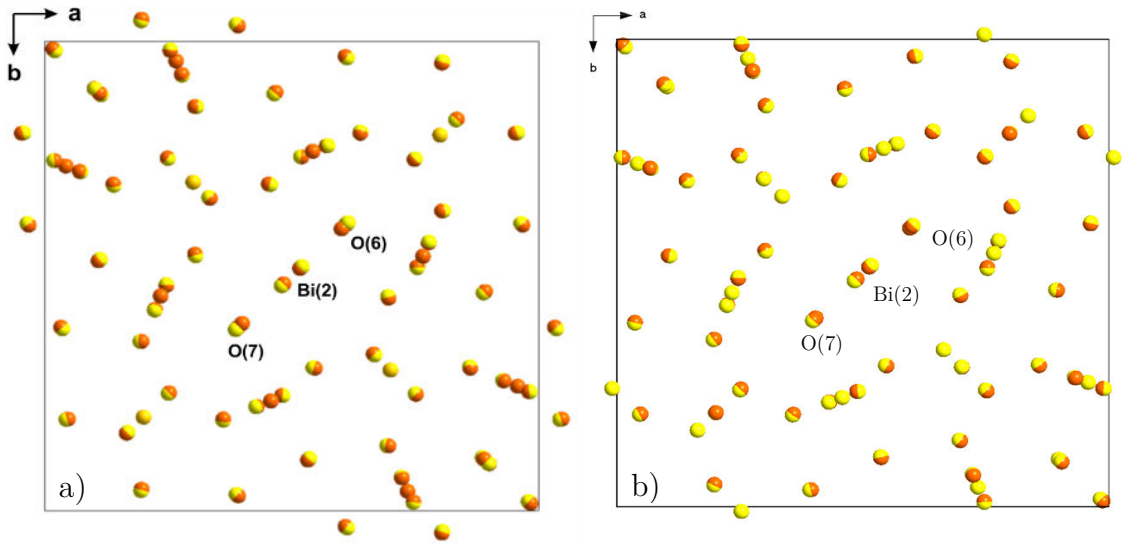


Figure 29 : Ssuperposition des positions atomiques obtenues à 30°C (en jaune) et à 390°C (en orange). En a) M = Fe et en b) M = Cr

Concernant le caractère ordre-désordre, les positions atomiques susceptibles d'avoir une occupation substantiellement modifiée au cours d'une transition structurale semblent à priori être les positions Bi. On peut ainsi concevoir qu'à haute température la phase serait « désordonnée » avec une occupation statistique et équiprobable de plusieurs sites Bi proches alors que la phase « ordonnée » à basse température aurait des sites Bi mieux définis sans occupation statistique. Dans cette hypothèse la phase haute température correspondrait à la structure décrite dans le groupe $P4_2/mnm$. Pour ce qui est de la phase à température ambiante, si on envisage un sous-groupe de $P4_2/mnm$ comme possible candidat, que l'on se limite au système quadratique et aux groupes non centrosymétriques, il existe déjà 6 groupes d'espace possibles (Figure 30).

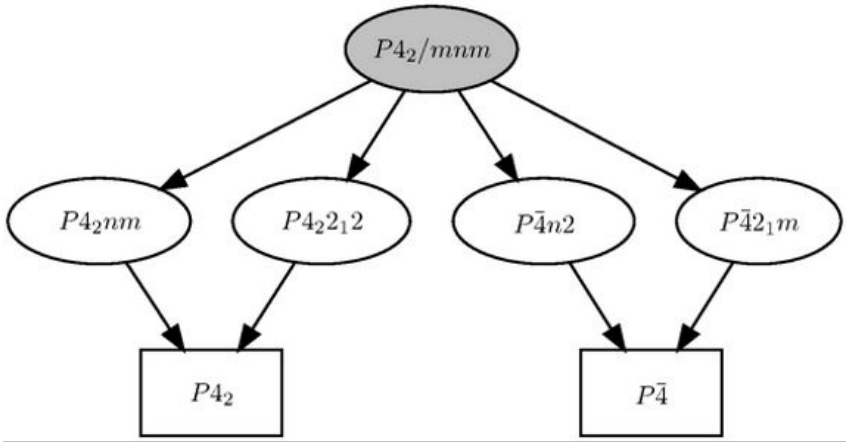


Figure 30 : schéma représentant les sous-groupes non centrosymétriques possibles en restant dans le système quadratique à partir du groupe d'espace $P4_2/mnm$. Obtenu avec l'outil subgroups du Bilbao Crystallographic Server[19]

Nous avons testé ces 6 possibilités en utilisant les données monocristal obtenu pour le composé M = Fe. Dans la solution en $P4_2/mnm$, Bi(1) et Bi(2) se retrouvent séparés sur, respectivement, 3 et 2 positions proches (inférieure à 0,5 A) d'occupation statistique. Si la solution obtenue en $P4_2/mnm$ transposée à ces sous-groupes s'accompagne d'une diminution du R_{obs} (globalement autour de 3,4% au lieu de 3,9%), aucun de ces sous-groupes ne permet d'obtenir une solution différente où le nombre de positions Bi serait diminué tout en conservant des valeurs de R_{obs} proches de la solution centro-symétrique. Comme l'illustre la Figure 31, pour ces groupes la solution la plus plausible reste celle où les Bi ont besoin d'être dispersés sur plusieurs sites.

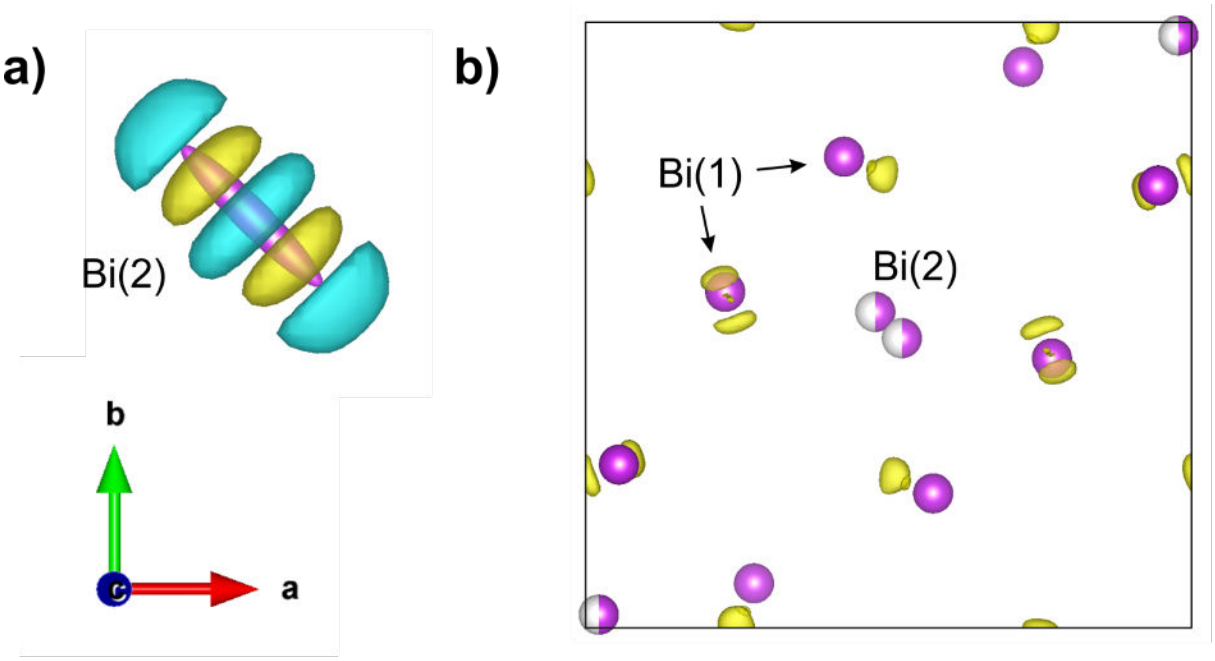


Figure 31 : a) SG : $P4_2nm$, carte de Fourier différence représentant la densité électronique résiduelle autour de Bi(2) lorsqu'une seule position Bi(2) est considérée. b) SG : $P4_2$, carte de Fourier différence pour les positions Bi lorsqu'une seule position Bi(1) est considérée. En jaune la densité électronique résiduelle positive et en bleue celle négative.

On pourrait envisager que le groupe d'espace non centro-symétrique recherché ne figure pas sur la liste proposée (Figure 30). Ce groupe d'espace serait alors soit un sous-groupe de $P4_2/mnm$ n'appartenant pas au système quadratique soit un groupe sans relation groupe sous-groupe avec $P4_2/mnm$. Dans ces deux cas, il s'agirait d'une perturbation assez conséquente de la structure et on s'attendrait à ce qu'une telle transition s'accompagne d'une signature thermodynamique forte et soit du premier ordre au sens d'Erhenfest[20]. Concernant les propriétés thermodynamiques (Figure 32 et 33), l'analyse DSC indique une légère discontinuité à la température de transition pour le composé au Cr alors que pour celui au Fe la transition semble plus continue avec

seulement une inflexion autour de la température de transition. Si l'on se base sur les très faibles signaux mesurés en DSC, il est difficile d'accréditer la thèse d'une forte modification structurale.

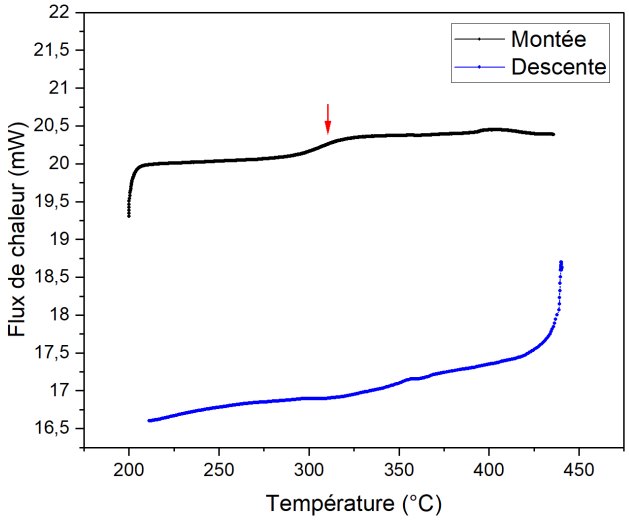


Figure 32 : courbes d'analyse DSC avec montée et descente en température de $Bi_6Fe_{3.33}W_{4,67}O_{28}$

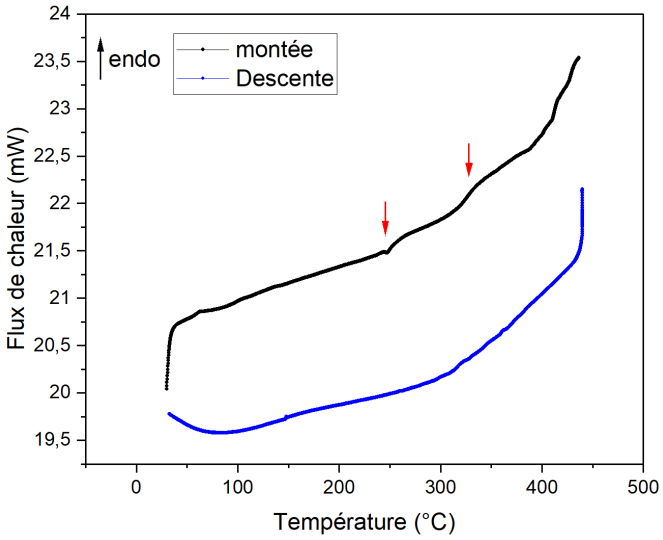


Figure 33 : courbes d'analyse DSC avec montée et descente en température de $Bi_6Cr_{3.33}W_{4,67}O_{28}$

La transition de phase associée à la présence de l'anomalie diélectrique semble n'entraîner que très peu de modifications structurales. En l'état de nos analyses et de notre réflexion, il nous est donc difficile de proposer un groupe alternatif à $P4_2/mnm$ pour la phase à température ambiante. Il nous est également difficile de confirmer ou non l'existence d'une phase ferroélectrique à température ambiante.

3.3.2. Mesures magnétiques

3.3.2.1. Mesures magnétiques sur $Bi_6Cr_{3.33}W_{4,67}O_{28}$

La Figure 37 montre la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Aucune anomalie ni aucune différence n'apparaissent sur ces courbes $\chi(T)$ ZFC et FC, par conséquent le composé au chrome reste paramagnétique sur toute la gamme en température entre 400 K et 2K. (Figure 34). Ceci est confirmé par l'analyse de la courbe $1/\chi(T)$ (Figure 35) qui passe très proche de l'origine : les interactions entre ions ne sont ni de type ferromagnétique, ni de type antiferromagnétique. La simulation de l'état paramagnétique à l'aide de la loi de Curie-Weiss nous a permis de calculer la constante de Curie puis de déterminer le moment effectif expérimental de l'ion Cr^{3+} dans le composé (formules 1 et 2). Le moment effectif expérimental de 3,80 μ_B est bien en accord avec la valeur du moment effectif théorique de 3,87 μ_B pour le Cr^{3+}, en prenant en compte que la contribution de spin. (1). Le moment effectif théorique est calculé avec la formule (2).

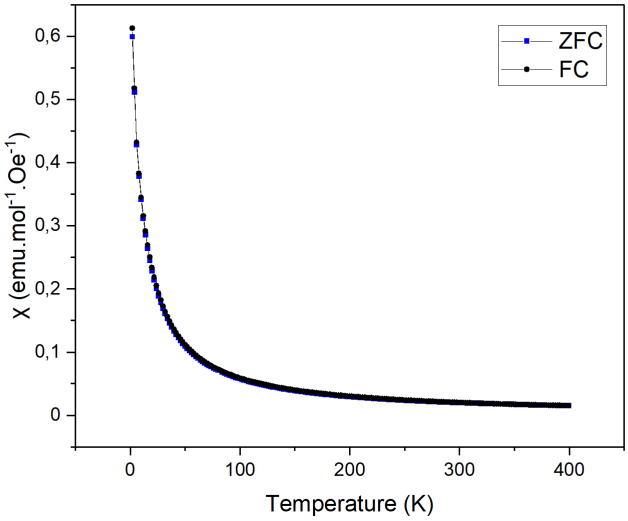


Figure 34 : mesure M(T) de la susceptibilité magnétique en fonction de la température en ZFC/FC

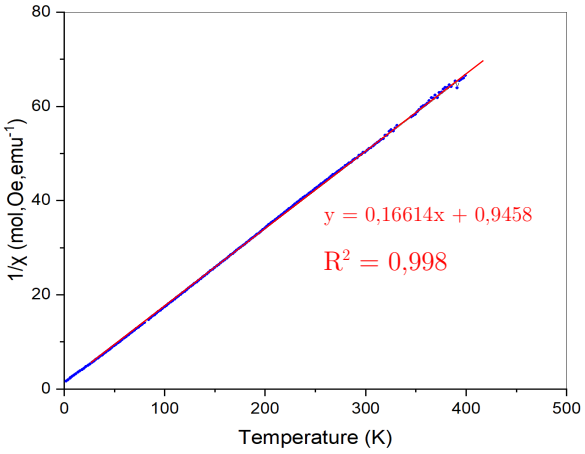
$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3\,k\,C_{mol}}{N_A\,\mu_B^2}} \quad (1) \qquad \mu_{eff/ion} = \frac{\mu_{eff}}{\sqrt{\alpha}} \quad (2)$$

Avec k : la constante de Boltzmann

N_A : le nombre d'Avogadro

μ_B : le magnéton de Bohr

α : coefficient stoechiométrique de l'élément dans la formule nominale



C_{mol} *(emu.K.mol⁻¹)*	6,02
$\mu_{eff,exp}$ (μ_B)	6,94
$\mu_{eff/Cr3+}(\mu_B)$	3,80
$\mu_{eff-théo/Cr3+}(\mu_B)$	3,87

Figure 35 : inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température avec régression linéaire Curie-Weiss

3.3.2.2. Mesures magnétiques sur $Bi_6(Fe_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$

La mesure du moment magnétique en fonction de la température montre un comportement différent pour le composé au fer avec la présence de deux anomalies à 245 K et à 4,3 K sur la courbe M(T) en FC/ZFC (Figure 34). Des mesures de diffraction des neutrons sur poudre réalisées à différentes températures sur l'instrument D2B du laboratoire ILL ne montrent cependant aucun changement notable de l'allure des diagrammes poudre (Figure 37). À ce stade nous supposons que l'anomalie à 245 K pourrait être due à une faible quantité d'hématite non décelée dans le diagramme DRX poudre. Concernant l'anomalie présente à basse température, il n'est pas possible de conclure si c'est intrinsèque au composé ou venant de cette impureté avec les mesures effectuées.

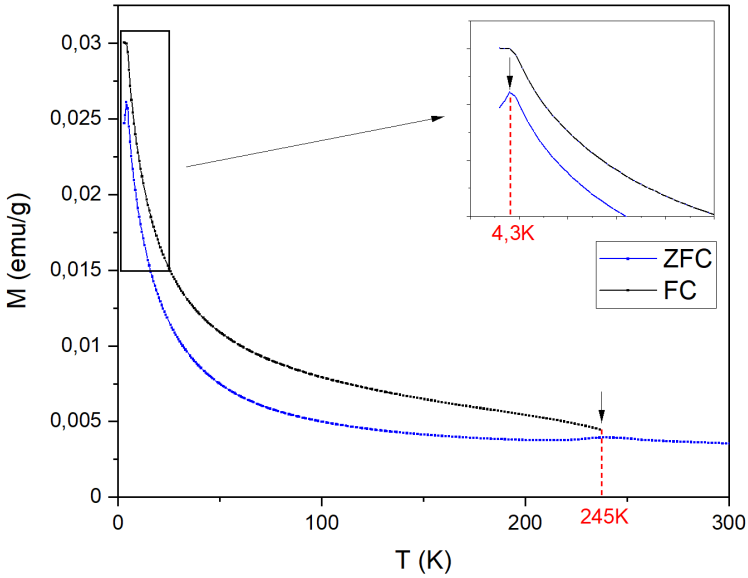


Figure 36 : M(T) en FC/ZFC du composé au fer

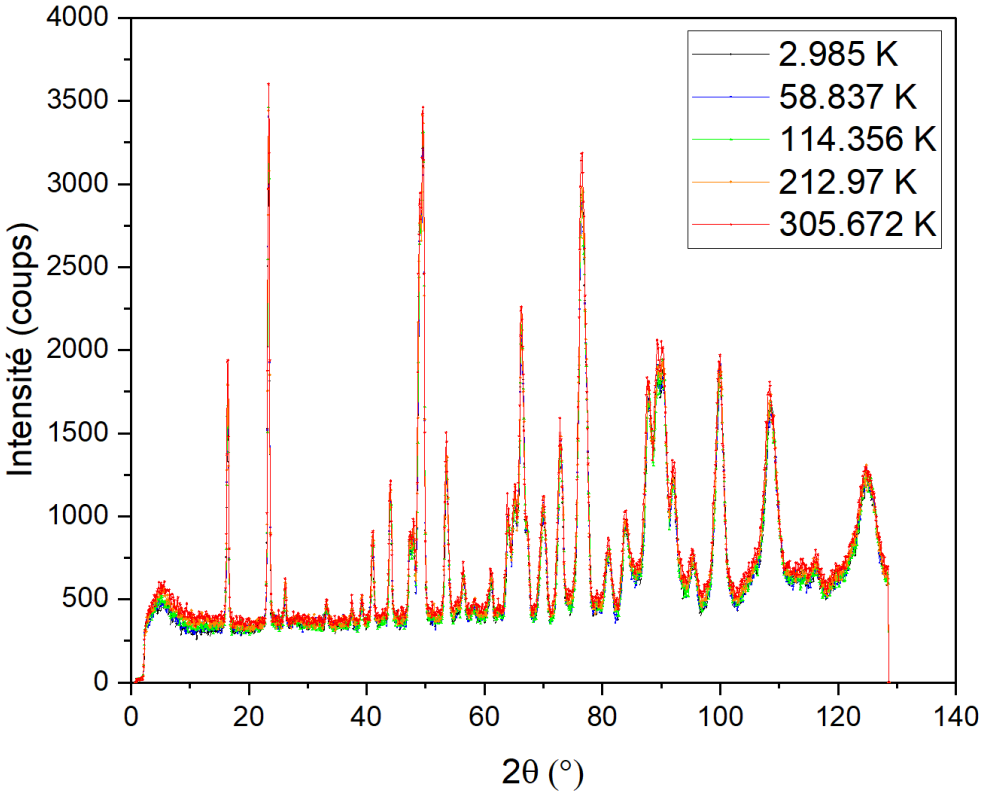
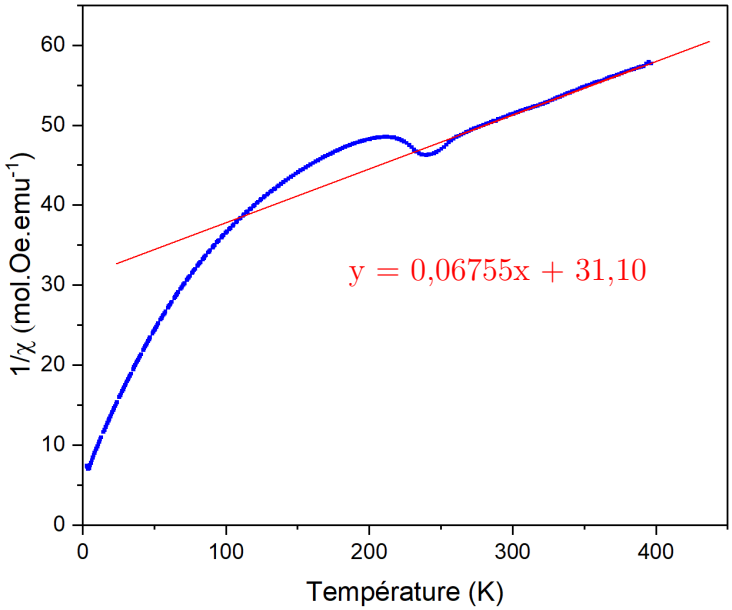


Figure 37 : diagrammes de diffraction neutron sur poudre à différentes températures

La régression de type Curie-Weiss obtenue sur le domaine linéaire permet de déterminer la constante de Curie molaire C_{mol} = 14,80 *emu.K.mol*$^{-1}$. Le moment effectif expérimental par ion Fe^{3+} 5,96 μ_B est ensuite calculé à partir des formules (1 et 2).. La valeur du moment effectif théorique de l'ion Fe^{3+} est 5,92 µB en ne prenant en compte que les contributions de spin. Les deux valeurs sont très proches, ce qui confirme dans

un premier temps que le taux d'impureté est très faible car celle-ci ne contribue pas à la valeur du moment effectif.



C_{mol} *(emu.K.mol⁻¹)*	14,80
$\mu_{eff,}$ (μ_B)	10,88
$\mu_{eff/Fe3+}(\mu_B)$	5,96
$\mu_{eff-théo/Fe3+}(\mu_B)$	5,92

Figure 38 : inverse de la susceptibilité en fonction de la température avec régression linéaire Curie-Weiss du domaine linéaire

3.3.3. Mesures optiques

Bien que notre attention se soit portée sur ce système pour les propriétés diélectriques et magnétiques, un examen de la littérature montre qu'un composé « $BiFeWO_6$ » a suscité un certain intérêt pour des applications potentielles en photo-catalyse avec 8 articles publiés[6–8,21–24] depuis 2014. Ces publications font suite à un article de 2014 par Radha et col.[6] présentant les propriétés optiques de nanoparticules de « $BiFeWO_6$ » et leur application dans la dégradation photo-catalytique de polluants organiques sous irradiation de la lumière du soleil. Ces propriétés photo-catalytiques surviennent du fait de la bande d'absorption de ce composé surtout située dans le domaine des ultraviolets (UV). Il nous semble donc important de présenter les caractéristiques optiques des composés $Bi6(M_{5/6}\ W_{1/6})_4W_4O_{28}$ (M=Fe et Cr) pour pouvoir les comparer avec cette littérature.

3.3.3.1. Mesures de transmittance

Les mesures de transmittance ont été réalisées sur un spectromètre Lambda series de PerkinElmer (CIMAP-Caen) équipé d'une sphère intégrante permettant de récolter tous les rayonnements transmis. Les échantillons de poudre ont été étalés de la façon la plus homogène possible entre deux lames de suprasil afin de ne pas réaliser un dispositif trop opaque. Les courbes de transmittance pour chacun des échantillons sont présentées sur la Figure 39. Pour l'échantillon au fer, il existe une forte absorption dans l'ultraviolet proche jusqu'à la gamme du bleu-vert dans le visible, ce résultat est comparable à ceux rapportés pour « $BiFeWO_6$ ». Pour l'échantillon au chrome, la plage d'absorption est plus large et s'étend jusqu'au rouge dans le visible.

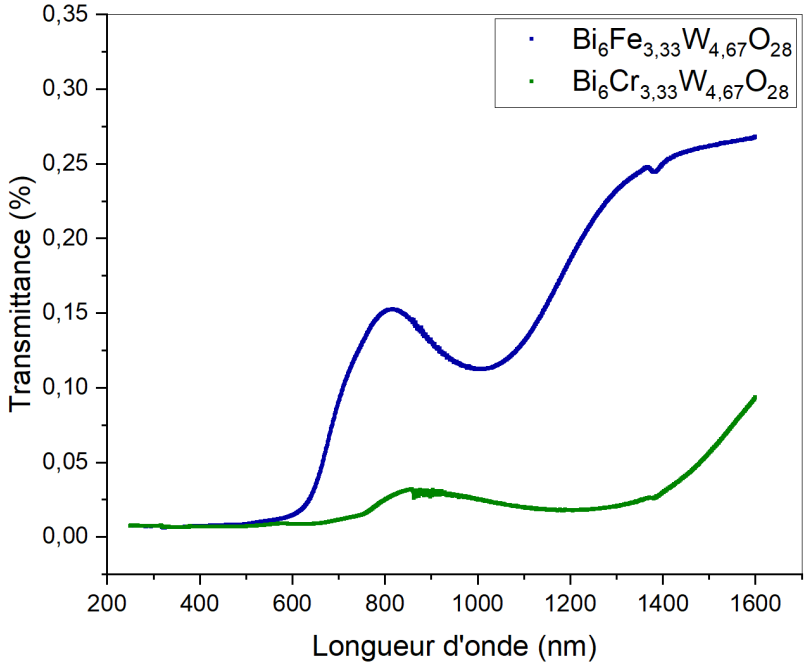


Figure 39 : mesures de transmittances pour des longueurs d'onde de 250 nm à 1600 nm pour les deux échantillons au fer et au chrome.

Théoriquement, lorsqu' un échantillon est irradié avec un faisceau de rayonnement électromagnétique, la relation entre la transmittance, l'absorbance et la réflectance est la suivante :

$$T + A + R = 1$$

Avec T la transmittance : $T = \frac{I_T}{I_0}$

A l'absorbance : $A = -\log(T)$

R réflectance : $R = \frac{I_R}{I_0}$

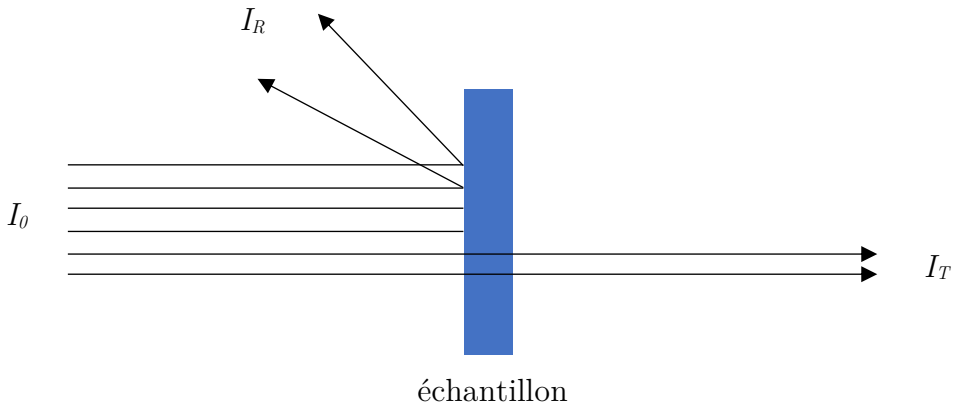


Figure 40 : rayonnement électromagnétique irradiant un échantillon

Le model de Tauc[25,26] permet d'accéder à l'énergie du gap optique (Eg) par un fit de l'inflexion présente dans l'évolution de $(\alpha h\nu)^k$ en fonction de l'énergie $h\nu$. L'équation de Tauc permet d'isoler la valeur de Eg :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - Eg)^k$$

Avec α le coefficient d'absorption

h la constante de planck

ν la fréquence du rayonnement électromagnétique

A la constante de probabilité de transition

Eg l'énergie du gap optique

k constante égale à 2 ou ½ en fonction d'une transition électronique indirecte ou directe respectivement.

Dans notre cas k vaut ½, et Eg peut être déterminé par une régression linéaire sur la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ qui doit correspondre à l'équation suivante:

$$(\alpha h\nu)^2 = \sqrt{A}(h\nu) - \sqrt{A}Eg$$

À $(\alpha h\nu)^2 = 0$,

$$\sqrt{A}(h\nu) - \sqrt{A}Eg = 0$$
$$(h\nu) = Eg$$

Ainsi la valeur de l'énergie du gap optique est donnée directement par l'abscisse de l'intersection entre la courbe affine de Tauc et l'axe des abscisses.

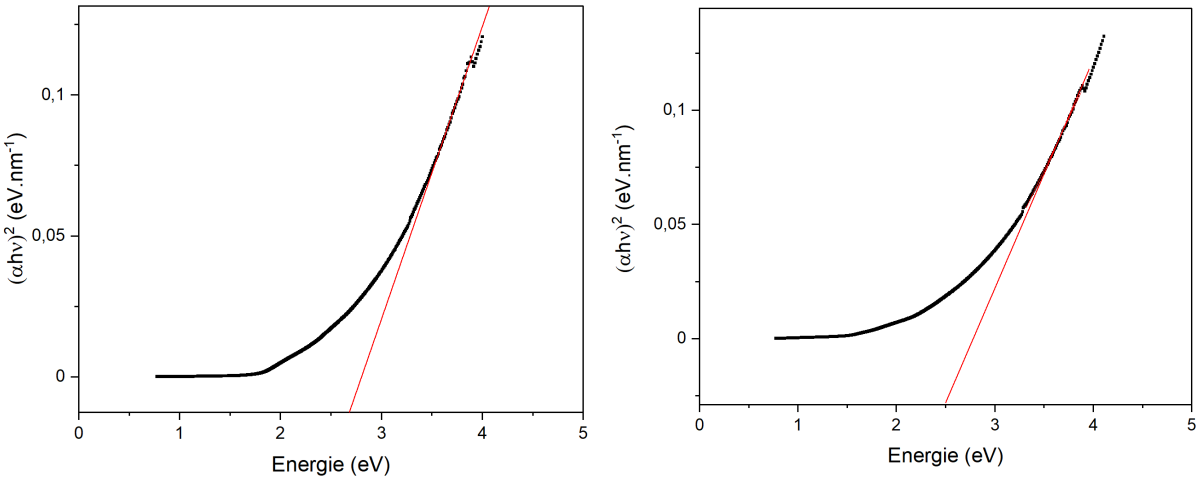


Figure 41 : méthode de Tauc appliquée pour le composé au fer à gauche et celui au chrome à droite

Le gap optique Eg déterminé pour $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ a une valeur de 2,6 eV et celui pour $Bi_6Cr_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ a une valeur de 2,5 eV. La valeur du gap optique pour la phase dite pyrochlore « $BiFeWO_6$ » déterminée par Radha et collaborateur est de 2.35 eV[6]. Pour ce dernier composé on note une disparité importante entre les valeurs de gap optique déterminées : 1,91 pour Senthil et col.[8], 2,11 pour Malati et col.[7] et 2,35 par Radha et col. Faute de temps, nous n'avons pu effectuer des tests photo-catalytiques sur les composés $Bi_6(M_{5/6}\ W_{1/6})_4W_4O_{28}$ (M = Fe, Cr) mais il serait intéressant de pousser des études dans cette direction.

Ces récentes publications mentionnant l'existence d'une phase pyrochlore « $BiFeWO_6$ » nous ramènent à notre question initiale : un composé de formulation $BiFeWO_6$ existe-t-il ? Si l'on regarde le diagramme DRX poudre publié par Rout et al.[17] dans leur article centré sur l'analyse des propriétés diélectriques, il est évident que ces auteurs discutent non pas d'un composé $BiFeWO_6$ mais bel et bien du composé $Bi_6Fe_{3,33}W_{4,67}O_{28}$. Si l'on regarde ceux disponibles dans les articles publiés à partir de 2015[6–8,15,21–24] et centrés sur l'analyse des propriétés optiques, cela n'apparaît pas aussi clair et ce d'autant plus que le matériau est utilisé sous forme de nanoparticules. Pour savoir s'il existe bel et bien un composé de structure pyrochlore dans le système Bi-Fe-W-O proche de celui initialement mentionné par Ramanan et col.[2], nous allons une dernière fois retourner vers la synthèse.

4. La phase pyrochlore $BiMWO_6$ (M = Cr,Fe)

Sur la base des récentes publications[2,5–8] portant sur la synthèse de matériaux composites contenant des nanoparticules de « $BiFeWO_6$ », nous avons cette fois choisi d'explorer le système Bi-Fe-W-O par synthèses hydrothermales assistées par chauffage micro-onde. Différents essais de synthèse ont été effectués toujours avec le même ratio molaire de 1:1:1 pour les éléments Bi:Fe:W, à trois valeurs de pH différentes et à une température de 200°C pendant 1h. Nous avons utilisés plusieurs précurseurs. Ceux-ci sont répertoriés dans le Tableau 17. De l'acide nitrique a été ajouté à la solution pour obtenir un pH égal à 2 et de la soude a été utilisée pour augmenter le pH à 10. Les synthèses effectuées sont répertoriées dans le *Tableau 18*.

Tableau 17 : Précurseurs utilisés

Cations	Précurseurs	
Bi^{3+}	$Bi(NO_3)_3,5H_2O$	Bi_2O_3
Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3,9H_2O$	Fe_2O_3
W^{6+}	Na_2WO_4	

Tableau 18 : paramètres et phases obtenues pour les différentes synthèses exploratoire

	$Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$			Fe_2O_3		
	pH=2	pH=7	pH=10	pH=2	pH=7	pH=10
$Bi(NO_3)_3$, $5H_2O$ + Na_2WO_4	-	$BiFeWO_6$	$BiFeWO_6$ $BiFeO_3$ $NaBiO_3$	-	Bi_2WO_6 Fe_2O_3	$NaBiO_3$ $BiFeO_3$ Fe_2O_3
Bi_2O_3 + Na_2WO_4	-	Bi_2O_3 Fe_2WO_6	Bi_2O_3 Fe_2WO_6	-	Fe_2O_3 Bi_2O_3	Fe_2O_3 Bi_2O_3

Nous avons pu obtenir un échantillon monophasé de la phase pyrochlore « $BiFeWO_6$ », à partir d'un mélange stoéchiométrique 1 :1 :1 de $Bi(NO_3)_3(H_2O)_5$, $Fe(NO_3)_3(H_2O)_9$ et Na_2WO_4 chauffé à 200°C pendant 1h.

Il est intéressant de revenir sur le fait que nous n'avons pas pu obtenir cette phase lors de nos synthèses initiales. Lorsque la synthèse faite par Ramanan et col. est reproduite avec un choix de temps de palier de 10h et d'une montée en température de

100°C/h, le résultat obtenu est la phase indexée également par Ramanan et col. $Bi_{1.5}Fe_{0.5}WO_6$ (ICDD 38-1285, Tableau 20) avec la présence de certains pics non indexés (Figure 42a). Or Ramanan et col. ne faisaient pas mention ni du temps de palier utilisé ni de la vitesse de montée en température. Il est donc possible que leur synthèse ait eu un temps de palier de plusieurs jours, cette phase pyrochlore apparaitrait en synthèse solide avec des temps longs. Ce test n'a pas pu être effectué par manque de temps.

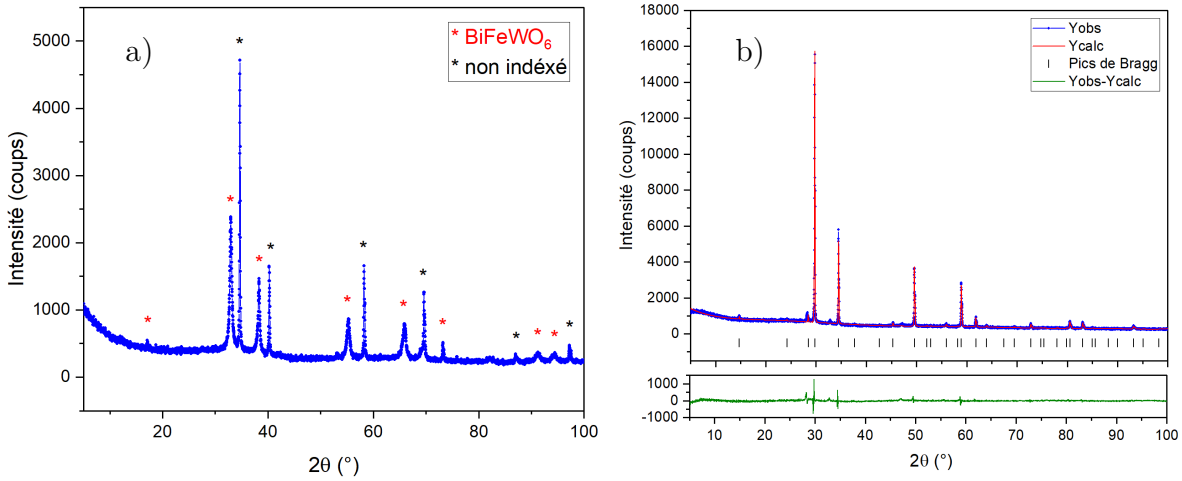


Figure 42 : a) Résultat obtenu après reproduction de la synthèse de Ramanan et col. b) Analyse Rietveld de la phase pyrochlore $BiFeWO_6$ obtenue

Le diagramme RX poudre montre bien qu'une phase différente de $Bi_6Fe_{3.33}W_{4.67}O_{28}$ est formée. La structure obtenue suite à une analyse Rietveld (Figure 42b, Tableau 19,21,22) est de type pyrochlore lacunaire AB_2X_6[27,28]. A la fois l'affinement et les analyses EDS (Figure 43 à droite), confirment la composition $BiFeWO_6$ où le site A est occupé par Bi et les 2 sites B par Fe et W.

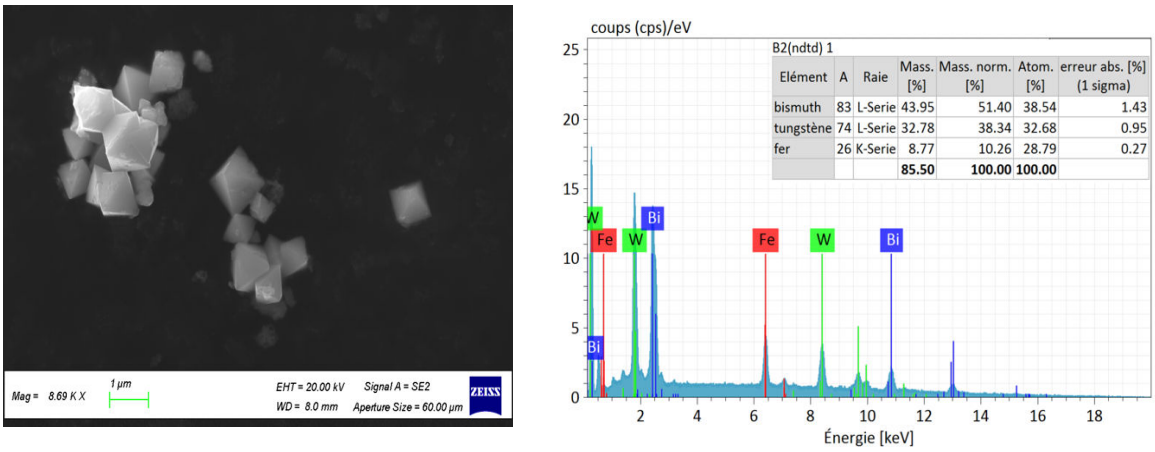


Figure 43 : Imagerie MEB des cristallites octaédriques de $BiFeWO_6$ à gauche et analyse EDS à droite

Tableau 19 : facteurs d'accord à l'issue des affinements par méthode de Rietveld de la structure pyrochlore de $BiFeWO_6$

Robs	6,31
wRobs	6,41
Rall	10,12
Rp	2,36
wRp	3,89
GOF	1,92

Tableau 20 : Indexation du composé $Bi_{1,5}Fe_{0,5}WO_6$ (ICDD 38-1285)

a	5,4640 Å
b	5,4440 Å
c	16,44 Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90 °
Groupe d'espace	Non indiqué (centrage F proposé)

Tableau 21 : Phase pyrochlore $BiFeWO_6$

Formule	$BiFeWO_6$
Dimensions	Poudre avec cristallites de 0,5-1 μm (MEB)
Paramètres de maille	$a = b = c = 10.3886(2)$ Å
Groupe d'espace	*F d-3m*
Volume (Å^3)	1121,16(2)
Z	8
Masse molaire (g.mol^{-1})	544,76
Masse volumique (g.cm^{-3})	6,4536
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	54,290

Tableau 22 : Positions atomiques de la phase $BiFeWO_6$

Atomes	Ox.	Positions	Occupation	x	y	z	Uiso
Bi	+3	16d	0,5	5/8	5/8	5/8	0,0365
Fe	+3	16c	0,5	1/8	1/8	1/8	0,0871
W	+6	16c	0,5	1/8	1/8	1/8	0,0871
O	-2	48f	1	0.446	1/4	1/4	0,0714

Dans la publication de Ramanan et al., il est également indiqué que la substitution du fer par le chrome est possible pour cette phase pyrochlore lacunaire. Nous avons donc exploré d'autres possibilités de substitutions cationiques dans ce composé sur les sites A

= Bi et B = Fe. Les résultats répertoriés dans le tableau X, indiquent qu'effectivement seule la substitution du fer(III) par le chrome(III) semble pouvoir être réalisée, les ions Fe^{3+} et Cr^{3+} ayant très souvent les mêmes environnements chimiques. Ces synthèses ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour $BiFeWO_6$.

		A		
		Bi	Sb	Pb
B	Fe	$BiFeWO_6$	Sb_2O_3+Fe_2WO_6	Fe_2WO_6
	Cr	$BiCrWO_6$	Sb_2O_3+Cr_2WO_6	Cr_2WO_6
	Mn	-	Sb_2O_3	-
	Co	-	Sb_2O_3	-

Tableau 23 : Synthèses exploratoires pour $A(B_{0,5}W_{0,5})O_6$

Des mesures de transmittance ont été effectuées sur les échantillons au fer et au chrome afin de pouvoir comparer leur gap optique avec celui référencé pour $BiFeWO_6$ dans la littérature.

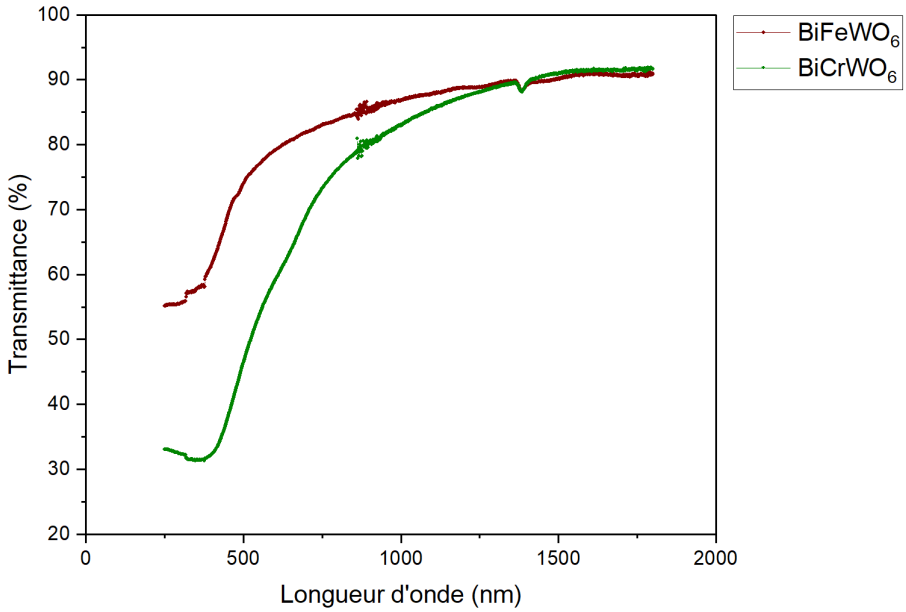


Figure 44 : mesures de transmittance avec sphère intégrante pour $BiFeWO_6$ et $BiCrWO_6$

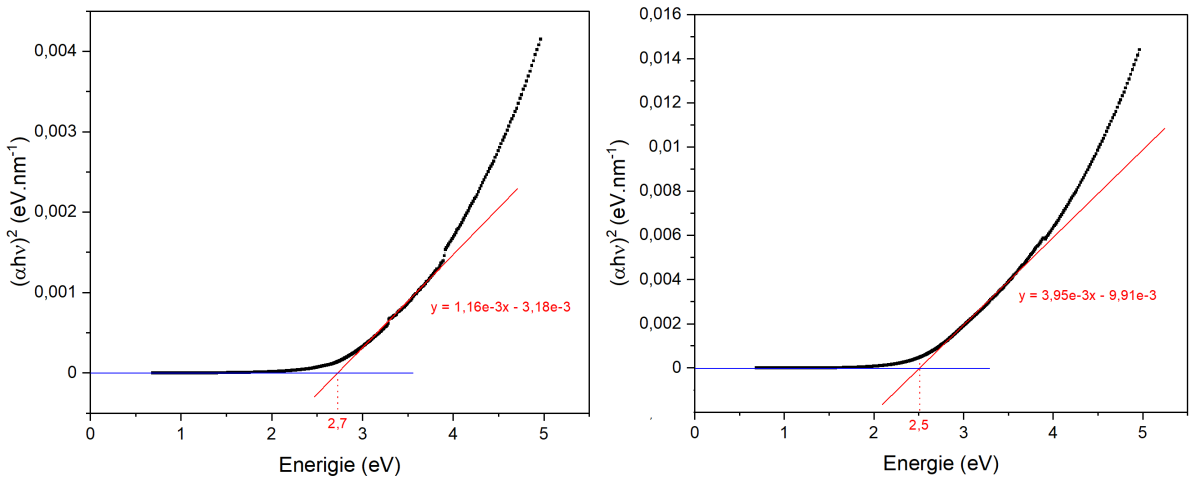


Figure 45 : méthode de Tauc appliquée aux deux échantillons, $BiFeWO_6$ à gauche et $BiCrWO_6$ à droite

Les gaps optiques des deux oxydes ont été déterminés avec la méthode de Tauc. Le gap optique de $BiFeWO_6$ est estimé à 2,7 eV et celui de $BiCrWO_6$ estimé à 2,5 eV. Malati et col. ont obtenu un gap optique de 2,11 pour l'oxyde $BiFeWO_6$[7], la différence entre ces deux valeurs peut provenir de la qualité de l'échantillon mesuré. En effet la présence de phase secondaire ainsi que la granulométrie des échantillons peuvent expliquer ces différences. Des phénomènes d'interférences peuvent apparaître si la taille des cirstallites est trop petite (de l'ordre d'une centaine de nanomètre). Le gap optique de l'oxyde au chrome est plus petit que celui au fer, cela a également été remarqué entre les gaps de $Bi_6(Fe_{5/6}\ W_{1/6})_4W_4O_{28}$ et $Bi_6(Cr_{5/6}\ W_{1/6})_4W_4O_{28}$.

5. Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'investigation du système chimique Bi-(Cr,Fe)-W-O par voie solide et hydrothermale, avec plus largement quelques essais de substitutions. Cette investigation a permis de lever quelques zones d'ombres qui étaient présentes dans ce système, notamment sur l'existence des différentes phases $BiFeWO_6$ référencés dans plusieurs publications. Dans cette étude, un nouvel oxyde $Bi_6(M_{5/6}\ W_{1/6})_4W_4O_{28}$ (M = Fe, Cr), également nommé $Bi_6M_{3,33}W_{4,67}O_{28}$, a été découvert et sa structure cristallographique ainsi que ses propriétés physiques ont été étudiées. Des monocristaux ainsi que des échantillons polycristallins monophasés de cette nouvelle phase ont pu être obtenus grâce à une voie de synthèse originale. La phase $BiFeWO_6$ de type pyrochlore a également été obtenue par une autre voie de synthèse. Finalement, ce système chimique apparaît peu riche en phases au vu des nombreuses synthèses qui ont été réalisées.

Concernant les propriétés magnétiques, nous avons pu confirmer qu'aucune mise en ordre magnétique à longue distance ne s'établit à basse température dans ce composé grâce à la diffraction des neutrons à basse température. Cependant une anomalie diélectrique a été découverte dans les alentours de 300°C avec une mesure de spectroscopie d'impédance, celle-ci pourrait indiquer l'existence de ferroélectricité à température ambiante. La présence de la ferroélectricité à température ambiante nécessiterait que le groupe d'espace du composé soit non-centrosymétrique[29], or pour l'instant les analyses cristallographiques soutiennent le groupe d'espace centrosymétrique $P4_2/mnm$. Une analyse de génération de seconde harmonique sur un cristal aminci permettrait de donner une réponse irréfutable. Le composé étant trop opaque sous forme de poudre une telle mesure n'a pas pu être effectuée, la réalisation d'un monocristal de plusieurs millimètre permettrait de réaliser un monocristal aminci qui sera assez transparent pour une telle mesure. A l'heure actuelle, aucune preuve ne permet donc de trancher cette problématique.

Il pourrait être intéressant également de caractériser la probable activité photo-catalytique du nouveau composé, car de nombreuses publications montrent que le composé pyrochlore $BiFeWO_6$ a ce genre de propriétés[6–8,23]. Ce dernier permettrait notamment de traiter des eaux polluées[22] dans le spectre de la lumière visible, ce qui donne une perspective écologique et durable aux possibles applications. Des tests de propriétés photo-catalytiques n'ont pu être réalisés car le laboratoire ne dispose pas du matériel nécessaire.

6. Bibliographie

(1) Villars, P.; Cenzual, K.; Gladyshevskii, R. Handbook of Inorganic Substances. 1817.

(2) Ramanan, A.; Subbanna, G. N.; Gopalakrishnan, J.; Rao, C. N. R. Novel Phases and Structural Transitions in Chromium and Iron Substituted Bismuth Tungstates, Bi2-XMxWO6 (M=Cr,Fe). *Rev. Chim. Miner.* **1983**, *20*, 576–587.

(3) Ivanova, L. A.; Venevtsev, Yu. N. Preparation and Properties of New Compounds Bi3+(B_(1-x)^I B_x^II)O4 of the Stibiotantalite Type. **1980**, *16*, 1252–1254.

(4) Kargin, Yu. F.; Nelyapina, N. I.; Skorikov, V. M. Synthesis and Investigation of Phases with a Sillenite Structure in the Bi2O3-MoO3(WO3)-EO(E2O3) Systems. **1983**, *28*, 165–167.

(5) Rout, J.; Parida, B. N.; Das, P. R.; Choudhary, R. N. P. Structural, Dielectric, and Electrical Properties of BiFeWO6 Ceramic. *J. Electron. Mater.* **2014**, *43* (3), 732–739. https://doi.org/10.1007/s11664-013-2923-2.

(6) Radha, R.; Srinivasan, A.; Manimuthu, P.; Balakumar, S. Tailored Sunlight Driven Nano-Photocatalyst: Bismuth Iron Tungstate ($BiFeWO_6$). *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (39), 10285–10292. https://doi.org/10.1039/C4TC02284J.

(7) Malathi, A.; Arunachalam, P.; Grace, A. N.; Madhavan, J.; Al-Mayouf, A. M. A Robust Visible-Light Driven BiFeWO 6 /BiOI Nanohybrid with Efficient Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *412*, 85–95. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.199.

(8) Senthil, R. A.; Osman, S.; Pan, J.; Sun, Y.; Kumar, T. R.; Manikandan, A. A Facile Hydrothermal Synthesis of Visible-Light Responsive BiFeWO6/MoS2 Composite as Superior Photocatalyst for Degradation of Organic Pollutants. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (15), 18683–18690. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.093.

(9) Oszlányi, G.; Sütő, A. *Ab Initio* Structure Solution by Charge Flipping. *Acta Crystallogr. A* **2004**, *60* (2), 134–141. https://doi.org/10.1107/S0108767303027569.

(10) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229* (5). https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737.

(11) Varma, A.; Mukasyan, A. S.; Rogachev, A. S.; Manukyan, K. V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (23), 14493–14586. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279.

(12) Kakihana, M.; Börjesson, L.; Eriksson, S.; Svedlindh, P. Fabrication and Characterization of Highly Pure and Homogeneous $YBa_2Cu_3O_7$ Superconductors from Sol-gel Derived Powders. *J. Appl. Phys.* **1991**, *69* (2), 867–873. https://doi.org/10.1063/1.347325.

(13) Yahya, N.; Zakariah, M. H. Synthesis and Characterization of $YBa_2Cu_3O_7$ (Y123) via Sol–Gel Method for Development of Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12* (10), 8147–8152. https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4527.

(14) Kubel, F.; Pantazi, M.; Hagemann, H. Ba2.2Ca0.8Mg4F14, a New "Solid Solution Stabilized" Matrix for an Intense Blue Phosphor. *Cryst. Res. Technol.* **2011**, n/a-n/a. https://doi.org/10.1002/crat.201000624.

(15) Kubel, F.; Wandl, N.; Pantazi, M. Structural Studies on Ba2SrMg4F14 and Ba2MM Mg4F14 (M = Ca, Sr, Ba). 5.

(16) Savborg, O.; Lundberg, M. Structures of Niobium and Tantalum Oxide Fluorides Containing Lone Pair Ion. *J. Solid State Chem.* **1985**, *57* ((*)), 135–142. https://doi.org/10.1016/S0022-4596(85)80001-3.

(17) Rout, J.; Parida, B. N.; Das, P. R.; Choudhary, R. N. P. Structural, Dielectric, and Electrical Properties of BiFeWO6 Ceramic. *J. Electron. Mater.* **2014**, *43* (3), 732–739. https://doi.org/10.1007/s11664-013-2923-2.

(18) Papon, P.; Leblond, J.; Meijer, P. H. E. *Physique Des Transitions de Phase - Concepts et Applications*, Dunod.

(19) *Bilbao Crystallographic Server.*

(20) Ehrenfest, P. Phase Changes in the Ordinary and Extended Sense Classified According to the Corresponding Singularities of the Thermodynamic Potential.

(21) Mafa, P. J.; Ntsendwana, B.; Mamba, B. B.; Kuvarega, A. T. Visible Light Driven $ZnMoO_4$ /$BiFeWO_6$ /RGO Z-Scheme Photocatalyst for the Degradation of Anthraquinonic Dye. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (33), 20605–20616. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05008.

(22) Senthil, R. A.; Sun, M.; Pan, J.; Osman, S.; Khan, A.; Sun, Y. Facile Fabrication of a New BiFeWO6/α-AgVO3 Composite with Efficient Visible-Light Photocatalytic Activity for Dye-Degradation. *Opt. Mater.* **2019**, *92*, 284–293. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.046.

(23) A., P.; Arunachalam, P.; A., S.; J., M.; Al-Mayouf, A. M. Synthesis of BiFeWO6/WO3 Nanocomposite and Its Enhanced Photocatalytic Activity towards Degradation of Dye under Irradiation of Light. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *559*, 83–91. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.031.

(24) A., P.; Arumugam, M.; Arunachalam, P.; Al-Mayouf, A. M.; J., M.; Theerthagiri, J.; Choi, M. Y. Fabrication of Visible-Light Active BiFeWO6/ZnO Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *586*, 124294. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124294.

(25) Chand, P.; Vaish, S.; Kumar, P. Structural, Optical and Dielectric Properties of Transition Metal (MFe2O4; M = Co, Ni and Zn) Nanoferrites. *Phys. B Condens. Matter* **2017**, *524*, 53–63. https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.08.060.

(26) Viezbicke, B. D.; Patel, S.; Davis, B. E.; Birnie, D. P. Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System: Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination. *Phys. Status Solidi B* **2015**, *252* (8), 1700–1710. https://doi.org/10.1002/pssb.201552007.

(27) Subramanian, M. A.; Aravamudan, G.; Subba Rao, G. V. Oxide Pyrochlores a Review. *Prog. Solid St. Chem.* **1983**, *15*, 55–143.

(28) Pannetier, J. La Structure Pyrochlore : Approche Théorique Par Un Modèle d'énergie de Réseau- Nouveaux Matériaux. **1974**.

(29) Zheludev, I. S. Ferroelectricity and Symmetry; Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D., Eds.; Solid State Physics; Academic Press, 1971; Vol. 26, pp 429–464. https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60494-4.

Chapitre 4 : Étude de l'oxychlorure $Co_{6-x}Zn_x(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$, cristallogenèse et mesures magnétiques

1. Introduction **141**

2. Synthèses **143**

2.1. Cristallogenèse : monocristaux pour les propriétés diélectriques et la diffraction des neutrons 143

2.2. Synthèses d'échantillons polycristallins 146

3. Structures cristallines **149**

4. Études des propriétés magnétiques de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ **152**

4.1. Mesures macroscopiques 152

4.2. Diffraction des neutrons sur poudre (D2B+D20) 154

5. Influence de la dilution magnétique sur les propriétés magnétiques ... **156**

5.1. Études par diffraction RX sur monocristaux et sur poudre 156

5.2. Comportements magnétiques 159

5.3. Diffraction des neutrons sur poudre de $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$ à basse température 160

6. Détermination des propriétés diélectriques **162**

7. Conclusion **165**

8. Bibliographie **166**

1. Introduction

Au cours de la dernière décennie, la recherche de nouveaux matériaux magnéto-électriques s'est intensifiée. Une attention particulière a été accordée aux matériaux multiferroïques dans lesquels coexistent à la fois des ordres ferroélectriques et ferromagnétiques. Pour les composés multiferroïques de type I, la ferroélectricité et l'ordre magnétique se produisent indépendamment : il en résulte un couplage magnétoélectrique faible. Au contraire, dans les composés multiferroïques de type II, la ferroélectricité résulte de l'apparition de l'ordre magnétique. Dans ce cas, le couplage magnétoélectrique est plus fort. Ces dernières années, les orthotellurates de métaux de transition, M_3TeO_6, avec des structures liées au corindon, où M = Mn, Co, Ni, Cu, ont été largement étudiés pour leurs propriétés multiferroïques potentielles. Par exemple, un effet magnétoélectrique colossal a été signalé pour Ni_3TeO_6[1]. De même que Co_3TeO_6 présente une inversion rare de motifs de domaines ferromagnétiques et ferroélectriques entiers[2]. Les oxotellurates sont également de bons candidats pour concevoir de nouveaux composés multiferroïques. En effet, la synthèse de composés à structure non centrosymétrique peut être favorisée en utilisant des éléments à paire libre stéréochimiquement active tels que Te^{4+}. Les environnements de coordination de Te^{4+} sont sujets à des distorsions de Jahn-Teller (SOJT) de second ordre et sont toujours asymétriques avec une polarisation électrique intrinsèque. C'est parmi les oxyhalogénures M-Te-O-X (M = Fe, Co, Ni, Cu, X = Cl, Br) qu'un exemple de couplage magnéto-électrique a récemment été mis en évidence. Pour $FeTe_2O_5Br$[3], l'apparition d'un ordre magnétique à longue portée à 10 K se fait en conjonction avec l'apparition d'une polarisation électrique, associée à la polarisation des paires d'électrons libres des cations Te^{4+}. Compte tenu de ces considérations, l'étude des composés oxyhalogénés à base de Co^{2+} et de tellure à valence mixte (Te^{4+}/Te^{6+}) est d'un grand intérêt pour la découverte de nouveaux composés multiferroïques.

Parmi ces phases nous nous sommes particulièrement intéressés au composé $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$ dont une première étude a été publiée par Becker et Johnsson[4]. En effet cette phase est la seule connue dans le système chimique Co(II)-Te(IV,VI)-O-Cl découvert à ce jour. Mais surtout, sa structure quadratique ($P4_2/mbc$; $a = b = 8{,}3871$ Å et $c = 18{,}5634$ Å) repose sur un empilement de différents polyèdres de coordination : de deux types de polyèdres différents pour le cobalt (octaédrique [CoO_6] et tétraédrique [CoO_3Cl]) et également deux différents pour le tellure (octaédrique [TeO_6] et tétraédrique [TeO_3E] avec E sa paire libre). Les octaèdres de [CoO_6] sont reliés par les arêtes et forment des dimères [Co_2O_{10}] qui sont à leur tour reliés par les sommets aux tétraèdres [CoO_3Cl]. Cela forme une sous-structure 3D (Figure 1) constituée de sites A octaédriques et B tétraédriques et dans laquelle plusieurs interactions d'échange magnétique seront possibles : entre octaèdres J_{AA}, entre tétraèdre J_{BB}, entre octaèdre et tétraèdre J_{AB}. Ceci conduit souvent à l'obtention de structures antiferromagnétiques complexes comme celles

observées dans les oxides de tellure (VI) Co_5TeO_8[5] et Co_3TeO_6[2]. L'article de Becker et Johnsson, portait sur la synthèse sous la forme de monocristaux et la structure cristalline de ce composé. Néanmoins, les cristaux obtenus n'étaient pas de taille suffisante pour réaliser des contacts électriques pour les mesures des propriétés diélectriques. De même, aucun échantillon polycristallin monophasé n'a pu être obtenu afin de mesurer les propriétés magnétiques.

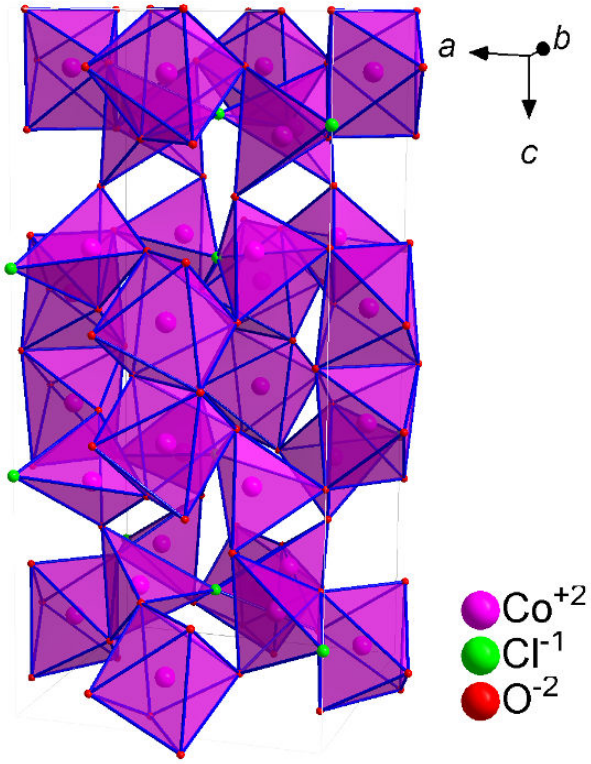


Figure 1 : Sous structure 3D à base d'octaèdre [CoO_6] et tétraèdres [CoO_3Cl] dans $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$

A la vue du potentiel de cette structure cristalline pour engendrer des propriétés magnétoélectriques intéressantes, nous avons décidé de retravailler les synthèses afin de faire croitre de plus gros cristaux, d'obtenir un échantillon polycristallin monophasé et d'étudier les propriétés physiques de cette phase $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$. Il nous est apparu également intéressant d'étudier la dilution magnétique en substituant le Co^{2+} des sites tétraédriques par du Zn^{2+}. En effet le zinc a une affinité particulière pour occuper des sites tétraédriques ce qui permet de faire l'étude de l'évolution des propriétés magnétiques en ne modifiant les interactions magnétiques que sur un seul type de site. Ceci a été notamment effectué pour le spinelle $CoCr_2O_4$ qui est un composé multiferroïque de type II[6]. Dans cette phase cubique *Fd*-3*m* centrosymétrique, la polarisation électrique est engendrée par l'apparition d'une phase magnétique conique modulée qui localement supprime la centrosymétrie. La dilution magnétique opérée sur les sites tétraédriques pour la série de composés $Co_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ engendre la disparition progressive de la phase

magnétique modulée au profit d'un ordre antiferromagnétique frustré et donc la suppression de la polarisation électrique. Cette étude a permis de mieux comprendre l'origine de la structure magnétique conique modulée. Une étude similaire sur la série de composés $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$ peut être intéressante.

Dans ce chapitre nous présentons dans un premier temps, les études de croissance cristalline et de synthèses d'échantillons polycristallins de $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$ ainsi que les études structurales. Nous présentons également les études des propriétés magnétiques et diélectriques, caractérisées par les techniques macroscopiques et par diffraction des neutrons. Dans un second temps, nous présenterons l'étude des dilutions magnétiques réalisées par substitution du Co^{2+} par le Zn^{2+} sur les sites tétraédriques pour la série de composés $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$ et les caractérisations de leurs propriétés magnétiques.

2. Synthèses

2.1. Cristallogenèse : monocristaux pour les propriétés diélectriques et la diffraction des neutrons

Comme précisé précédemment, des monocristaux de grande taille étaient nécessaires pour pouvoir effectuer des mesures diélectriques et de diffraction des neutrons. Becker et Johnsson[4] ont obtenu de petit monocristaux par migration de matière auto-générée par la pression partielle de $CoCl_2$ obtenu dans le tube scellé à 600°C. Ces conditions ne sont pas optimales et ne permettent pas l'obtention de cristaux de tailles importantes.

La technique de croissance cristalline par transport en phase vapeur permet un meilleur contrôle des conditions de croissance et permet donc de converger vers des croissances plus optimales en termes de temps et de qualité du cristal. Cette technique est décrite dans le chapitre 1. En transport en phase vapeur, il convient au départ de déterminer le meilleur agent de transport de par ses propriétés physiques ($T°_f$, $T°_{sub}$, etc) et ses affinités chimiques réactionnelles qu'il peut avoir avec les réactifs. Pour des réactifs à base d'oxydes de cobalt(II) et d'oxyde de tellure(IV et/ou VI), le transport en phase vapeur peut se faire avec le dichlore Cl_2[7]. Une légère pression partielle de dichlore suffit pour que ce dernier réagisse avec des oxydes de cobalt et de tellure en formant des espèces volatiles telles que $CoCl_2$, CoOCl, $TeCl_4$, TeO_2Cl_2. Ces espèces migrent et se ré-agencent ensuite vers l'autre extrémité du tube grâce au gradient de pression induite par le

gradient de température imposé. Des premiers tests ont été réalisés avec les mêmes précurseurs que ceux utilisés par Becker et Johnsson et le dichlore comme agent de transport. Le chlorure de platine(II) $PtCl_2$ a été utilisé comme source de dichlore. En effet il se décompose en platine et en dichlore à partir de 581°C. Ceci a permis une application de la pression partielle de dichlore sans avoir à manipuler directement ce gaz. La masse du $PtCl_2$ introduite dans le mélange réactionnel permet de contrôler la pression de Cl_2 qui sera générée par sa décomposition à haute température.

Selon Becker et Johnsson[4], la phase se forme à 600°C. Par conséquent il semble que la température de la zone de cristallisation soit optimale à 600°C. Ainsi deux cas de figure étaient possibles : l'un où la température de la source est de 600-ΔT°C (réactions de transports exothermiques) et l'autre où sa température est de 600+ΔT°C (réactions de transports endothermiques). Dans la littérature, il est fait référence à des réactions de transports exothermiques dans la grande majorité des cas avec l'agent de transport Cl_2[7–10]. De même que dans la majorité des cas un gradient de 100°C était utilisé, générant des vitesses de croissance pouvant aller jusqu'au millimètre par jour.

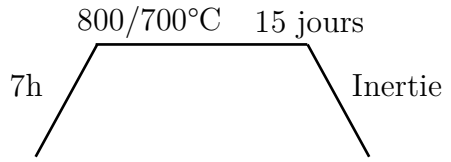
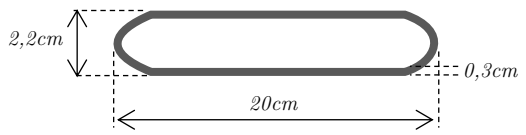
Programme en température	*Dimensions du tube scellé*
	

Figure 2 : Programme en température et dimensions des tubes scellés

A l'essai 1, de très petits cristaux de la phase souhaitée se sont formés dans la zone source à 700°C. Cependant aucun transport ne s'est produit. La phase s'étant formée en présence de Cl_2 à 700°C, la température de la zone source a par conséquent été changée à 800°C pour appliquer 700°C dans la zone de cristallisation. L'essai 2 confirme bien que l'augmentation de 100°C de chaque côté permet au transport de s'effectué. Cependant les monocristaux obtenus dans la ZR (Zone de cristallisation) étaient trop petits. Un essai dans les mêmes conditions avec Co_5TeO_8 a permis d'augmenter la taille des cristaux d'un facteur 10. La pression en agent de transport Cl_2 a ensuite était optimisée. L'essai 4 a permis d'obtenir des monocristaux de plusieurs millimètres. L'utilisation de Co_5TeO_8 permet de simplifier le protocole de synthèse car ce dernier ne nécessite pas l'utilisation de boite à gants, il est stable à l'air. Lors du transport vapeur, une partie du Te^{6+} est réduit en Te^{4+}, permettant la formation de la phase souhaitée.

Tableau 1 : essais réalisés en transport vapeur (m_{ZR} : masse de monocristaux présent dans la zone de cristallisation)

Essais	Précurseurs	$T_2 \rightarrow T_1$ (°C)	P_{Cl2} (bar)	m_{ZR} (g)	Résultats
1	$\{6CoO+TeO_3+2TeO_2\}_{1g}$ $\{PtCl_2\}_{0,1g}$	700 → 600	1,5→1,4	0	-ZR : Rien -S : $CoTeO_3+Co_6Te_2O_{12}Cl_2$ +Pt
2	$\{6CoO+TeO_3+2TeO_2\}_{1g}$ $\{PtCl_2\}_{0,1g}$	800 → 700	1,6→1,5	0,001	-ZR : Monocristaux $Co_6Te_2O_{12}Cl_2$ (0,05-0,1mm) -S : $CoTeO_3+Co_6Te_2O_{12}Cl_2$ +Pt
3	$\{Co_5TeO_8\}_{1g}$ $\{PtCl_2\}_{0,1g}$	800 → 700	1,6→1,5	0,01	-ZR : Monocristaux $Co_6Te_2O_{12}Cl_2$ (0,5-1mm) -S : Co5TeO8+Pt+ $Co_6Te_2O_{12}Cl_2$
4	$\{Co_5TeO_8\}_{1g}$ $\{PtCl_2\}_{0,2g}$	800 → 700	3,2→3	0,1	-ZR : Monocristaux $Co_6Te_2O_{12}Cl_2$ (1-2mm) -S : Co_5TeO_8+Pt+ $Co_6Te_2O_{12}Cl_2$

.

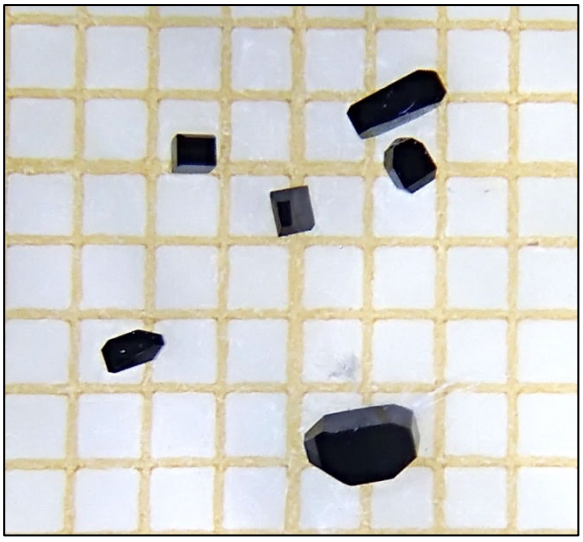


Figure 3 : monocristaux de $Co_6Te_2O_{12}Cl_2$ obtenus à l'issu de l'essai 4. Ils sont présentés sur papier millimétré

Concernant la cristallogenèse de monocristaux $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$, la méthode est identique à celle des monocristaux $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$. Les mêmes conditions de synthèse que pour l'essai 4 ont été appliqués à deux précurseurs avec substitution au zinc $Co_4Zn_1TeO_8$ et $Co_3Zn_2TeO_8$. Des monocristaux de $Co_{4.55}Zn_{0.55}Te_2O_{12}Cl_2$ et $Co_{3.9}Zn_{1.1}Te_2O_{12}Cl_2$ ont été obtenus avec des tailles allant de 1 à 3 mm également. Les

autres monocristaux de $Co_{4.55}Zn_{0.55}Te_2O_{12}Cl_2$ et de $Co_{3.9}Zn_{1.1}Te_2O_{12}Cl_2$ ont été caractérisés cristallographiquement de manière plus approfondie pour localiser les sites de substitutions préférentielles de Zn dans la structure.

2.2. Synthèses d'échantillons polycristallins

L'enjeu était de mettre au point un protocole permettant d'obtenir des échantillons polycristallins et monophasés de $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$, en grande quantité pour l'étude des propriétés magnétiques, avec des analyses macroscopiques et par diffraction des neutrons. Les précurseurs utilisés ont été l'oxyde de tellure(IV) TeO_2, l'oxyde de tellure(VI) TeO_3, l'oxyde de cobalt(II) CoO et le chlorure de cobalt(II) anhydre $CoCl_2$.

L'oxyde de tellure(VI) n'étant pas disponible auprès des fournisseurs de produits chimiques, celui-ci a été synthétisé au laboratoire. Il a été obtenu par décomposition de l'acide tellurique H_6TeO_6 en TeO_3 à 300°C sous air. Il est important de ne pas dépasser les 350°C, car à partir de cette température TeO_3 commence à se réduire lentement en TeO_2. Un traitement à l'acide chlorhydrique (38%) a été appliqué au produit obtenu afin d'éliminer les faibles traces de TeO_2, HCl n'attaquant pas TeO_3. Le produit ainsi obtenu est TeO_3 monophasé.

L'oxyde de cobalt(II) est un composé très sensible à l'air et s'oxyde assez rapidement en Co_3O_4, de même que $CoCl_2$ anhydre est très hygroscopique et donc très sensible à l'humidité de l'air. Par conséquent, il a été indispensable de manipuler ces précurseurs en boite à gants en atmosphère inerte.

Afin d'obtenir la phase désirée à partir des différents précurseurs nous avons dû réaliser les synthèses en tubes scellés sous vide. En effet, lors de synthèse sous air, TeO_3 et TeO_2 ont tendance à se sublimer au-dessus de 700°C. TeO_3 a également tendance à se réduire en TeO_2 au-dessus de 350°C et CoO à s'oxyder en Co_3O_4. CoO, $CoCl_2$ et TeO_3 n'étant pas stables à haute température sous air. Il est donc très difficile de garder les bons degrés d'oxydation et les rapports stœchiométriques entre les différents cations Co^{2+}, Te^{4+}, Te^{6+}, en synthèse à l'air.

Dans un premier temps les précurseurs ont été mélangés en proportions stœchiométriques correspondant à la formule chimique $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$, et incorporés dans un tube en quartz qui est ensuite scellé sous vide. Puis le tube scellé a été mis au four à 700°C pendant 10h (Figure 4). Lors de ce premier essai nous avons bien obtenu la phase $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$, mélangée avec $CoTeO_3$ et TeO2. $CoCl_2$ ayant tendance à s'évaporer, et à former une pression partielle à haute température. Par conséquent, dans un second temps, la proportion de $CoCl_2$ a été doublée et l'excès restant dans le produit obtenu a été enlevé avec de l'éthanol, $CoCl_2$ étant très soluble dans ce

dernier (Figure 5.a et b). La solution était ensuite filtrée sous Büchner et la poudre rincée plusieurs fois à l'éthanol (Figure 5.c). Le produit ainsi obtenu était la phase souhaitée avec une impureté inconnue en quantité infime, une analyse Rietveld avec le modèle structural de la base de données ICSD (code 413745) le confirme bien (Figure 6 et Tableau 3). La quantité de poudre obtenue était de 10g, ce qui est une quantité largement suffisante pour une analyse de diffraction des neutrons. Tous les essais de synthèses réalisés sont répertoriés dans le Tableau 2.

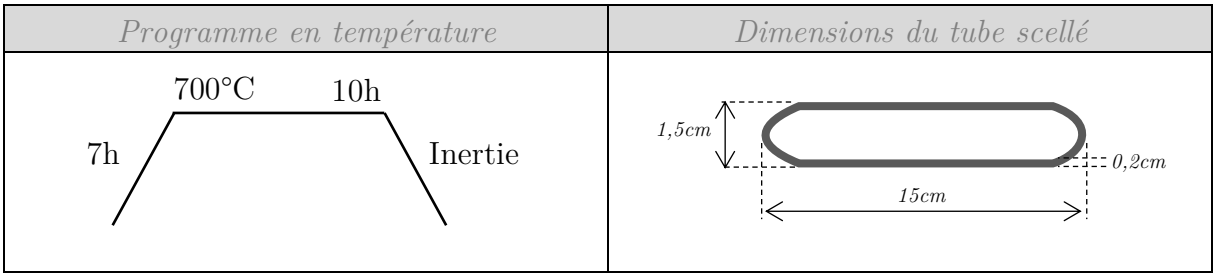


Figure 4 : Programme en température et dimensions des tubes scellés

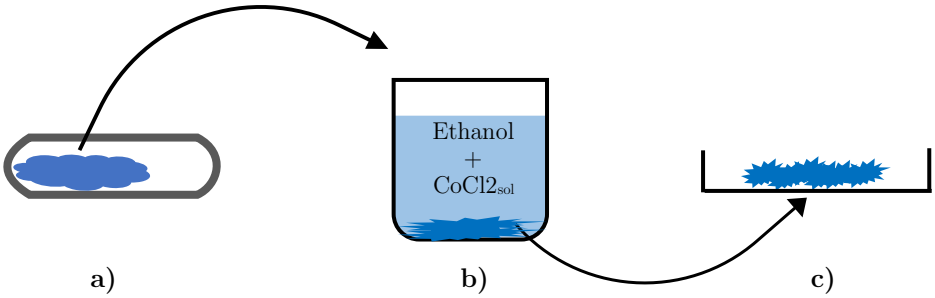


Figure 5 : étapes constituantes du post-traitement du produit nécessaire afin d'obtenir le composé. a) ouverture du tube scellé, b) solubilisation et c) séchage

Tableau 2 : essais de synthèses d'échantillons polycristallins de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$

	Programme Temp.	CoO	$CoCl_2$	TeO_3	TeO_2	Résultats
1	600°C/10h	5	1	1	2	$Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ + $CoTeO_3$ +TeO_2
2	700°C/10h	5	1	1	2	$Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ + $CoTeO_3$
3	800°C/10h	5	1	1	2	$Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ + $CoTeO_3$ +$CoCl_2$
4	700°C/10h	5	2	1	2	$Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ + $CoCl_2$

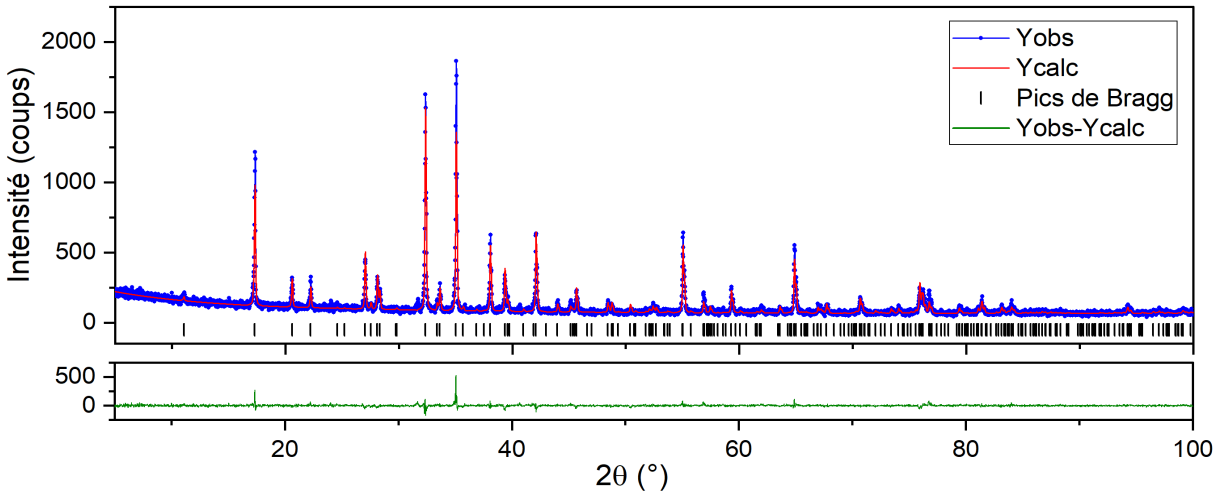


Figure 6 : Analyse Rietveld de l'échantillon issu de l'essai 4

Tableau 3 : Facteurs d'accord de l'analyse Rietveld

R_{obs}	6,30
$_wR_{obs}$	7,52
R_{Bragg}	9,88
R_p	9,17
$_wR_p$	11,75
GOF	1,33

Afin d'effectuer une dilution magnétique sur la phase $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$, le cobalt(II) a été substitué par du zinc(II) dans différentes proportions. Il était envisagé que le zinc(II) se substituerait préférentiellement au cobalt(II) qui est en configuration tétraédrique [CoO_3Cl], il est bien connu dans la littérature que lorsque deux sites de substitutions tétraédriques et octaédriques sont possibles, le zinc(II) aura une préférence pour les sites tétraédriques[11,12].

La méthode de synthèse en poudre développée pour le composé $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ a été réutilisée pour les composés substitués au zinc(II) $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$. Deux taux de substitutions ont été testés. Les deux composés $Co_{5,45}Zn_{0,55}Te_3O_{12}Cl_2$ et $Co_{4,9}Zn_{1,1}Te_3O_{12}Cl_2$ ont été synthétisés avec x=0,55 et x=1,1 respectivement. Les précurseurs utilisés sont CoO, ZnO, TeO_2, TeO_3 et $CoCl_2$. Les synthèses réalisées sont répertoriées dans le Tableau 4. Ces deux synthèses ont été un succès, les poudres obtenues sont monophasées (Figure 7.a et b). Il était difficile de confirmer la substitution du cobalt(II) par le zinc(II) car le caractère monophasé du produit n'est pas une preuve absolue. En effet le zinc pourrait très bien avoir réagi entièrement avec $CoCl_2$ pour former $ZnCl_2$ et être par la suite dissous dans l'éthanol. De même la substitution de Co^{2+} par Zn^{2+} ne change quasiment pas les paramètres de maille du fait de la très faible différence de rayon ionique entre ces deux

cations. Ainsi l'analyse en diffraction des neutrons de ces échantillons de poudre permettra de confirmer ou non la substitution et également de préciser le ratio x réel et la localisation préférentielle de cette substitution.

Tableau 4 : synthèses réalisées pour x=0,55 (n°1) et x=1,1 (n°2)

	Programme Temp.	CoO	ZnO	$CoCl_2$	TeO_3	TeO_2	Résultats
1	700°C/10h	4,45	0,55	2	1	2	$Co_{5,45}Zn_{0,55}Te_3O_{12}Cl_2$
2	700°C/10h	3,9	1,1	2	1	2	$Co_{4,9}Zn_{1,1}Te_3O_{12}Cl_2$

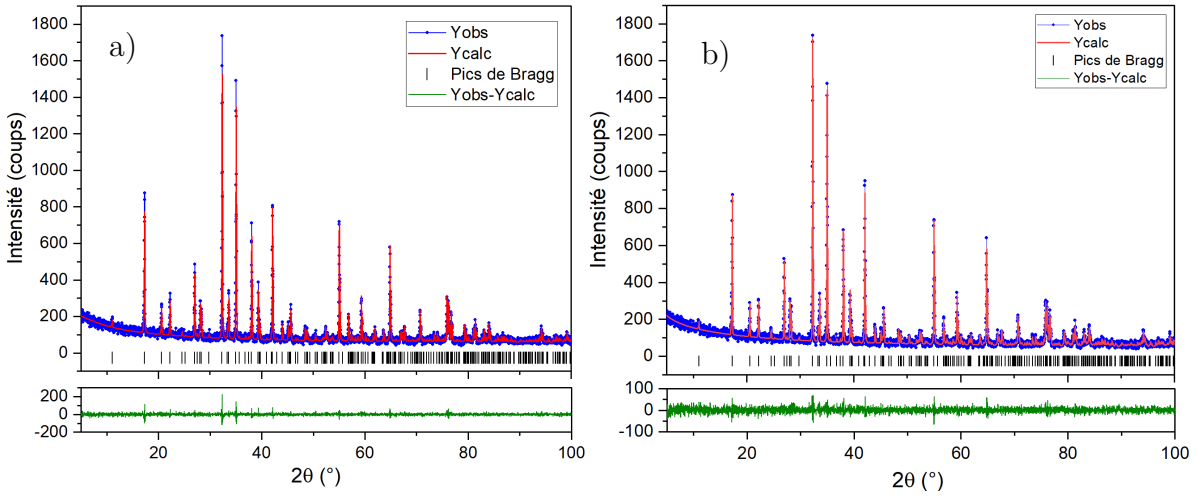


Figure 7 : a) et b) analyses Le Bail des diagrammes RX poudre des produits obtenus avec x=0,55 et x=1,1 respectivement

3. Structures cristallines

Les monocristaux de $Co_6Te_2O_{12}Cl_2$ obtenus par croissance cristallines étant bien trop grands pour une analyse de diffraction des rayons X, un monocristal de la synthèse a été clivé à plusieurs reprises pour obtenir un monocristal d'une taille de 50 µm environ (Figure 8). Une analyse DRX sur monocristal a été effectuée afin de vérifier que la phase obtenue est bien $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ (Tableau 5). Les paramètres d'enregistrements sont répertoriés dans le Tableau 1 en annexe. Les affinements structuraux ont été effectués avec Jana2006 (Annexe Tableau 2), les facteurs d'accords obtenus sont corrects (R_{obs} = 2,62, R_{all} = 3,01, GOF = 1,89). Les positions atomiques et les paramètres de déplacements atomiques anisotropes affinés sont présentés dans les Tableau 3 et 4 respectivement en annexe. Dans la structure de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ les cations Co^{2+} adoptent deux configurations, l'une octaédrique [$Co1O_6$] et l'autre tétraédrique [$Co2O_3Cl$]. Le cation Te^{4+} adopte une configuration tétraédrique [$Te1O_3E$] avec E sa paire libre stéréochimiquement active $5s^2$, Te^{6+} est en configuration octaédrique [$Te2O_6$]. Les octaèdres [$Co1O_6$] et [$Te2O_6$] sont liés

entre eux par les arrêtes et forment des chaines colinéaires à l'axe c (Figure 9.a). Les tétraèdres [$Co2O_3Cl$] et [$Te1O_3E$] sont reliés entre eux par les sommets et génèrent également une chaine colinéaire à c (Figure 9.b). Ces deux chaines reliées entre elles par les sommets génèrent par la symétrie axiale 4_2 le reste de la maille cristallographique (Figure 9.c,d). La Figure 10 présente d'un autre point de vue ces deux types de chaines.

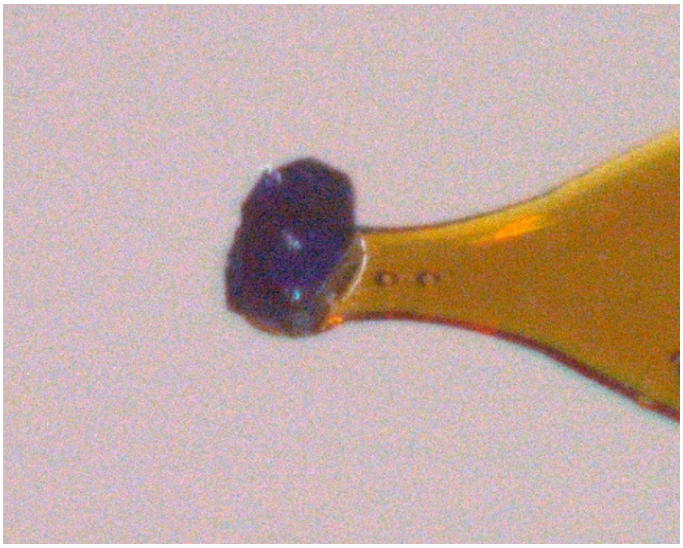


Figure 8 : monocristal monté sur le support plume

Tableau 5 : caractéristiques du monocristal $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$

Formule	$Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$
Dimensions (μm^3)	50 x 50 x 10
Paramètres de maille	$a = b = 8{,}3871(7)$ Å $c = 18{,}5634(19)$ Å
Groupe d'espace	$P\,4_2/mbc$
Volume (Å^3)	1305,81(26)
Z	4
Masse molaire (g.mol^{-1})	999,29
Masse volumique (g.cm^{-3})	5,0830
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	14,485

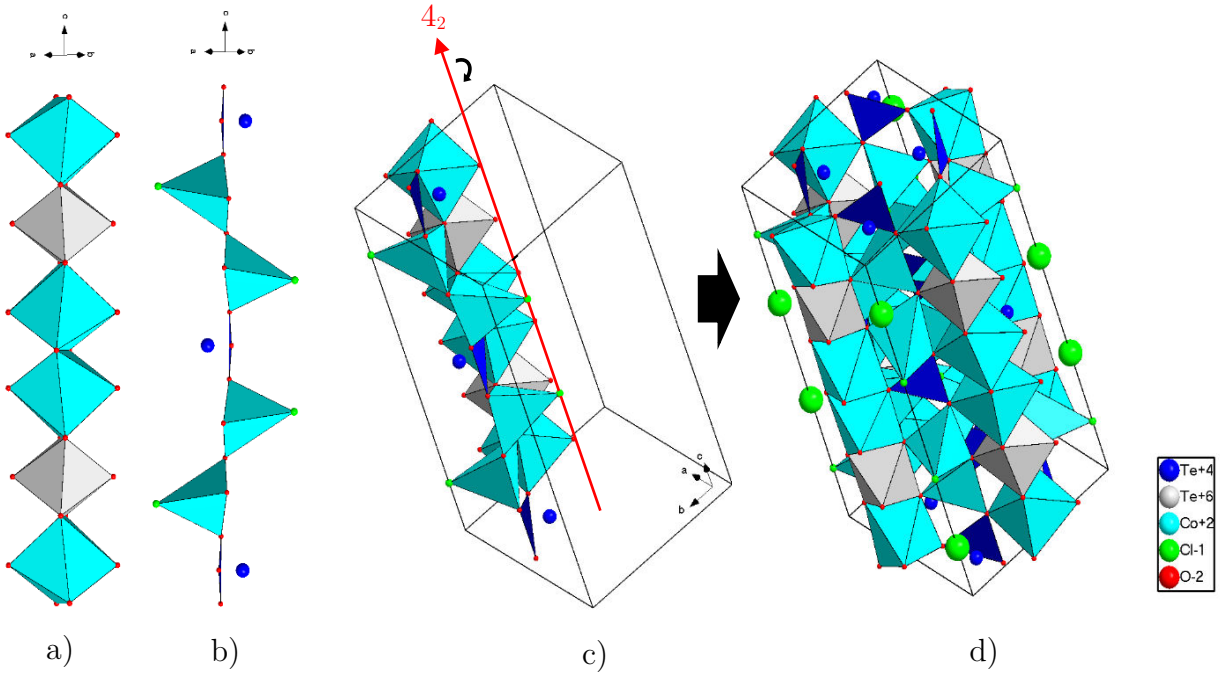


Figure 9 : a) chaine formée par les octaèdres de Te(VI) et Co(II). b) chaine formée par les tétraèdres de Co(II) et Te(IV). c) et d) formation de la maille complète par la symétrie axiale 4_2

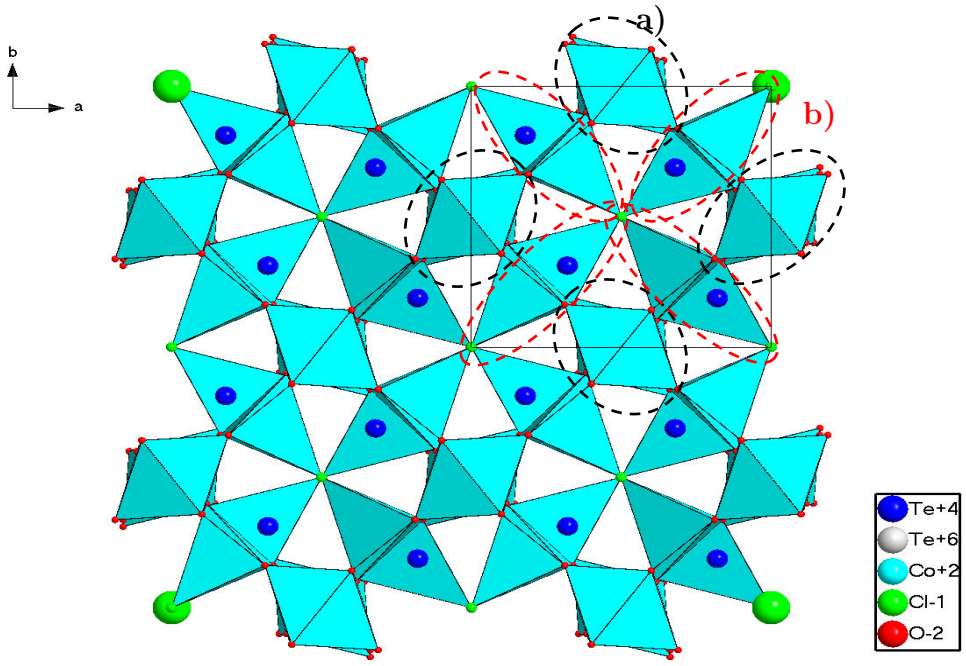


Figure 10 : projection de 4 mailles dans le plan (001) et mise en évidence des deux types de chaines a) et b) décrites précédemment.

4. Études des propriétés magnétiques de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$

4.1. Mesures macroscopiques

Des mesures d'aimantation ont été réalisées sur l'échantillon polycristallin de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ avec un SQUID. La courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé révèle une première transition à 30K puis une deuxième à 16K (Figure 11.a). La courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué enregistrée à 2 K montre une très légère ouverture de l'hystérésis sans qu'aucun moment à saturation ne soit atteint pour un champ magnétique variant entre ±60000 Oe. Ceci est en accord avec un comportement antiferromagnétique avec probablement un léger canting. La régression linéaire du domaine paramagnétique de $1/\chi$ en fonction de la température permet d'affirmer que le comportement magnétique à basse température, ici en dessous de 30 K, est de type antiferromagnétique (Figure 12). En effet, la courbe Curie-Weiss coupe l'axe des abscisses dans ses valeurs négatives.

`

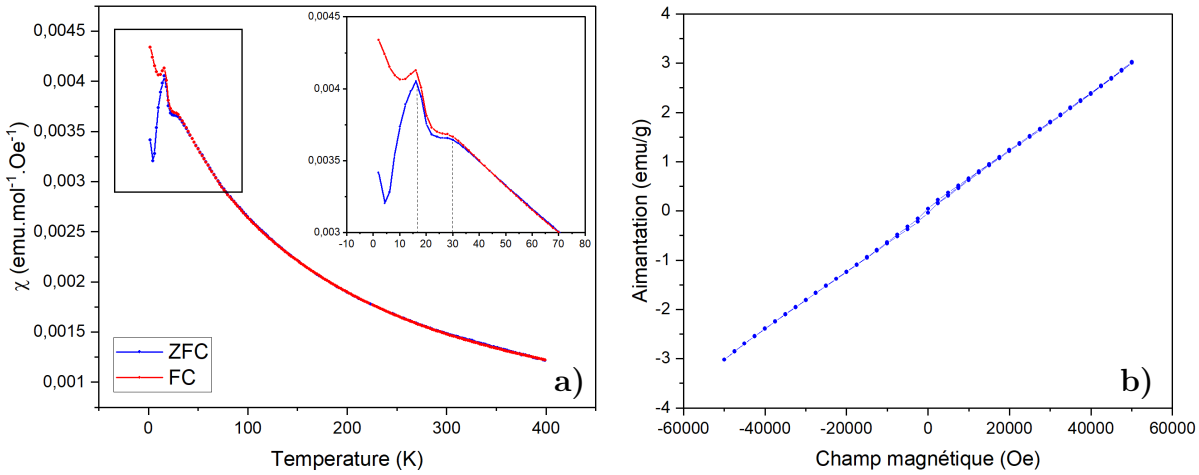


Figure 11 : a) variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et b) aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, mesurées sur échantillon polycristallin de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$.

D'après la loi de Curie-Weiss, la régression linéaire du domaine paramagnétique permet d'accéder au moment magnétique effectif de chaque ion magnétique dans le composé. La pente de cette courbe est égale à l'inverse de la constante de Curie molaire et ensuite le moment effectif mesuré du cation Co^{2+} est déterminé par la relation suivante :

$$\mu_{eff,exp} = \sqrt{\frac{3\,k\,C_{mol}}{N_A\,\mu_B^2}} \times \frac{\sqrt{\alpha}}{\alpha}$$

Avec k : la constante de Boltzmann

C_{mol} : constante de Curie molaire

N_A : le nombre d'Avogadro

μ_B : le magnéton de Bohr

α : le coefficient stoechiométrique de l'élément dans la formule nominale

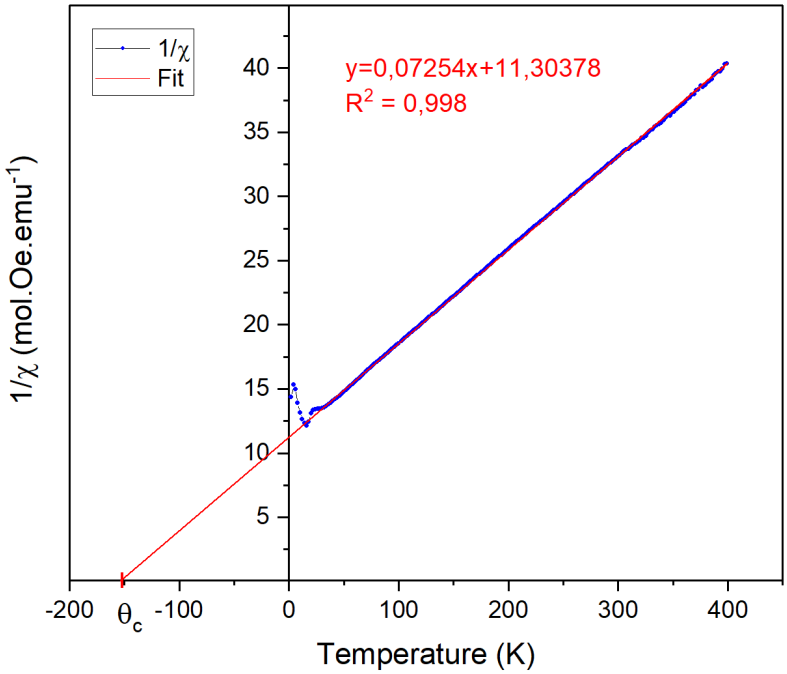


Figure 12 : inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ avec régression linéaire selon la loi Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique

La loi de Curie-Weiss permet d'obtenir la température de Curie θ_C, qui est ici de -155,5 K (Figure 12). La valeur négative de la température de Curie indique que les interactions magnétiques sont de type antiferromagnétique en dessous de la température de Néel (T_N), qui est ici de 30 K. La constante de Curie molaire déterminée est de 13,78 emu.K.Oe^{-1}.mol^{-1}. Ainsi le moment effectif expérimental par cation Co^{2+} est de 4,28 μ_B ce qui est conforme avec les valeurs généralement trouvées dans la littérature. Le moment effectif théorique d'un cation Co^{2+} isolé est de 3,87 μ_B lorsque seules sont prises en compte les contributions de spin. Ceci montre que la contribution orbitalaire n'est pas complétement supprimée par le champ cristallin.

4.2. Diffraction des neutrons sur poudre (D2B+D20)

Des expériences de diffraction des neutrons sur un échantillon polycristallin ont été réalisées afin d'étudier plus en profondeur les comportements magnétiques à basse température de ce composé.

Dans un premier temps, une étude de diffraction des neutrons en température a été effectuée sur l'instrument D20 de l'institut Laue Langevin (ILL). Cet instrument permet, grâce à son flux important de neutrons, d'obtenir rapidement l'évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température (Figure 13). La diffraction des neutrons a confirmé les résultats obtenus par les mesures précédentes sur SQUID. On peut ainsi remarquer l'apparition d'une première transition vers 30 K qui se caractérise par l'apparition de pics supplémentaires. Une seconde transition vers 20 K fait également émerger d'autres pics supplémentaires. On peut remarquer également que seules les intensités des pics supplémentaires varient en fonction de la température. Ceci est en accord avec un comportement de type antiferromagnétique en dessous de 30 K.

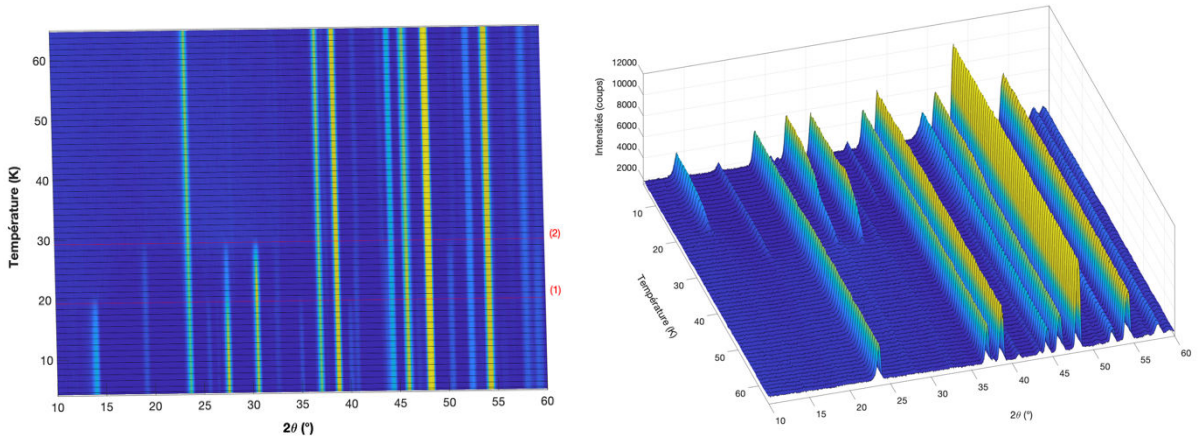


Figure 13 : à gauche évolution des diagrammes de diffraction des neutrons en fonction de la température, à droite, mise en évidence en 3D des évolutions des intensités des pics de diffraction magnétiques.

Par la suite nous avons essayé d'indexer les pics magnétiques qui apparaissent aux deux transitions, à l'aide du programme K_SEARCH[13] présent dans la suite FULLPROF[14]. A 1,5 K, l'ensemble des pics magnétiques et nucléaires peuvent être indexés dans la maille quadratique avec un vecteur de propagation k (0,5 0,5 0), comme le confirme l'affinement par méthode de Le Bail du diagramme correspondant (Figure 14.a). L'ensemble des pics du diagramme à 25 K peut également être indexé avec le même vecteur k. (Figure 14.b). Les facteurs d'accord des affinements par méthode Le Bail sont présentés dans le Tableau 6. Nous avons également procédé à plusieurs tentatives de

résolution des structures magnétiques à 1,5 K et à 25 K à l'aide des programmes JANA2006 et FULLPROF sans pour l'instant trouver de solutions satisfaisantes.

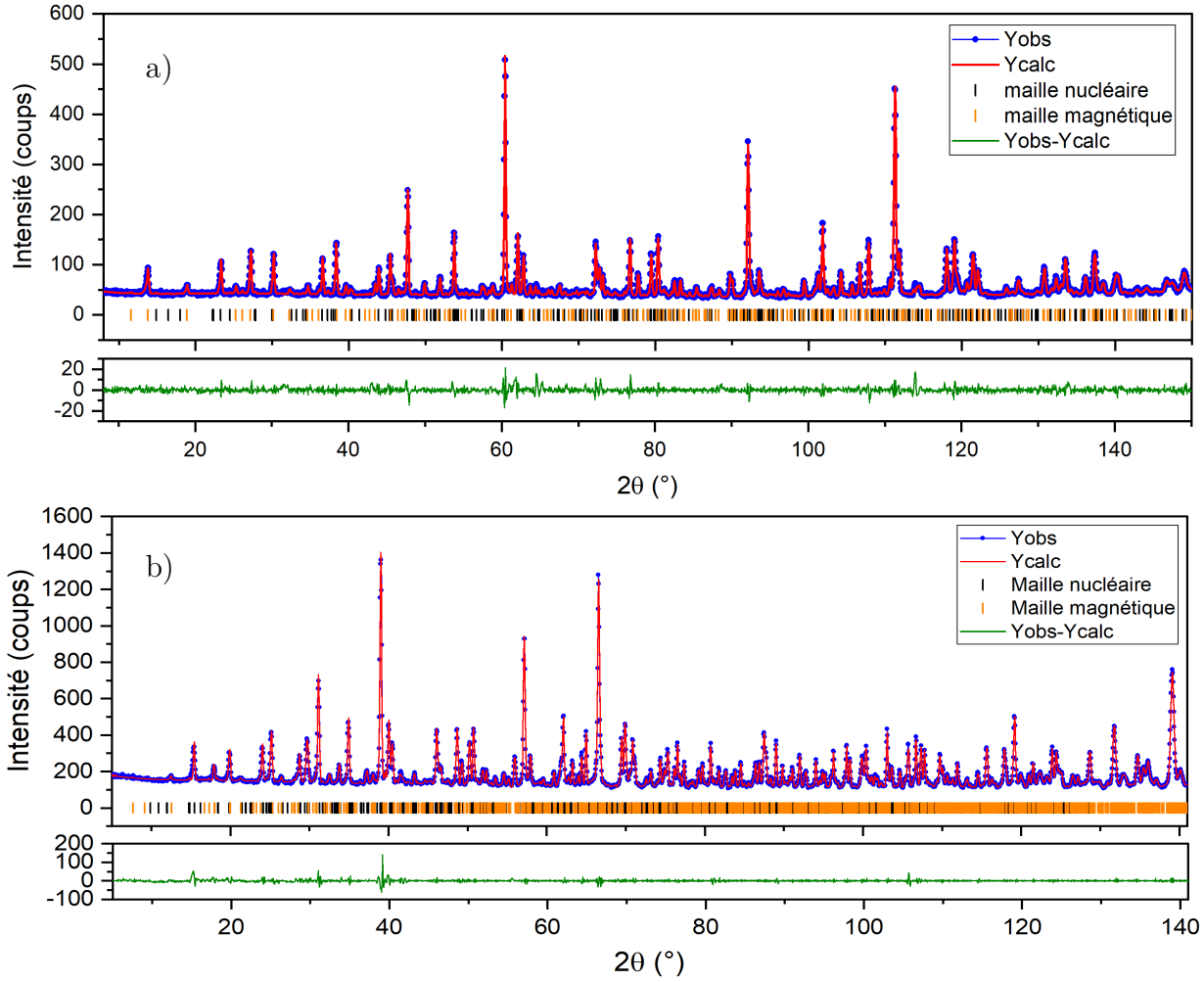


Figure 14 : a) diagramme de diffraction des neutrons sur poudre (D2B ILL) de la phase $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ à 1,5 K, avec les intensités observées Yobs et calculées Ycalc obtenues après affinements par méthode de Le Bail et b) à 25 K.

Tableau 6 : Facteurs d'accords des affinements Le Bail aux deux températures.

Température (K)	Rp	wRp	GOF
1,5	3,38	4,53	1,28
25	2,31	3,30	1,41

.

5. Influence de la dilution magnétique sur les propriétés magnétiques

Dans un premiers temps, une étude cristallographique a été effectuée pour mettre en évidence sur quels sites tétraédriques ou octaédriques se faisait préférentiellement la substitution du cobalt(II) par le zinc(II).

5.1. Études par diffraction RX sur monocristaux et sur poudre

Par croissance cristalline, nous avons obtenu des cristaux de $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$ avec deux taux de substitution : $Co_{5,33}Zn_{0,67}Te_3O_{12}Cl_2$ (x = 0,67) et $Co_{3,29}Zn_{2,71}Te_3O_{12}Cl_2$ (x = 2,71). Les affinements des structures cristallines à partir des données de diffraction sur monocristal ont permis de vérifier que la substitution du cobalt(II) par le zinc(II) se faisait bien exclusivement sur les sites tétraédriques de la structure. Pour x = 2,71, la position 16*i* correspondant au site tétraédrique est occupée à 68 % par les atomes de zinc. L'augmentation de la quantité de zinc dans la structure se traduit par une augmentation des paramètres *a* et une légère diminution du paramètre *c* (Figure 16).

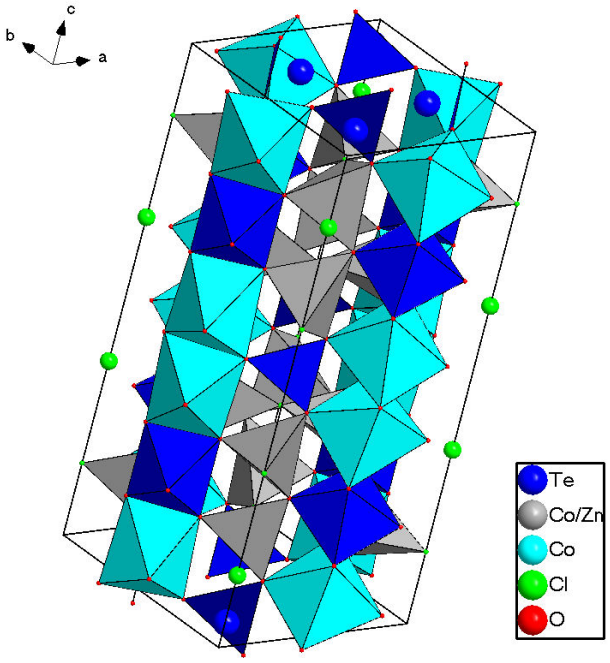


Figure 15 : structure de $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$ avec mise en évidence du site tétraédrique mixte Co/Zn

Les positions atomiques, les paramètres de déplacements atomiques ainsi qu'une sélection de distances interatomiques pour $Co_{5,33}Zn_{0,67}Te_3O_{12}Cl_2$ et $Co_{3,29}Zn_{2,71}Te_3O_{12}Cl_2$ sont précisés respectivement dans les Tableaux 5,6,7 et 8,9,10 en annexe.

Tableau 7 : paramètres cristallins et résultats des affinements des structures des monocristaux de $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$

Formules	$Co_{5,33}Zn_{0,67}Te_3O_{12}Cl_2$	$Co_{3,29}Zn_{2,71}Te_3O_{12}Cl_2$
Paramètres de maille	$a = b = 8{,}4039(1)$ Å $c = 18{,}5369(4)$ Å	$a = b = 8{,}4165(1)$ Å $c = 18{,}5122(3)$ Å
Groupe d'espace	$P4_2/mbc$	$P4_2/mbc$
Volume (Å^3)	1309,18(4)	1311,09(3)
Z	4	4
Masse molaire (g.mol^{-1})	1003,60	1016,8
Masse volumique (g.cm^{-3})	5,09149	5,14989
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	14,825	15,956
Robs/wRobs	2,52/5,85	2,36/6,19
Rall/wRall	2,87/6,33	2,84/6,79
GOF	1,06	1,11

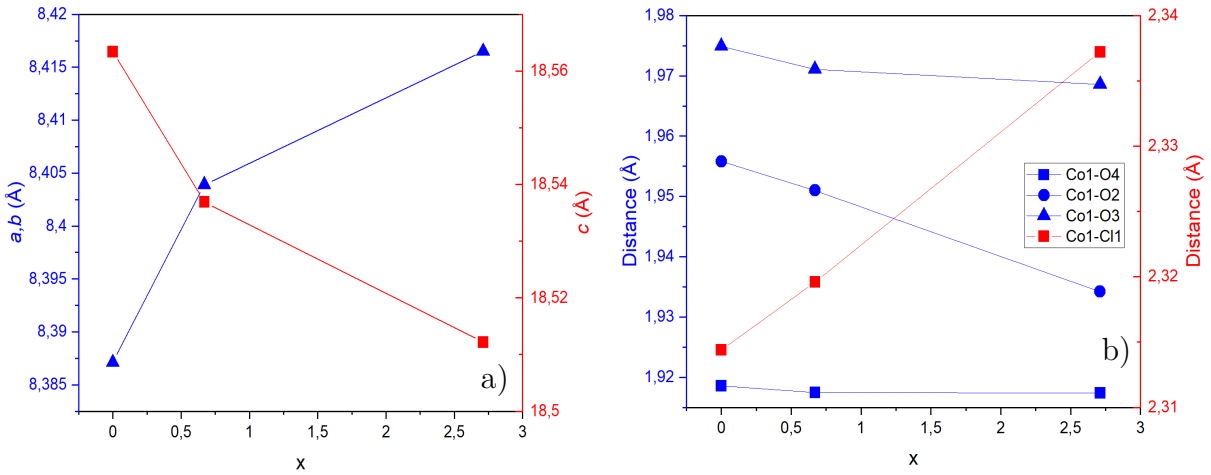


Figure 16 : a) évolution des paramètres de mailles a,b et c en fonction du taux de substitution x en zinc(II), b) évolution des distances interatomiques entre le site mixte Co1/Zn1 et les oxygènes et le chlore environnants

La Figure 16.b montre également l'évolution des distances entre le cobalt(II)/zinc(II) et les oxygènes et le chlore qui forment son environnement tétraédrique. Les distances Co1/Zn1-O diminuent et la distance Co1-Zn1-Cl augmente avec l'augmentation du taux de zinc(II). Le polyèdre [Co/ZnO_3Cl] est décrit sur la Figure 17.

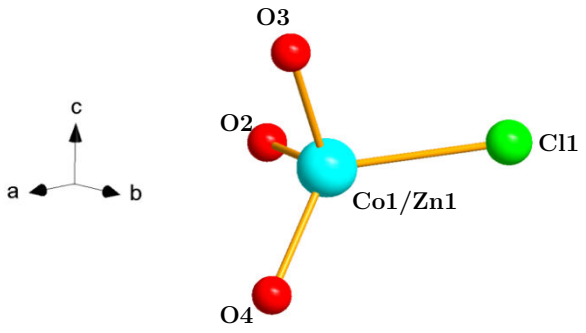


Figure 17 : un des sites mixtes Co1/Zn1 avec son environnement tétraédrique

Nous avons synthétisé deux échantillons polycristallins avec des teneurs en zinc différentes et leur composition ont pu être déterminées après les affinements structuraux avec les données de diffraction des neutrons sur poudre (D2B).

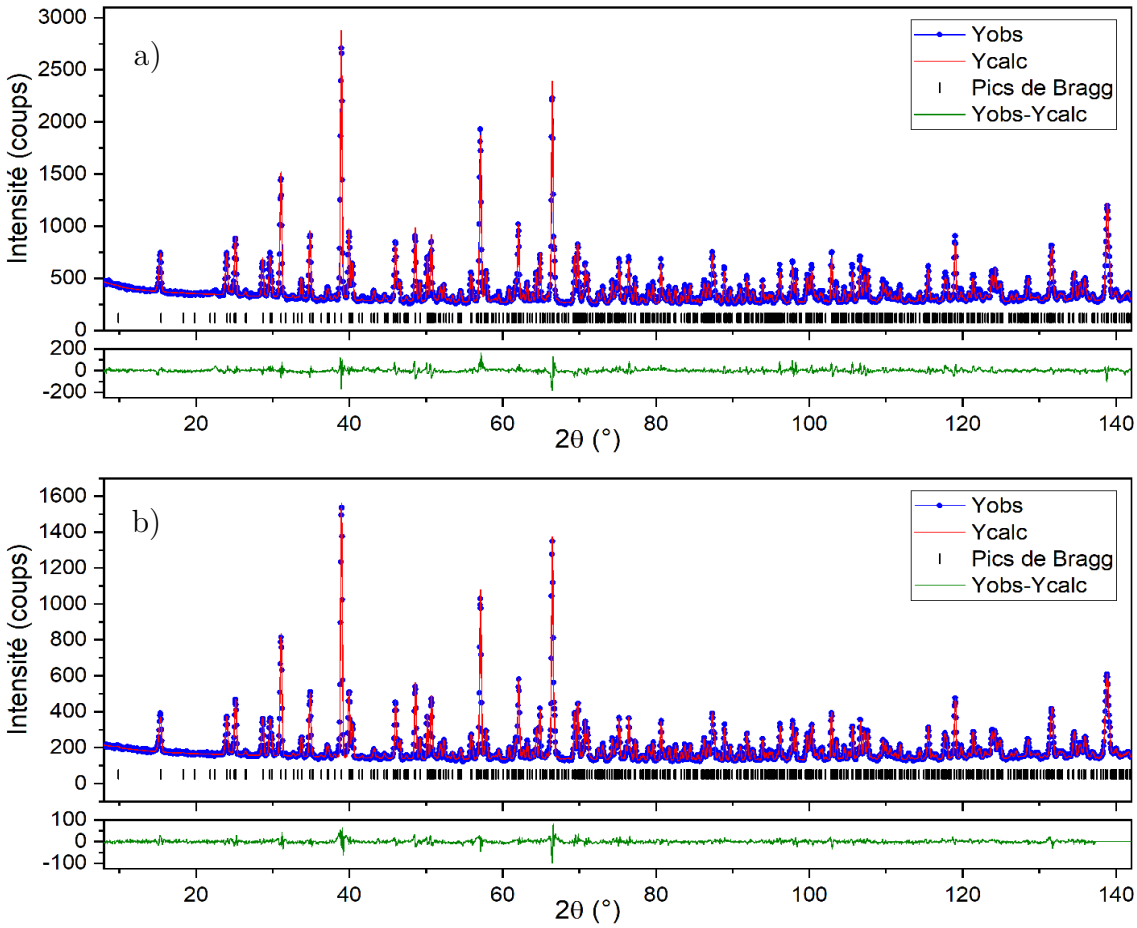


Figure 18 : a) diagramme de diffraction des neutrons sur poudre de la phase $Co_{5,57}Zn_{0,43}Te_3O_{12}Cl_2$ présentant les intensités observées (Yobs en bleu), les intensités calculées (Ycalc en rouge), les positions de Bragg (en noir) et la courbe différence (Yobs – Ycalc en vert), obtenues après affinements par méthode de Rietveld. b) pour $Co_{5,22}Zn_{0,83}Te_3O_{12}Cl_2$.

Tableau 8 : paramètres cristallins et résultats des affinements des structures de $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$ sous forme de poudre avec des données de diffraction de neutrons

Formules	$Co_{5,57}Zn_{0,43}Te_3O_{12}Cl_2$	$Co_{5,22}Zn_{0,83}Te_3O_{12}Cl_2$
Paramètres de maille	$a = b = 8{,}4136(1)$ Å $c = 18{,}5747(2)$ Å	$a = b = 8{,}4172(1)$ Å $c = 18{,}5750(3)$ Å
Groupe d'espace	$P4_2/mbc$	$P4_2/mbc$
Volume (Å^3)	1314,88(2)	1316,03(3)
Z	4	4
Masse molaire (g.mol^{-1})	1002,1	104,7
Masse volumique (g.cm^{-3})	5,06182	5,07055
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	0,077	0,074
Robs/wRobs	3,55/3,94	2,71/2,69
Rall/wRall	3,71/3,96	3,25/3,92
Rp/wRp	3,24/4,25	2,98/3,91
GOF	2,16	1,73

5.2. Comportements magnétiques

Des mesures d'aimantation ont été réalisées sur les deux échantillons polycristallins en poudre $Co_{5,57}Zn_{0,43}Te_3O_{12}Cl_2$ (composé 1) et $Co_{5,22}Zn_{0,83}Te_3O_{12}Cl_2$ (composé 2) avec un SQUID. La courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé 1 possède une transition vers 20 K (Figure 19.a), de même que pour le composé 2 (Figure 19.c).

Il semble donc que les premiers taux de substitutions en zinc(II) pour les composés 1 et 2 aient supprimé la première transition vers les 30 K observée pour $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$. Les composés 1 et 2 ont un comportement antiferromagnétique en dessous de 22 K et 16 K respectivement (Figure 19.b,d), T_N diminuant avec l'augmentation du taux de zinc(II). On peut préciser également que les températures de Curie θc des composés 1 et 2 augmentent avec l'augmentation du taux de zinc(II). Ceci confirme que la dilution magnétique diminue bien les interactions magnétiques dans ces composés.

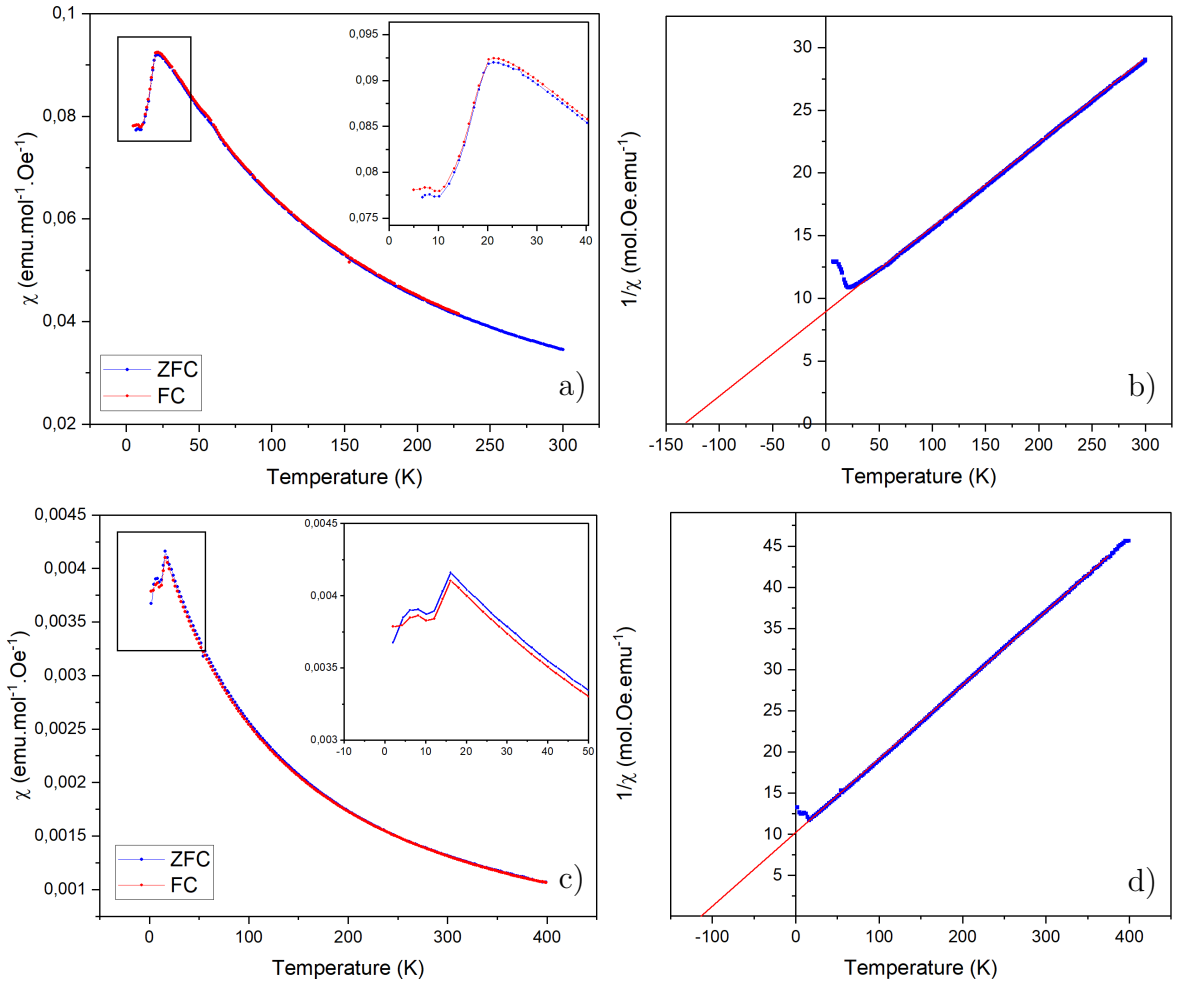


Figure 19 : a) et c) susceptibilité magnétique en fonction de la température des composés 1 et 2 respectivement, b) et d) inverse de la susceptibilité en fonction de la température des composés 1 et 2 respectivement avec mise en évidence de la température de Curie

5.3. Diffraction des neutrons sur poudre de $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$ à basse température

Une étude de diffraction des neutrons à basse température a été réalisée à quatre températures : température ambiante, 30 K, 15 K et 1,5 K. Les analyses à 30 K pour les deux composés avec dilution au zinc(II) confirment bien les mesures macroscopiques, la première transition vers les 30 K n'est plus présente (Figure 20.b,c).

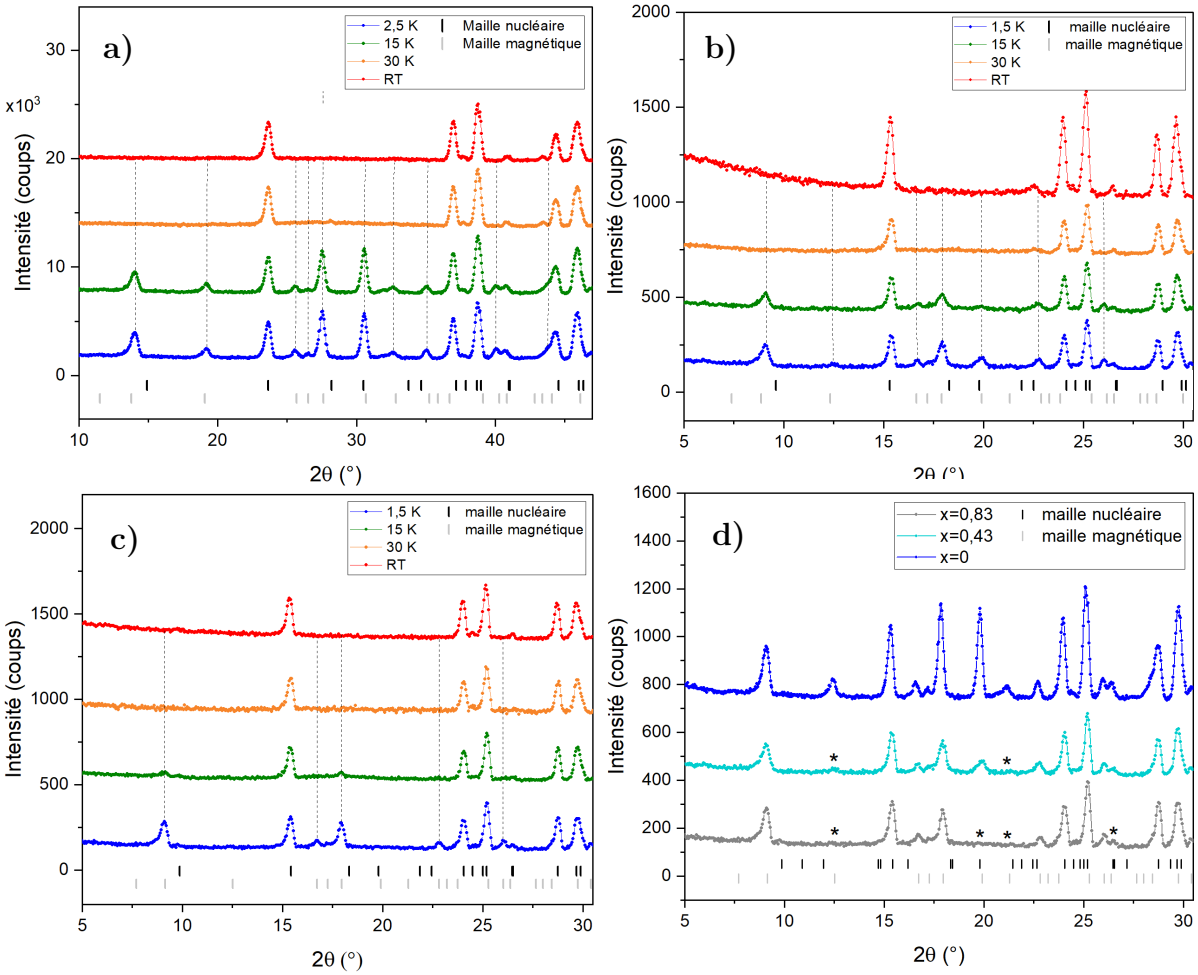


Figure 20 : a) diagrammes de diffraction des neutrons à différentes températures pour $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ avec mise en évidence de l'apparition des pics de diffraction magnétique. b) pour $Co_{5,57}Zn_{0,43}Te_3O_{12}Cl_2$. c) pour $Co_{5,22}Zn_{0,78}Te_3O_{12}Cl_2$. d) diagrammes de diffraction des neutrons à 1,5 K à différents taux de dilution avec mise en évidence des disparitions de pics de diffraction magnétique.

Comme le montre la Figure 20.d, la dilution avec x = 0,43 engendre une première disparition de certains pics magnétiques à 1,5 K. De plus, l'analyse du diffractogramme par méthode de Le Bail montre que le même vecteur k est toujours conservé (Figure 21). La deuxième dilution avec x = 0,83 engendre d'autres disparitions de pics magnétique (Figure 20.d), et comme le montre la Figure 22 le vecteur k peut encore être conservé.

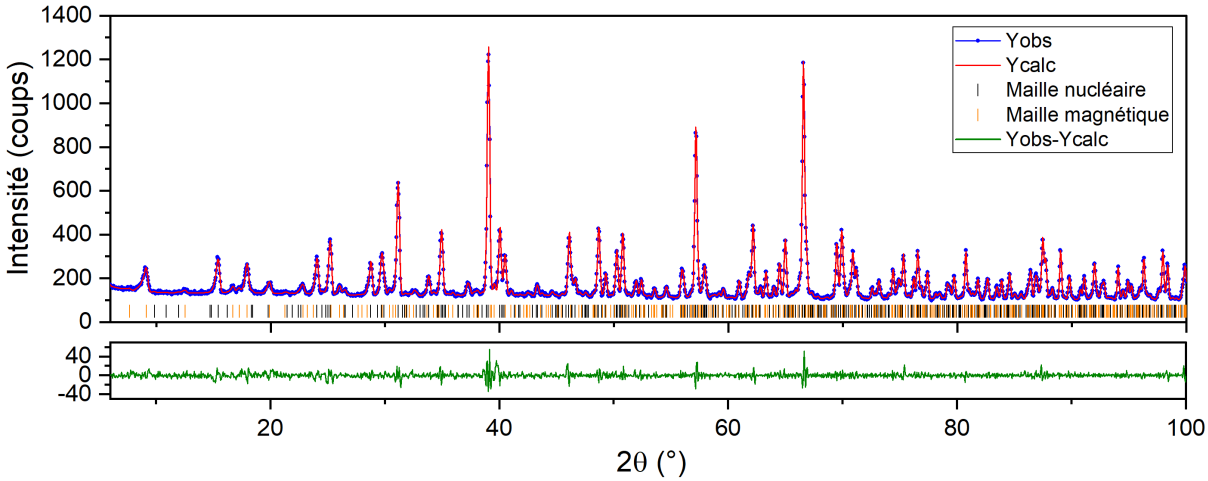


Figure 21 : Analyse par méthode Le Bail du diffractogramme neutron du composé $Co_{5,57}Zn_{0,43}Te_3O_{12}Cl_2$ à 1,5 K.

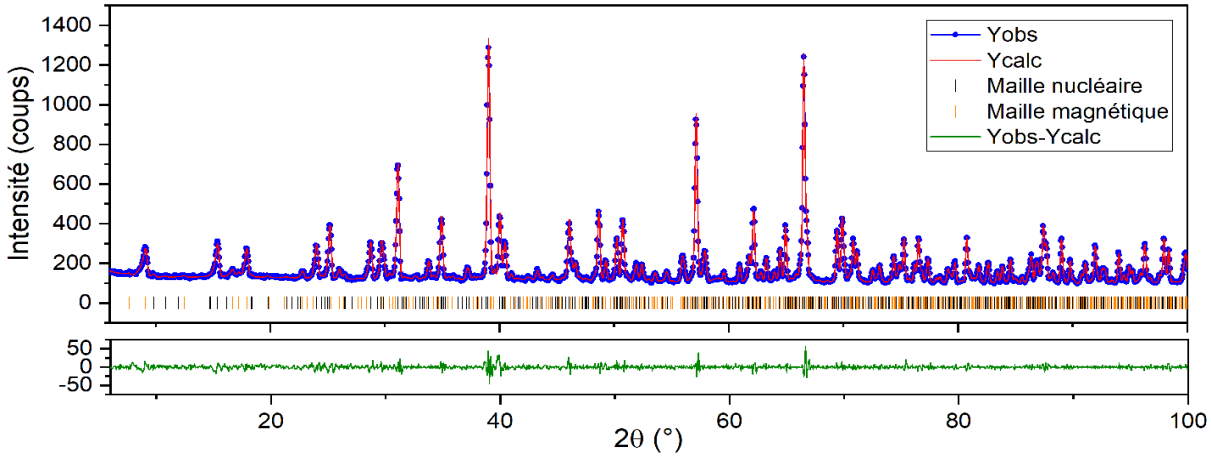


Figure 22 : Analyse par méthode Le Bail du diffractogramme neutron du composé $Co_{5,22}Zn_{0,78}Te_3O_{12}Cl_2$ à 1,5 K.

Tableau 9 : Facteurs d'accord des analyses par méthode de Le Bail à 1,5 K avec le vecteur k (1/2 1/2 0)

	$Co_{5,57}Zn_{0,43}Te_3O_{12}Cl_2$	$Co_{5,22}Zn_{0,78}Te_3O_{12}Cl_2$
Rp/wRp	2,23/2,96	2,18/2,86
GOF	1,45	1,17

6. Détermination des propriétés diélectriques

Une mesure de capacitance a été réalisé sur un monocristal de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$. Pour ce faire un monocristal a été analysé dans un diffractomètre avec méthode de Laue afin

de déterminer la direction [010] sur le cristal. Ensuite le cristal a été poncé afin de réaliser deux faces parallèles normale à la direction [010] (Figure 23).

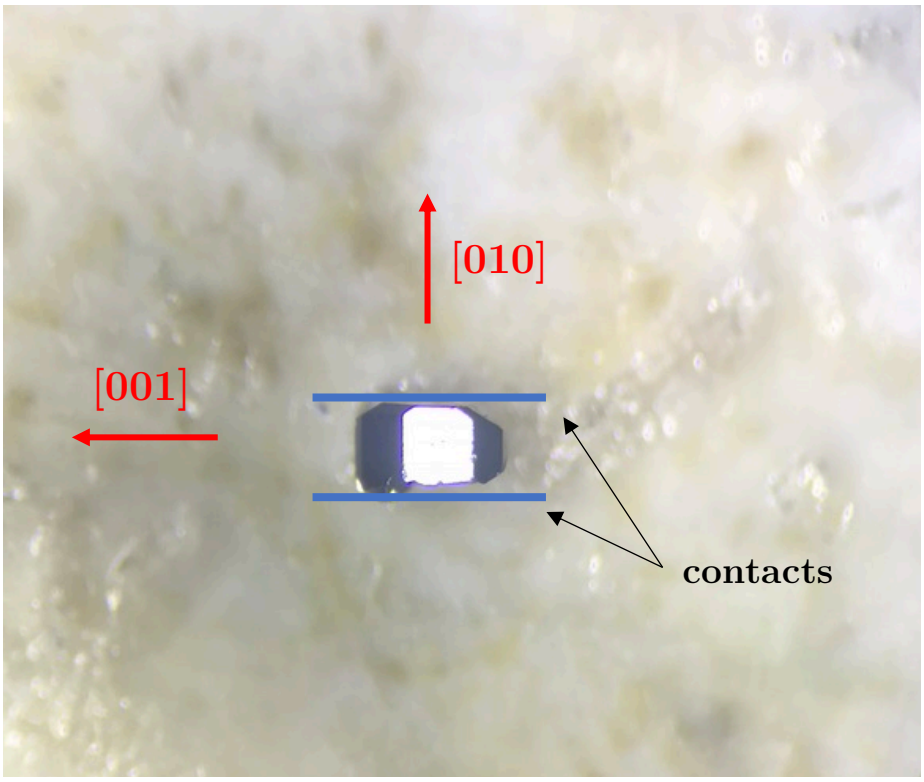


Figure 23 : monocristal de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ orienté afin de réaliser une mesure diélectrique

Sur la courbe de la capacitance en fonction de la température et a champ magnétique nul, on remarque la présence d'un pic de forte intensité à 19 K. Ce pic diélectrique est généré à la même température que celle de la deuxième transition magnétique décrite précédemment. Il est important de noter ici que la réponse magnétoélectrique est très importante (Figure 24, gauche). Dans les matériaux multiferroïque, il est d'ailleurs assez rare de rencontrer un pic diélectrique aussi intense. On peut également remarquer que l'application d'un faible champ magnétique de 0,1 T fait diminuer l'intensité de ce pic. Ceci met en évidence la présence d'un couplage magnétoélectrique négatif dans ce matériau. Il n'est pas possible cependant de le quantifier et de déterminer son rendement à cause des paramètres de mesure qui ont été utilisés : les mesures de capacitance sont réalisées avec des scans en température, ce qui peut générer des effets de trainage où l'échantillon n'a pas la même température que la sonde. Il serait intéressant de réaliser par la suite des mesures de capacitance en fonction du champ magnétique à température fixe. Des mesures de polarisation électrique complémentaires sont également à effectuer.

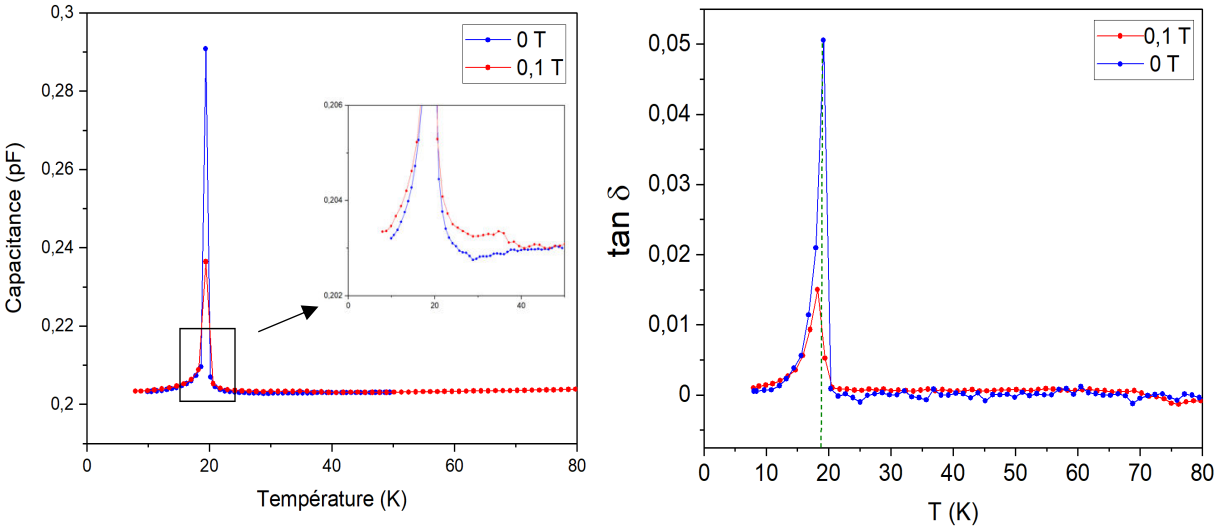


Figure 24 : mesure de capacitance en fonction de la température à gauche et facteur de dissipation en fonction de la température à droite.

7. Conclusion

Les objectifs initiaux concernant les synthèses du composé $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ ainsi que des composés $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$ ont été atteints. Les synthèses du composé $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$, sous forme de monocristaux ou de poudre, ont été optimisées. La méthode de croissance cristalline développée permet d'obtenir des monocristaux avec des tailles de plusieurs millimètres en quelques semaines et la synthèse sous forme de poudre génère plusieurs dizaines de grammes en quelques heures. Il reste cependant une étude à mener sur le contrôle du taux de zinc(II) substitué au cobalt(II) dans les deux méthodes de synthèses pour que la substitution soit plus précisément contrôlable. Ces résultats ont permis de réaliser plusieurs caractérisations : des caractérisations structurales par diffraction des rayons X sur monocristal et des caractérisations magnétiques avec la diffraction des neutrons sur poudre qui ont permis d'obtenir plusieurs informations sur les propriétés magnétiques de $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ et $Co_{6-x}Zn_xTe_3O_{12}Cl_2$. L'obtention de monocristaux de plusieurs millimètres a permis également de réaliser une mesure de propriété diélectrique qui a montré la présence d'un couplage magnétoélectrique par la présence d'un fort pic diélectrique dont l'intensité varie en fonction du champ magnétique appliqué. Un couplage magnétoélectrique est clairement mis en évidence, cependant les mesures n'ont pas permis de le quantifier, il faudra par la suite réaliser d'autres mesures pour apporter plus d'informations.

Les mesures magnétiques macroscopiques et de diffraction de neutrons sur le composé $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ ont mis en évidence deux transitions magnétiques, la première vers 30 K et la deuxième vers 20 K. Des analyses par méthode Le Bail ont montré que ces mises en ordres magnétiques peuvent être représenté avec un vecteur de modulation k (1/2 1/2 0) commensurable. La structure magnétique n'a cependant toujours pas été résolue. Les dilutions magnétiques avec le zinc(II) ont permis une étude plus approfondie des comportements magnétiques de ce composé à basse température. En effet la substitution du cobalt(II) du site tétraédrique par le zinc(II) supprime la première transition vers 30 K. Le vecteur de modulation k (1/2 1/2 0) indexe également les pics magnétiques présents de la diffraction des neutrons en dessous de 20 K pour la deuxième transition.

La structure du composé $Co_6Te_3O_{12}Cl_2$ est centrosymétrique avec un groupe d'espace $P42/mbc$, ce qui implique que cette structure n'est pas polaire. Bien que la multiferroïcité ne soit pas prouvé du fait de la structure magnétique non résolue, il semblerait que ce composé soit multiferroïque de type II, d'ailleurs les analyses cristallographiques neutrons à basses températures ne montrent pas de transitions structurales. Il est clair également que la structure antiferromagnétique n'est pas simple et nécessitera un travail supplémentaire pour la déterminer.

8. Bibliographie

(1) Oh, Y. S. Non-Hysteretic Colossal Magnetoelectricity in a Collinear Antiferromagnet. *Nat. Commun.* **2014**, 7.

(2) Wang, C.-W.; Lee, C.-H.; Li, C.-Y.; Wu, C.-M.; Li, W.-H.; Chou, C.-C.; Yang, H.-D.; Lynn, J. W.; Huang, Q.; Harris, A. B.; Berger, H. Complex Magnetic Couplings in Co 3 TeO 6. *Phys. Rev. B* **2013**, *88* (18), 184427. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.184427.

(3) Pregelj, M.; Zaharko, O.; Zorko, A.; Kutnjak, Z.; Jeglič, P.; Brown, P. J.; Jagodič, M.; Jagličić, Z.; Berger, H.; Arčon, D. Spin Amplitude Modulation Driven Magnetoelectric Coupling in the New Multiferroic FeTe 2 O 5 Br. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (14), 147202. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.147202.

(4) Becker, R.; Johnsson, M. Crystal Structure of the New Compound Co6(TeO3)2(TeO6)Cl2. *Solid State Sci.* **2004**, *6* (6), 519–522. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.03.018.

(5) Poddchezertsev, S. Magnetoelectric Coupling in Cobalt-Based Tellurium (VI) Oxides with Complex Spin Structures, Université de Caen Normandie, 2020.

(6) Jagadish Kumar, G.; Banerjee, A.; Sinha, A. S. K.; Su, Y.; Nemkovski, K.; Rath, C. Cation Distribution and Magnetic Properties of Zn-Substituted $CoCr_2O_4$ Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2018**, *123* (22), 223905. https://doi.org/10.1063/1.5027137.

(7) Binnewies, M.; Glaum, R.; Schmidt, M.; Schmidt, P. *Chemical Vapor Transport Reactions:*; DE GRUYTER: Berlin, Boston, 2012. https://doi.org/10.1515/9783110254655.

(8) B. Krug, Dissertation, University of Gießen, 1986.

(9) H. Oppermann, E. Wolf, Z. Anorg. Allg. Chem. 1977, 437, 33.

(10) W. Kleber, J. Noak, H. Berger, Krist. Tech. 1966, 1, 7.

(11) Menezes, P. W.; Indra, A.; Bergmann, A.; Chernev, P.; Walter, C.; Dau, H.; Strasser, P.; Driess, M. Uncovering the Prominent Role of Metal Ions in Octahedral versus Tetrahedral Sites of Cobalt–Zinc Oxide Catalysts for Efficient Oxidation of Water. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (25), 10014–10022. https://doi.org/10.1039/C6TA03644A.

(12) Kamiyama, T.; Haneda, K.; Sato, T.; Ikeda, S.; Asano, H. CATION DISTRIBUTION IN ZnFe204 FINE PARTICLES STUDIED BY NEUTRON POWDER DIFFRACTION. *FINE Part.* 4.

(13) Roisnel, T.; Rodríquez-Carvajal, J. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. In *European Powder Diffraction EPDIC 7*; Materials Science Forum; Trans Tech Publications Ltd, 2001; Vol. 378, pp 118–123. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118.

(14) Frontera, C.; Rodríguez-Carvajal, J. FullProf as a New Tool for Flipping Ratio Analysis. *Phys. B Condens. Matter* **2003**, *335* (1–4), 219–222. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(03)00241-2.

Conclusion et perspectives

Durant ces trois années de thèse, de nombreux systèmes chimiques ont été explorés afin de découvrir de nouveaux composés à propriétés électriques et/ou magnétiques intéressantes comme notamment le multiferroïsme avec présence de couplage magnétoélectrique. L'outil de recherche sur les bases de données structurales a permis d'obtenir rapidement une vue synthétique des composés référencés pour tous les systèmes chimiques susceptibles de nous intéresser. Cependant les choix des systèmes chimiques étudiés n'ont pas généré de résultats fructueux, en effet sur une dizaine de systèmes chimiques explorés, trois nouveaux composés ont été découverts. L'idée d'explorer des systèmes chimiques qui n'ont aucun composé référencé, et qui paraissent ainsi n'avoir été que peu explorés, semble a priori judicieuse mais cette approche comporte certains biais. Notamment, aucune de ces bases de données ne référence les essais de synthèses infructueux effectués pour un système donné et encore moins leurs conditions d'exécutions. D'autre part, vu le nombre important de synthèses, il est difficile d'effectuer un contrôle poussé de tous les essais visant à trouver de nouveaux composés éventuellement présents en phase minoritaire. Au final, les découvertes des nouveaux composés ont été faites en étudiant des systèmes chimiques ayant des composés référencés mais qui contenaient certaines incohérences ou études incomplètes (structure non résolue).

L'outil de recherche sur les bases pourrait être amélioré en étant combiné avec du machine learning (deep-learning) pour proposer de nouveaux composés à synthétiser. Les algorithmes apprendraient les affinités et les combinaisons existantes entre les éléments, les structures correspondantes, toutes ces informations seraient obtenues des bases de données existantes (COD, PDF, ICSD). Des calculs théoriques d'énergie pourraient également être couplés, notamment des calculs de DFT pour vérifier et fiabiliser les propositions des algorithmes. Il a d'ailleurs été montré que la méthode de « deep-learning » peut servir dans le diagnostic d'imagerie médicale en proposant de lui-même un diagnostic et même un traitement[1] de par son apprentissage avec les bases de données référençant tous les diagnostics et traitements des patients. Il peut être envisagé la même chose en science des matériaux avec toutes les bases de données existantes. Cependant, il est à noter que si un tel outil constituerait indéniablement un gain de temps, il ne remplacera pas une recherche bibliographique poussée (i.e. la lecture d'articles, de rapports ou de thèses) qui permet bien souvent de se faire une idée rapide des recherches sur une problématique donnée incluant les succès et les échecs.

L'étude du système chimique L-M-D-O (M = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+} ; L = Bi^{3+}, Sb^{3+}, Te^{4+}, Se^{4+} ; D = W^{6+}, Mo^{6+}) par voie solide classique a permis de découvrir le composé $Bi_6(M_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ avec M = Fe, Cr. Cette étude a permis notamment de clarifier plusieurs études antérieures menées sur un composé « $BiFeWO_6$ » dont la structure était tétragonale[2]. Il s'avère qu'il s'agissait en fait du composé découvert $Bi_6(Fe_{5/6}W_{1/6})_4W_4O_{28}$ cristallographiquement comparable aux phases $(Ba,Ca)_3Mg_4F_{14}$[3],

$Ba_2SrMg_4F_{14}$[4] ou encore $Pb_3Nb_4O_{12}F_2$[5]. Les caractérisations magnétiques ont montré que le composé est paramagnétique et qu'aucun ordre à grande distance ne s'établissait à basse température. Cependant l'analyse diélectrique du composé a mis en évidence un pic de transition diélectrique à 325°C et 250°C pour le composé au fer et au chrome respectivement. Il a été supposé que ce pic diélectrique soit la manifestation d'une transition ferroélectrique-paraélectrique, cependant les études cristallographiques n'ont pas permis d'associer à cette l'anomalie diélectrique une modification claire de la structure. Par la suite il serait judicieux de réaliser des mesures de polarisation sous champs, ce qui permettrait dans un premier temps de répondre à la question de la présence ou non de ferroélectricité à température ambiante. Une étude de ses propriétés catalytiques peut être également envisagée car de nombreuses études ont été menées sur les propriétés catalytiques du composé pyrochlore $BiFeWO_6$[6–10], qui lui existe bel et bien.

L'étude des systèmes chimiques M-L-O-X (M = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+} ; L = Bi^{3+}, Sb^{3+}, Te^{4+}, Se^{4+} et X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-) par voie hydrothermale a permis de mettre en évidence deux nouveaux composés : $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ et $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$. L'oxyde de manganèse(II, III) sélénium(IV) hydraté $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$ a pu être obtenu sous forme de monocristaux de taille d'environ 500 micromètre. Une optimisation de sa synthèse devrait être effectuée afin d'obtenir des échantillons en poudre monophasée ainsi que des monocristaux de plus grande taille qui permettraient des analyses macroscopiques (propriétés magnétiques et génération de seconde harmonique). Il en est de même pour le composé $Na_2Co_6Te_2(PO_4)_2O_{10}$, qui adopte des similarité avec la structure de $Co_2(OH)(PO_4)$[11] notamment par la présence de dimères cobalt(II) bipyramidaux à base triangulaire, car bien que la structure déterminée par 3DED soit cohérente, les analyses par méthode de Rietveld ne donnent pas de bons résultats. Il reste une étude à mener sur les conditions de synthèses ainsi que des analyses cristallographiques.

Une étude magnétique sur le composé $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$ a pu être réalisée grâce aux optimisations de synthèses permettant l'obtention de ce composé sous la forme d'une poudre monophasée. Une étude de cristallogène a également permis de réaliser des monocristaux de tailles conséquentes (0,5 mm à 2 mm), permettant la réalisation de mesure diélectrique sur monocristal. Ces études ont mis en évidence deux transitions magnétiques, la première vers 30 K et la seconde vers 20 K. L'étude macroscopique montre un comportement antiferromagnétique en dessous de ces deux transitions magnétiques. L'étude en diffraction des neutrons a permis d'obtenir un vecteur de modulation k (1/2 1/2 0) qui indexe pour ces deux transitions tous les pics magnétiques. Cependant la structure magnétique n'a toujours pas été résolue à l'heure actuelle. La mesure diélectrique a mis clairement en évidence qualitativement l'existence d'un couplage magnétoélectrique important pour ce composé. Le rendement du couplage n'a pas pu être déterminé à cause des paramètres de mesure utilisés lors de l'enregistrement. Il faudra par la suite déterminer ce rendement. De plus, une mesure de polarisation

permettrait de vérifier le caractère multiferroïque ou non de ce composé. Pour faire suite à ce travail sur $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$, des composés de formulation $Co_{6-x}Zn_x(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$ ont pu être obtenus pour étudier les effets de la dilution magnétique induite par le remplacement du cobalt par le zinc. Cette dilution magnétique se traduit par la disparition de la première transition magnétique à 30K.

Ce travail de thèse a pu montrer la complexité que peut représenter l'établissement d'un protocole de synthèse dans la recherche de nouvelles phases, notamment dans l'étude de systèmes chimiques dont aucun composé n'est connu et référencé. Par conséquent de nombreux outils sont encore à développer dans ces domaines ainsi que de nouvelles bases de données notamment sur les synthèses.

(1) Liu, X.; Faes, L.; Kale, A. U.; Wagner, S. K.; Fu, D. J.; Bruynseels, A.; Mahendiran, T.; Moraes, G.; Shamdas, M.; Kern, C.; Ledsam, J. R.; Schmid, M. K.; Balaskas, K.; Topol, E. J.; Bachmann, L. M.; Keane, P. A.; Denniston, A. K. A Comparison of Deep Learning Performance against Health-Care Professionals in Detecting Diseases from Medical Imaging: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Lancet Digit. Health* **2019**, *1* (6), e271–e297. https://doi.org/10.1016/S2589-7500(19)30123-2.

(2) Rout, J.; Parida, B. N.; Das, P. R.; Choudhary, R. N. P. Structural, Dielectric, and Electrical Properties of BiFeWO6 Ceramic. *J. Electron. Mater.* **2014**, *43* (3), 732–739. https://doi.org/10.1007/s11664-013-2923-2.

(3) Kubel, F.; Pantazi, M.; Hagemann, H. Ba2.2Ca0.8Mg4F14, a New "Solid Solution Stabilized" Matrix for an Intense Blue Phosphor. *Cryst. Res. Technol.* **2011**, n/a-n/a. https://doi.org/10.1002/crat.201000624.

(4) Kubel, F.; Wandl, N.; Pantazi, M. Structural Studies on Ba2SrMg4F14 and Ba2MM Mg4F14 (M = Ca, Sr, Ba). 5.

(5) Savborg, O.; Lundberg, M. Structures of Niobium and Tantalum Oxide Fluorides Containing Lone Pair Ion. *J. Solid State Chem.* **1985**, *57* ((*)), 135–142. https://doi.org/10.1016/S0022-4596(85)80001-3.

(6) A., P.; Arumugam, M.; Arunachalam, P.; Al-Mayouf, A. M.; J., M.; Theerthagiri, J.; Choi, M. Y. Fabrication of Visible-Light Active BiFeWO6/ZnO Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *586*, 124294. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124294.

(7) A., P.; Arunachalam, P.; A., S.; J., M.; Al-Mayouf, A. M. Synthesis of BiFeWO6/WO3 Nanocomposite and Its Enhanced Photocatalytic Activity towards Degradation of Dye under Irradiation of Light. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *559*, 83–91. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.031.

(8) Mafa, P. J.; Ntsendwana, B.; Mamba, B. B.; Kuvarega, A. T. Visible Light Driven $ZnMoO_4$ /$BiFeWO_6$ /RGO Z-Scheme Photocatalyst for the Degradation of Anthraquinonic Dye. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (33), 20605–20616. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05008.

(9) Malathi, A.; Arunachalam, P.; Grace, A. N.; Madhavan, J.; Al-Mayouf, A. M. A Robust Visible-Light Driven BiFeWO 6 /BiOI Nanohybrid with Efficient Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *412*, 85–95. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.199.

(10) Radha, R.; Srinivasan, A.; Manimuthu, P.; Balakumar, S. Tailored Sunlight Driven Nano-Photocatalyst: Bismuth Iron Tungstate ($BiFeWO_6$). *J. Mater.*

Chem. C **2015**, *3* (39), 10285–10292. https://doi.org/10.1039/C4TC02284J.

(11) Ralph, R.L.; Finger, L.W.; Hazen, R.M.; Ghose, S. American Mineralogist (1984) 69, (*) Article ID * (p. 513-519).

(12) Becker, R.; Johnsson, M. Crystal Structure of the New Compound Co6(TeO3)2(TeO6)Cl2. *Solid State Sci.* **2004**, *6* (6), 519–522. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.03.018.

Annexe du chapitre 2

Tableau 1 : script de l'outil Matlab

```
load('elements.mat');
load('COD_research_full.mat');
load('periodic_bin_full.mat');

%systËmes thÈoriques
%n nombre de groupes (M,L,..)
% groupes dÈfinis dans la variable string groups
%prompt : groupe1,groupe2,groupe3,... ex: Bi Sb Te,Fe Co Mn,O
%resultats
% [groupe1 - groupe2 - ... - GroupeN - References - NB Total match -
NB Min
% Nb Min+1 - NB Min+2
answer = inputdlg('Groupes : ', 'Etablissement des groupes chimiques',
[1, 100]);
txt = textscan(answer{1,1},'%s','delimiter',',');
%nombre de groupes
n = length(txt{1,1});
txt = txt{1,1};
groupes = cell(n,1);
nb_systems = 1;
for i = 1:n
    txt1temp = textscan(txt{i,1},'%s','delimiter',' ');
    groupes{i,1} = txt1temp{1,1};
    nb_systems = nb_systems * length(groupes{i,1});
end
clear txt txt1temp;
%-----------------Etablissement des systËmes thÈoriques----------------
%-----------------------------------------------------------------------
resultats = cell(nb_systems,n+5);
nb_systems_temp = nb_systems;
nt = nb_systems_temp / length(groupes{1,1});

%premiere colonne
for i = 0:length(groupes{1,1})-1
    for j = i*nt+1:i*nt+nt
        resultats{j,1} = groupes{1,1}{i+1,1};
    end
end
reste = nb_systems/length(groupes{1,1});
for i = 2:n
    reste_p=reste;
    reste = reste/length(groupes{i,1});
    for j = 1:length(groupes{i,1})
        for k = (j-1)*reste+1:reste_p:nb_systems-(reste-j)
            resultats{k,i} = groupes{i,1}{j,1};
            for l = 1:reste
                resultats{k+l-1,i} = groupes{i,1}{j,1};
            end
        end
    end
end
systems_bin = zeros(nb_systems,n);
for i = 1:nb_systems
    for j = 1:n
        for k = 1:109
            if resultats{i,j} == elements{k,2}
                systems_bin(i,j) = elements{k,1};
            end
        end
    end
end
clear nt nbrepeat nb_systems_temp k i j;
```

```
%Recherches dans la base de donnÈe

f1 = waitbar(0,'1','Name','Compilation des donnÈes en
cours...',...
    'CreateCancelBtn','setappdata(gcbf,''canceling'',1)');
setappdata(f1,'canceling',0);
for i = 1:nb_systems
    if getappdata(f1,'canceling')
        break;
    end

waitbar(i/nb_systems,f1,strcat(sprintf('%f',100*i/nb_systems),
' %'));
    matrix = periodic_bin(:,systems_bin(i,1));
    for j = 2:n
        matrix = matrix .* periodic_bin(:,systems_bin(i,j));
    end
    rslt = cell(1,1);
    temp = 0;
    temp_nb = 0;
    temp_nb_p1 = 0;
    temp_nb_p2 = 0;
    for k = 1:396627
        if matrix(k,1) == 1
            temp = temp +1;
            rslt{temp,1} = DATA_BASE_R{k,1};
            rslt{temp,2} = DATA_BASE_R{k,2};
            rslt{temp,3} = DATA_BASE_R{k,3};
            rslt{temp,4} = DATA_BASE_R{k,4};
            switch DATA_BASE_R{k,3}
                case n
                    temp_nb = temp_nb + 1;
                case n+1
                    temp_nb_p1 = temp_nb_p1 + 1;
                case n+2
                    temp_nb_p2 = temp_nb_p2 +1;
            end
        end
    end
    resultats{i,n+1} = rslt;
    resultats{i,n+2} = temp;
    resultats{i,n+3} = temp_nb;
    resultats{i,n+4} = temp_nb_p1;
    resultats{i,n+5} = temp_nb_p2;
end
delete(f1);
clear temp n groupes temp_nb temp_nb_p1 temp_nb_p2 rslt
reste reste_p nb_systems f1 matrix i j k l;
```

Tableau 2 : Systèmes chimiques du groupe L-M-A-O avec les composés existants

Systèmes chimiques	COD 2020	ICSD	Nombre total
Bi-Mn-W-O	0	1 ($Bi_2W_{0,98}Mn_{0,02}O_6$)	1
Bi-Mn-Mo-O	0	0	0
Bi-Fe-W-O	0	0	0
Bi-Fe-Mo-O	0	2	2
Bi-Co-W-O	0	0	0
Bi-Co-Mo-O	0	2	2
Bi-Cr-W-O	0	1 ($BiCrWO_6$)	1
Bi-Cr-Mo-O	0	0	0
Sb-Mn-W-O	0	0	0
Sb-Mn-Mo-O	0	0	0
Sb-Fe-W-O	0	0	0
Sb-Fe-Mo-O	0	0	0
Sb-Co-W-O	0	0	0
Sb-Co-Mo-O	0	1 ($CoMo_2Sb_2O_{10}$)	1
Sb-Cr-W-O	0	0	0
Sb-Cr-Mo-O	0	0	0
Te-Mn-W-O	0	0	0
Te-Mn-Mo-O	0	1 ($MnTeMoO_6$)	1
Te-Fe-W-O	0	0	0
Te-Fe-Mo-O	0	0	0
Te-Co-W-O	0	0	0
Te-Co-Mo-O	1 ($CoTeMoO_6$)	1 ($CoTeMoO_6$)	1
Te-Cr-W-O	0	0	0
Te-Cr-Mo-O	0	0	0
Se-Mn-W-O	0	0	0
Se-Mn-Mo-O	0	0	0
Se-Fe-W-O	0	0	0
Se-Fe-Mo-O	0	0	0
Se-Co-W-O	0	0	0
Se-Co-Mo-O	0	0	0
Se-Cr-W-O	0	0	0
Se-Cr-Mo-O	0	0	0

Tableau 3 : Systèmes chimiques du groupe L-M-O-X avec les composés existants

Systèmes chimiques	COD 2020	ICSD	PDF2
Bi-Mn-O-F	0	0	0
Bi-Mn-O-Cl	0	1 (MnBi9O12Cl5)	0
Bi-Mn-O-Br	0	0	0
Bi-Mn-O-I	0	0	0
Bi-Cr-O-F	0	0	0
Bi-Cr-O-Cl	0	0	0
Bi-Cr-O-Br	0	0	0
Bi-Cr-O-I	0	1 (Bi2CrO11I2)	0

Bi-Co-O-F	0	1 (CoBi2O2F4)	0
Bi-Co-O-Cl	0	0	0
Bi-Co-O-Br	0	0	0
Bi-Co-O-I	0	0	0
Bi-Fe-O-F	0	1 (Bi4Fe5O13F)	0
Bi-Fe-O-Cl	0	0	0
Bi-Fe-O-Br	0	0	0
Bi-Fe-O-I	0	0	0
Sb-Mn-O-F	0	0	0
Sb-Mn-O-Cl	3	0	3
Sb-Mn-O-Br	1 (Mn7Sb10O18Br8)	1 (Mn7Sb10O18Br8)	1
Sb-Mn-O-I	0	3	3
Sb-Cr-O-F	0	0	0
Sb-Cr-O-Cl	0	0	0
Sb-Cr-O-Br	0	0	0
Sb-Cr-O-I	0	0	0
Sb-Co-O-F	1 (Co3Sb4O6F6)	1 (Co3Sb4O6F6)	1
Sb-Co-O-Cl	0	0	0
Sb-Co-O-Br	0	1 (CoSb2O3Br2)	1
Sb-Co-O-I	0	0	0
Sb-Fe-O-F	1 (FeSbO2F2)	1 (FeSbO2F2)	1
Sb-Fe-O-Cl	1 (Fe7Sb10O18Cl8)	1 (Fe7Sb10O18Cl8)	1
Sb-Fe-O-Br	2	2	2
Sb-Fe-O-I	0	1 (Fe3Sb5O9I3)	1
Te-Mn-O-F	0	0	0
Te-Mn-O-Cl	1 (Mn5Te4O12Cl2)	0	0
Te-Mn-O-Br	0	0	0
Te-Mn-O-I	0	0	0
Te-Cr-O-F	0	0	0
Te-Cr-O-Cl	0	1 (Cr3Te5O13Cl3)	1
Te-Cr-O-Br	0	0	0
Te-Cr-O-I	0	0	0
Te-Co-O-F	1 (Co2TeO3F2)	0	1
Te-Co-O-Cl	1 (Co6Te3O12Cl2)	4	4
Te-Co-O-Br	0	3	3
Te-Co-O-I	0	0	0
Te-Fe-O-F	1 (FeTeO3F)	0	1
Te-Fe-O-Cl	2	4	4
Te-Fe-O-Br	1 (Fe2Te4O10Br2)	2	2
Te-Fe-O-I	0	0	0
Se-Mn-O-F	0	0	0
Se-Mn-O-Cl	0	2	2
Se-Mn-O-Br	0	0	0
Se-Mn-O-I	0	0	0
Se-Cr-O-F	0	0	0
Se-Cr-O-Cl	0	0	0
Se-Cr-O-Br	0	0	0
Se-Cr-O-I	0	0	0

Se-Co-O-F	1 (Co2SeO3F2)	0	1
Se-Co-O-Cl	0	2	2
Se-Co-O-Br	0	1 (Co5Se4O12Br2)	1
Se-Co-O-I	0	0	0
Se-Fe-O-F	7	1 (FeSeO3F)	7
Se-Fe-O-Cl	0	0	0
Se-Fe-O-Br	0	0	0
Se-Fe-O-I	0	0	0

Tableau 4 : positions atomiques de $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$

Atomes	Ox.	Positions	Occupations	x	y	z
Se1	+4	2i	1	0,48158(3)	0,72435(3)	0,40669(2)
Se2	+4	2i	1	0,46903(3)	0,38304(3)	0,06673(2)
Se3	+4	2i	1	0,68642(3)	0,35043(3)	0,36754(2)
Se4	+4	2i	1	0,68834(3)	0,01761(3)	0,03124(2)
Se5	+4	2i	1	0,31322(3)	0,31972(3)	0,29854(2)
Se6	+4	2i	1	0,52730(3)	0,94762(3)	0,26961(2)
Mn1	+3	1f	-1	1/2	1	1/2
Mn2	+3	1h	-1	1/2	1/2	1/2
Mn3	+3	2i	1	0,49685(5)	0,16577(4)	0,16835(3)
Mn4	+2	2i	1	-0,00252(5)	0,33541(4)	0,32934(4)
Mn5	+2	1a	-1	1	0	0
Mn6	+2	2i	1	0,51871(5)	0,66851(4)	0,17132(3)
Mn7	+2	1c	-1	0	1/2	0
O1	-2	2i	1	0,5952(2)	0,97448(19)	0,39799(15)
O2	-2	2i	1	0,6240(2)	0,85277(19)	0,23246(17)
O3	-2	2i	1	0,6367(2)	0,30372(17)	0,23711(14)
O4	-2	2i	1	0,8483(2)	0,09268(19)	0,04936(16)
O5	-2	2i	1	0,3914(2)	0,20129(18)	0,28590(15)
O6	-2	2i	1	0,6051(2)	1,07556(18)	0,24840(15)
O7	-2	2i	1	0,3935(2)	0,60349(18)	0,43072(15)
O8	-2	2i	1	0,6023(2)	0,13033(18)	0,05124(15)
O9	-2	2i	1	0,6219(2)	0,6343(2)	0,05333(15)
O10	-2	2i	1	0,1496(2)	0,25283(20)	0,27814(16)
O11	-2	2i	1	0,3559(2)	0,36751(17)	0,42901(14)
O12	-2	2i	1	0,6045(2)	0,46610(18)	0,38407(15)
O13	-2	2i	1	0,3878(2)	0,25806(18)	0,09281(15)
O14	-2	2i	1	0,3604(2)	0,02543(17)	0,09924(14)
O15	-2	2i	1	0,4040(2)	0,49103(18)	0,12881(16)
O16	-2	2i	1	0,8471(2)	0,42155(19)	0,38384(16)
O17	-2	2i	1	0,4066(2)	0,83427(18)	0,46112(16)
O18	-2	2i	1	0,4043(2)	0,70655(19)	0,28499(15)

O19	-2	2i	1	0,1426(3)	0,4703(2)	0,12593(18)
O20	-2	2i	1	0,6806(3)	0,6166(2)	0,27290(18)
O21	-2	2i	1	0,1178(2)	0,3528(2)	0,48590(16)
O22	-2	2i	1	0,1137(2)	0,5115(2)	0,32786(18)
O23	-2	2i	1	-0,1300(2)	0,3170(2)	0,17608(16)
O24	-2	2i	1	0,0794(3)	0,6911(2)	0,05201(19)
O25	-2	2i	1	1,1160(2)	0,1696(2)	-0,01319(18)
O26	-2	2i	1	1,1181(2)	0,0272(2)	0,15616(17)
O27	-2	2i	1	0,3217(2)	1,0473(2)	0,39451(17)
O29	-2	2i	1	0,1495(3)	0,4747(2)	-0,0877(2)
O30	-2	2i	1	0,3615(3)	0,7315(2)	0,07285(17)
O31	-2	2i	1	-0,1125(3)	0,1560(2)	0,32583(19)
O28	-2	2i	1	0,8377(3)	0,8834(3)	0,4755(2)
O32	-2	2i	1	0,1687(3)	0,7980(2)	0,2442(2)
O33	-2	2i	1	0,8818(3)	0,8834(3)	0,2075(2)
O34	-2	2i	1	0,8654(3)	0,1466(3)	0,5138(2)
O35	-2	2i	1	0,9621(3)	0,6856(3)	0,3192(2)
H23a	+1	2i	1	-0,210(5)	0,307(4)	0,179(3)
H22a	+1	2i	1	0,065(6)	0,582(5)	0,338(4)
H21a	+1	2i	1	0,192(6)	0,361(5)	0,480(4)
H22b	+1	2i	1	0,167(6)	0,533(5)	0,350(4)
H31a	+1	2i	1	-0,189(5)	0,130(4)	0,298(3)
H30a	+1	2i	1	0,287(5)	0,707(4)	0,053(3)
H25a	+1	2i	1	1,190(6)	0,198(5)	0,009(4)
H26a	+1	2i	1	1,110(5)	0,083(4)	0,179(3)
H26b	+1	2i	1	1,188(5)	0,021(4)	0,157(4)
H10	+1	2i	1	0,792(5)	0,871(4)	0,221(3)
H21b	+1	2i	1	0,116(5)	0,410(4)	0,520(4)
H31b	+1	2i	1	-0,109(6)	0,154(5)	0,377(4)
H25b	+1	2i	1	1,108(6)	0,152(5)	-0,074(5)
H14	+1	2i	1	0,775(8)	0,869(6)	0,410(5)
H29a	+1	2i	1	0,183(7)	0,843(6)	0,269(5)
H16	+1	2i	1	0,1077	0,43933	0,17817
H19b	+1	2i	1	0,365(6)	0,786(5)	0,042(4)
H19	+1	2i	1	0,761(7)	0,633(6)	0,273(5)
H30b	+1	2i	1	0,890(7)	0,064(6)	0,517(5)
H20a	+1	2i	1	0,24282	0,48501	0,13224
H22	+1	2i	1	0,033(6)	0,743(5)	0,027(4)
H19a	+1	2i	1	1,021(6)	0,735(5)	0,378(5)
H24a	+1	2i	1	0,666(5)	0,561(4)	0,292(4)
H26	+1	2i	1	-0,127(5)	0,269(4)	0,145(4)
H20b	+1	2i	1	0,267(6)	0,767(5)	0,278(4)
H23b	+1	2i	1	0,974(6)	0,717(5)	0,257(5)
H29	+1	2i	1	0,119(5)	0,728(4)	0,121(4)

H30	+1	2i	1	0,934(7)	0,933(6)	0,249(5)
H24b	+1	2i	1	0,22599	0,99922	0,37873
H33	+1	2i	1	0,33659	1,11568	0,36417
H27b	+1	2i	1	0,185(7)	0,519(6)	-0,113(5)
H27a	+1	2i	1	0,745(6)	0,162(5)	0,515(4)
H29b	+1	2i	1	-0,210(5)	0,307(4)	0,179(3)
H34	+1	2i	1	0,065(6)	0,582(5)	0,338(4)

Tableau 5 : Paramètres de déplacements atomiques de $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Se1	0,01692(15)	0,01175(14)	0,01292(13)	0,00281(11)	0,00538(11)	0,00346(11)
Se2	0,01518(14)	0,01211(14)	0,01251(12)	0,00386(11)	0,00507(10)	0,00316(10)
Se3	0,01487(14)	0,01324(14)	0,01146(12)	0,00493(11)	0,00363(10)	0,00159(10)
Se4	0,01453(14)	0,01281(14)	0,01158(12)	0,00450(11)	0,00323(10)	0,00178(10)
Se5	0,01467(14)	0,01330(14)	0,01127(12)	0,00467(11)	0,0037(1)	0,00138(10)
Se6	0,01546(14)	0,01151(14)	0,01127(12)	0,00279(11)	0,00511(10)	0,00256(10)
Mn1	0,0210(3)	0,0109(3)	0,0101(3)	0,0027(2)	0,0060(2)	0,0017(2)
Mn2	0,0119(3)	0,0095(3)	0,0105(2)	0,0025(2)	0,0032(2)	0,0013(2)
Mn3	0,01253(18)	0,00973(18)	0,01095(17)	0,00281(14)	0,00288(14)	0,00152(14)
Mn4	0,0143(2)	0,0201(2)	0,0177(2)	0,00438(17)	0,00427(17)	0,00097(18)
Mn5	0,0137(3)	0,0178(3)	0,0180(3)	0,0041(3)	0,0043(2)	0,0010(3)
Mn6	0,0231(3)	0,0113(2)	0,01267(19)	0,00535(19)	0,00720(18)	0,00255(16)
Mn7	0,0222(4)	0,0295(4)	0,0258(4)	0,0081(3)	0,0077(3)	0,0100(3)
O1	0,0228(12)	0,0222(12)	0,0131(9)	0,0032(9)	0,0066(8)	0,0039(8)
O2	0,0296(13)	0,0140(11)	0,0306(13)	0,0071(10)	0,0167(11)	0,0017(9)
O3	0,0152(10)	0,0162(10)	0,0101(8)	-0,0003(8)	0,0040(7)	0,0014(7)
O4	0,0152(11)	0,0188(11)	0,0221(11)	0,0027(9)	0,0029(9)	-0,0038(9)
O5	0,0186(11)	0,0155(11)	0,0203(10)	0,0086(8)	0,0096(9)	0,0055(8)
O6	0,0169(10)	0,0136(10)	0,0192(10)	0,0037(8)	0,0035(8)	0,0086(8)
O7	0,0171(10)	0,0143(10)	0,0208(10)	0,0018(8)	0,0056(8)	0,0081(8)
O8	0,0196(11)	0,0157(11)	0,0161(10)	0,0067(8)	0,0091(8)	0,0033(8)
O9	0,0251(12)	0,0269(13)	0,0122(9)	0,0095(10)	0,0064(9)	0,0063(9)
O10	0,0125(10)	0,0238(12)	0,0260(12)	0,0019(9)	0,0040(9)	-0,0058(9)
O11	0,0168(10)	0,0141(10)	0,0126(9)	0,0000(8)	0,0035(8)	0,0000(8)
O12	0,0215(11)	0,0175(11)	0,0186(10)	0,0086(9)	0,0089(9)	0,0048(8)
O13	0,0167(10)	0,0126(10)	0,0191(10)	0,0038(8)	0,0026(8)	0,0062(8)
O14	0,0156(10)	0,0146(10)	0,0115(9)	0,0004(8)	0,0029(8)	0,0015(7)
O15	0,0239(12)	0,0152(11)	0,0222(11)	0,0066(9)	0,0114(9)	0,0030(9)
O16	0,0141(11)	0,0242(12)	0,0220(11)	0,0018(9)	0,0034(9)	-0,0052(9)
O17	0,0275(13)	0,0121(10)	0,0231(11)	0,0051(9)	0,0141(10)	0,0018(8)
O18	0,0276(13)	0,0210(12)	0,0123(9)	0,0055(10)	0,0053(9)	0,0053(8)
O19	0,0213(13)	0,061(2)	0,0285(14)	0,0122(13)	0,0086(11)	0,0182(13)

O20	0,0252(15)	0,0389(17)	0,0413(16)	0,0092(13)	0,0056(13)	0,0258(14)
O21	0,0201(13)	0,0235(14)	0,0205(12)	0,0024(10)	0,0049(10)	0,0013(10)
O22	0,0225(14)	0,0240(14)	0,0355(15)	0,0029(11)	0,0049(12)	0,0042(11)
O23	0,0192(12)	0,0248(14)	0,0202(12)	-0,0015(10)	0,0065(10)	-0,0002(10)
O24	0,0325(16)	0,0293(16)	0,0377(17)	0,0111(13)	0,0063(13)	0,0128(13)
O25	0,0165(12)	0,0256(14)	0,0333(15)	0,0016(10)	0,0043(11)	0,0076(11)
O26	0,0209(13)	0,0256(15)	0,0242(13)	0,0023(11)	0,0048(10)	0,0002(11)
O27	0,0272(14)	0,0267(13)	0,0251(12)	0,0080(11)	0,0071(10)	0,0137(10)
O29	0,0327(16)	0,049(2)	0,0392(17)	0,0150(14)	0,0191(14)	0,0198(15)
O30	0,0260(15)	0,0334(16)	0,0275(13)	0,0091(12)	0,0093(12)	0,0157(12)
O31	0,0245(15)	0,0273(15)	0,0377(17)	-0,0021(12)	-0,0002(13)	0,0113(13)
O28	0,041(2)	0,063(3)	0,070(3)	0,0180(19)	0,013(2)	0,020(2)
O32	0,041(2)	0,048(2)	0,0383(18)	0,0109(16)	0,0098(15)	0,0091(16)
O33	0,0333(19)	0,073(3)	0,052(2)	0,0078(18)	0,0175(17)	0,020(2)
O34	0,0349(19)	0,069(3)	0,053(2)	0,0011(18)	0,0117(16)	0,021(2)
O35	0,0382(19)	0,050(2)	0,055(2)	0,0100(16)	0,0179(17)	0,0212(18)

Tableau 6 : Valences calculées pour $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$

Atome	Valence	Atome	Valence	Atome	Valence
Se1	4,031(15)	O16	1,804(9)	H26b	1,081(10)
Se2	4,031(15)	O17	1,958(9)	H10	0,769(9)
Se3	4,040(14)	O18	1,804(9)	H21b	1,021(8)
Se4	4,023(14)	O19	1,713(11)	H31b	1,082(11)
Se5	4,044(14)	O20	1,816(10)	H25b	0,916(8)
Se6	4,068(15)	O21	2,127(11)	H14	0,712(6)
Mn1	3,052(8)	O22	2,140(12)	H29a	0,575(8)
Mn2	3,163(8)	O23	2,469(14)	H16	0,823(8)
Mn3	3,190(8)	O24	1,739(10)	H19b	0,851(9)
Mn4	1,899(5)	O25	2,239(12)	H19	0,697(6)
Mn5	1,875(5)	O26	2,562(15)	H30b	1,207(14)
Mn6	2,008(6)	O27	1,692(11)	H20a	0,848(7)
Mn7	1,999(7)	O29	1,541(13)	H22	0,623(8)
O1	1,917(8)	O30	2,517(17)	H19a	0,603(6)
O2	1,878(11)	O31	2,859(18)	H24a	0,808(8)
O3	1,907(7)	O28	1,428(9)	H26	0,559(5)
O4	1,781(9)	O32	1,441(10)	H20b	0,702(7)
O5	1,781(9)	O33	1,551(12)	H23b	0,824(6)
O6	1,901(9)	O34	1,147(10)	H29	0,586(6)
O7	1,868(9)	O35	1,349(12)	H30	0,815(10)
O8	1,754(9)	H23a	1,378(12)	H24b	0,708(5)
O9	1,734(8)	H22a	1,000(9)	H33	0,788(8)
O10	1,840(9)	H21a	0,885(8)	H27b	0,856(8)
O11	1,946(7)	H22b	0,914(7)	H27a	0,661(6)

O12	1,811(10)	H31a	1,542(14)	H29b	0,679(10)
O13	1,861(9)	H30a	1,027(9)	H34	0,483(6)
O14	1,960(7)	H25a	1,085(9)		
O15	1,870(10)	H26a	1,218(10)		

Tableau 7 : Sélection de distances interatomiques pour $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$

Atome1	Atome2	Distance (Å)	Atome1	Atome2	Distance (Å)
Se1	O18	1,6737(21)	Mn3	O3	1,9118(18)
	O7	1,7134(23)		O14	1,9132(18)
	O17	1,7149(23)		O13	1,9435(23)
Se2	O15	1,6828(23)		O6	1,9590(23)
	O9	1,6843(20)		O8	2,1823(23)
	O13	1,7365(23)		O5	2,1881(24)
Se3	O16	1,6825(20)	Mn4	O10	2,1197(24)
	O12	1,6853(23)		O16	2,1441(24)
	O3	1,7393(19)		O23	2,2029(27)
Se4	O4	1,6855(20)		O21	2,2184(26)
	O8	1,6886(22)		O31	2,2290(35)
	O14	1,7403(19)		O22	2,2475(34)
Se5	O10	1,680(2)	Mn5	O4	2,1645(23)
	O5	1,6817(23)		O4	2,1649(23)
	O11	1,7412(20)		O26	2,1861(26)
Se6	O2	1,6659(29)		O26	2,1862(26)
	O6	1,7175(23)		O25	2,2314(26)
	O1	1,7271(21)	Mn6	O15	2,1284(21)
Mn1	O1	1,9241(24)		O20	2,1583(31)
	O1	1,9245(24)		O2	2,1677(22)
	O17	1,9422(20)		O9	2,1724(32)
	O27	2,2814(18)		O30	2,1774(23)
	O27	2,2816(18)		O18	2,2128(24)
Mn2	O11	1,9005(17)	Mn7	O19	2,1434(26)
	O7	1,9890(23)		O24	2,1708(32)
	O7	1,9891(23)		O29	2,1956(33)
	O12	2,1591(24)		O29	2,1960(33)
	O12	2,1595(24)			

Tableau 8 : Paramètres de déplacements atomiques isotropiques des atomes d'hydrogènes dans $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$

Atome	Uiso(Å^2)	Atome	Uiso(Å^2)	Atome	Uiso(Å^2)	Atome	Uiso(Å^2)
H23a	0,056(14)	H26b	0,047(16)	H30b	0,04(2)	H29	0,095(19)
H22a	0,08(2)	H10	0,068(16)	H20a	0,03(3)	H30	0,15(2)
H21a	0,083(18)	H21b	0,053(17)	H22	0,11(2)	H24b	0,056(14)
H22b	0,03(2)	H31b	0,08(2)	H19a	0,0421	H33	0,12(3)

H31a	0,043(13)	H25b	0,15(2)	H24a	0,084(18)	H27b	0,03
H30a	0,004(15)	H14	0,20(3)	H26	0,13(2)	H27a	0,03
H25a	0,044(19)	H16	0,05(3)	H20b	0,021(17)	H29b	0,08(2)
H26a	0,029(15)	H19b	0,0421	H23b	0,004(16)	H34	0,17(2)

Tableau 9 : distances et angles caractéristiques des liaisons hydrogène présentes dans la structure de $Mn_5Se_6O_{18}(H_2O)_{17}$

Donneur	hydrogène	accepteur	D-H (Å)	H-A (Å)	D-A (Å)	Angle D-H-A (°)
O23	H23a	O3	0,822(3)	2,016(2)	2,722(4)	143,62(19)
O22	H22a	O35	0,917(3)	1,839(3)	2,715(4)	158,86(16)
O21	H21a	O11	0,956(3)	1,790(2)	2,739(4)	170,83(16)
O22	H22b	O7	0,940(2)	1,942(2)	2,826(3)	155,83(18)
O31	H31a	O6	0,790(3)	2,016(2)	2,785(3)	164,7(2)
O30	H30a	O24	0,904(3)	2,077(3)	2,794(4)	135,3(2)
O25	H25a	O13	0,891(2)	1,9532(19)	2,766(3)	150,96(18)
O26	H26a	O10	0,858(2)	1,918(2)	2,759(3)	166,30(17)
O26	H26b	O14	0,893(3)	1,922(2)	2,784(4)	161,67(15)
O33	H10	O2	1,000(4)	1,738(3)	2,728(4)	169,5(2)
O21	H21b	O16	0,910(2)	1,889(2)	2,799(3)	178,50(18)
O31	H31b	O34	0,893(3)	1,900(4)	2,750(5)	158,5(2)
O25	H25b	O33	0,947(3)	1,768(4)	2,702(4)	168,21(18)
O28	H14	O1	1,007(2)	2,241(3)	2,890(4)	120,91(17)
O32	H16	O27	0,965(3)	2,291(2)	3,155(3)	148,7(2)
O19	H19b	O22	0,957(3)	2,145(3)	2,898(4)	134,6(2)
O30	H30b	O8	0,861(3)	1,916(2)	2,685(4)	148,1(2)
O20	H20a	O35	0,960(2)	2,051(3)	2,763(4)	129,6(2)
O34	H22	O28	1,045(4)	2,224(2)	2,959(4)	125,77(17)
O19	H19a	O15	1,090(3)	1,606(2)	2,641(4)	156,24(17)
O24	H24a	O25	0,980(3)	1,843(3)	2,763(4)	155,15(19)
O35	H26	O34	1,100(3)	1,723(3)	2,769(4)	157,0(2)
O20	H20b	O12	1,029(3)	1,729(3)	2,753(4)	172,30(17)
O23	H23b	O4	0,974(2)	1,857(2)	2,794(3)	160,49(18)
O32	H29	O18	1,090(3)	1,678(3)	2,744(4)	164,37(17)
O35	H30	O32	0,973(4)	1,991(3)	2,870(5)	149,2(2)
O24	H24b	O32	1,041(2)	1,594(3)	2,624(4)	169,5(2)
O27	H27b	O28	0,960(3)	1,912(3)	2,806(4)	153,96(19)
O27	H27a	O5	1,048(3)	1,731(3)	2,740(4)	160,50(15)
O29	H29b	O23	1,023(4)	2,019(3)	2,965(5)	152,6(2)
O34	H34	O17	1,137(4)	1,800(3)	2,922(4)	168,43(19)

Annexe du chapitre 3

Tableau 1 : positions atomiques de $Bi_6Cr_{3,33}W_{4,67}O_{28}$

Atomes	Ox.	Positions	Occupation	x	y	z	Uiso
Bi1b	+3	16k	0,37	0,27652	0,06939	0,02403	0,0222
Bi1c	+3	8i	0,26	0,25314	0,00965	0	0,0092
Bi2	+3	8j	0,5	0,51671	0,48329	0,23911	0,0202
W1	+6	8i	1	0,54211	0,23375	0	0,016
Cr2	+3	8j	0,8333	0,7989	0,2011	0,24064	0,006
W2	+6	8j	0,1667	0,7989	0,2011	0,24064	0,006
O1	-2	4f	1	9/12	3/12	1/2	0,0126
O2	-2	8i	1	0,46349	0,10715	0	0,0342
O3	-2	16k	1	0,64272	0,19641	0,19847	0,0114
O4	-2	16k	1	0,45333	0,30224	0,20065	0,0108
O5	-2	4g	1	0,16397	0,83603	0	0,0045
O6	-2	4f	1	0,09676	0,09676	0	0,0534
O7	-2	4g	1	0,39819	0,60181	0	0,0049

Tableau 2 : sélection de distances interatomiques dans $Bi_6Cr_{3,33}W_{4,67}O_{28}$

Atome1	Atome2	Distances	Atome1	Atome2	Distances
Bi1b	O1	2.256(10)	Cr2	O1	2.063(5)
	O2	2.357(15)		O3	1.950(7)
	O3	2.547(8)		O3	1.950(7)
	O6	2.247(18)		O4	1.950(7)
Bi1c	O4	2.376(7)		O4	1.950(7)
	O5	2.405(11)		O5	1.859(5)
	O6	2.206(18)	W2	O1	2.063(5)
Bi2	O4	2.380(6)		O3	1.950(7)
	O6	2.683(6)		O3	1.950(7)
	O7	2.349(11)		O4	1.950(7)
W1	O2	1.836(13)		O4	1.950(7)
	O3	1.953(7)		O5	1.859(5)
	O3	1.953(7)			
	O4	2.005(7)			
	O4	2.005(7)			
	O7	2.156(13)			

Tableau 3 : Calculs BVC pour chaque atome W2 et Fe2

Atomes	Distances	BVC	Occupation	
W2_O1	2,056	0,687	0,1666	0,114
W2_O3	1,987	0,828	0,1666	0,138
W2_O3	1,987	0,828	0,1666	0,138
W2_O4	1,988	0,825	0,1666	0,138
W2_O4	1,988	0,825	0,1666	0,138
Fe2_O1	2,056	0,448	0,8334	0,373
Fe2_O1	1,987	0,540	0,8334	0,450
Fe2_O2	1,987	0,540	0,8334	0,450
Fe2_O2	1,988	0,539	0,8334	0,449
Fe2_O3	1,988	0,539	0,8334	0,449
Fe2_O4	1,889	0,704	0,8334	0,586

Tableau 4 : Calculs BVC sur le site mixte Fe2/W2

Atomes	Distances	BVC
Fe2/W2_O1	2,056	0,488
Fe2/W2_O1	1,987	0,588
Fe2/W2_O2	1,987	0,588
Fe2/W2_O2	1,988	0,586
Fe2/W2_O3	1,988	0,586
Fe2/W2_O4	1,889	0,766
	Somme :	3,6025

Annexe du chapitre 4

Tableau 1 : Paramètres d'enregistrements du diffractomètre monocristal pour $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$

Diffractomètre	Rigaku Synergy-S
Température	293 K
λ (Mo)	0,71073
Distance cristal-détecteur	40 mm
Mode d'enregistrement	Balayage ω
Temps et scan angulaire	20 s/image, 0,5 °/image
Domaine angulaire	$2{,}1926 < 2\theta < 33{,}4150$
Réflexions mesurées	7708
Réflexions principales (I>3σ)	4616
Rint (avant corr. abs./après corr. abs.)	4,10/3,56
Correction d'absorption	Correction d'absorption numérique basé sur une intégration gaussienne à travers un modèle de cristal multifacette.

Tableau 2 : caractéristiques des affinements de la structure $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$

Logiciel	Jana2006
Méthode de résolution	Charge Flipping
Paramètres de déplacement atomique	Anisotrope
Nombre de paramètres affinés	58
Facteur d'accord global	Rall =3,01 / wRall = 3,48
Facteur d'accord des réflexions principales	Robs = 2,62 / wRobs = 3,35
GOF	1,89

Tableau 3 : positions atomiques pour $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$

Atomes	Ox.	Positions	Occupation	*x*	*y*	*z*
Te1	4	*4d*	1	0	1/2	3/4
Te2	4	*8h*	1	0,32037(2)	0,31219(2)	1/2
Co1	6	*16i*	1	0,30011(5)	0,68297(4)	0,66809(2)
Co2	2	*8f*	1	0	1/2	0,58383(2)
Cl1	-1	*8e*	1	1/2	1/2	0,64565(6)
O1	-2	*8h*	1	0,09991(19)	0,35838(18)	01-févr
O2	-2	*16i*	1	0,31203(16)	0,16259(15)	0,57503(6)
O3	-2	*16i*	1	-0,11583(15)	0,60017(16)	0,67280(6)
O4	-2	*8g*	1	0,16227(14)	0,66227(14)	3/4

Tableau 4 : paramètres de déplacements atomiques anisotropes pour $Co_6(TeO_3)_2(TeO_6)Cl_2$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Te1	0,0046(1)	0,0046(1)	0,00476(14)	-0,00041(4)	0	0
Te2	0,0064(1)	0,00648(10)	0,00657(13)	0,00036(4)	0	0
Co1	0,00844(13)	0,00947(15)	0,00722(18)	-0,00126(7)	0,00050(7)	-0,00083(6)
Co2	0,00679(16)	0,00758(17)	0,0059(2)	-0,00045(8)	0	0
Cl1	0,0171(3)	0,0214(3)	0,0290(5)	0,0099(3)	0	0
O1	0,0080(6)	0,0081(6)	0,0090(6)	0,0005(5)	0	0
O2	0,0116(5)	0,0123(5)	0,0080(4)	0,0048(4)	0,0024(4)	0,0031(3)
O3	0,0123(5)	0,0080(4)	0,0070(4)	0,0039(4)	-0,0009(3)	0,0013(3)
O3	0,0118(4)	0,0118(4)	0,0083(6)	-0,0078(5)	0,0028(4)	-0,0028(4)

Tableau 5 : Positions atomiques de $Co_{5,33}Zn_{0,67}Te_3O_{12}Cl_2$

Atomes	Oxy.	Positions de Wyckoff	Occupation	x	y	z
Te1	4	4d	1	0	1/2	1/4
Te2	4	8h	1	0,17983(3)	0,81203(3)	1/2
Co1	6	16i	0,833	0,29984(7)	0,68388(5)	0,33189(2)
Zn1	2	16i	0,167	0,29984(7)	0,68388(5)	0,33189(2)
Co2	2	8f	1	0	1/2	0,41624(3)
Cl1	-1	8e	1	1/2	1/2	0,35370(8)
O1	-2	8h	1	-0,1002(3)	0,6416(2)	1/2
O2	-2	16i	1	0,1154(2)	0,3998(2)	0,32725(8)
O3	-2	16i	1	0,1878(2)	0,6624(2)	0,42479(9)
O4	-2	8g	1	0,16214(19)	0,66214(19)	1/4

Tableau 6 : Paramètres de déplacements atomiques pour $Co_{5,33}Zn_{0,67}Te_3O_{12}Cl_2$

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Te1	0,00579(19)	0,00579(19)	0,0044(2)	-0,00048(7)	0	0
Te2	0,00739(19)	0,00777(19)	0,0064(2)	-0,00042(6)	0	0
Co1	0,0100(3)	0,0110(3)	0,0064(3)	-0,00210(11)	-0,00072(12)	0,00088(9)
Zn1	0,0100(3)	0,0110(3)	0,0064(3)	-0,00210(11)	-0,00072(12)	0,00088(9)
Co2	0,0078(3)	0,0086(3)	0,0058(4)	-0,00046(13)	0	0
Cl1	0,0180(5)	0,0216(5)	0,0295(7)	0,0082(4)	0	0
O1	0,0085(10)	0,0068(9)	0,0077(10)	-0,0014(8)	0	0
O2	0,0161(9)	0,0078(7)	0,0051(7)	0,0028(6)	-0,0005(5)	0,0022(5)
O3	0,0144(8)	0,0136(8)	0,0078(8)	-0,0060(6)	0,0016(6)	-0,0028(6)
O4	0,0131(7)	0,0131(7)	0,0085(10)	-0,0086(8)	-0,0014(6)	0,0014(6)

Tableau 7 : Sélection de distances interatomiques de $Co_{5,33}Zn_{0,67}Te_3O_{12}Cl_2$

Atome 1	Atome 2		Distance (Å)	Atome 1	Atome 2		Distance (Å)
Te1	O2	2x	1.9238(16)	Co1|Zn1	O4	1x	1.9175(11)
	O2	2x	1.9242(16)		O2	1x	1.9510(17)
	O4	1x	1.9272(16)		O3	1x	1.9711(17)
	O4	1x	1.9275(16)		Cl1	1x	2.3196(6)
Te2	O3	1x	1.8784(17)	Co2	O2	2x	2.0906(16)
	O3	1x	1.8787(17)		O3	1x	2.0925(17)
	O1	1x	1.8888(25)		O3	1x	2.0928(17)
					O1	2x	2.1297(14)

Tableau 8 : Positions atomiques de $Co_{3,29}Zn_{2,71}Te_3O_{12}Cl_2$

Atome	Oxy.	Positions de Wyckoff	Occupation	x	y	z
Te1	4	4d	1	1/2	0	1/4
Te2	4	8h	1	0,18859(3)	0,18054(3)	0
Co1	6	16i	0,320	0,31374(5)	0,29887(7)	0,16819(2)
Zn1	2	16i	0,680	0,31374(5)	0,29887(7)	0,16819(2)
Co2	2	8f	1	1/2	0	0,41629(3)
Cl1	-1	8e	1	1/2	1/2	0,14804(9)
O1	-2	8h	1	0,5998(3)	0,1421(3)	1/2
O2	-2	16i	1	0,6141(2)	0,1013(2)	0,32717(9)
O3	-2	16i	1	0,3385(2)	0,1893(2)	0,07498(9)
O4	-2	8g	1	0,33871	0,16129	1/2

Tableau 9 : Paramètres de déplacements atomiques pour $Co_{3,29}Zn_{2,71}Te_3O_{12}Cl_2$

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Te1	0,0051(2)	0,0051(2)	0,0037(3)	0,00034(8)	0	0
Te2	0,0074(2)	0,0077(2)	0,0064(2)	0,00074(7)	0	0
Co1	0,0116(3)	0,0095(3)	0,0080(3)	0,00308(13)	0,00107(10)	0,00074(12)
Zn1	0,0116(3)	0,0095(3)	0,0080(3)	0,00308(13)	0,00107(10)	0,00074(12)
Co2	0,0072(3)	0,0080(3)	0,0038(4)	0,00031(15)	0	0
Cl1	0,0196(5)	0,0170(5)	0,0325(8)	-0,0097(4)	0	0
O1	0,0115(12)	0,0117(11)	0,0085(11)	-0,002(1)	0	0
O2	0,0096(9)	0,0115(9)	0,0074(8)	-0,0040(7)	-0,0027(5)	-0,0001(6)
O3	0,0130(8)	0,0120(8)	0,0076(8)	0,0049(7)	-0,0025(6)	-0,0019(6)
O4	0,0124(8)	0,0124(8)	0,0101(11)	0,0084(10)	0,0033(7)	0,0033(7)

Tableau 10 : Sélection de distances interatomiques de $Co_{3,29}Zn_{2,71}Te_3O_{12}Cl_2$

Atome 1	Atome 2		Distance (Å)	Atome 1	Atome 2		Distance (Å)
Te1	O4	2x	1,9201(0)	Zn1|Co1	O4	1x	1,9174(5)
	O2	1x	1,9203(17)		O2	1x	1,9342(17)
	O2	1x	1,9205(17)		O3	1x	1,9686(17)
	O2	1x	1,9207(17)		Cl1	1x	2,3372(6)
	O2	1x	1,9209(17)	Co2	O2	1x	2,0905(17)
Te2	O3	1x	1,8768(17)		O2	1x	2,0908(17)
	O3	1x	1,8770(17)		O3	2x	2,1004(17)
	O1	1x	1,8899(25)		O1	1x	2,1302(18)
					O1	1x	2,1305(18)