



HAL
open science

Propriétés structurales et magnétiques de quelques phases dérivées de la perovskite dans les systèmes La-Ti-O et Ba(M,M') - F-Cl (M,M'élément 3 D)

Jean Fompeyrine

► **To cite this version:**

Jean Fompeyrine. Propriétés structurales et magnétiques de quelques phases dérivées de la perovskite dans les systèmes La-Ti-O et Ba(M,M') - F-Cl (M,M'élément 3 D). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT : 1995BOR10625 . tel-00148927

HAL Id: tel-00148927

<https://theses.hal.science/tel-00148927>

Submitted on 23 May 2007

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.

N° d'ordre : 1425

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Jean FOMPEYRINE**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieur de Caen

(Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement)

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

Titre : PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE
QUELQUES PHASES DERIVEES DE LA PEROVSKITE
DANS LES SYSTEMES La-Ti-O ET Ba-(M,M') - F-Cl (M,M'
ELEMENT 3D).

Soutenu le : 19 décembre 1995

Après avis de : Mme M. HERVIEU
M. J. GALY

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

M. J. ETOURNEAU

Président

M. J. DARRIET

Examineurs

M. J. GALY

Mme M. HERVIEU

M. J. RODRIGUEZ-CARVAJAL

- 1995 -

*à mes parents,
qui ont su nous donner le goût des études
sans en avoir fait,*

à Cécile, Chloé et Emma

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, laboratoire propre du CNRS.

J'aimerais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Qu'il me soit également permis de remercier sincèrement Mme M. HERVIEU, Professeur à l'Université de Caen, et M J. GALY, directeur de recherche au CNRS à Toulouse, pour avoir accepté de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à M J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, ingénieur au CEA-Saclay, pour avoir apporté un regard critique sur ce travail. Je tiens ici à lui exprimer toute ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Monsieur J. DARRIET, directeur de recherche au CNRS, a assuré la direction de ce travail. Je ne saurais trop le remercier d'avoir partagé avec moi sans compter ses compétences scientifiques, et de m'avoir accordé la confiance indispensable pour me sentir responsable de mon travail. Ses qualités humaines auront enfin contribué à faire de ces trois années une expérience irremplaçable.

J'aimerais également remercier les quelques personnes extérieures au laboratoire, dont les compétences ont contribué au développement de ce travail. MM AMELINCKX et VAN TENDELOO, de l'Université d'Anvers, ont pris part de manière active à la résolution des problèmes de microscopie électronique. M ROISNEL, chargé de recherche au CNRS, a collaboré très activement aux problèmes liés à la diffraction des neutrons.

Enfin, et je ne citerai pas leur nom pour n'oublier personne, je remercie chaleureusement tout ceux et celles qui ont apporté leur pierre à ce modeste édifice, tant sur le plan scientifique qu'humain. S'ils se reconnaissent dans ces quelques lignes...

...Merci

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE A	3
PARTIE B	15
PARTIE C	50
PARTIE D	116
CONCLUSION GENERALE	146
ANNEXE (Tableaux d'indexations)	148
LISTE DES FIGURES	158
LISTE DES TABLEAUX	163

PARTIE A : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - DIFFRACTION DES RAYONS X	4
1 - Diffraction sur poudre	4
2 - Diffraction sur monocristal	6
II - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION	8
1 - Mode diffraction	8
2 - Mode image	9
III - DIFFRACTION DES NEUTRONS	10
1 - Diffraction nucléaire	10
2 - Diffraction magnétique	11
IV - MESURES MAGNETIQUES	12
1 - Principe de la mesure	12
2 - Mesure sur poudre	12
3 - Mesure sur monocristal	12
REFERENCES	14

PARTIE B : NOUVEAUX TITANATES DE LANTHANE $La_nTi_{n-\delta}O_{3n}$

INTRODUCTION	16
I - RAPPELS SUR LES PEROVSKITES HEXAGONALES	17
1 - Passage à la maille hexagonale	17
2 - Séquence d'empilement - perovskites hexagonales	18
3 - Exemples	19
4 - Cisaillement dans le réseau compact AX_3	21
II - SYNTHÈSE	23
III - DETERMINATION STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	25
1 - Détermination structurale de $La_5Ti_4O_{15}$	25
2 - Description de la structure de $La_5Ti_4O_{15}$	31
3 - Considérations structurales pour les membres supérieurs	34
IV - ETUDE DE LA SÉRIE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE	37
1 - Diffraction des électrons	37
<i>α) mise en évidence de la surstructure</i>	37
<i>β) principe d'interprétation des clichés</i>	40
2 - Images haute résolution	42
<i>α) observation, confirmation de la structure</i>	42
<i>β) origine du doublement de c</i>	44
CONCLUSION	46
REFERENCES	48

PARTIE C : NOUVEAUX CHLOROFLUORURES

$Ba_2MM'F_7Cl$ ($M, M' = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$)

INTRODUCTION	51
I - PEROVSKITE ET PLAN DE CISAILLEMENT	52
1 - Phases de Ruddlesden-Popper $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$	53
2 - Perovskites hexagonales	54
3 - Composés $A_nB_nX_{3n+2}$	55
<i>α) Structure type $NaNbO_2F_2$</i>	56
<i>β) Structure type $NdOsO_4$</i>	56
<i>γ) Structure type $BaZnF_4$</i>	58
II - SYNTHÈSE	59
III - DETERMINATION STRUCTURALE	59
1 - Etude sur monocristal de $Ba_2Co_2F_7Cl$	59
2 - Description de la structure	62
<i>α) Environnement des atomes de baryum</i>	63
<i>β) Environnement des atomes de cobalt</i>	66
3 - Comparaison structurale entre $BaCoF_4$ et $Ba_2Co_2F_7Cl$	68
4 - Etude par microscopie électronique en transmission	72
5 - Diffraction des rayons X sur poudre pour les composés $Ba_2MM'F_7Cl$	75
IV - PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES	77
1 - Mesures magnétiques et paramétrage de susceptibilité	77
<i>α) $Ba_2Mn_2F_7Cl$</i>	77
<i>β) $Ba_2Co_2F_7Cl$</i>	80
<i>γ) $Ba_2Ni_2F_7Cl$, sur poudre</i>	82
<i>δ) $Ba_2Ni_2F_7Cl$, sur monocristal</i>	87

V - ETUDE PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS	89
1 - Etude préliminaire	89
2 - Ba₂Co₂F₇Cl	90
<i>α - Affinement des structures magnétiques par la méthode de Rietveld</i>	93
<i>β - Description de la structure magnétique, comparaison avec celle de BaCoF₄</i>	96
3 - Ba₂Ni₂F₇Cl	99
<i>α - Affinement des structures magnétiques et nucléaires par la méthode de Rietveld</i>	100
<i>β - Comparaison avec BaNiF₄</i>	109
VI - DISCUSSION	111
CONCLUSION	113
REFERENCES	114

PARTIE D : NOUVEAU CHLOROFLUORURE $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$

INTRODUCTION	117
I - SYNTHÈSE	118
II - DETERMINATION STRUCTURALE	118
1 - Etude sur monocristal	118
2 - Description de la structure	122
<i>α) Description des environnements des atomes de baryum</i>	122
<i>β) Description des environnements des atomes de cuivre</i>	125
<i>γ) Description des chaînes de polyèdres $[Cu_4F_{17}]$</i>	128
<i>δ) Description en terme de plans atomiques</i>	129
III - FILIATION STRUCTURALE	131
1 - L'apatite $Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$	131
2 - Composés apparentés	133
3 - Relation avec $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$	135
IV - PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES	138
CONCLUSION	142
REFERENCES	143

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Le thème de recherche de l'équipe où cette thèse a été préparée est la corrélation entre le magnétisme de solides cristallisés et leurs structures cristallines.

Nous nous intéressons plus particulièrement à la chimie des oxydes et des halogénures d'éléments de transition, en raison de la grande variété des structures que ces composés sont susceptibles d'adopter. Cette grande variété est à l'origine de comportements magnétiques très différents, et la nature même des éléments constitutifs apporte au cristallographe un degré de liberté supplémentaire.

Les systèmes magnétiques dits de basse dimensionnalité intéressent depuis longtemps les physiciens, car ils permettent une approche théorique plus simple. Cette approche théorique présente l'intérêt de décrire, dans certains cas, le comportement magnétique du composé sur tout le domaine de température (dimères, trimères), ou tout au moins au voisinage de la température d'ordre (développement haute température, etc). Ces systèmes sont donc une source d'intérêt particulière pour nous, car ils nous permettent de confronter directement ce que nous observons à des modèles établis, et par la même de déterminer des paramètres de première importance (constante d'échange, etc).

C'est pourquoi les composés qui font l'objet de ces travaux ont comme point commun des propriétés structurales caractérisées par une dimensionnalité réduite. Pour imaginer de telles structures, il est plus aisé de partir d'une structure mère et, par divers mécanismes, de générer des structures dérivées. Dans notre cas, cette structure mère est la structure perovskite.

Les composés faisant l'objet de la partie B sont des oxydes dont la structure est très proche de la perovskite originale. La détermination du mécanisme de construction de ces composés représente l'essentiel de ce travail.

Les composés faisant l'objet de la partie C sont des chlorofluorures. Leur structure dérive plus particulièrement de celle de fluorures bien connus. La structure de ces fluorures dérive, elle, directement de la perovskite. L'étude structurale comparative constitue la première partie de cette étude, et l'étude comparative des propriétés magnétiques la seconde partie.

La dernière partie est consacrée à un chlorofluorure original, qui semble s'écarter du cadre défini précédemment. L'étude structurale rapportée ici montre qu'il peut s'insérer dans un cadre plus général, dont la structure mère est maintenant celle de l'apatite. La

basse dimensionnalité des systèmes magnétiques susceptibles d'être mis en évidence justifie notre intérêt.

Chaque partie sera précédée d'une introduction plus détaillée du cadre de travail dans lequel l'étude en question s'insère. Auparavant, quelques techniques de base utilisées pour l'obtention de ces résultats seront succinctement décrites.

PARTIE A

Synthétiser de nouveaux composés, déterminer leur structure et, le cas échéant, essayer de comprendre leur propriétés magnétiques nécessitent de s'intéresser un minimum à certaines techniques. Il n'est bien sûr pas question d'en faire ici un exposé complet, mais leur consacrer le premier chapitre permettra au lecteur de se mettre en condition...

I - DIFFRACTION DES RAYONS X [1,2]

Technique de base de toute étude cristallographique, elle repose sur le fait que les distances interatomiques sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X ($0.2\text{\AA} < \lambda < 2\text{\AA}$). La périodicité spatiale des structures cristallines entraîne l'apparition d'interférences constructives. Dans le cas des rayons X, la répartition spatiale de l'intensité diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique en tout point de l'échantillon (facteur de structure). L'expérimentateur, pour accéder à cette information, ne connaît du facteur de structure que le carré de son module, c'est à dire l'intensité. Selon la nature de l'échantillon, deux voies s'offrent à lui : diffraction sur poudre ou sur monocristal.

1 - Diffraction sur poudre

La méthodologie peut être résumée ainsi :

- ① Indexation du diagramme de diffraction (Loi de Bragg)
- ② Affinement de ces paramètres et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrés à partir d'une acquisition correcte, le cas échéant avec étalon interne.
- ③ Acquisition lente d'un diagramme (dans notre cas, sur un diffractomètre Philips PW1050, radiation $\text{CuK}\alpha$, géométrie Bragg-Brentano), en préparant l'échantillon de manière à éviter toute orientation préférentielle.
- ④ Détermination des paramètres structuraux

Une fois connus la symétrie, les paramètres de maille et éventuellement le groupe d'espace, les paramètres restant sont généralement déterminés par la méthode de Rietveld. Elle consiste à considérer, non seulement les intensités diffractées, mais le profil du diagramme. L'ajustement, à partir d'un modèle structural, du profil calculé au profil observé permet d'arriver au résultat, dans la mesure où on a, à sa disposition, une hypothèse structurale correcte. Ce dernier point constitue une limitation importante de la méthode, bien que l'évolution des techniques

d'acquisition et l'apparition de nouvelles sources (synchrotron) rendent possible des déterminations structurales *ab initio*, à partir de données obtenues sur poudre.

Méthode de Rietveld : [3]

La quantité à minimiser est $\sum_i w_i (y_{\text{icalc}} - y_{\text{iobs}})^2$

avec y_{iobs} intensité mesurée pour un angle de diffraction $2\theta_i$

w_i poids statistique de chaque mesure $w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_{\text{iobs}})}$ ($\sigma^2(y_{\text{iobs}})$ étant la variance)

(pour la méthode des moindres carrés)

y_{icalc} intensité calculée pour un angle $2\theta_i$, $y_{\text{icalc}} = S \sum_h L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h + y_{\text{iBF}}$

avec y_{iBF} intensité du fond continu

P_h fonction décrivant éventuellement l'orientation préférentielle des cristallites

A_h fonction d'assymétrie

$2\theta_h$ angle de diffraction pour la réflexion h

$2\theta_i$ angle de diffraction pour l'abscisse i

$\Omega(x)$ fonction de profil pour la réflexion h tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux

F_h facteur de structure

L_h correction de Lorentz-Polarisation et multiplicité de la réflexion

S facteur d'échelle

Les principaux paramètres qui peuvent être affinés sont de deux types :

* Paramètres structuraux :

- paramètres de maille,
- positions atomiques,
- taux d'occupation,
- facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes

* Paramètres de profil des raies :

- η_0 si Ω est une fonction de type pseudo-voigt. Dans ce cas, η_0 représente la proportion de Gaussienne et Lorentzienne $\Omega = \eta_0 L + (1 - \eta_0) G$
- U, V et W paramètres de variation de la largeur à mi-hauteur LMH

$$LMH = U \tan^2(2\theta_i) + V \tan(2\theta_i) + W$$

- paramètre d'asymétrie des raies intervenant dans la fonction A_h

* Paramètres de fond continu (6 coefficients):

- Le fond continu peut être décrit par un polynôme de degré 5 en $2\theta_i$

Les facteurs de reliabilité exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la qualité de l'affinement. L'observation directe du profil différence entre diagramme observé et diagramme calculé est cependant l'élément le plus déterminant. Ces facteurs sont :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}}, \quad R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{icalc}|^2}{\sum_i w_i |y_{iobs}|^2}},$$

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k |I_{kobs}|}, \quad R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}, \quad Chi2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

Dans les notations ci-dessus, N est le nombre de points utilisés dans l'affinement, P est le nombre de paramètres variables, C est le nombre de contraintes et N-P+C représente donc le nombre de degré de liberté du système.

2 - Diffraction sur monocristal [2]

Quand il est possible d'isoler de la préparation un monocristal de taille convenable (suffisamment gros pour pouvoir être manipulé, suffisamment petit pour que les phénomènes d'absorption ne soient pas trop importants), la détermination structurale peut s'effectuer selon les étapes suivantes.

- ① Evaluation au microscope optique de la qualité des cristaux (unicité, mâcles, etc), et choix d'un individu.
- ② Détermination de la symétrie, des paramètres de maille, des conditions d'extinction et éventuellement du groupe d'espace. Pour ce faire, les techniques habituellement employées sont :
 - a - méthode de Laue pour déterminer la symétrie et la qualité du cristal.
 - b - méthode du cristal tournant (permet de déterminer le paramètre correspondant à l'axe de la tête goniométrique).
 - c - méthode de Weissenberg (permet d'obtenir une image déformée du plan réciproque perpendiculaire à l'axe de la tête goniométrique ; permet

également de déterminer le ou les groupes d'espace possibles, et de bien juger la qualité du cristal).

d - méthode de Buerger (permet d'obtenir une image non déformée d'un plan réciproque passant par l'axe de la tête goniométrique, et perpendiculaire au faisceau de rayons X).

(N.B. : il est possible de rechercher également de manière automatique les paramètres de maille sur le diffractomètre, mais cela ne dispense pas de faire une étude sur film ultérieure)

③ Mesure des intensités. Les différentes étapes peuvent être les suivantes

a - recherche et affinement, à partir de quelques réflexions, des paramètres de maille, et détermination de la matrice de passage du référentiel du diffractomètre à celui du cristal (Dans notre cas le diffractomètre est un CAD-4 ENRAF-NONIUS utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$)

b - choix d'une vitesse de balayage, d'un domaine angulaire et mesure des intensités des taches de diffraction. Selon la symétrie, l'acquisition portera sur la moitié, le quart, etc de l'espace réciproque, en essayant de trouver le meilleurs compromis entre vitesse de mesure et nombre de réflexions mesurées.

c - traitement des données (Structure Determination Package lié à la chaîne de mesure Enraf-Nonius). Les corrections de Lorentz-Polarisation sont appliquées aux données, ainsi qu'une correction empirique d'absorption. Seules les mesures significatives sont retenues, puis les réflexions équivalentes sont moyennées, selon la classe de Laue retenue.

④ Détermination de la structure : Si une hypothèse structurale est connue, il est possible d'affiner directement les paramètres structuraux. Le programme que nous utilisons (SHELXL93 [4]) ajuste les carrés des facteurs de structure observés aux calculés, par une méthode des moindres carrés. Dans le cas d'une structure inconnue, la méthode peut être de déconvoluer la carte de Patterson [5]. Cette carte est obtenue par la transformée de Fourier de F^2 , c'est à dire de l'intensité. Les vecteurs positions des pics de Patterson correspondent à tous les vecteurs interatomiques ramenés à l'origine. Les positions d'atomes lourds sont en général repérées par cette méthode, et les positions d'atomes plus légers sont repérées par des séries de Fourier-différence. L'interprétation de la carte de Patterson peut se faire directement, en faisant l'hypothèse du groupe d'espace, ou à l'aide de programme (SHELX 86 [6]).

Les facteurs de reliabilité proposés par SHELXL93 sont:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}},$$

$$\text{avec } w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (a \times P)^2 + (b \times P)^2} \text{ pour } P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2 \times F_c^2}{3},$$

a et b étant des paramètres ajustables.

II - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION [7]

La M.E.T. est une autre technique "essentielle" pour toute étude cristallographique. Le premier avantage, pour quelqu'un qui travaille sur poudre, réside dans la facilité de préparation des échantillons (broyage dans l'alcool, dispersion sur une membrane supportée par une grille de cuivre ou, pour la haute résolution, dispersion sur la grille seule). Les longueurs d'onde associées aux électrons accélérés par des tensions de quelques centaines de kV sont dans un ordre de grandeur correspondant à un centième de distances interatomiques. Les électrons sont sensibles au potentiel électrostatique périodique qui règne au sein de l'échantillon et, dans la mesure où ils sont cohérents, l'interaction électron-matière conduit à la diffraction du faisceau. La répartition spatiale de l'intensité diffractée est donc égale à la transformée de Fourier du potentiel électrostatique en tout point de l'objet, convoluée par le facteur de forme de l'échantillon (en faisant abstraction de la fonction de transfert du microscope). Selon que l'observation a lieu dans le plan focal arrière ou dans le plan image de la lentille objective (située juste après l'échantillon), les informations obtenues seront de deux types :

1 - Mode diffraction

La théorie générale de la diffraction s'applique également aux électrons. Dans le cas des rayons X cependant, l'hypothèse est faite que l'intensité d'un faisceau diffracté ne correspond qu'à une faible proportion de celle du faisceau transmis, et que la diffraction est unique. On est dans l'approximation cinématique. L'interaction électron-matière étant très forte, l'intensité diffractée n'est pas forcément faible par rapport au faisceau incident, et les faisceaux subissent de multiples diffractions. Ceci revient à dire qu'il existe un

couplage entre tous les faisceaux. L'approximation cinématique n'est plus valable, et il faut entrer dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction.

La forte interaction électrons-matière limite par conséquent l'observation aux seuls cas d'échantillons minces (lames minces, bords de cristallites, etc). Dans l'espace réciproque, le facteur de forme d'un tel échantillon "bidimensionnel" aura pour effet de créer au voisinage des nœuds du réseau réciproque un volume diffractant non-ponctuel. Pour ce volume, la dimension perpendiculaire à l'objet mince sera très supérieure aux autres, d'où la forme en "bâtonnets". La longueur d'onde est d'autre part suffisamment petite pour que la sphère d'Ewald soit assimilée à un plan au voisinage de l'origine du réseau réciproque (rayon $R = 1/\lambda$, grand devant les dimensions du réseau réciproque ; par exemple, pour une tension d'accélération de 200kV, $\lambda = 0.025\text{Å}$, $R = 40\text{Å}^{-1}$).

Pour toutes ces raisons, l'exploitation des clichés de diffraction sera un outil privilégié de détermination de la symétrie et de mise en évidence de surstructures.

La méthodologie est alors à peu près la suivante :

- ① Obtention, par rotation de l'échantillon autour d'un axe fixe, de différents plans réciproques dont on mesure l'espacement angulaire relatif (en pratique, un axe correspondant au plus grand paramètre est choisi comme axe de rotation)
- ② Reconstruction du réseau réciproque (plan perpendiculaire à l'axe de rotation passant par l'origine, puis plans suivants).
- ③ Détermination des distances les plus courtes de l'espace réciproque, afin de trouver une maille permettant d'indexer toutes les réflexions observées.
- ④ Vérification des angles entre plans observés, à partir des indexations supposées.
- ⑤ Détermination du réseau de Bravais et, en l'absence de double diffraction, des conditions d'extinction.
- ⑥ Comparaison avec les résultats des rayons X.

2 - Mode image

L'observation peut être également réalisée au niveau du plan image de la lentille objective. Si seul un faisceau est sélectionné pour l'image, on est en contraste de diffraction et les images sont dites en fond clair (utilisation du faisceau transmis) ou en fond noir (utilisation d'un faisceau diffracté). Si plusieurs faisceaux sont utilisés, leur

recombinaison au niveau du plan image conduit à l'observation d'une figure d'interférence, l'image haute résolution. On est dans ce cas en contraste de phase.

Les conditions d'obtention sont assez sévères, puisque l'échantillon doit être très mince ($< 100\text{\AA}$ environ), parfaitement orienté, stable sous le faisceau focalisé et la colonne doit être parfaitement alignée et les réglages d'astigmatisme au point. Alors le contraste observé, dans les bonnes conditions de défocalisation et d'épaisseur, correspondra à la projection du potentiel électrostatique parallèlement au faisceau. Pratiquement, l'interprétation des images passe obligatoirement par le calcul d'images simulées et par la comparaison avec l'observation.

Toutes les études en diffraction peuvent être réalisées avec le microscope JEOL 2000FX du Département de Microscopie Electronique de l'Université Bordeaux I.

III - DIFFRACTION DES NEUTRONS [8]

Outre les photons X et les électrons, les neutrons thermiques présentent les conditions nécessaires pour être diffractés par un cristal. Dans le cas des neutrons, deux types d'interaction avec la matière sont à envisager, car le neutron, particule, est porteur d'un moment magnétique. Les informations peuvent être obtenues sur le plan structural, ou sur le plan des structures magnétiques.

1 - Diffraction nucléaire

Le neutron est tout d'abord diffusé élastiquement par les noyaux du solide étudié. L'équivalent du facteur de diffusion utilisé pour les rayons X est la longueur de diffusion. Cette longueur de diffusion (b) est indépendante de l'angle de diffusion, puisqu'on considère le noyau comme ponctuel par rapport à la longueur d'onde. De plus, elle varie de manière aléatoire avec la nature des noyaux. Ceci fait déjà des neutrons une technique particulièrement intéressante pour déterminer les positions d'atomes légers en présence d'atomes lourds. L'intensité de diffusion élastique cohérente des neutrons peut s'écrire:

$$I \propto I_0 \cdot N \cdot e^{-\mu t} \cdot \left| \sum_n b_m e^{(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_m)} \right|^2, \text{ avec } I_0 \text{ intensité du faisceau incident}$$

N nombre d'atomes diffusants

$e^{-\mu t}$ facteur d'absorption

b_m longueur de diffusion de l'élément m

\vec{Q} vecteur de diffusion

\vec{r}_m vecteur position du diffuseur

L'intensité de Bragg résultant de la diffraction s'écrit alors [8]:

$$I_{\text{Bragg}} \propto \left| \sum_n \mathbf{b}_m e^{(2\pi i \vec{H}_N \cdot \vec{r}_m)} \right|, \vec{H}_N \text{ étant le vecteur position du nœud du réseau réciproque.}$$

2 - Diffraction magnétique

Porteur d'un moment magnétique ($S = 1/2$), le neutron est en interaction avec les moments magnétiques portés par les atomes du solide étudié.

$$I_{\text{mag}} \propto |\vec{F}_{m\perp}|^2 = |\vec{F}_m|^2 - \left(\frac{(\vec{H} + \vec{k})}{|\vec{H} + \vec{k}|} \cdot \vec{F}_m \right)^2, [9] \text{ avec}$$

$$\vec{F}_m = \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i(\vec{H} + \vec{k}) \cdot \vec{S}_{\vec{k},i} \cdot e^{2\pi i(\vec{H} + \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} \text{ et } \vec{\mu}_{i,i} = \sum_{\vec{k}} \vec{S}_{\vec{k},i} \cdot e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}_i}, \vec{k} \text{ étant le vecteur de}$$

propagation et $\vec{S}_{\vec{k}}$ les coefficients de Fourier du moment magnétique (la notation perpendiculaire renvoie à la direction perpendiculaire au vecteur de diffusion).

Il est alors possible d'ajuster un diagramme calculé de diffraction de neutrons sur poudre à un diagramme expérimental, en utilisant la méthode d'analyse de profil type Rietveld décrite précédemment. L'approche est la même, si ce n'est que le carré du facteur de structure est remplacé par la somme des carrés des facteurs de structure nucléaires et magnétiques.

$$\text{On peut donc écrire } y_{\text{icalc}} \propto \frac{(F_{m,k}^2 + F_{n,k}^2) L_k}{H_k} \times e^{-\frac{4 \ln 2}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2}, \text{ avec}$$

$F_{m,k}$ et $F_{n,k}$ facteurs de structure magnétique et nucléaire pour
la réflexion k

L_k facteur de Lorentz et multiplicité

H_k largeur à mi-hauteur

En plus des facteurs de reliabilité conventionnels, le facteur de reliabilité magnétique

$$\text{est introduit, par analogie avec le facteur } R_{\text{Bragg}}, R_M = 100 \frac{\sum_k |I_{\text{kobs}} - I_{\text{kcalc}}|}{\sum_k |I_{\text{kobs}}|}, \text{ les intensités}$$

correspondant à la contribution magnétique.

IV - MESURES MAGNETIQUES

La grande majorité des mesures magnétiques rapportées par la suite ont été effectuées sur un magnétomètre à détecteur SQUID Quantum Design MPMS-5S.

1 - Principe de la mesure [9]

La mesure de l'aimantation de l'échantillon se fait via la mesure d'une variation de flux magnétique au travers d'une boucle de courant. L'échantillon porteur d'une aimantation, en traversant la boucle de courant, crée une variation de flux magnétique qui induit une force électromotrice dans la boucle de courant. Le SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) est constitué par cette boucle dans laquelle sont incluses une ou deux jonctions Josephson. Le courant au sein de la boucle étant alors quantifié, le SQUID détectera des variations de courant très faibles et, par voie de conséquence, des variations d'aimantation très faibles. Concrètement, le résultat de la mesure est la variation de la tension aux bornes du SQUID en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la boucle. Selon l'algorithme utilisé, cette courbe peut être ajustée à une expression théorique, ce qui conduit à la détermination de l'aimantation de l'échantillon.

2 - Mesure sur poudre

Quand le composé est disponible sous forme pulvérulente, l'échantillon est constitué par une quantité connue de poudre enfermée entre deux demi-gélules, afin d'éviter tout mouvement sous l'effet du champ magnétique.

3 - Mesure sur monocristal

La procédure que nous avons utilisée pour effectuer nos mesures sur des petits monocristaux est la suivante :

- ① Choix d'un monocristal de bonne qualité, de masse la plus importante possible
- ② Orientation de la direction de mesure perpendiculairement à l'axe de la tête goniométrique (d'après une étude sur film).
- ③ Mise en place d'une tige de silice (longueur 15cm, diamètre 0,5mm) sur un support fixé à la loupe binoculaire. Cette tige peut être adaptée au magnétomètre.
- ④ Approche de la tête goniométrique perpendiculairement à la tige, collage du cristal.
- ⑤ Dissolution de la colle liant le cristal à la tête goniométrique.

L'axe cristallographique selon lequel on désire mesurer le cristal est alors parallèle à la tige, c'est à dire parallèle au champ appliqué au niveau de l'échantillon. La longueur de la tige de part et d'autre du cristal est suffisamment longue pour que, quelque soit la position de l'échantillon, elle ne sorte pas du système de détection. Cette dernière précaution a pour objectif d'éviter un certain nombre d'artefacts de mesure.

REFERENCES

- [1] M. VAN MEERSCHE, J. FENEAU-DUPONT
"Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale"
Vander Ed., 1973
- [2] R. OUAHES
"Eléments de radiocristallographie"
PUBLISUD, 1990
- [3] H. M. RIETVELD, *J. Appl. Crystallogr.*, 1965, **2**, 65
- [4] G.M. SHELDRIK, "SHELXL93"
Program of refinement of crystal structure. University of Göttingen, Germany
- [5] "International Tables for X-Ray Crystallography"
The Kynoch Press, 1969
- [6] G.M. SHELDRIK, *Acta Cryst.*, 1990, **A46**, 467
- [7] R. PORTIER,
Formation Permanente CNRS, Novembre 1992
- [8] G.E. BACON,
"The scattering of neutrons by atoms",
Clarendon Press, 1975
- [9] M. Mc ELFRESH, Purdue University
"Featuring Quantum Design MPMS", 1994

PARTIE B

INTRODUCTION

La cristallographie des oxydes d'éléments de transition, et notamment des éléments 3d, est un domaine de recherche qui a été étudié de manière particulièrement intensive au cours des dernières décennies. La synthèse de nouvelles phases dans les systèmes A-M-O (A = alcalin, alcalino-terreux ou terre rare, M élément 3d) est somme toute relativement aisée, et l'infinie variété de combinaisons permet aux chimistes de travailler sur des composés dont les propriétés les amènent vers des horizons divers. Comme nous l'avons dit dans l'introduction générale à ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux propriétés structurales et magnétiques des composés que nous synthétisons.

La structure perovskite, comme nous le verrons un peu plus loin, est une des structures de base de la cristallographie moderne. Les perovskites dites hexagonales constituent une extension très développée de cette famille, et de nombreux polytypes ont été mis en évidence dans divers systèmes. Les structures d'un grand nombre de composés dérivent directement de celles des perovskites hexagonales par l'existence de lacunes ordonnées en site B.

L'idée de départ de cette étude, et qui fait son originalité, était d'explorer un système dont les extrêmes seraient d'une part une perovskite lacunaire, et d'autre part une perovskite non-lacunaire. Le système choisi $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - LaTiO_3 , correspondait à ces deux critères. L'objectif initial était de synthétiser de nouveaux composés dans ce système, afin de mettre en évidence un phénomène de non-stœchiométrie cationique en site B. L'objectif secondaire était d'étudier les propriétés physiques de ces composés, le titane devant y être présent à un degré d'oxydation formel intermédiaire entre III et IV.

I - RAPPELS SUR LES PEROVSKITES HEXAGONALES

Le but de ce chapitre est de rappeler brièvement les principes qui sont à la base des structures de ce type.

1 - Passage à la maille hexagonale

La figure 1 représente la structure perovskite ABX_3 . Elle peut être décrite à partir d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres liés par les sommets (type ReO_3). Les atomes A s'insèrent dans les cavités cuboctaédriques au sein du réseau. Dans le cas idéal (atomes considérés comme des sphères dures en contact les uns avec les autres), la maille est cubique, de symétrie $Pm\bar{3}m$. Golschmidt a défini le rapport bien connu $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X)$, qui est égal à 1 pour la perovskite cubique idéale [1].

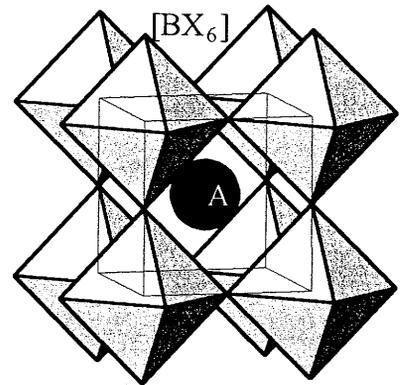


Figure 1 - Perovskite ABX_3

Cette représentation est tout d'abord utile si le chercheur s'intéresse à des problèmes de déformation structurale due à des phénomènes de rotation coopérative d'octaèdres. Il a en effet été montré que la structure perovskite est conservée pour des valeurs de t légèrement différentes de 1. Selon les tailles relatives de A et B et le type de rotation coopérative, la structure passe de la symétrie cubique $Pm\bar{3}m$ à une symétrie soit cubique $Im\bar{3}$, soit rhomboédrique $R\bar{3}c$, soit orthorhombique $Pnma$ ou encore quadratique $I4/mmm$ [2].

Cette même structure peut être décrite d'une manière complètement différente. Il est en effet possible de trouver une maille multiple hexagonale (figure 2), de paramètres $a_h \approx a_c \sqrt{2}$ et $c_h \approx a_c \sqrt{3}$. La matrice de passage, avec les conventions des tables

internationales de cristallographie, est $P = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. L'axe c hexagonal est parallèle à

la direction $[1\ 1\ 1]$ du cubique. On voit clairement sur la figure 2 qu'il est possible de décrire également la perovskite comme un empilement compact de plans compacts de type $AuCu_3$, entre lesquels sont créés les sites octaédriques occupés par les cations B. Une vue de ces plans de formulation AX_3 est dessinée.

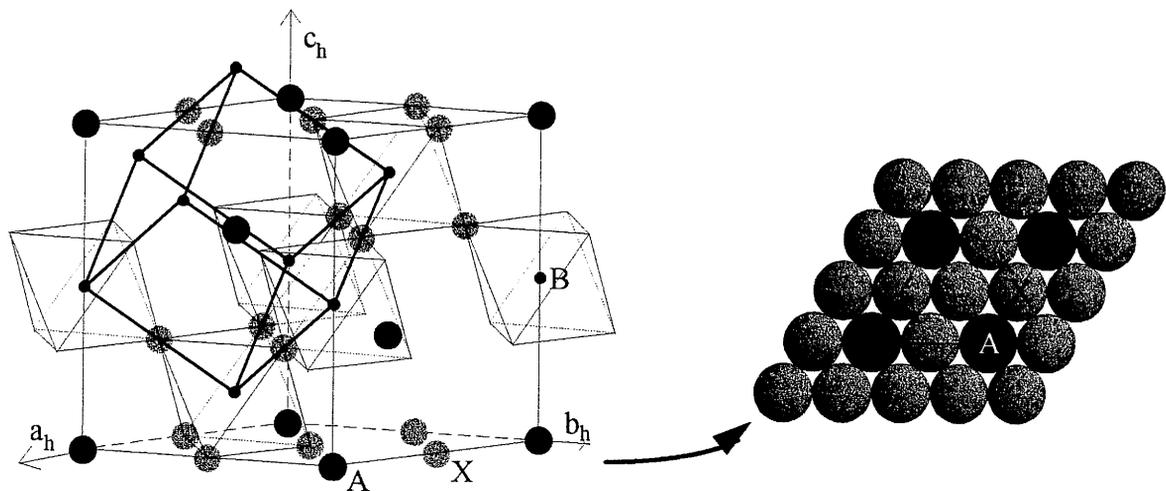


Figure 2 - Représentation de la perovskite dans la maille hexagonale. La maille cubique est en trait gras. A droite, plan compact AX_3 , type $AuCu_3$.

2 - Séquence d'empilement - perovskites hexagonales

Dans le cas des perovskites cubiques et dérivées, l'empilement est dit 100% cubique, ce qui signifie que chaque plan compact a pour voisins deux plans ne se projetant pas selon z aux mêmes positions, z étant la direction d'empilement. Si on place un atome A à l'origine de la maille hexagonale, l'atome A situé dans la maille, au plan immédiatement supérieur, se projettera selon z en $(2/3, 1/3, 0)$, et celui du plan suivant en $(1/3, 2/3, 0)$ (figure 2). Ces trois types de plan seront notés A, B, et C, selon la notation introduite par Katz et Ward [3]. La séquence d'empilement est alors définie comme étant le motif répétitif de base formé de N plans, en nommant la nature de chaque plan (A, B, ou C selon leur projection). Les lettres h et c désignent des plans dont l'empilement est de type dit hexagonal ou cubique. Un plan de type h aura, par opposition à ceux de type c, deux plans voisins se projetant aux mêmes positions. Un empilement hexagonal correspond à des octaèdres à faces communes, et un empilement cubique à des octaèdres à sommets communs.

Les perovskites hexagonales constituent donc l'ensemble des phases de ce type, où un plan au moins de la séquence est de type h. Patterson et Kasper [4] ont résumé quels types de symétries pouvaient être rencontrés pour des structures constituées par l'empilement périodique de N plans ($N \leq 12$) formés par l'assemblage compact de sphères identiques. Les perovskites hexagonales sont donc décrites au plus dans ces groupes d'espaces.

3 - Exemples

A partir d'une perovskite cubique, différentes structures peuvent être imaginées selon le principe énoncé plus haut, en introduisant dans la séquence d'empilement une proportion de plus en plus grande de couches "hexagonales". Sont données en figure 3 quelques exemples afin d'illustrer ce principe de construction. Chaque structure est caractérisée par sa séquence d'empilement, la proportion de couches h, et une abréviation généralement utilisée pour définir le type structural. Cette abréviation est constituée du nombre de couches nécessaires pour décrire la séquence, et d'une lettre précisant le mode de réseau (R pour rhomboédrique, H pour hexagonal ou trigonal). Voici quelques exemples :

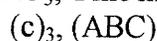
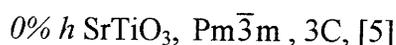


Figure 3-1

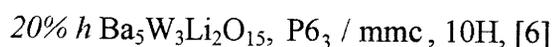


Figure 3-2

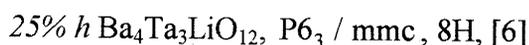


Figure 3-3

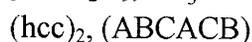
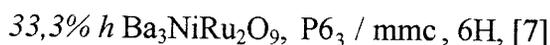


Figure 3-4

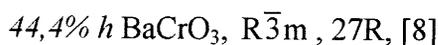


Figure 3-5

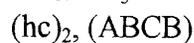
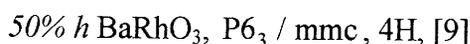


Figure 3-6

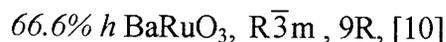


Figure 3-7

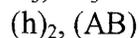
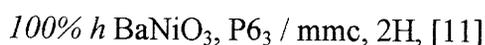


Figure 3-8

Figure 3-1

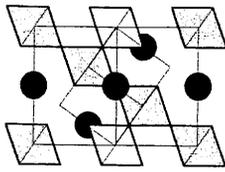


Figure 3-4

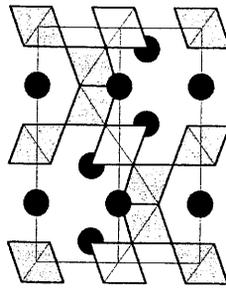


Figure 3-5

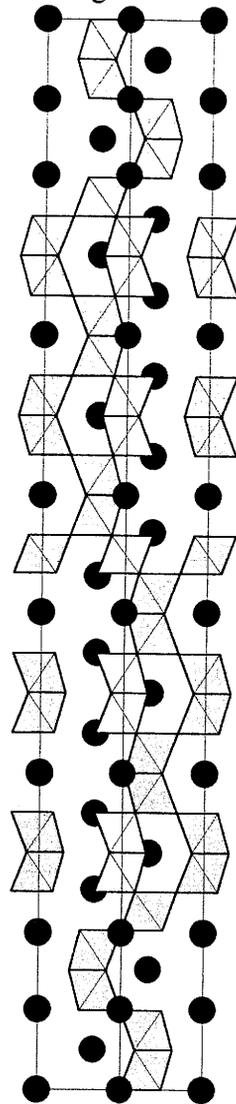


Figure 3-2

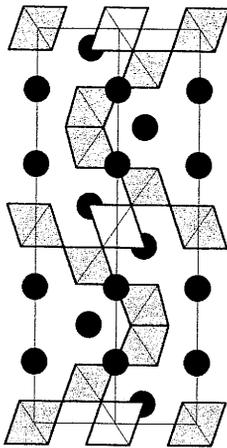


Figure 3-6

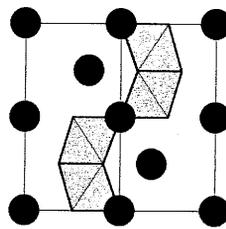


Figure 3-7

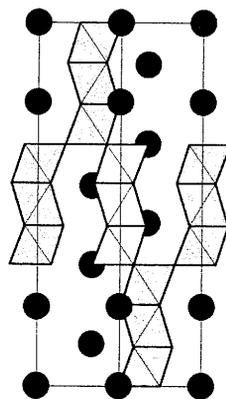


Figure 3-3

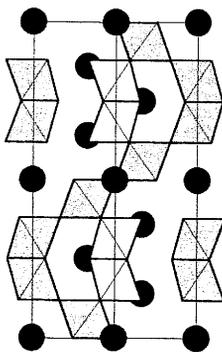
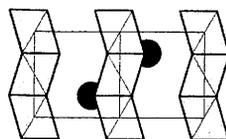


Figure 3-8



Figures 3 - Projection selon $[1\ 1\ 0]$ de la maille hexagonale de quelques polytypes.

L'axe c est vertical, et le grisé caractérise la cote des octaèdres selon $[1\ 1\ 0]$

4 - Cisaillement dans le réseau compact AX₃

Parmi les différents types structuraux observés, il en est certains pour lesquels une description en terme de plans de cisaillement semble plus adaptée. Les plans de cisaillement sont parallèles au plan (1 1 1) de la perovskite, et correspondent à un vecteur de déplacement $\frac{1}{3}[11\bar{2}]$. Il en résulte que l'empilement au niveau des plans passe de (...ABCAB/CABC...) à un empilement (...ABCAB/ABCA...) (figure 4). Localement il apparaît donc deux couches hexagonales consécutives. Le vecteur de déplacement étant dans le plan de cisaillement, ce défaut est un plan d'antiphase [2], ce qui implique une conservation de la composition. Ainsi donc, toutes les perovskites hexagonales où, à l'intérieur de la séquence d'empilement, les couches hexagonales sont regroupées par nombre pair, pourront être décrites à partir d'un cisaillement de ce type.

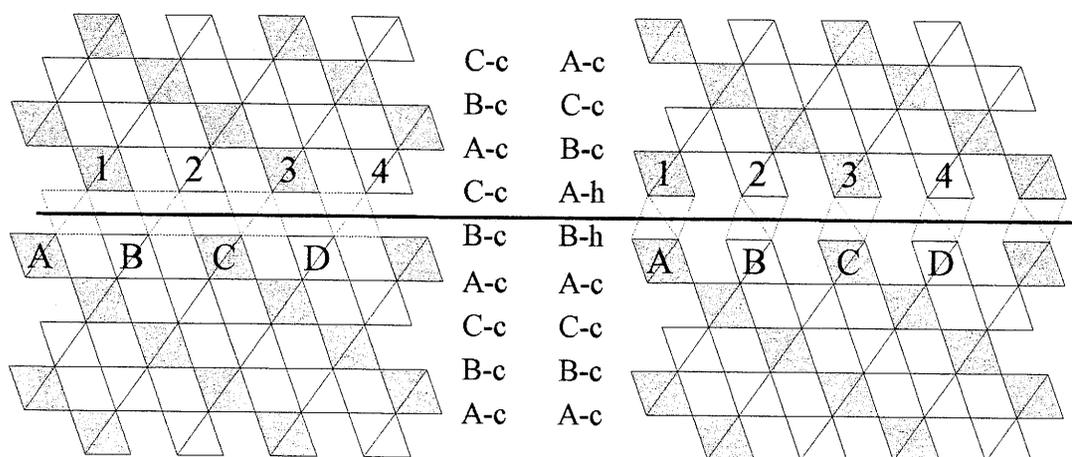


Figure 4 - Cisaillement parallèlement à (1 1 1) avec un vecteur de déplacement $\frac{1}{3}[11\bar{2}]$ dans le réseau perovskite.

Souvent, les composés $A_nB_{n-m}O_{3n}$, où les lacunes s'ordonnent pour former des plans lacunaires parallèles à (1 1 1), appartiennent à cette catégorie. Tout un plan de sites octaédriques, formés par l'empilement de couches "hexagonales", est alors vide. Ceci signifie également qu'au niveau de ce plan, trois octaèdres seront liés par leurs faces, l'octaèdre central étant vide. La structure peut donc être décrite comme une succession de blocs perovskite d'épaisseur n octaèdres, séparés par une couche d'octaèdres vides. Certains membres de cette série pour différentes valeurs de n sont représentés à la figure 5. Pour des valeurs de n demi-entières, la structure correspond à l'intercroissance des membres immédiatement supérieur et inférieur.

Figure 5-1, K_2GeF_6
[12]
 $n = 1$

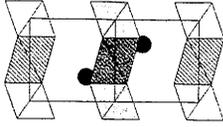


Figure 5-3, $Ba_3Re_2O_9$
[14]
 $n = 2$

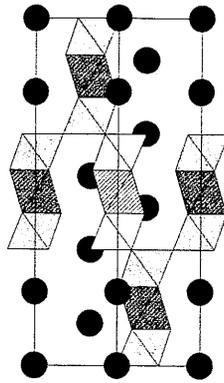


Figure 5-5, $Ba_9Nb_6WO_{27}$
[16]
 $n = 7/2$

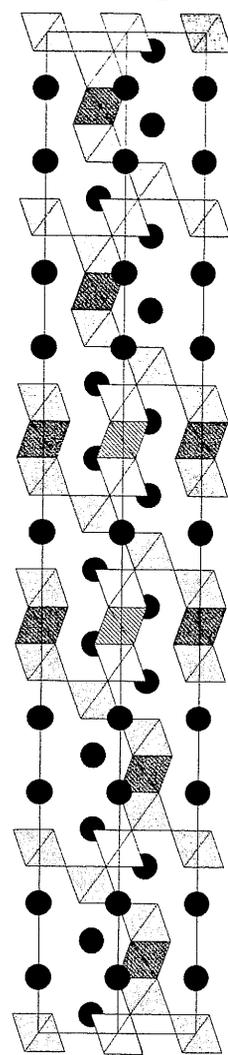


Figure 5-2, $Ba_8Re_2W_3O_{24}$
[13]
 $n = 3/2$

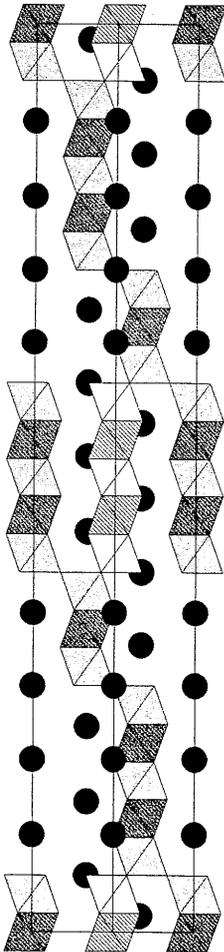


Figure 5-4, $La_4Ti_3O_{12}$
[15]
 $n = 3$

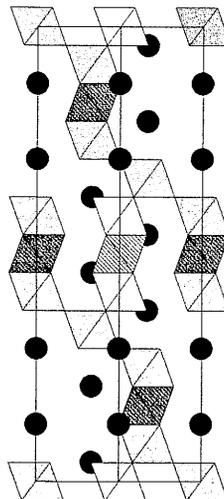
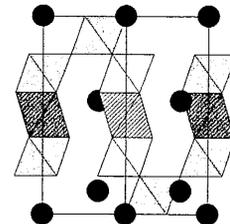


Figure 5-6, $Ba_5Nb_4O_{15}$
[17]
 $n = 4$



Figures 5 - Projection selon $[1\ 1\ 0]$ de la maille de quelques composés $A_nB_{n-m}X_{3n}$

L'axe c est horizontal. Les octaèdres hachurés sont vides,

et le grisé correspond à la cote selon $[1\ 1\ 0]$

Aucun exemple de membre de la série pour $n = 5/2$ (polytype 7H) ne nous est connu. Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive, dans la mesure où des membres supérieurs existent, tels $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ [18] pour $n = 5$, et $\text{Ba}_4\text{La}_4\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ [19] pour $n = 7$.

Le titanate de lanthane donné en exemple pour $n = 3$ est le point de départ de l'étude présentée dans la suite de ce chapitre. Celle-ci découle en fait de travaux antérieurs [18 - 20] qui montrent que $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ forme avec les composés type perovskite $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{B} = \text{Ti}, \text{Ru}$) des polytypes d'ordre supérieur. L'étude du système $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - LaTiO_3 a donc été entreprise afin de mettre en évidence une systématique identique, en tenant compte du fait que les ions Ti^{III} et Ti^{IV} ont des rayons ioniques proches (respectivement $0,67\text{\AA}$, $0,601\text{\AA}$). Le fait que ces phases puissent contenir du titane à un degré d'oxydation formel intermédiaire entre III et IV laissait également espérer des propriétés physiques intéressantes.

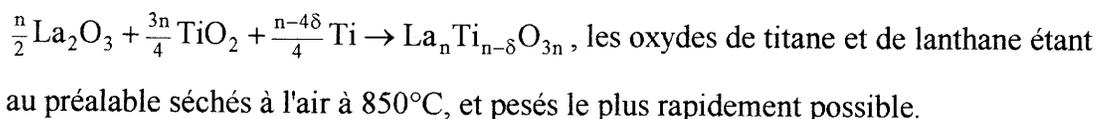
II : SYNTHÈSE

La synthèse des composés présentés dans ce chapitre est relativement délicate dans la mesure où elle est soumise à une triple limitation :

- 1°) Le titane trivalent est un ion fortement réducteur, ce qui implique que l'atmosphère de travail doit être "neutre" voire légèrement réductrice.
- 2°) Les synthèses doivent s'effectuer à haute température (1400°C).
- 3°) La structure de ces composés est telle que l'enthalpie libre de formation de chaque membre de la série est probablement très proche des membres voisins, ce qui implique des recuits assez longs, afin d'isoler le polytype désiré.

Les meilleurs résultats, à savoir l'obtention de pastilles homogènes d'environ 1g, ont été obtenus selon le protocole suivant, quelque soit la composition désirée :

- 1°) Mélange stœchiométrique des oxydes binaires et du métal selon la réaction



- 2°) Mise en forme (pastilles) sous une pression de 200 MPa.
- 3°) Les pastilles placées dans une nacelle de platine, sont traitées sous courant d'argon. L'enceinte est purgée plusieurs fois, afin d'éviter au maximum toute oxydation.

4°) Cycle thermique suivi : 300°C/heure de 400°C à 800°C, palier de 8 heures
300°C/heure de 800°C à 1400°C, palier de 48 heures
Refroidissement jusqu'à 400°C (-400°C/heure environ)

Les étapes 3 et 4 ont bien sûr été répétées pour chaque recuit. L'argon utilisé est un argon de qualité U, purifié au préalable par un passage sur tamis moléculaire, puis sur paille de fer à 700°C.

Selon ce protocole, il a été possible d'obtenir certains composés monophasés mais ceci seulement pour les premiers membres de la série. Nous avons par ailleurs exploré quelques autres voies de synthèse, qui n'ont pas débouché sur des résultats plus probants :

- synthèse en tube de platine scellé, sous argon
- synthèse sous vide secondaire ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr), dans un four à induction
- "co-précipitation" (Ces essais ont été effectués en remplaçant le titane(III) par du fer(III). Après dissolution du mélange des trois oxydes dans une solution d'acide chlorhydrique, une co-précipitation est provoquée par l'ajout d'un excès d'ammoniaque. Même selon ce schéma réactionnel, les températures de synthèse restent élevées).

Le problème de la synthèse de ces composés, selon nos conditions expérimentales, a été double. Nous avons d'une part à éviter la formation de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (phases très stables du système [21, 22]), et d'autre part la formation de mélanges de polytypes. Nous avons de plus observé que la durée "minimale" de synthèse augmente de manière drastique pour les membres supérieurs de la série.

III - DETERMINATION STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les difficultés rapportées plus haut ont rendu très difficile l'obtention de monocristaux des composés de la série. L'étude structurale a donc été réalisée sur poudre, sur le diffractomètre Philips PW 1050 du laboratoire. Nous avons pu isoler, au cours de notre étude, les composés de type 2:1 ($\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$), 1:1 ($\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) et 1:2 ($\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$). L'étude structurale a été entreprise sur le composé $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

1 - Détermination structurale de $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

L'affinement du diagramme de diffraction X a été réalisé par la méthode de Rietveld [23], en utilisant le programme FULLPROF (version 2.6.1 [24]). L'indexation du diagramme, par isotypie avec $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ [17], conduit à une symétrie trigonale, avec des paramètres de maille $a \approx 5,58\text{\AA}$ et $c \approx 11,00\text{\AA}$. Ceci est en accord avec l'hypothèse structurale d'une perovskite hexagonale type 5H. En effet, une séquence d'empilement de cinq couches (épaisseur environ $2,2\text{\AA}$) induit un paramètre c voisin de 11\AA . Les premiers affinements ont été menés avec le groupe d'espace $P\bar{3}m1$. L'étude par microscopie électronique en transmission (M.E.T.) reportée dans les paragraphes suivants a montré entre autre que le paramètre c était doublé (pseudo 10H). Les affinements des diagrammes de rayons X sur poudre ont donc été repris en tenant compte de cette observation. Les seuls groupes spatiaux cohérents avec la condition $(h\ 0\ l), l = 2n$ observée sont $P\bar{3}c1$ et $P3c1$. Ce dernier groupe conduit à des facteurs de reliabilité très élevés et donc seul le groupe spatial $P\bar{3}c1$ a été retenu.

Le tableau I résume les conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de poudre. Dans le tableau II sont rassemblés les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes. La figure 6 représente les diagrammes de diffraction X calculé, observé et leur différence. Le tableau d'indexation correspondant est reporté en annexe. Les principales distances interatomiques ont été reportées dans les tableaux III et IV.

Symétrie	Trigonale
Groupe d'espace	$P\bar{3}c1$
Paramètres de maille	$a = 5,576(1)\text{Å}$ $c = 21,998(1)\text{Å}$
Domaine angulaire	$16^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$
Pas de comptage	$0,02^\circ$
Longueur d'onde	CuK α
Nombre de réflexions	523
Nombre de paramètres affinés	30
Bruit de fond	Polynomial (degré 5)
Fonction de profil	Pseudo-Voigt
Paramètres de profil	$U = 0,0523(36)$ $V = -0,0239(32)$ $W = 0,0142(8)$ $\eta_0 = 0,6259(246), X = 0,0046(5)$
Décalage de zéro	Facteur d'assymétrie = $0,088(8)$ $0,043(1)^\circ$
Facteur d'échelle	$144,09 \times 10^{-6}(70)$
Facteurs de reliabilité	$R_B = 4,63\%$ $R_P = 11,7\%$ $R_{WP} = 13,7\%$ $\chi^2 = 5,07$

TABLEAU I - Résumé des conditions d'acquisition et d'affinement pour La₅Ti₄O₁₅.

Atome	Site	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
La1	2a	0	0	1/4	0,19(3)
La2	4d	1/3	2/3	0,6424(1)	0,19(3)
La3	4d	1/3	2/3	0,4624(1)	0,19(3)
Ti1	4d	1/3	2/3	0,3020(4)	0,42(6)
Ti2	4c	0	0	0,4101(3)	0,42(6)
O1	6f	0,4501(39)	0	1/4	0,35(15)
O2	12g	0,1406(41)	-0,1890(40)	0,3448(7)	0,35(15)
O3	12g	0,0808(26)	-0,2507(26)	0,5507(8)	0,35(15)

TABLEAU II - Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes pour La₅Ti₄O₁₅

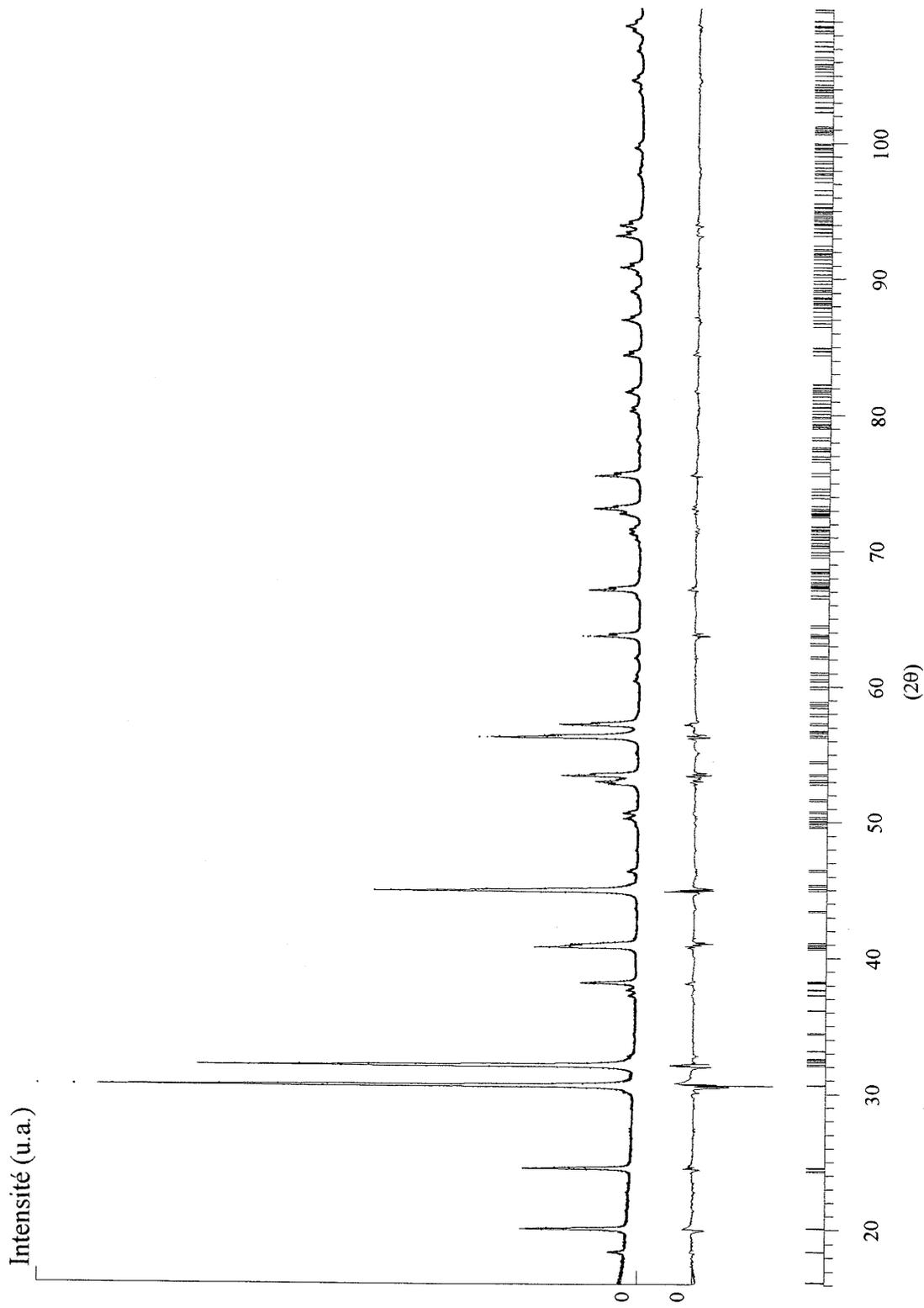
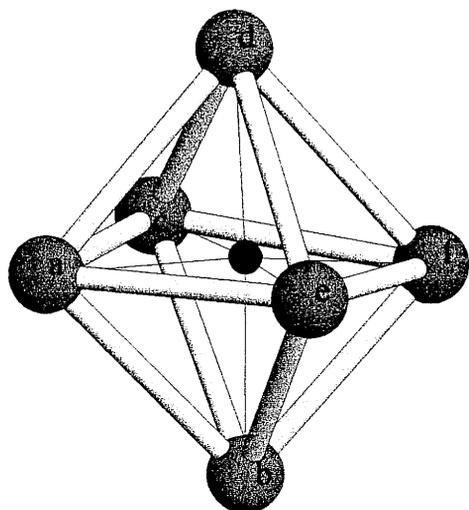
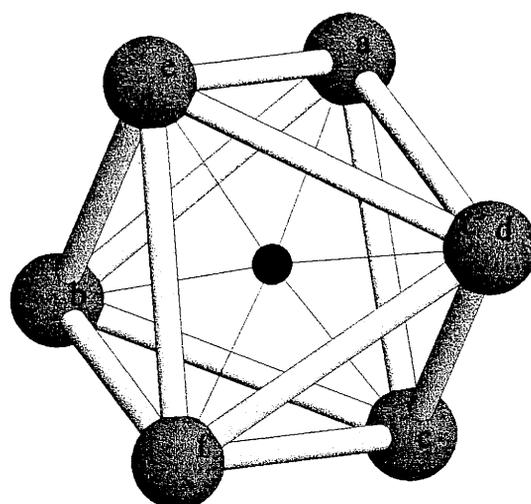


Figure 6 - Diagramme de diffraction observé, calculé et leur différence pour $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$



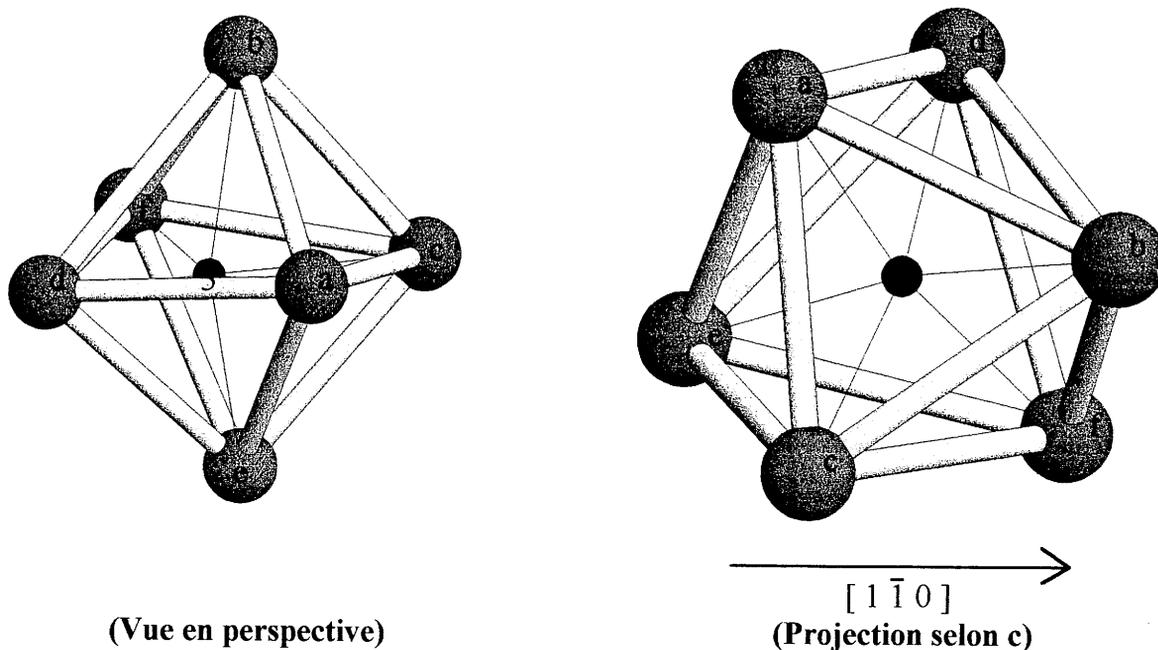
(Vue en perspective)



$[1\bar{1}0]$
(Projection selon c)

Ti1	O1(a)	O1(b)	O1(c)	O2(d)	O2(e)	O2(f)
O1(a)	1,994(13)	2,829(29)	2,829(29)	2,728(35)	2,574(23)	3,874(47)
O1(b)	90,4(6)	1,994(13)	2,829(29)	3,874(47)	2,728(35)	2,574(23)
O1(c)	90,4(6)	90,4(6)	1,994(13)	2,574(23)	3,874(47)	2,728(35)
O2(d)	89,3(12)	173,4(20)	83,1(10)	1,886(21)	2,829(32)	2,829(32)
O2(e)	83,1(10)	89,3(12)	173,4(20)	97,2(17)	1,886(21)	2,829(32)
O2(f)	173,4(20)	83,1(10)	89,3(12)	97,2(17)	97,2(17)	1,886(21)

TABLEAU IIIa - Représentation et principaux angles et distances interatomiques pour l'octaèdre $[TiO_6]$ relatif à la position Ti1. Pour la projection selon c, la direction $[1\bar{1}0]$ est horizontale



Ti2	O2(a)	O2(b)	O2(c)	O3(d)	O3(e)	O3(f)
O2(a)	2,148(21)	2,766(42)	2,766(42)	2,660(37)	2,990(35)	3,980(28)
O2(b)	80,2(12)	2,148(21)	2,766(42)	2,990(35)	3,980(28)	2,660(37)
O2(c)	80,2(12)	80,2(12)	2,148(21)	3,980(28)	2,660(37)	2,990(35)
O3(d)	82,4(11)	95,7(14)	162,6(69)	1,879(15)	2,891(25)	2,891(25)
O3(e)	95,7(14)	162,6(69)	82,4(11)	100,6(14)	1,879(15)	2,891(25)
O3(f)	162,6(69)	82,4(11)	95,7(14)	100,6(14)	100,6(14)	1,879(15)

TABLEAU IIIb - Représentation et principaux angles et distances interatomiques pour l'octaèdre [TiO₆] relatif à la position Ti2. Pour la projection selon c, la direction [1 $\bar{1}$ 0] est horizontale

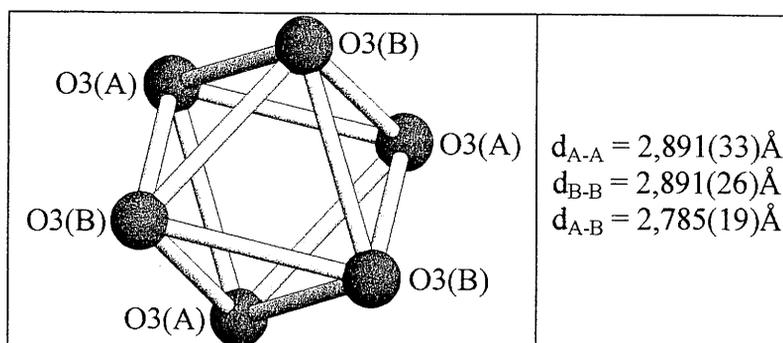


TABLEAU IIIc - Représentation de l'octaèdre lacunaire

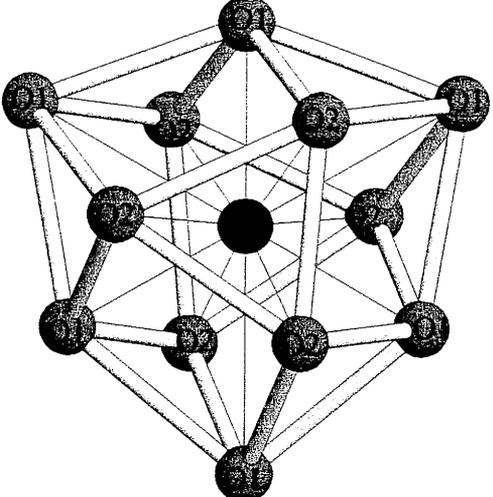
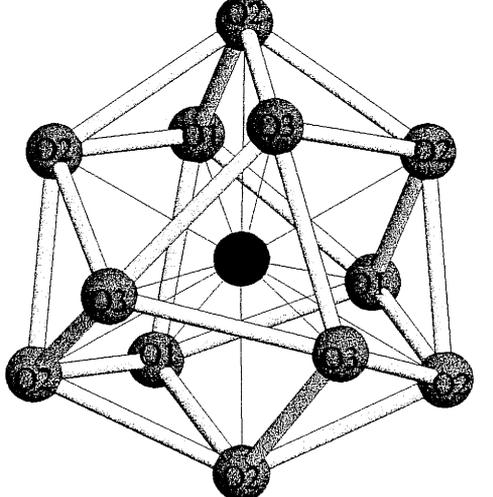
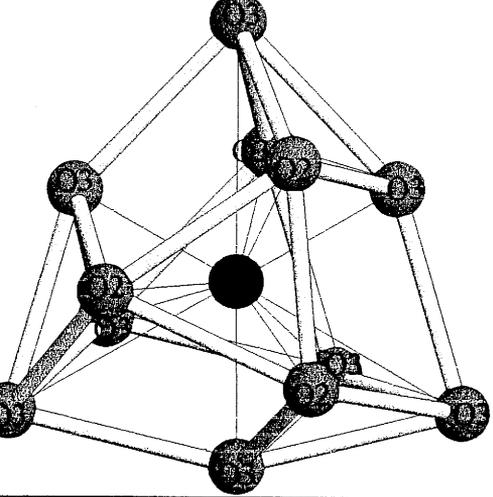
	<p> $3 \times \text{La1-O1}$ $2,510 \text{ \AA}$ $3 \times \text{La1-O1}$ $3,066 \text{ \AA}$ $6 \times \text{La1-O2}$ $2,627 \text{ \AA}$ </p>
	<p> $3 \times \text{La2-O1}$ $2,876 \text{ \AA}$ $3 \times \text{La2-O2}$ $2,936 \text{ \AA}$ $3 \times \text{La2-O2}$ $2,668 \text{ \AA}$ $3 \times \text{La2-O3}$ $2,630 \text{ \AA}$ </p>
	<p> $3 \times \text{La3-O2}$ $3,059 \text{ \AA}$ $3 \times \text{La3-O3}$ $2,332 \text{ \AA}$ $3 \times \text{La3-O3}$ $2,572 \text{ \AA}$ $3 \times \text{La3-O3}$ $3,274 \text{ \AA}$ </p>

TABLEAU IV - Représentation et principales distances interatomiques pour les trois environnements du lanthane dans $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

2 - Description de la structure de $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

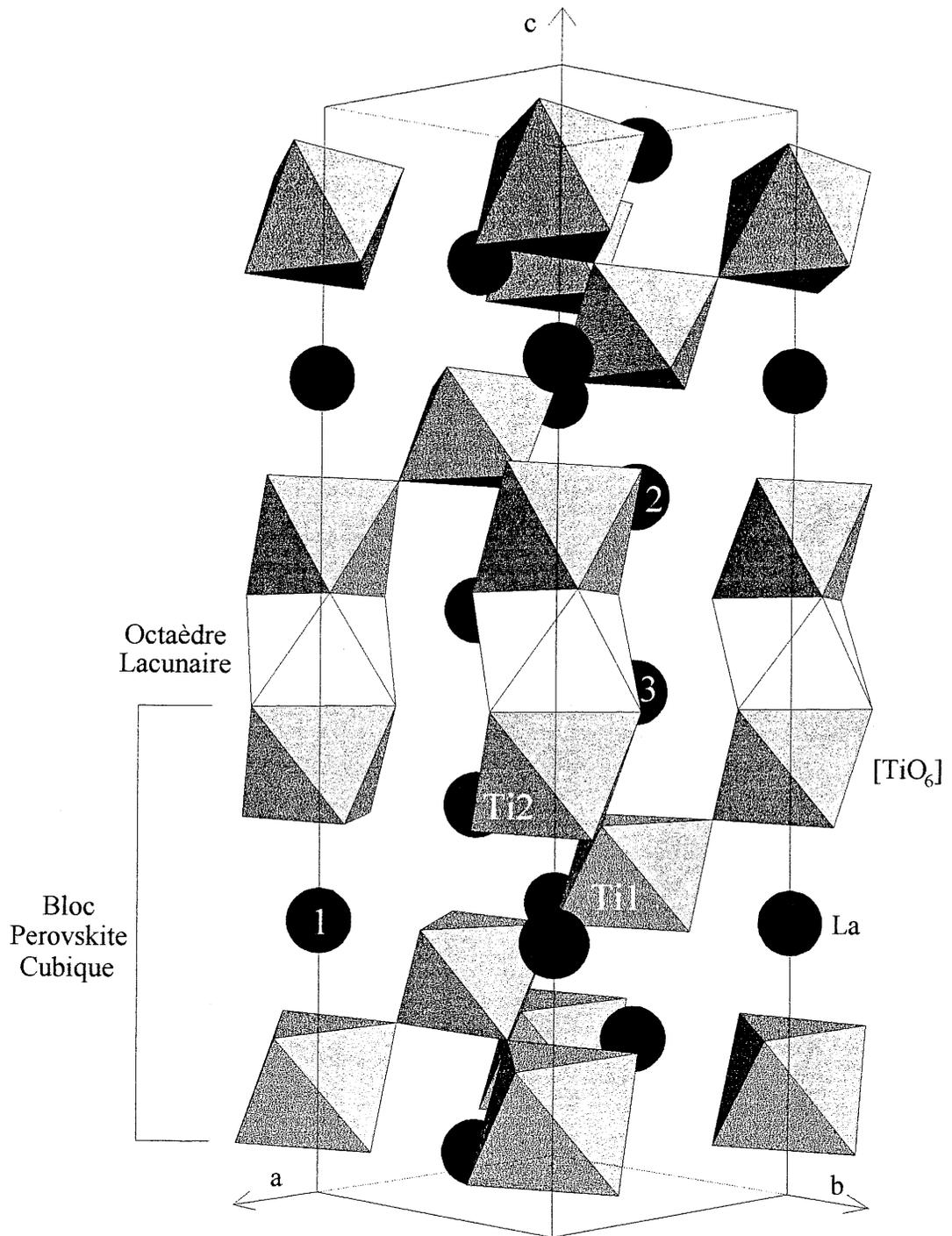


Figure 7 - Vue en perspective, selon $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$, de la structure cristalline de $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. L'octaèdre blanc est vide

La structure de $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (figure 7) dérive directement de celle de $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (figure 5-4). Elle correspond à la succession de blocs perovskite dont l'épaisseur est de quatre octaèdres (trois pour $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), qui sont séparés par des plans de sites octaédriques totalement lacunaires. En suivant la notation d'Amelinckx et al [25], la séquence d'empilement dans $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ peut être écrite :



Dans cette notation, les majuscules identifient, par rapport à leur projection sur le plan (0 0 1), les plans compacts LaO_3 , les minuscules grecques identifiant de même les plans des atomes de titane. Le symbole \Box est réservé à la notation des plans "titane" lacunaires.

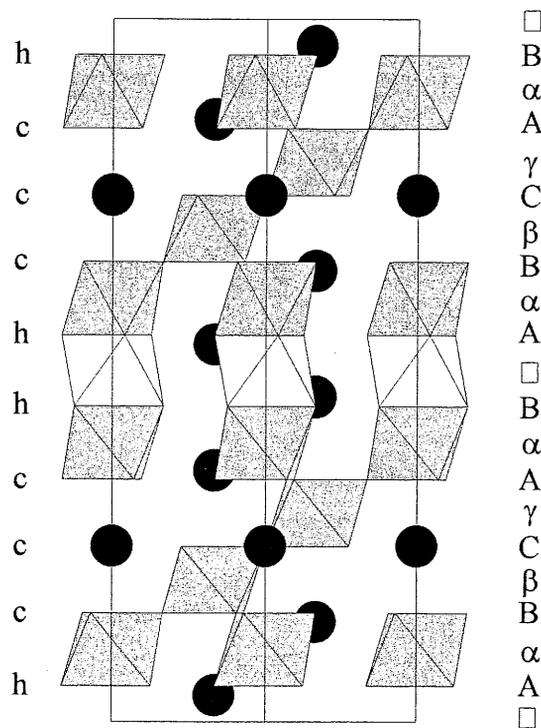


Figure 8 - Projection selon [1 1 0] de la structure de $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

Il est cependant à notre avis plus intéressant de décrire cette structure comme issue du cisaillement de la structure perovskite parallèlement au plan (1 1 1) (voir paragraphe I - 4). Partant de la formulation générale $\text{LaTi}_{1-\delta/n}\text{O}_3$, explicitant le déficit en titane par rapport à LaTiO_3 , on peut dire que, pour des valeurs de δ/n suffisamment grandes, les lacunes forment des plans. Au niveau de ces plans, la répulsion inter-couches conduit à un empilement de type hexagonal. $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ correspond donc simplement au cas où la distance entre les plans de cisaillement est périodique et égale à cinq couches LaO_3 .

Ces principes généraux de construction sont en accord avec l'isotypie supposée avec les composés $Ba_5M_4O_{15}$ ($M = Nb, Ta$). Il faut cependant se rappeler que tous les membres de la série sont décrits dans les groupes d'espace $P\bar{3}m1$ et $R\bar{3}m$, voire moins symétrique pour $Ba_5Nb_4O_{15}$ ($P\bar{3}$) [17]. Dans le cas de $La_5Ti_4O_{15}$, le passage d'un miroir m à un miroir c permet aux octaèdres de titane de se déformer (les oxygènes n'étant plus contraints à rester dans le miroir), et il apparaît une rotation coopérative des octaèdres $[TiO_6]$ autour de leur axe ternaire (parallèle à c). Afin de conserver la cohésion de la structure, la rotation des octaèdres n'est pas arbitraire, comme il a été observé dans les perovskites 3C (classification de Glazer [26]). Une des règles est que, pour deux octaèdres successifs ayant un sommet commun, la rotation est de signe opposée respectivement. En revanche, pour les octaèdres à faces communes, la rotation sera de même signe. Il en résulte que pour $La_5Ti_4O_{15}$, cette déformation implique un doublement du paramètre c et donc le passage du polytype 5H à un pseudo 10H (figure 9a). Lorsque le nombre de couches n au sein du bloc perovskite est pair, le doublement du paramètre c n'est pas nécessaire pour traduire le phénomène coopératif de rotation des octaèdres (figure 9b).

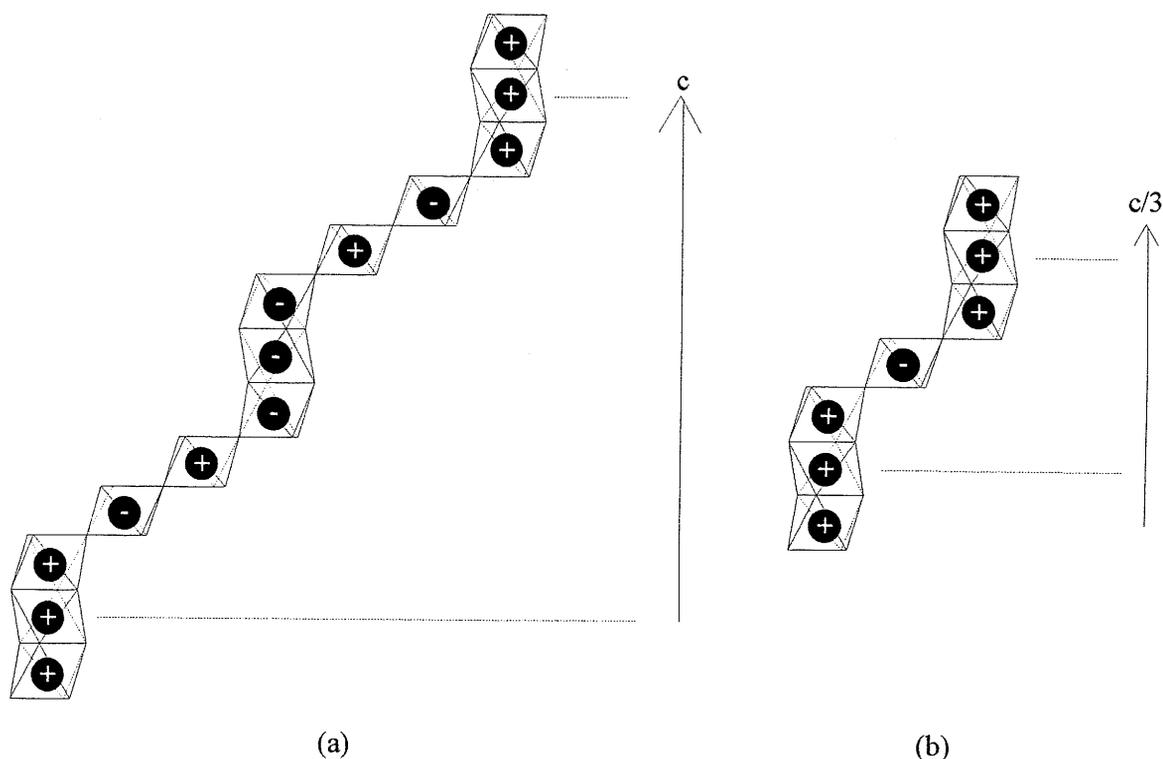


Figure 9 - Schématisation de la rotation des octaèdres

(a) n impair pour $La_5Ti_4O_{15}$ (b) n pair $La_4Ti_3O_{12}$

Une des caractéristiques structurales de $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ est que les atomes de titane sont déplacés par rapport au centre des octaèdres avec pour corollaire l'existence de deux groupes de distances Ti-O (Tableaux IIIa et IIIb). En particulier pour l'atome Ti_2 , ce déplacement vers l'espace inter-couche est exacerbé compte-tenu de la diminution de la répulsion électrostatique, le site octaédrique adjacent étant inoccupé. Ce phénomène, courant dans ce type de structures, a été observé pour la première fois pour $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ [27].

3 - Considérations structurales pour les membres supérieurs : $\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($n = 6$) et $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$

Comme il a été mentionné précédemment, il ne nous a été possible d'isoler dans nos conditions expérimentales que deux membres supplémentaires de la série ($\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ et $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$). Pour $n = 6$ ($\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$), le diagramme de rayons X s'indexe dans une maille trigonale, avec les paramètres $a = 5,586(1)\text{\AA}$, $c = 39,735(8)\text{\AA}$, avec un mode R (Le tableau d'indexation est reporté en annexe). Le diagramme de diffraction X présente de grandes analogies avec celui de $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ [18]. Le fait que la valeur du paramètre c corresponde à celle attendue pour l'empilement de 6 couches ($2,2\text{\AA} \times 6\text{ couches} \times 3$ (mode R) $\approx 39,6\text{\AA}$) indique que la structure correspond bien à

l'intercroissance $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot 2 \times \text{LaTiO}_3$. Comme pour $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, la structure peut être décrite par la succession de blocs perovskite d'épaisseur 5 octaèdres, ou comme dérivant de la perovskite par un cisaillement (parallèle à $(1\ 1\ 1)$) toutes les six couches LaO_3 . Les sites octaédriques au niveau du cisaillement sont lacunaires (figure 10).

Le nombre de couches LaO_3 dans ce composé

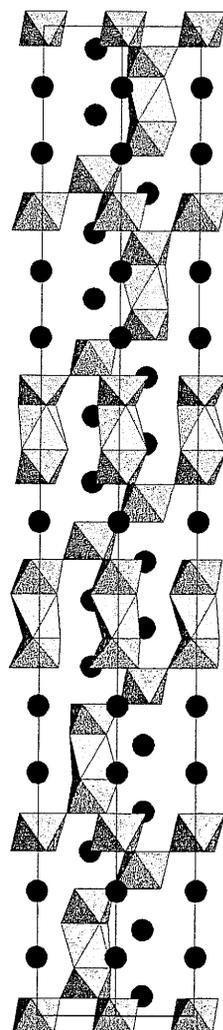
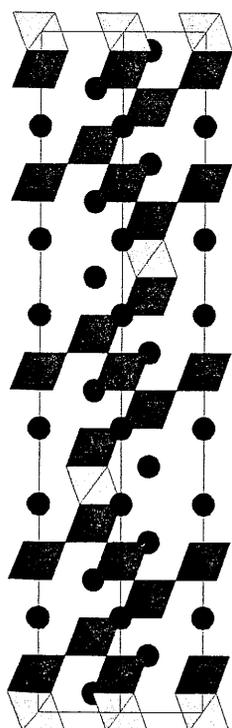


Figure 10(gauche) et 11(droite)

Projection selon $[1\ 1\ 0]$ de la maille cristalline de $\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (fig. 10), et de la demi-maille de $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (fig. 11). L'axe c est vertical, les octaèdres clairs sont vides.

étant pair, les clichés de diffraction électronique obtenus ne montrent pas de surstructure selon c (cf chapitre suivant). Le polytype est donc bien de type 18R. Il est cependant logique de penser que la déformation structurale observée pour $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ est présente dans ce cas. Le groupe d'espace décrivant le polytype 18R ne devrait donc pas contenir de miroir parallèle à $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$, ce qui exclu les groupes $R3m$ et $R\bar{3}m$. Les groupes possibles, compatibles avec la seule extinction $-h+k+l = 3n$, sont $R3$, $R\bar{3}$ et $R32$.

Nous avons pu par ailleurs obtenir, pour la composition $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, des échantillons dont le diagramme de diffraction X sur poudre peut être indexé, en première approximation, dans une maille trigonale, mode R, avec les paramètres $a = 5,565(1)\text{Å}$ et $c = 59,188(2)\text{Å}$, analogues à ceux de $\text{Ba}_9\text{Nb}_6\text{WO}_{27}$ [16]. Dans ce cas également, les clichés de diffraction électronique conduisent à doubler le paramètre c ($c = 118,376\text{Å}$). La structure peut donc être décrite comme un polytype 27R modulé par la rotation coopérative des octaèdres, c'est à dire un pseudo-54R. Nous avons tenté d'affiner la structure par la méthode de Rietveld, dans le groupe $R\bar{3}c$ compatible avec les conditions observées $-h+k+l = 3n$ et sur $(h\ 0\ l)$, $l = 2n$. La structure est représentée à la figure 11. Elle correspond à l'intercroissance des deux premiers membres de la série $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. L'analyse des résultats des affinements montre que ceux-ci sont peu précis, voire inexacts, bien que les valeurs des facteurs R soient convenables ($R_p = 14,0\%$, $R_{wp} = 15,3\%$, $R_B(\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}) = 7,7\%$, $R_B(\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}) = 7,1\%$) (figure 12). Le premier facteur limitatif a été la prise en compte d'un nombre élevé de variables (59) afin de traduire la rotation coopérative des octaèdres. Le second facteur a été que dans l'affinement, il a été nécessaire de considérer la présence de quelques 15% en masse de polytype $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dans l'échantillon étudié. La conjonction de ces deux paramètres se traduit par l'observation, en particulier, d'un type de distance titane-oxygène trop court ($1,5\text{Å}$). Notre seule conclusion est donc que le modèle 27R ou pseudo 54R constitue seulement une bonne hypothèse de départ pour une analyse structurale plus fine.

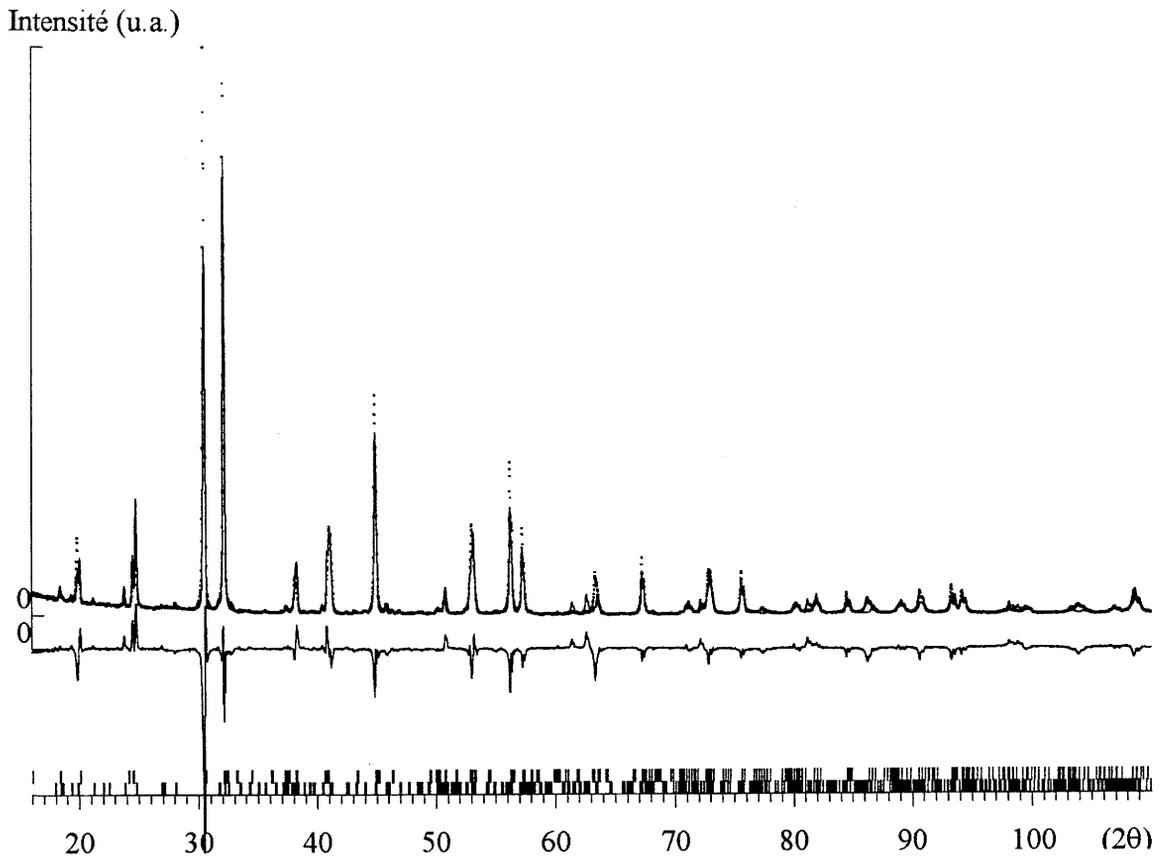


Figure 12 - Diagramme de diffraction expérimental, calculé et leur différence pour $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$

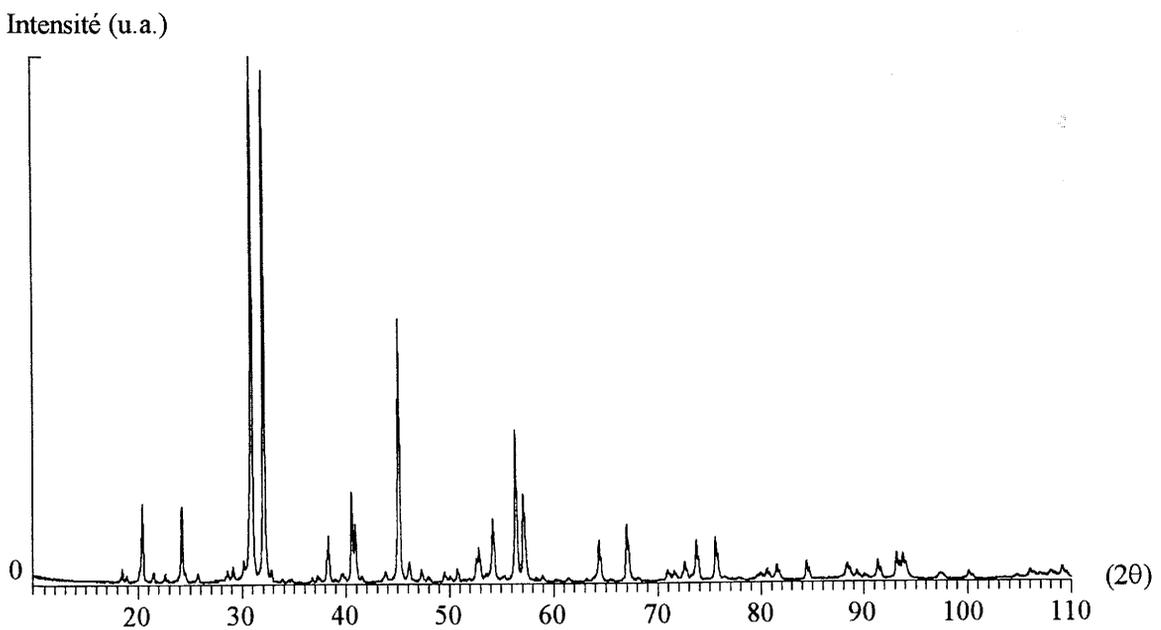


Figure 13 - Diagramme de diffraction expérimental pour $\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$

IV - ETUDE DE LA SERIE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La microscopie électronique en transmission est un moyen privilégié d'étude de phénomène tel que le polytypisme ou le phénomène de plan de cisaillement. Le fait que l'image corresponde (en première approximation) à la projection du potentiel électrostatique dans l'échantillon permet la visualisation directe du phénomène en question, quand celui-ci est parallèle à cet axe de projection. Il était donc logique d'utiliser cette technique pour étudier la série $\text{La}_n\text{Ti}_{n-8}\text{O}_{3n}$, afin de recueillir des informations tant sur un plan local (images) que plus général (diffraction des électrons en sélection d'aire). D'une manière générale, l'étude en diffraction a été effectuée sur le microscope JEOL 2000FX du Centre de Microscopie Electronique de Bordeaux I, ainsi qu'une étude préliminaire en haute résolution. Une interprétation plus poussée, ainsi que l'étude à haute résolution, a été réalisée au département de microscopie électronique de l'université d'Anvers, en collaboration avec MM Van Tandeloo et Amelinckx [25].

1 - Diffraction des électrons

α) mise en évidence de la surstructure

La reconstruction de l'espace réciproque a été effectuée à partir d'une dizaine de clichés pour les composés où $n = 4, 4.5, 5, 6$, en choisissant préférentiellement comme axe de rotation du cristal l'axe c . La symétrie est trigonale dans tout les cas avec, pour $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, la présence d'une extinction $-h+k+l = 3n$, caractéristique du mode R. Les paramètres déduits des différents clichés sont proches de ceux trouvés par rayons X.

Lorsque le faisceau d'électrons est parallèle au plan de cisaillement, il est perpendiculaire à c . Les deux positions particulières liées à la symétrie hexagonale sont alors celles où la structure est vue selon la direction b (et équivalentes) ou selon la direction $2a+b$ (et équivalentes). Les axes de zone correspondant sont alors $[\bar{1} 2 \bar{1} 0]$ et $[1 0 \bar{1} 0]$ (et axes équivalents). Les figures 14 représentent les clichés de diffraction obtenus sur (de haut en bas) $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, et $\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, selon les axes de zone $[1 \bar{2} 1 0]$ (à gauche) et $[1 \bar{1} 0 0]$ (à droite).

Les clichés en axe de zone $[1 \bar{2} 1 0]$ présentent des caractéristiques similaires, qui découlent de caractéristiques structurales communes. Sur la rangée centrale, tous les clichés présentent un spot intense pour le même vecteur de diffusion. Ce réseau est caractéristique

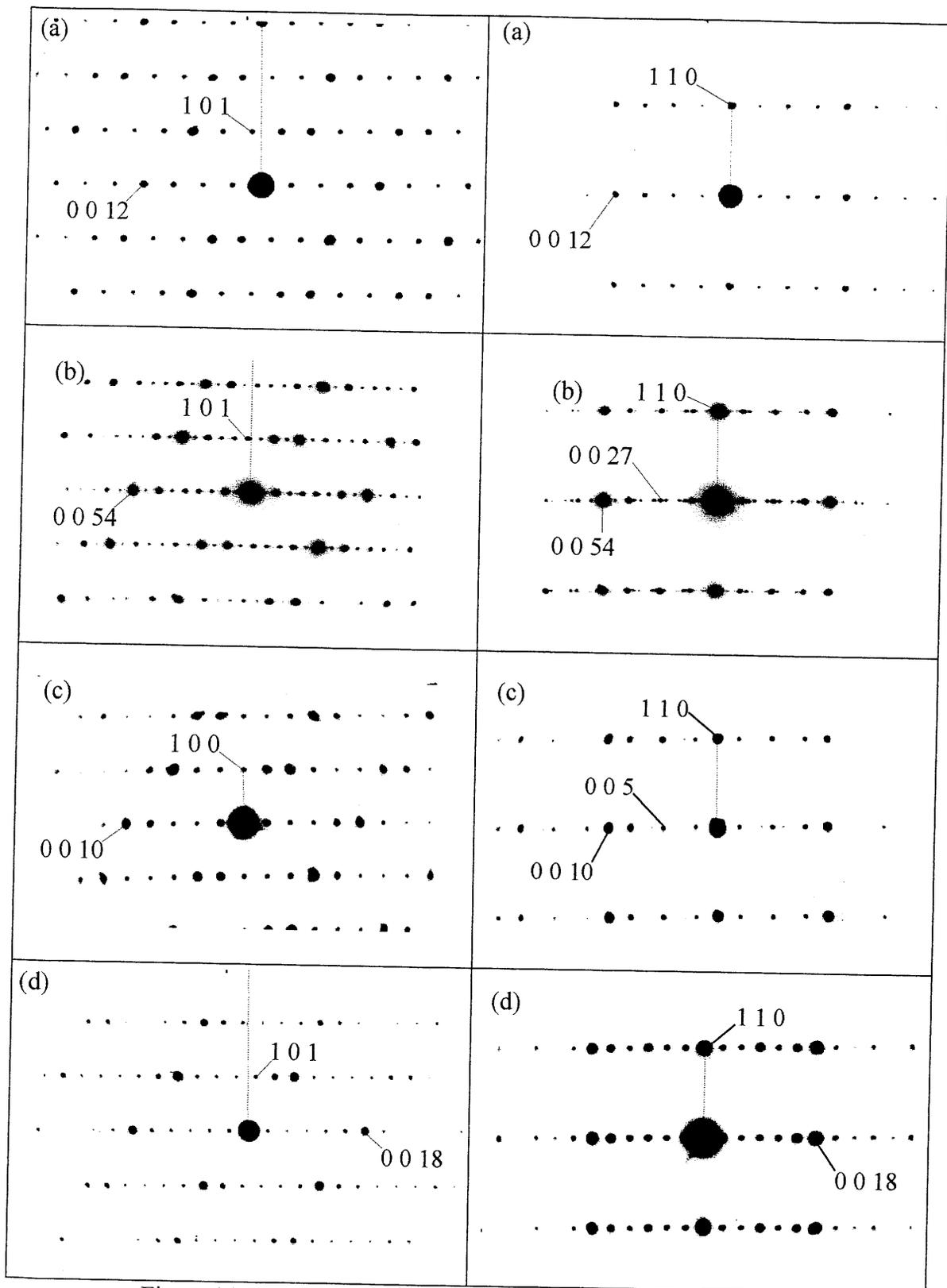


Figure 14 - Clichés de diffraction des électrons en sélection d'aire pour

(a) $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, (b) $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, (c) $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, (d) $\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$

selon les axes de zone $[1 \bar{2} 1 0]$ et $[1 \bar{1} 0 0]$ (gauche et droite)

de la périodicité première de ces structures, à savoir les couches LaO_3 . De fait, la distance dans l'espace réel déduite est à peu près égale à l'épaisseur de ces couches ($2,2\text{\AA}$). L'espace entre le spot central et ce premier spot intense est divisé, quelque soit le cliché, en un nombre égal d'intervalle par une série de spots de plus faible intensité. Par analogie avec ce que nous venons de dire, ceci est la manifestation de la seconde périodicité structurale, c'est à dire du nombre de couches présentes dans l'unité de base de la séquence d'empilement. L'intervalle sera ainsi égal à $1/4$ de la distance entre le spot central et le premier spot intense pour $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $1/9$ pour $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, $1/5$ pour $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $1/6$ pour $\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, etc. Bien entendu, ce nombre correspond à la séquence d'empilement pour les modes P, et au tiers de la séquence pour les modes R. Dans le cas de $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, on peut également remarquer que la répartition d'intensité le long de la rangée centrale contient également l'information relative à la périodicité des blocs. Il faut se rappeler que contrairement aux trois autres membres présentés, deux blocs, séparés par un plan titane lacunaire, sont présents dans l'unité de base de $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (figure 11) Cette troisième périodicité d'ordre deux se retrouve, puisque le premier spot "intense" de la série des neuf spots faibles à compter du spot central est le deuxième de la rangée.

Le deuxième point essentiel de cette étude est que pour les composés $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ et $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, c'est à dire en fait pour n impair, l'examen des clichés avec $[1 \bar{1} 0 0]$ comme axe de zone révèle le doublement du paramètre c par rapport à la valeur attendue correspondant à la séquence d'empilement. Ceci nous a conduit, en plus du doublement, à prendre en compte la condition $(h \bar{h} 0 1)$, $l = 2n$ pour ces composés, et donc à reprendre nos affinements en $P\bar{3}c1$ et $R\bar{3}c$.

Le caractère local de l'observation par microscopie électronique nous a enfin permis de mettre en évidence l'existence d'autres membres de la série. De fait, les polytypes que nous avons observés sont constitués de blocs dont l'épaisseur ne dépasse pas six couches LaO_3 . Nous avons donc pu observer des domaines monophasés correspondant à des intercroissances entre les trois premiers membres de la série $n = 4, 5, 6$ (pour $\delta = 1$). Il est important de noter que Van Tendeloo et al ont montré, sur la base d'une généralisation de la méthode "cut and projection", que toute structure de ce type pouvait être construite à partir de blocs dont l'épaisseur ne diffère que d'une unité [25]. Nous n'avons donc pu observer que des intercroissances de type $4/5$ ou $5/6$, ce qui est somme toute logique. Des exemples seront donnés dans le paragraphe relatif aux images haute résolution. Nous ne

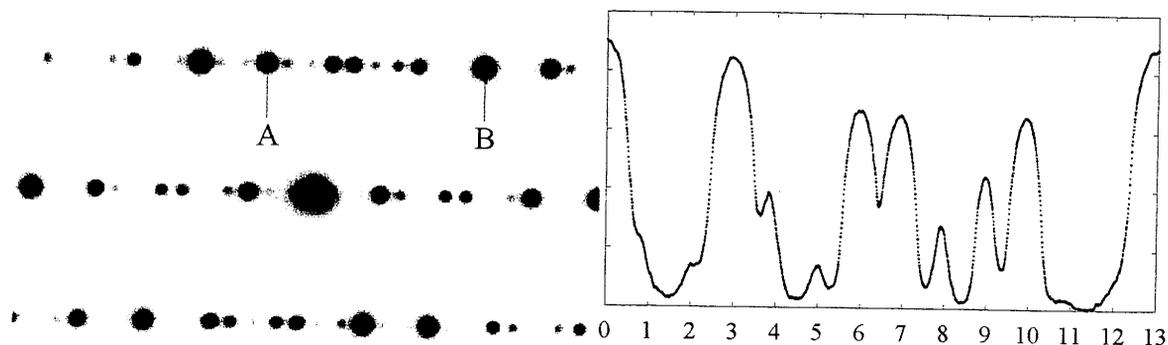


Figure 15 - Cliché de diffraction électronique expérimental.

Le graphe de droite représente le profil d'intensité entre les points A et B.

donnerons ici qu'un exemple, afin d'illustrer le principe d'interprétation général des clichés de diffraction électronique sur les composés $\text{La}_n\text{Ti}_{n-\delta}\text{O}_{3n}$.

β - Principe d'interprétation des clichés

En détaillant plus encore ces quelques principes généraux, Van Tendeloo et al ont déduit une méthodologie d'interprétation et de prédiction des clichés de diffraction. En voici un exemple :

1°) Interprétation d'un cliché de diffraction "*à priori*" inconnu :

La figure 15 ci-dessus représente un cliché effectué sur une zone de cristallite où la composition locale est inconnue. L'intervalle entre le spot central et le premier spot très intense est divisé en treize parties égales. La formulation est donc $\text{La}_{13}\text{Ti}_{13-\delta}\text{O}_{39}$. L'intervalle entre le spot central et le premier spot relativement intense est divisé en trois. δ vaut donc 3, la formule exacte est $\text{La}_{13}\text{Ti}_{10}\text{O}_{39}$, et l'unité de base est constituée de trois blocs. Puisque $13 \equiv 1 \pmod{3}$, le mode est rhomboédrique, et puisque n est impair, la surstructure $2c$ est présente. Le polytype est donc $13 \times 3 \times 2$, soit 78R. On peut alors écrire $4 < n/\delta = 4,3333 < 5$. Cette inéquation signifie que les trois blocs auront une épaisseur de 4 ou 5 couches LaO_3 . D'ores et déjà, on peut écrire la séquence d'empilement, car le système (1) $4n+5m=13$, (2) $n+m=3$ n'a de solution que pour $n = 2$ et $m = 1$ (N.B. : n et m représentent le nombre de blocs d'épaisseur 4 et 5). La séquence est donc $(445)_3$, soit $(\text{hcchhcchccch})_3$. Ceci est intuitivement possible parce que le cas est simple. Dans une configuration plus compliquée, on peut graphiquement déterminer la séquence (figure 16). Pour cela, si m est l'épaisseur du bloc le plus mince, il faut tracer, au sein d'un réseau rectangulaire $m \times (m+1)$ une droite D faisant un angle φ avec l'axe m . La tangente de cet angle est donnée par la relation :

$$\tan\varphi = -\left(\frac{m+1}{m}\right) \times \left[\frac{\left(\frac{n}{\delta}\right) - m}{\left(\frac{n}{\delta}\right) - (m+1)} \right]$$

La ligne zig-zag tracée dans le réseau rectangulaire qui se rapproche le plus de cette droite est représentative de la séquence de succession des blocs. La séquence peut alors être déterminée en projetant cette ligne en zig-zag sur une droite D' faisant un angle de 45° avec l'horizontale.

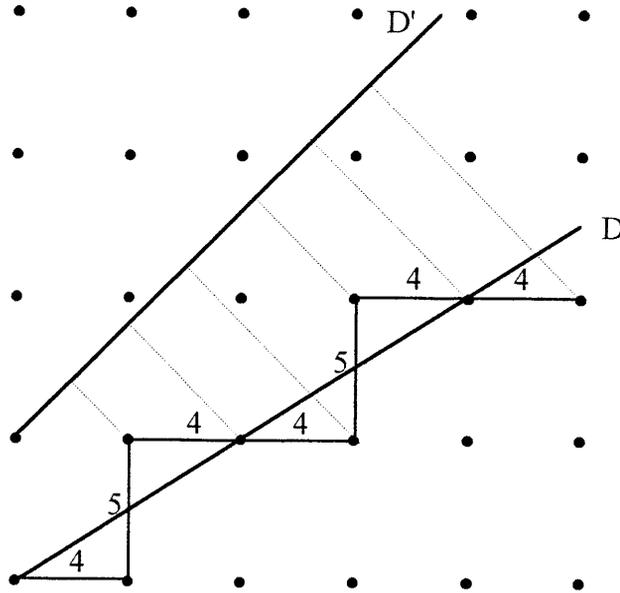


Figure 16 - Détermination graphique de la séquence d'empilement

2°) Reconstruction du cliché de diffraction pour $\text{La}_{13}\text{Ti}_{10}\text{O}_{39}$ (séquence 45)

Si à l'inverse, la séquence d'empilement du composé est connue, il est possible de prévoir la répartition des intensités de diffraction le long des rangées. Le principe de cette construction est de refaire la construction géométrique, mais en la transposant dans l'espace de Fourier. Pour cela, au sein d'un réseau $(m+1) \times m$, on trace une droite D'* faisant un angle de 45° avec l'axe m (figure 17). La projection des points du réseau parallèlement à la droite D* (angle φ avec l'axe m), sur la droite D', permet de reconstruire, sur D', la rangée centrale de diffraction. L'intensité relative des spots est donnée par la distance relative à D'* des nœuds projetés du réseau réciproque.

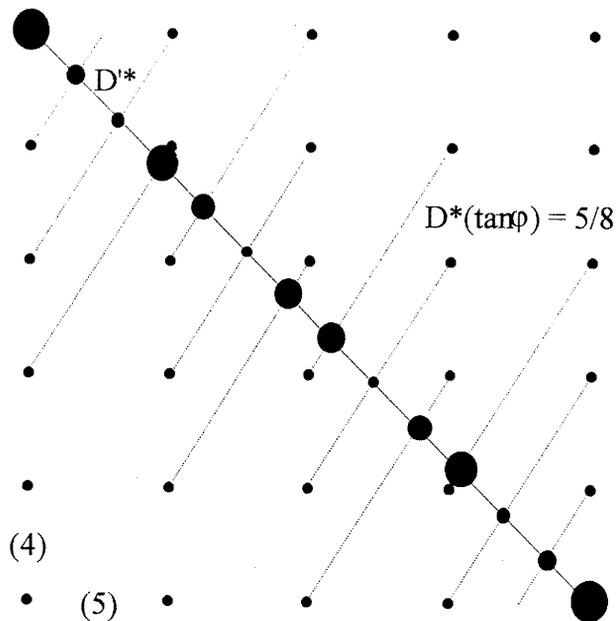


Figure 17 - Reconstruction des intensités diffractés pour une séquence donnée

Le cliché complet s'obtient en reproduisant la rangée centrale, en tenant bien sur compte du décalage dû au mode rhomboédrique. La comparaison entre les figures 15 et 17 montre que cette construction géométrique permet de bien décrire la répartition de l'intensité diffractée. Ceci est vrai dans notre cas parce que les structures sont construites à partir de blocs dont le pouvoir diffusant n'est fonction que de l'épaisseur. Les rapports d'intensité entre les différentes réflexions sont donc essentiellement fonction de la répartition des blocs, c'est à dire des règles géométriques simples définies plus haut.

2 - Images haute résolution

α) Observation ; confirmation de la structure

La figure 18 représente des images haute résolution obtenues à Anvers sur le microscope JEOL 4000EX du Département. Ces images, axe de zone $[0 \bar{1} 1 0]$, confirment directement l'hypothèse du polytypisme à la base de la série. Comme on l'observe généralement sur des échantillons minces au voisinage de la défocalisation de Scherzer, les points noirs représentent la projection des colonnes d'atomes lourds (lanthane). Ceci a été confirmé par simulation numérique d'images obtenues pour $\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, et généralisé sur les autres images. Comme nous l'avons dit précédemment,

nous n'avons pu observer, en plus des séquences 4, 5 et 6 (a, b et c), que les intercroissances 45, 445 et 56 (d, e et f).

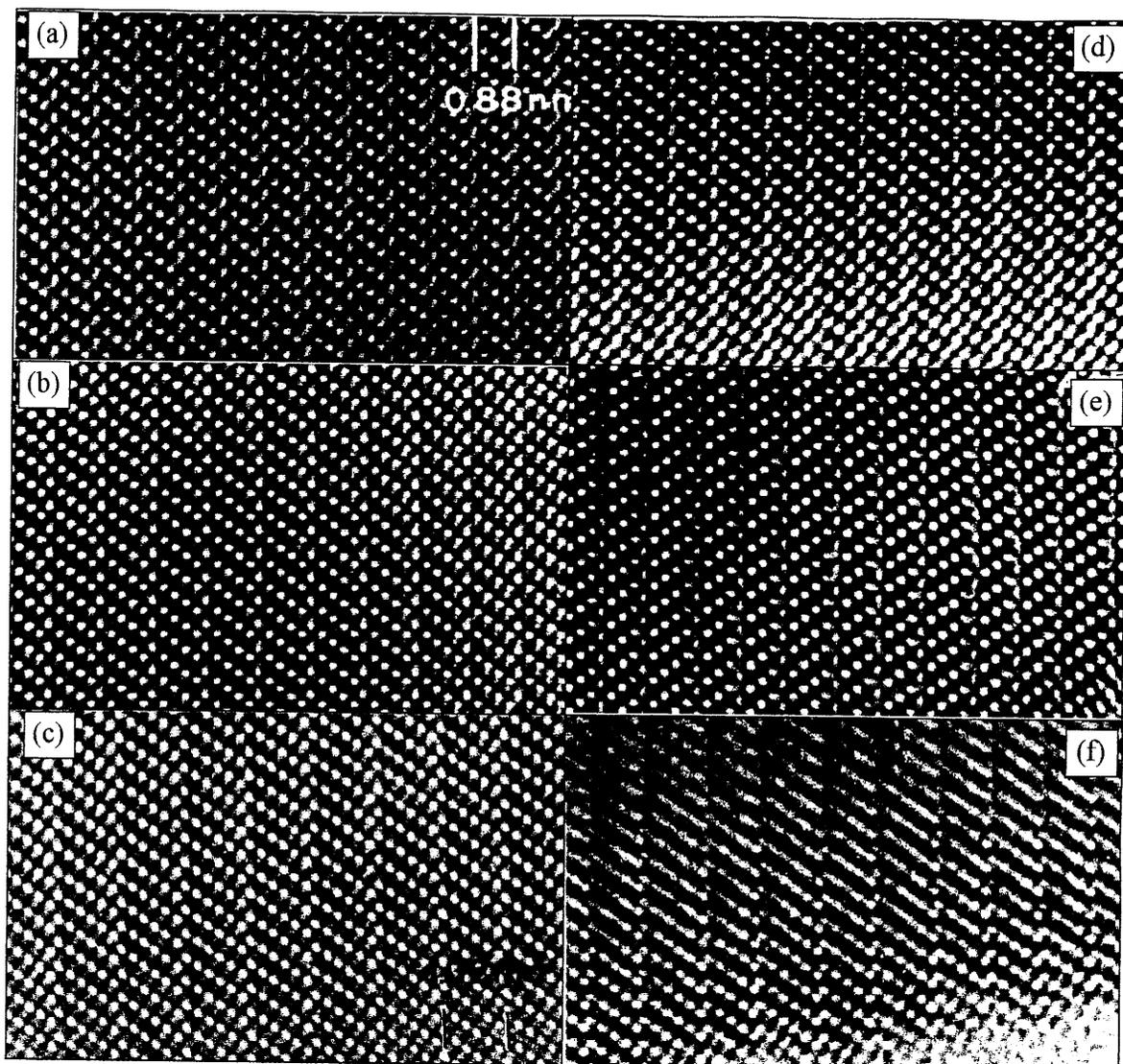


Figure 18 - Images haute résolution en axe de zone $[0 \bar{1} 1 0]$ de (a) $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, (b) $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, (c) $\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, (d) $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, (e) $\text{La}_{13}\text{Ti}_{10}\text{O}_{39}$ et (f) $\text{La}_{11}\text{Ti}_9\text{O}_{33}$

β) Origine du doublement de c

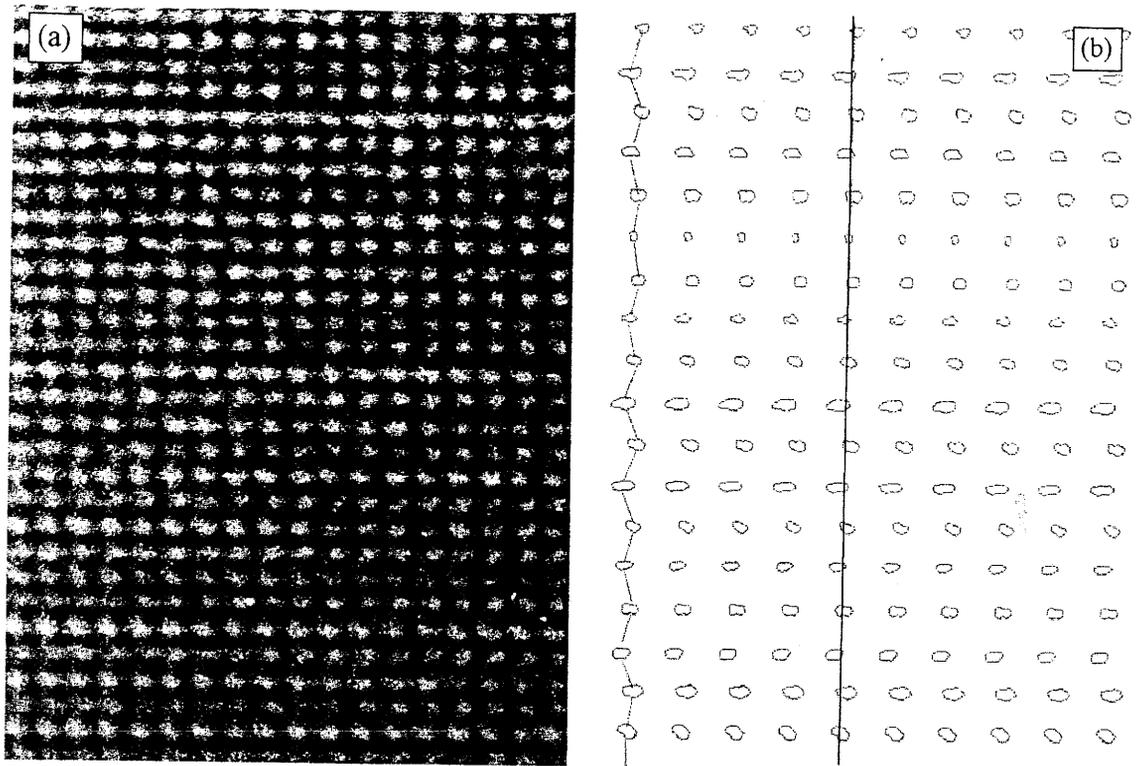


Figure 19 - (a) Image haute résolution, axe de zone $[1 \bar{1} 0 0]$, de $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (b) Contours équi-intensité issus de la digitalisation de (a)

L'image représentée ci-dessus (figure 19) correspond, en première approximation, à la projection du potentiel électrostatique de l'échantillon vu selon la direction $[1 \bar{1} 0 0]$. Dans l'hypothèse d'une structure idéale, l'alignement des atomes de lanthane et d'oxygène, selon la direction d'observation, est parfait, et la projection des atomes doit conduire à une image parfaitement rectangulaire. La figure 19(b) semble indiquer, dans la distribution d'intensité, un écart par rapport à cette situation idéale (ligne en zig-zag). Cette écart est en fait en accord avec la distortion observée à l'issue de nos affinements. Comme le montre la figure 20, les atomes d'oxygène, dans la structure réelle, sont légèrement décalés par rapport aux atomes de lanthane. Leur disposition peut ainsi conduire à ce qui est observé en (a) et (b).

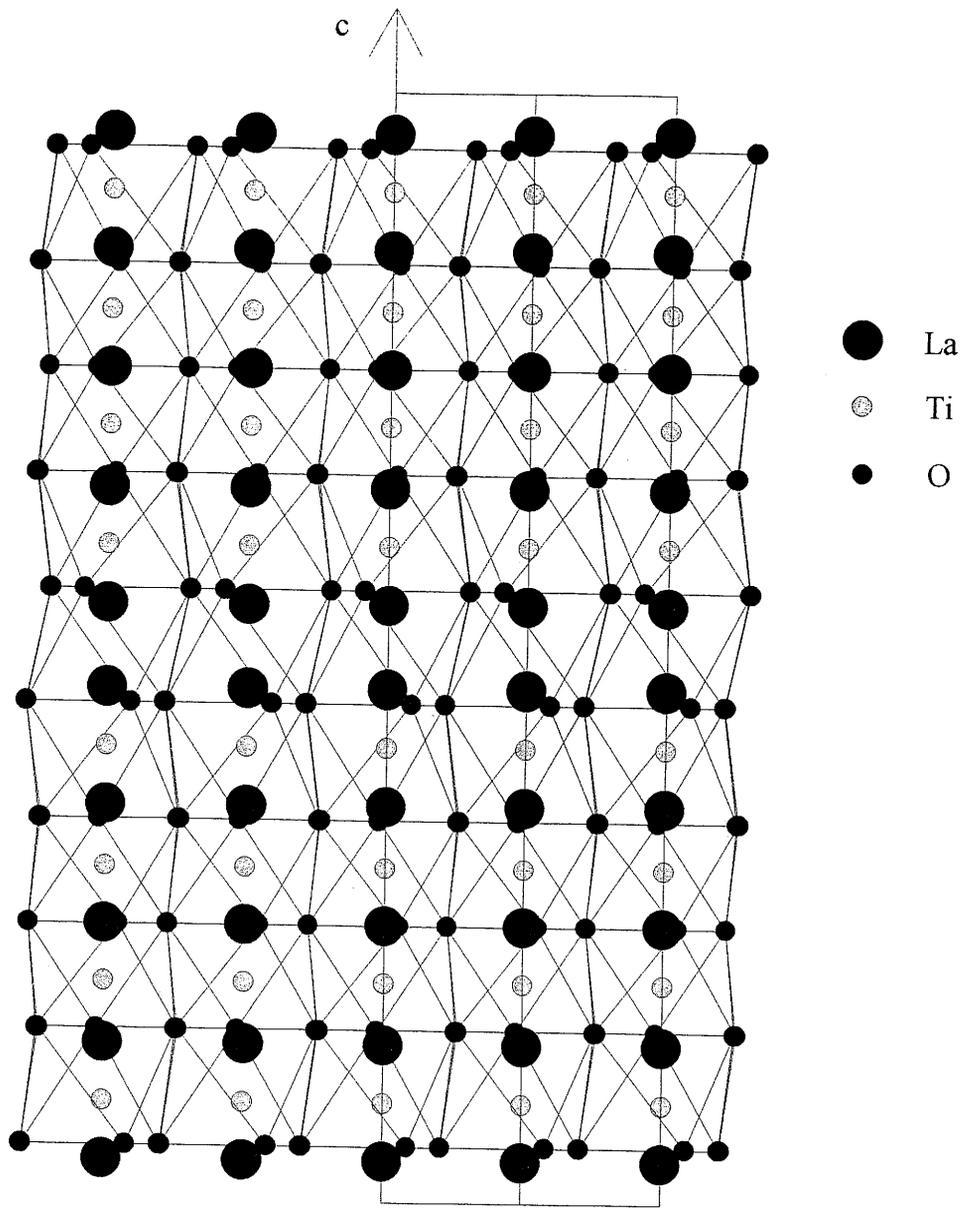


Figure 20 (ci-contre)- Projection des atomes dans $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, selon $[1 \bar{1} 0 0]$

CONCLUSION

L'investigation du système $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - LaTiO_3 par les techniques classiques de synthèse à l'état solide nous a permis de montrer l'existence de phases nouvelles dont les structures dérivent directement de celles de perovskites hexagonales type 5H, 18R et 27R. Ces composés, $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ et $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, peuvent être décrits par la succession de blocs perovskites d'épaisseur 4 octaèdres ($\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) ou 5 octaèdres ($\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$), $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ correspondant à l'intercroissance entre $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (succession de blocs d'épaisseur 4 puis 5 octaèdres). Ces trois exemples correspondent à un cisaillement périodique de la perovskite LaTiO_3 parallèlement aux plans compacts LaO_3 , les plans titane situés au niveau du cisaillement étant lacunaires.

Le caractère lamellaire de ces structures faisait de la microscopie électronique un outil de choix pour une étude plus approfondie. L'utilisation de cette technique nous a apporté des informations de deux types.

Sur le plan structural proprement dit, elle a permis la mise en évidence directe de la surstructure selon l'axe c et l'élaboration d'une hypothèse structurale permettant de l'expliquer. Cette hypothèse a par la suite été confirmée par la diffraction des rayons X sur poudre, même si seule une étude sur monocristal nous permettrait d'obtenir des résultats fiables. La rotation coopérative observée au sein des blocs perovskite est rare puisqu'à notre connaissance seulement reportée à ce jour pour LaNiO_3 [29]. Ainsi, une étude récente par M.E.T. sur des composés du système $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ne mentionne pas de surstructure [28]. La structure de $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, redéterminée récemment sur monocristal [17] est proposée dans le groupe $P\bar{3}$, mais ne présente pas le même comportement. Il est remarquable de noter que ce phénomène coopératif ne correspond pas à celui observé dans LaTiO_3 (type GdFeO_3). La distorsion du réseau des octaèdres est en fait comparable au passage $\text{ReO}_3 \rightarrow \text{PdF}_3$. La question qui vient alors à l'esprit est de savoir ce qu'il advient de cette distorsion au fur et à mesure que la taille des blocs augmente.

La caractéristique locale de l'observation en images haute résolution a apporté la preuve de l'existence de domaines homogènes dont la composition correspond à des membres supérieurs de la série. En fait, à mesure que le déficit en titane par rapport à LaTiO_3 diminue, les différents membres de la série sont de plus en plus proche en composition. Pour des valeurs très faibles de δ/n , il semble correct de parler de non-stœchiométrie. Cette non-stœchiométrie pourrait être induite par des défauts correspondant aux plans de cisaillement. Pour des valeurs de δ/n proche de $1/4$, les expériences que nous avons menées

ne nous permettent pas de trancher entre l'existence de composition définies, ou le passage continu d'un membre à l'autre. Cette dernière hypothèse est à mon avis plus probable, ce qui justifie le terme de non-stœchiométrie sur l'ensemble du domaine $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - LaTiO_3 .

REFERENCES

- [1] F. S. GALASSO,
"Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds", Pergamon Press
- [2] B. G. HYDE, S. ANDERSSON,
"Inorganic Crystal Structures", Wiley Interscience Ed., 1989
- [3] L. KATZ, R. WARD, *Inorg. Chem.*, 1963, **3**, 205
- [4] A. L. PATTERSON, J. S. KASPER,
"International Tables for X-Ray Crystallography", The Kynoch Press, 1969
- [5] G.M. MEYER, R. J. NELMES, H. HUTTON, *Ferroelectrics*, 1978, **21**, 461.
- [6] A. J. JACOBSON, B. M. COLLINS, B. E. F. FENDER, *Acta Cryst.*, 1974, **B30**, 816.
- [7] LIGHTFOOT P., BATTLE P. D., *J. Solid State Chem*, 1990, **89**, 174.
- [8] P. S. HARADEM, B. L. CHAMBERLAND, L. KATZ, *J. Solid State Chem.*, 1980, **34**,
59.
- [9] CHAMBERLAND B. L., ANDERSON J. B., *J. Solid State Chem.*, 1981, **39**, 114
- [10] P. C. DONOHUE, L. KATZ, R. WARD, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 306
- [11] Y. TAKEDA, F. KANAMARU, M. SHIMADA, M. KOIZUMI, *Acta Cryst.*, 1976,
B32, 2464
- [12] BODE H., BROCKMAN R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1952, **173**, 269.
- [13] S. KEMMLER-SACK, U. TREIBER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1979, **451**, 129.
- [14] C. CALVO, B. L. CHAMBERLAND, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 699
- [15] N. F. FEDOROV, O. V. MELNIKOVA, V. A. SALTYKOVA, M. V.
CHISTYAKOVA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1979, **24**, 1166.
- [16] S. KEMMLER-SACK, U. TREIBER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1980, **462**, 166.
- [17] F. BRIK, Thèse, Université de Toulouse, 1994.
- [18] M. GERMAN, L. KOVBA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1980, **28**, 2377.
- [19] V. SALTYKOVA, O. MELNIKOVA, N. FEDOROV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1989, **34**,
758.
- [20] R. BONTCHEV, F. WEILL, J. DARRIET, *Mat. Res. Bull.*, 1992, **27**, 931.
- [21] M. GASPERIN, *Acta Cryst.*, 1975, **B31**, 2129.
- [22] T. WILLIAMS et al, *J. Solid State Chem.*, 1991, **93**, 534.
- [23] H. M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, 1967, **22**, 151.
- [24] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, Powder Diffraction Satellite Meeting of the XVth
Congress of IUCr, Toulouse 1990, Abstract p.127.

- [24] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, Powder Diffraction Satellite Meeting of the XVth Congress of IUCr, Toulouse 1990, Abstract p.127.
- [25] G. VAN TENDELOO, *J. Solid State Chem.*, 1994, **108**, 314.
- [26] A. M. GLAZER, *Acta Cryst.*, 1972, **B28**, 3384.
- [27] J. SHANNON, L. KATZ, *Acta Cryst.*, 1970, **B14**, 102.
- [28] N. HARRE, G. TROLLIARD, D. MERCURIO, B. FRIT, proceedings of the Vth European conference on solid state chemistry, p.69.
- [29] J. L. GARCIA-MUNOZ, J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, P. LACORRE, J. B. TORRANCE, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 4414.

PARTIE C

INTRODUCTION

De la chimie des oxydes à celle des fluorures, il n'y a qu'un pas, que nous pouvons franchir maintenant. Si les méthodes de synthèse dans ce domaine sont assez différentes, il n'en reste pas moins vrai que les propriétés structurales des oxydes et des fluorures présentent de nombreuses similitudes. Les structures de fluorures dans des systèmes variés ont ainsi été déterminées ces dernières années [1]. Nombre de ces composés ont donné suite à des études plus détaillées, en raison de propriétés physiques particulièrement intéressantes, optiques, diélectriques et magnétiques, ce qui précisément nous intéresse.

L'idée que nous développons en ce moment au laboratoire est l'extension de cette chimie à des systèmes quaternaires A-M-F-X, où X est un halogénure autre que le fluor. Dans ce cadre, nous nous intéressons plus particulièrement aux chlorofluorures d'éléments de transition 3d. Très peu de données sont disponibles quant à la chimie des chlorofluorures. Une vingtaine de composés peuvent être répertoriés [2], trois d'entre eux faisant partie des systèmes Ba-M,M'-F,Cl (BaFCl [3], $\text{Ba}_2\text{F}_3\text{Cl}$ [4], et $\text{Ba}_6\text{Mn}_2\text{MF}_{12}\text{Cl}_6$, M = Co, Ni, Cu, Zn, [5]). C'est au cours de l'étude de tels systèmes que nous avons pu préparer les composés dont il est question dans le chapitre suivant.

I - PEROVSKITE ET PLAN DE CISAILLEMENT

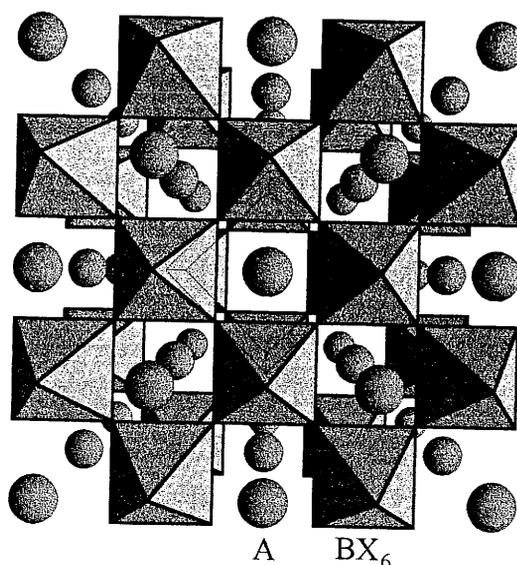


Figure 1 - Perspective selon $[0\ 0\ 1]$
de la structure perovskite

La notion de plan de cisaillement est une notion fondamentale pour le chimiste du solide. Introduite par Wadsley [6] pour expliquer la non-stœchiométrie dans les oxydes $(W,Nb)O_{3-\delta}$, cette idée permet, à partir de deux paramètres -structure mère et nature du plan de cisaillement- de décrire un grand nombre de structures cristallines de composés mis en évidence ces dernières années. Le fait qu'un des deux paramètres puisse varier (distance entre deux plans de cisaillement successifs) a conduit les chimistes à imaginer de nouvelles structures. Les quelques composés présentés ci-dessous permettront, sans être bien sûr exhaustif, d'illustrer ce qui précède dans le cas où la structure mère est la structure de type perovskite ABX_3 (figure 1). Pour la suite de notre propos, il convient de la décrire selon l'image classique d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres $[BX_6]$ type ReO_3 , à l'intérieur duquel viennent s'insérer les cations A en site cuboctaédrique. Si A est assez gros, la symétrie est alors cubique. Le composé type est $SrTiO_3$ (cubique $Pm\bar{3}m$, $a = 3,905\text{Å}$) [7]. De par la symétrie cubique, on peut se limiter à trois types de plans de cisaillement (figure 2).

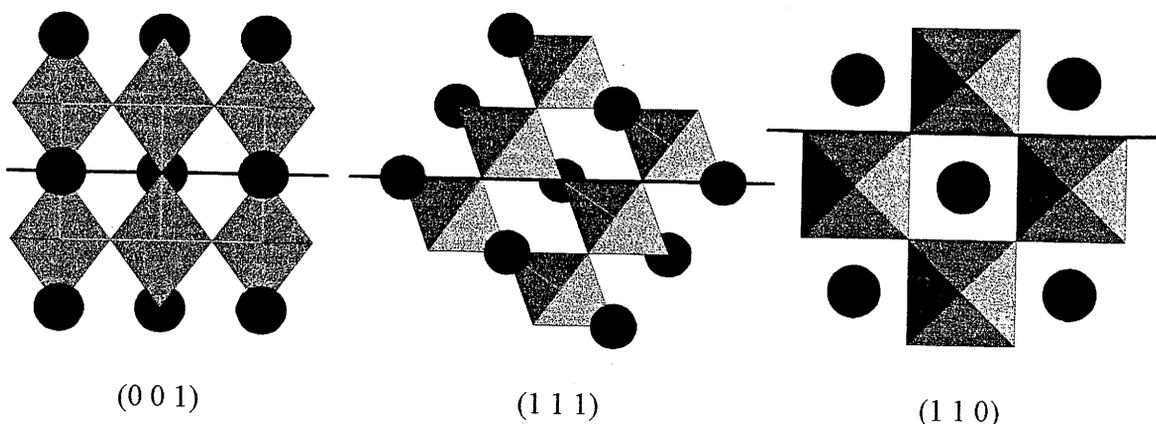


Figure 2 - Représentation des différents types de plans de cisaillement possibles dans la perovskite

1 - Phases de Ruddlesden-Popper $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$

La structure de ces phases résulte de l'intercroissance de blocs perovskite et de feuillets de type NaCl et de composition SrO [8, 9, 10]. Ce plan SrO est de fait introduit entre deux blocs issus d'un cisaillement parallèlement au plan (0 0 1) avec un déplacement $R = \frac{1}{2}[1 1 0]$. Selon la valeur de n , qui correspond à l'épaisseur du bloc exprimé en nombre d'octaèdres, nous avons les composés illustrés en figure 3, appartenant tous à la série $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$. Les membres supérieurs de la série ($n \leq 7$) ont été localement observés en microscopie électronique haute résolution [11]. On peut également noter l'existence de composés où le cisaillement n'est pas accompagné d'intercroissance. Si le vecteur de déplacement est $R = \frac{1}{2}[1 0 \epsilon]$, on peut alors décrire la structure de $BaNd_2Ti_3O_{10}$ (membre $n=3$ de la série $A_nB_nX_{3n+1}$) [12] (figure 4). (N.B. : ϵ représente en fait l'amplitude de la translation d'un bloc par rapport à un autre, perpendiculairement au plan de cisaillement)

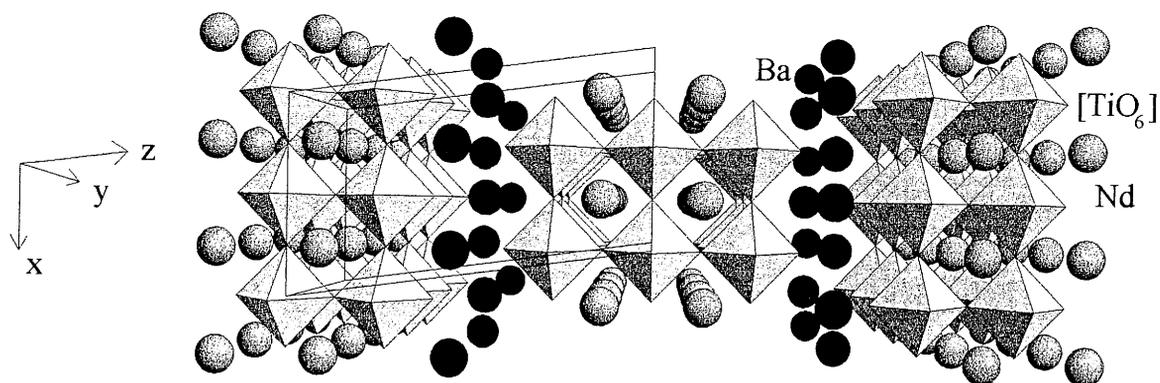


Figure 4 - Perspective selon [0 1 0] de la structure de $BaNd_2Ti_3O_{10}$

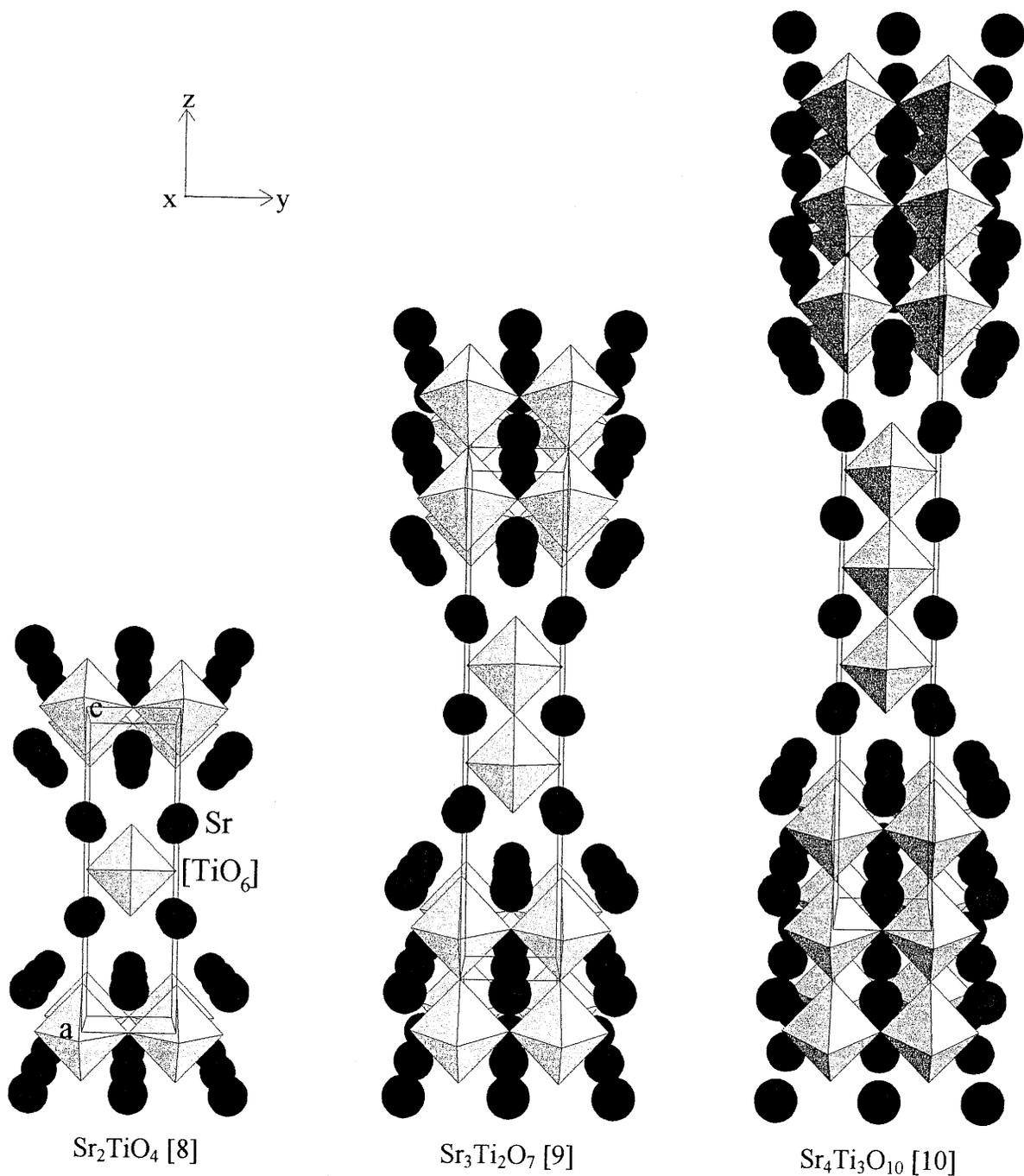


Figure 3 - Perspective selon $[1\ 0\ 0]$ des structures de la série $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, pour $n = 1, 2$ ou 3

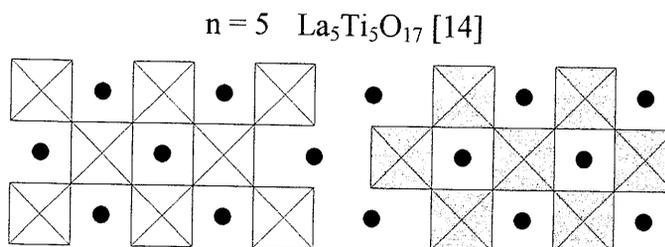
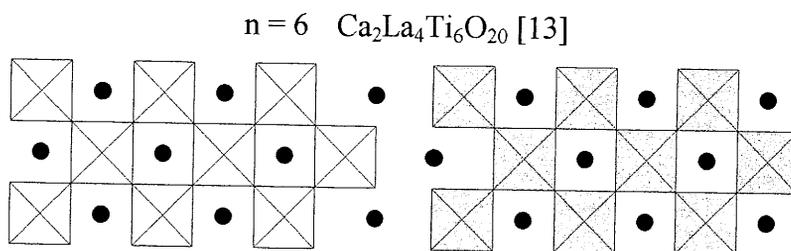
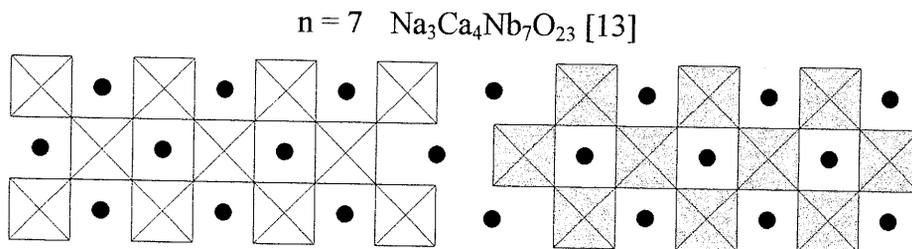
2 - Perovskites hexagonales

Le cisaillement dans le réseau $[BX_6]$, parallèlement au plan $(1\ 1\ 1)$, avec un vecteur de déplacement $\frac{1}{3}[1\ 1\ \bar{2}]$ a été décrit en détail au préalable dans la partie B, chapitre I - 4.

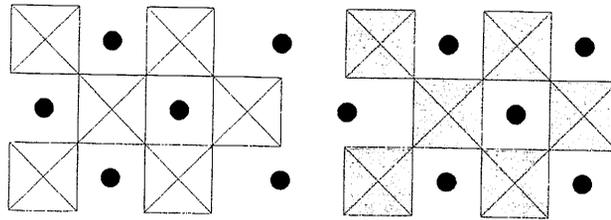
3 - Composés $A_nB_nX_{3n+2}$

Les structures des composés de cette série se décrivent toutes comme une succession de blocs perovskites d'épaisseur n octaèdres, issus du cisaillement de la structure mère parallèlement au plan $(1\ 1\ 0)$, avec un vecteur de déplacement $[\varepsilon\ \varepsilon\ -\frac{1}{2}]$ (N.B. : ε représente comme précédemment la translation relative de deux blocs, perpendiculairement au plan de cisaillement). Des composés appartenant à cette série ont été mis en évidence dans de nombreux systèmes, ternaires ou quaternaires, que ce soient des oxydes, fluorures ou oxyfluorures [1, 13,14, 15, 16, 17].

Les membres de la série ont été mis en évidence pour $2 \leq n \leq 7$, à l'exception de $n = 3$. (Pour $n = 3$, on peut noter l'existence dans le système La-Ru-O du composé annoncé $La_{3,5}Ru_4O_{15}$, où les blocs perovskites d'épaisseur 3 sont connectés par des chaînes d'octaèdres liés par les arêtes [18]). Pour $n = 1$, la structure de $CaCrF_5$ [1] présente de grandes analogies avec la structure théorique, jamais mise en évidence. On peut donner quelques exemples pour les autres valeurs de n (N.B. : les schémas associés représentent les structures idéales pour ces composés, projetées selon le plus petit paramètre, et le grisé caractérise la cote selon la direction de projection) :



n = 4 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [14]



Pour $n = 2$, ($\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_8$, c'est à dire ABX_4) la structure est constituée de blocs d'épaisseur deux octaèdres. Au sein de ces feuillets, la rotation coopérative des octaèdres autour des différents axes de rotation possibles conduit à trois différents types structuraux.

α) Structure type NaNbO_2F_2 [15]

La rotation de tous les octaèdres s'effectue autour d'un axe parallèle à un de leurs axes ternaires non contenu dans le feuillet. Ce type de rotation est rencontré dans le fluorure PdF_3 . La symétrie est alors monoclinique, $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z = 2$, les atomes de niobium étant décrits dans deux positions cristallographiques distinctes (figure 5).

β) Structure type NdOsO_4 [16]

Le basculement des octaèdres au sein des feuillets est dans ce composé similaire à celui que l'on observe dans les perovskites dites "orthorhombiques" type GdFeO_3 [19]. Cette rotation coopérative peut se décrire à partir d'une rotation autour des deux axes ternaires non contenus dans le feuillet, et faisant un angle de 90° environ entre eux. La symétrie est alors orthorhombique, $\text{Pna}2_1$ ($Z = 8$), les atomes d'osmium étant également décrits dans deux positions cristallographiques (figure 6).

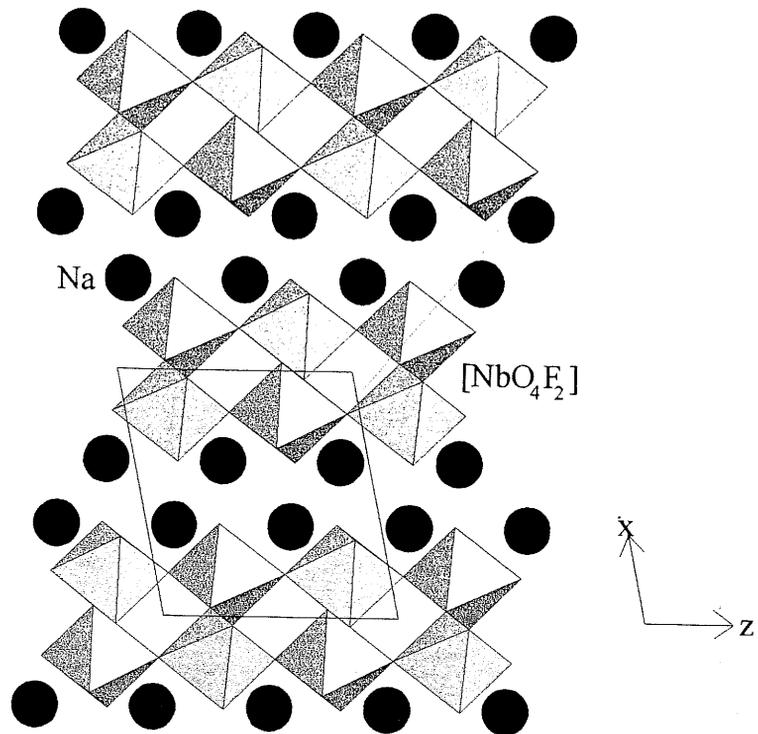


Figure 5 - Projection selon $[0 -1 0]$ de la structure de NaNbO_2F_2
 (Les pointillés matérialisent l'axe de rotation des octaèdres)

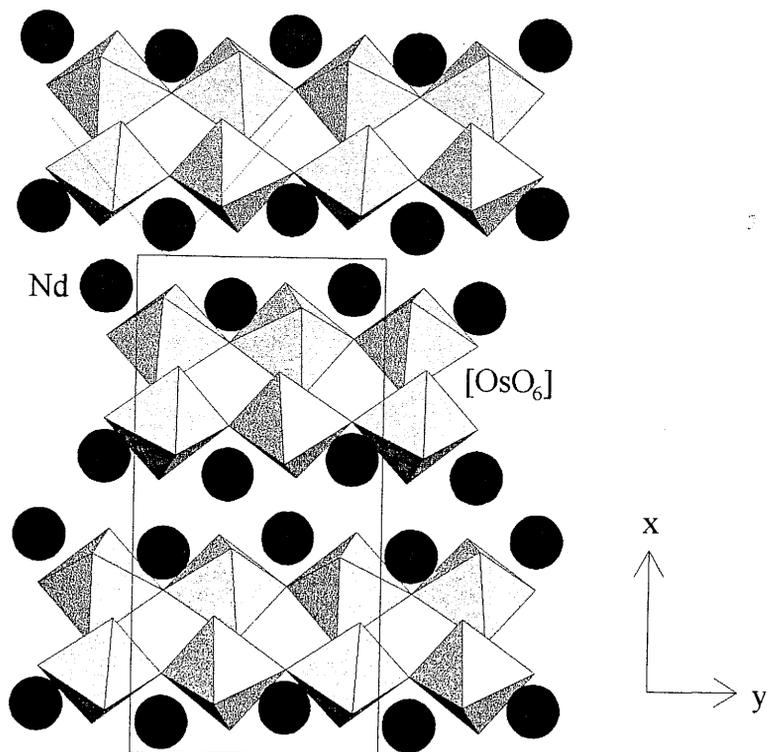


Figure 6 - Projection selon $[0 0 1]$ de la structure de NdOsO_4
 (Les pointillés matérialisent l'axe de rotation des octaèdres)

γ) Structure type BaZnF₄ [17]

Dans ce dernier type de composé, la rotation des octaèdres s'effectue autour de l'axe quaternaire des octaèdres, contenu dans le plan du feuillet. La symétrie est orthorhombique, $A2_1am$ ($Z = 4$), et les atomes de zinc n'occupent qu'une seule position cristallographique. Nous reviendrons bien sûr plus en détail sur la structure de ces composés.

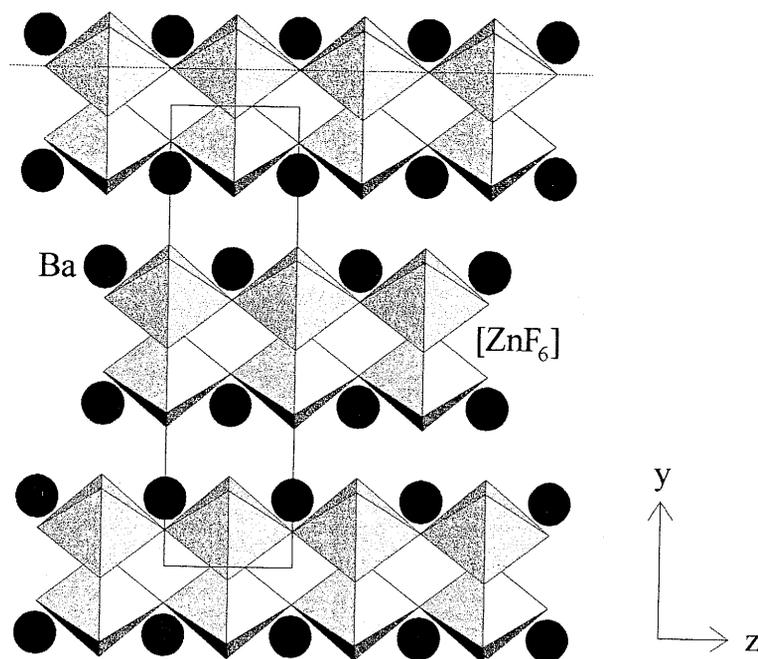


Figure 7 - Projection selon [1 0 0] de la structure de BaZnF₄
(Les pointillés matérialisent l'axe de rotation des octaèdres)

La structure des composés que nous présentons dans les paragraphes suivants dérive directement de cette dernière série et correspond, comme nous le verrons, à un nouveau type de rotation coopérative au sein du feuillet.

II - SYNTHÈSE

La synthèse des composés $Ba_2MM'F_7Cl$ ($M, M' = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) a été effectuée à l'état solide, en tube de platine ou d'or, à partir des fluorures et chlorures correspondants, selon le schéma réactionnel :

$\frac{3}{2}BaF_2 + MF_2 + M'F_2 + \frac{1}{2}BaCl_2 \rightarrow Ba_2MM'F_7Cl$. Les températures de synthèse sont comprises entre $500^\circ C$ et $750^\circ C$, selon les cations considérés. Toutes les manipulations ont été effectuées en boîte sèche, et toutes les réactions de synthèse ont été effectuées sous courant d'argon sec et purifié.

Des monocristaux de $Ba_2Co_2F_7Cl$ ont été obtenus à partir d'un bloc bien cristallisé, recuit à $680^\circ C$ pendant 3 jours, et refroidi lentement ($-5^\circ C/heure$) jusqu'à $200^\circ C$. Au dessous de cette température, l'alimentation du four a été coupée, et le refroidissement s'est effectué selon le profil thermique du four.

III - DETERMINATION STRUCTURALE

1 - Etude sur monocristal de $Ba_2Co_2F_7Cl$

L'étude sur film effectuée sur le monocristal choisi a révélé une qualité satisfaisante pour pouvoir entreprendre l'étude structurale. Les clichés obtenus par les méthodes de Buerger et Weissenberg nous ont permis de montrer que la symétrie est monoclinique (groupe spatial $P2_1/m$). Les paramètres de maille sont indiqués dans le tableau I. Les clichés obtenus ont permis d'écartier *à priori* tout phénomène de mâclage. Les conditions de mesure des intensités sont rassemblées dans le tableau I. Les intensités ont été mesurées sur le diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius du laboratoire. Elles ont ensuite été corrigées des effets de Lorentz-Polarisation et d'absorption. Ces dernières corrections ont été faites par la méthode empirique du Chi 90 (programme S.D.P.).

La structure de $Ba_2Co_2F_7Cl$ a été résolue par interprétation directe de la carte de Patterson. Les positions des atomes de baryum et de cobalt ont été déterminées, et celles des atomes de fluor et de chlore ont été déduites par des séries de Fourier différence. Les facteurs de confiance sont $R1 = 0,036$ (sur les F_o) et $wR2 = 0,044$ (sur les F_o^2), en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour tous les atomes. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont donnés dans les tableaux

II et III. Les facteurs de confiance obtenus dans le cas du groupe non-centrosymétrique $P2_1$ sont légèrement meilleurs mais 43 paramètres supplémentaires sont introduits. Des mesures d'optique non-linéaire effectuées sur des échantillons de la série n'ont cependant montré aucune activité optique en faveur de la non-centrosymétrie. Les tests statistiques d'Hamilton ont confirmé le choix de $P2_1/m$ par rapport à $P2_1$.

Acquisition des données (T=20°C)	
Symétrie	monoclinique
Paramètres	a = 7,692(3)Å b = 5,783(2)Å c = 8,945(2)Å $\beta = 106,88^\circ$
Volume	380,8Å ³
Masse volumique théorique (g.cm ⁻³)	4,88
Masse volumique expérimentale (g.cm ⁻³)	4,85(1)
Domaine d'acquisition	2 θ ≤ 70°
Mode de balayage	$\omega/\theta = 1 + 0,35\tan\theta$
Ouverture	2,5 + 1,5tan θ
Reflections standard	2 -1 0, 0 -2 0, -2 -1 0
Nombre de réflexions mesurées	3638
h, k, l limites	-12 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 14
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	$\mu = 148,7$
Facteurs de transmission T _{max} , T _{min}	0,998, 0,770
Volume du cristal (mm ³)	8,7 × 10 ⁻⁵
Conditions d'affinement	
Programme	SHELXL-93
Groupe d'espace	P2 ₁ /m
Z	2
Réflexions indépendantes	1905
R (classe de Laue 2/m)	0,032
Nombre de réflexions indépendantes	1066 (I > 2σ(I))
Nombre de paramètres affinés	64
Densité électronique résiduelle maximale	1,6 e.Å ⁻³
Facteurs de reliabilité R1, wR2	R1 = 0,036 ^(a) , wR2 ^(b) = 0,044
Schéma de pondération	$w = \frac{1}{\sigma^2(I_o) + (0,0053P)^2}$ ^(c)
(a) R1 =	$\frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$
(b) wR2 =	$\sqrt{\frac{\sum w(I_o - I_c)^2}{\sum wI_o^2}}$
(c) P =	$\frac{I_o - 2I_c}{3}$

TABLEAU I - Données cristallographiques, conditions d'acquisition des données et d'affinement des paramètres pour Ba₂Co₂F₇Cl

Atome	Site	x	y	z	B _{eq}
Ba1	2e	0,3303(1)	¼	0,5872(1)	0,78(1)
Ba2	2e	0,3024(1)	¼	0,0742(1)	0,81(1)
Co1	2e	0,8261(2)	¼	0,7339(1)	0,69(2)
Co2	2e	0,8181(2)	¼	0,1746(1)	0,66(2)
Cl	2e	0,8817(3)	¼	0,4693(3)	1,09(3)
F1	4f	0,6300(5)	0,0061(10)	0,1604(4)	1,23(7)
F2	4f	0,0046(5)	0,0013(9)	0,8279(4)	2,19(8)
F3	4f	0,6380(4)	0,0037(10)	0,6544(4)	0,98(7)
F4	2e	0,7465(7)	¼	0,9341(6)	1,14(9)

TABLEAU II - Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes B_{eq}(Å²) pour Ba₂Co₂F₇Cl (N.B. : Les déviations standard sont données entre parenthèses)

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba1	115(3)	99(4)	86(3)	0	36(2)	0
Ba2	128(3)	94(4)	86(3)	0	29(2)	0
Co1	82(5)	90(6)	94(5)	0	31(5)	0
Co2	92(5)	77(6)	87(5)	0	33(5)	0
Cl	186(10)	120(10)	119(9)	0	60(8)	0
F1	194(19)	147(26)	120(16)	24(18)	37(15)	-50(19)
F2	258(21)	386(29)	184(17)	57(20)	56(16)	259(23)
F3	134(18)	113(24)	135(17)	-39(16)	55(15)	-23(17)
F4	93(25)	251(32)	97(23)	0	38(21)	0

TABLEAU III - Facteurs d'agitation thermique anisotropes *U_{ij}×10⁴ pour Ba₂Co₂F₇Cl.

* Les U_{ij} sont reliés à l'expression

$$\tau = e^{-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23})}$$

2 - Description de la structure

La structure de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$ dérive directement de celle du second membre de la série $\text{A}_n\text{B}_n\text{X}_{3n+2}$. Le réseau de base est donc constitué par la succession, dans notre cas perpendiculairement au plan (b, c), de feuillets perovskite d'épaisseur deux octaèdres. Comme nous l'avons vu précédemment, cette structure découle du cisaillement de la perovskite parallèlement au plan (1 1 0) avec un vecteur de déplacement $[\varepsilon \ \varepsilon \ \frac{1}{2}]$ (ε représentant la translation relative des blocs, perpendiculairement au plan de cisaillement). Les atomes de baryum sont déplacés de leur position initiale (perovskite) vers l'espace interfeuillet, et assurent la cohésion de la structure.

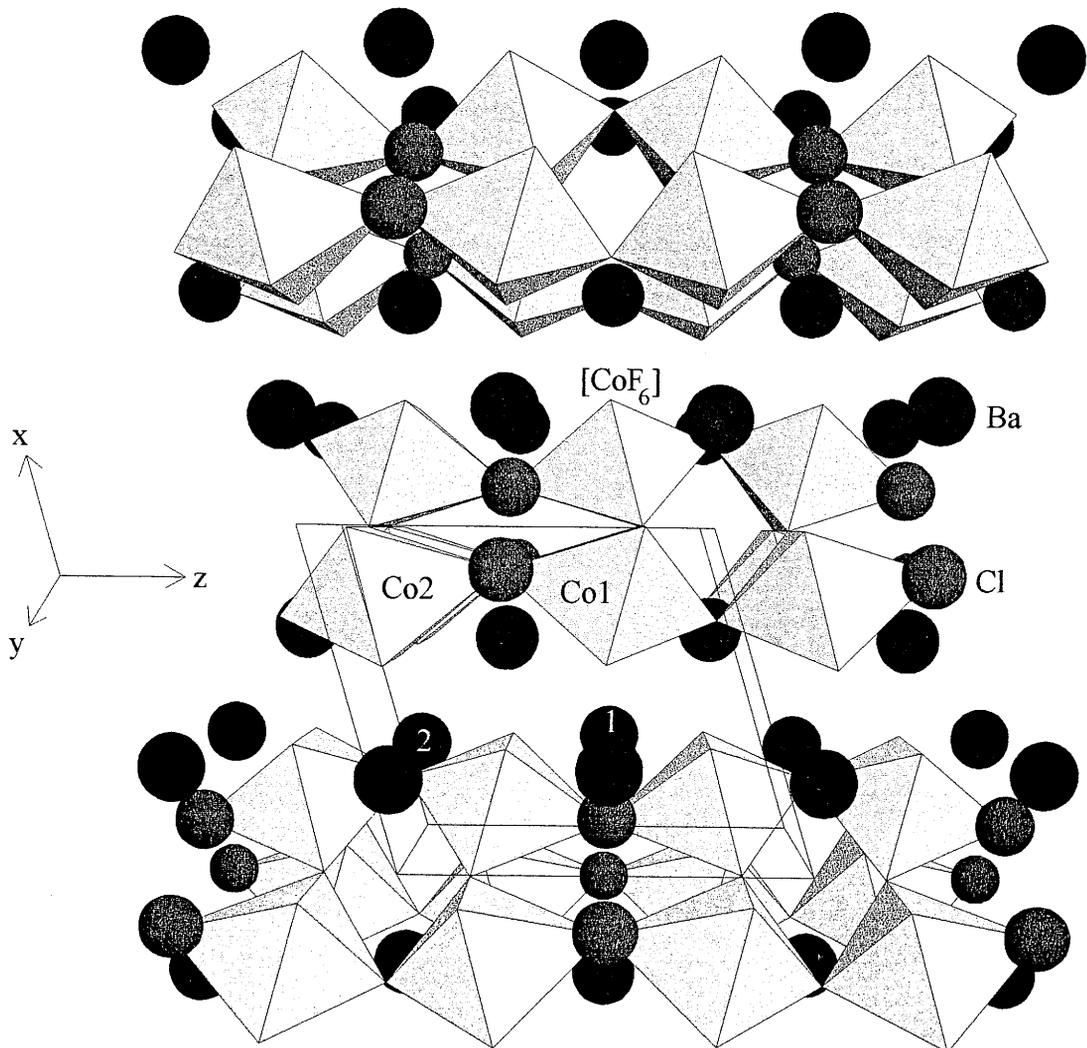
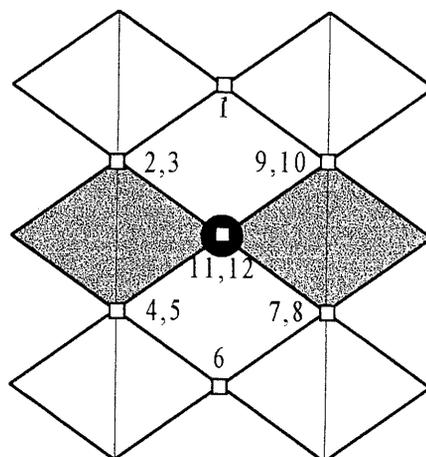
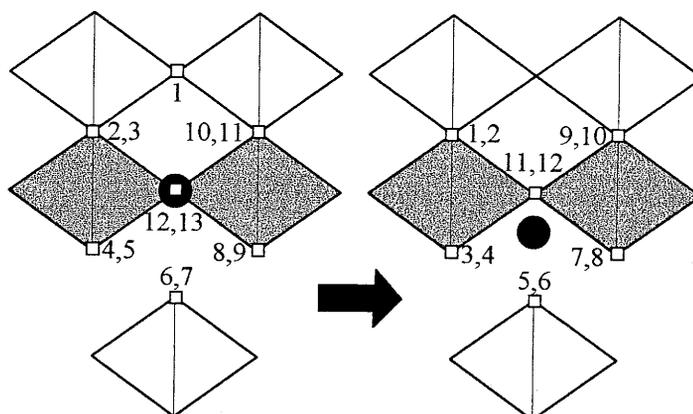


Figure 8- Vue en perspective selon $[0\ 1\ 0]$ de la structure de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$

α) Environnement des atomes de baryum : Il est assez simple de décrire les deux environnements rencontrés pour les atomes de baryum à partir de l'environnement classique cuboctaédrique rencontré dans les perovskite. Le schéma ci-contre est une projection mettant en évidence cet environnement bien connu (Les numéros correspondent aux douze anions de la sphère de coordination).

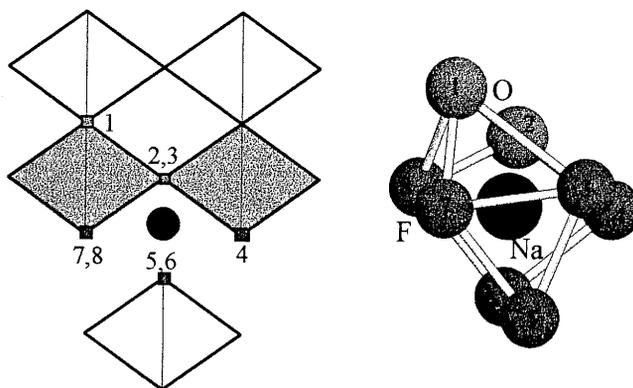


Comme le montre le dessin ci-contre, le cisaillement dans le réseau devrait, dans une structure "idéale", induire une augmentation de la coordinence du cation A. En fait, comme nous l'avons déjà vu, et comme le montre le même dessin, cet atome A est plus ou moins déplacé vers l'espace interfeuillelet, et retrouve une coordinence de 12.

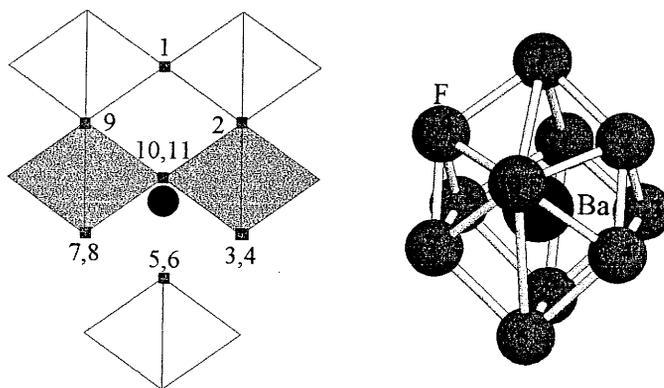


Dans les cas de NaNbO_2F_2 et BaZnF_4 , un seul type d'environnement a été trouvé pour le sodium et le baryum.

Dans NaNbO_2F_2 , le décalage du sodium par rapport au feuillet est tel qu'une coordinence 8 est observée [15]. Elle dérive directement de la coordinence 12 décrite dans les lignes précédentes, le décalage du sodium ayant pour effet d'exclure 4 anions de la sphère de coordination. Le basculement des octaèdres autour de l'axe ternaire conduit au polyèdre dessiné.



Dans le cas de BaZnF_4 , le décalage par rapport au feuillet de l'atome de baryum est plus faible [17]. De fait, le polyèdre de coordination correspond quasiment à la coordinence 12 décrite à la page précédente. Le basculement des octaèdres autour de leur axe quaternaire entraîne la prise en compte dans la sphère de coordination du fluor 1 (cf schéma ci-dessous), et l'exclusion des fluors situés presque à l'aplomb des fluors 2 et 9. Par rapport à la coordinence 12 attendue, la coordinence trouvée est de 11 ($12+1-2$).



Le polyèdre fluoré autour de Ba2 dans $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$ correspond exactement à l'environnement 12 décrit au début de ce paragraphe. Le polyèdre chlorofluoré $[\text{BaF}_6\text{Cl}_3]$ (figure 9) autour de Ba1 dérive de ce dernier en remplaçant les deux atomes de fluor terminaux F4 par deux atomes de chlore, et les quatre atomes de fluor F2 par un seul atome de chlore. Les distances interatomiques, à l'intérieur de ces polyèdres, sont tout à fait comparables à celles généralement observées, et restent proches de la somme des rayons ioniques [20]. Les distances Ba1-F sont toutefois légèrement inférieures à cette somme, $\langle \text{Ba1-F} \rangle \approx 2,67\text{\AA}$, $d_{\text{Shannon}} = 2,78\text{\AA}$ (figure 9, tableau IV).

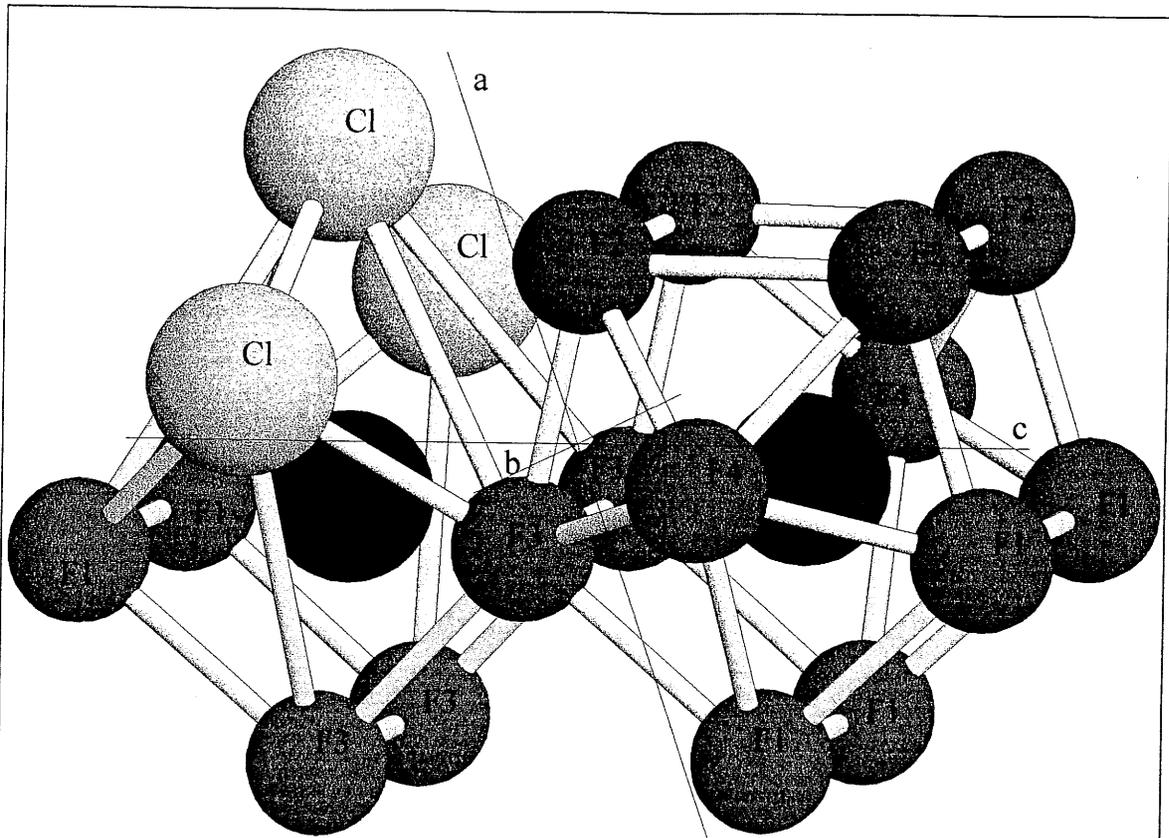


Figure 9 - Environnements des atomes de baryum dans $Ba_2Co_2F_7Cl$

Polyèdre Ba1 [6+3] (Symétrie ponctuelle de site m)		Polyèdre Ba2 [12] (Symétrie ponctuelle de site m)	
2×Ba-F1	2,645(4)Å	2×Ba-F1	2,741(4)Å
2×Ba-F3	2,680(4)Å	2×Ba-F3	2,761(4)Å
2×Ba-F3	2,683(4)Å	2×Ba-F1	2,797(4)Å
2×Ba-Cl	3,290(2)Å	2×Ba-F4	2,918(1)Å
1×Ba-Cl	3,305(3)Å	2×Ba-F2	3,041(4)Å
		2×Ba-F2	3,111(4)Å
			<Ba2-F>=2,89Å
	<Ba1-F>=2,67Å		
	<Ba1-Cl>=3,30Å		

$d_{\text{Shannon}} Ba^{XII}-F = 2,94\text{Å}$, $d_{\text{Shannon}} Ba^{IX}-F = 2,80\text{Å}$, $d_{\text{Shannon}} Ba^{IX}-Cl = 3,28\text{Å}$ [16]

TABLEAU IV- Principales distances interatomiques (Å) dans les polyèdres de coordination du baryum, avec les déviations standards entre parenthèses

β) Environnement des atomes de cobalt : Bien que les atomes de cobalt soient décrits dans deux positions cristallographiquement distinctes, les environnements chlorofluorés restent très semblables. La caractéristique essentielle des octaèdres $[\text{CoF}_5\text{Cl}]$ est leur allongement par rapport à leur pseudo axe quaternaire Cl-F. Cet allongement, dû évidemment à la présence du chlore dans le polyèdre de coordination, ne s'accompagne pas de distorsions supplémentaires notables. Le plan carré de l'octaèdre, où se situe le cobalt, est quasi-régulier pour Co1 ($2,000\text{Å} < d < 2,010\text{Å}$), et régulier pour Co2 ($d = 2,000\text{Å}$), tandis que les distances Co-F4 (F4 étant le fluor apical opposé au chlore) ne s'écartent pas beaucoup de ces valeurs (Co1-F4= $2,055\text{Å}$, Co2-F4= $2,061\text{Å}$). Contrairement à ce qui est généralement observé, les distances interatomiques (Co-F1 ou F3), F1 et F3 n'étant pas "pontants", ne sont pas plus courtes. On peut enfin noter que, dans tous les cas, les distances Co-X restent proches de la somme des rayons ioniques considérés. Les principales distances et angles de liaison observés pour ces polyèdres (figure 10) sont rassemblés dans le tableau V.

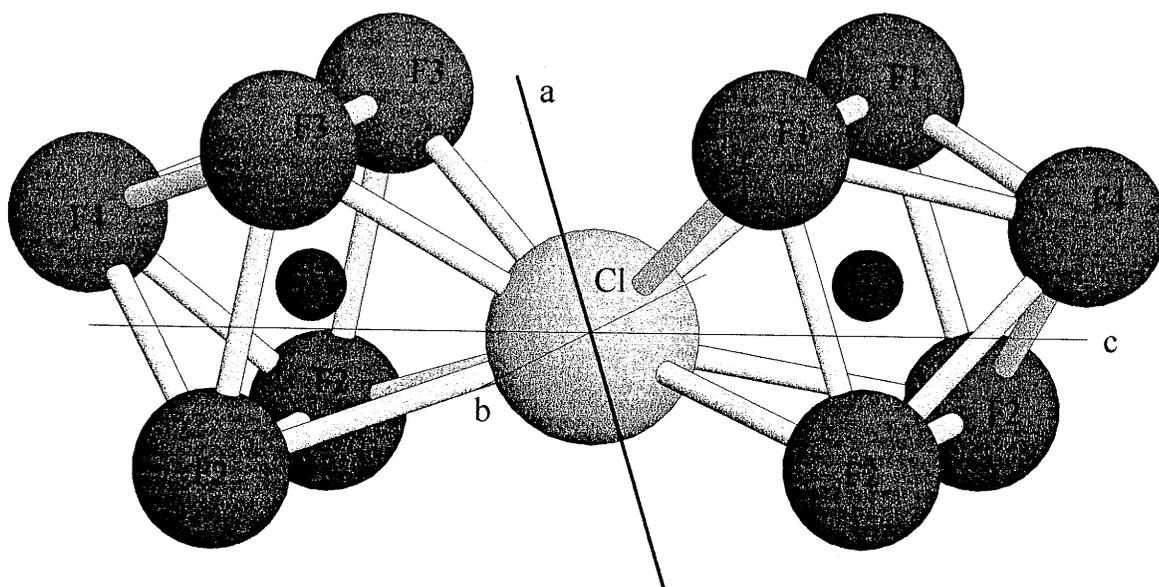


Figure 10 - Environnements des atomes de cobalt dans $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$

Co1	F2	F2	F3	F3	F4	Cl
F2	2,000(4)	2,881(7)	4,006(6)	2,799(9)	2,833(6)	3,392(5)
F2	93,4(2)	2,000(4)	2,799(6)	4,006(6)	2,833(6)	3,392(5)
F3	175,2(3)	88,5(2)	2,010(5)	2,852(7)	2,790(7)	3,179(4)
F3	88,5(2)	175,2(2)	90,4(3)	2,010(5)	2,790(7)	3,179(4)
F4	88,6(1)	88,6(2)	86,7(2)	86,7(2)	2,055(5)	4,573(5)
Cl	96,4(1)	96,4(1)	88,2(1)	88,2(1)	172,8(2)	2,527(2)

Co2	F2	F2	F1	F1	F4	Cl
F2	2,000(4)	2,910(7)	2,785(7)	3,997(7)	2,820(7)	3,363(5)
F2	93,4(3)	2,000(4)	3,997(7)	2,785(7)	2,820(7)	3,363(5)
F1	88,3(2)	175,6(2)	2,000(5)	2,824(6)	2,821(6)	3,206(4)
F1	175,6(2)	88,3(2)	89,8(3)	2,000(5)	2,821(6)	3,206(4)
F4	88,0(1)	88,0(1)	88,0(1)	88,0(1)	2,061(5)	4,596(4)
Cl	94,9(1)	94,9(1)	89,1(1)	89,1(1)	175,8(2)	2,539(2)

$$d_{\text{Shannon}} \text{Co}^{\text{VI}}\text{-F} = 2,08\text{\AA}, d_{\text{Shannon}} \text{Co}^{\text{VI}}\text{-Cl} = 2,56\text{\AA}, [16]$$

TABLEAU V - Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les polyèdres de coordination du cobalt. Les déviations standards sont indiquées entre parenthèses.

3 - Comparaison structurale entre BaCoF_4 et $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$

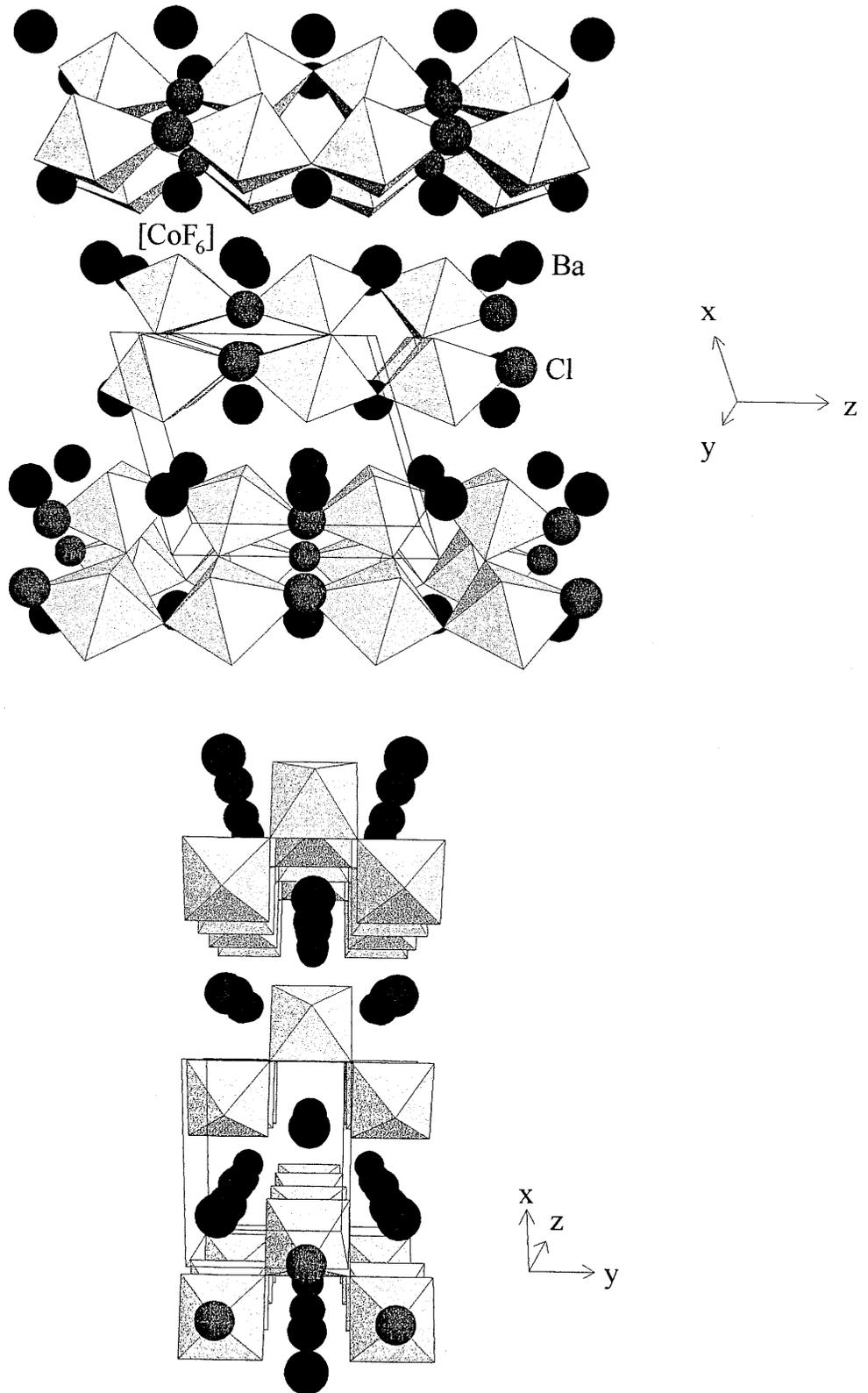


Figure 11 - Vue en perspective de la structure de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$ selon $[0 -1 0]$ et $[0 0 1]$

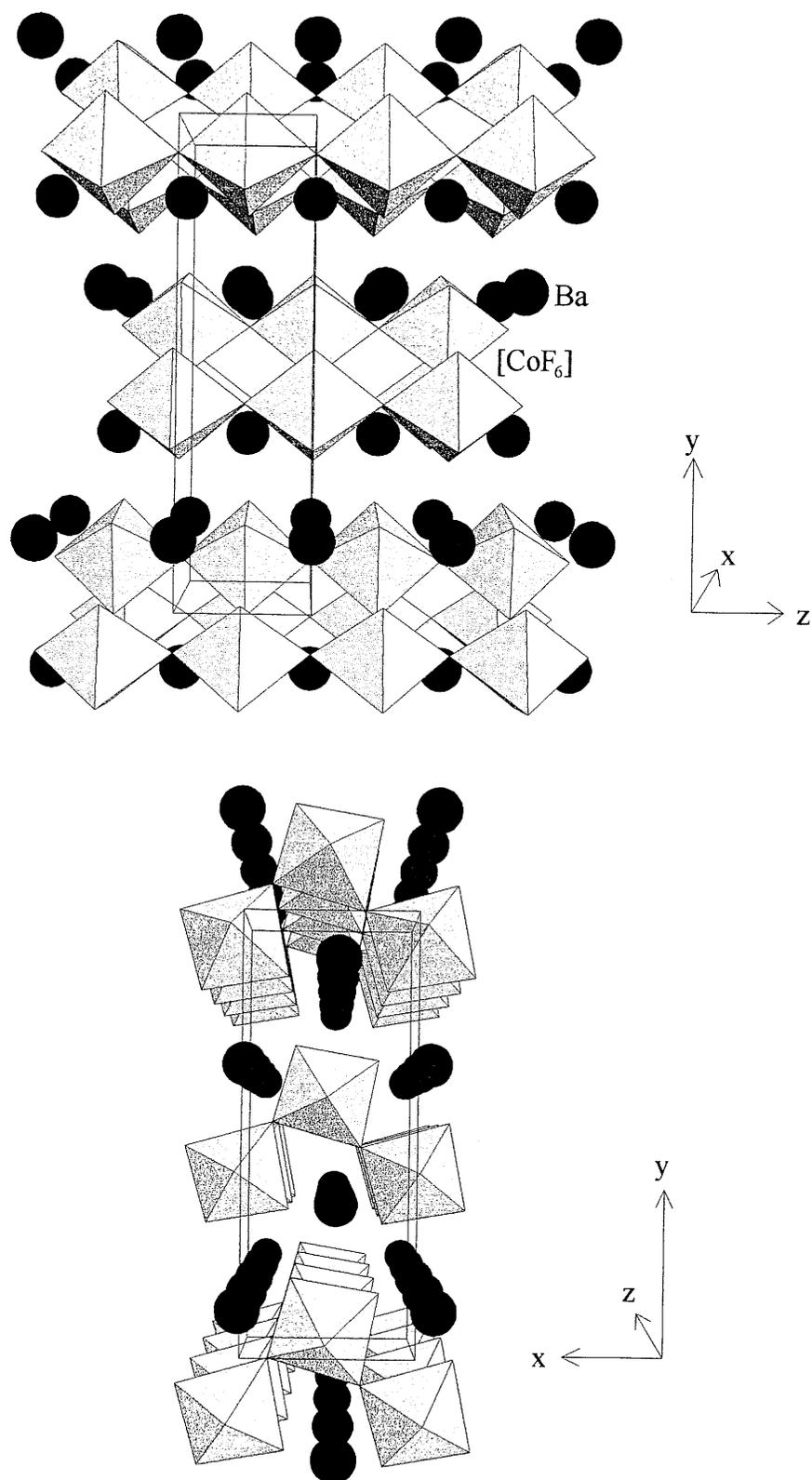
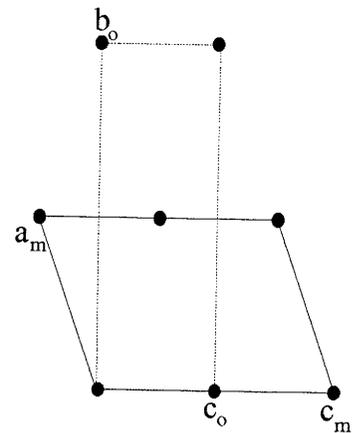


Figure 12 - Vue en perspective de la structure de BaCoF₄ selon [1 0 0] et [0 0 1]

La structure de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$ constitue un nouveau type structural que peuvent adopter les composés $n = 2$ de la série $\text{A}_n\text{B}_n\text{X}_{3n+2}$. La substitution ordonnée d'un atome de chlore à un atome de fluor entraîne en effet, par rapport à la structure de BaCoF_4 [21] le blocage de la rotation coopérative des octaèdres autour de leur pseudo-axe quaternaire. Les octaèdres distordus par la présence du chlore tournent alors de 12.6° autour de leur axe binaire contenu dans le plan (b, c) (figure 11). Ce type de rotation a déjà été observé dans les composés $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [14]. On retrouve dans le chlorofluorure la maille monoclinique qui dérive, en doublant le paramètre c, de la maille primitive orthorhombique de BaCoF_4 (groupe spatial $\text{A2}_1\text{am}$, cf le dessin ci-dessous). Cette maille monoclinique correspond à celle de NaNbO_2F_2 . Il est donc évident de trouver des relations simples reliant ces deux mailles. On peut écrire :

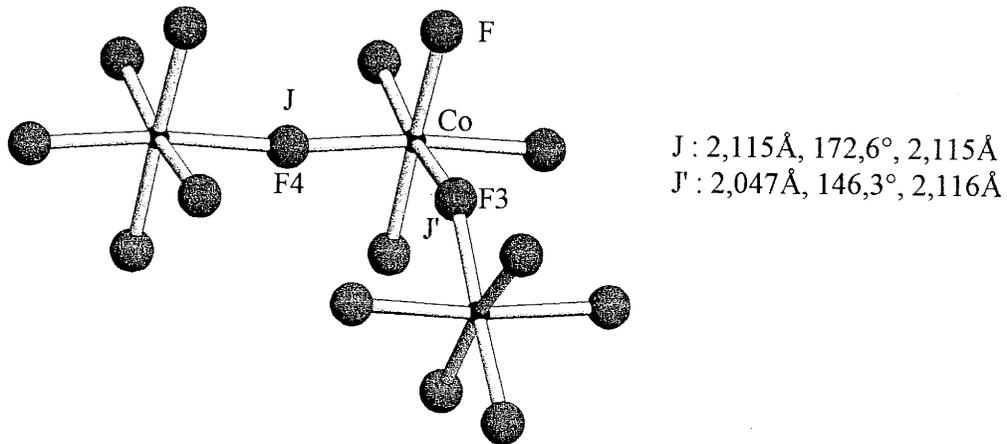
$$\begin{aligned} \vec{a}_m &\approx \frac{\vec{b}_o - \vec{c}_o}{2} \\ \vec{b}_m &\approx -\vec{a}_o \\ \vec{c}_m &\approx 2\vec{c}_o \end{aligned} \quad , \quad (P = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ -1/2 & 0 & 2 \end{pmatrix} \text{ selon les conventions}$$

des tables internationales de cristallographie).

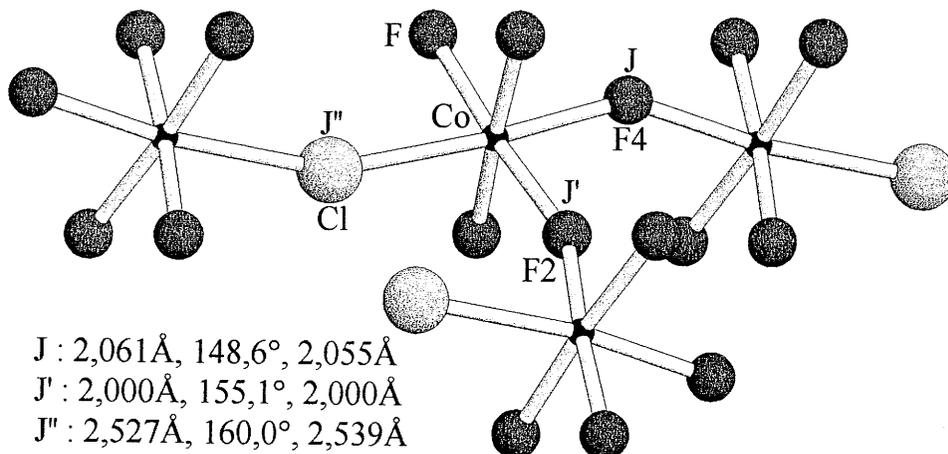


Ces relations sont bien entendu modulées par la distorsion due à la substitution du chlore au fluor. Les paramètres de la pseudo-maille de BaCoF_4 seraient : $a = 7,611\text{\AA}$, $b = 5,852\text{\AA}$, $c = 8,420\text{\AA}$, $\beta = 106,06^\circ$, $V = 359,4\text{\AA}^3$. Pour $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$, $\Delta a = +1,1\%$, $\Delta b = -1,1\%$ et $\Delta c = +6,2\%$, ce qui montre bien que la substitution du chlore au fluor n'influe essentiellement que sur le paramètre c, comme le laissait présager la structure. La variation de volume de maille est de $5,8\%$.

Une autre caractéristique essentielle de la structure concerne l'arrangement des atomes d'élément de transition. Cette différence a, entre autre, motivé l'étude des propriétés magnétiques. Dans BaCoF_4 en effet, les chemins de superéchange sont de deux types au sein du feuillet, Co-F4-Co et Co-F3-Co . Les interactions entre cobalt sont de nature antiferromagnétique, comme nous le verrons plus loin.



Dans le cas de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$, la présence du chlore entre les octaèdres connectés en position cis dans le feuillet différencie les interactions Co-Co cis via deux chemins différents de superéchange : Co-F4-Co et Co-Cl-Co . La présence du chlore, avec lequel la liaison est plus covalente, était donc susceptible d'induire des modifications du point de vue des propriétés magnétiques.



4 - Etude en microscopie électronique en transmission (M. E. T.)

Les premiers clichés de diffraction électronique obtenus sur le microscope JEOL 2000FX du centre de microscopie ont confirmé la symétrie monoclinique. Tous les spots peuvent s'indexer dans une maille avec le paramètre a doublé. En fait, tous ces clichés peuvent également s'interpréter dans la maille trouvée par rayons X, en considérant qu'ils sont la superposition de clichés provenant de deux espèces. Les clichés ci-dessous ont été obtenus sur le même cristallite, en déplaçant simplement l'aire de sélection vers deux zones différentes du même cristallite.

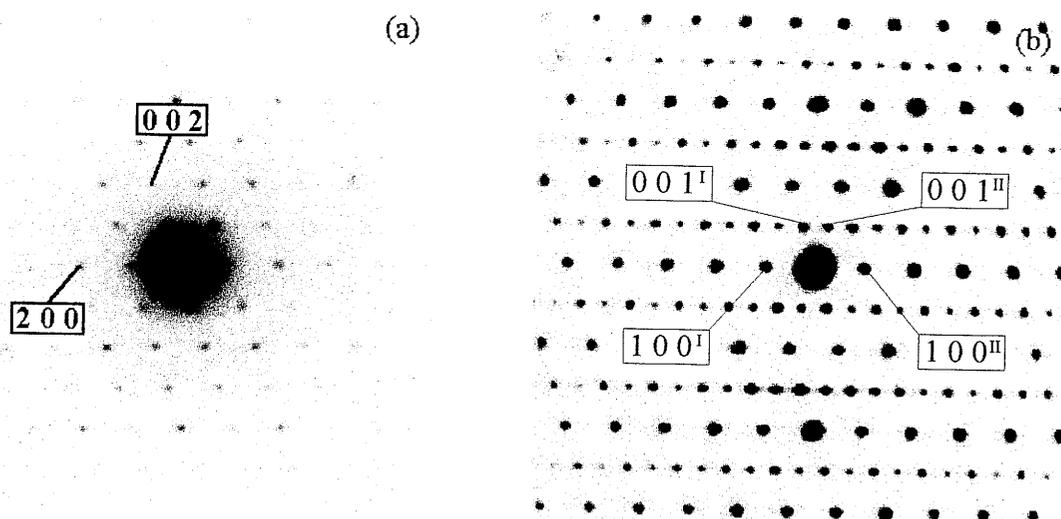
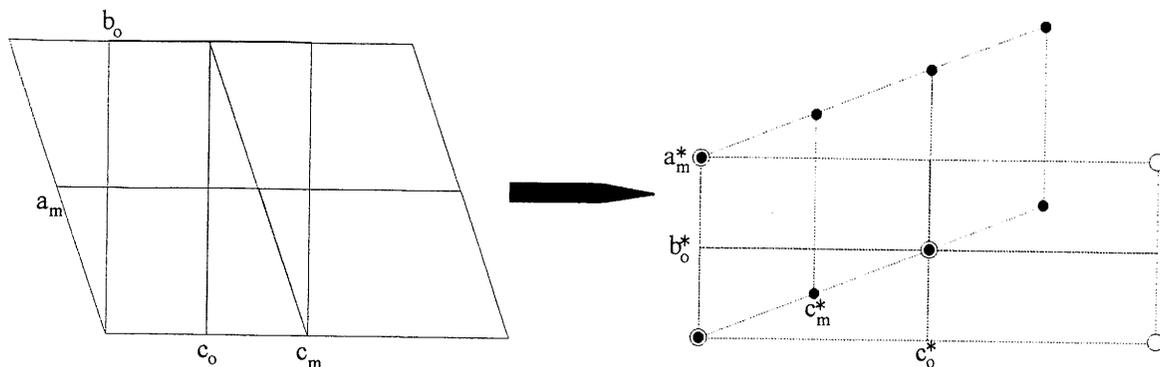


Figure 13 - Clichés de diffraction selon l'axe de zone $[0 \bar{1} 0]$, obtenus sur une zone (a) non mâclée (b) mâclée

Les deux espèces sont générées par un axe de macle confondu avec l'axe c . La paroi de macle séparant les deux espèces (figure 14) ne correspond donc pas à un miroir, comme c'est le cas généralement. La structure étant par contre centrosymétrique, chaque espèce est symétrique l'une par rapport à l'autre par un miroir perpendiculaire à l'axe de macle, et passant par l'origine [22]. Nous avons vu précédemment qu'il y avait une étroite relation entre la maille orthorhombique de $BaCoF_4$ et la maille monoclinique de $Ba_2Co_2F_7Cl$. Le schéma ci-dessous illustre cette relation lors du passage à l'espace réciproque.



Etant donné cette relation, et étant donné l'axe de môle, on voit bien sur le schéma ci-dessus que les nœuds des deux réseaux réciproques seront confondus une rangée sur deux selon la direction a^* , comme le montre la figure 14. On retrouve bien l'explication imaginée "à priori" pour $Ba_2Zn_2F_7Cl$ [23]. Il est intéressant de noter que ce phénomène de môle pour une maille monoclinique dérivant d'une maille orthorhombique a déjà été observé par diffraction des électrons, pour les composés $BaNd_2Ti_3O_{10}$ [12] et $La_2Ti_2O_7$ [14]. La symétrie pseudo-orthorhombique découle également dans ce dernier exemple d'une rotation coopérative des octaédres $[TiO_6]$ du feuillet autour de leur axe binaire.

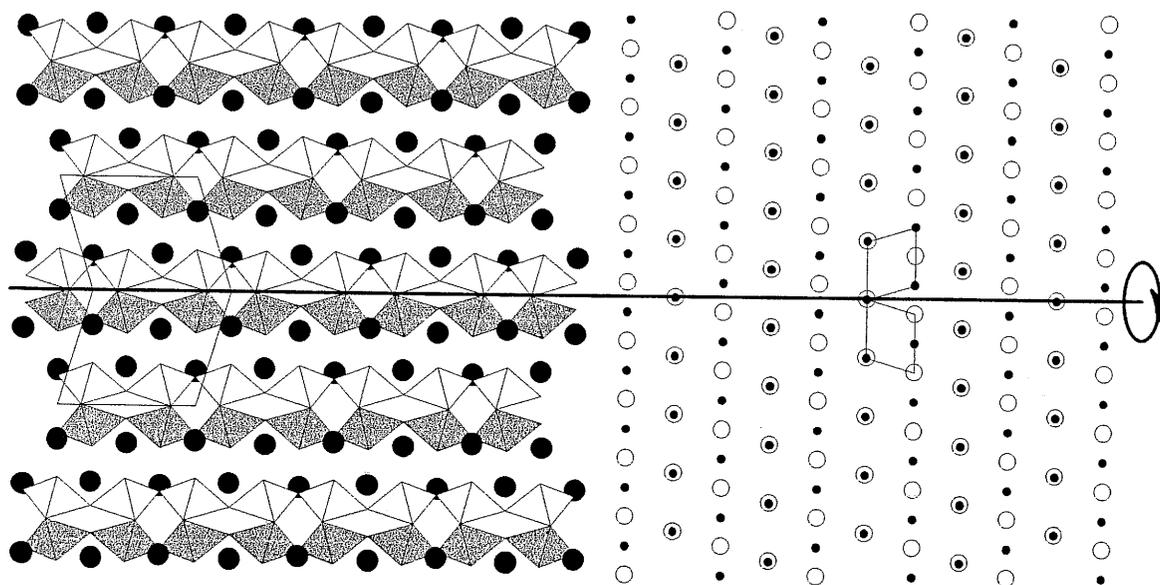


Figure 14 - Projection sur le plan (a, c) de la structure de $Ba_2Co_2F_7Cl$ au voisinage d'une paroi de môle. A droite, reconstitution du plan $(h 0 l)$ du réseau réciproque, à partir de l'image de gauche.

Les images haute résolution obtenues dans l'orientation correspondant à celle des clichés de diffraction de la figure 13 permettent de confirmer "à posteriori" ces hypothèses. Bien qu'aucune simulation n'ait été réalisée, il est évident que le contraste observé suit un réseau dont la géométrie correspond au réseau de Bravais monoclinique mâclé selon notre hypothèse. La densité de mâcle est par contre très importante, comme on peut le voir sur l'image proposée en figure 15. La distance entre deux mâcles successives est typiquement de quelques dizaines de feuilletts, soit environ 80Å. Cette fréquence est d'autant plus surprenante que le monocristal de $Ba_2Co_2F_7Cl$ choisi pour la détermination structurale n'était, lui, absolument pas mâclé. Le deuxième type de défaut observable sur ces composés est du à la présence de deux parois de mâcles distantes de 7,369Å (c'est à dire $a \sin \beta$). Comme le montre le schéma ci-dessous, ce type particulier de défaut peut être décrit comme étant issu du glissement relatif de deux blocs l'un par rapport à l'autre, le vecteur de déplacement R étant $c/2$. R étant contenu dans le plan de glissement, ce défaut est alors un plan d'antiphase. Un défaut de ce type est marqué par la flèche PAP sur la figure 15.

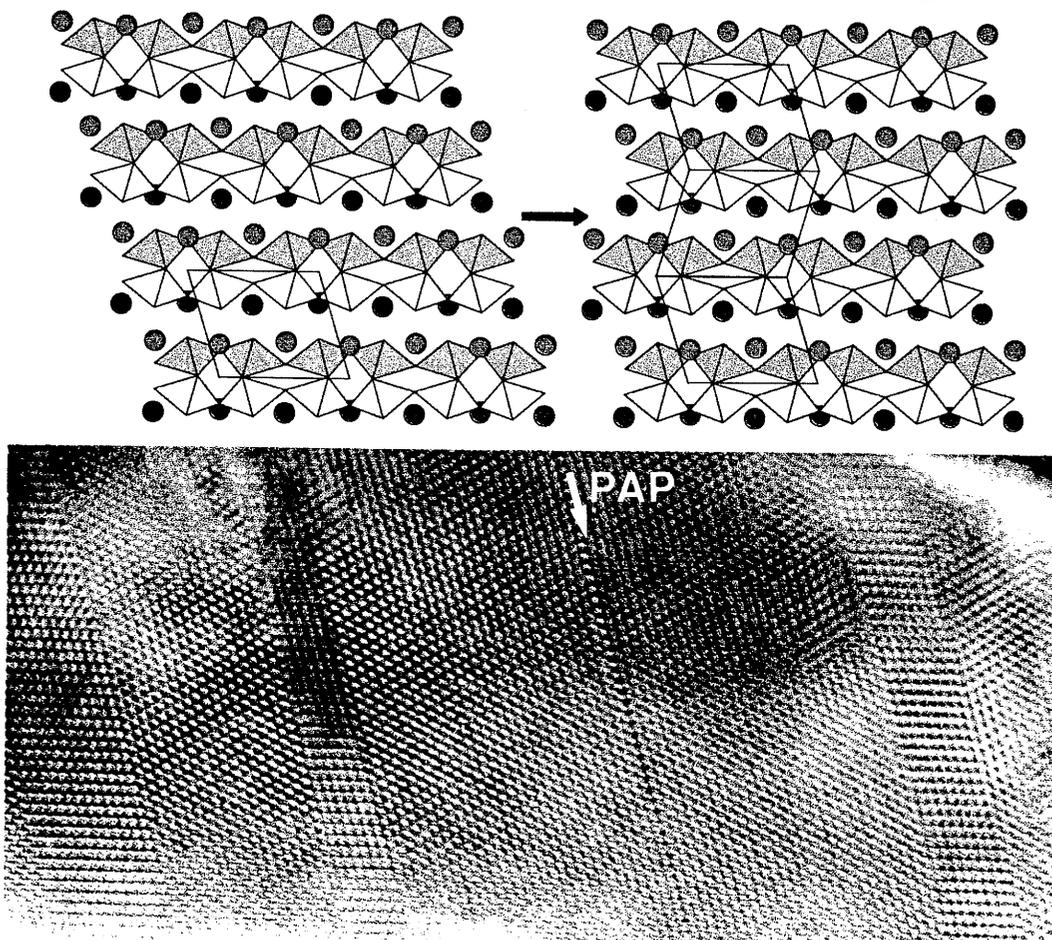


Figure 15 - Image METHR de $Ba_2Co_2F_7Cl$ montrant les deux types de défauts rencontrés

5 - Diffraction des rayons X sur poudre pour les composés $Ba_2MM'F_7Cl$

Tous les composés de la série $Ba_2MM'F_7Cl$ où $M, M' = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ont été synthétisés. Les paramètres de maille ont été déterminés par un affinement de profil (option Pattern Matching du programme FULLPROF [24]), et sont reportés dans le tableau VI, ainsi que les volumes correspondants. Les acquisitions ont été obtenues sur les diffractomètres Philips PW180 et SIEMENS D501 de Bordeaux et du Mans. Sont également reportées les températures de fusion déterminées au Mans sur un équipement DTA Netzsch 404S. La figure 16 montre que l'évolution des volumes de maille pour l'ensemble de la série est en bon accord avec l'évolution des rayons ioniques, les éléments de transition étant considérés comme cations à spin fort.

Les différents tableaux d'indexation sont reportés dans l'annexe, dans le seul cas des composés non-mixtes $Ba_2M_2F_7Cl$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni$).

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)	T _f (°C)
$Ba_2Mn_2F_7Cl$	7,941(1)	5,886(1)	8,993(1)	106,52(1)	403,0(2)	667(5)
$Ba_2Fe_2F_7Cl$	7,830(1)	5,800(1)	9,003(1)	106,71(2)	391,6(3)	702(5)
$Ba_2Co_2F_7Cl$	7,695(1)	5,787(1)	8,940(1)	106,92(1)	380,9(2)	766(5)
$Ba_2Ni_2F_7Cl$	7,625(1)	5,778(1)	8,806(1)	106,73(1)	371,5(2)	825(5)
$Ba_2Zn_2F_7Cl$	7,692(1)	5,795(1)	8,937(1)	106,90(1)	381,2(2)	625(5)
Ba_2MnFeF_7Cl	7,878(1)	5,838(1)	8,988(1)	106,55(1)	396,2(2)	
Ba_2MnCoF_7Cl	7,825(1)	5,844(1)	8,979(1)	106,62(1)	393,4(2)	
Ba_2MnNiF_7Cl	7,766(3)	5,844(1)	8,932(4)	106,64(1)	388,4(2)	
Ba_2MnZnF_7Cl	7,823(1)	5,847(1)	8,969(1)	106,59(1)	393,2(2)	
Ba_2FeCoF_7Cl	7,751(1)	5,796(1)	8,966(1)	106,85(1)	385,5(2)	
Ba_2FeNiF_7Cl	7,700(1)	5,797(1)	8,912(1)	106,85(1)	380,7(2)	
Ba_2FeZnF_7Cl	7,743(1)	5,798(1)	8,960(1)	106,78(1)	385,1(2)	
Ba_2CoNiF_7Cl	7,667(1)	5,789(1)	8,887(1)	106,79(1)	377,6(2)	
Ba_2CoZnF_7Cl	7,695(1)	5,791(1)	8,937(1)	106,92(1)	381,0(2)	
Ba_2NiZnF_7Cl	7,653(1)	5,783(1)	8,873(1)	106,82(1)	375,9(2)	

TABLEAU VI - Paramètres de maille ($T=22\pm 2^\circ C$) pour les composés de la série $Ba_2MM'F_7Cl$, et points de fusion pour $Ba_2M_2F_7Cl$ ($M, M' = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$)

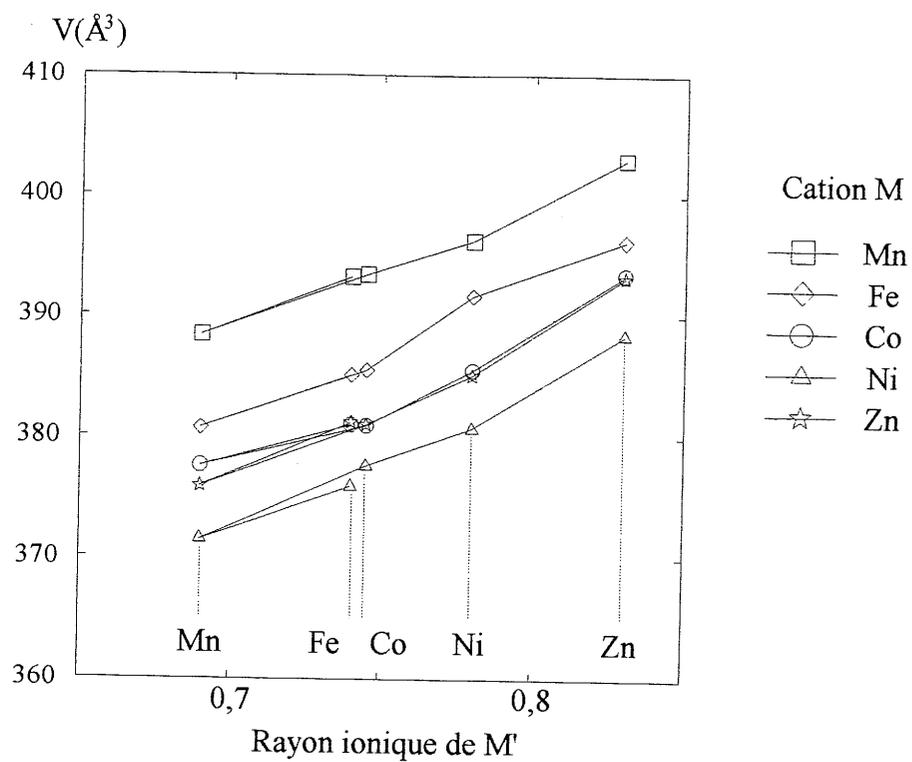


Figure 16 - Evolution des volumes de maille comparée à l'évolution du rayon ionique des différents cations considérés pour la série $\text{Ba}_2\text{MM}'\text{F}_7\text{Cl}$

IV - PROPRIETES MAGNETIQUES

Dans la suite logique de l'étude structurale comparative entre les composés $Ba_2MM'F_7Cl$ et $BaMF_4$, nous avons donc entrepris l'étude des propriétés magnétiques des composés de la série. Nous nous sommes personnellement intéressé, par rapport à nos collègues du Mans, à l'étude des composés simples où M est le cobalt, le manganèse ou le nickel. Ces deux derniers cations étant de type Heisenberg, nous pouvions envisager de paramétrer les courbes de susceptibilité. D'autre part, les composés fluorés correspondants ont fait l'objet d'études antérieures [25, 26, 27, 28, 29]. Les résultats présentés ici sont donc essentiellement ceux obtenus sur ces composés, et nous y avons joint quelques résultats obtenus par J.-J. Maguer et G. Courbion dans le cadre de notre collaboration sur l'étude de ce type de composé.

1 - Mesures magnétiques et paramétrage de susceptibilité

α) $Ba_2Mn_2F_7Cl$

La courbe de susceptibilité de $Ba_2Mn_2F_7Cl$ est caractéristique d'un comportement antiferromagnétique à caractère fortement bidimensionnel (figure 17). Au dessus de 150K, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss, pour laquelle on peut déterminer $\theta_p \approx -88,2K$, et une constante de Curie de $9,18 \text{ uem.K.mol}^{-1}$ à comparer à la valeur de $8,75$ attendue pour deux Mn^{2+} . Les interactions antiferromagnétiques sont en accord avec les règles semi-empiriques de Kanamori-Goodenough [30, 31] pour la configuration du système. En dessous de 150K, l'énergie thermique apportée est suffisamment faible pour permettre l'établissement d'un ordre à courte distance bidimensionnel au sein du feuillet. La zone de température en question correspond au minimum élargi en $1/\chi$. Le minimum en $1/\chi$ ne permet donc pas de déterminer la température de Néel comme c'est le cas pour un antiferromagnétique purement tridimensionnel. Il convient plutôt de prendre *à priori* T_N égale à la température d'inflexion de $1/\chi$ en dessous du minimum. On peut donc trouver graphiquement $T_N = 30K$ dans le cas de $Ba_2Mn_2F_7Cl$. Cette valeur n'est qu'une estimation, la température d'ordre devant rigoureusement être déterminée par d'autres techniques (diffraction de neutrons par exemple). Comme il est indiqué sur la figure 17, la mesure de susceptibilité a été effectuée sous un champ de $2,9kOe$. L'aimantation en fonction du champ a été mesurée (figure 18). Contrairement à $BaMnF_4$, aucune transition dépendant du champ n'a été décelée, et l'aimantation suit une évolution linéaire en fonction du champ, dans tout le domaine exploré.

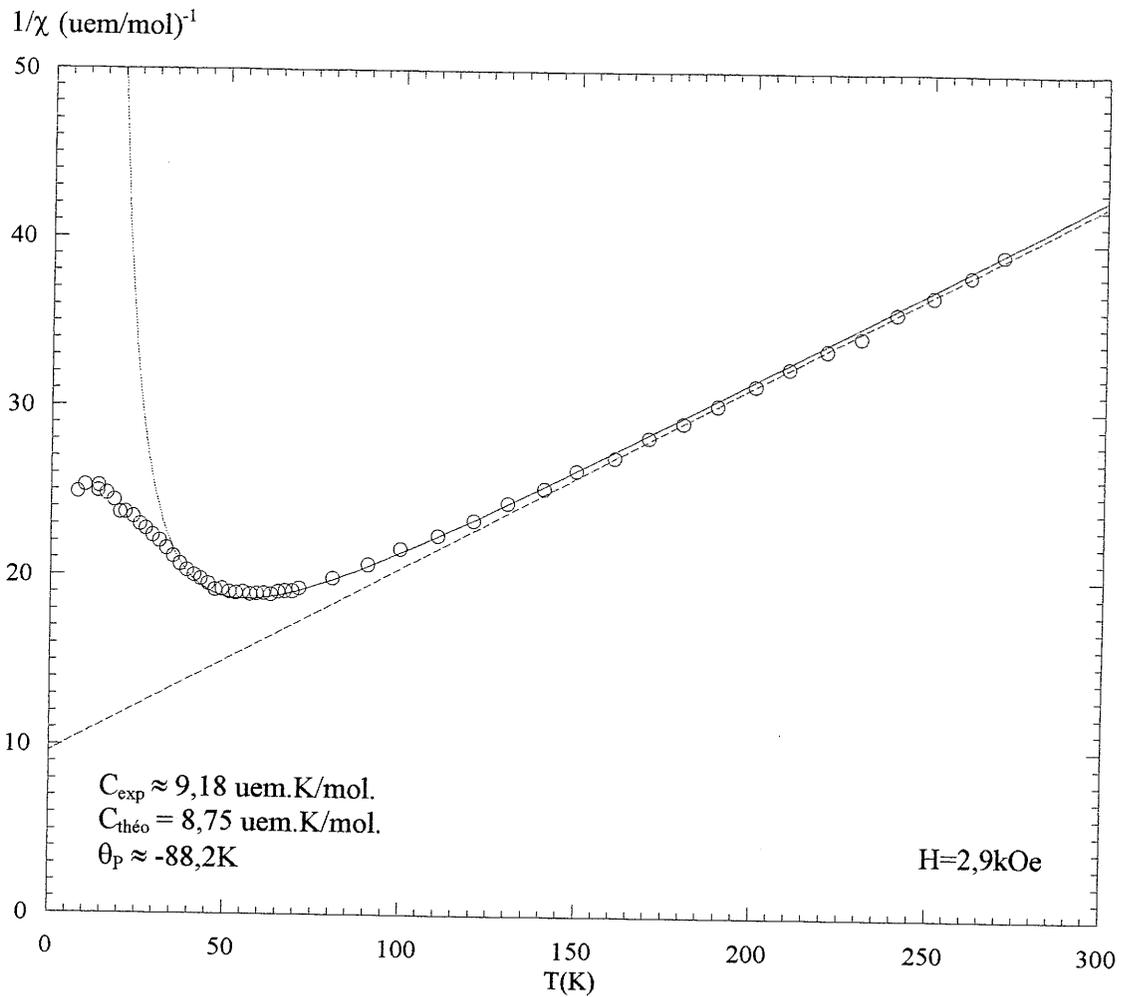


Figure 17 - Susceptibilité molaire inverse observée (ronds) et développement haute température (trait plein et pointillé) pour $\text{Ba}_2\text{Mn}_2\text{F}_7\text{Cl}$. La droite en tirets correspond à la droite de Curie-Weiss.

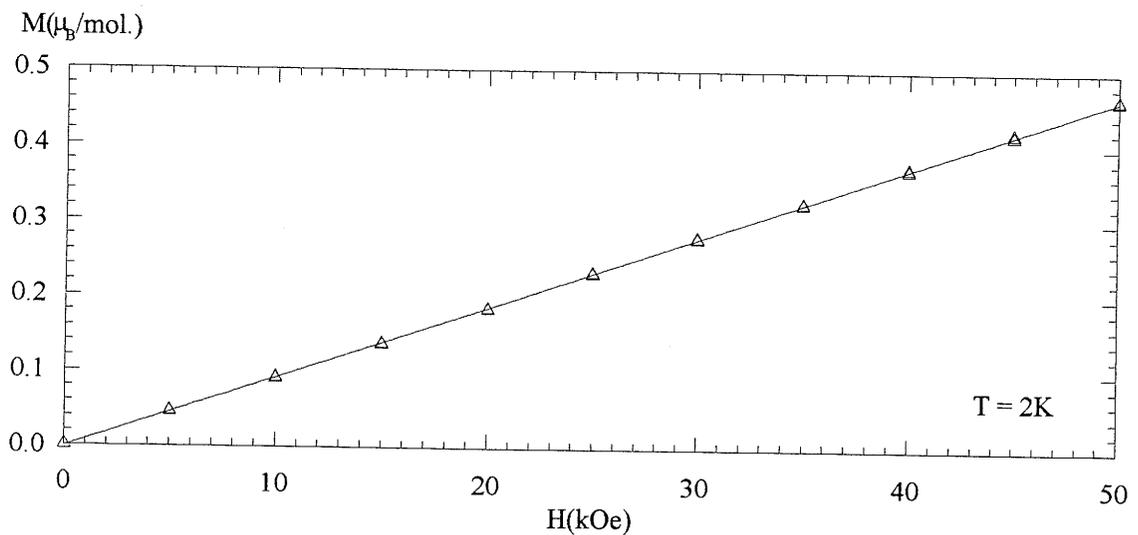


Figure 18 - Evolution de l'aimantation molaire en fonction du champ à $T=2\text{K}$ pour $\text{Ba}_2\text{Mn}_2\text{F}_7\text{Cl}$

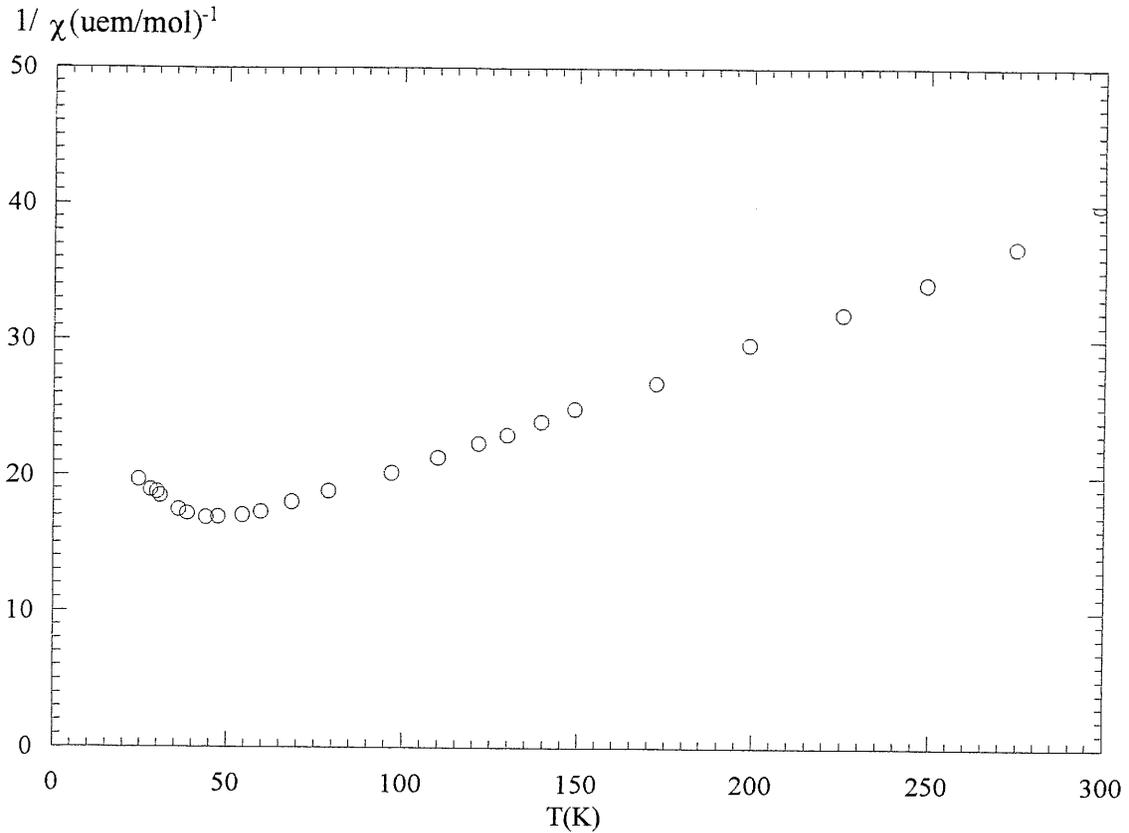


Figure 19 - Susceptibilité molaire inverse de BaMnF₄, ramenée à deux atomes de manganèse par mole [20]

Pour BaMnF₄, Holmes et al [27] ont en effet reporté une transition de type spin-flop pour un champ critique de 10,5kG à T = 4,2K. L'absence de transition dans le chlorofluorure est une différence notable de comportement entre les deux composés.

Etant donné la configuration électronique du manganèse divalent ($t_{2g}^3 e_g^2$, moment orbital nul), l'échange, isotrope, pourra être traité par un hamiltonien de type Heisenberg. Si on considère le réseau des ions Mn²⁺, chaque cation est entouré par quatre proches voisins. Rushbrooke et Wood [32] ont tabulé, dans le cas d'une configuration plan carrée, les six premiers coefficients b_n du développement haute température de la susceptibilité en

fonction de la température pour différentes configurations ($\frac{1}{\bar{\chi}\theta} = \frac{3}{S(S+1)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{b_n}{\theta^n}$ avec

$\bar{\chi} = \frac{J\chi}{Ng^2\mu_B^2}$ la susceptibilité réduite et $\theta = \frac{kT}{J}$ la température réduite). Nous avons donc

pu paramétrer la courbe de susceptibilité magnétique, en utilisant ces séries haute

température, et ainsi remonter à la valeur moyenne de la constante d'échange J/k .
L'expression étant :

$$\chi = 2 \left[\frac{3kT}{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)} \left(1 + \frac{70(J)}{3(kT)} + \frac{133(J)^2}{9(kT)^2} + \frac{10948(J)^3}{27(kT)^3} + \frac{2647505(J)^4}{324(kT)^4} + \frac{2210204773(J)^5}{34020(kT)^5} + \frac{922097685(J)^6}{5832(kT)^6} \right) \right]^{-1} + \chi_0$$

le meilleur accord avec les données expérimentales a été obtenu pour $g=2,00$, $J/k=-3,1K$, en tenant compte d'un paramagnétisme indépendant de la température $TIP=2,5 \cdot 10^{-4}$. On voit bien sur la figure 17 que l'accord reste très bon jusqu'à des températures proches de la température de Néel. Le large minimum en $1/\chi$ est notamment bien décrit par cette expression. L'estimation de la température d'ordre à partir de ces résultats donne $T_N=(J/k) \cdot (S(S+1)) \approx 27K$, ce qui est en bon accord avec l'estimation graphique de T_N au point d'inflexion de $1/\chi$.

Les valeurs trouvées restent très proches de celles déterminées par Holmes et al [27] ou Cox et al [28]. Ces auteurs rapportent en effet pour $BaMnF_4$ $T_N \approx 26K$, $g = 2,00$ et $J/k \approx -2,8K$ (paramètre d'échange moyen) [27]. Les expériences de diffusion inélastique de neutrons ont permis, pour un monocristal de $BaMnF_4$, de déterminer la valeur des deux constantes d'échange correspondant aux deux chemins d'interaction possibles. Il est rapporté $J_1/k \approx -6,5K$ (selon a_{ortho}) et $J_2/k \approx -4,6K$ (selon c_{ortho}) [27]. Ceci montre que la présence du chlore ne modifie que finalement peu les interactions magnétiques.

β) Ba₂Co₂F₇Cl

L'aimantation de $Ba_2Co_2F_7Cl$ variant linéairement en fonction du champ, la mesure de susceptibilité a été effectuée sous un champ de 10kOe. On retrouve, comme pour $Ba_2Mn_2F_7Cl$, l'allure d'un antiferromagnétique à caractère bidimensionnel (figure 20). L'extrapolation de la loi de Curie-Weiss en dessous du domaine paramagnétique nous a permis de déterminer $\theta_p = -252,8K$ avec $C_{exp} \approx 8,44$. La température de Néel, située au point d'inflexion en dessous du minimum élargi, caractéristique des interactions fortement bidimensionnelles, peut être graphiquement estimée entre 80K et 85K. Dans le cas de $Ba_2Co_2F_7Cl$, les expériences de diffraction de neutrons ont permis de confirmer la température d'ordre, comme nous le verrons dans un chapitre ultérieur.

Enfin, à l'instar de $Ba_2Mn_2F_7Cl$, on ne note qu'une faible différence dans l'évolution des susceptibilités de $Ba_2Co_2F_7Cl$ et $BaCoF_4$ (figure 20 et 21). Les susceptibilités sont dans les deux cas un peu plus faibles pour le chlorofluorure que pour le fluorure.

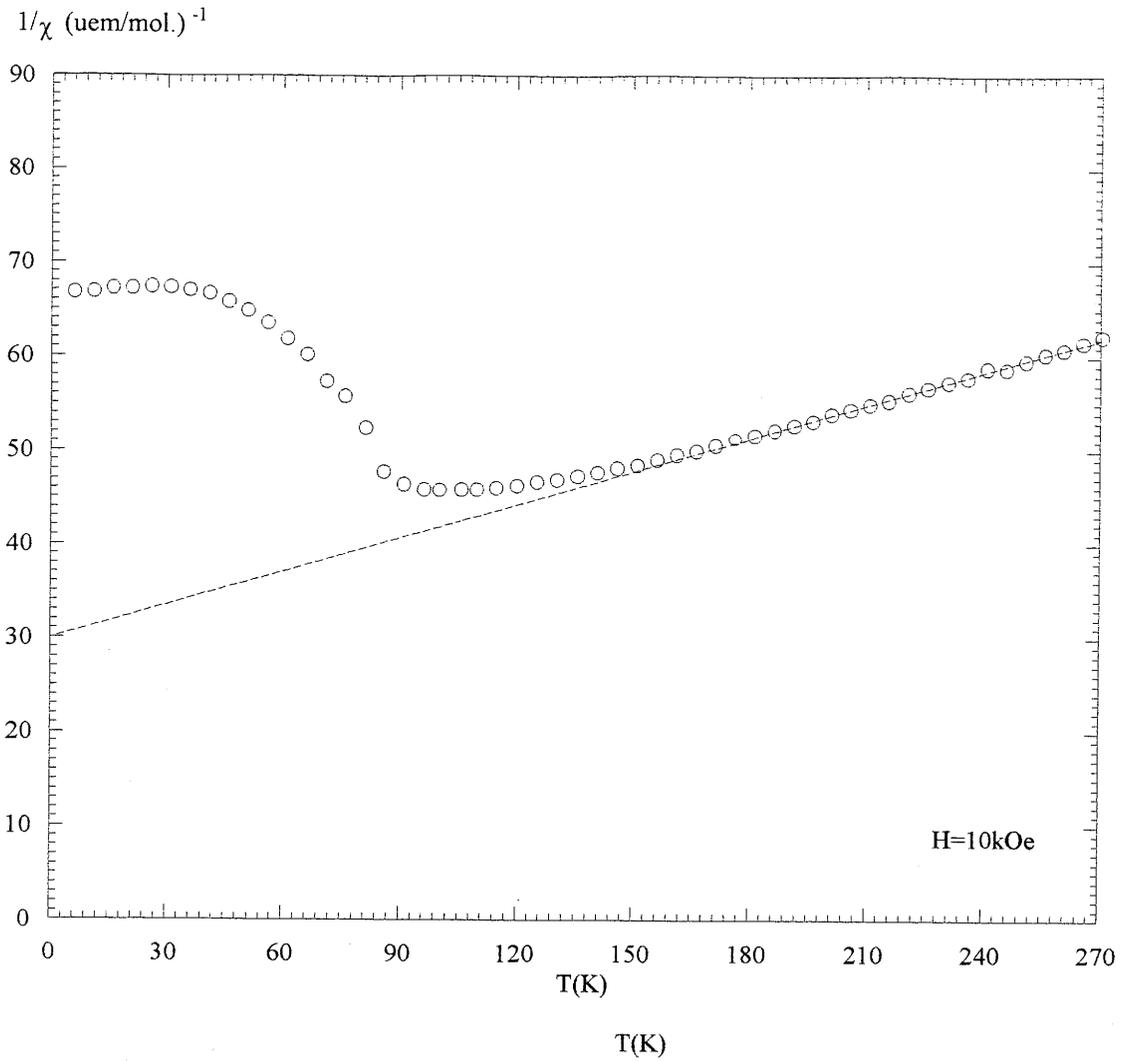


Figure 20 - Susceptibilité molaire inverse de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$

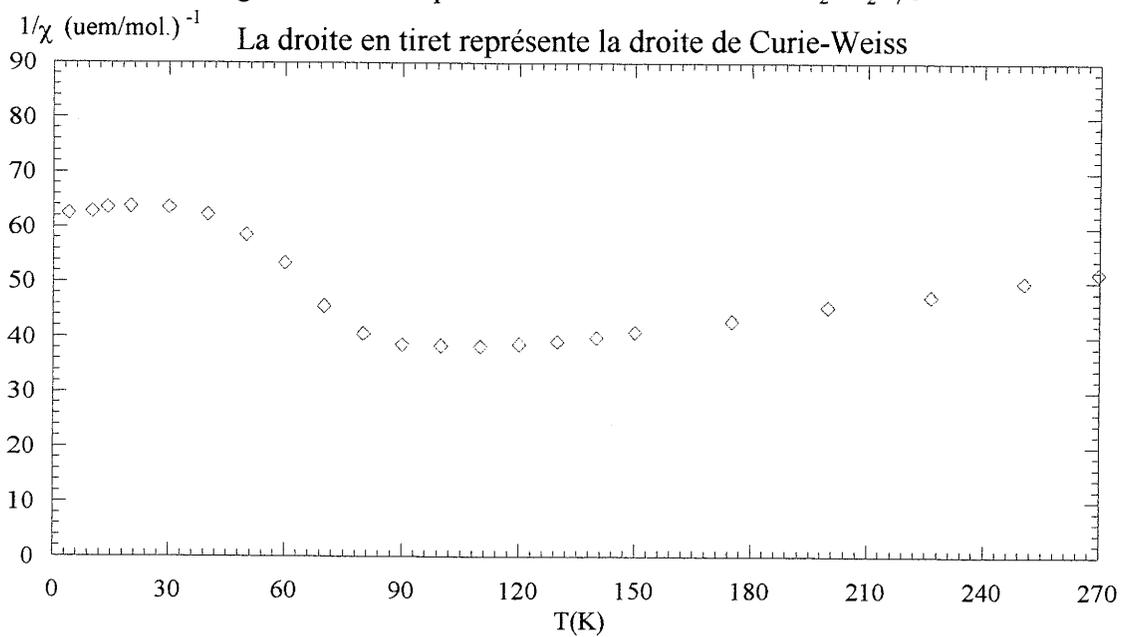


Figure 21 - Susceptibilités molaires inverses de BaCoF_4
ramenée à deux atomes de cobalt par mole.

γ) Ba₂Ni₂F₇Cl, sur poudre

Toutes les mesures ont été réalisées sur poudre. Le comportement de Ba₂Ni₂F₇Cl se distingue de celui des composés précédents par l'apparition vers 90K, d'un pic extrêmement marqué de la susceptibilité, visible sur la figure 22. Les valeurs de la susceptibilité sont par ailleurs légèrement inférieures par rapport à celles du fluorure correspondant (figure 23), comme il a été obtenu pour les composés au manganèse et au cobalt. Si ce n'est ce pic de χ , l'allure générale de la courbe $1/\chi = f(T)$ révèle comme précédemment l'existence d'interactions antiferromagnétiques fortement bidimensionnelles. Cette basse dimensionnalité entraîne l'élargissement du minimum en $1/\chi$ dans la zone de température comprise entre 150 et 250K (figure 22).

Compte tenu de la configuration électronique du nickel divalent en site octaédrique ($t_{2g}^6 e_g^2$), nous avons pu, comme dans le cas du manganèse, calculer les coefficients du développement haute température de la susceptibilité sur la base d'un hamiltonien d'échange de type Heisenberg. Le meilleur accord avec les données expérimentales prises entre 120 et 350K s'obtient pour $g = 2,24$, $J/k = -38,8K$ et un paramagnétisme indépendant de la température $TIP = 2,5 \cdot 10^{-4}$. l'expression étant

$$\chi = 2 \left[\frac{3kT}{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)} \left(1 + \frac{16}{3} \left(\frac{J}{kT} \right) + \frac{88}{9} \left(\frac{J}{kT} \right)^2 + \frac{256}{27} \left(\frac{J}{kT} \right)^3 + \frac{1544}{81} \left(\frac{J}{kT} \right)^4 + \frac{383488}{8505} \left(\frac{J}{kT} \right)^5 + \frac{649712}{25515} \left(\frac{J}{kT} \right)^6 \right) \right]^{-1} + \chi_0$$

On peut voir sur la figure 22 que le minimum en $1/\chi$ est bien pris en compte par cette expression. On ne peut encore noter qu'une faible différence avec BaNiF₄, puisque les valeurs rapportées dans l'ouvrage de L.J. de Jongh [33] sont $g = 2,43$ et $J/k = -33K$. Le domaine linéaire étant trop haut en température, il nous a été impossible de déterminer une constante de Curie expérimentale. Nous pouvons cependant, à partir de l'expression théorique, estimer les valeurs de la constante de Curie ($2,51 \text{ uem.K.mol}^{-1}$) et de θ_p ($-206,7K$), en considérant l'expression ci-dessus au premier ordre quand $T \rightarrow +\infty$.

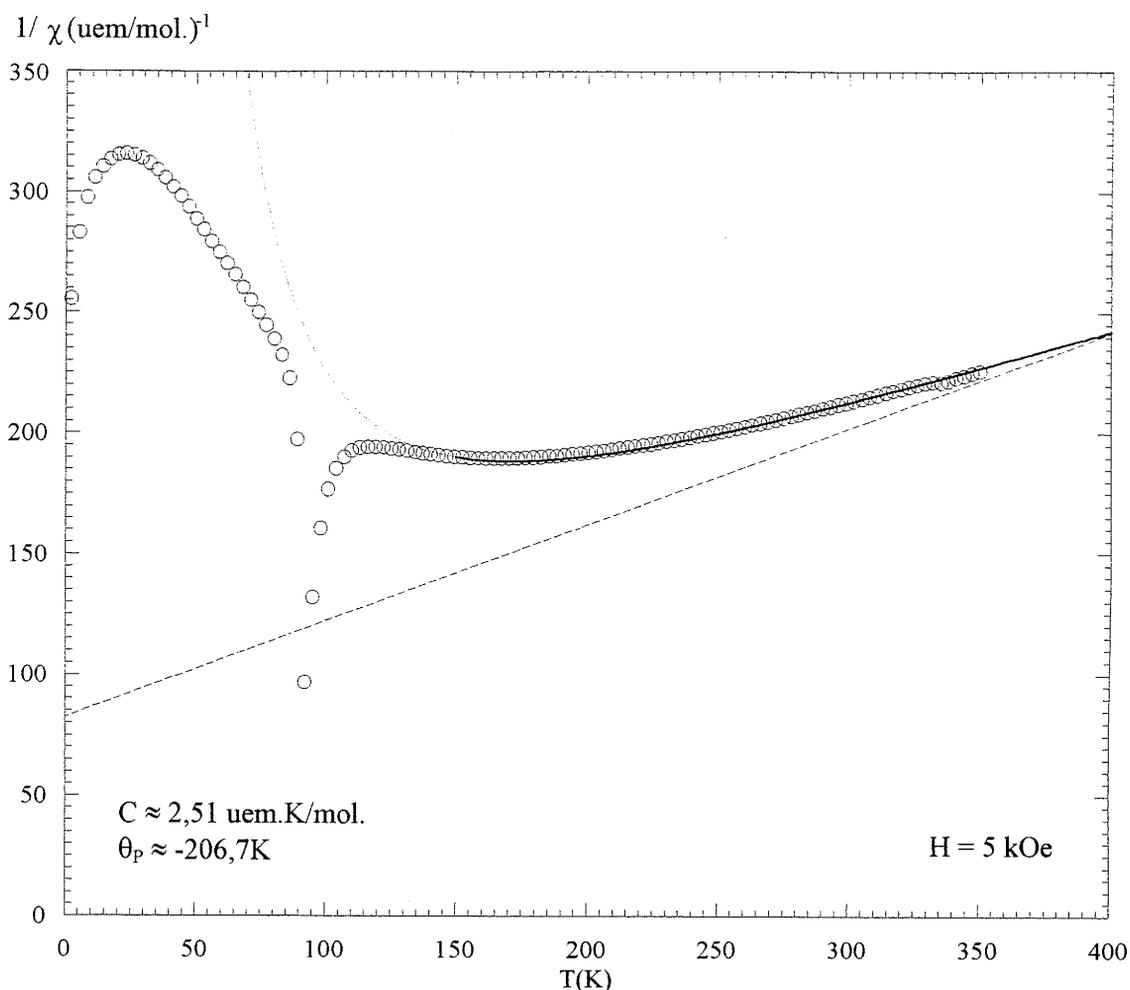


Figure 22 - Susceptibilité molaire inverse mesurée sur poudre (ronds), développement haute température (pontillé et traits pleins) pour $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$. La droite en tiret correspond à la loi de Curie-Weiss extrapolée à partir du D.H.T.

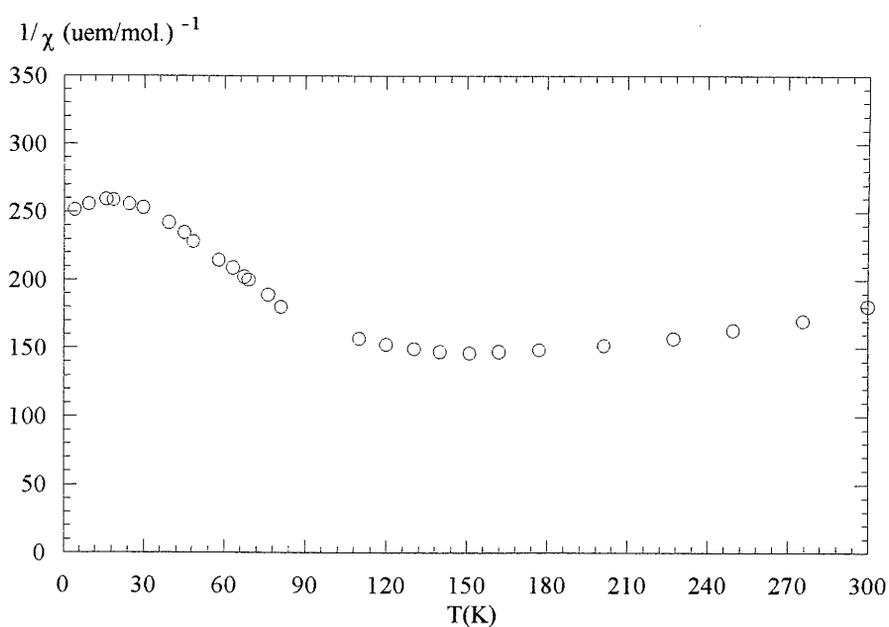


Figure 23 - Susceptibilité molaire inverse de BaNiF_4 , pour deux atomes de nickel par mole

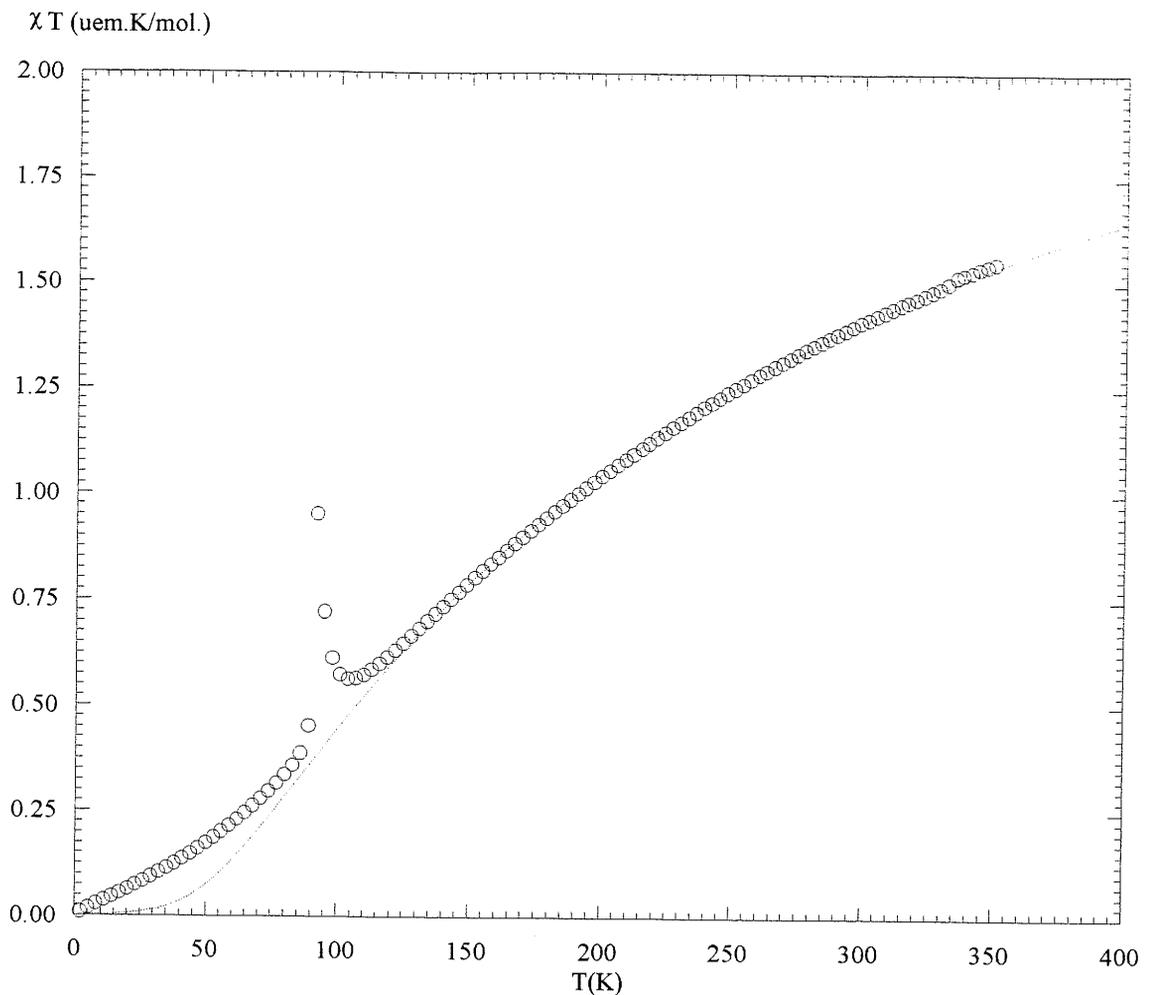
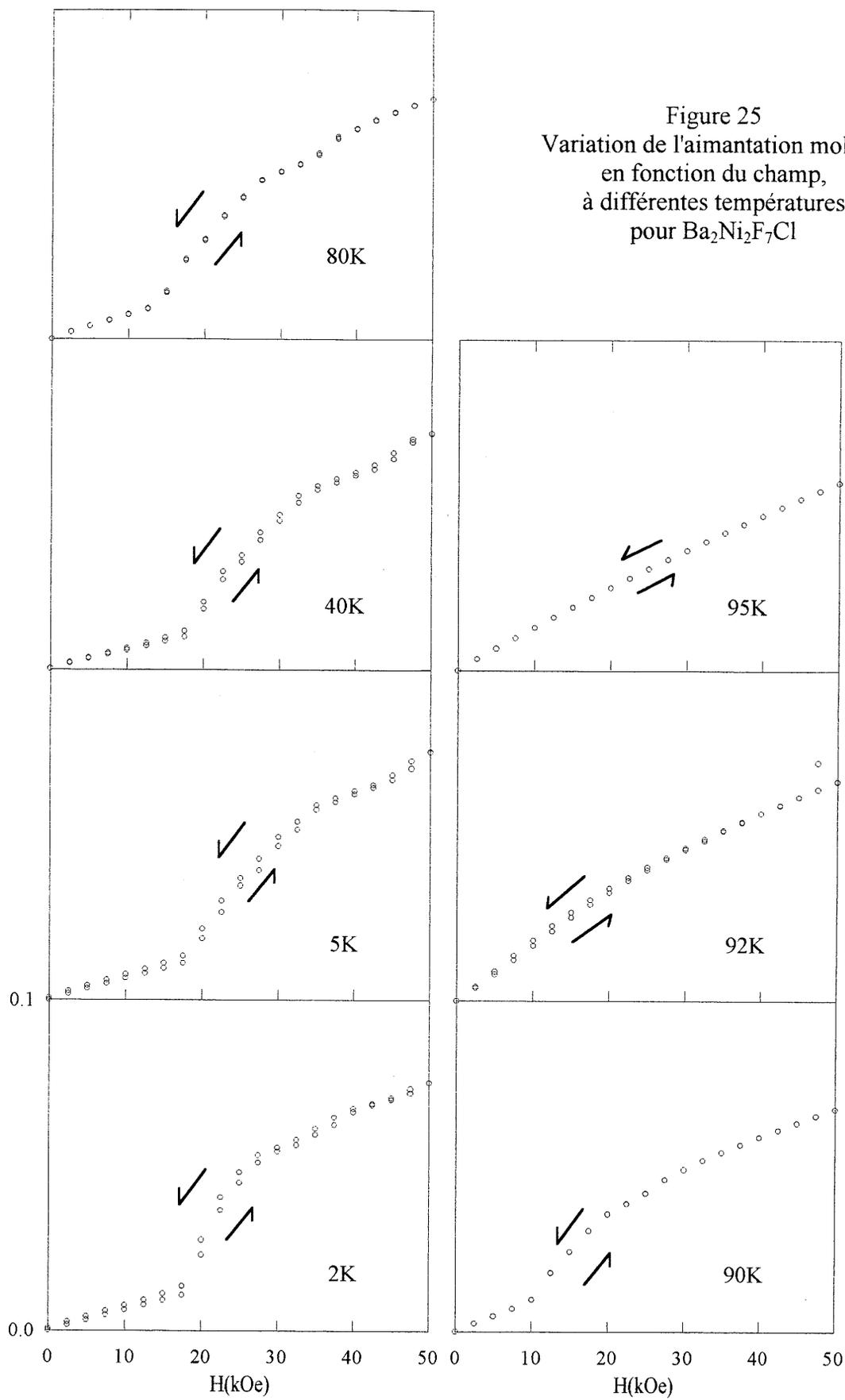


Figure 24 - Variation thermique du produit χT pour $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$
(en pointillé l'extrapolation du D.H.T.)

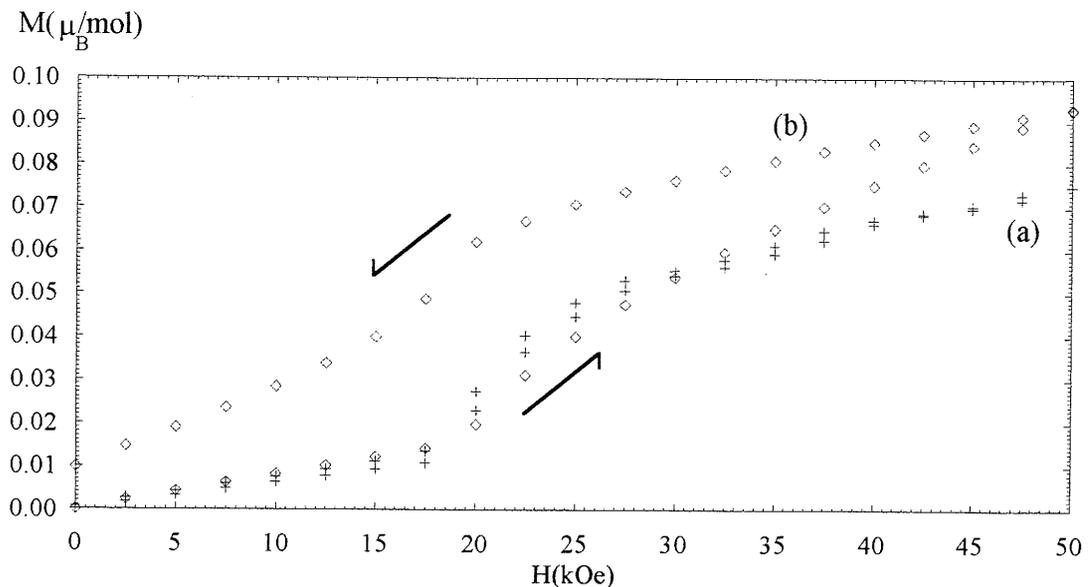
Le comportement original de $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$ vers 90K a motivé une étude plus détaillée. Si on regarde au premier abord la variation thermique du produit χT en fonction de T (figure 24), il apparaît au voisinage de 92K une augmentation très nette de χT qui laisse présager l'existence de corrélations ferromagnétiques. En dessous de cette température, les interactions ferromagnétiques deviennent prépondérantes et le produit χT diminue lorsque la température diminue. On peut raisonnablement penser que la température d'ordre tridimensionnel se situe au voisinage de 92K. L'image que l'on peut se faire est qu'au sein du feuillet les couplages sont antiferromagnétiques mais non compensés, ce qui se traduit par l'augmentation de χT au voisinage de 92K. Au dessous de cette température, les couplages entre plans de nature antiferromagnétique deviennent prépondérants, et le produit χT diminue lorsque T tend vers 0.

$M(\mu_B/mol)$



Les mesures ci-dessus (figure 25) ont été effectuées sur un bloc cristallisé d'une masse de 28,2 mg, collé au fond de la gélule de mesure, afin d'éviter tout artefact du à la rotation de l'échantillon sous l'effet du champ magnétique. On remarque l'apparition, pour des températures inférieures à 90K, d'une transition magnétique. Ces premiers résultats ont confirmé *à posteriori* le choix $T_N = 92K$. On peut également remarquer qu'à 95K, l'aimantation n'est pas parfaitement linéaire avec le champ magnétique appliqué, ce qui est en accord avec l'existence de corrélations ferromagnétiques. Ces mesures semblent valider la mesure de susceptibilité faite à 5 kOe, valeur restant dans le domaine sous-critique quelque soit la température. Nous n'avons cependant pas pu déterminer la présence ou non d'un composante non nulle en l'absence de champ. A titre d'exemple les valeurs des mesures brutes sur le cycle à 2K présentées précédemment sont : $H = 0$ kOe, $M = -8,01 \cdot 10^{-7}$ uem, et $H = 0$ kOe, $M = 1,73 \cdot 10^{-4}$ uem après aimantation vers $H = 50$ kOe.

De telles valeurs ne nous ont pas permis de trancher, puisque l'ordre de grandeur de l'aimantation à 0 kOe au retour est compatible avec l'existence d'un champ résiduel de quelques centaines d'oersteds, issu de l'aimantation des parois du magnétomètre. Même si toutes les mesures effectuées ont été reproduites plusieurs fois, nous n'avons pu que constater que le comportement magnétique de l'échantillon est fonction de la nature de celui-ci. La figure ci-dessous représente en effet deux cycles d'aimantation à $T = 2K$, effectués (a) sur le bloc cristallisé, (b) sur le même bloc, réduit en poudre. Si la transition déjà observée ne semble pas changer de nature, elle s'accompagne dans ce dernier cas d'une importante hystérèse. Il apparait également une forte composante rémanente en l'absence de champ, trop forte pour s'expliquer par la présence d'un champ résiduel, et dont nous avons observé une légère décroissance en fonction du temps.



Les mesures effectuées sur monocristal nous ont permis toutefois de préciser la nature de cette transition.

δ) Ba₂Ni₂F₇Cl, sur monocristal

Des cristaux ayant des masses de l'ordre du milligramme ont été obtenus par fusion directe d'une poudre de Ba₂Ni₂F₇Cl, en présence d'un excès de BaCl₂ (Refroidissement - 6°C/h jusqu'à 200°C, puis trempe à l'air). Le cristal choisi avait une masse $m = 0,82\text{mg}$. L'étude préalable sur film a montré l'existence d'au moins deux cristaux accolés mais quasi-identiquement orientés. Selon le protocole expliqué dans la partie A, nous avons pu étudier $M = f(H, T)$ selon les trois directions cristallographiques orthogonales \bar{a}^* , \bar{b} et \bar{c} .

La figure 26 montre clairement que la transition magnétique n'intervient que dans la direction c , et s'accompagne d'une légère hystérèse. Le champ critique à 2K est $H_C = 18,3 \pm 0,3$ kOe. L'étude en température reportée sur la figure 27 montre une diminution du champ critique appliqué H_c quand la température augmente. Ce résultat peut se comprendre intuitivement car l'énergie apportée au système par le champ extérieur pour induire la transition doit être d'autant plus faible que l'agitation thermique est grande. Les expériences de diffraction de neutrons nous ont enfin permis d'élaborer une hypothèse permettant d'expliquer cette transition. Cette hypothèse sera discutée dans le chapitre suivant.

Comme pour les échantillons pulvérulents, il subsiste en l'absence de champ une aimantation non-nulle, mais dont il est difficile de dire si elle ne provient pas de champs résiduels.

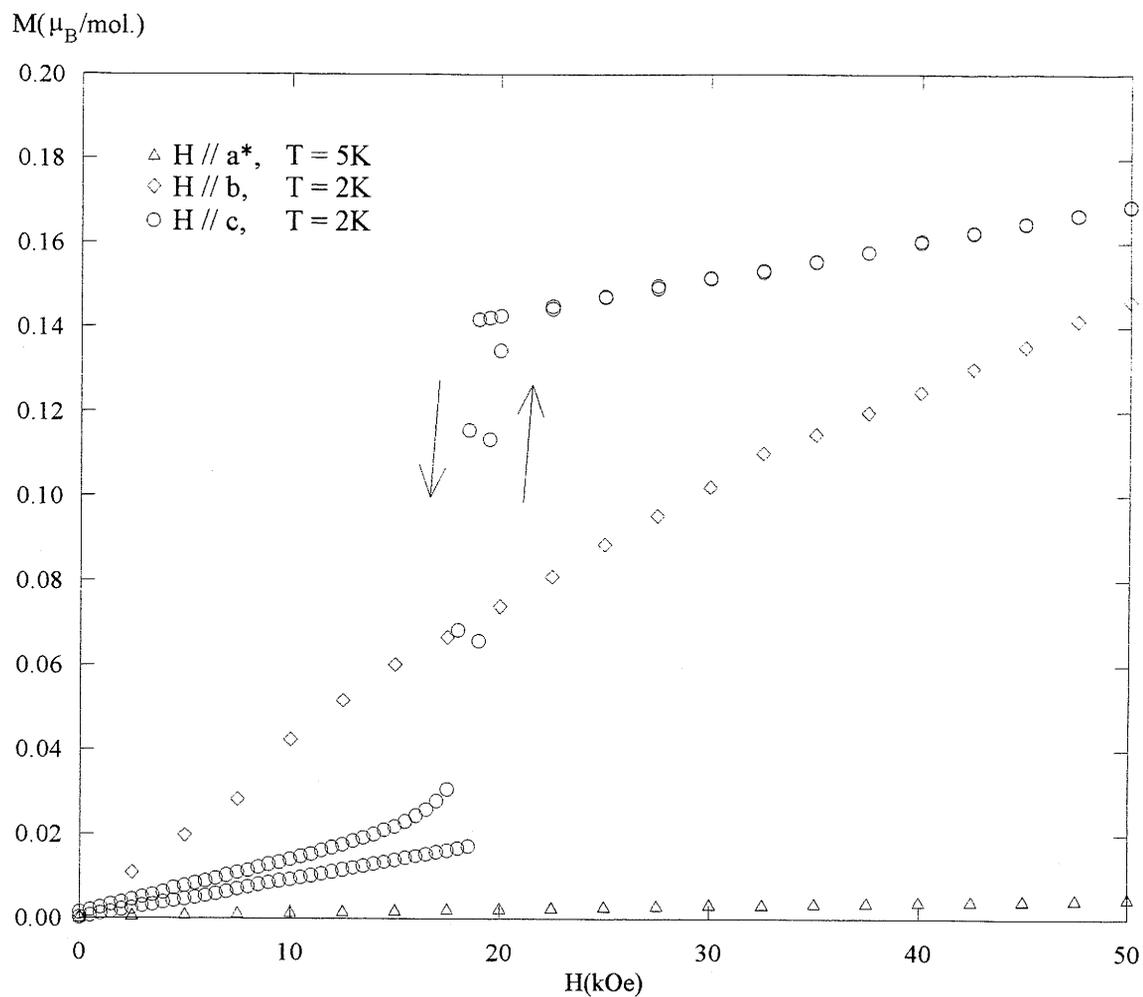


Figure 26 - Variation de l'aimantation en fonction du champ pour $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$, mesurée selon les trois directions orthogonales a^* , b et c

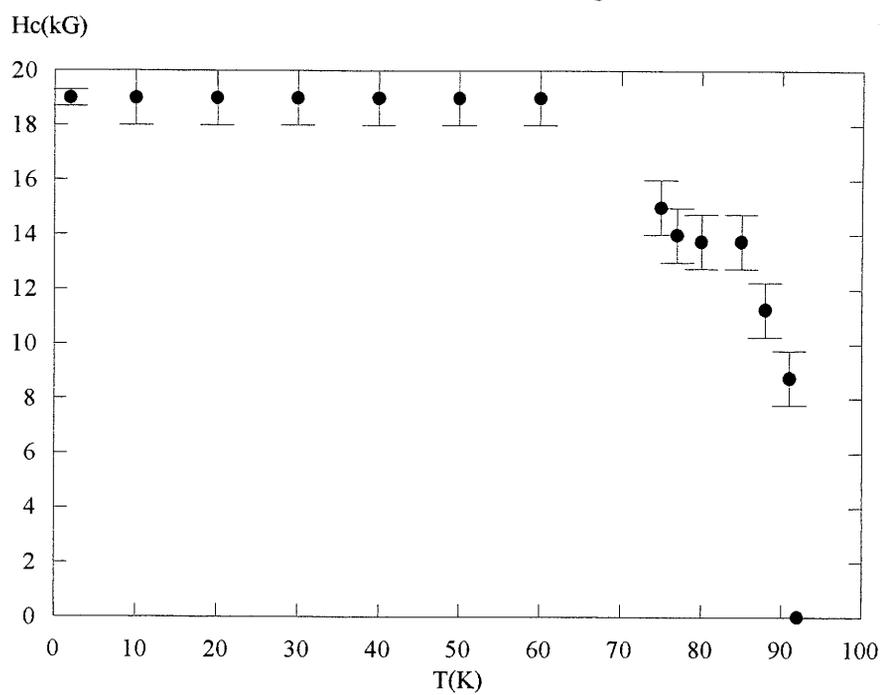


Figure 27 - Variation thermique du champ critique

V - ETUDE EN DIFFRACTION DE NEUTRONS

Les composés de la série $BaMF_4$ ont fait l'objet de nombreuses études en diffraction de neutrons [25, 26, 27, 28, 29]. Des expériences de diffraction ont permis de remonter aux structures magnétiques dans le cas où $M = Mn, Fe, Co, Ni$. $BaMnF_4$ fait l'objet d'une publication plus complète rapportant, outre la structure magnétique, les résultats d'expériences de diffusion inélastique de neutrons [28]. Afin notamment de comparer les structures magnétiques des composés des deux séries, les diagrammes de diffraction ont été enregistrés au LLB, à différentes températures, sur les composés $Ba_2Co_2F_7Cl$, $Ba_2Ni_2F_7Cl$, Ba_2MnNiF_7Cl , Ba_2FeCoF_7Cl . Sont essentiellement reportés dans les chapitres suivants les résultats concernant les deux premiers composés. L'étude effectuée sur les composés mixtes fait l'objet de notre collaboration avec l'équipe du Mans (J.-J. Maguer et G. Coubion).

1 - Etude préliminaire

Nous avons, avant tout affinement, utilisé la théorie de Bertaut [34] afin de prévoir les structures magnétiques susceptibles de s'établir dans le cas de nos composés. Nous sommes dans le groupe d'espace $P 2_1/m$, et les atomes magnétiques se répartissent sur les deux sous-réseaux correspondants aux deux positions équivalentes $2e$. Il est donc possible de choisir comme opérateurs de symétrie indépendants l'axe hélicoïdal 2_1 et le centre d'inversion $\bar{1}$. Si on note S_1 et S_2 les moments magnétiques des atomes équivalents de cette position $2e$, la base des représentations irréductibles est formée par les composantes de vecteurs notés $F = S_1 + S_2$ et $A = S_1 - S_2$ (F pour arrangement ferro et A pour antiferro).

Si on regarde les propriétés de transformation du groupe $P2_1/m$, en l'absence de vecteur de propagation ($k = (0\ 0\ 0)$), on obtient le tableau suivant :

	2_1	$\bar{1}$
	x y z	x y z
F	- + -	- - -
A	+ - +	+ + +

En effet on a par exemple $\bar{I}(F_x) = \bar{I}(S_{1x}+S_{2x}) = \bar{I}(S_{1x}) + \bar{I}(S_{2x}) = -S_{2x}-S_{1x} = -F_x$, ou $\bar{I}(A_x) = \bar{I}(A_{1x}-A_{2x}) = \bar{I}(A_{1x}) - \bar{I}(A_{2x}) = (-A_{2x}) - (-A_{1x}) = -A_{2x} + A_{1x} = A_x$, et la même chose sur les autres composantes. A l'aide de ce tableau, on peut trouver le tableau des représentations irréductibles du groupe $P2_1/m$, pour $k = (0\ 0\ 0)$, position $2e$ (tableau VII).

Γ_i	2_1	1	x	y	z
Γ_1	+	+	A	—	A
Γ_2	-	+	—	A	—
Γ_3	+	-	—	F	—
Γ_4	-	-	F	—	F

TABLEAU VII - Modes magnétiques possibles pour la position $2e$,
groupe d'espace $P2_1/m$, $k = (0\ 0\ 0)$

Nous verrons dans la suite de l'étude que les structures magnétiques de nos composés peuvent se décrire avec un vecteur de propagation $(1/2\ 0\ 0)$. Il a été montré que dans ce cas, le tableau des représentations irréductibles reste inchangé. Il est intéressant de noter que d'après le tableau VII, les moments magnétiques, situés sur le miroir m à la cote $z = 1/4$, ne peuvent être que dans le plan (modes Γ_1 et Γ_4) ou perpendiculaires au plan (modes Γ_2 et Γ_3). Dans chacun des cas, les atomes équivalents sont arrangés ferro ou antiferro et seulement quatre modes sont possibles. Cela signifie donc que ce miroir m reste présent dans le groupe de Shubnikov qui décrit ces structures magnétiques, et que l'on gardera un miroir simple pour Γ_2 et Γ_3 , et primé pour Γ_1 et Γ_4 .

2 - $Ba_2Co_2F_7Cl$

La figure 28 représente deux des diagrammes de diffraction sur poudre obtenus sur le diffractomètre G41 du Laboratoire Léon Brillouin du C.E. de Saclay. Les températures d'acquisition des autres diagrammes sont comprises entre 300K et 4,2K. La longueur d'onde est $\lambda = 2,426\text{\AA}$, et le domaine angulaire $14^\circ-93,9^\circ$. Sur cette figure, les raies d'origine magnétique sont mises en évidence par la lettre M. On voit que la contribution magnétique, dans le cas de $Ba_2Co_2F_7Cl$, est importante, ce qui a facilité l'affinement de la

structure magnétique. L'évolution thermique des diagrammes de diffraction est représentée à la figure 29, pour un domaine angulaire compris entre 14° et 58° . Les raies magnétiques apparaissent pour une température comprise entre 80K et 85K, ce qui confirme les résultats de susceptibilité magnétique. On peut enfin remarquer que, entre 14° et 34° environ, l'approche de la température d'ordre s'accompagne de l'apparition d'une bosse de diffusion, particulièrement marquée pour $T=110\text{K}$ et 85K . Cette bosse de diffusion est probablement la manifestation du caractère bidimensionnel du composé avec, au sein de la structure magnétique, l'apparition d'un ordre à courte distance dans le feuillet perovskite. Ceci est en accord avec l'observation du minimum élargi en $1/\chi$ situé juste avant T_N , observé dans nos mesures de susceptibilité.

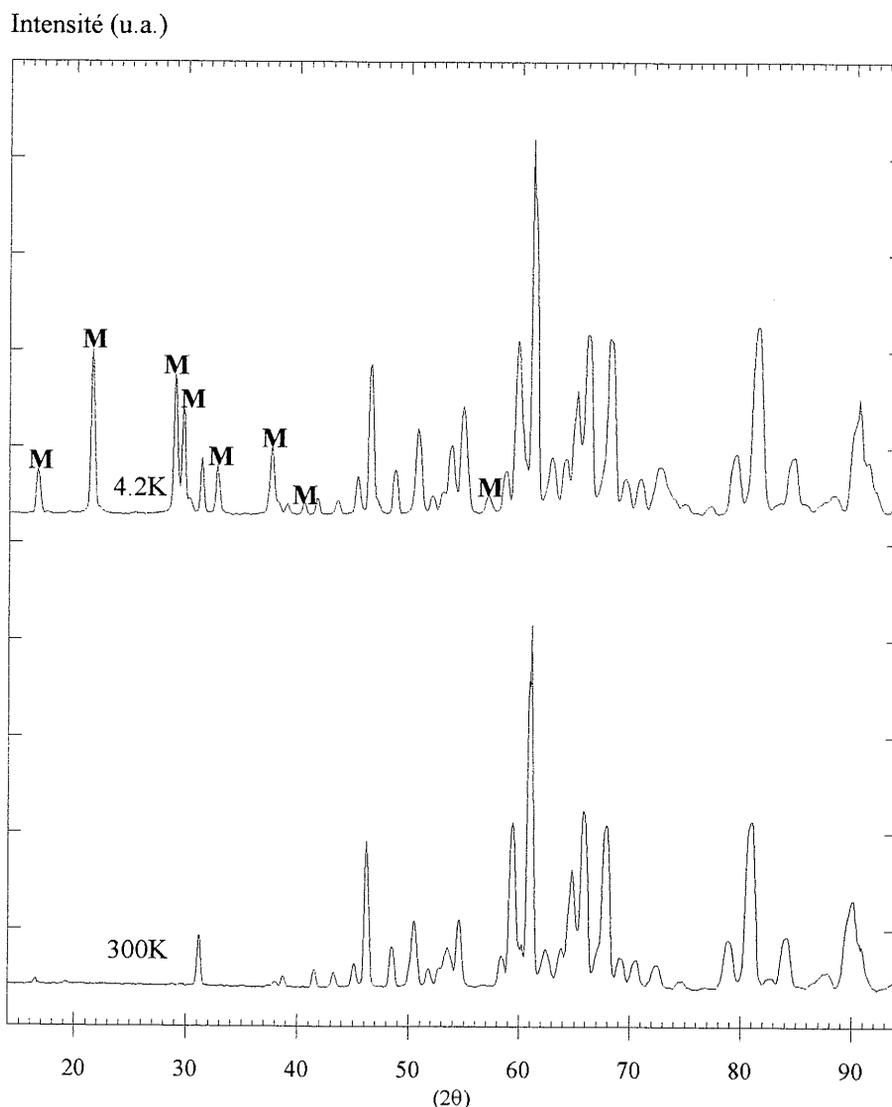


Figure 28 - Diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$, à $T = 4,2\text{K}$ et 300K

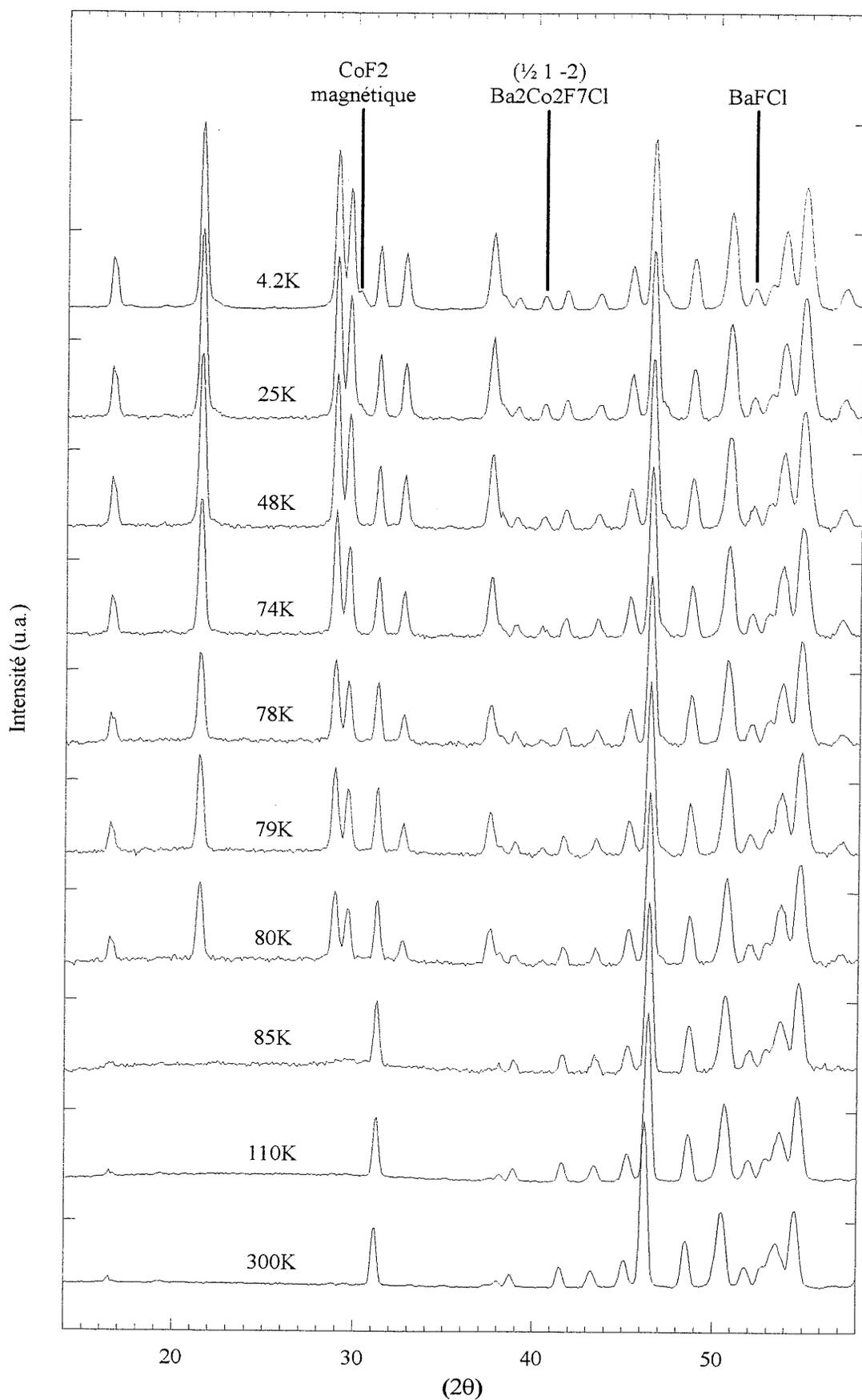


Figure 29 - Evolution des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$ avec la température

α) Affinement des structures magnétiques par la méthode de Rietveld

Sur la figure 29 sont également mentionnées les positions des raies imputables à des impuretés. Seule la présence de la raie 100 de BaFCl est décelable dans le diagramme acquis à 300K. A basse température, on peut déceler la présence de la raie magnétique principale du difluorure de cobalt. L'épaulement concerné apparaît entre 48K et 25K (dans la littérature $T_N(\text{CoF}_2)=37,7\text{K}$ [34]). L'indexation, dans la maille nucléaire, du diagramme acquis à 4,2K nous a montré qu'une raie faible, située à $2\theta \approx 40,2^\circ$, ne pouvait pas s'indexer, et n'était imputable à aucune impureté. Cette raie s'indexe toutefois très bien dans une maille avec un paramètre a doublé, pour des indices de Miller (1 1 -2). La structure magnétique se décrit donc avec un vecteur de propagation $k = (\frac{1}{2} 0 0)$. La raie magnétique concernée est mentionnée sur la figure 29 avec ses pseudo-indices ($\frac{1}{2} 1 -2$).

Les affinements effectués ont donc été menés sur cette base, en tenant compte des impuretés nucléaires et magnétiques. Parmi les quatre modes magnétiques possibles pour le site 2e en $P2_1/m$ avec $k = (\frac{1}{2} 0 0)$, seul le mode $\Gamma_2(A_y)$ conduit à des valeurs des coefficients de reliabilité correctes, et permet de bien décrire l'ensemble du diagramme si on introduit un couplage antiferromagnétique entre les deux sites 2e. A 4,2K, l'affinement conduit à une valeur du moment magnétique porté par le cobalt $\mu_{\text{Co}}=3,59(3)\mu_B$. Les diagrammes de diffraction calculés, expérimentaux, et leur différence sont tracés dans la figure 30, tandis que les conditions d'affinement sont données dans le tableau VIII.

L'affinement indépendant des moments magnétiques Co1 et Co2 conduit à des facteurs de reliabilité très proche, tandis que les valeurs des moments s'écartent peu de leur valeur moyenne. Il faut noter que l'affinement de la structure magnétique en l'absence de vecteur de propagation conduit à un résultat satisfaisant. N'ayant pas dans un premier temps identifié la nature des impuretés présentes dans la préparation, nous avons imputé la raie à $40,2^\circ$ à une impureté non-identifiée. Le mode $\Gamma_3(F_y)$ pour le site 2e avec $k=(0 0 0)$ permet de bien décrire le diagramme, avec un couplage antiferromagnétique entre les deux sites. On trouve $\mu_{\text{Co}}=3,62(3)\mu_B$, $R_p=12,6\%$ et $R_M=8,9\%$. Par curiosité, nous avons essayé d'affiner la structure magnétique en supposant l'existence d'un mélange de ces deux phases magnétiques. Après convergence, il n'apparaît aucune amélioration, mais les pourcentages de contribution à l'intensité totale sont de 75% pour la diffraction d'origine nucléaire, 16% pour la diffraction d'origine magnétique avec $k=(\frac{1}{2} 0 0)$ et 4% pour $k=(0 0 0)$, 5% restant pour les impuretés. N'étant pas sûr de ces résultats, nous considérons que la structure magnétique avec $k=(\frac{1}{2} 0 0)$ seul est la meilleure solution.

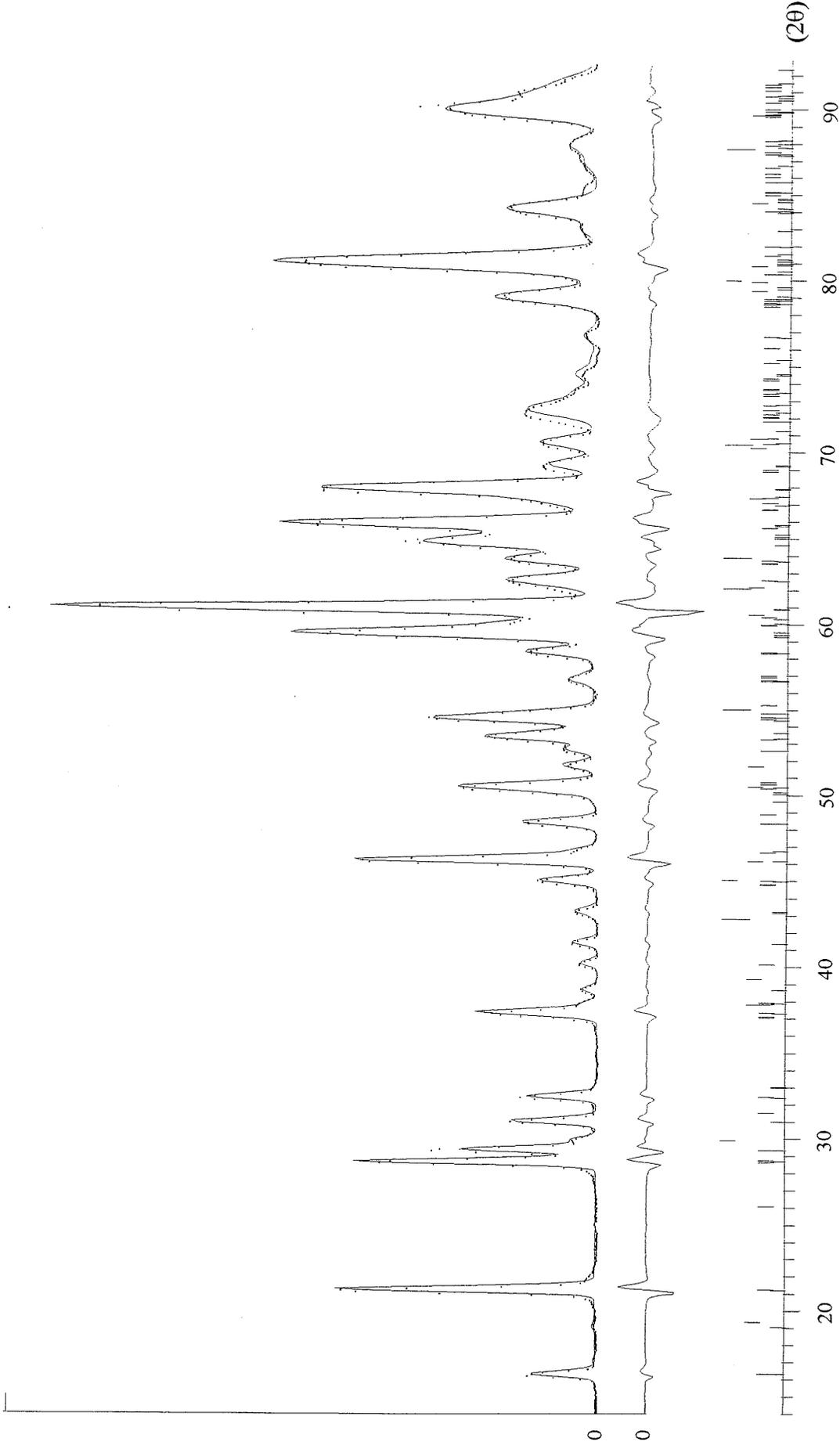


Figure 30 - Diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre de $Ba_2Co_2F_7Cl$ à $T = 4,2K$, calculé, observé et leur différence.

Données globales : (Programme d'affinement FULLPROF [24])		
Température		4,2K
Domaine angulaire		$14^\circ \leq 2\theta \leq 93^\circ$
Pas de comptage		0,1°
Décalage de zéro		0,317(3)
Type de fonction de profil		Pseudo-Voigt
Paramètres de profil		U = 1,569(90)
		V = -0,878(82)
		W = 0,283(18)
		$\eta = 0,042(29)$
Paramètre d'asymétrie		0,094(10)
Nombre de paramètres affinés		24
Données relatives à Ba₂Co₂F₇Cl :		
Symétrie		Monoclinique, P 2 ₁ /m
Paramètres de maille		a = 7,666(1)
		b = 5,781(1)
		c = 8,932(1)
		$\beta = 107,04(2)$
<i>Contribution nucléaire</i>	Nombre de réflexions	103
	Facteur de reliabilité R _B	5,64%
	Pourcentage de contribution	75,2%
<i>Contribution magnétique</i>	Vecteur de propagation	$\frac{1}{2} 0 0$
	Nombre de réflexions	173
	Moment magnétique $\mu_{Co} = 3,59(3)\mu_B$	
	Facteur de reliabilité R _M	7,56%
	Pourcentage de contribution	20,7%
Données relatives à BaFCl :		
Symétrie		Quadratique, P 4/n m m
Paramètres de maille		a = 4,378(3)
		c = 7,216(6)
Nombre de réflexions		16
Facteur de reliabilité R _B		7,86%
Pourcentage de contribution		2,7%
Données relatives à CoF₂ :		
Symétrie		Quadratique, P 4 ₂ /m n m
Paramètres de maille		a = 4,703(4)
		c = 3,166(5)
<i>Contribution nucléaire</i>	Nombre de réflexions	6
	Facteur de reliabilité R _B	8,03%
	Pourcentage de contribution	0,8%
<i>Contribution magnétique</i>	Nombre de réflexions	31
	Moment magnétique $\mu_{Co} = 2,6\mu_B$	
	Facteur de reliabilité R _M	5,31%
	Pourcentage de contribution	0,5%
Facteurs de reliabilité conventionnels :		
R _P = 11,4%, R _{WP} = 12,6%, Chi ² = 30,4		

TABLEAU VIII - Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de Ba₂Co₂F₇Cl

La variation thermique de l'intensité intégrée calculée sur la réflexion ($\frac{1}{2}$ 0 1) est représentée à la figure 31. Par extrapolation au delà de 80K, on peut graphiquement déterminer la température de Néel $T_N \approx 83 \pm 2K$. Le même type d'évolution a été observé pour les autres raies magnétiques.

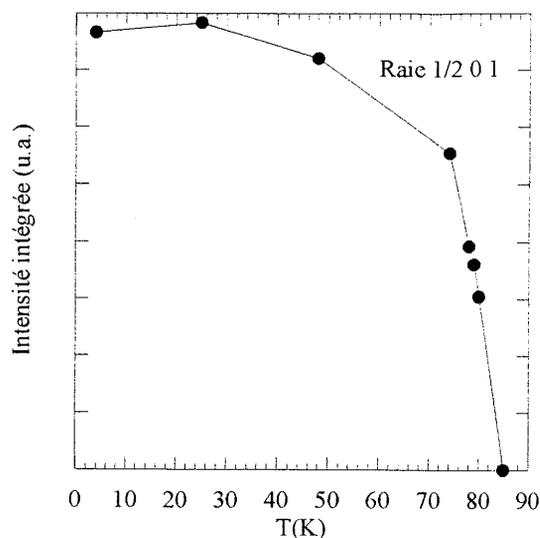


Figure 31 - Variation thermique de l'intensité intégrée de la raie magnétique $\frac{1}{2}$ 0 1

β - Description de la structure magnétique de $Ba_2Co_2F_7Cl$, comparaison avec celle de $BaCoF_4$

Dans les chapitres précédents, nous avons déjà souligné les très fortes ressemblances, sur le plan des propriétés magnétiques, entre les fluorures $BaMF_4$ et les chlorofluorures $Ba_2M_2F_7Cl$. Les structures magnétiques devraient logiquement présenter de nombreux points communs. La valeur des moments portés par les atomes de cobalt est tout d'abord proche : $\mu_{Co} = 3,4(2)\mu_B$ pour $BaCoF_4$ [24], et $3,59(3)\mu_B$ pour $Ba_2Co_2F_7Cl$. Notons à ce propos que la valeur du moment porté par le cobalt est supérieure à celle calculé pour du cobalt divalent, spin-only, $3d^7$, de $3\mu_B$. Cette différence est bien entendu due à la contribution orbitale au moment magnétique, non-négligeable pour Co^{+2} .

Le problème des structures magnétiques de $BaCoF_4$ a été résolu par Eibschütz et al [24] par diffraction de neutrons sur poudre et sur monocristal. Les moments sont parallèles au pseudo axe binaire des octaèdres du feuillet perovskite, et contenus dans le plan dudit feuillet. Chaque cobalt est couplé antiparallèlement à ces quatre premiers voisins magnétiques. A partir de différentes successions de feuillets, Eibschütz et al. ont proposé, comme le montre la figure 32, deux phases magnétiques énergétiquement très proches pour expliquer leurs résultats. La première de ces phases, notée B, est de symétrie magnétique orthorhombique, et la seconde, notée A, de symétrie monoclinique. La détermination du rapport A:B sur poudre donne environ 3:1. Ce même rapport, déterminé sur monocristal, a été estimé à 9:11. L'étude sur monocristal a permis aux auteurs de

dissocier, au sein de la phase de type A, les deux domaines AI et AII issus de la symétrie monoclinique, et d'estimer le rapport AI:AII à 4:11.

La plus simple représentation de ces structures magnétiques est la projection le long des moments magnétiques. La figure 32 permettra au lecteur de comparer directement les différentes phases magnétiques de BaCoF_4 avec les résultats obtenus pour $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$. La correspondance entre la structure magnétique de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$ et celle des phases A (AI avec nos conventions) est totale. Le réseau magnétique créé par les atomes de cobalt n'a pas été perturbé, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de l'anisotropie du cobalt. On peut remarquer que la phase type AII correspond à la structure magnétique décrite dans le mode A_y avec $k = (0 \ 0 \ 0)$. On peut donc dire que la présence du chlore inhibe probablement l'apparition de ce type de phase magnétique au sein du chlorofluorure.

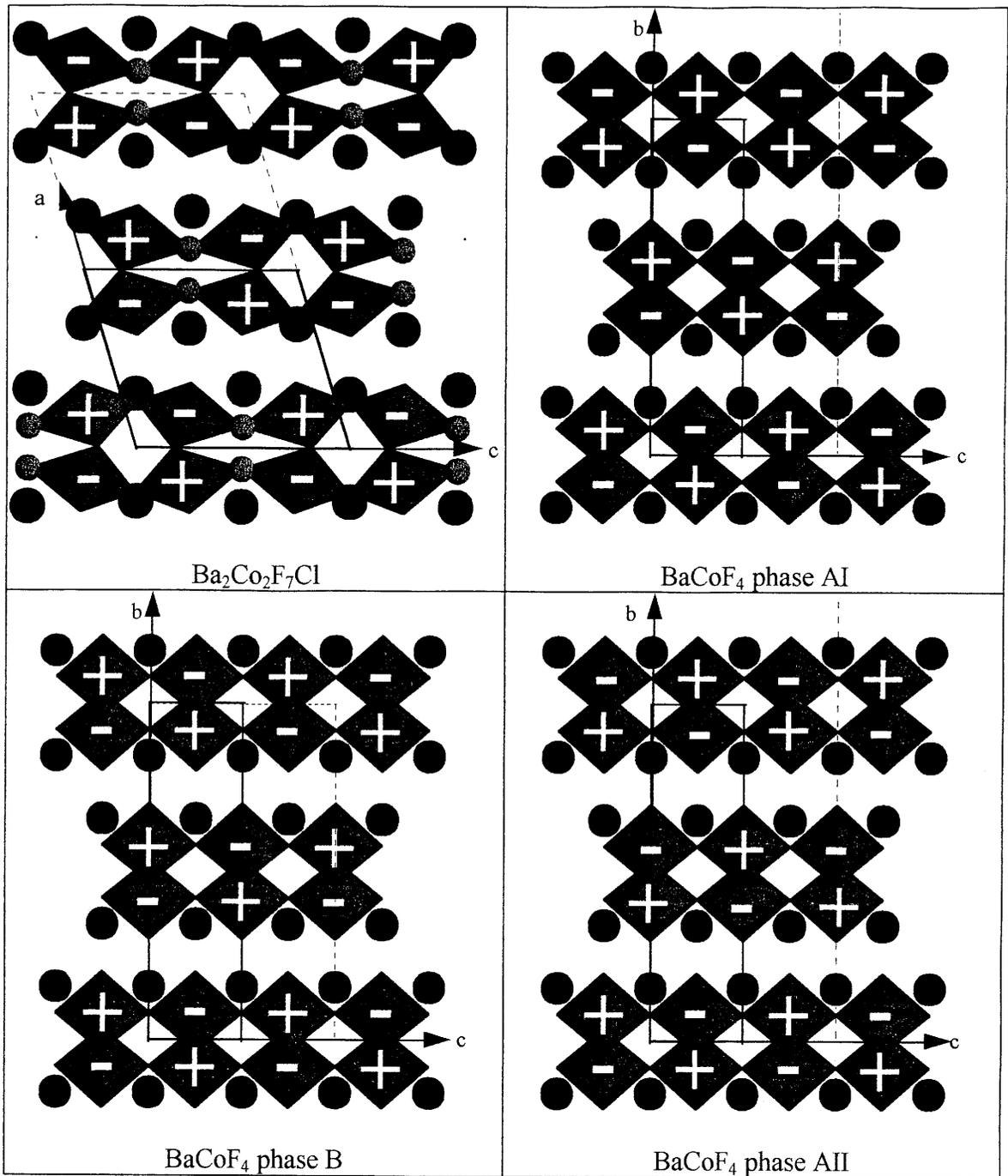


Figure 32 - Comparatif des différentes structures magnétiques de $BaCoF_4$ et de celle de $Ba_2Co_2F_7Cl$. Les moments sont dirigés perpendiculairement au plan du dessin. Les mailles nucléaires sont en trait plein, les mailles magnétiques en pointillé.

3 - Ba₂Ni₂F₇Cl

La détermination de la ou des structures magnétiques de Ba₂Ni₂F₇Cl était un objectif particulièrement important de ce travail, dans la mesure où nous pensions trouver la réponse à nos questions en ce qui concerne la transition magnétique déjà mentionnée. Les acquisitions ont été réalisées sur le diffractomètre G42 du L.L.B. ($\lambda = 2,4522\text{\AA}$), le pas de comptage ayant été fixé à $0,05^\circ$. Sur la figure 33, on peut remarquer qu'à 1,5K trois raies d'origine magnétique apparaissent. Nous n'avons décelé dans le diagramme acquis à 130K, représenté sur la même figure, que la présence d'une raie d'impureté BaFCl, le reste du diagramme s'indexant bien avec les paramètres de Ba₂Ni₂F₇Cl.

La faiblesse de l'intensité des raies magnétiques est une limitation importante que nous avons rencontrée. Une première conséquence a été l'impossibilité d'étudier l'évolution en température des raies magnétiques, et donc impossibilité de déterminer la température d'ordre de façon précise. Ce manque de données est également à l'origine de l'incertitude qui pèse sur les résultats qui suivent.

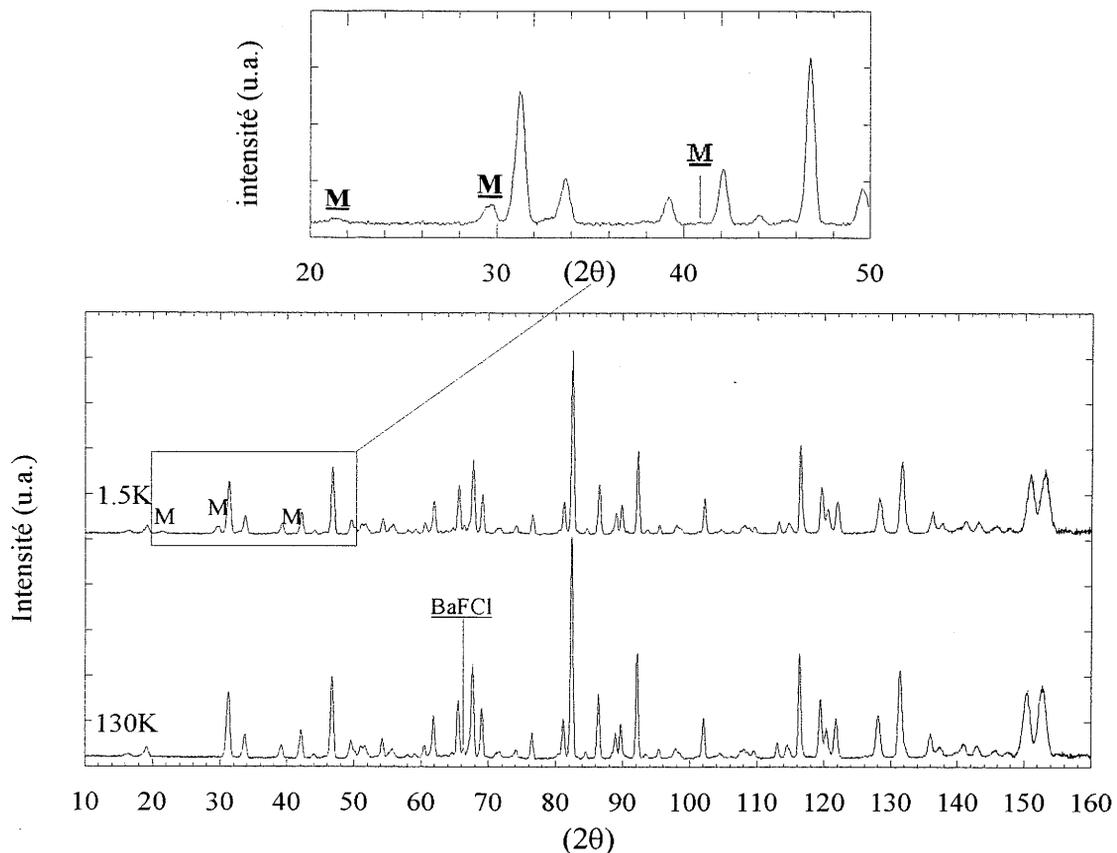


Figure 33 - Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de Ba₂Ni₂F₇Cl à T = 1,5K et T = 130K, et agrandissement du domaine $20^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ pour T = 1,5K

*α) Affinement des structures magnétiques et nucléaires
par la méthode de Rietveld*

Etant donné le pas de comptage et le domaine angulaire du diffractomètre G42, il a été possible dans une première étape d'affiner la structure nucléaire du composé. Les résultats structuraux sont rassemblés dans le tableau IX, et les résultats et conditions d'affinement dans le tableau X.

Atome	Position	x	y	z
Ba1	2e	0,3111(11)	¼	0,5819(21)
Ba2	2e	0,3073(11)	¼	0,0687(21)
Ni1	2e	0,8245(7)	¼	0,7182(8)
Ni2	2e	0,8152(7)	¼	0,1795(7)
Cl	2e	0,8832(5)	¼	0,4710(8)
F1	4f	0,6323(7)	0,0038(10)	0,1555(14)
F2	4f	0,0023(10)	-0,0035(18)	0,8269(5)
F3	4f	0,6340(7)	0,0066(10)	0,6561(14)
F4	2e	0,7560(10)	¼	0,9363(12)

Paramètres de maille :
 $a = 7,602(1)\text{Å}$
 $b = 5,766(1)\text{Å}$
 $c = 8,788(1)\text{Å}$
 $\beta = 106,72(2)^\circ$

TABLEAU IX - Paramètres atomiques de $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$ à $T = 130\text{K}$

Les diagrammes de diffraction expérimental, calculé et différence sont représentés à la figure 34. Les positions atomiques ci-dessus ont été utilisées pour l'exploitation du diagramme obtenu à plus basse température.

Programme FULLPROF [24]	Température	130K	
Domaine angulaire $10^\circ \leq 2\theta \leq 159.95^\circ$	Paramètres de profil	$U = 0,162(3)$	
Pas de comptage		$V = -0,371(10)$	
Nombre de paramètres affinés	37	$W = 0,380(7)$	
Nombre de réflexions	231	$\eta = 0,372(33)$	
Décalage de zéro	$-0,208(1)^\circ$	$X = 0,004(1)$	
B_{eq} global	$1,11(5)\text{Å}^2$	Paramètre d'assymétrie	$0,124(6)$
$R_p = 15,8\%$		Pourcentages de contribution :	
$R_{wp} = 17,1\%$		$Ba_2Ni_2F_7Cl$	$BaFCl$
Chi2: 0,715		98,7%	1,3%
$R_B = 9,41\%$			

TABLEAU X - Conditions d'affinement pour le diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de $Ba_2Ni_2F_7Cl$ acquis à $T = 130K$

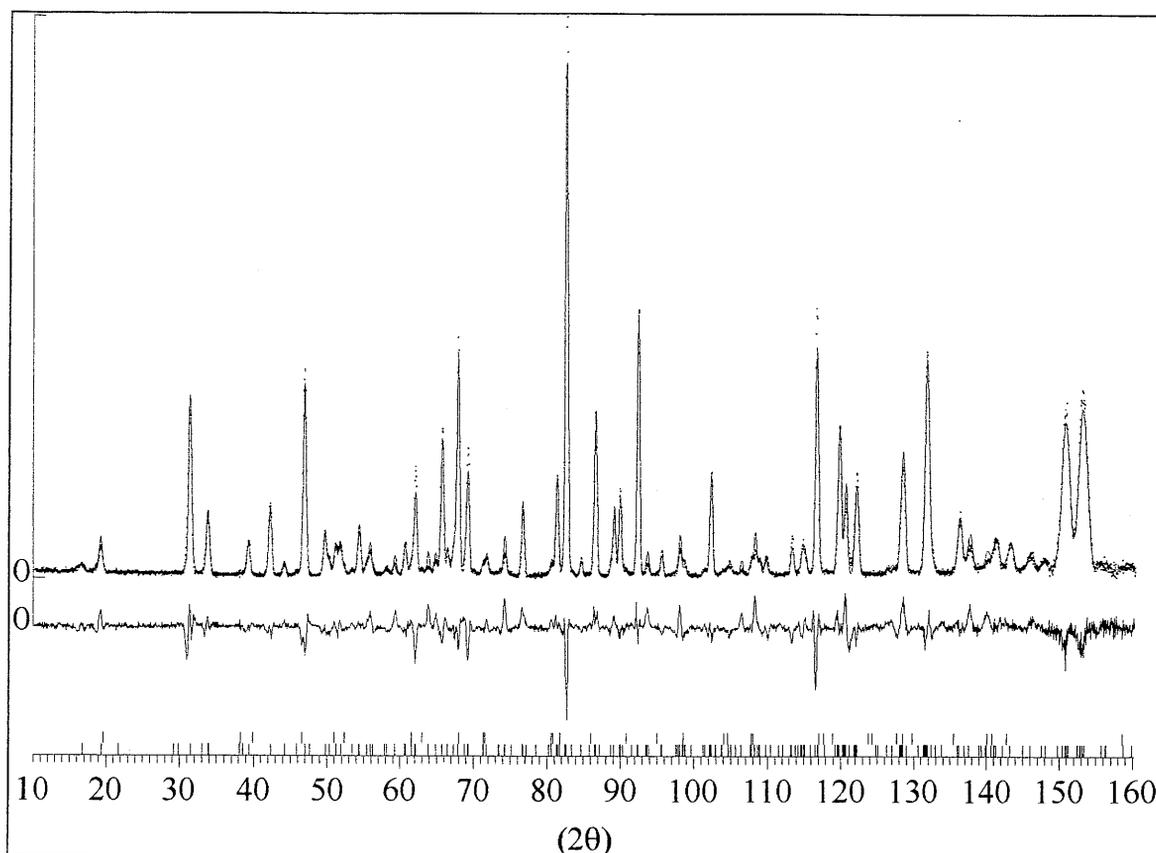


Figure 34 - Diagrammes de diffraction de neutrons expérimental, calculé et leur différence pour $Ba_2Ni_2F_7Cl$ ($T = 130K$)

Etant donné la faible intensité des raies d'origine magnétique, les affinements que nous avons entrepris ne permettent pas, à notre avis, de trancher entre différentes solutions. Un résumé des conditions d'acquisition et des paramètres globaux qui ne varient pas d'une solution à l'autre est donné au tableau XI. La figure 35 représente les diagrammes de diffraction expérimental, calculé et différence, pour la solution notée n°1. Malgré les différences observées sur les facteurs de reliabilité et sur la magnitude et l'orientation des moments magnétiques, aucune différence ne peut être relevée sur les différents diagrammes qui résultent des diverses solutions proposées.

<u>Données globales :</u>		
Température		1,5K
Domaine angulaire		$14^\circ \leq 2\theta \leq 74.95^\circ$
Pas de comptage		0,05°
Décalage de zéro		-0,2325°
Type de fonction de profil		Pseudo-Voigt
Paramètres de profil		U = 0,342(23)
		V = -0,670(75)
		W = 0,495(16)
		$\eta = 0,127(30)$
Paramètre d'asymétrie		0,043(8)
Nombre de paramètres affinés		24±1
<u>Données relatives à Ba₂Ni₂F₇Cl :</u>		
Symétrie		Monoclinique, P 2 ₁ /m
Paramètres de maille		a = 7,589(1)Å
		b = 5,759(1)Å
		c = 8,776(1)
		$\beta = 106,71(2)$
<i>Contribution nucléaire</i>	Nombre de réflexions	59
<i>Contribution magnétique</i>	Nombre de réflexions	92
<u>Données relatives à BaFCl :</u>		
Symétrie		Quadratique, P 4/n m m
Paramètres de maille		a = 4,384(2)
		c = 7,173(5)
Nombre de réflexions		11

TABLEAU XI - Récapitulatif des conditions communes d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de Ba₂Ni₂F₇Cl.

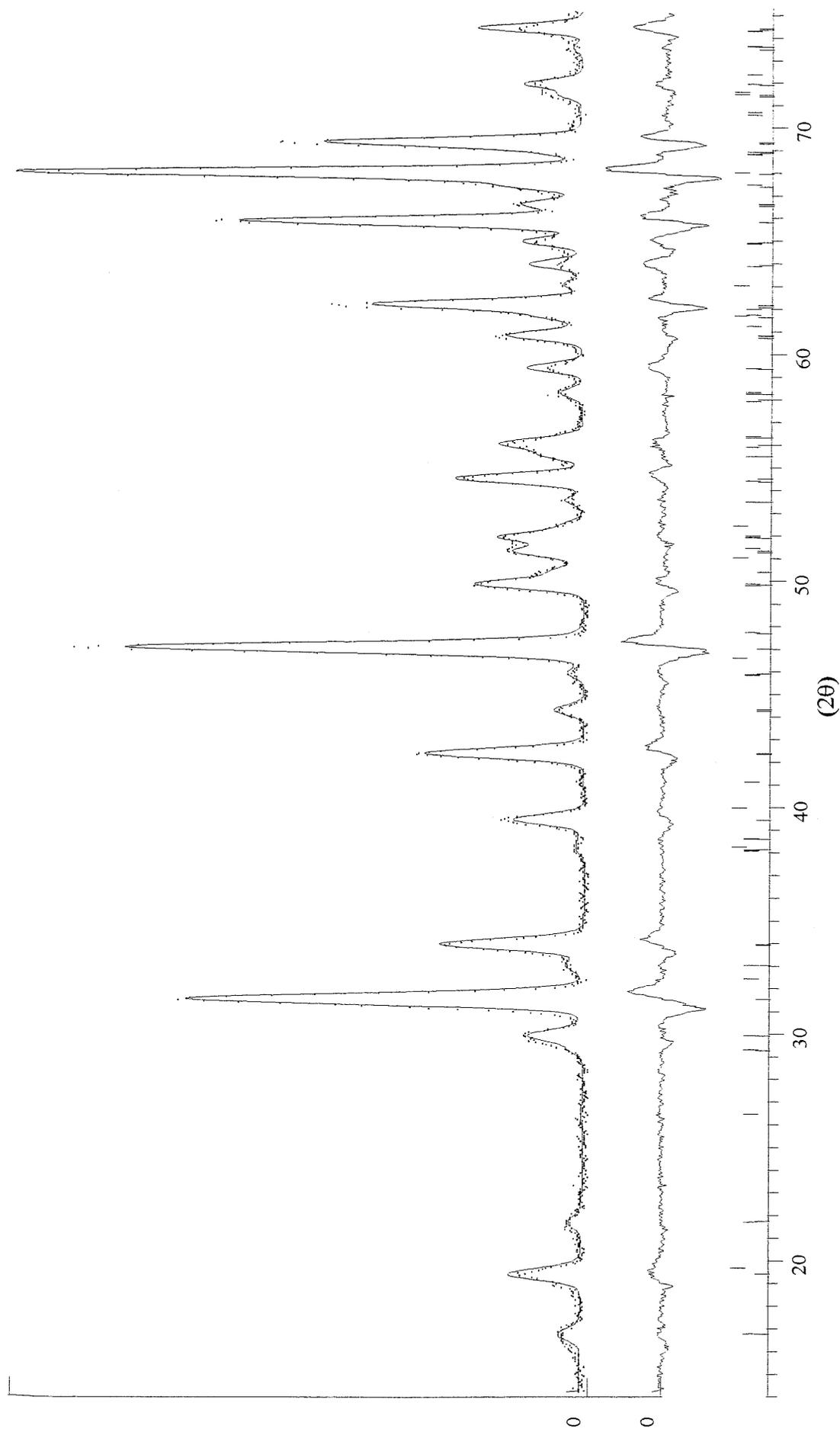
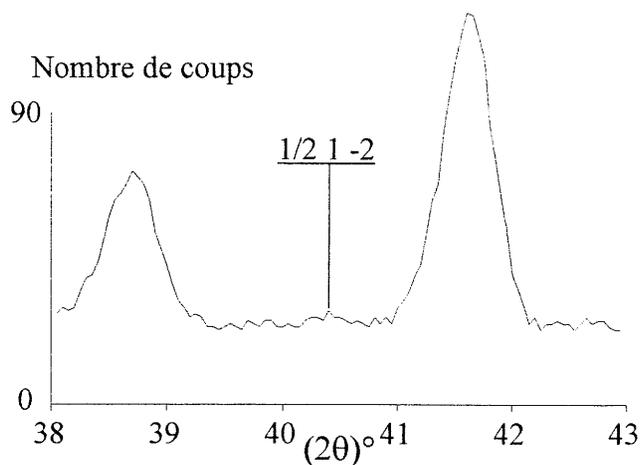


Figure 35 - Diagrammes de diffraction expérimental, calculé et leur différence pour $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$ à $T=1,5\text{K}$.

La première ambiguïté concerne la question essentielle de l'existence ou non d'un vecteur de propagation $\frac{1}{2} 0 0$ pour $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$, comme c'est le cas pour le composé au cobalt. Le diagramme acquis à 1,5K est parfaitement indexé dans la maille nucléaire, avec la présence de BaFCl en tant qu'impureté.

L'examen à la loupe de l'acquisition, représenté ci-contre, permet de déceler la présence à $2\theta = 40,4^\circ$ d'une très faible raie, presque confondue avec le bruit de fond. Cette raie peut s'indexer en doublant le paramètre a avec les indices $(1 \ 1 \ -2)$. La structure magnétique se décrit donc avec un

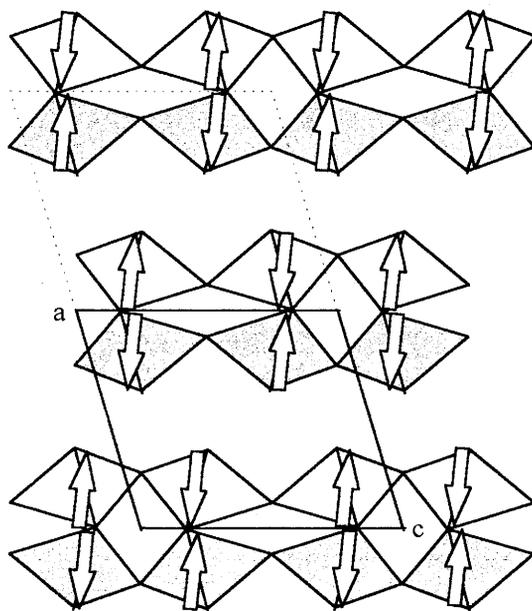


vecteur de propagation $(\frac{1}{2} 0 0)$, et la raie mentionnée s'indexe avec les pseudo-indices $(\frac{1}{2} 1 -2)$.

Les premiers affinements ont donc été conduits dans cette hypothèse. La contribution magnétique étant de l'ordre de 5% environ, il est un peu utopique, voir risqué, de déterminer une structure magnétique précise. Les essais résumés ci-dessous montrent simplement qu'il existe dans nos conditions quelques solutions stables et convergentes du point de vue de l'affinement qui, si elles ne sont pas exactes, constituent peut-être un élément de réponse pour la solution du problème. Toutes ces solutions correspondent aux modes $F_x F_z$ ($k = (0 \ 0 \ 0)$) ou $A_x A_z$ ($k = (\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$) et donc à des moments situés rigoureusement dans le plan du miroir. Pour plus de commodité, nous caractériserons l'orientation des moments par leur angle α avec l'axe c (α_1 pour le premier sous-réseau de nickel et α_2 pour le second)

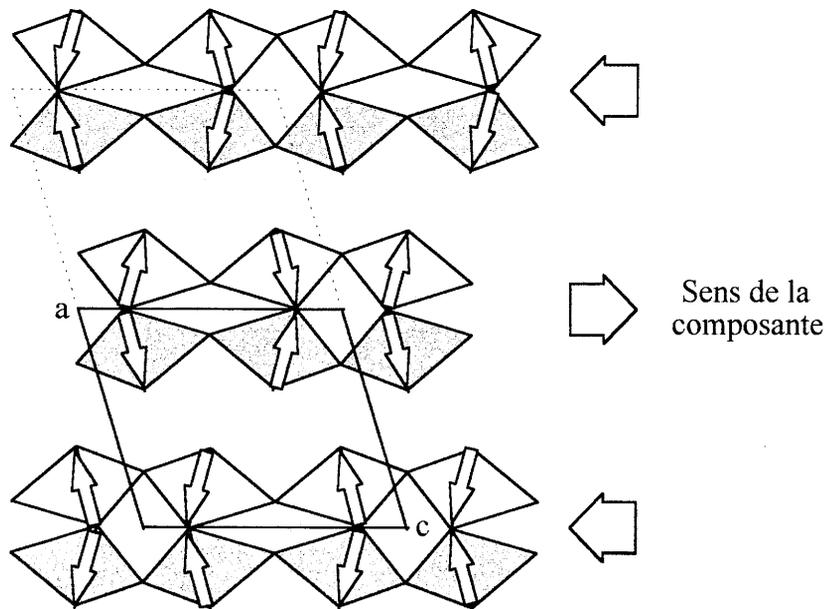
Solution n°1 : Vecteur de propagation ($\frac{1}{2}$ 0 0), structure colinéaire, mode $A_x A_z$

Cette solution correspond à un antiferromagnétique purement colinéaire. La structure magnétique est constituée par les deux sous-réseaux orientés antiparallèlement. Au sein de chaque feuillet, chaque atome de nickel est couplé antiferromagnétiquement avec ses quatre plus proches voisins. Le vecteur de propagation induit, d'un feuillet sur l'autre selon a , un renversement des moments. L'axe d'aimantation est alors $\alpha_1 = \alpha_2 = 85^\circ$, et $\mu_{Ni} \approx 1,6\mu_B$. Les moments sont donc écartés de 10° ou 30° du plan de base de l'octaèdre. Pour cette solution $R_M = 14,7\%$ (voir le tableau XII récapitulatif pour les autres facteurs de reliabilité).



Solution n°2 : Vecteur de propagation ($\frac{1}{2} 0 0$), structure non colinéaire, mode $A_x A_z$

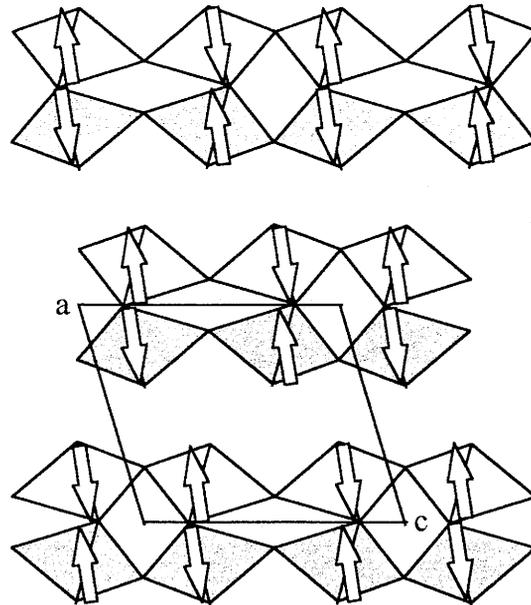
Si on laisse varier de manière indépendante l'orientation des deux sous-réseaux, le programme converge vers une solution où les deux sous réseaux s'écartent de l'angle α précédent. Les angles trouvés pour chaque sous-réseau, au vu de leurs déviations standards, sont tels que ces sous-réseaux sont symétriques par rapport à c . De fait, la prise en compte de cette symétrie dans l'affinement donne un résultat identique. On trouve alors $\alpha_1 \approx 72^\circ$ (ce qui place les moments quasiment dans le plan de l'octaèdre) et $\alpha_2 \approx 180-72^\circ = 108^\circ$. La figure ci-dessous illustre cette situation.



L'orientation des moments est telle que la projection d'un d'entre eux sur l'axe c est dans le même sens que celle de ces premiers voisins. On a donc apparition d'une composante globale au niveau d'un feuillet, composante parallèle à l'axe c . La présence du vecteur de propagation induit un renversement des moments d'un feuillet à l'autre. Ce renversement implique un retournement de la composante, et donc compensation sur l'ensemble de la structure. On a donc un antiferromagnétique non colinéaire compensé. Pour cette solution $\mu_{Ni} \approx 1,6\mu_B$, $R_M = 16\%$.

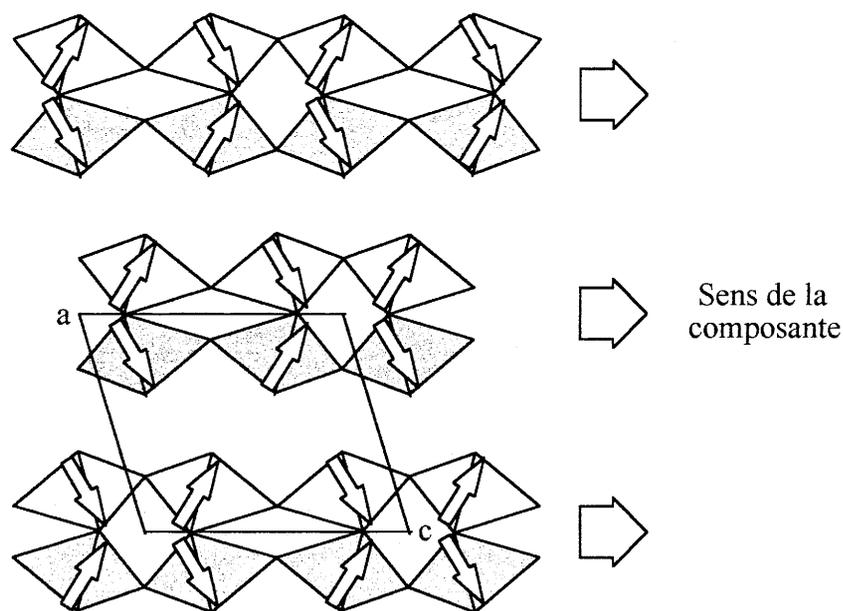
Solution n°3 : Vecteur de propagation (0 0 0), structure colinéaire

Cette solution est quasi-identique à la solution n°1. La structure au sein d'un feuillet est la même avec un angle $\alpha_1 = \alpha_2 \approx 95^\circ$. L'absence de vecteur de propagation fait que, le long de l'axe a, des feuillets magnétiquement identiques se succèdent. Pour cette solution, $\mu_{Ni} \approx 1,6\mu_B$, $R_M = 14,7\%$.



Solution n°4 : Vecteur de propagation ($\frac{1}{2} 0 0$), structure non colinéaire

Si comme pour la solution n°2, on libère l'orientation des moments, le programme converge alors vers une solution stable. Pour cette solution, on trouve encore des moments quasiment symétriques par rapport à l'axe c. La prise en compte de cette symétrie ne modifie pas le résultat. Les valeurs trouvées s'écartent remarquablement des autres solutions. On trouve $\alpha_1 \approx 60^\circ$ ($\alpha_2 \approx 180-60^\circ = 120^\circ$), $\mu_{Ni} \approx 1,95\mu_B$, et $R_M = 12,3\%$



Le tableau ci-dessous récapitule, plus en détail, les différents résultats correspondant à chaque solution.

	Structure colinéaire	Structure non colinéaire symétrique / c
$k = (\frac{1}{2} 0 0)$	Ba₂Ni₂F₇Cl $R_B = 7,2\%$ Contribution : 93% $R_M = 14,7\%$ $\mu_{Ni} = 1,61(3)\mu_B$ Contribution : 5% BaFCl $R_B = 4,8\%$ Contribution : 2% Profil $R_p = 15,2\%$ $R_{wp} = 16,6\%$ Chi2 = 0,5	Ba₂Ni₂F₇Cl $R_B = 7,1\%$ Contribution : 93% $R_M = 16,0\%$ $\mu_{Ni} = 1,69(4)\mu_B$ Contribution : 5% BaFCl $R_B = 4,8\%$ Contribution : 2% Profil $R_p = 15,2\%$ $R_{wp} = 16,6\%$ Chi2 = 0,5
$k = (0 0 0)$	Ba₂Ni₂F₇Cl $R_B = 7,2\%$ Contribution : 93% $R_M = 14,7\%$ $\mu_{Ni} = 1,63(4)\mu_B$ Contribution : 5% BaFCl $R_B = 4,8\%$ Contribution : 2% Profil $R_p = 15,3\%$ $R_{wp} = 16,7\%$ Chi2 = 0,5	Ba₂Ni₂F₇Cl $R_B = 6,8\%$ Contribution : 91% $R_M = 12,3\%$ $\mu_{Ni} = 1,94(7)\mu_B$ Contribution : 7% BaFCl $R_B = 5,9\%$ Contribution : 2% Profil $R_p = 15,2\%$ $R_{wp} = 16,6\%$ Chi2 = 0,5

TABLEAU XII - Recapitulatif des différentes solutions pour l'affinement de la structure magnétique de Ba₂Ni₂F₇Cl

β) Comparaison avec BaNiF₄

Comme pour BaCoF₄, BaNiF₄ a fait l'objet d'une étude détaillée en diffraction des neutrons. La structure a été déterminée sur poudre par Cox et al [26]. Dans leur publication, les auteurs ne font état que d'un seul type de structure magnétique, de symétrie monoclinique, et pour laquelle deux types de domaines peuvent être définis. De fait ces structures, comme le montre la figure 36, correspondent aux arrangements des phases AI et AII trouvés dans BaCoF₄. L'orientation des moments est dans ce cas trouvée perpendiculaire aux feuillets et $\mu_{Ni} \approx 1,9 \pm 0,1\mu_B$. Selon que l'on considère la présence ou non du vecteur de propagation, la structure magnétique de Ba₂Ni₂F₇Cl présente de grandes similitudes avec la phase AI ou AII de BaNiF₄ quant à l'arrangement des moments.

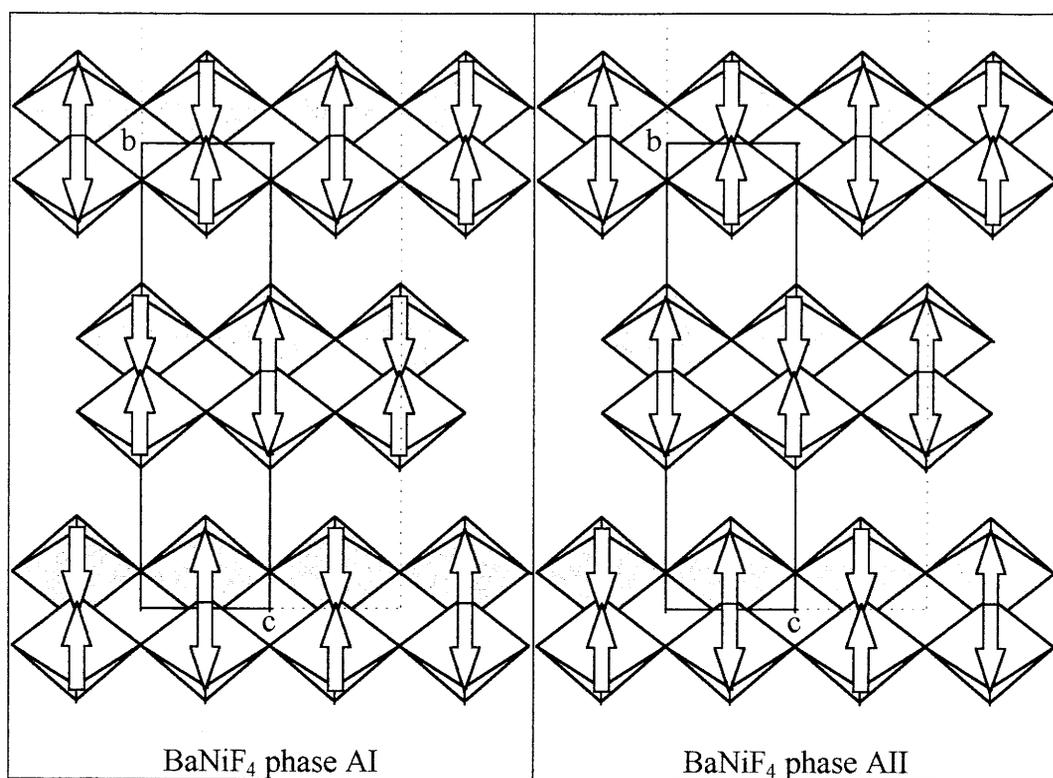


Figure 36 - Structures magnétiques de BaNiF_4

Les mailles nucléaires sont en trait plein, les mailles magnétiques en pointillé.

VI - DISCUSSION

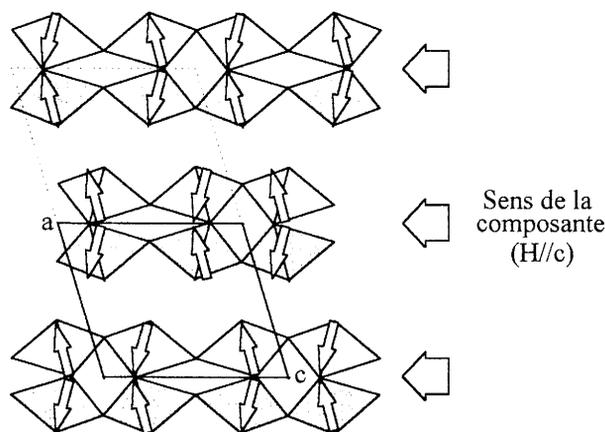
A la lumière de ce qui précède, nous avons cherché une explication cohérente au phénomène de transition magnétique observé sur $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$.

Les mesures magnétiques effectuées, et notamment celles sur monocristal, nous ont permis de dégager quatre points essentiels :

- 1°) La transition n'intervient que lorsque H est parallèle à c
- 2°) C'est une transition de faible amplitude (environ $0,15\mu_B$)
- 3°) Des anomalies par rapport à un antiferromagnétique classique sont observées (faible composante, non-linéarité...)
- 4°) Les mesures de susceptibilités montrent l'existence de corrélations ferromagnétiques dont l'importance est non-négligeable juste avant la température d'ordre. Le comportement à basse température rejoint cependant celui d'un antiferromagnétique classique.

Les résultats des expériences de diffraction neutronique sont plus délicats à analyser. Etant donné le peu de données que le programme d'affinement doit traiter, il est difficile de trancher parmi les quatre solutions proposées. La question est de savoir si les différences que nous observons entre elles, et notamment entre la quatrième solution et les autres, ont une signification physique ou sont un artefact dû à un affinement un peu "limite". Il est évident que les quelques points gagnés sur les facteurs de reliabilité ne sont pas un raison suffisante pour trancher.

Dans tous les cas, l'hypothèse permettant d'expliquer tout d'abord la transition magnétique est basée sur l'apparition brusque sous l'effet du champ magnétique d'une aimantation parallèle à c. Cette aimantation serait le résultat du basculement des moments magnétiques de manière à aboutir à la situation suivante :



De fait, chacune des solutions proposées pourrait déboucher sur une telle situation, que ce soit par rupture de la colinéarité (solutions 1 et 3), ou par simple basculement de certains moments magnétiques. Au vu des résultats des mesures de susceptibilité, la solution d'un antiferromagnétique colinéaire semble contradictoire avec la présence d'une composante ferromagnétique au voisinage de la température de Néel. L'approche de cette température doit en effet voir l'apparition de domaine de corrélation ferromagnétique au sein du feuillet, afin d'expliquer l'augmentation brutale de la susceptibilité, que seuls les couplages interfeuillets feront basculer vers la compensation. La solution n°2 semble donc être la meilleure hypothèse, à condition de ne pas considérer comme numériquement exacts les valeurs des angles de canting, puisqu'ils impliqueraient une composante d'environ

$1 \mu_B \text{mol}^{-1}$, contre 0,15 observés. Les composantes observées pourraient alors s'expliquer par la présence de défauts. Ces défauts bloqueraient le retour, au niveau de certains feuillets, de l'état post-critique à l'état pré-critique. En fait, le problème essentiel lié à cette solution est que la valeur du moment $\mu_{\text{Ni}} = 1,6\mu_B$ est remarquablement plus faible que celles généralement observées dans d'autres composés. On trouve notamment dans la littérature $\mu_{\text{Ni}}(\text{BaNiF}_4)=1,90(6)\mu_B$ [26], $\mu_{\text{Ni}}(\text{Ba}_2\text{NiF}_6)=1,90(5)\mu_B$ [36], $\mu_{\text{Ni}}(\text{Ba}_2\text{Ni}_3\text{F}_{10})=1,99(20)\mu_B$ [37] et $\mu_{\text{Ni}}(\text{Ba}_2\text{Ni}_7\text{F}_{18}) = 2,07(8)\mu_B$ [38].

Il est par contre remarquable que la valeur de $\mu_{\text{Ni}}=1,94(7)\mu_B$ trouvé pour la solution n°4 soit en très bon accord avec ces mêmes valeurs, et notamment avec celle proposée pour BaNiF_4 , alors que peu de différences ont été observées pour les composés au cobalt. Cette solution, qui présente les meilleurs facteurs de fiabilité, est pourtant difficilement acceptable, car elle implique une résultante globale non-nulle (ferromagnétisme faible). Dans cette hypothèse, il faudrait admettre que chaque grain du matériau est constitué de domaines entre lesquels la composante globale est antiparallèle. La transition serait alors due à un retournement global des domaines pour lesquels la composante est antiparallèle au champ. La question est de savoir si des domaines suffisamment petits peuvent induire au niveau macroscopique un pseudo-antiferromagnétisme parfait. Au vu de la grande densité de mûcles observées sur ces composés (mûcles parallèles à c), cette solution pourrait constituer une autre réponse possible.

CONCLUSION

L'investigation du système Ba-(M,M')-F-Cl nous a permis de préparer, et de caractériser sur le plan structural, une nouvelle famille de composés $Ba_2MM'F_7Cl$ (M, M' = Mn, Fe, Co, Ni, Zn). La structure de ces composés dérive de celle des fluorures bien connus $BaMF_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). La rotation des octaèdres du feuillet perovskite s'effectue dans ce cas autour de leur axe binaire, et la présence de chlore induit une distorsion importante de l'octaèdre.

L'étude des propriétés magnétiques a montré qu'il y avait peu de différences sur le plan des mesures de susceptibilités avec les composés fluorés. Les constantes d'échange, déterminées par des méthodes de développement haute température dans le cas des composés au nickel et au manganèse, sont de même voisines de celles des fluorures correspondants.

La première différence notable est l'absence de transition magnétique pour $Ba_2Mn_2F_7Cl$, alors qu'une transition de type spin-flop a été rapportée pour $BaMnF_4$.

Inversement, nous avons mis en évidence une transition magnétique dépendant du champ pour $Ba_2Ni_2F_7Cl$. Des mesures d'aimantation sur monocristal nous ont permis de préciser que cette transition n'apparaissait que pour un champ appliqué parallèle à l'axe c de la maille monoclinique du chlorofluorure. La détermination de la structure magnétique de ce composé à basse température, par diffraction de neutrons sur poudre, nous a permis d'élaborer une hypothèse permettant d'expliquer qualitativement cette transition. Cette hypothèse est basée sur un écart à l'antiferromagnétisme. D'une manière générale, nous avons pu comparer les structures magnétiques des chlorofluorures et celles des fluorures, dans le cas où M = Co et Ni, et montrer qu'il subsistait une grande similitude entre les structures magnétiques des composés fluorés et chlorofluorés.

REFERENCES

- [1] D. BABEL AND A. TRESSAUD,,
"Inorganic Solid Fluorides", Academic Press, 1985.
- [2] G. BERGERHOFF, R. SIEVERS, *Nachr. Dokum.*, 1989, **40**, 27.
- [3] M. SAUVAGE, *Acta Cryst.*, 1974, **B30**, 2786.
- [4] E. FESSENDEN, S. Z. LEWIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4221.
- [5] J. DARRIET, M. DUCAU, M. FEIST, A. TRESSAUD, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1992, **29**, 435.
- [6] J. G. ALLPRESS, J. V. SANDERS and A. D. WADSLEY, *Phys. Stat. Sol.*, 1968, **25**, 541.
- [7] G. M. MEYER, R. J. NELMES, H. HUTTON, *Ferroelectrics*, 1978, **21**, 461.
- [8] S. N. RUDDLESDEN, P. POPPER, *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 538
- [9] S. N. RUDDLESDEN, P. POPPER, *Acta Cryst.*, 1958, **11**, 54
- [10] S. N. RUDDLESDEN, P. POPPER, *Acta Cryst.*, 1967, **1**, 1948
- [11] J. D. TILLEY, *J. Solid State Chem.*, 1977, **21**, 293
- [12] A. OLSEN, R. S. ROTH, *J. Solid State Chem.*, 1985, **60**, 347
- [13] M. NANOT, F. QUEYROUX, J.-C. GILLES, A. CARPY, J. GALY, *J. Solid State Chem.*, 1974, **11**, 272.
- [14] T. WILLIAMS, H. SCHMALLE, A. RELLER, F. LICHTENBERG, D. WIDMER, J. G. BEDNORZ, *J. Solid State Chem.*, 1991, **93**, 534.
- [15] S. ANDERSSON, J. GALY, *Acta Cryst.*, 1969, **B25**, 847.
- [16] F. ABRAHAMS, J. TREHOUX, D. THOMAS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, **42**, 1627.
- [17] G. v. SCHNERING, P. BLEKMANN, 1968, *Naturwissenschaften*, **55**, 342.
- [18] F. ABRAHAMS, J. TREHOUX, D. THOMAS, *J. Solid State Chem.*, 1980, **32**, 151.
- [19] B. G. HYDE, S. ANDERSSON,
"Inorganic Crystal Structure", Wiley Interscience Ed., 1989.
- [20] R. D. SHANNON, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 751.
- [21] E. T. KEVE, S. C. ABRAHAMS, J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 3279
- [22] M. VAN MEERSCHE, J. FENEAU-DUPONT,
"Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale", Vander Ed., 1973
- [23] J.-J. MAGUER, G. COURBION, M. SCHRIEWER-PÖTTGEN, J. FOMPEYRINE, J. DARRIET, *J. Solid State Chem*, 1995, **115**, 98.

- [24] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, Powder Diffraction Satellite Meeting of the XVth Congress of IUCr, Toulouse 1990, Abstract p.127.
- [25] M. EIBSCHÜTZ, L. HOLMES, H. J. GUGGENHEIM, *Phys. Rev. B*, 1972, **6**, 2677.
- [26] D. E. COX, M. EIBSCHÜTZ, H. J. GUGGENHEIM, L. HOLMES, *J. Applied Phys.*, 1970, **41**, 943.
- [27] L. HOLMES, M. EIBSCHÜTZ, H. J. GUGGENHEIM, *Sol. State Commun.*, 1969, **7**, 973.
- [28] D. E. COX, S. M. SHAPIRO, R. A. COWLEY, M. EIBSCHÜTZ, H.J. GUGGENHEIM, *Phys. Rev. B*, 1979, **19**, 5754.
- [29] M. EIBSCHÜTZ, L. HOLMES, H. J. GUGGENHEIM, D. E. COX, *J. Physique*, 1971, **32**, 759.
- [30] J.B. GOODENOUGH,
"Magnetism and the Chemical Bond", Interscience John Willey, 1963.
- [31] J. KANAMORI, *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **10**, 87.
- [32] G. S. RUSHBROOKE, P. J. WOOD, *Mol. Phys.*, 1958, **1**, 257.
- [33] L. J. de JONGH
"Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds", Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [34] E. F. BERTAUT,
"Magnetism III", G. D. RADO, H. SUHL Ed., Ac. Press, 1963.
- [35] R. CARLIN
"Magnetochemistry", Springer Verlag Ed., 1985.
- [36] J. RENAUDIN, Thèse, Université du Maine, 1984.
- [37] P. LACORRE, J. PANNETIER, G. FERREY, *J. Magn. Magn. Mat.*, 1987, **66**, 213.
- [38] J. RENAUDIN, G. FERREY, A. De KOZAK, M. SAMOUËL, P. LACORRE, *Solid State Comm.*, 1988, **65**, 185.

PARTIE D

INTRODUCTION

Le lecteur aura tout de suite remarqué que nous n'avons pas réussi à synthétiser, sous nos conditions, le composé de formulation $\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{F}_7\text{Cl}$, appartenant à la série précédemment décrite. Une telle structure n'est probablement pas stable, due à la conjonction de l'effet Jahn-Teller de Cu^{2+} en site octaédrique et de la présence du chlore dans l'environnement octaédrique.

Nos investigations dans le système Ba-Cu-F-Cl nous ont cependant mis sur la piste d'un composé nouveau. Notre intérêt s'est porté sur la ressemblance entre la structure de ce composé et celle de l'apatite. L'apatite, sur laquelle nous reviendrons plus en détail, a pour caractéristique de faire l'objet de nombreuses études structurales, en raison de son intérêt sur le plan biologique. Il est remarquable que ce type structural se retrouve dans des systèmes chimiques extrêmement variés. Cette étude est une extension supplémentaire au principe de construction d'un ensemble de phases qui ont fait l'objet de travaux antérieurs.

I - SYNTHÈSE

Etant donné que cette étude faisait suite à l'étude des composés $Ba_2MM'F_7Cl$, les premiers échantillons de $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$ ont été obtenus à partir d'un mélange stœchiométrique 1:3:4 du chlorure $BaCl_2$ et des fluorures BaF_2 et CuF_2 , afin de mettre en évidence comme nous le disions précédemment un nouveau membre de cette famille de formulation $Ba_2Cu_2F_7Cl$. Les réactifs, pesés et broyés, ont été introduits dans un tube de platine, toute manipulation étant bien entendu effectuée en boîte sèche, afin d'éviter toute hydratation des produits de départ. Les tubes de platine scellés sous argon ont été chauffés à $750^\circ C$ pendant 12 heures, puis refroidis lentement ($-6^\circ C/h$) jusqu'à $200^\circ C$, et enfin trempés à l'air. Un tel cycle thermique nous a permis d'obtenir des échantillons constitués essentiellement de cristaux transparents vert-bleu pâle (le reste de la préparation étant constitué de petits cristaux blancs). Nous n'avons pu mettre en évidence sur le diagramme de rayons X sur poudre correspondant à ces préparations, que deux phases présentes en quantités très réduites : $BaFCl$, et Ba_2CuF_6 .

Il faut enfin noter que des essais de synthèse effectués ultérieurement selon le même protocole, mais pour un rapport 1:9:8 correspondant à la composition exacte, n'ont pas permis d'obtenir un produit monphasé. Tous ces essais, y compris à des températures inférieures ($500^\circ C$) ont conduit à un mélange en proportions similaires de $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$ et de Ba_2CuF_6 .

Nous avons pu isoler des premières préparations un monocristal qui s'est révélé être de qualité satisfaisante.

II - DETERMINATION STRUCTURALE

1 - Etude sur monocristal

Le monocristal choisi, transparent, de couleur vert-bleu, n'avait pas de forme particulière. Les clichés obtenus par les méthodes classiques (Buerger, Weissenberg, cristal tournant), nous ont tout d'abord permis de nous assurer de la qualité du cristal. Tous les clichés obtenus ont pu être indexés dans une maille hexagonale avec les paramètres $a \approx 10,75\text{\AA}$ et $c \approx 12,82\text{\AA}$. Aucune extinction systématique n'a été relevée sur les clichés. L'examen de l'intensité des taches relevées sur ces clichés, et notamment sur le cliché obtenu par la méthode du cristal tournant autour de l'axe c , nous a conduit à conclure à

une symétrie hexagonale, classe de Laue 6/mmm. Les cinq groupes d'espaces possibles, d'après cette étude sur film, sont P622, P6mm, $P\bar{6}m2$, $P\bar{6}2m$, P6/mmm.

La procédure automatique de recherche de taches et d'indexation effectuée sur le diffractomètre Enraf-Nonius CAD4 a confirmé la maille hexagonale. La mesure des intensités a donc été conduite dans cette maille, dans les conditions précisées dans le tableau I.

Acquisition des données (T=20°C)	
Symétrie	hexagonale
Paramètres de maille	a = 10,731(1)Å c = 12,803(2)Å
Volume	1276,7Å ³
Z	3
Masse volumique théorique (g.cm ⁻³)	5,07
Masse volumique expérimentale (g.cm ⁻³)	4,80
Domaine d'acquisition	2θ ≤ 70,02°
Reflections standard	1 -1 3, 5 -5 4, 4 4 0
Nombre de réflexions mesurées	6059
Nombre de réflexions mesurées avec I > 3σ(I)	5282
h,k,l limites	-17 ≤ h ≤ 14 0 ≤ k ≤ 17 0 ≤ l ≤ 20
Conditions d'affinement (Programme SHELXL 93 [1])	
R (classe de Laue 6/mmm)	0,061
Réflexions indépendantes (I > 3σ(I))	1908
Nombre de paramètres affinés	81
Densité électronique résiduelle maximale	2,36 eÅ ⁻³
Facteurs de reliabilité R1, wR2	R1 = 0,034 ^(a) , wR2 = 0,093 ^(b)
Schéma de pondération	$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.0603P)^2 + 5.9P}$ ^(c)
(a) R1 =	$\frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$
(b) wR2 =	$\sqrt{\frac{\sum w(I_o - I_c)^2}{\sum wI_o^2}}$
(c) P =	$\frac{\max F_o^2 + 2F_c^2}{3}$

TABLEAU I - Données cristallographiques, conditions d'acquisition des données et d'affinement des paramètres pour Ba₅Cu₄F₁₇Cl

La structure de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$ a été déterminée par interprétation directe de la carte de Patterson. Une seule solution a été trouvée dans le groupe non-centrosymétrique $P\bar{6}2m$. La position des atomes de baryum a donc été déterminée, et celles des atomes de cuivre, de chlore et de fluor ont été trouvées par des séries de Fourier-différence. Les facteurs de reliabilité sont $R = 0.034$ (sur les F_o) et $wR2 = 0.093$ (sur les F_o^2), en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour tous les atomes. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans les tableaux II et III, et l'indexation du diagramme de diffraction X sur poudre est donné en annexe.

Atome	Site	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Ba1	3f	0,7571(7)	0	0	0,75(1)
Ba2	4h	1/3	2/3	0,1623(1)	0,71(1)
Ba3	6i	0,2690(5)	0	0,6928(1)	0,81(1)
Ba4	2d	1/3	2/3	1/2	0,74(1)
Cu1	3f	0,4238(2)	0	0	1,03(2)
Cu2	3g	0,7582(2)	0	1/2	0,90(2)
Cu3	6i	0,5969(1)	0	0,2648(1)	0,68(1)
Cl1	1b	0	0	1/2	1,79(9)
Cl2	2e	0	0	0,8345(3)	1,38(5)
F1	12l	0,5726(6)	0,1449(5)	0,3358(5)	1,30(6)
F2	12l	0,7589(5)	0,1460(5)	0,1884(3)	1,02(5)
F3	6k	0,6322(7)	0,7959(7)	1/2	1,22(9)
F4	6i	0,4322(6)	0	0,1490(5)	1,52(10)
F5	6i	0,7708(6)	0	0,3557(5)	1,26(8)
F6	6j	0,5309(6)	0,3686(6)	0	0,91(8)
F7	3f	0,2459(9)	0	0	1,49(14)

TABLEAU II - Positions atomiques et facteur d'agitation thermique isotrope $B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
pour $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$

Note : Les déviations standard sont données entre parenthèses

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba1	84(2)	87(3)	115(3)	0	0	44(1)
Ba2	98(2)	98(2)	76(2)	0	0	49(1)
Ba3	104(2)	91(2)	110(2)	0	-17(1)	46(1)
Ba4	109(2)	109(2)	64(3)	0	0	54(1)
Cu1	131(5)	238(8)	58(6)	0	0	120(4)
Cu2	158(5)	90(6)	71(6)	0	0	45(3)
Cu3	88(3)	79(4)	88(4)	0	7(3)	40(2)
Cl1	129(14)	129(14)	421(34)	0	0	64(7)
Cl2	169(10)	169(10)	183(16)	0	0	84(5)
F1	202(20)	130(17)	162(15)	-17(14)	3(14)	83(17)
F2	119(16)	130(17)	132(15)	18(14)	3(13)	57(15)
F3	118(25)	107(25)	184(24)	0	0	15(20)
F4	207(20)	321(36)	88(21)	0	36(18)	160(18)
F5	208(20)	210(29)	59(19)	0	-12(18)	105(14)
F6	135(25)	150(25)	119(20)	0	0	115(22)
F7	160(28)	196(45)	221(41)	0	0	98(23)

Note : Les déviations standard sont données entre parenthèses

TABLEAU III - Facteurs d'agitation thermique anisotropes *U_{ij}×10⁴ pour Ba₅Cu₄F₁₇Cl

* les U_{ij} sont reliés à

$$\tau = e^{-2\pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + k^2 b^2 U_{22} + l^2 c^2 U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23})}$$

2 - Description de la structure

Il est possible de décrire tout d'abord la structure de $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$ en termes de chaînes de polyèdres $[CuF_n]$ où $n = 4, 5$ ou 6 . Ces polyèdres s'enchainent de fait par leur sommets, pour donner naissance à des chaînes de formulation $[Cu_4F_{17}]$. La figure 1 est une représentation tridimensionnelle de la structure de $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$. La vue en perspective selon $[0\ 0\ 1]$ à la figure 2 permettra au lecteur d'avoir une compréhension plus aisée de cette structure. Les atomes de baryum situés entre les chaînes assurent la cohésion de la structure.

α) Description des environnements des atomes de baryums

Les quatre atomes de baryum ont évidemment des environnements distincts (figure 3). Cependant, deux de ces environnements sont entièrement fluorés, tandis que les deux autres sont chlorofluorés. Les environnements de Ba_2 et Ba_4 sont des prismes trigonaux tricappés $[BaF_9]$. Le prisme, légèrement distordu autour de l'axe $\bar{6}$ dans le cas de Ba_2 (symétrie ponctuelle de site 3), est régulier dans le cas de Ba_4 , cet atome étant situé sur le miroir perpendiculaire à c (symétrie ponctuelle de site $\bar{6}$). La coordinence est donc de type $(3+3+3)$ pour Ba_2 , et $(3+6)$ pour Ba_4 . Les figures 3b et 3d représentent l'environnement de ces deux baryums, et les figures 3a et 3c celui de Ba_1 et Ba_3 . Ces atomes sont tous deux situés dans ce qui peut être appelé des cubes dicappés $[BaF_8Cl_2]$ et $[BaF_9Cl]$. En ce qui concerne Ba_1 , le cube, constitué de huit atomes de fluor, est cappé par deux atomes de chlore Cl_1 et Cl_2 (symétrie ponctuelle de site $m2m$). L'arête ainsi générée est parallèle à l'axe c . L'environnement de Ba_3 (figure 3c) est très proche de celui de Ba_1 . Le chlore Cl_1 est cependant trop loin pour être pris en compte dans le polyèdre de coordination. Le cube de fluor est donc maintenant cappé par un atome de chlore Cl_2 et par un atome de fluor F_4 (symétrie ponctuelle de site m). L'arête ainsi générée est alors perpendiculaire à l'axe c . Il est à noter que dans tous les cas, les distances interatomiques calculées pour ces polyèdres sont proches de la somme des rayons ioniques [2]. Ces distances sont rassemblées dans le tableau IV.

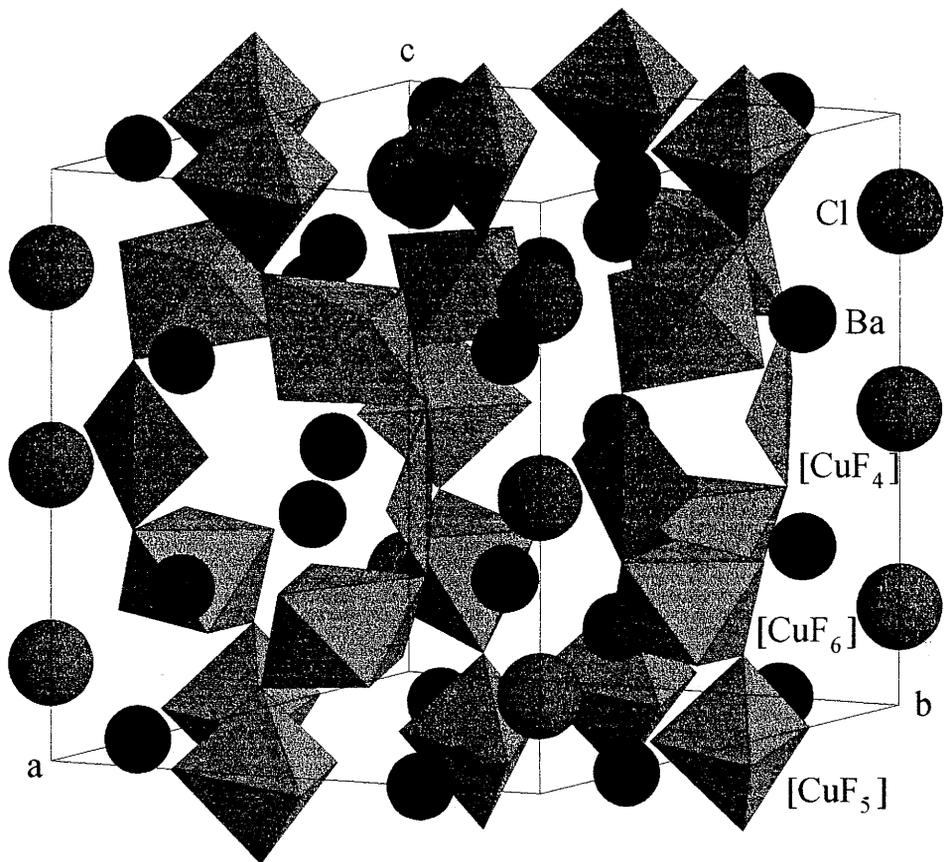


Figure 1 - Vue en perspective de la structure de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$

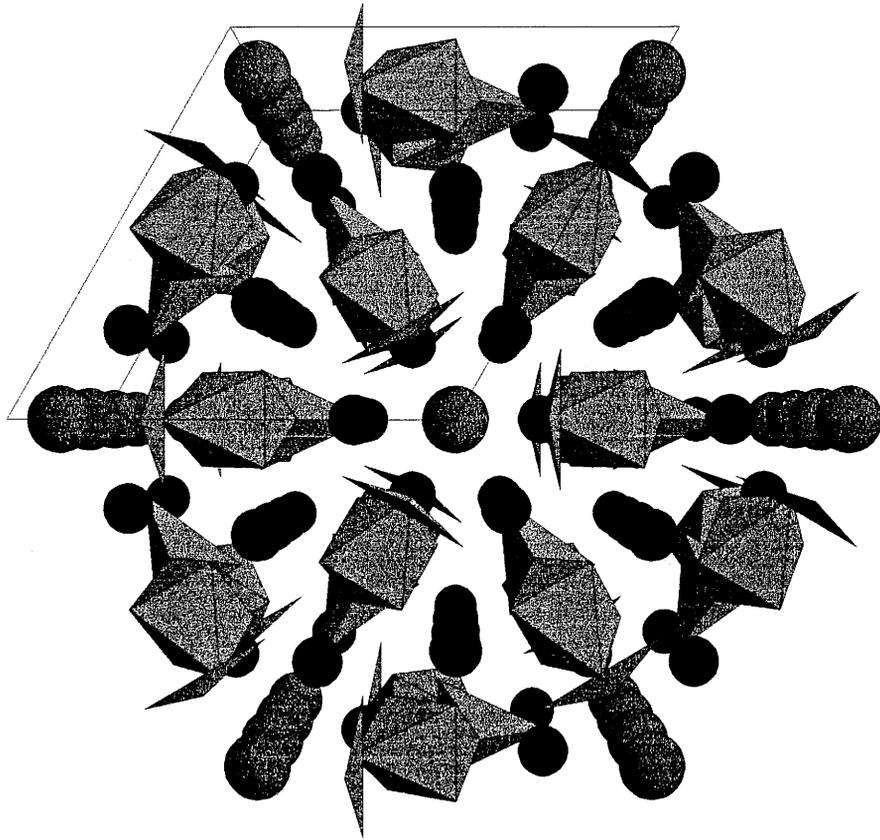
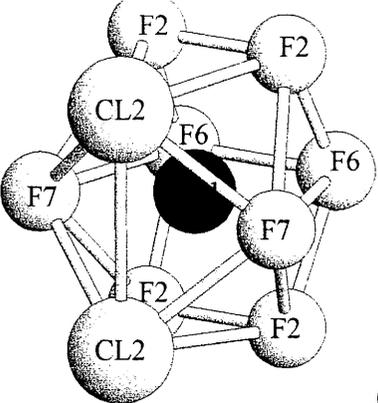
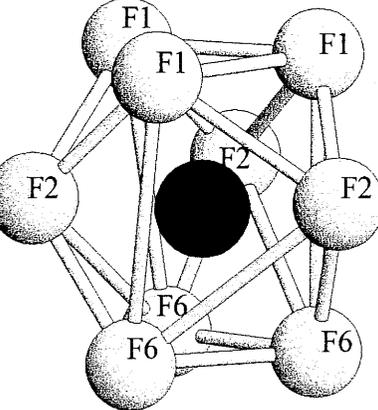
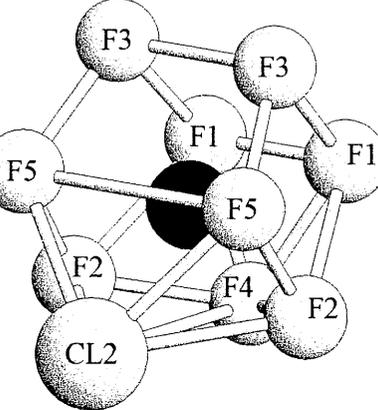
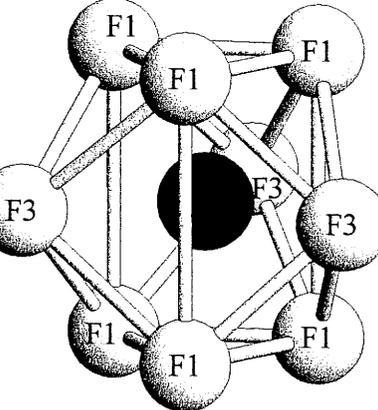


Figure 2 - Perspective selon $[0\ 0\ 1]$ de la structure de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$

 <p style="text-align: right;">(a)</p>	<p style="text-align: center;">Polyèdre Ba1 [8+2] (Symétrie ponctuelle de site $m2m$)</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>4×Ba-F2</td> <td>2,871(4)Å</td> </tr> <tr> <td>2×Ba-F6</td> <td>2,683(6)Å</td> </tr> <tr> <td>2×Ba-F7</td> <td>2,623(5)Å</td> </tr> <tr> <td>2×Ba-Cl2</td> <td>3,360(3)Å</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">$\langle \text{Ba1-F} \rangle = 2,76\text{Å}$</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">$\langle \text{Ba1-Cl} \rangle = 3,36\text{Å}$</td> </tr> </tbody> </table>	4×Ba-F2	2,871(4)Å	2×Ba-F6	2,683(6)Å	2×Ba-F7	2,623(5)Å	2×Ba-Cl2	3,360(3)Å	$\langle \text{Ba1-F} \rangle = 2,76\text{Å}$		$\langle \text{Ba1-Cl} \rangle = 3,36\text{Å}$					
4×Ba-F2	2,871(4)Å																
2×Ba-F6	2,683(6)Å																
2×Ba-F7	2,623(5)Å																
2×Ba-Cl2	3,360(3)Å																
$\langle \text{Ba1-F} \rangle = 2,76\text{Å}$																	
$\langle \text{Ba1-Cl} \rangle = 3,36\text{Å}$																	
 <p style="text-align: right;">(b)</p>	<p style="text-align: center;">Polyèdre Ba2 [9] (Symétrie ponctuelle de site 3)</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>3×Ba-F1</td> <td>2,828(4)Å</td> </tr> <tr> <td>3×Ba-F2</td> <td>2,668(5)Å</td> </tr> <tr> <td>3×Ba-F6</td> <td>2,671(3)Å</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">$\langle \text{Ba2-F} \rangle = 2,72\text{Å}$</td> </tr> </tbody> </table>	3×Ba-F1	2,828(4)Å	3×Ba-F2	2,668(5)Å	3×Ba-F6	2,671(3)Å	$\langle \text{Ba2-F} \rangle = 2,72\text{Å}$									
3×Ba-F1	2,828(4)Å																
3×Ba-F2	2,668(5)Å																
3×Ba-F6	2,671(3)Å																
$\langle \text{Ba2-F} \rangle = 2,72\text{Å}$																	
 <p style="text-align: right;">(c)</p>	<p style="text-align: center;">Polyèdre Ba3 [9+1] (Symétrie ponctuelle de site m)</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>2×Ba-F1</td> <td>2,846(4)Å</td> </tr> <tr> <td>2×Ba-F2</td> <td>2,708(4)Å</td> </tr> <tr> <td>2×Ba-F3</td> <td>2,905(3)Å</td> </tr> <tr> <td>1×Ba-F4</td> <td>2,678(6)Å</td> </tr> <tr> <td>2×Ba-F5</td> <td>2,769(3)Å</td> </tr> <tr> <td>1×Ba-Cl2</td> <td>3,409(2)Å</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">$\langle \text{Ba1-F} \rangle = 2,76\text{Å}$</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">$\langle \text{Ba1-Cl} \rangle = 3,36\text{Å}$</td> </tr> </tbody> </table>	2×Ba-F1	2,846(4)Å	2×Ba-F2	2,708(4)Å	2×Ba-F3	2,905(3)Å	1×Ba-F4	2,678(6)Å	2×Ba-F5	2,769(3)Å	1×Ba-Cl2	3,409(2)Å	$\langle \text{Ba1-F} \rangle = 2,76\text{Å}$		$\langle \text{Ba1-Cl} \rangle = 3,36\text{Å}$	
2×Ba-F1	2,846(4)Å																
2×Ba-F2	2,708(4)Å																
2×Ba-F3	2,905(3)Å																
1×Ba-F4	2,678(6)Å																
2×Ba-F5	2,769(3)Å																
1×Ba-Cl2	3,409(2)Å																
$\langle \text{Ba1-F} \rangle = 2,76\text{Å}$																	
$\langle \text{Ba1-Cl} \rangle = 3,36\text{Å}$																	
 <p style="text-align: right;">(d)</p>	<p style="text-align: center;">Polyèdre Ba4 [9] (Symétrie ponctuelle de site $\bar{6}$)</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>6×Ba-F1</td> <td>2,828(4)Å</td> </tr> <tr> <td>3×Ba-F3</td> <td>2,568(5)Å</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">$\langle \text{Ba2-F} \rangle = 2,74\text{Å}$</td> </tr> </tbody> </table>	6×Ba-F1	2,828(4)Å	3×Ba-F3	2,568(5)Å	$\langle \text{Ba2-F} \rangle = 2,74\text{Å}$											
6×Ba-F1	2,828(4)Å																
3×Ba-F3	2,568(5)Å																
$\langle \text{Ba2-F} \rangle = 2,74\text{Å}$																	

$d_{\text{Shannon}} \text{Ba}^{\text{X}}\text{-F} = 2,84\text{Å}$, $d_{\text{Shannon}} \text{Ba}^{\text{IX}}\text{-F} = 2,79\text{Å}$, $d_{\text{Shannon}} \text{Ba}^{\text{X}}\text{-Cl} = 3,33\text{Å}$

TABLEAU IV- Principales distances interatomiques Ba-X (X = F, Cl)

Figures 3 - Environnements des atomes de baryum

β) Description des environnements des atomes de cuivre

Une des principales caractéristiques structurales de ce composé est la présence de trois environnements différents en ce qui concerne le cuivre. Le cuivre Cu1 est situé dans une bipyramide à base triangulaire [CuF₅] (figure 4a). C'est à notre connaissance la première fois qu'un tel environnement est mis en évidence. Un environnement oxygéné de même type se rencontre toutefois dans par exemple Cu₂O(SO₄) [3], Cu₂(AsO₄)OH [4] ou encore Cu₃WO₆ [5]. La symétrie ponctuelle de site est m2m et la pyramide représente en fait une coordinance de type 3+2. En effet, comme on peut le remarquer dans le tableau V, les deux distances Cu1-F6, situées dans le plan équatorial sont allongées de 6% environ par rapport aux autres distances. Cette distortion ne correspond en fait à aucune de celles observées dans les composés précités, olivenite Cu₂(AsO₄)OH (2×1,95Å+3×2,07Å), Cu₂O(SO₄) (2×2,14Å+1,87Å<3<2,01Å), et Cu₃WO₆ (1×2,24Å+1,92Å<4<2,06Å). Le cuivre Cu3 est situé dans un octaèdre fluoré [CuF₆] allongé de par l'effet Jahn-Teller du au cuivre divalent en site octaédrique (symétrie ponctuelle de site m) (<Cu3-F1,F2> = 1,928Å, <Cu3-F4,F5> = 2,253Å). Les distances observées sont tout à fait comparable à celles observées dans d'autres fluorures simples de cuivre divalent en coordinance octaédrique (tableau V).

Le cuivre Cu2 peut-être tout d'abord considéré comme étant dans une pyramide à base carrée [CuF₄Cl] (figure 4b). L'atome de cuivre est effectivement situé légèrement en dehors du plan carré, à l'intérieur de la pyramide chlorofluorée. Le parallèle peut-être fait avec Ba₃Cu₂O₄Cl₂ [6], où l'environnement du cuivre est similaire (4×1,98Å+1×2,57Å). La distance cuivre-chlore est cependant de beaucoup supérieure à la somme des rayons ioniques considérés (2,60Å/2,37Å), alors que la distance moyenne cuivre-fluor est très proche de celle prévue en se basant sur les tables de Shannon [2], pour du cuivre divalent en plan carré (1,88Å/1,90Å). Il nous semble donc plus réaliste de considérer Cu2 dans un environnement plan carré. Les principaux angles et distances calculées pour ces polyèdres sont rassemblées dans le tableau VI.

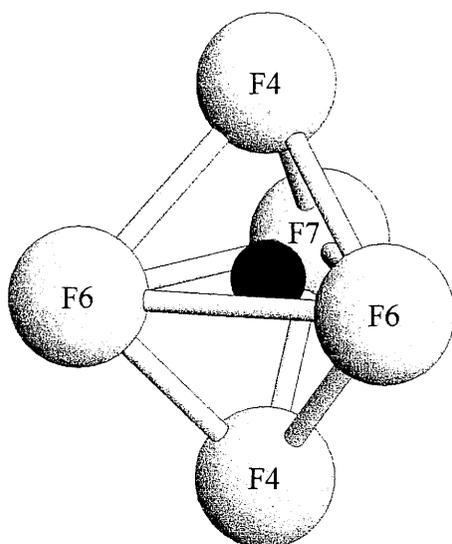


Figure 4a

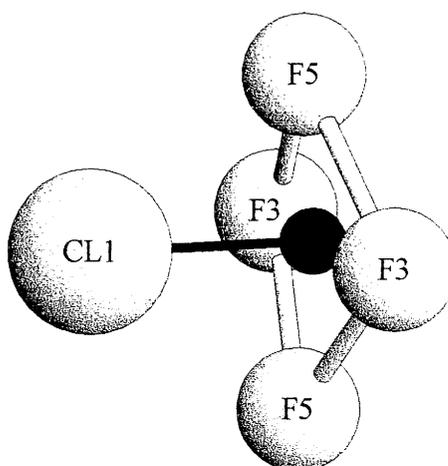


Figure 4b

*Bipyramide trigonale autour de Cu1
(Symétrie ponctuelle de site m2m)*

Cu1	F4	F4	F6	F6	F7
F4	1,909(6)	3,814(5)	2,742(4)	2,742(4)	2,763(6)
F4	174,6(4)	1,909(6)	2,742(4)	2,742(4)	2,763(6)
F6	88,2(1)	88,2(1)	2,029(6)	2,907(1)	3,592(3)
F6	88,2(1)	88,2(1)	96,1(3)	2,029(6)	3,592(3)
F7	92,7(2)	92,7(2)	132,0(2)	132,0(2)	1,910(9)

$$\langle \text{Cu1-F} \rangle = 1,96\text{\AA}$$

*Plan carré autour de Cu2
(Symétrie ponctuelle de site m2m)*

Cu2	F3	F3	F5	F5	Cl1
F3	1,914(6)	3,794(2)	2,677(1)	2,677(1)	3,425(6)
F3	164,6(4)	1,914(6)	2,677(1)	2,677(1)	3,425(6)
F5	90,6(1)	90,6(1)	1,853(6)	3,695(4)	3,076(3)
F5	90,6(1)	90,6(1)	171,6(4)	1,853(6)	3,076(3)
Cl1	97,7(2)	97,7(2)	85,8(2)	85,8(2)	2,595(2)

$$\langle \text{Cu2-F} \rangle = 1,88\text{\AA}, \langle \text{Cu2-Cl} \rangle = 2,60\text{\AA}$$

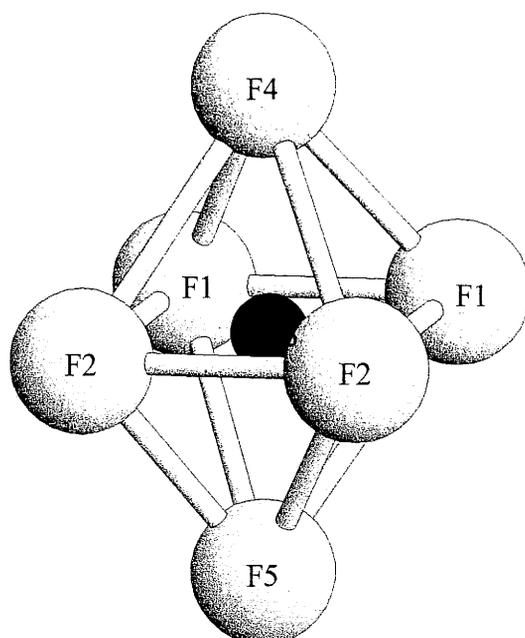


Figure 4c
Octaèdre autour de Cu3
(Symétrie ponctuelle de site m)

Cu3	F1	F1	F2	F2	F4	F5
F1	1,929(5)	2,694(2)	2,745(4)	2,745(4)	2,840(3)	3,212(2)
F1	88,6(3)	1,929(5)	2,745(4)	2,745(4)	2,840(3)	3,212(2)
F2	176,8(2)	176,8(2)	1,926(4)	2,714(3)	3,084(6)	2,694(2)
F2	176,8(2)	176,8(2)	89,6(3)	1,926(4)	3,084(6)	2,694(2)
F4	83,7(2)	83,7(2)	93,1(2)	93,1(2)	2,307(7)	4,495(8)
F5	102,0(2)	102,0(2)	81,3(2)	81,3(2)	172,0(2)	2,199(6)

$$\langle \text{Cu3-F} \rangle = 2,04\text{\AA}$$

TABLEAU V - Principales distances (Å) et principaux angles (°)

dans les polyèdres de coordination du cuivre

Figures 4 - Environnement des atomes de cuivre

γ) Description des chaînes

Si l'on note oct pour un octaèdre, bp pour une bipyramide à base triangulaire et pc pour un plan carré, les chaînes de formulation $[\text{Cu}_4\text{F}_{17}]$ sont donc constituées par une succession, le long de l'axe c , de type $(\text{bp-oct-pc-oct-bp})_n$. Selon que l'on considère le cuivre Cu^{2+} dans un plan carré ou dans une bipyramide à base carrée, les chaînes de polyèdres sont isolées, ou connectées par l'atome de chlore de la pyramide. Dans ce dernier schéma, l'atome de chlore est commun à trois chaînes. Ces groupes de chaînes zigzagant le long de l'axe c forment alors un réseau comparable à l'empilement de ballon de rugby le long de leur grand axe. La figure 5 illustre le passage d'une représentation à l'autre.

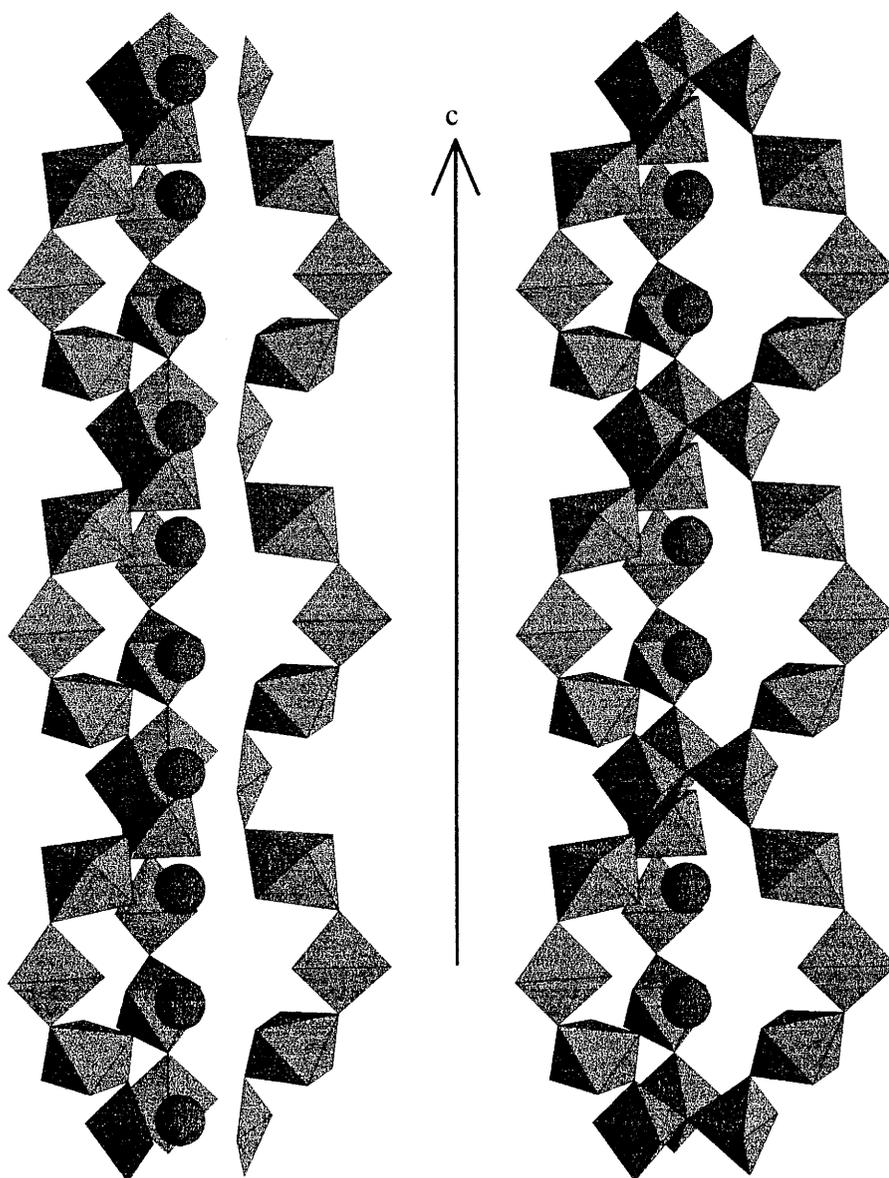


Figure 5 - Vue en perspective des chaînes de polyèdres dans $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$

δ) Description en terme de plans atomiques

Il n'est bien entendu pas question de décrire la structure de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$ comme un empilement, perpendiculairement à l'axe c , de plans compacts ou dérivant de plans compacts. Il est cependant possible de la décrire comme un empilement de plans que nous noterons $\text{pl}0$, $\text{pl}1$, $\text{pl}2$, $\text{pl}3$ (figure 6). La séquence d'empilement est alors ($\text{pl}0$ - $\text{pl}1$ - $\text{pl}2$ - $\text{pl}3$ - $\text{pl}2$ - $\text{pl}1$ - $\text{pl}0$). Cette manière de voir les choses, si elle n'apporte aucune information supplémentaire, permet de bien comprendre la structure. On peut toutefois noter, ce qui est remarquable, la similitude entre ces plans et les plans compacts hexagonaux de type AuCu_3 que l'on rencontre dans la structure perovskite. Cette ressemblance est illustrée en figure 6. Le lien est évident si on considère que le chlore se substitue au baryum dans des plans de formulation Ba_3F_9 (cf figure 6), et que cette substitution conduit à la diminution de la compacité du plan, évidente sur les représentations des plans 0 à 3. Cette diminution de compacité se traduit par un écart significatif des positions des atomes par rapport aux positions initiales du plan type AuCu_3 , ainsi que par l'insertion du cuivre dans les plans 0 et 3. Si l'on souhaite souligner la filiation par rapport au plan de type AuCu_3 , les formulations des plans 0, 1, 2, et 3 deviennent respectivement $[\text{Ba}_3\text{F}_9 \text{ "+Cu}_3\text{"}]$, $[(\text{Ba}_2\text{Cl})\text{F}_9]$, $[\text{Ba}_3\text{F}_9]$ et $[(\text{Ba}_2\text{Cl})(\text{F}_6\text{□}_3) \text{ "+Cu}_3\text{"}]$, où \square représente une lacune de fluor. La formule peut alors s'écrire $(\text{Ba}_5\text{Cl})\text{Cu}_4(\text{F}_{17}\text{□})$

Les environnements trouvés pour les atomes de baryum peuvent plus facilement être visualisés. Les prismes trigonaux tricappés autour de $\text{Ba}2$ et $\text{Ba}4$ sont par exemple issus d'un environnement 12 "type" perovskite. Le relachement du plan compact induit l'éloignement de trois des six fluors du plan de base du cuboctaèdre, et la passage d'une coordinence 12 à une coordinence 9.

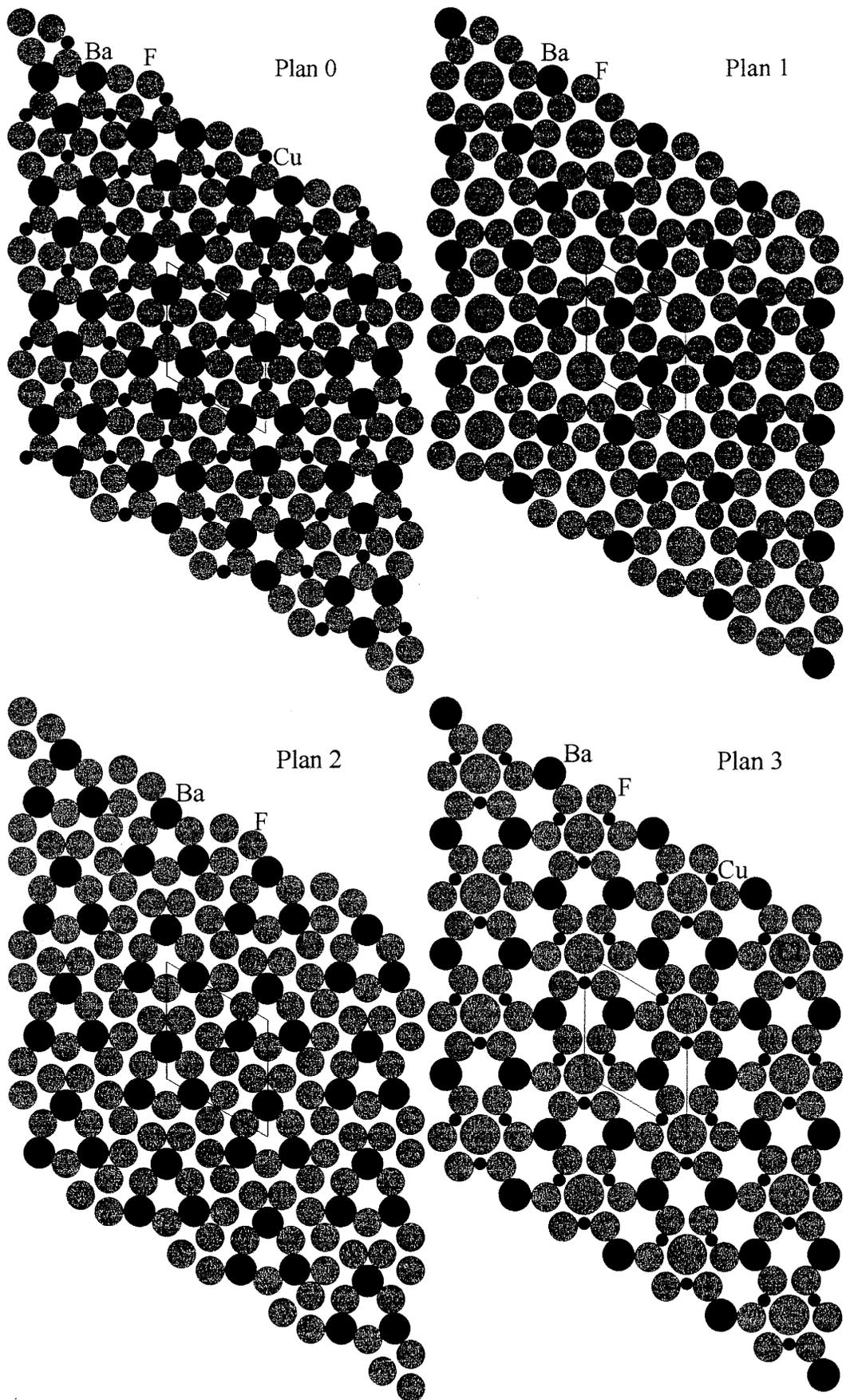


Figure 6 - Projection selon $[0\ 0\ 1]$ des différents plans atomiques dans $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$
 (La maille hexagonale de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$ en trait plein correspond à la maille A_3X_9)

III - FILIATION STRUCTURALE

Nous avons vu qu'il était possible de comprendre la structure de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$ en termes de chaînes de polyèdres $[\text{CuF}_n]$ ou, éventuellement, à partir de la succession des plans atomiques précédemment décrits. Toujours sur le plan structural, nous avons pu mettre en évidence une filiation structurale originale avec l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$, et avec d'autres composés dérivant de l'apatite. La description de cette filiation fait l'objet des trois paragraphes suivants.

1 - L'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$

Ce composé, présent à l'état naturel dans l'émail des dents, a fait l'objet de nombreuses études tant sur le plan structural que sur celui des propriétés physiques, en raison de l'intérêt qu'il représente sur le plan biochimique. Le terme d'apatite recouvre en fait six composés différents. Quatre d'entre eux cristallisent dans le système hexagonal ($P6_3/m$) : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ (apatite naturelle) [7], $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (fluorapatite Fap) [8], $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hydroxyapatite OHAp) [8], $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (chlorapatite ClAp) [8]. OHAp et ClAp présentent une deuxième variété allotropique, de symétrie monoclinique ($P2_1/b$), qui se déduit de la variété hexagonale par un doublement de b_{hex} (De fait, cette variété monoclinique pourrait être la seule forme stable en l'absence de substitution au niveau du chlore ou des ions hydroxylys). Parmi les différentes apatites que nous venons de présenter, seule la chlorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ nous intéresse pour la suite de notre propos. Ce composé, ainsi que le composé isotype $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ [9], cristallise donc dans le système hexagonal, $P6_3/m$, $Z = 2$. La structure de ce composé peut-être décrite simplement à partir de celle du carbure $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ ($P6_3/mcm$) [10], illustrée en figure 7.

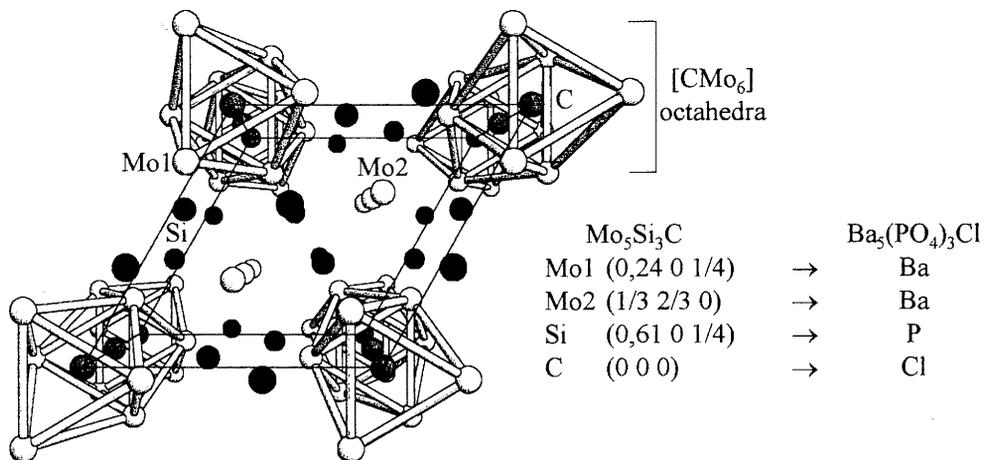


Figure 7 - Perspective selon $[0\ 0\ 1]$ de la structure cristalline de $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$

Si on remplace le molybdène par le baryum, le carbone par le chlore, et chaque silicium par un phosphore, on obtient la structure de $Ba_5(PO_4)_3Cl$, la présence des ligands autour du phosphore abaissant la symétrie du réseau. Ce réseau constitué par les atomes de baryum et de chlore, à l'intérieur duquel s'insèrent des tétraèdres isolés $[PO_4]$, est illustré en figure 8. En fait, dans Mo_5Si_3C , les atomes de carbone sont au centre d'un octaèdre formé par les atomes de molybdène en position 6g. Ces octaèdres, liés par les faces, forment des colonnes parallèles à l'axe c, comme dans les perovskites hexagonales. Il est donc possible de décrire la structure de $Ba_5(PO_4)_3Cl$ en termes de colonnes d'octaèdres $[ClBa_6]$ liés par les faces parallèles à l'axe c. Les atomes de baryum restants correspondent aux atomes de molybdène situés en position 4d dans le carbure. Les groupements phosphate, comme nous l'avons vu précédemment, s'insèrent dans ce réseau (figure 8). A partir de ces bases, il est très facile de décrire d'autres composés "apatitique". Des composés isotypes existent dans des systèmes très divers, $Ba_5(CrO_4)_3Cl$ [11], $Ba_5(VO_4)_3Cl$ [12], $Ba_5(MnO_4)_3Cl$ [13], $Y_5(SiO_4)_3N$ [14],

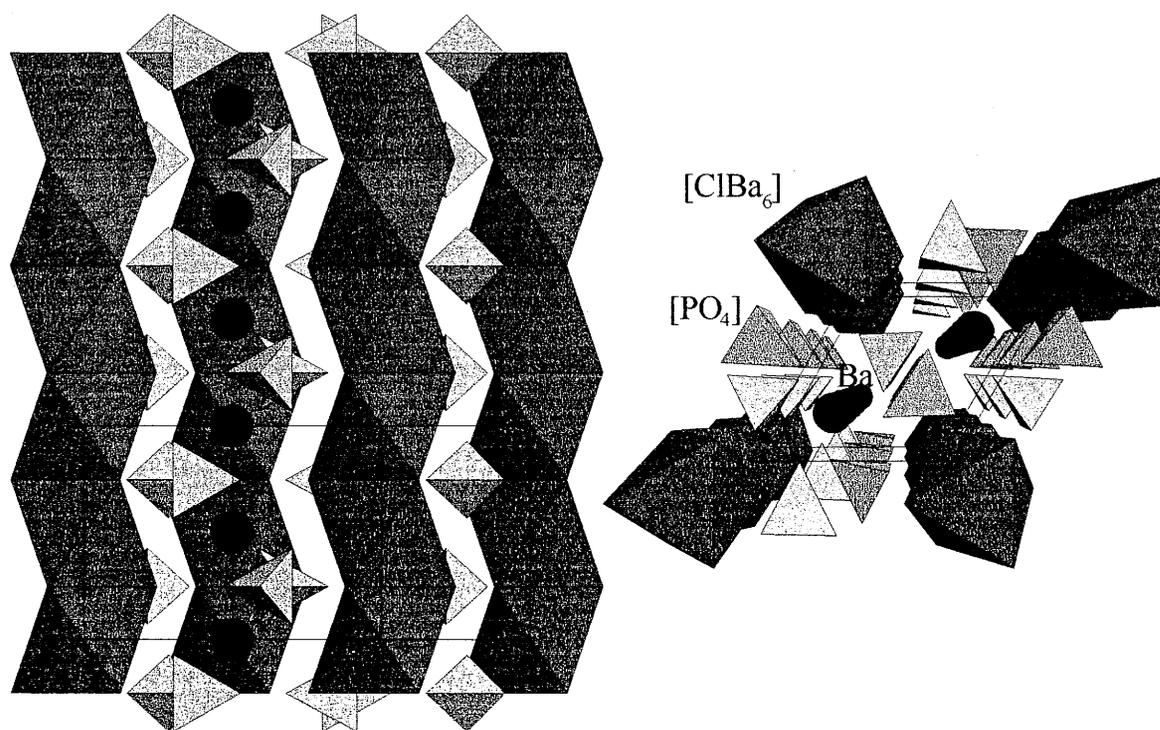


Figure 8 - Projection sur le plan (1 0 0) et perspective selon [0 0 1]
de la structure cristalline de $Ba_5(PO_4)_3Cl$

2 - Composés apparentés

Plusieurs études ont montré qu'il était possible d'insérer au sein du réseau précédemment décrit d'autres entités que des groupements phosphates. Ce réseau est effectivement commun aux composés $Ba_5(ReO_5)_3Cl$ [15], $(K_3Ba_7)Al_6F_{33}Cl_2$ [16], $Ba_{10}(MnFeF_{10}Cl)_3ClF$ et $Ba_{10}(FeCrF_{10}Cl)_3ClF$ [17].

La structure de $Ba_5(ReO_5)_3Cl$ dérive de celle de $Ba_5(PO_4)_3Cl$ par la substitution aux groupements phosphate de pyramides à base carrée $[ReO_5]$ [15]. Cette substitution modifie la symétrie du réseau, et la structure est décrite dans le groupe d'espace $P6_3cm$. La figure 9 représente une projection sur le plan $(1\ 0\ 0)$ ainsi qu'une vue en perspective selon l'axe z .

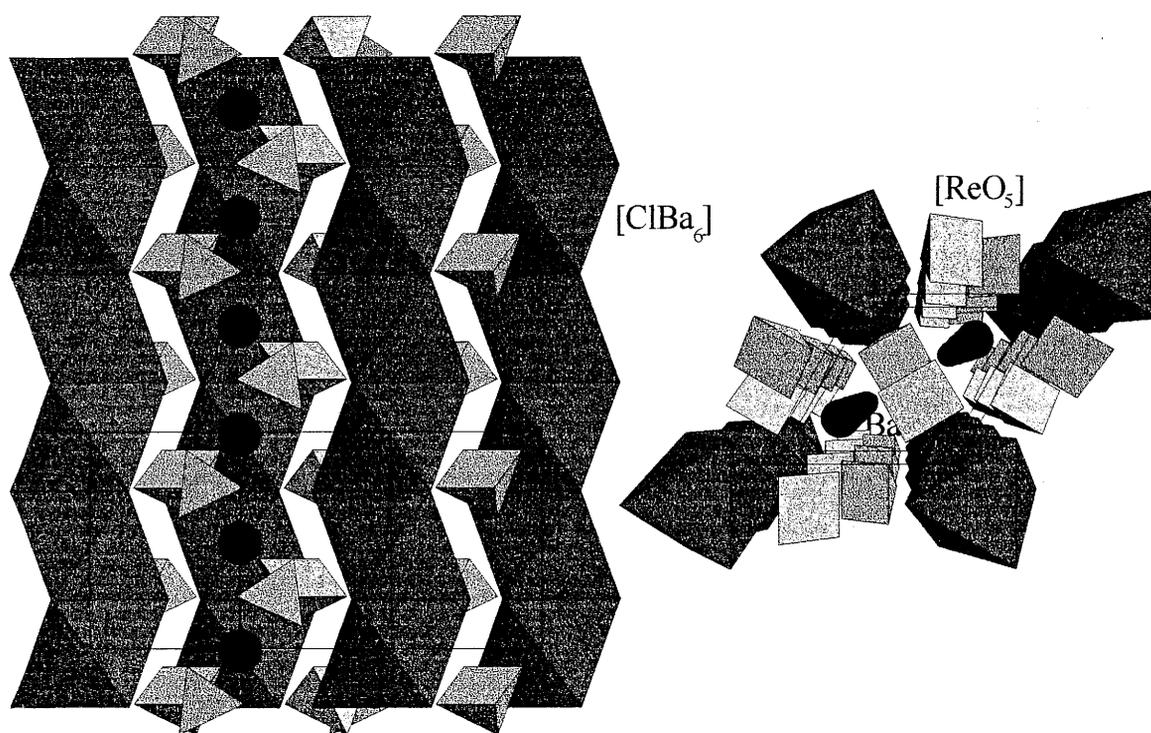


Figure 9 - Projection sur le plan $(1\ 0\ 0)$ et perspective selon $[0\ 0\ 1]$
de la structure cristalline de $Ba_5(ReO_5)_3Cl$

Il est très facile de remplacer par la pensée une paire de pyramides isolées par un dimère constitué de deux octaèdres, le cation ne bougeant pas. La structure qu'on obtient alors, moyennant une substitution partielle du potassium au baryum, est très proche de celle de $K_3Ba_7Al_6F_{33}Cl_2$ [16]. La structure représentée en figure 10 selon les mêmes orientations que précédemment, est une structure idéale. La structure réelle est décrite dans une maille triple avec $\vec{a}' = -\vec{a} - 2\vec{b}$ et $\vec{b}' = 2\vec{a} + \vec{b}$ ($P\bar{3}m1$).

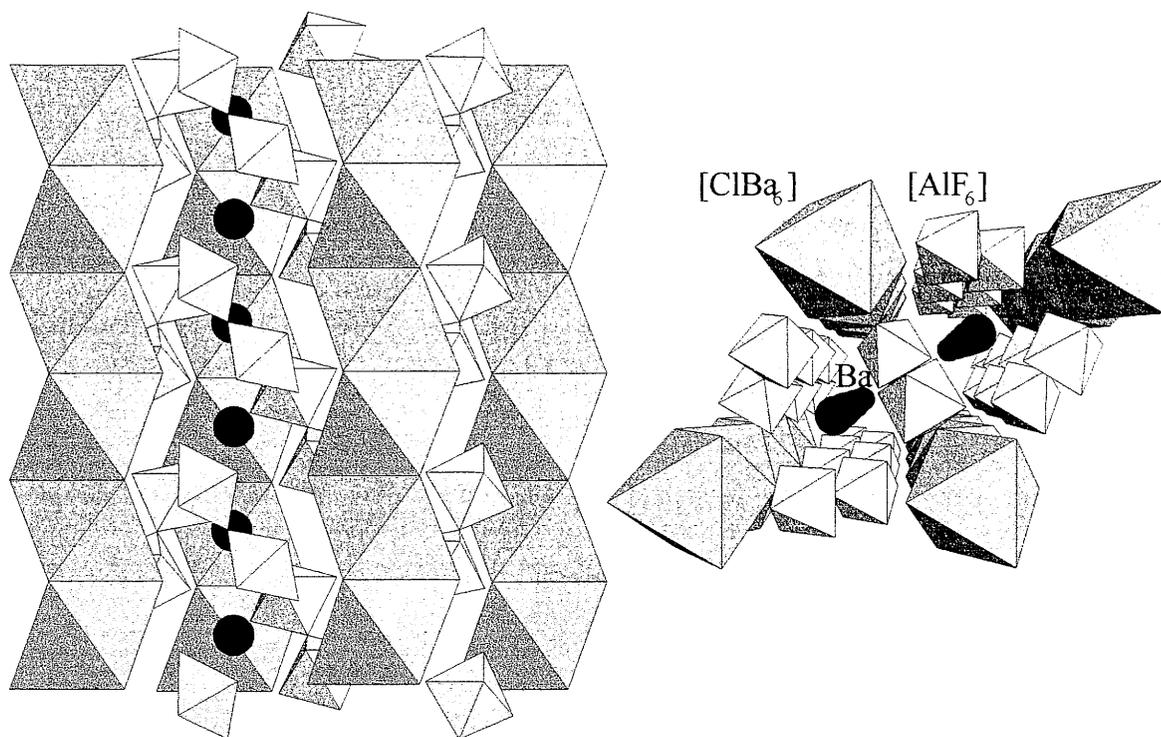


Figure 10 - Projection sur le plan (1 0 0) et perspective selon [0 0 1]
de la structure cristalline de $K_3Ba_7Al_6F_{33}Cl_2$.

Le dernier exemple que nous donnerons enfin, afin d'illustrer la grande adaptabilité du réseau "apatite" à des groupes insérés variés, est celui de $Ba_{10}(MnFeF_{10}Cl)_3FCl$ [17]. Dans ce composé, ainsi que dans le composé isostructural $Ba_{10}(FeCrF_{10}Cl)_3FCl$, les dimères sont conservés, mais un des deux anions situés à l'extrémité du dimère est un atome de chlore. Parallèlement, un fluor se substitue au chlore dans un octaèdre $[ClBa_6]$ sur deux. Le réseau de base idéal est alors constitué de chaînes d'octaèdres alternés de manière ordonnée $[ClBa_6]/[FBa_6]$, comme le montre la figure 11.

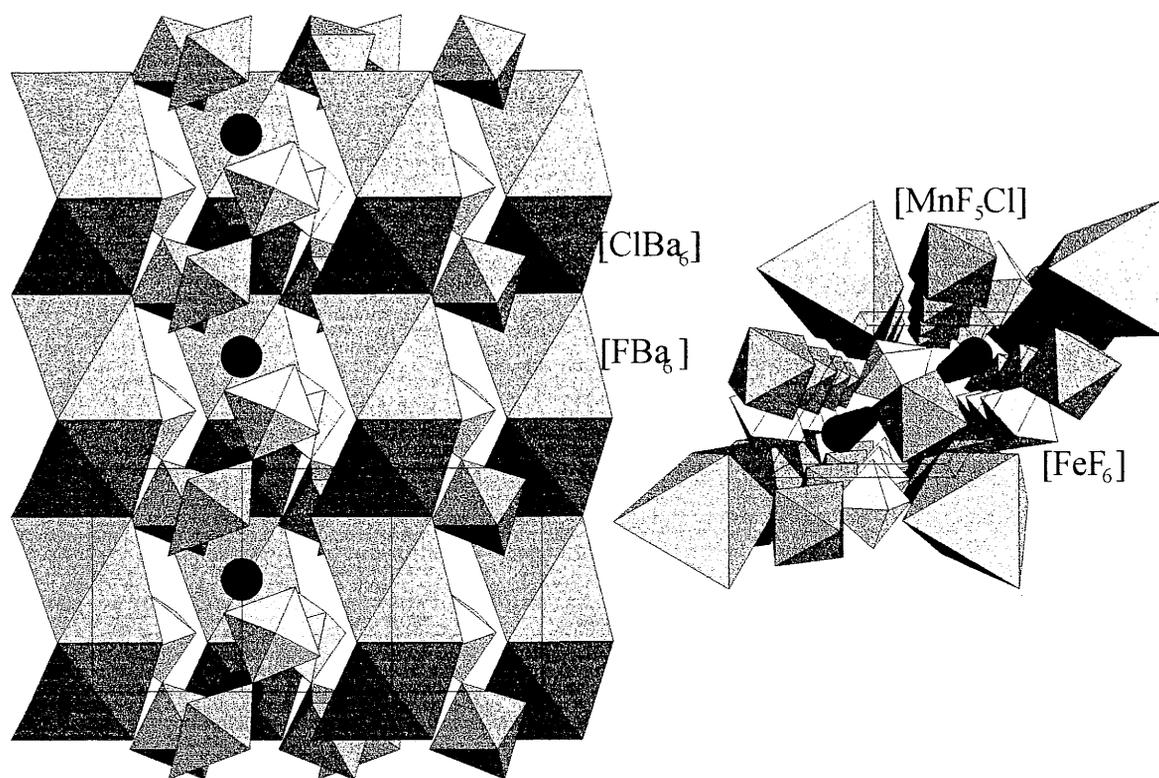


Figure 11 - Projection sur le plan (1 0 0) et perspective selon [0 0 1]
de la structure de $\text{Ba}_{10}(\text{MnFeF}_{10}\text{Cl})_3\text{Cl}$

3 - Relation avec $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$

Les brefs rappels bibliographiques qui précèdent nous ont permis de montrer qu'il était possible de faire varier la nature des atomes du réseau "apatite", et également la nature des entités insérées dans ce réseau. La structure de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$ montre qu'il est également possible de modifier la nature même de ce réseau.

Il est en effet possible de décrire cette structure en soulignant le rapport étroit avec les structures précédemment décrites. Dans $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$, les colonnes d'octaédres $[\text{ClBa}_6]$ liés par les faces sont remplacées par des colonnes où un prisme trigonal $[\text{ClBa}_6]$ succède à deux octaédres. Les atomes de baryum situés en $(1/3, 2/3, 1/2)$ et $(1/3, 2/3, z)$ ne sont pas déplacés par rapport au réseau "apatite". A l'intérieur de ce réseau serpentent les chaînes $[\text{Cu}_4\text{F}_{17}]$. Une représentation de la structure dans ce schéma est donnée en figure 12. En fait, il est plus approprié de parler d'une succession de blocs apatite dont l'épaisseur correspond aux deux octaédres $[\text{ClBa}_6]$ liés par une face. Au sein de ces blocs, les atomes de baryum, de cuivre et de chlore se retrouvent dans les positions qui correspondent approximativement à celles des atomes constituant le carbure $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$. Deux octaédres et

une bipyramide à base triangulaire forment un trimère. La connexion entre les blocs est assurée, au niveau de ces trimères, par les plans carrés $[\text{CuF}_4]$, et au niveau des octaèdres de baryum, par le prisme trigonal $[\text{ClBa}_6]$.

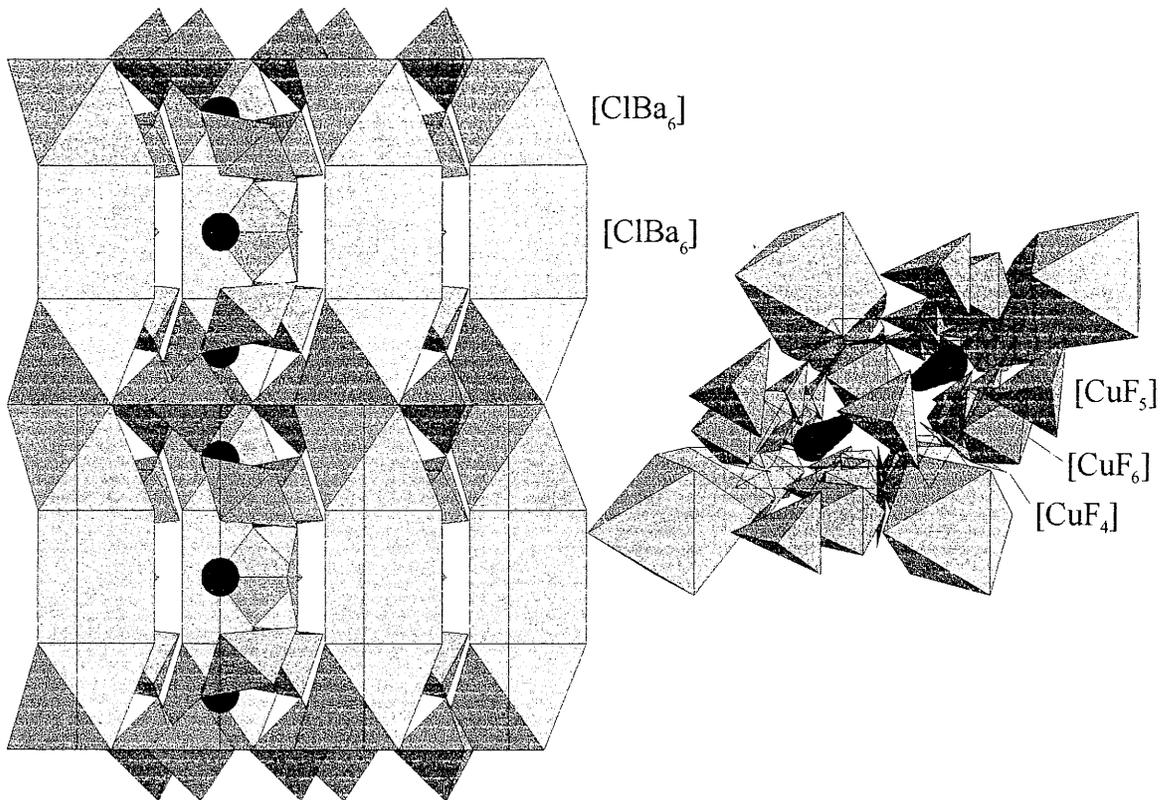


Figure 12 - Projection sur le plan (1 0 0) et perspective selon [0 0 1]
de la structure de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$

Le tableau VI résume les paramètres de maille et les groupes d'espace pour les composés dérivant de l'apatite dont nous avons parlé. Il est évident que ces paramètres ne sont pas très proches les uns des autres, à cause de la grande variété des entités insérées. Le paramètre c reste cependant voisin de 8\AA , ce qui correspond à la hauteur de deux octaèdres. Dans le cas de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$, on peut vérifier que c obéit à peu près à la relation :

$$c = \frac{c_{\text{ap}}}{2} \left(1 + 1 + \sqrt{\frac{3}{2}} \right). \text{ Le rapport } \sqrt{\frac{3}{2}} \text{ est introduit pour mieux tenir compte de la}$$

différence de hauteur entre un octaèdre et un prisme, sur la base d'empilement compact de sphères dures (ce qui n'est bien sûr pas le cas ici).

	a(Å)	c(Å)	Groupe	Ref.
Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl	10,250	7,640	P6 ₃ /m	[9]
Ba ₅ (CrO ₄) ₃ Cl	10,500	7,730	P6 ₃ /m	[11]
Ba ₅ (VO ₄) ₃ Cl	10,560	7,760	P6 ₃ /m	[12]
Ba ₅ (MnO ₄) ₃ Cl	10,459	7,762	P6 ₃ /m	[13]
Ba ₅ (ReO ₅) ₃ Cl	10,926	7,782	P6 ₃ cm	[15]
(K ₃ Ba ₇)Al ₆ F ₃₃ Cl ₂ (sous-maille)	10,891	7,636	P $\bar{3}$ m1	[16]
Ba ₁₀ (MnFeF ₁₀ Cl) ₃ FCl	11,069	8,157	P31m	[17]
Ba ₁₀ (FeCrF ₁₀ Cl) ₃ FCl	11,061	8,160	P31m	[17]
Ba ₅ Cu ₄ F ₁₇ Cl	10,731	12,803	P $\bar{6}$ 2m	

TABLEAU VI - Paramètres de maille et groupes d'espace de quelques composés "apatitique"

IV - PROPRIETES MAGNETIQUES

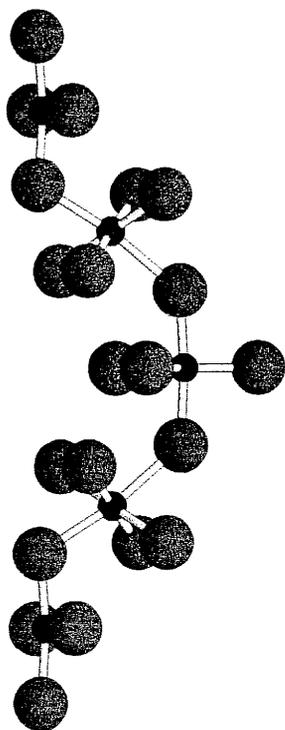
Les mesures magnétiques effectuées sur $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$ ont été faites sur une petite quantité de cristaux triés ($m = 19,45mg$), à cause de l'absence de préparations suffisamment pures. La variation thermique du produit χT est représentée en figure 13, et montre l'existence au sein de ce matériau d'interactions ferromagnétiques. La susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss jusqu'à environ 80K (figure 14). L'extrapolation de cette loi en dehors du domaine paramagnétique nous a permis de déterminer une température paramagnétique $\theta_p = 12,7K$, et une constante de Curie $C = 1,7 \text{ uem.K.mol}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec celle attendue pour quatre cuivres divalent par mole (1,5). La mesure de l'aimantation en fonction du champ à $T = 2K$ (figure 15) montre une rapide saturation. Au dessus de $H = 40kOe$, l'aimantation reste à peu près égale à $4,38\mu_B$, ce qui correspond à la valeur attendue pour les quatre cuivre ($S = 1/2$, $g > 2$, $M \approx 4$). Malgré tout, aucune hystérèse et aucune aimantation rémanente n'ont été observées, et ce jusqu'à 1,7K. Il ne semble pas d'autre part y avoir d'ordre ferromagnétique tridimensionnel dans ce composé jusqu'à cette température, étant donné l'absence d'anomalie dans la courbe $1/\chi = f(T)$ (figure 14).

Nous avons cependant essayé de paramétrer la mesure de susceptibilité, en faisant l'hypothèse de l'existence de chaînes ferromagnétiques isolées et uniformes. Sur la base d'un hamiltonien de type Heisenberg $H_{ex} = -2J \sum_{i,j} S_i \cdot S_j$, Baker et al [18] ont proposé une expression analytique de la susceptibilité pour des chaînes ferromagnétiques de spins 1/2 :

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4k_B T} \left(\frac{1 + 5,7979916x + 16,902653x^2 + 29,376885x^3 + 29,832959x^4 + 14,036918x^5}{1 + 2,7979916x + 7,0086780x^2 + 8,6538644x^3 + 4,5743114x^4} \right)^{\frac{2}{3}} \text{ ave}$$

avec $x = \frac{J}{2k_B T}$. Les données, mesurées entre 2K et 250K, ont été corrigées de la contribution

diamagnétique des ions. Le meilleur accord a été trouvé pour $J/k = 3,9K$ et $g = 2,25$. Comme on peut le voir sur la figure 13, les données calculées sont en bon accord avec les données expérimentales. Cette valeur de J/k n'est bien entendu qu'une valeur moyenne, puisque notre modèle ne tient pas compte des différents chemins d'interaction plan carré/bipyramide, et octaèdre/bipyramide. Ces résultats montrent cependant que le comportement de chaîne s'applique bien à $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$.



L'arrangement antiferrodistoratif des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} au niveau des octaèdres $[\text{CuF}_6]$ et du plan carré $[\text{CuF}_4]$, et l'alternance des axes d'élongation et de compression des polyèdres de cuivre le long de la chaîne est en accord avec la présence d'interaction ferromagnétiques. L'ordre antiferrodistoratif est présent dans certains fluorures de cuivre divalent ferromagnétiques tels que K_2CuF_4 (ferro- 2D) ou $\text{Na}_4\text{BaCu}_3\text{F}_{12}$ (ferro- 3D). Le tableau VII résume les caractéristiques magnétiques de quelques uns de ces fluorures, et permet de montrer que la valeur du moment effectif porté par le cuivre dans $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$ reste proche de celles annoncées pour les autres composés. L'absence d'ordre tridimensionnel entre les chaînes ferromagnétiques peut s'expliquer en première approximation par la longueur de la distance Cu-Cl (2,60Å). Les distances Cu-Cl observées dans les composés ACuCl_3 ($A = \text{K}, \text{NH}_4$) sont, à titre d'exemple, de l'ordre de 2,30Å [19, 20]. On peut également penser à des problèmes de frustration (interaction antiferro dans un réseau triangulaire de chaînes ferro).

	θ_P (K)	T_c (K)	μ_{eff} (μ_B)	J/k (K)
K_2CuF_4 [21]	16	6,3	1,96	10
Cs_2CuF_4 [21, 22]	14	9,8	1,93	8,3
Rb_2CuF_4 [21]	13	—	1,99	—
Tl_2CuF_4 [21]	15	—	2,00	—
Ba_2CuF_6 [23, 24]	7,5	4,5	2,02	—
Pb_2CuF_6 [25]	8	4,8	2,21	—
$\text{Na}_4\text{BaCu}_3\text{F}_{12}$ [26]	13,8	9,7	1,95	4,5
$\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$	15	—	1,95	3,9

TABLEAU VII - Principales caractéristiques magnétiques de fluorures du cuivre divalent ferromagnétiques

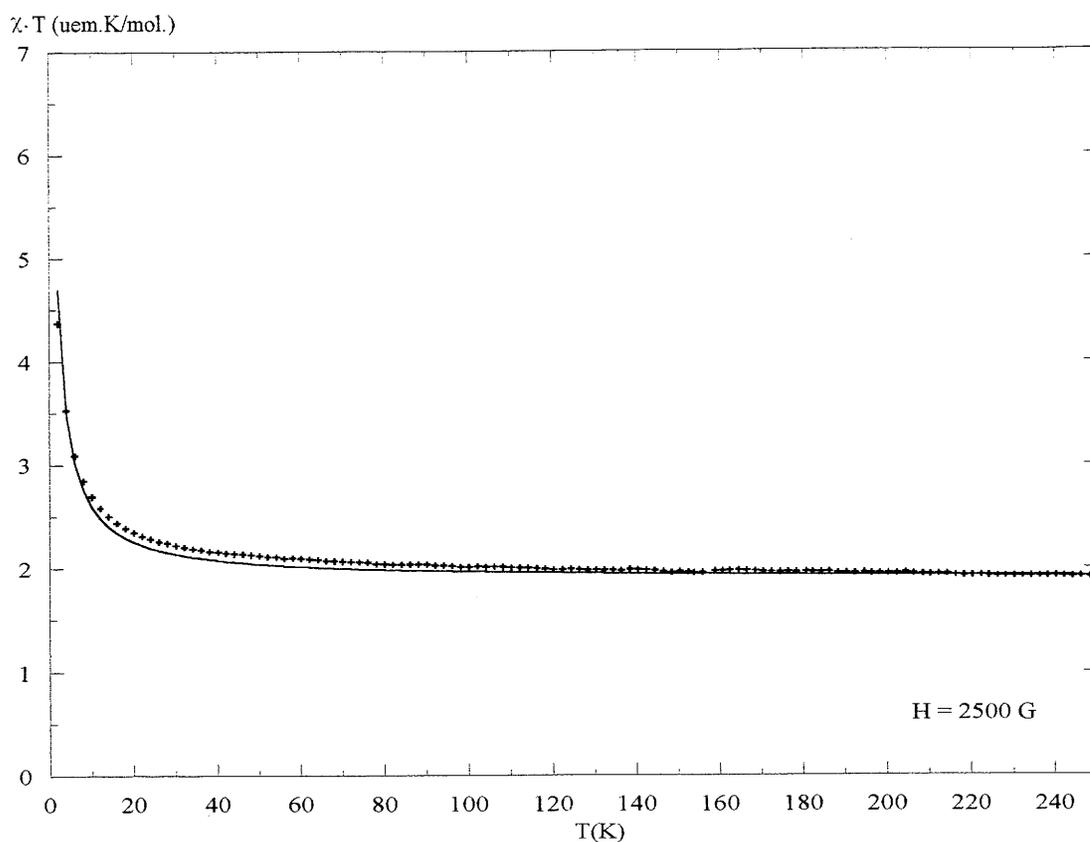


Figure 13 - Variation thermique du produit χT de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$

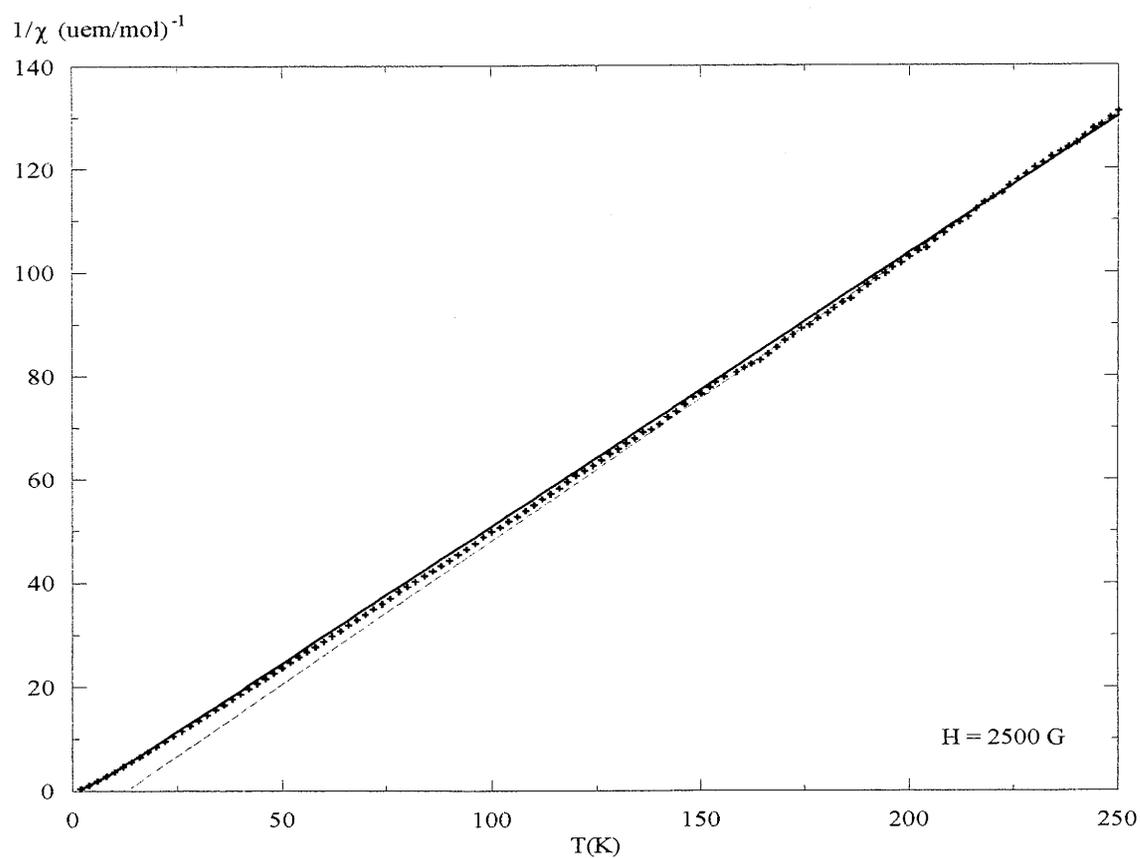


Figure 14 - Variation thermique de la susceptibilité molaire inverse de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$,

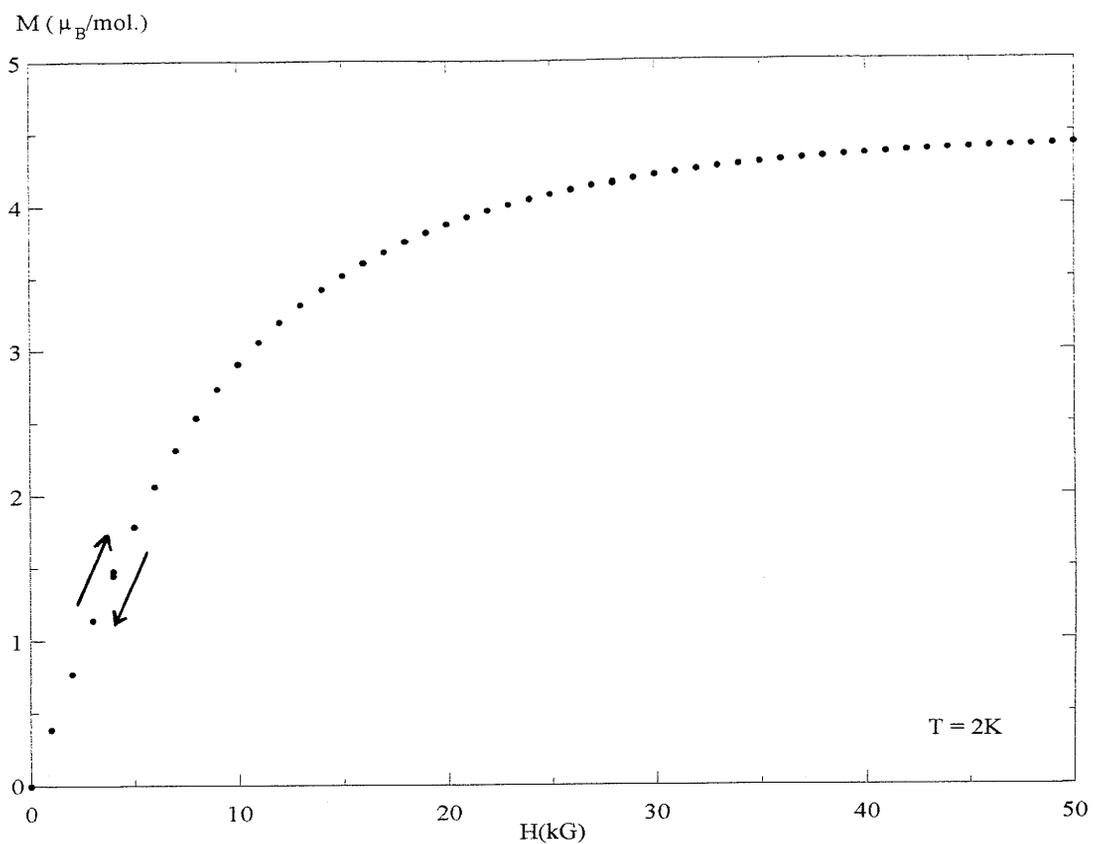


Figure 15 - Variation de l'aimantation en fonction du champ pour $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$

CONCLUSION

Nous avons déterminé la structure cristalline d'un nouveau chlorofluorure dont la formule s'écrit $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$. La structure de ce composé dérive de celle de la chlorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$.

L'apatite peut être décrite à partir de deux éléments : un squelette constitué de colonnes d'octaèdres $[\text{ClBa}_6]$ liés par les faces, et des entités insérées que sont les groupements phosphates $[\text{PO}_4]$. De nombreux travaux antérieurs ont montré qu'il était possible de faire varier la nature chimique des espèces insérées. Notre étude montre qu'il peut exister des structures similaires, mais où le squelette lui-même est modifié. Dans le cas de $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$, les colonnes sont alors constituées par la succession de deux octaèdres $[\text{ClBa}_6]$ et d'un prisme trigonal $[\text{ClBa}_6]$. Au sein de ce squelette, les atomes de cuivre occupent des positions très proches de celles des atomes centraux des polyèdres isolés dans les structures dérivant de l'apatite. L'arrangement des atomes de fluor est cependant tel qu'il donne naissance à des chaînes infinies de polyèdres de cuivre, ce qui a motivé une étude du comportement magnétique. Nous avons ainsi montré, à partir d'un modèle de chaînes de spin $\frac{1}{2}$ basé sur un hamiltonien d'échange de type Heisenberg, que les mesures pouvaient être interprétées sur la base de chaînes ferromagnétiques isolées.

L'intérêt de ce travail réside dans une possible extension de ce principe de construction à d'autres systèmes. Il serait intéressant de vérifier si ce chlorofluorure constitue un cas isolé, ou s'il est possible de mettre en évidence des composés dont la structure repose sur les mêmes bases. Ils pourraient alors constituer des systèmes magnétiques originaux.

REFERENCES

- [1] G.M. SHELDRICK, "SHELXL93". Program for the refinement of the crystal structures, University of Göttingen, Germany.
- [2] R. D. SHANNON, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 751.
- [3] E. FLÜGEL-KAHLER, *Acta Cryst.*, 1963, **16**, 1009.
- [4] K. TOMAN, *Acta Cryst.*, 1977, **B33**, 2628.
- [5] E. GEBERT, L. KIHNBORG, *Acta Chem. Scan.*, 1961, **23**, 221.
- [6] R. KIPKA, Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1976, **422**, 231.
- [7] J. HARADA, *Am. Mineral.*, 1971, **56**, 1507
- [8] K. SUDARSANAN, R.A. YOUNG, *Acta Cryst.*, 1978, **B34**, 1401.
- [9] N. NEWBERRY, *Am. Mineral.*, 1981, **66**, 1050.
- [10] E. PARTHE, W. JEITSCHKO, V. SADAGOPAN, *Acta Cryst.*, 1965, **19**, 1031.
- [11] M. BANKS, S. JAUNARAJA, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 78.
- [12] JCPDS-ICDD, Powder Diffraction File 2, 1994
- [13] GRISAFE, *J. Solid State Chem.*, 1970, **2**, 160.
- [14] K. JACK, *J. Mater. Science*, 1976, **11**, 1135.
- [15] M.-S. SCHRIEWER, W. JEITSCHKO, *J. Solid State Chem.*, 1993, **107**, 1.
- [16] A. LE BAIL, A. HEMON RIBAUD, G. COURBION, *J. Solid State Chem.*, 1993, **107**, 234.
- [17] J. DARRIET, à publier.
- [18] G. H. Jr BAKER, G. S. RUSHBROOKE, H. E. GILBERT, *Phys. Rev*, 1964, **A135**, 1272.
- [19] R. D. WILLET, C. Jr DWIGGINS, R. F. KRUEH R.E. RUNDLE, *J. Chem. Phys.* 1963, **38**, 2429.
- [20] P. H. VOSSOS, L. D. JENNINGS, R. E. RUNDLE, *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1590.
- [21] W. RÜDORFF, G. LINCKE, D. BABEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1963, **320**, 149.

- [22] J.-M. DANCE, J. GRANNEC, A. TRESSAUD, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1976, **283C**, 115.
- [23] J. RENAUDIN, J. PANNETIER, G. FERREY, *Solid State Comm.*, 1985, **55**, 873.
- [24] H. G. VON SCHNERING, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1967, **1**, 1.
- [25] J.-M. DANCE, *Mat. Res. Bull.* 1985, **20**, 431.
- [26] A. de KOZAK, M. SAMOUËL, J. RENAUDIN, G. FERREY, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1990, **27**, 771.

CONCLUSION GENERALE

Si l'essentiel des résultats a déjà été commenté dans les conclusions relatives à chaque partie, nous pouvons essayer de les regarder à la lumière des objectifs que nous nous étions fixés.

Ces objectifs, explicités dans l'introduction générale, étaient de synthétiser de nouvelles phases susceptibles de présenter un comportement magnétique original, marqué par une dimensionnalité réduite.

Les investigations menées dans les systèmes $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - LaTiO_3 et BaF_2 - BaCl_2 - MF_2 nous ont conduit à l'étude de nouvelles phases dont la structure dérive de la perovskite par l'existence de plans de cisaillement périodiques.

Dans le cas des phases de la série homologue $\text{La}_n\text{Ti}_{n-8}\text{O}_{3n}$, dont les structures dérivent de celles de différents polytypes de perovskites hexagonales, ces plans de cisaillement sont parallèles au plan (1 1 1) de la perovskite, c'est à dire aux plans compacts LaO_3 . Le cisaillement s'accompagne localement dans ces phases d'un passage à un empilement de type hexagonal de deux couches LaO_3 , les sites octaédriques créés entre ces deux couches étant vides. Ce phénomène est à l'origine de la non-stœchiométrie cationique observée dans ces phases, le déficit en titane pouvant être directement relié à la distance moyenne entre deux plans de cisaillement.

Dans le cas de la série $\text{Ba}_2\text{MM}'\text{F}_7\text{Cl}$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), les plans de cisaillement sont parallèle au plan (1 1 0) de la perovskite, et la périodicité correspond à une épaisseur de deux octaèdres. La structure de ces phases dérive en fait de celle des composés de la série BaMF_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). La substitution ordonnée du chlore au fluor conduit à un nouveau type structural, du à un différent type de rotation coopérative des octaèdres $[\text{MF}_5\text{Cl}]$ au sein du feuillet perovskite. Ces phases constituent un système magnétique quasi-bidimensionnel, et les composés de la série BaMF_4 ont fait d'ailleurs l'objet de nombreuses études. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude comparative des deux séries. Il ressort de cette étude que la présence du chlore ne modifie que peu les interactions magnétiques, ce qui n'est en soi pas surprenant. Les principales différences sont donc liées aux modifications structurales associées, ce qui se traduit par exemple dans le cas de $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$ par l'apparition d'une transition magnétique dépendant du champ. Nous proposons une explication qualitative sur la base de l'interprétation des expériences de diffraction de neutrons.

L'étude de ces deux systèmes correspond donc bien aux objectifs que nous nous étions fixés. Dans le cadre de l'étude sur les chlorofluorures, l'étude du système Ba-Cu-F-Cl nous a en outre permis de caractériser un nouveau composé $\text{Ba}_5\text{Cu}_4\text{F}_{17}\text{Cl}$. Dans le cas de ce composé, les atomes magnétiques constituent des chaînes infinies ferromagnétiques. Nous avons de plus montré que la structure de ce composé pouvait être reliée à la structure de l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. Ce point est particulièrement intéressant, puisqu'il permet d'imaginer de nouvelles phases dont les critères correspondent aux objectifs fixés, puisqu'elles présenteraient des systèmes magnétiques de dimensionnalité très réduite.

Imaginer à partir de la perovskite ou de l'apatite, le principe reste le même, il reste à l'appliquer...

ANNEXE

TABLEAU A1 - Tableau d'indexation du diagramme de diffraction des rayons X
sur poudre de $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

$a = 5,576(1)\text{\AA}$, $c = 21,998(1)\text{\AA}$, $P\bar{3}c1$ (n°165)

I/I_0	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	h k l	I/I_0	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	h k l
5	4,83	4,83	1 0 0	1	1,825	1,825	2 1 0
14	4,43	4,43	1 0 2	2	1,815	1,814	2 0 8
2	3,67	3,67	0 0 6	2	1,801	1,800	2 1 2
16	3,63	3,63	1 0 4	5	1,732	1,732	2 1 4
100	2,921	2,920	1 0 6	7	1,727	1,727	1 1 10
3	2,790	2,789	1 1 0	10	1,714	1,714	1 0 12
1	2,703	2,702	1 1 2	23	1,634	1,634	1 2 6
2	2,415	2,414	2 0 0	6	1,626	1,626	2 0 10
2	2,390	2,390	1 0 8	13	1,610	1,609	3 0 0
9	2,359	2,358	2 0 2	1	1,593	1,592	3 0 2
2	2,219	2,219	1 1 6	1	1,532	1,531	1 1 12
17	2,211	2,210	2 0 4	1	1,520	1,520	2 1 8
11	2,201	2,200	0 0 10	1	1,494	1,494	1 0 14
46	2,016	2,016	2 0 6	8	1,460	1,460	2 0 12
4	2,003	2,002	1 0 10	1	1,404	1,404	1 2 10
2	1,958	1,957	1 1 8	9	1,394	1,394	2 2 0
1	1,834	1,833	0 0 12	1	1,389	1,389	3 0 8

TABLEAU A2 - Tableau d'indexation du diagramme de diffraction des rayons X
sur poudre de $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$

$a = 5,565(1)\text{\AA}$, $c = 118,376(4)\text{\AA}$, $R\bar{3}c$ (n°167)

I/I_0	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	h k l	I/I_0	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	h k l
3	4,94	4,93	0 0 24	1	2,423	2,423	1 1 24
5	4,80	4,80	0 1 2	2	2,408	2,408	2 0 2
4	4,76	4,76	1 0 4	2	2,402	2,402	0 2 4
3	4,58	4,58	0 1 8	1	2,378	2,378	2 0 8
12	4,46	4,46	1 0 10	1	2,361	2,361	0 2 10
3	4,19	4,19	0 1 14	7	2,350	2,349	0 1 44
2	4,03	4,04	1 0 16	1	2,318	2,317	2 0 14
2	3,95	3,95	0 0 30	1	2,292	2,291	0 2 16
3	3,73	3,74	0 1 20	1	2,274	2,274	1 1 30
10	3,58	3,58	1 0 22	1	2,269	2,270	1 0 46
2	3,310	3,310	0 1 26	2	2,232	2,232	2 0 20
2	3,289	3,288	0 0 36	16	2,199	2,199	0 2 22
2	3,178	3,178	1 0 28	1	2,130	2,130	2 0 26
100	2,935	2,934	0 1 32	1	2,125	2,125	0 1 50
3	2,822	2,822	1 0 34	1	2,124	2,124	1 1 36
3	2,816	2,818	0 0 42	1	2,094	2,093	0 2 28
83	2,783	2,783	1 1 0	1	2,058	2,058	1 0 52
32	2,755	2,755	1 1 6	36	2,018	2,019	2 0 32
1	3,678	2,678	1 1 12	2	1,981	1,981	0 2 34
1	2,617	2,616	0 1 38	1	1,868	1,868	0 2 40
1	2,563	2,562	1 1 18	1	1,821	1,821	1 2 2
1	2,467	2,467	0 0 48	2	1,817	1,818	2 1 4

TABLEAU A2 - (suite)

I/I_0	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc}}(\text{Å})$	h k l	I/I_0	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc}}(\text{Å})$	h k l
2	1,808	1,808	1 2 8	6	1,601	1,601	3 0 6
3	1,801	1,800	2 1 10	1	1,508	1,508	1 2 44
3	1,795	1,795	2 0 44	10	1,391	1,391	2 2 0
1	1,781	1,781	1 2 14	7	1,388	1,388	2 2 6
1	1,769	1,769	2 1 16	1	1,331	1,331	3 1 14
1	1,759	1,759	0 2 46	2	1,327	1,328	1 3 10
2	1,741	1,741	1 2 20	2	1,320	1,320	3 1 14
16	1,726	1,725	2 1 22	1	1,315	1,315	1 3 16
1	1,689	1,689	2 0 50	1	1,312	1,312	2 2 30
1	1,655	1,655	0 2 52	2	1,304	1,304	3 1 20
27	1,633	1,634	1 2 32	8	1,296	1,297	1 3 22
2	1,614	1,614	2 1 34	8	1,257	1,257	3 1 32
14	1,607	1,606	3 0 0	1	1,2448	1,2448	1 3 34

TABLEAU A3 - Tableau d'indexation du diagramme de diffraction des rayons X
sur poudre de $\text{La}_6\text{Ti}_5\text{O}_{18}$

$$a = 5,586(1)\text{\AA}, c = 39,735(8)\text{\AA}, R \bar{3}c (n^\circ 167)$$

I/I_0	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	h k l	I/I_0	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	h k l
3	4,80	4,80	1 0 1	3	1,922	1,922	1 1 15
2	4,69	4,70	0 1 2	1	1,897	1,897	0 2 13
2	4,41	4,42	0 0 9	2	1,841	1,841	2 0 14
15	4,35	4,35	1 0 4	2	1,820	1,821	1 2 2
15	3,68	3,68	1 0 7	3	1,798	1,798	2 1 4
2	3,47	3,47	0 1 8	5	1,741	1,740	2 1 7
3	3,069	3,070	1 0 10	7	1,732	1,733	0 2 16
100	2,894	2,894	0 1 11	12	1,692	1,692	1 0 22
97	2,792	2,793	1 1 0	29	1,631	1,631	1 2 11
1	2,447	2,448	0 1 14	17	1,613	1,613	3 0 0
2	2,413	2,414	0 2 1	2	1,565	1,566	1 1 21
5	2,359	2,360	1 1 9	1	1,510	1,510	1 0 25
9	2,350	2,350	0 2 4	8	1,447	1,447	0 2 22
18	2,225	2,225	0 2 7	11	1,396	1,396	2 2 0
11	2,207	2,208	0 0 18	2	1,328	1,328	0 2 25
2	2,175	2,175	2 0 8	4	1,302	1,302	3 0 18
2	2,067	2,066	0 2 10	8	1,284	1,285	2 1 22
50	2,010	2,010	2 0 11	9	1,257	1,257	3 1 11

TABLEAU A4 - Tableau d'indexation du diagramme de diffraction des rayons X
sur poudre de Ba₂Mn₂F₇Cl

a = 7,941(1)Å, b = 5,886(1)Å, c = 8,993(1)Å, β = 106,52(1)°, P2₁/m (n°11)

I/I ₀	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	h k l	I/I ₀	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	h k l
15	7,60	7,61	1 0 0	40	2,217	2,216 2,215	2 2 -2 1 2 2
20	4,64	4,66	1 1 0	5	2,153	2,155 2,155	0 0 4 2 2 1
10	4,32	4,31 4,31	1 0 -2 0 0 -2	10	2,026	2,026 2,024	2 1 -4 0 1 4
65	3,80	3,81	2 0 0	15	1,957	1,959 1,957	4 0 -2 3 0 2
100	3,48	3,48 3,48	1 1 -2 0 1 2	10	1,940	1,937 1,935	3 0 -4 1 0 4
55	3,368	3,368 3,368	2 0 -2 1 0 2	25	1,915	1,915 1,914	3 2 -2 2 2 2
95	3,193	3,196	2 1 0	25	1,842	1,840 1,838	3 1 -4 1 1 4
5	2,985	2,984	1 0 -3	10	1,810	1,811	4 1 0
25	2,942	2,943	0 2 0	40	1,785	1,787 1,786 1,786	1 2 -4 1 3 -2 0 3 2
25	2,534	2,538	3 0 0	15	1,744	1,744	2 3 0
15	2,430	2,431 2,431	1 2 -2 0 2 2	5	1,584 1,583	1,584 1,583	5 0 -2 4 0 2
25	2,324	2,328 2,319 2,318	2 2 0 3 1 -2 2 1 2	5	1,549	1,549 1,548	3 3 -2 2 3 2
90	2,251	2,248	1 0 -4				

TABLEAU A5 - Tableau d'indexation du diagramme de diffraction des rayons X
sur poudre de Ba₂Fe₂F₇Cl

$a = 7,830(1)\text{\AA}$, $b = 5,800(1)\text{\AA}$, $c = 9,003(1)\text{\AA}$, $\beta = 106,71(2)^\circ$, $P2_1/m$ ($n^\circ 11$)

I/I_0	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	h k l	I/I_0	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	h k l
20	7,49	7,50	1 0 0	35	2,192	2,191 2,191	2 2 -2 1 2 2
15	4,59	4,59	1 1 0	5	2,156	2,156	0 0 4
5	4,31	4,31 4,31	1 0 -2 1 0 2	5	2,124	2,126	2 2 1
100	3,75	3,75	2 0 0	5	2,023	2,021 2,021	2 1 -4 0 1 4
85	3,46	3,46 3,46	1 1 -2 0 1 2	15	1,936	1,935 1,935	4 0 -2 3 0 2
30	3,348	3,345 3,345	2 0 -2 1 0 2	15	1,893	1,892	3 2 -2 2 2 2
75	3,149	3,149	2 1 0	15	1,833	1,831 1,831	3 1 -4 1 1 4
1	2,982	2,986	1 0 -3	20	1,784	1,784 1,780	4 1 0 1 2 -4
25	2,901	2,900	0 2 0	10	1,765	1,764 1,764	1 3 -2 0 3 2
30	2,501	2,500	3 0 0	10	1,719	1,718	2 3 0
10	2,408	2,4063 2,4063	1 2 -2 0 2 2	5	1,674	1,674 1,674 1,673 1,673	2 3 -2 1 3 2 4 0 -4 2 0 4
40	2,294	2,294 2,294 2,293	2 2 0 3 1 -2 2 1 2	10	1,610	1,609 1,609 1,607 1,607	4 2 -2 3 2 2 3 2 -4 1 2 4
35	2,254	2,251	1 0 -4	5	1,564	1,563 1,563	5 0 -2 4 0 2

TABLEAU A6 - Tableau d'indexation du diagramme de diffraction des rayons X
sur poudre de Ba₂Co₂F₇Cl

a = 7,695(1)Å, b = 5,787(1)Å, c = 8,940(1)Å, β = 106,92(1)°, P2₁/m (n°11)

I/I ₀	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	h k l	I/I ₀	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	h k l
10	7,37	7,36	1 0 0	30	2,180	2,177 2,177	2 2 -2 1 2 2
15	4,55	4,55	1 1 0	5	2,138	2,138	0 0 4
5	4,29	4,28 4,28	1 0 -2 0 0 2	5	2,105	2,106	2 2 1
65	3,68	3,68	2 0 0	5	2,008	2,006 2,006	2 1 -4 0 1 4
100	3,445	3,440 3,439	1 1 -2 0 1 2	15	1,914	1,910 1,910	3 0 -4 1 0 4
35	3,309	3,306 3,304	2 0 -2 1 0 2	10	1,907	1,904 1,903	4 0 -2 3 0 2
75	3,110	3,106	2 1 0	15	1,877	1,874 1,874	3 2 -2 2 2 2
10	2,968	2,965	1 0 -3	15	1,817	1,815 1,814	3 1 -4 1 1 4
30	2,899	2,894	0 2 0	10	1,771	1,769	1 2 -4
10	2,873	2,871 2,869	2 1 -2 1 1 2	20	1,755	1,754	4 1 0
20	2,456	2,454	3 0 0	10	1,711	1,709	2 3 0
10	2,401	2,397 2,397	1 2 -2 0 2 2	5	1,670	1,666 1,666	2 3 -2 1 3 2
20	2,278	2,275	2 2 0	5	1,655	1,653 1,652	4 0 -4 2 0 4
30	2,266	2,264 2,263	3 1 -2 2 1 2	10	1,591	1,595 1,595 1,590 1,590	3 2 -4 1 2 4 4 2 -2 3 2 2
35	2,237	2,235	1 0 -4				

TABLEAU A7 - Tableau d'indexation du diagramme de diffraction des rayons X
sur poudre de Ba₂Ni₂F₇Cl

a = 7,625(1)Å, b = 5,778(1)Å, c = 8,806(1)Å, β = 106,73(1)°, P2₁/m (n°11)

Intensité	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	h k l	Intensité	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	h k l
5	7,30	7,30	1 0 0	40	2,244	2,244 2,244	2 1 2
20	4,53	4,53	1 1 0	35	2,206	2,202	1 0 -4
5	4,21	4,21 4,22	0 0 2 1 0 -2	50	2,166	2,164 2,163	1 2 2 2 2 -2
50	3,65	3,65	2 0 0	5	1,984	1,981 1,980	0 1 4 2 1 -4
100	3,41	3,41 3,41	0 1 2 1 1 -2	25	1,888	1,886 1,886 1,885 1,885	3 0 2 1 0 4 4 0 -2 3 0 -4
45	3,269	3,267 3,264	1 0 2 2 0 -2	20	1,863	1,862 1,862	2 2 2 3 2 -2
80	3,089	3,087	2 1 0	25	1,795	1,793 1,792	1 1 4 3 1 -4
5	2,930	2,920	1 0 -3	40	1,753	1,752 1,752 1,751	0 3 2 1 3 -2 1 2 -4
35	2,888	2,889	0 2 0	20	1,742	1,741	4 1 0
5	2,844	2,844 2,842	1 1 2 2 1 -2	15	1,705	1,704	2 3 0
15	2,437	2,434	3 0 0	5	1,634	1,634 1,632	2 0 4 4 0 -4
20	2,387	2,383 2,383	0 2 2 1 2 -2	20	1,580	1,579 1,579 1,579 1,578	3 2 2 1 2 4 4 2 -2 3 2 -4
35	2,267	2,266	2 2 0				

TABLEAU A8 - Tableau d'indexation du diagramme de diffraction des rayons X
sur poudre de Ba₅Cu₄F₁₇Cl

$a = 10,731(1)\text{Å}$, $c = 12,803(2)\text{Å}$, $P\bar{6}2m$ (n°189)

Intensité	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	h k l	Intensité	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	h k l
5	12,73	12,80	0 0 1	10	2,689	2,683	2 2 0
5	6,35	6,40	0 0 2	1	2,551	2,560	0 0 5
1	5,42	5,37	1 1 0	5	2,500	2,507	3 0 3
5	5,24	5,27	1 0 2	10	2,384	2,391	3 1 2
5	4,93	4,95	1 1 1	10	2,322	2,323	4 0 0
10	4,65	4,65	2 0 0	10	2,302	2,311	1 1 5
5	4,35	4,37	2 0 1	60	2,267	2,271	2 2 3
5	4,25	4,27	0 0 3	60	2,245	2,243	2 0 5
20	4,10	4,11	1 1 2	30	2,205	2,206	3 1 3
20	3,86	3,88	1 0 3	20	2,129	2,134	0 0 6
40	3,50	3,51	2 1 0	10	2,129	2,132	3 2 0
10	3,382	3,387	2 1 1	20	2,665	2,069	2 1 5
100	3,332	3,340	1 1 3	30	2,039	2,040	4 0 3
10	3,190	3,200	0 0 4	20	2,026	2,028	4 1 0
5	3,137	3,143	2 0 3	20	2,025	2,023	3 2 2
60	3,094	3,098	3 0 0	5	1,977	1,983	1 1 6
80	3,083	3,079	2 1 2	5	1,956	1,973	3 0 5
5	2,784	2,788	3 0 2	5	1,936	1,939	2 0 6
20	2,742	2,749	1 1 4	10	1,824	1,831	4 1 3
10	2,702	2,712	2 1 3	10	1,824	1,824	2 1 6

***LISTE DES
FIGURES***

PARTIE B	Pages
Figure 1 - Perovskite ABX_3	17
Figure 2 - Représentation de la perovskite dans la maille hexagonale et plan compact AX_3 .	18
Figures 3 - Projection selon $[1\ 1\ 0]$ de la maille hexagonale de quelques polytypes	20
Figure 4 - Cisaillement parallèlement à $(1\ 1\ 1)$ avec un vecteur de déplacement $1/3[1\ 1\ -2]$ dans le réseau perovskite.	21
Figures 5 - Projection selon $[1\ 1\ 0]$ de la maille de quelques composés $A_nB_{n-m}X_{3n}$	22
Figure 6 - Diagramme de diffraction observés, calculés et leur différence pour $La_5Ti_4O_{15}$	27
Figure 7 - Vue en perspective, selon $[1\ 1\ 0]$, de la structure cristalline de $La_5Ti_4O_{15}$.	31
Figure 8 - Projection selon $[1\ 1\ 0]$ de la structure de $La_5Ti_4O_{15}$, séquence d'empilement.	32
Figure 9 - Schématisation de la rotation des octaèdres pour $La_5Ti_4O_{15}$ et $La_4Ti_3O_{12}$	33
Figure 10 -Projection selon $[1\ 1\ 0]$ de la maille cristalline de $La_6Ti_5O_{18}$	34
Figure 11 -Projection selon $[1\ 1\ 0]$ de la maille cristalline de $La_9Ti_7O_{27}$	34
Figure 12 - Diagramme de diffraction observé, calculé et leur différence pour $La_9Ti_7O_{27}$	36
Figure 13 - Diagramme de diffraction expérimental pour $La_6Ti_5O_{18}$	36
Figure 14 - Clichés de diffraction des électrons en sélection d'aire pour (a) $La_4Ti_3O_{12}$, (b) $La_9Ti_7O_{27}$, (c) $La_5Ti_4O_{15}$, (d) $La_6Ti_5O_{18}$	38
Figure 15 - Cliché de diffraction électronique expérimental et profil d'intensité.	40
Figure 16 - Détermination graphique de la séquence d'empilement.	41
Figure 17 - Reconstruction des intensités diffractés pour une séquence donnée.	42
Figure 18 - Images haute résolution en axe de zone $[0\ -1\ 1\ 0]$ de (a) $La_4Ti_3O_{12}$, (b) $La_5Ti_4O_{15}$, (c) $La_6Ti_5O_{18}$, (d) $La_9Ti_7O_{27}$, (e) $La_{13}Ti_{10}O_{39}$ et (f) $La_{11}Ti_9O_{33}$	43
Figure 19 - (a) Image haute résolution, axe de zone $[1\ -1\ 0\ 0]$, de $La_5Ti_4O_{15}$ (b) Contours équi-intensité issus de la digitalisation de (a)	44
Figure 20 - Projection des atomes dans $La_5Ti_4O_{15}$, selon $[2\ 1\ 0]$	45

<i>PARTIE C</i>	<i>Pages</i>
Figure 1 - Perspective selon [0 0 1] de la structure perovskite.	52
Figure 2 - Représentation des différents types de plan de cisaillement possible dans la perovskite.	53
Figure 3 - Perspective selon [1 0 0] des structures de la série $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, pour $n = 1, 2$ ou 3 .	54
Figure 4 - Perspective selon [0 1 0] de la structure de $BaNd_2Ti_3O_{10}$	53
Figure 5 - Projection selon [0 -1 0] de la structure de $NaNbO_2F_2$	57
Figure 6 - Projection selon [0 0 1] de la structure de $NdOsO_4$	57
Figure 7 - Projection selon [1 0 0] de la structure de $BaZnF_4$	58
Figure 8 - Vue en perspective selon [0 1 0] de la structure de $Ba_2Co_2F_7Cl$	62
Figure 9 - Environnements des atomes de baryum dans $Ba_2Co_2F_7Cl$	65
Figure 10 - Environnements des atomes de cobalt dans $Ba_2Co_2F_7Cl$	66
Figure 11 - Vue en perspective de la structure de $Ba_2Co_2F_7Cl$ selon [0 -1 0] et [0 0 1]	68
Figure 12 - Vue en perspective de la structure de $BaCoF_4$ selon [1 0 0] et [0 0 1]	69
Figure 13 - Clichés de diffraction selon l'axe de zone [0 1 0]	72
Figure 14 - Projection sur le plan (a, c) de la structure de $Ba_2Co_2F_7Cl$ au voisinage d'une paroi de macle.	73
Figure 15 - Image METHR de $Ba_2Co_2F_7Cl$ montrant les deux types de défauts rencontrés.	74
Figure 16 - Evolution des volumes de maille comparée à l'évolution du rayon ionique des différents cations considérés pour la série Ba_2MMF_7Cl	76
Figure 17 - Susceptibilité molaire inverse observée et développement haute température pour $Ba_2Mn_2F_7Cl$.	78
Figure 18 - Evolution de l'aimantation molaire en fonction du champ à $T=2K$ pour $Ba_2Mn_2F_7Cl$	78
Figure 19 - Susceptibilité molaire inverse de $BaMnF_4$ pour deux atomes de manganèse.	79
Figure 20 - Susceptibilité molaire inverse de $Ba_2Co_2F_7Cl$	81
Figure 21 - Susceptibilités molaires inverses de $BaCoF_4$ pour deux atomes de cobalt.	81
Figure 22 - Susceptibilité molaire inverse et développement haute température pour $Ba_2Ni_2F_7Cl$.	83

Figure 23 - Susceptibilité molaire inverse de BaNiF ₄ , pour deux atomes de nickel.	83
Figure 24 - Variation thermique du produit χT pour Ba ₂ Ni ₂ F ₇ Cl	84
Figure 25 - Variation de l'aimantation molaire en fonction du champ, à différentes températures, pour Ba ₂ Ni ₂ F ₇ Cl	85
Figure 26 - Variation de l'aimantation en fonction du champ pour Ba ₂ Ni ₂ F ₇ Cl, mesurée selon les trois directions orthogonales a*, b et c.	88
Figure 27 - Variation thermique du champ critique.	88
Figure 28 - Diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre de Ba ₂ Co ₂ F ₇ Cl, à T = 4.2K et 300K.	91
Figure 29 - Evolution des diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre de Ba ₂ Co ₂ F ₇ Cl avec la température.	92
Figure 30 - Diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre de Ba ₂ Co ₂ F ₇ Cl à T = 4.2K, calculé, observé et leur différence.	94
Figure 31 - Variation thermique de l'intensité intégrée de la raie magnétique $\frac{1}{2} 0 1$.	96
Figure 32 - Comparatif des différentes structures magnétiques de BaCoF ₄ et de celle de Ba ₂ Co ₂ F ₇ Cl.	98
Figure 33 - Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de Ba ₂ Ni ₂ F ₇ Cl à T=1.5K et T=130K, et agrandissement du domaine $20^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ pour T=1.5K.	99
Figure 34 - Diagrammes de diffraction de neutrons expérimental, calculé et leur différence pour Ba ₂ Ni ₂ F ₇ Cl à T = 130K.	101
Figure 35 - Diagrammes de diffraction expérimental, calculé et leur différence pour Ba ₂ Ni ₂ F ₇ Cl à T=1.5K.	103
Figure 36 - Structures magnétiques de BaNiF ₄ .	110

<i>PARTIE D</i>	<i>Pages</i>
Figure 1 - Vue en perspective de la structure de $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$	123
Figure 2 - Perspective selon $[0\ 0\ 1]$ de la structure de $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$	123
Figures 3 - Environnements des atomes de baryum	124
Figures 4 - Environnement des atomes de cuivre	126, 127
Figure 5 - Vue en perspective des chaines de polyèdres dans $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$	128
Figure 6 - Projection selon $[0\ 0\ 1]$ des différents plans atomiques dans $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$	130
Figure 7 - Perspective selon $[0\ 0\ 1]$ de la structure cristalline de Mo_5Si_3C	131
Figure 8 - Projection sur le plan $(1\ 0\ 0)$ et perspective selon $[0\ 0\ 1]$ de la structure cristalline de $Ba_5(PO_4)_3Cl$	132
Figure 9 - Projection sur le plan $(1\ 0\ 0)$ et perspective selon $[0\ 0\ 1]$ de la structure cristalline de $Ba_5(ReO_5)_3Cl$	133
Figure 10 - Projection sur le plan $(1\ 0\ 0)$ et perspective selon $[0\ 0\ 1]$ de la structure cristalline de $K_3Ba_7Al_6F_{33}Cl_2$.	134
Figure 11 - Projection sur le plan $(1\ 0\ 0)$ et perspective selon $[0\ 0\ 1]$ de la structure de $Ba_{10}(MnFeF_{10}Cl)_3FCl$	135
Figure 12 - Projection sur le plan $(1\ 0\ 0)$ et perspective selon $[0\ 0\ 1]$ de la structure de $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$	136
Figure 13 - Variation thermique du produit χT de $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$	140
Figure 14 - Variation thermique de la susceptibilité molaire inverse de $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$	140
Figure 15 - Variation de l'aimantation en fonction du champ pour $Ba_5Cu_4F_{17}Cl$	141

***LISTE DES
TABLEAUX***

PARTIE B	Pages
TABLEAU I - Résumé des conditions d'acquisition et d'affinement pour $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.	26
TABLEAU II - Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes pour $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	26
TABLEAUX III - Représentation et principaux angles et distances interatomiques pour les octaèdres $[\text{TiO}_6]$	28, 29
TABLEAU IV - Représentation et principales distances interatomiques pour les trois environnements du lanthane dans $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	30
PARTIE C	
TABLEAU I - Données cristallographiques, conditions d'acquisition des données et d'affinement des paramètres pour $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$	60
TABLEAU II - Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope $B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$ pour $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$	61
TABLEAU III - Facteurs d'agitation thermiques anisotropes $^*U_{ij} \times 10^4$ pour $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$.	61
TABLEAU IV - Principales distances interatomiques (Å) dans les polyèdres de coordination du baryum	65
TABLEAU V - Principales distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$) dans les polyèdres de coordination du cobalt.	67
TABLEAU VI - Paramètres de maille pour les composés de la série $\text{Ba}_2\text{MM}'\text{F}_7\text{Cl}$, et points de fusion pour $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{F}_7\text{Cl}$ (M, M' = Mn, Fe, Co, Ni, Zn).	75
TABLEAU VII - Modes magnétiques possibles pour la position 2e, groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{m}$, $\mathbf{k} = (0\ 0\ 0)$.	90
TABLEAU VIII - Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{F}_7\text{Cl}$.	95
TABLEAU IX - Paramètres atomiques de $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$ à $T=130\text{K}$.	100
TABLEAU X - Conditions d'affinement pour le diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$ acquis à $T = 130\text{K}$.	101
TABLEAU XI - Récapitulatif des conditions communes d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$ à $T = 1.5\text{K}$.	102
TABLEAU XII - Récapitulatif des différentes solutions pour l'affinement de la structure magnétique de $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{F}_7\text{Cl}$.	109

<i>PARTIE D</i>	<i>Pages</i>
TABLEAU I - Données cristallographiques, conditions d'acquisition des données et d'affinement des paramètres pour Ba ₅ Cu ₄ F ₁₇ Cl	119
TABLEAU II - Positions atomiques et facteur d'agitation thermique isotrope B _{eq} pour Ba ₅ Cu ₄ F ₁₇ Cl	120
TABLEAU III - Facteurs d'agitation thermique anisotropes U _{ij} × 10 ⁴ pour Ba ₅ Cu ₄ F ₁₇ Cl	121
TABLEAU IV - Principales distances interatomiques Ba-X (X = F, Cl)	124
TABLEAU V - Principales distances (Å) et principaux angles (°) dans les polyèdres de coordination du cuivre	126, 127
TABLEAU VI - Paramètres de maille et groupes d'espace de quelques composés "apatitique"	137
TABLEAU VII - Principales caractéristiques magnétiques de fluorures du cuivre divalent ferromagnétiques	139