



**HAL**  
open science

# Détermination de structures cristallines et magnétiques par diffraction neutronique : application aux phosphates de types $AxM_2(PO_4)_3$ et à des fluorures magnétiques

Alain Boireau

► **To cite this version:**

Alain Boireau. Détermination de structures cristallines et magnétiques par diffraction neutronique : application aux phosphates de types  $AxM_2(PO_4)_3$  et à des fluorures magnétiques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1991. Français. NNT : 1991BOR10587 . tel-00170787

**HAL Id: tel-00170787**

**<https://theses.hal.science/tel-00170787>**

Submitted on 10 Sep 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: 688

# THÈSE

PRÉSENTÉE À

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité: SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

*Alain BOIREAU*

*Maître ès-Sciences*

**DÉTERMINATION DE STRUCTURES CRISTALLINES ET  
MAGNÉTIQUES PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE:  
APPLICATION AUX PHOSPHATES DE TYPE  $A_xM_2(PO_4)_3$   
ET À DES FLUORURES MAGNÉTIQUES**

Soutenue le 4 Décembre 1991 devant la Commission d'Examen:

MM. P. HAGENMULLER  
J. CHARVOLIN  
A. DURIF  
J. ETOURNEAU  
P. GRAVEREAU  
G. LE FLEM  
R. OLAZCUAGA  
J.L. SOUBEYROUX  
A. TRESSAUD  
P. NUÑEZ

Président  
Examineurs

Invité

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Chimie du Solide du  
C.N.R.S. de Bordeaux et de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble

*A Stéphanie,*

*à mes parents, beaux-parents*

*et à tous mes ami(e)s*

*Ce travail a été réalisé en étroite relation avec le Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de Bordeaux et avec l'Institut Laue-Langevin à Grenoble. Je remercie Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du L.C.S., grâce à qui j'ai pu bénéficier d'un environnement scientifique hors du commun à l'Institut Laue-Langevin. Il me fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER qui me fait l'honneur d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.*

*De ce travail, je suis redevable à de nombreuses personnes et je tiens à remercier tout particulièrement, Messieurs:*

*J. CHARVOLIN, Directeur de l'I.L.L., qui m'a donné toute sa confiance et qui m'a introduit au sein de l'I.L.L.*

*A. DURIF, Directeur de Recherche au CNRS à Grenoble, qui a bien voulu juger ce travail et qui m'a prodigué de précieux conseils.*

*G. LE FLEM, Directeur de Recherche au CNRS qui a dirigé une partie de cette thèse. Il m'a toujours témoigné sa confiance et bien entouré de ses conseils.*

*A. TRESSAUD, Directeur de Recherche au CNRS, qui a dirigé l'autre partie de ma thèse. Je le remercie de ses précieux conseils et pour l'éclairage qu'il a su m'apporter sur le magnétisme.*

*J.L. SOUBEYROUX, Chargé de Recherche au CNRS, à qui je témoigne toute mon amitié et une profonde reconnaissance pour l'encadrement qu'il a su m'apporter au sein de l'ILL. Sa maîtrise de la diffraction des neutrons et ses connaissances sur les matériaux me furent d'une grande aide.*

*R. OLAZCUAGA, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I, qui a su m'apporter toute la lumière sur les phosphates et à qui je témoigne une grande sympathie.*



*P. NUÑEZ, Professeur à l'Université de la Laguna à Tenerife, qui par sa maîtrise dans la préparation des fluorures m'a permis d'effectuer des études sérieuses et a su me témoigner son amitié. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.*

*P. GRAVEREAU, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I, qui m'a permis de déterminer plusieurs structures et à qui je témoigne ma reconnaissance.*

*J.M. DANCE, Chargé de Recherche, qui a su m'initier à la recherche et envers qui j'ai une profonde sympathie.*

*I. BUSSEREAU, Docteur-Ingénieur, qui m'a permis d'étudier des échantillons de bonne qualité.*

*G. CHOUTEAU, Maître de Conférences, qui m'a permis d'effectuer des études magnétiques sous champs intenses au S.N.C.I.. Pour sa gentillesse et pour ses conseils bénéfiques, je le remercie.*

*Ma reconnaissance s'adresse également à Messieurs D. BABEL et W. MASSA (Professeurs à l'Université de Marburg) pour leur collaboration à ce travail.*

*Je remercie J. RODRIGUEZ pour ses précieux conseils et T. VOGT pour m'avoir donné du temps sur D2B, tous deux membres de l'I.L.L.*

*Mes remerciements vont également à C. WILKINSON et à J. BROWN qui m'ont aidé à réaliser une expérience sur monocristal.*

*Je remercie enfin tous les techniciens et étudiants qui m'ont accompagné durant ces deux années de recherche.*

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| INTRODUCTION GÉNÉRALE ..... | 1 |
|-----------------------------|---|

**PREMIÈRE PARTIE:**

**LES PHOSPHATES DE TYPE  $A_xM_2(PO_4)_3$**

**(A=H, Li, Mg, Co, Cu<sup>I,II</sup>; M=Ti, Cr, Zr)**

|   |   |
|---|---|
| I. GÉNÉRALITÉS ET TYPES STRUCTURAUX ..... | 5 |
|---|---|

|  |   |
|--|---|
| II. LES PHOSPHATES DE TYPE NASICON ..... | 8 |
|--|---|

|                          |   |
|--------------------------|---|
| II.1. Introduction ..... | 8 |
|--------------------------|---|

|  |    |
|--|----|
| II.2. Le phosphate $Cu^I Zr_2(PO_4)_3$ ..... | 13 |
|--|----|

|                              |    |
|------------------------------|----|
| II.2.1. <i>Rappels</i> ..... | 13 |
|------------------------------|----|

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| II.2.1.1. <u>Préparation</u> ..... | 13 |
|------------------------------------|----|

|  |    |
|--|----|
| II.2.1.2. <u>Etude radiocristallographique</u> ..... | 13 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| II.2.1.3. <u>Propriétés luminescentes</u> ..... | 13 |
|---|----|

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| II.2.1.4. <u>Etude EXAES</u> ..... | 14 |
|------------------------------------|----|

|   |    |
|---|----|
| II.2.2. <i>Rappels sur la structure de <math>Cu^I Ti_2(PO_4)_3</math></i> ..... | 15 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| II.2.3. <i>Affinement de la structure de <math>Cu^I Zr_2(PO_4)_3</math></i> ..... | 16 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| II.2.3.1. <u>Diffraction des rayons X</u> ..... | 16 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| II.2.3.2. <u>Diffraction des neutrons</u> ..... | 18 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| II.2.4. <i>Description de la structure et discussion</i> ..... | 21 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| II.3. $Cu_2^I Cr Zr(PO_4)_3$ : un Nasicon enrichi en cuivre ..... | 26 |
|---|----|

|                              |    |
|------------------------------|----|
| II.3.1. <i>Rappels</i> ..... | 26 |
|------------------------------|----|

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| II.3.1.1. <u>Préparation</u> ..... | 26 |
|------------------------------------|----|

|  |    |
|--|----|
| II.3.1.2. <u>Etude radiocristallographique</u> ..... | 26 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| II.3.1.3. <u>Etude par R.P.E.</u> ..... | 26 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| II.3.1.4. <u>Etude magnétique</u> ..... | 27 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| II.3.2. <i>Affinement de la structure</i> ..... | 27 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| II.3.2.1. <u>Diffraction des rayons X</u> ..... | 27 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| II.3.2.2. <u>Diffraction des neutrons</u> ..... | 29 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| II.3.3. <i>Description de la structure et discussion</i> ..... | 33 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| <b>II.4. Description et deutération de <math>\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3</math></b>   |    |
| <b>préparé par voie solide</b> .....  | 37 |
| <b>II.4.1. Rappels sur <math>\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3</math></b> .....   | 37 |
| <b>II.4.1.1. Préparation</b> .....  | 37 |
| <b>II.4.1.2. Etude radiocristallographique</b> .....  | 38 |
| <b>II.4.1.3. Etude magnétique</b> .....   | 38 |
| <b>II.4.1.4. Etude XANES et EXAFS</b> .....   | 38 |
| <b>II.4.2. Etude de <math>\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3</math> par diffraction des neutrons</b> .....   | 40 |
| <b>II.4.2.1. Détermination des paramètres de maille et du groupe d'espace</b> .....   | 40 |
| <b>II.4.2.2. Evolution des paramètres de maille avec la température</b> .....   | 41 |
| <b>II.4.2.3. Discussion</b> .....   | 43 |
| <b>II.4.3. Deutération de: <math>\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{D}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3</math></b> ..... | 44 |
| <b>II.4.3.1. Rappels</b> .....  | 44 |
| <b>II.4.3.1.1. Elaboration de <math>\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3</math></b> .....  | 44 |
| <b>II.4.3.1.2. Etude radiocristallographique</b> .....  | 44 |
| <b>II.4.3.1.3. Propriétés luminescentes</b> .....   | 45 |
| <b>II.4.3.1.4. Etude Infrarouge</b> .....   | 45 |
| <b>II.4.3.1.5. Etude EXAFS</b> .....  | 46 |
| <b>II.4.3.2. Deutération de <math>\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3</math> in situ suivie par diffraction des neutrons</b> .....  | 46 |
| <b>II.4.3.2.1. Affinement de la structure de <math>\text{D}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3</math> à 450°C</b> .....   | 48 |
| <b>II.4.3.2.2. Affinement de la maille à température ambiante</b> .....   | 52 |
| <b>II.4.3.2.3. Etude de la R.M.N. du proton</b> .....   | 53 |
| <b>II.4.3.2.4. Description de la structure et discussion</b> .....  | 54 |
| <b>II.5. Description et enrichissement en lithium de <math>\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3</math></b> .....   | 57 |
| <b>II.5.1. Rappels sur <math>\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3</math></b> .....   | 57 |
| <b>II.5.1.1. Préparation</b> .....  | 57 |
| <b>II.5.1.2. Etude radiocristallographique</b> .....  | 57 |
| <b>II.5.1.3. Etude magnétique</b> .....   | 58 |

|   |    |
|---|----|
| <b>II.5.1.4. Etude EXAFS</b> .....  | 59 |
| <b>II.5.2. Etude de <math>\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3</math> par diffraction des neutrons</b> .....                           | 59 |
| <b>II.5.2.1. Affinement de la maille à température ambiante</b> .....   | 59 |
| <b>II.5.2.2. Affinement de la structure à 560°C</b> .....   | 60 |
| <b>II.5.2.3. Description de la structure et discussion</b> .....  | 62 |
| <b>II.5.3. Etude d'un phosphate enrichi en Lithium: <math>\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3</math></b> .....                     | 66 |
| <b>II.5.3.1. Rappels</b> .....  | 66 |
| <b>II.5.3.1.1. Préparation</b> .....  | 66 |
| <b>II.5.3.1.2. Etude radiocristallographique</b> .....  | 67 |
| <b>II.5.3.1.3. Etude par R.P.E.</b> .....   | 67 |
| <b>II.5.3.2. Affinement de <math>\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3</math> par diffraction des rayons X et des neutrons</b> ..... | 68 |
| <b>II.5.3.3. Description de la structure et discussion</b> .....  | 72 |
| <br>  |    |
| <b>III. LES PHOSPHATES DE TYPE <math>\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3</math></b> .....  | 75 |
| <b>III.1. Introduction</b> .....  | 75 |
| <b>III.2. <math>\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3</math> préparé par voie sol-gel</b> .....   | 77 |
| <b>III.2.1. Rappels</b> .....   | 77 |
| <b>III.2.1.1. Préparation</b> .....   | 77 |
| <b>III.2.1.2. Etude radiocristallographique</b> .....   | 77 |
| <b>III.2.1.3. Etude magnétique</b> .....  | 77 |
| <b>III.2.1.4. Etude EXAFS</b> .....   | 78 |
| <b>III.2.2. Affinement de la structure par diffraction des neutrons</b> .....   | 78 |
| <b>III.2.2.1. Détermination de la maille</b> .....  | 78 |
| <b>III.2.2.2. Affinement de la structure</b> .....  | 79 |
| <b>III.2.3. Description de la structure et discussion</b> .....   | 83 |
| <b>III.3. <math>\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3</math></b> .....  | 86 |
| <b>III.3.1. Préparation et analyse chimique</b> .....   | 86 |
| <b>III.3.2. Etude radiocristallographique</b> .....   | 86 |
| <b>III.3.3. Etude par R.P.E.</b> .....  | 87 |
| <b>III.3.4. Etude magnétique</b> .....  | 87 |
| <b>III.3.5. Détermination de la maille</b> .....  | 88 |
| <b>III.3.6. Evolution de la maille en fonction de la température suivie par diffraction des neutrons</b> .....  | 89 |
| <b>III.3.7. Affinement de la structure par les rayons X et par diffraction des neutrons</b> .....   | 91 |

|  |            |
|--|------------|
| III.3.8. Discussion.....   | 95         |
| III.4. Mg <sub>0,5</sub> Zr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ..... | 98         |
| III.4.1. Préparation .....   | 98         |
| III.4.2. Etude radiocristallographique .....                                   | 98         |
| III.4.3. Affinement de la structure .....                                      | 98         |
| III.4.4. Discussion.....   | 102        |
| <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>  | <b>104</b> |

**DEUXIEME PARTIE:**

**CORRÉLATIONS ENTRE PROPRIÉTÉS  
STRUCTURALES ET MAGNÉTIQUES DE  
FLUORURES DE DIMENSIONNALITÉS 3D,  
2D ET 1D**

|   |     |
|---|-----|
| I. INTRODUCTION .....   | 110 |
| II. DEUX EXEMPLES DE STRUCTURES 3D DÉRIVANT DE LA<br>PEROVSKITE: Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> F <sub>12,12</sub> D <sub>2</sub> O ET Cu <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> F <sub>12,12</sub> D <sub>2</sub> O ..... | 112 |
| II.1. Rappels.....  | 112 |
| II.1.1. Elaboration.....  | 112 |
| II.1.2. Détermination structurale.....  | 112 |
| II.1.3. Description de la structure.....  | 114 |
| II.1.4. Etude magnétique .....  | 116 |
| II.2. Structures nucléaire et magnétique de<br>Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> F <sub>12,12</sub> D <sub>2</sub> O déterminées par diffraction<br>des neutrons.....   | 118 |
| II.2.1. Localisation des atomes d'hydrogène.....  | 118 |
| II.2.2. Structure magnétique .....  | 124 |
| II.3. Structures nucléaire et magnétique de<br>Cu <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> F <sub>12,12</sub> D <sub>2</sub> O déterminées par diffraction<br>des neutrons.....   | 127 |

|   |            |
|---|------------|
| II.3.1. Localisation des atomes d'hydrogène.....  | 127        |
| II.3.2. Structure magnétique .....  | 134        |
| II.3.2.1. <u>A champ nul</u> .....  | 134        |
| II.3.2.2. <u>Evolution en fonction du champ</u> .....   | 135        |
| <b>III. TIMnF<sub>4</sub>: UNE STRUCTURE À COUCHES .....</b>  | <b>140</b> |
| III.1. Elaboration.....   | 138        |
| III.2. Détermination de la structure sur monocristal.....   | 138        |
| III.3. Structure magnétique.....  | 143        |
| III.3.1. <i>A champ nul</i> .....   | 143        |
| III.3.2. <i>Evolution en fonction du champ magnétique</i> .....   | 146        |
| III.4. Etude magnétique.....  | 149        |
| III.5. Discussion .....   | 152        |
| <b>IV. DEUX EXEMPLES DE STRUCTURES À CHAINES:</b>   |            |
| TIMnF <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> O ET RbMnF <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> O .....  | 154        |
| IV.1. Elaboration .....   | 154        |
| IV.2. Détermination des structures sur monocristaux.....  | 154        |
| IV.3. Structures nucléaire et magnétique de RbMnF <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> O<br>déterminées par diffraction des neutrons..... | 159        |
| IV.3.1. <i>Localisation des atomes d'hydrogène</i> .....  | 159        |
| IV.3.2. <i>Structure magnétique</i> .....   | 161        |
| IV.4. Structures nucléaire et magnétique de TIMnF <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> O<br>déterminées par diffraction des neutrons..... | 164        |
| IV.4.1. <i>Localisation des atomes d'hydrogène</i> .....  | 164        |
| IV.4.2. <i>Structure magnétique</i> .....   | 167        |
| IV.4.2.1. <u>à champ nul</u> .....  | 167        |
| IV.4.2.2. <u>Evolution en fonction du champ magnétique</u> .....  | 172        |
| IV.5. Etude magnétique .....  | 173        |
| IV.5.1. <i>Rappel sur les propriétés de RbMnF<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O</i> .....  | 173        |
| IV.5.2. <i>TIMnF<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O</i> .....   | 173        |
| IV.6. Discussion.....   | 175        |
| <b>V. Na<sub>2</sub>CoAlF<sub>7</sub>: UN NOUVEAU TYPE STRUCTURAL<br/>DÉRIVANT DE LA WEBERITE .....</b>                           | <b>177</b> |

|   |            |
|---|------------|
| V.1. Rappel sur les différents types structuraux de la wébérite.....  | 177        |
| V.2. Synthèse.....  | 180        |
| V.3. Détermination de la structure de $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ sur monocristal par rayons X .....  | 180        |
| V.3.1. <i>Détermination de la structure</i> .....   | 180        |
| V.3.2. <i>Description de la structure</i> .....   | 181        |
| V.4. Etude magnétique.....  | 188        |
| V.5. Détermination de la structure magnétique de $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ par diffraction des neutrons .....   | 191        |
| V.6. Détermination des structures nucléaire et magnétique de $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ .....  | 194        |
| V.6.1. <i>Affinement des paramètres de maille aux rayons X</i> .....  | 194        |
| V.6.2. <i>Structure magnétique</i> .....  | 195        |
| V.7. Discussion.....  | 200        |
| <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>   | <b>200</b> |
| <b>CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....</b>   | <b>204</b> |
| <b>ANNEXES .....</b>  | <b>209</b> |
| <b>I: Description des diffractomètres utilisés .....</b>  | <b>210</b> |
| A- D1B.....   | 210        |
| B- D20.....   | 212        |
| C- D1A.....   | 213        |
| D- D2B.....   | 213        |
| <b>II: Schémas de traitement d'un diffractogramme .....</b>   | <b>214</b> |
| <b>III: Mesures magnétiques .....</b>   | <b>215</b> |
| A- au SQUID .....   | 215        |
| B- sous champ intense.....  | 215        |
| <b>IV: Paramètres utilisés en diffraction neutronique:.....</b>   | <b>216</b> |
| A- Amplitude de diffusion neutronique cohérente, section efficace totale de diffusion et coefficient d'absorption linéaire pour les éléments étudiés..... | 216        |
| B- Facteur de forme des différents ions étudiés.....  | 217        |
| <b>V: Calcul des intensités d'origine nucléaire et magnétique.....</b>  | <b>218</b> |
| <b>VI: Tableaux d'indexation.....</b>   | <b>225</b> |
| <b>Références des annexes.....</b>  | <b>243</b> |
| <b>Légendes des figures.....</b>  | <b>244</b> |
| <b>Liste des tableaux.....</b>  | <b>255</b> |

# INTRODUCTION GÉNÉRALE



Depuis la découverte des rayons X par Roentgen à la fin du dix-neuvième siècle, la plupart de nos connaissances sur la structure de la matière ont été acquises par des méthodes basées sur les interactions avec les rayonnements. Ces méthodes se sont développées de façon prodigieuse au cours des dernières décennies. Leur utilisation s'est encore accélérée depuis quelques années grâce aux progrès de l'électronique et de l'informatique ainsi que par la nécessité de mettre au point et de contrôler des matériaux de plus en plus performants.

L'utilisation de la diffraction des rayons X permet dans bien des cas d'obtenir une connaissance structurale précise des matériaux. Cependant, la diffraction des neutrons apporte souvent des informations complémentaires. Ainsi, du fait de sa masse et de son moment magnétique, le neutron interagit avec la matière pour produire deux phénomènes de diffusion qui peuvent se superposer:

- une diffusion d'origine nucléaire
- une diffusion d'origine magnétique

La première possède des caractères particuliers qui la différencient des rayons X:

-l'amplitude de diffusion ne varie pas avec l'angle de diffusion car le noyau est ponctuel à l'échelle de la longueur d'onde,

-elle ne présente pas de corrélation avec le numéro atomique des éléments et varie peu dans l'ensemble (facteur 1 à 3), mais elle peut être très différente pour deux éléments ou isotopes voisins. Pour des éléments légers comme l'hydrogène ou le lithium, elle est du même ordre de grandeur que des éléments lourds comme le plomb ou l'étain.

-elle varie avec l'état isotopique de l'atome (H, D, T).

De plus, l'interaction neutron-matière est généralement faible et les coefficients d'absorption massique des éléments sont souvent bien inférieurs à ceux des rayons X, sauf pour quelques exceptions comme le bore, le cadmium et le gadolinium.

Le second type de diffusion est propre aux neutrons.

L'amplitude de diffusion magnétique est proportionnelle au facteur de forme magnétique qui décrit la distribution spatiale des électrons non appariés de l'atome considéré et dépend de  $Q = \frac{\sin\theta}{\lambda}$ .

Ainsi par des calculs appropriés, la diffraction des neutrons donne des informations sur la position, l'orientation et la valeur absolue des moments magnétiques des atomes.

L'étude des corrélations entre les propriétés structurales et physiques des matériaux constitue l'une des préoccupations majeures du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de Bordeaux. Deux sujets d'étude se prêtaient tout particulièrement à l'utilisation des neutrons à l'I.L.L.:

→ Le premier concerne les phosphates de type  $A_xM_2(PO_4)_3$  ( $A=H(D)$ , Li, Mg, Co,  $Cu^{I,II}$ ;  $M=Cr, Ti, Zr$ ;  $x=0,5; 1; 2; 3,5$ )

Dans ce mémoire deux types structuraux de formulation identique ont été mis en évidence:

D'une part, les phosphates de type Nasicon à base de cuivre et de lithium. L'étude précise de leur structure et la connaissance de l'environnement local des cations présents au sein de celle-ci ont permis de faire la lumière quant à l'origine de leurs propriétés physiques.

Ainsi, des paires de cuivre monovalent ont été mises en évidence dans  $Cu^IZr_2(PO_4)_3$  et dans  $Cu^ICrZr(PO_4)_3$ : celles-ci permettent une première explication de la luminescence de  $Cu^IZr_2(PO_4)_3$  à température ambiante.

La deutération in-situ de  $Cu^{II}_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$  préparé par voie solide a été réalisée sous diffraction neutronique et l'évolution des structures  $Cu^{II}_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$  et  $D^{I}_{0,5}Cu^I_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$  a pu être suivie en fonction de la température: le composé deutéré présentant une transition structurale.

Le composé homologue  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ , étudié à 400°C, présente lui aussi une transition structurale en fonction de la température.

La richesse des compositions et la rigidité du squelette covalent du Nasicon ont permis d'obtenir  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  et la répartition du lithium et du cuivre au sein des différents sites possibles a pu être établie.

D'autre part, un second type structural a été mis en évidence: le type  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ .

Celui-ci a été attribué aux phosphates  $\text{A}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  avec  $\text{A}^{\text{II}}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Mg}$  préparés par coprécipitation en solution aqueuse.

→ Le deuxième sujet d'étude de ce mémoire concerne les corrélations entre les propriétés structurales et magnétiques de fluorures de dimensionnalités 3D, 2D et 1D.

Les atomes de deutérium ont pu être localisés au sein des composés  $\text{Cu}_3\text{Fe}(\text{Mn})_2\text{F}_{12}, 12\text{D}_2\text{O}$  et la structure magnétique de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}, 12\text{D}_2\text{O}$  a pu être établie.

La structure magnétique d'un composé "à couches"  $\text{TlMnF}_4$  a pu être décrite à champ nul et son évolution en fonction du champ magnétique a été suivie par diffraction neutronique et sous champ magnétique intense (S.N.C.I.).

Deux composés homologues à chaînes  $\text{Tl}(\text{Rb})\text{MnF}_4, \text{H}_2\text{O}$  ont également été examinés par les mêmes techniques et les positions des atomes d'hydrogène ont pu être précisées.

Enfin, un nouveau type structural dérivant de la wébérite a été mis en évidence au sein du composé  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$  par diffraction des rayons X sur monocristal. Sa structure magnétique a pu également être établie.

La description des diffractomètres utilisés et le schéma de traitement d'un diffractogramme se trouvent dans les annexes I et II. Les techniques de mesure de l'aimantation sont décrites dans l'annexe III. Une description sommaire des paramètres utilisés en diffraction neutronique et de l'expression des intensités nucléaire et magnétique se trouvent dans les annexes IV et V. L'annexe VI regroupe les tableaux d'indexation des différentes phases étudiées dans ce mémoire.

*PREMIERE PARTIE:*  
**LES PHOSPHATES DE**  
**TYPE  $A_xM_2(PO_4)_3$**

**(A = D, Li, Mg, Co, Cu<sup>I,II</sup>;**

**M = Ti, Cr, Zr;     x = 0.5, 1, 2, 3.5)**

## I. GÉNÉRALITÉS ET TYPES STRUCTURAUX

Tandis que les structures telles que le pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ) ou la perovskite ( $ABO_3$ ) sont composées par des octaèdres mettant leurs sommets en commun et que la structure carnégiéite ( $ABXO_4$ ), elle, comporte des tétraèdres partageant leurs sommets, les phosphates de type  $A_xM_2(PO_4)_3$  sont constitués par un enchaînement mixte d'octaèdres  $[MO_6]$  et de tétraèdres  $[PO_4]$  connectés entre eux par les sommets, donnant ainsi naissance à un squelette tridimensionnel  $M_2(PO_4)_3$ , avec chaque octaèdre relié à six tétraèdres et chaque tétraèdre relié à quatre octaèdres. Cet arrangement laisse place à de larges cavités à l'intérieur desquelles des cations A mono- ou di-valents peuvent se déplacer. Pour cette raison, ces matériaux sont souvent de bons conducteurs ioniques.

Ils peuvent être classés selon le mode d'association des polyèdres de la charpente tridimensionnelle et quatre types sont actuellement connus:

- la structure Grenat de prototype  $Gd_3Fe_5O_{12}$  [1]
- la structure Langbéinite de prototype  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  [2]
- la structure Nasicon de prototype  $NaZr_2(PO_4)_3$  [3]
- la structure de type  $Sc_2(WO_4)_3$  [4]

Nous ne parlerons, ici, que des deux derniers types structuraux qui tout comme le Grenat peuvent être décrits par un arrangement pseudo-cubique centré des octaèdres [5], la structure de la langbéinite possédant une architecture différente.

A la vue des structures de type Nasicon et  $Sc_2(WO_4)_3$  représentées sur la figure I, on constate que la différence essentielle résulte dans l'enchaînement des motifs  $(M_2P_3O_{18})^{13-}$  formés de deux octaèdres reliés par trois tétraèdres. Ceux-ci sont reliés soit directement par des sommets communs, soit par l'intermédiaire de tétraèdres supplémentaires. Chaque motif est entouré de six autres dans le plan (a,c) formé par les axes cristallographiques de la structure  $Sc_2(WO_4)_3$ .

Dans le cas de la structure Nasicon, chacun des motifs est relié à quatre autres: la connexion à deux de ces motifs s'effectue par l'intermédiaire de deux oxygènes communs, celle aux deux autres par l'intermédiaire de deux tétraèdres supplémentaires. Ainsi, si on considère le grand axe de l'ellipse passant par les six sommets externes des polyèdres constituant chaque motif, il est toujours orienté dans la même direction.

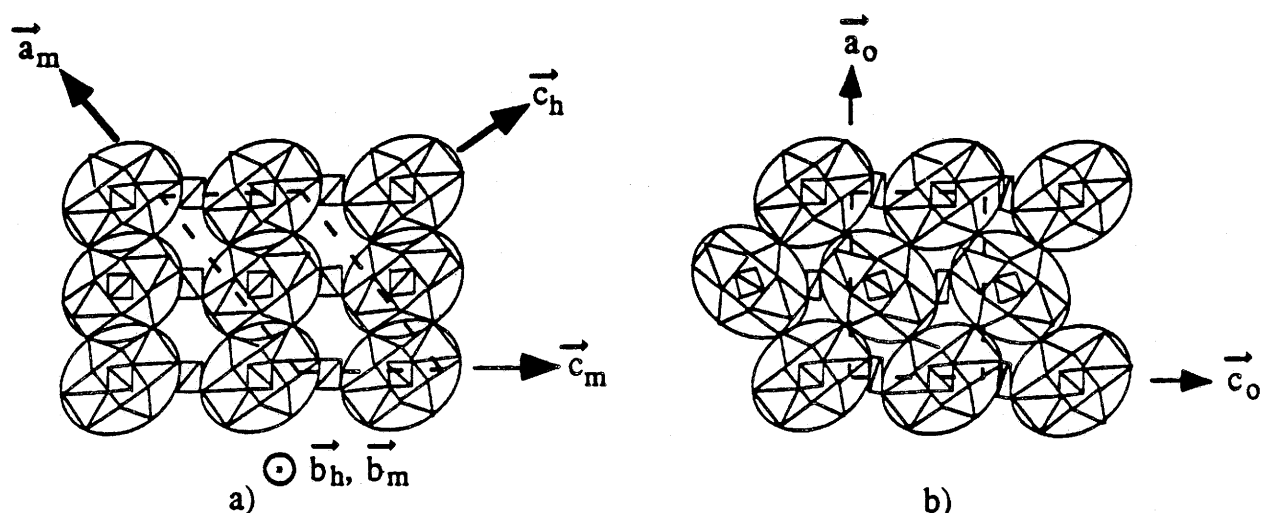


Fig.1: Comparaison entre les structures Nasicon (a) et  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  (b).

En ce qui concerne la structure de type  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ , la connexion entre les divers groupements est quelque peu différente. En effet, sur les six groupements voisins du groupement central, quatre sont reliés par des oxygènes communs et les deux autres par l'intermédiaire des tétraèdres supplémentaires. De ce fait, le grand axe des ellipses change de direction entre deux groupements possédant un oxygène en commun.

Des relations simples entre les paramètres de chaque maille existent. Comme nous le verrons dans l'introduction du chapitre suivant, le Nasicon, de symétrie trigonale, peut subir de légères déformations et adopter une symétrie monoclinique. Les relations entre ces deux mailles sont les suivantes:

$$\vec{a}_m = \vec{a}_h - \vec{b}_h; \vec{b}_m = \vec{a}_h + \vec{b}_h; \vec{c}_m = \frac{-\vec{a}_h + \vec{b}_h + \vec{c}_h}{3}$$

A partir de la maille monoclinique, nous pouvons définir des relations simples entre celle-ci et la maille orthorhombique du type  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ .

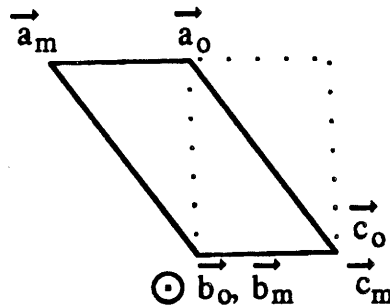


Fig.2: Relations entre les paramètres de maille des structures Nasicon et  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ .

Comme nous pouvons le constater sur la figure 2, le passage d'une maille à l'autre s'effectue par les relations suivantes:

$$\vec{a}_o = \vec{a}_m + \vec{c}_m; \vec{b}_o = \vec{b}_m; \vec{c}_o = \vec{c}_m$$

Ces deux types structuraux peuvent subir des déformations et être décrits dans des symétries plus basses comme nous allons le voir par la suite.

## II. LES PHOSPHATES DE TYPE NASICON

### II.1. Introduction

Les phosphates de type Nasicon (de prototype  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ) ont initialement été étudiés en tant qu'électrolytes solides [6] et en tant que céramiques à faible coefficient de dilatation thermique [7]. Récemment, ces études se sont étendues à d'autres domaines intéressant la chimie du solide tels que la catalyse hétérogène [8-11], l'intercalation [7] et la luminescence [12]. Ces nouvelles voies de recherche se sont développées à partir de phosphates à base de cuivre ou d'argent. Nous nous pencherons plus particulièrement sur ceux contenant du cuivre car ils présentent des propriétés originales telles que:

- la possibilité pour le cuivre d'exister aux degrés d'oxydation I et II permettant la réaction rédox suivante:



d'où l'exploitation en catalyse hétérogène pour les composés de type  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (M=Ti, Zr),

- la présence d'une luminescence intense sous excitation UV pour  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  due à l'existence simultanée de monomères et de paires de cuivre,

- la possibilité d'enrichir en cuivre les phosphates déjà obtenus ( $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ ) ainsi que l'intercalation d'éléments tels que H et Li, ce qui pose le problème de la détermination des degrés d'oxydation présents aux différents stades de l'intercalation.

Mais tout d'abord, examinons de plus près la structure du Nasicon qui est à l'origine de la diversité de ces propriétés.

Celle-ci a été décrite pour la première fois par L. HAGMAN [3] pour le phosphate  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  qui présente une symétrie trigonale appartenant au groupe d'espace  $R\bar{3}c$  (Z=6). Comme nous l'avons vu auparavant, elle se résume à un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres et de tétraèdres reliés par tous leurs sommets (Fig.3).



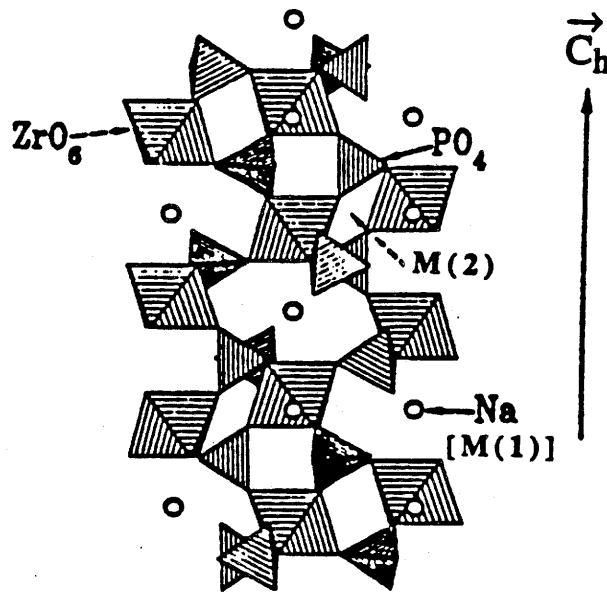


Fig.3: Structure de NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> présentant les sites M(1) et M(2).

Les positions atomiques de la structure décrite par L. HAGMAN [3] sont données dans le tableau suivant avec les paramètres de maille:  $a_h=8,804\text{\AA}$  et  $c_h=22,758\text{\AA}$ .

| Atome | Position | x      | y      | z      |
|-------|----------|--------|--------|--------|
| Na    | 6b       | 0      | 0      | 0      |
| Zr    | 12c      | 0      | 0      | 0,1456 |
| P     | 18e      | 0,2909 | 0      | 1/4    |
| O(1)  | 36f      | 0,1913 | 0,1683 | 0,0866 |
| O(2)  | 36f      | 0,1860 | 0,9856 | 0,1949 |

Tableau IA: Paramètres structuraux de NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Cette structure peut accueillir les ions Na<sup>+</sup> dans deux types de site différents (Fig.3):

-Le site M(1) de coordinence VI est un antiprisme allongé selon c qui partage ses faces avec deux octaèdres [ZrO<sub>6</sub>] voisins le long de files infinies (O<sub>3</sub>ZrO<sub>3</sub>□O<sub>3</sub>ZrO<sub>3</sub>Na(1)O<sub>3</sub>ZrO<sub>3</sub>□O<sub>3</sub>ZrO<sub>3</sub>Na(1))<sub>∞</sub> parallèles à l'axe  $\vec{c}$  et reliées entre elles par des tétraèdres [PO<sub>4</sub>].

Les atomes de sodium occupent ici le centre de ces sites de symétrie  $\bar{3}$  de façon ordonnée.

-Le site M(2), vide dans le cas  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , est situé entre ces files et présente une coordination X (Fig.4). Il est en position 18e ( $x, 0, 1/4$ ) et se situe généralement à la cote  $x=2/3$ .

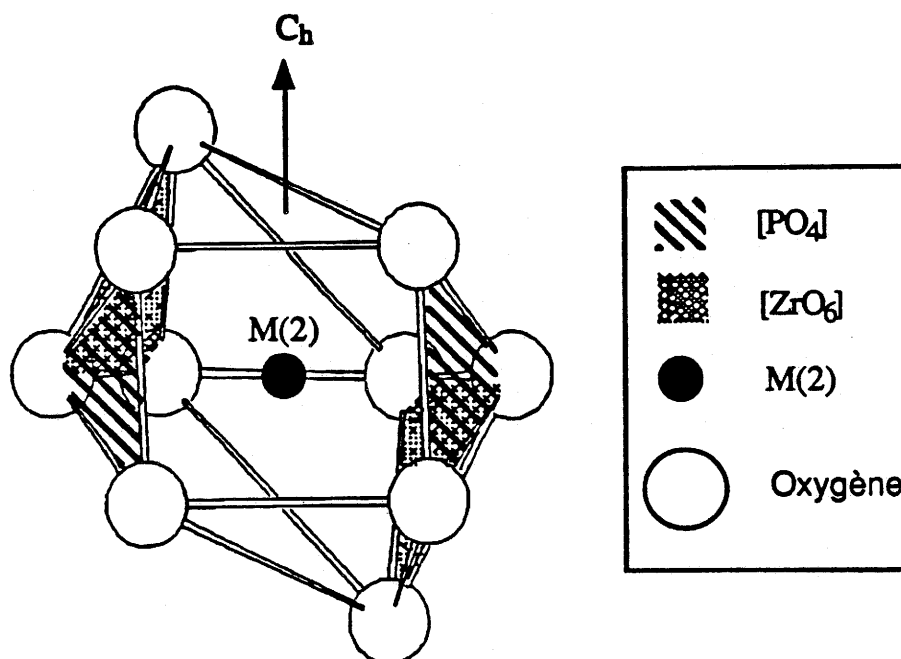


Fig.4: Représentation du site M(2).

Le taux de remplissage de ces sites est variable d'un composé à l'autre: ils peuvent être totalement vides comme dans  $\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$  [13], le site M(1) peut être plein tandis que le site M(2) est vide comme dans  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ; inversement le site M(2) peut être plein alors que M(1) est vide ( $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  [14]), les deux sites peuvent être partiellement occupés ( $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (M=Ti, V, Cr, Fe) [15]) ou encore ils peuvent être totalement occupés ( $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$  [6] ou  $\text{Na}_{4,5}\text{Ln}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  [16]). Comme dans le cas de  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ , nous verrons dans le composé  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  qu'une forte occupation du site M(2) et une faible occupation du site M(1) entraînent la perte du plan de glissement c.

L'établissement d'un ordre entre les cations présents dans les sites M(1) ou M(2) entraîne souvent un abaissement de symétrie de la structure qui devient alors monoclinique [17-21]. Une déformation a été décrite pour la première fois par H.Y.P. HONG [22] dans le groupe d'espace C2/c pour le composé Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>. Elle est due à une rotation des tétraèdres [PO<sub>4</sub>] les uns par rapport aux autres qui détruit les axes ternaires des séquences d'empilement de la structure hexagonale [23]. Elle disparaît en général par élévation de la température [24-26]. Le tableau IB résume la distribution des atomes du composé Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> proposée par H.Y.P. HONG dans la maille monoclinique C2/c (Z=4) avec les paramètres suivants: a<sub>m</sub>=15,586Å; b<sub>m</sub>=9,029Å; c<sub>m</sub>=9,205Å et β=123,70° [22].

| Atome | Site | x      | y      | z      |
|-------|------|--------|--------|--------|
| Na(1) | 4d   | 1/4    | 1/4    | 1/2    |
| Na(2) | 4e   | 1/2    | 0,95   | 1/4    |
| Na(3) | 8f   | 0,83   | 0,10   | 0,70   |
| Zr    | 8f   | 0,1043 | 0,2498 | 0,0629 |
| P     | 4e   | 0      | 0,0412 | 1/4    |
| Si    | 8f   | 0,354  | 0,1051 | 0,2493 |
| O(1)  | 8f   | 0,149  | 0,430  | 0,234  |
| O(2)  | 8f   | 0,438  | 0,440  | 0,088  |
| O(3)  | 8f   | 0,259  | 0,172  | 0,237  |
| O(4)  | 8f   | 0,353  | 0,144  | 0,085  |
| O(5)  | 8f   | 0,453  | 0,169  | 0,412  |
| O(6)  | 8f   | 0,078  | 0,139  | 0,240  |

Tableau IB: Paramètres structuraux de Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> dans la maille monoclinique C2/c.

Dans la maille distordue, deux types de site M(2) et deux types de site pour le phosphore (ou le silicium) existent. Ils correspondent aux positions 4e et 8f du groupe spatial C2/c.

La maille pseudo-hexagonale (h) du Nasicon peut être décrite par une maille monoclinique (m) à l'aide des relations suivantes (Fig.5):

$$\vec{a}_h = \frac{\vec{a}_m + \vec{b}_m}{2}$$

$$\vec{b}_h = \frac{\vec{b}_m - \vec{a}_m}{2}$$

$$\vec{c}_h = \vec{a}_m + 3\vec{c}_m$$

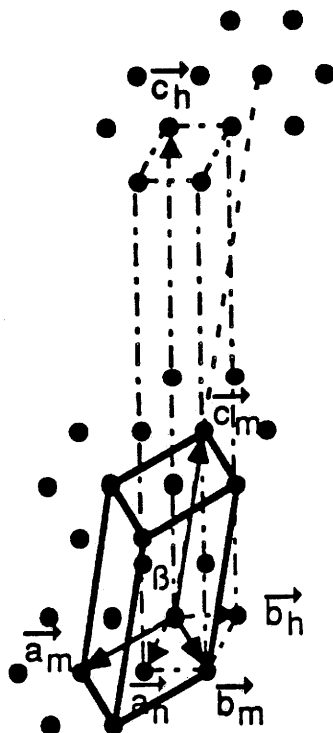


Fig.5: Relation entre la maille monoclinique et la maille hexagonale du Nasicon.

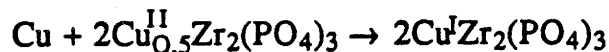
L'obtention de ces composés sous forme de cristaux étant délicate, nous les avons étudiés à l'état de poudre sous faisceau de rayons X ou de neutrons par des méthodes d'affinement de profil. Pour l'ensemble des phases étudiées, la longueur de diffusion neutronique du cuivre est plus importante que celles des autres éléments présents, tandis que son facteur de diffusion aux rayons X est faible devant le zirconium (annexe IV). Les neutrons ont donc constitué un outil privilégié pour le localiser.

## II.2. Le phosphate $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

### II.2.1. *Rappels*

#### II.2.1.1. Préparation

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a été obtenu par action du cuivre métallique sur le composé  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  lui-même préparé par coprécipitation [27]. Les composés de départ  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  ont été séparément dissous dans l'acide nitrique 2N, puis mélangés en proportions stoechiométriques. L'addition d'une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  produit un gel blanc. Le gel et la solution surnageante sont maintenus 24h à  $80^\circ\text{C}$ , puis sont progressivement chauffés à  $200^\circ\text{C}$  et à  $400^\circ\text{C}$  afin d'éliminer les vapeurs nitreuses et ammoniacales. La cristallisation de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  commence à  $600^\circ\text{C}$  et s'achève complètement à  $800^\circ\text{C}$ . L'action du cuivre métallique sur celui-ci à  $850^\circ\text{C}$  dans un tube de silice scellé sous vide conduit à la formation de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  selon le mécanisme suivant:



Le produit obtenu est blanc. La réaction est totale. L'absence de  $\text{Cu}^{2+}$  est confirmée par R.P.E.

#### II.2.1.2. Etude radiocristallographique

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  cristallise dans le système trigonal ( $R\bar{3}c$ ) décrit par la maille hexagonale équivalente avec les paramètres suivants [12]:

$$a_h = 8,891(9) \text{ \AA}$$

$$c_h = 22,20(1) \text{ \AA}$$

#### II.2.1.3. Propriétés luminescentes

Sous excitation UV,  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  présente un comportement différent selon qu'il se trouve à température ambiante ou à basse

température. En effet, à température ambiante celui-ci émet une émission verte unique dont le maximum d'intensité se trouve à une longueur d'onde de 540 nm [12]. Lorsqu'on abaisse la température, une seconde bande d'émission bleue apparaît vers 410 nm (Fig.6). Elle augmente progressivement au détriment de l'émission verte pour devenir quasiment unique à 6,5K [27]. L'ensemble de ces observations a permis d'établir l'existence de deux centres émetteurs différents.

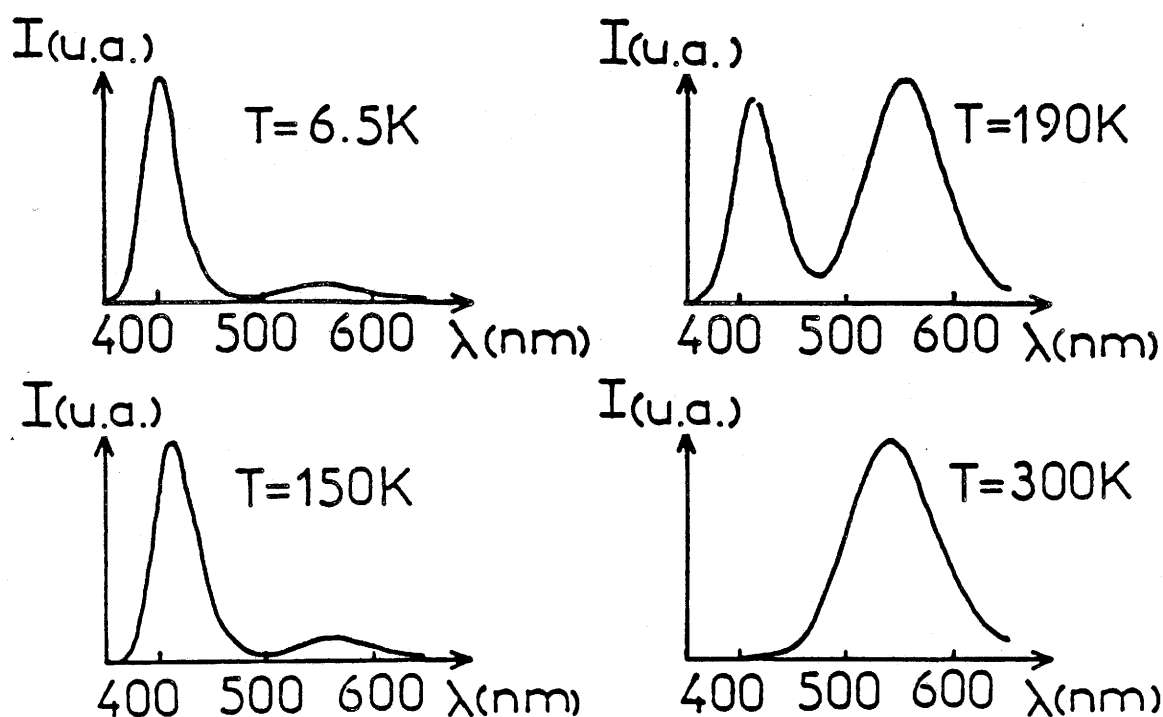


Fig.6: Evolution en fonction de la température des spectres d'émission de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sous excitation continue à 254 nm.

#### II.2.1.4. Etude EXAFS

Une étude EXAFS effectuée sur  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  révèle que la première sphère de coordination du cuivre est constituée de deux voisins (des oxygènes) à une distance de 1,99(2) Å [28]. La seconde sphère de coordination a pu elle aussi être déterminée. Elle est constituée de 0,4 cuivre à une distance de 2,40(2) Å (soit 30% de paires de cuivre dans la maille), ainsi que de 1,6 atomes d'oxygène à 2,72 Å. Les 1,6 oxygènes s'expliquent par le fait que chaque cuivre d'une paire "voit" les mêmes oxygènes.

## II.2.2. Rappels sur la structure de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

La structure de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  a été étudiée à la fois sur monocristal par diffraction des rayons X et sur poudre par diffraction des neutrons [8,29]. Les paramètres de la maille hexagonale équivalente sont les suivants:  $a=8,523 \text{ \AA}$  et  $c=21,303 \text{ \AA}$ .

| Atome | Site | x         | y          | z          | $B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$ | Occ. |
|-------|------|-----------|------------|------------|--------------------------------|------|
| Cu    | 36f  | 0,095(2)  | 0,0615(9)  | -0,003(1)  | 4,1(5)                         | 1/6  |
| Ti    | 12c  | 0         | 0          | 0,14260(3) | 0,5(1)                         | 1    |
| P     | 18e  | 0,2869(1) | 0          | 1/4        | 0,5(1)                         | 1    |
| O(1)  | 36f  | 0,1784(2) | -0,0144(2) | 0,1914(1)  | 1,2(1)                         | 1    |
| O(2)  | 36f  | 0,1918(2) | 0,1649(2)  | 0,0854(1)  | 0,9(1)                         | 1    |

Tableau II: Paramètres structuraux de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  d'après E.M. Mac Carron [29].

La charpente tridimensionnelle  $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  est identique à celle de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  décrite précédemment. Cependant, l'environnement du cuivre est quelque peu différent de celui du sodium.

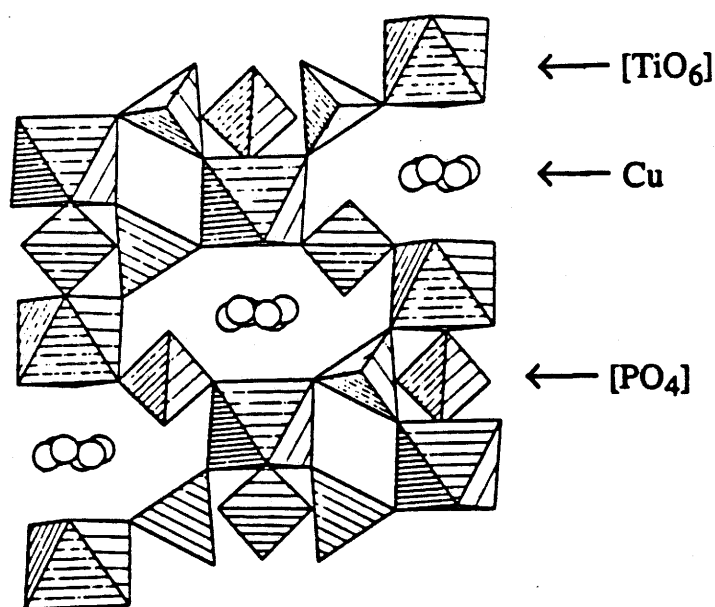


Fig.7: Représentation de la structure de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Il se trouve également à l'intérieur du site M(1), mais dans une position légèrement excentrée (Tableau II), ce qui induit une répartition statistique de celui-ci de 1/6 sur les six positions équivalentes possibles (Fig.7). Le cuivre (I) se retrouve ainsi dans un environnement oxygéné particulier avec trois liaisons Cu-O courtes ( $\approx 2,1$  à  $2,3$  Å) et trois liaisons plus longues ( $\approx 2,8$  Å).

### II.2.3. Affinement de la structure de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

Ces études ont été effectuées en collaboration avec I. BUSSEREAU et al [30]. Les paramètres expérimentaux ainsi que les positions atomiques trouvées par les deux techniques de diffraction sont rassemblés respectivement dans les tableaux III et IV.

#### II.2.3.1. Diffraction des rayons X

Le spectre expérimental a été enregistré à température ambiante avec la longueur d'onde  $\text{K}\alpha$  du cuivre à l'aide d'un diffractomètre à poudre automatique PHILIPS P.W.1050 utilisant un compteur proportionnel et une baie de mesure P.W.1710.

Le faisceau incident, après avoir traversé une fente de 0,2 mm est diffracté par un monochromateur en graphite. L'acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg-Brentano (en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ ). L'échantillon a été préparé selon une séquence de couches: une première couche a été tassée sur le porte-échantillon et une seconde couche de produit a été tamisée à 40  $\mu\text{m}$  sur le dessus de la poudre afin d'éviter les orientations préférentielles entre microcristallites.

L'affinement de la structure a été effectué en plusieurs étapes:

(i) les coordonnées atomiques de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  déterminées par L. HAGMAN & P. KIERKEGAARD furent prises comme valeurs de départ. [3]. Ce modèle a donné les facteurs de reliabilité suivants:  $R_p=0,057$ ;  $R_{wp}=0,075$  et  $R_B=0,098$  (annexe V). Cependant, le facteur d'agitation thermique du cuivre était anormalement élevé dans ces conditions ( $B_{\text{iso}}=38,25\text{Å}^2$ ),

(ii) une tentative d'introduction du cuivre à l'intérieur du site M(2) a provoqué une augmentation importante des facteurs de reliabilité.



|   | Rayons X  | Neutrons                                 |
|---|---|--|
| Diffractomètre  | PHILIPS P.W.1050  | D2B                                      |
| Longueur d'onde   | Cu K $\alpha$   | 1,594Å                                   |
| Domaine angulaire (2 $\theta$ )                               | 12°-112°  | 5°-165°                                  |
| Pas d'acquisition(2 $\theta$ )                                | 0,02°   | 0,05°                                    |
| Temps de comptage par pas                                     | 11,7s   | 32s                                      |
| Programme d'affinement  | DBW 3.2 S [31]  | DBW 3.2 S [31]                           |
| Loi pour la largeur des pics à mi-hauteur                     | $(FWHM)^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$                        | $(FWHM)^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ |
| Fonction de profil  | Pseudo Voigt(PV)<br>PV= $\eta L + (1-\eta)G$<br>$\eta=0,341(6)$ | Gaussienne                               |
| Groupe d'espace   | R $\bar{3}c$ , Z=6  | R $\bar{3}c$ , Z=6                       |
| a(Å)  | 8,9018(2)   | 8,892(1)                                 |
| c(Å)  | 22,2021(1)  | 22,190(1)                                |
| Nombre de réflexions  | 231   | 337                                      |
| $R_p = \sum  y_i - y_{ci}  / \sum y_i$                        | 0,039   | 0,056                                    |
| $R_{wp} = [\sum w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$ | 0,051   | 0,071                                    |
| $R_B = \sum  I_i - I_{ci}  / \sum I_i$                        | 0,047   | 0,091                                    |

Tableau III: Conditions expérimentales pour les rayons X et les neutrons.

| Atome    | Site | x         | y          | z         | Biso(Å <sup>2</sup> ) | Occ.     |
|----------|------|-----------|------------|-----------|-----------------------|----------|
| Cu(RX)   | 36f  | 0,045(1)  | -0,0977(6) | 0,0007(4) | 2,5(2)                | 0,166    |
| Cu(N)    | 36f  | 0,046(2)  | -0,093(2)  | 0         | 3,41(3)               | 0,162(4) |
| Zr(RX)   | 12c  | 0         | 0          | 0,1419(1) | 0,62(2)               | 1        |
| Zr(N)    | 12c  | 0         | 0          | 0,142(1)  | 0,87(4)               | 1        |
| P(RX)    | 18e  | 0,2861(3) | 0          | 1/4       | 1,20(6)               | 1        |
| P(N)     | 18e  | 0,286(1)  | 0          | 1/4       | 1,10(5)               | 1        |
| O(1)(RX) | 36f  | 0,1839(4) | -0,0082(5) | 0,1915(2) | 1,8(1)                | 1        |
| O(1)(N)  | 36f  | 0,187(1)  | -0,009(1)  | 0,194(1)  | 1,78(3)               | 1        |
| O(2)(RX) | 36f  | 0,1949(4) | 0,1667(4)  | 0,0832(2) | 1,3(1)                | 1        |
| O(2)(N)  | 36f  | 0,198(1)  | 0,171(1)   | 0,085(1)  | 1,26(3)               | 1        |

Tableau IV: Paramètres structuraux de Cu<sup>I</sup>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> d'après les rayons X(RX) et les neutrons(N).

(iii) la troisième étape était une délocalisation du cuivre à l'intérieur du site M(1) en partant des paramètres du composé homologue au titane. La libération de tous les paramètres structuraux a conduit à des facteurs de reliabilité satisfaisants qui sont respectivement:  $R_p=0,04$ ,  $R_{wp}=0,05$  et  $R_B=0,05$ ; ils sont rassemblés dans le tableau IV.

Les spectres de diffraction X, observé (...) et calculé (—), ainsi que leur différence sont représentés sur la figure 8.

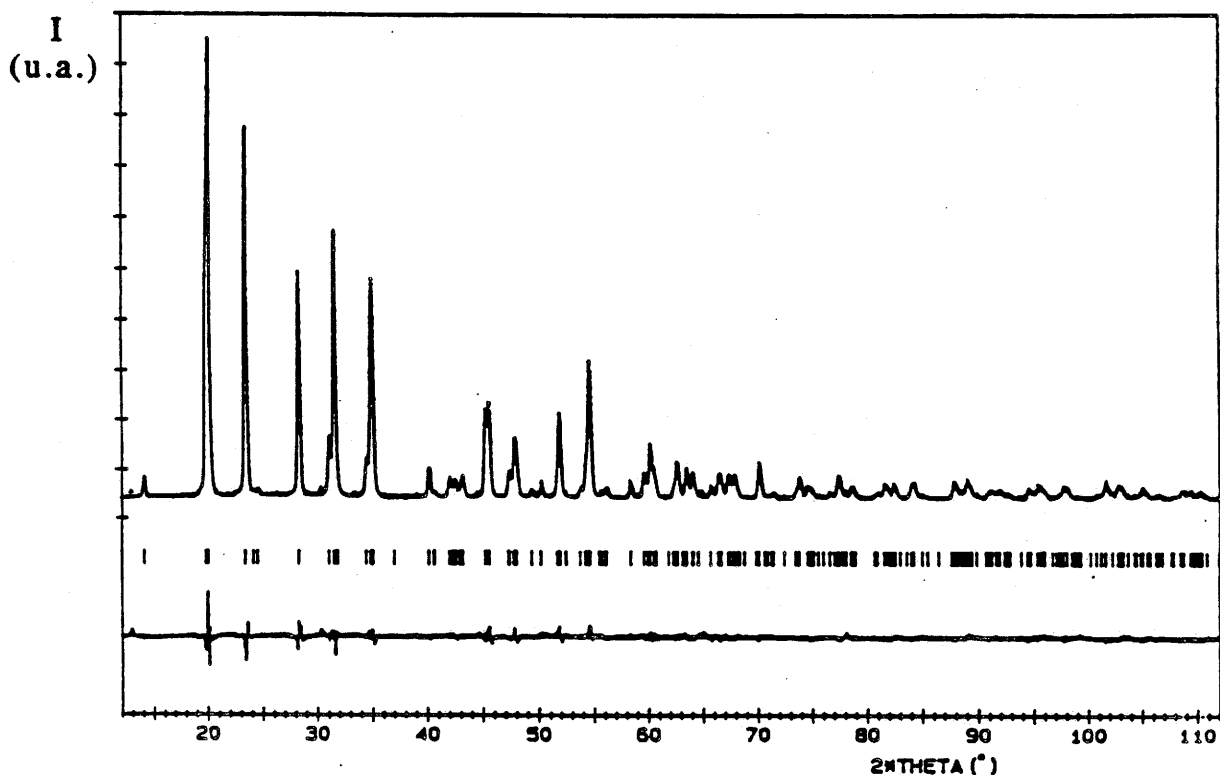


Fig.8: Spectres de diffraction X observé, calculé et leur différence pour  $CuI_2Zr_2(PO_4)_3$ .

### II.2.3.2. Diffraction des neutrons

Afin de confirmer les résultats obtenus par les rayons X, nous avons effectué une étude parallèle avec les neutrons [30]. Ceux-ci permettent généralement une meilleure localisation du cuivre car sa longueur de diffusion est importante vis à vis des autres éléments en présence ce qui n'est pas le cas pour les rayons X.

Les spectres ont été enregistrés avec le diffractomètre à haute résolution D2B à température ambiante. Les conditions expérimentales et les paramètres structuraux sont rassemblés aux tableaux III et IV. L'affinement du modèle obtenu par les rayons X converge vers des résultats très proches de ces derniers avec les facteurs de reliabilité suivants:  $R_p=0,056$ ;  $R_{wp}=0,071$  et  $R_B=0,091$ . La comparaison entre les spectres expérimental et calculé se trouve à la figure 9.

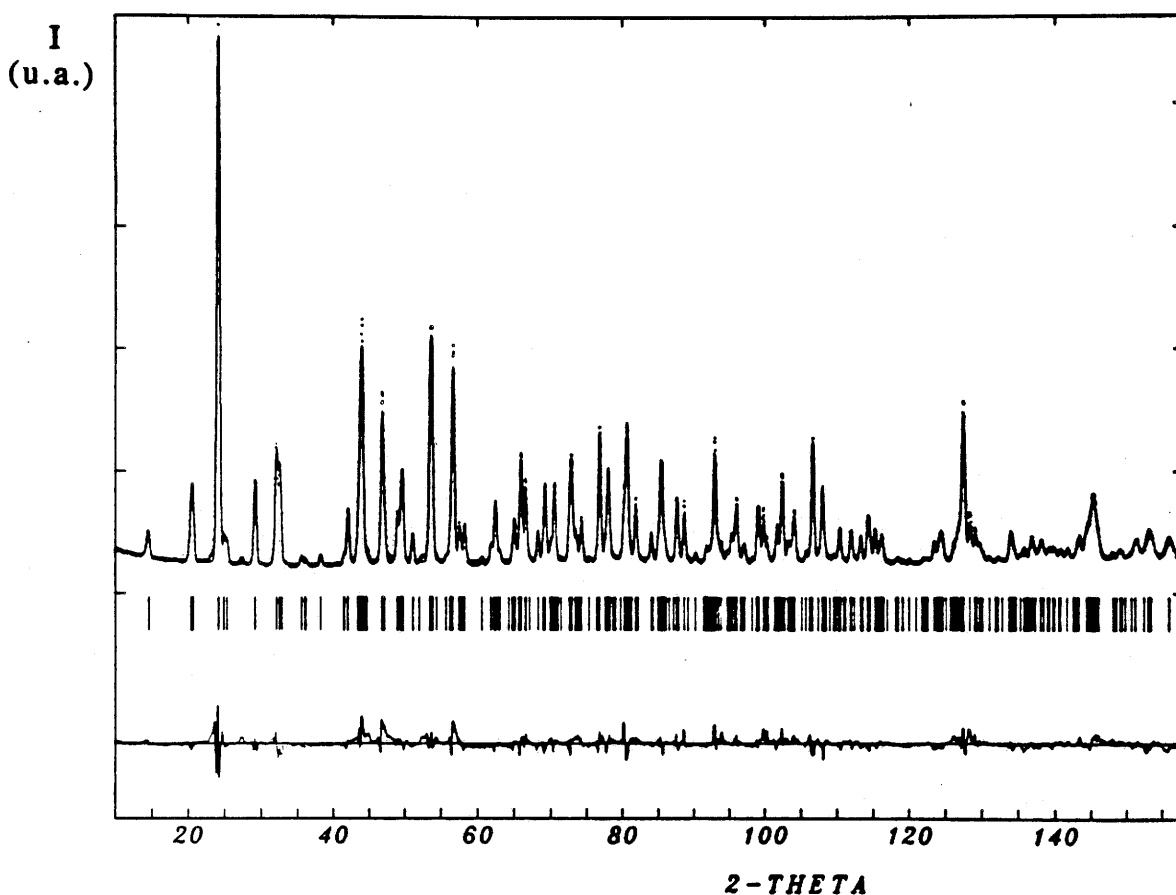


Fig.9: Spectres de diffraction observé, calculé et leur différence pour  $Cu^I Zr_2(PO_4)_3$  par diffraction des neutrons à température ambiante.

Une étude de la structure à 4K a ensuite été effectuée sur le diffractomètre D1B afin de vérifier si une transition existait entre cette température et la température ambiante. L'échantillon était placé à l'intérieur d'un container étanche en vanadium lui même placé à l'intérieur d'un cryostat à hélium. L'affinement des paramètres de la maille hexagonale équivalente a donné les valeurs suivantes:  $a=8,884(1)$  Å et  $c=22,177(3)$  Å. Ceux-ci ont légèrement diminué par rapport à la température ambiante. L'affinement des positions atomiques n'a

apporté aucune amélioration des facteurs de reliabilité qui sont très satisfaisants en gardant les positions atomiques trouvées à température ambiante:  $R_p=0,04$ ;  $R_{wp}=0,056$  et  $R_B=0,073$ .

Celui-ci a été réalisé en prenant un facteur d'agitation isotropique thermique de  $0,4(2) \text{ \AA}^2$  commun à tous les atomes alors qu'il est égal à  $1,0(1) \text{ \AA}^2$  à température ambiante. La comparaison entre le spectre expérimental et celui calculé à 4K se trouve sur la figure 10.

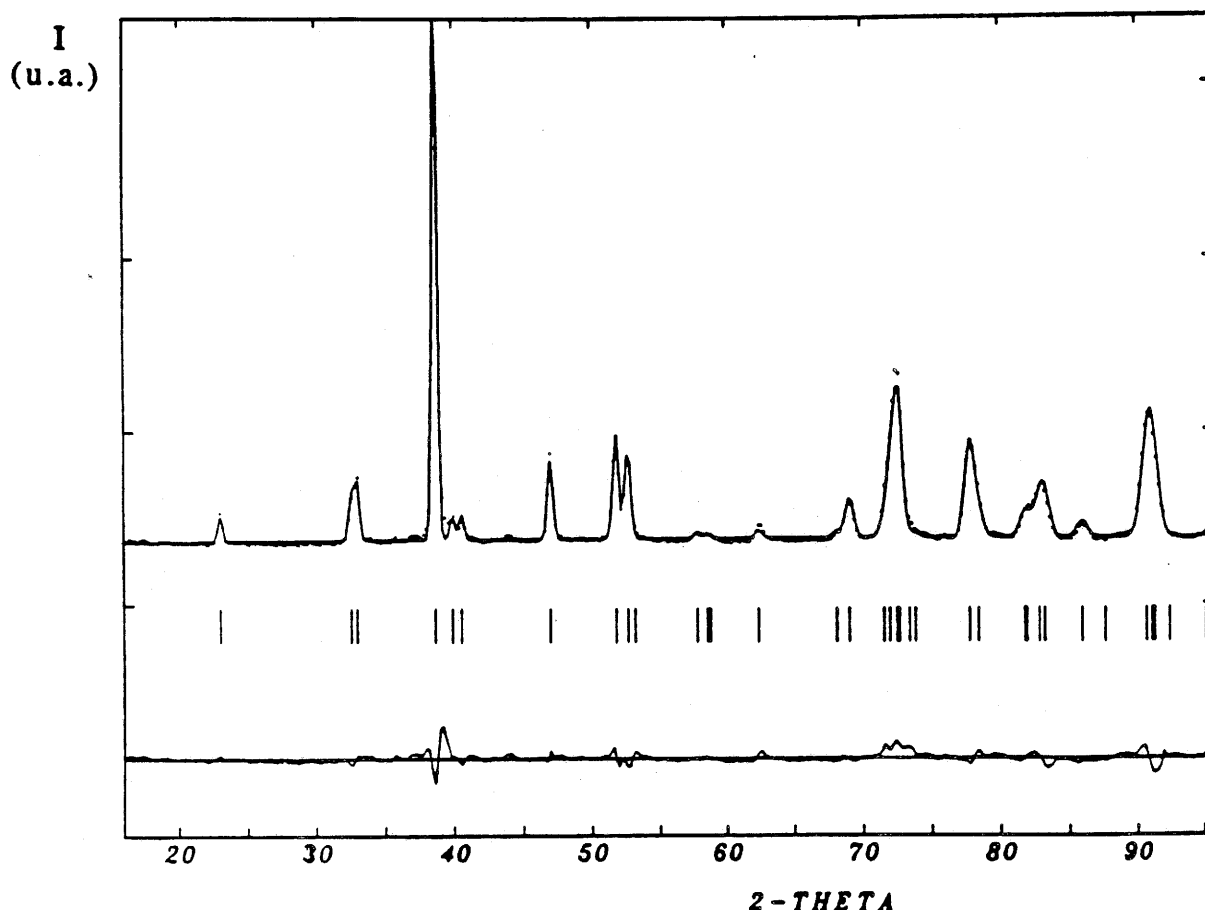


Fig.10: Spectres de diffraction observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  par diffraction des neutrons à 4 K.

Du fait de la longueur d'onde utilisée ( $2,52\text{\AA}$ ), peu de raies sont présentes (38) dans le domaine angulaire couvert par D1B ( $16-96^\circ$ ) et la marge d'affinement est considérablement réduite. Cependant, aucune transition structurale ni déplacement atomique n'est observé à basse température.

#### II.2.4. Description de la structure et discussion

La charpente tridimensionnelle de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , comme celle du Nasicon, est constituée d'un enchaînement d'octaèdres  $[\text{ZrO}_6]$  et de tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  reliés par les sommets (Fig.11).

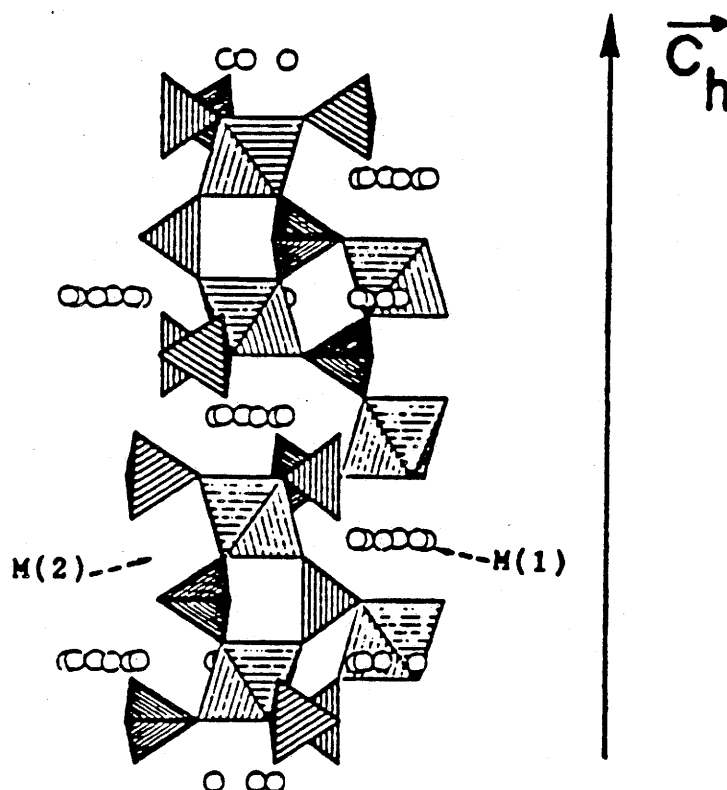


Fig.11: Représentation de la structure de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Les distances interatomiques trouvées par les deux techniques de diffraction sont rassemblées dans le tableau V.

|                    | Distances(Å) et angles(°)                                      |  |
|--------------------|--|--|
|                    | RX   | Neutrons   |
| <u>Site M(1) :</u> |  |  |
| Cu(1)-O(2)         | 1,98(1)<br>2,09(1)<br>2,66(1)<br>2,74(1)<br>3,20(1)<br>3,27(1) | 2,06(3)<br>2,12(3)<br>2,69(3)<br>2,78(3)<br>3,24(3)<br>3,27(3) |
| O(2)-Cu-O(2)       | 163,6(2)   | 162,0(2)   |
| Cu(1)-Cu(1)*       | 2,25(1)  | 2,18(2)  |
| Zr-O(1)            | 2,004(5)   | 2,06(2)  |
| Zr-O(2)            | 2,082(5)   | 2,08(2)  |
| O(1)-Zr-O(1)       | 92,7(2)  | 91,6(2)  |
| O(1)-Zr-O(2)       | 173,0(2)   | 175,0(2)   |
| P-O(1)             | 1,566(5)   | 1,50(2)  |
| P-O(2)             | 1,575(4)   | 1,54(2)  |
| O(1)-P-O(1)        | 112,2(2)   | 111,5(2)   |
| O(2)-P-O(2)        | 109,3(2)   | 108,6(2)   |

\* Positions symétriques pour le cuivre autour du centre du site M(1)

Tableau V: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Dans le tableau VI, les distances cation-anion de ce squelette sont comparées avec celles des autres composés de formule  $MZr_2(PO_4)_3$ .

|         | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> | Cu <sup>+</sup> (N) | Cu <sup>+</sup> (RX) |
|---------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|----------------------|
| P-O(1)  | 1,518           | 1,516           | 1,511          | 1,530                        | 1,527                         | 1,50(2)             | 1,566(5)             |
| P-O(2)  | 1,526           | 1,514           | 1,533          | 1,520                        | 1,512                         | 1,54(2)             | 1,575(4)             |
| Zr-O(1) | 2,089           | 2,048           | 2,061          | 2,057                        | 2,058                         | 2,06(2)             | 2,004(5)             |
| Zr-O(2) | 2,081           | 2,084           | 2,065          | 2,079                        | 2,075                         | 2,08(2)             | 2,082(5)             |

Tableau VI: Longueur des liaisons (Å) constituant le squelette covalent des phosphates de type  $MZr_2(PO_4)_3$  (M=Li[32], Na[3], K[33], NH<sub>4</sub>[34], H<sub>3</sub>O[34], Cu[30]).

Pour tous ces composés, les octaèdres [ZrO<sub>6</sub>] sont légèrement distordus et possèdent deux distances zirconium-oxygène différentes telle que Zr-O(2) > Zr-O(1). La distance moyenne Zr-O calculée par diffraction des neutrons (2,07 Å) est voisine de celles observées dans les autres phosphates  $MZr_2(PO_4)_3$  alors que celle obtenue par diffraction des rayons X est légèrement inférieure (2,05 Å). Les tétraèdres [PO<sub>4</sub>] sont assez réguliers et les angles  $\widehat{O-P-O}$  sont compris entre 109,3° et 112,2°. La distance moyenne P-O obtenue par les neutrons est de 1,52 Å et se situe dans la gamme des valeurs connues pour les autres phosphates de zirconium (entre 1,52 Å et 1,54 Å) tandis que la valeur obtenue par les rayons X est légèrement trop élevée (1,56 Å). Bien que les facteurs de reliabilité obtenus par les neutrons soient plus élevés que ceux obtenus par les rayons X, les distances calculées par cette technique semblent plus proches des valeurs calculées sur monocristal.

En ce qui concerne les atomes de cuivre, ils sont déplacés du centre du site M(1) (0,0,0) occupé par les atomes de sodium dans NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Fig.12). Il en résulte deux distances Cu-O courtes (~2,05 Å), deux distances moyennes (~2,70 Å) et deux distances plus longues (~3,25 Å).

Les distances Cu-O courtes sont ici supérieures à celles trouvées dans des oxydes contenant du cuivre en coordinence 2 tels que l'oxyde de cuivre Cu<sub>2</sub>O (1,849 Å) [35] et les structures de type delafossite CuScO<sub>2</sub> (1,798 Å) et CuAlO<sub>2</sub> (1,861 Å) [36]. Dans le cas de Cu<sup>I</sup>NbO<sub>3</sub>, à 5° près, le cuivre présente une coordinence linéaire et la distance Cu-O est de 1,85 Å [37]. Lorsque le cuivre se trouve dans un environnement

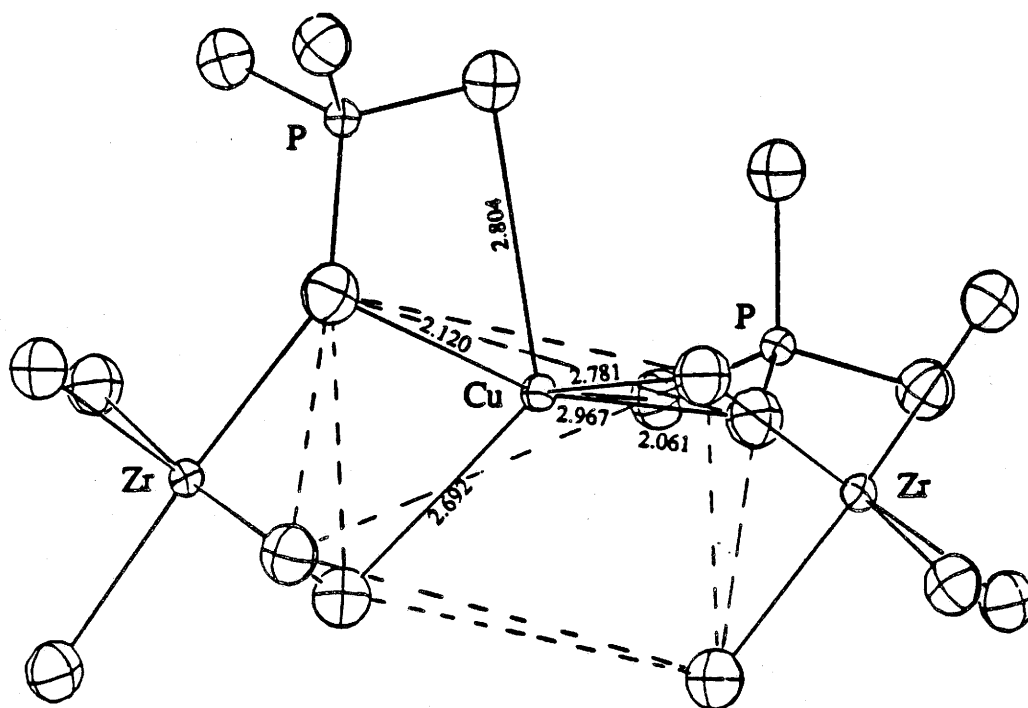


Fig.12: Représentation de l'environnement du cuivre dans  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

tétraédrique, il forme des liaisons plus grandes avec l'oxygène. Ainsi dans les composés  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Nb}_3\text{O}_8$  et  $\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ , la distance cuivre-oxygène se situe entre 1,93 et 2,25 Å [38,39]. Ceci souligne le fait que lorsque l'on ferme l'angle  $\widehat{\text{O}-\text{Cu}-\text{O}}$ , on augmente la distance Cu-O.

Le type d'environnement trouvé pour  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  est similaire à celui précédemment décrit pour  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  dans lequel le cuivre présente trois liaisons courtes et trois autres plus longues avec l'oxygène. Dans la plupart des phosphates, la coordination du cuivre semble être un compromis entre une coordination linéaire et la géométrie octaédrique du site M(1). Il a tendance à se placer près d'une face du site M(1). Il en résulte un angle  $\widehat{\text{O}-\text{Cu}-\text{O}}$  très ouvert. Dans le cas du composé étudié, il est de  $163,6^\circ$  alors qu'il était de  $141,8^\circ$  pour le composé au titane. En effet, dans ce dernier, les distances oxygène-oxygène sont plus courtes dans le site M(1), ce qui implique un rétrécissement de l'antiprisme formé par les oxygènes le long de l'axe



$\vec{c}$ . Cependant, les distances courtes Cu-O gardent le même ordre de grandeur dans les deux composés ( $\approx 2,06 \text{ \AA}$ ). En conséquence, les distances entre les positions symétriques du cuivre autour du centre de M(1) sont plus importantes dans le cas de la phase du zirconium ( $2,25 \text{ \AA}$ ) que dans celle du titane ( $1,59 \text{ \AA}$ ). Cette distance entre les sites de cuivre paraît relativement courte pour qu'il existe des paires de cuivre dans ce composé. Cependant, celui-ci étant réparti statistiquement sur l'ensemble des sites M(1), l'écart type sur sa position est sous estimé.

Une étude par EXAFS a permis de détecter plus précisément des distances Cu-Cu de  $2,40 \text{ \AA}$  dans les paires de cuivre. Cette technique permet de déterminer uniquement l'environnement local du cuivre. La présence de deux émissions différentes dans  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  peut donc être expliquée par l'existence de deux types d'émetteurs qui sont les monomères et les paires de cuivre d'autant plus qu'aucune évolution structurale n'a été observée en fonction de la température [40]. On a pu donc éliminer les hypothèses faites sur l'existence de plusieurs sites contenant des centres émetteurs différents. Ces deux types d'émission varient en fonction de la température. A température ambiante, l'émission verte observée a été attribuée à un transfert d'énergie entre les ions isolés  $\text{Cu}^+$  et les paires de cuivre [40]. Lorsque l'on abaisse la température, ce transfert d'énergie est progressivement désactivé et il apparaît une émission bleue due aux ions isolés  $\text{Cu}^+$ . La détermination structurale de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a ainsi permis de mieux comprendre ses propriétés luminescentes.

## II.3. $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ : un Nasicon enrichi en cuivre

### II.3.1. *Rappels*

#### II.3.1.1. Préparation

$\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  est obtenu par action du cuivre métallique sur le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ , lui-même préparé par coprécipitation [27]. Les produits de départ  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  sont tout d'abord séparément dissous dans une solution d'acide nitrique 2N puis mélangés en proportions stoechiométriques. L'addition d'une solution de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  sous agitation constante forme un gel blanc. Le gel et la solution surnageante sont portés 24h à  $80^\circ\text{C}$ . La poudre obtenue est ensuite calcinée respectivement 15h à  $400^\circ\text{C}$  afin d'éliminer les vapeurs nitreuses et ammoniacales et 15h à  $700^\circ\text{C}$ . Le produit final  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  est de couleur vert foncé. L'action du cuivre métallique sur ce dernier, à  $800^\circ\text{C}$  durant 15h, à l'intérieur d'un tube scellé sous vide et en présence de cuivre métallique afin d'éliminer toute trace d'oxygène aboutit au composé  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ . Celui-ci est également de couleur verte.

#### II.3.1.2. Etude radiocristallographique

$\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  a été indexé dans le groupe spatial  $R\bar{3}c$  avec les paramètres hexagonaux suivants:  $a_h=8,73(2)$  Å;  $c_h=21,88(5)$  Å [27]. La densité mesurée (3,84(5)) est en bon accord avec la densité théorique (3,79).

#### II.3.1.3. Etude par R.P.E.

Le spectre R.P.E. de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  est caractéristique de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ,  $S=3/2$ ). Il comporte une seule raie, traduisant ainsi une symétrie axiale du chrome. La valeur du facteur gyromagnétique  $g$  est de 1,99 [27].

#### II.3.1.4. Etude magnétique

La variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  suit une loi de type Curie-Weiss au dessus de 80K (Fig.13) [27].

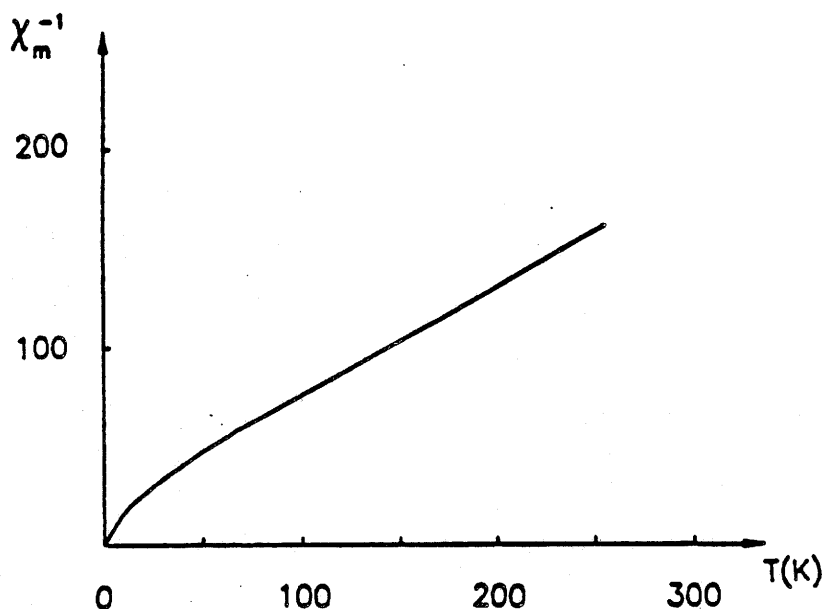


Fig.13: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ .

A basse température, la courbe s'incurve et passe par l'origine. La constante de Curie expérimentale ( $C_{\text{exp.}}=1,88$ ) est en bon accord avec celle théorique de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $C_{\text{théor.}}=1,875$ ) dans l'hypothèse de la seule contribution de spin.

#### II.3.2. *Affinement de la structure*

##### II.3.2.1. Diffraction des rayons X

Une première tentative de détermination structurale de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  a été effectuée à partir de données obtenues par diffraction X sur poudre dans les mêmes conditions expérimentales que pour  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . La démarche fut la suivante:

(i) les coordonnées atomiques initiales furent celles trouvées pour  $\text{Cu}^I\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  dans le groupe d'espace  $R\bar{3}c$ , les profils des deux spectres de poudre RX étant semblables. Nous avons fait l'hypothèse d'une répartition statistique des atomes de chrome et de zirconium sur les sites du zirconium et le taux d'occupation du site M(1) contenant le cuivre a été affiné. Celui-ci a atteint une valeur voisine de 3/2 au lieu de 1 pour  $\text{Cu}^I\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,

(ii) afin de localiser les 0,5 cuivres restants, des transformées de Fourier ont été effectuées sur les intensités différences. Une seconde position est apparue nettement à l'intérieur du site M(2). Celle-ci a été introduite dans les calculs et l'affinement a été effectué en corrélant les taux d'occupation des deux sites contenant le cuivre de façon à ce que leur somme soit toujours égale à 2 afin de respecter la stoechiométrie du composé. Les taux d'occupation pour le cuivre se sont stabilisés autour de 3/2 dans le site M(1) et de 1/2 dans le site M(2). Les facteurs de reliabilité étaient respectivement  $R_p=0,03$ ,  $R_{wp}=0,04$  et  $R_B=0,06$ . La comparaison entre les spectres expérimental et calculé se trouve sur la figure 14.

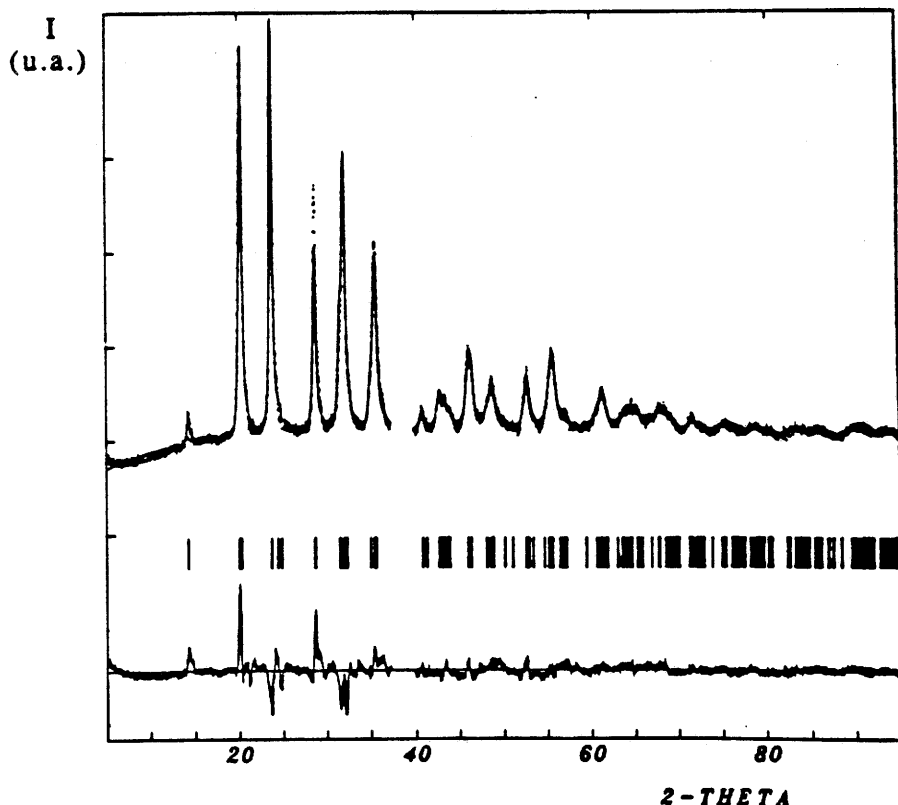


Fig.14: Spectres de diffraction X observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_2^I\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ .

### II.3.2.2. Diffraction des neutrons

La qualité de l'enregistrement aux rayons X était limité par le mauvais état de cristallisation de l'échantillon et par une faible statistique de comptage. Elle ne permet pas d'obtenir une grande précision sur les positions atomiques et il en résulte des facteurs d'agitation thermique anormalement élevés. Les atomes de cuivre étant mieux localisés par les neutrons, une seconde étude a été effectuée par diffraction des neutrons [41]. La présence d'une très faible quantité d'impureté identifiée comme étant la phase  $\text{CuCrO}_2$  a été détectée. Les calculs ont donc été entrepris en considérant celle-ci comme une seconde phase dans l'affinement et ils ont abouti aux facteurs de reliabilité suivants:  $R_p=0,042$ ,  $R_{wp}=0,053$  et  $R_B=0,039$ . Les paramètres expérimentaux sont rassemblés dans le tableau VII.

|   |   |
|---|---|
| Diffractomètre  | D1A   |
| Longueur d'onde   | 1,909 Å   |
| Domaine angulaire ( $2\theta$ )                               | 15°-150°  |
| Pas d'acquisition ( $2\theta$ )                               | 0,05°   |
| Programme d'affinement  | DBW 3.2 S [31]  |
| Loi pour la largeur des pics à mi-hauteur                     | $(\text{FWHM})^2 = U\text{tg}^2\theta + V\text{tg}\theta + W$ |
| Fonction de profil  | Gaussienne  |
| Groupe d'espace   | $R\bar{3}c$ (Z=6)   |
| a(Å)  | 8,7449(3)   |
| c(Å)  | 21,819(1)   |
| Nombre de réflexions  | 187   |
| $R_p = \sum  y_i - y_{ci}  / \sum y_i$                        | 0,042   |
| $R_{wp} = [\sum w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$ | 0,053   |
| $R_B = \sum  I_i - I_{ci}  / \sum I_i$                        | 0,039   |

Tableau VII: Conditions expérimentales pour les neutrons.

Les paramètres de la maille hexagonale équivalente de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  décrite dans le groupe  $R\bar{3}c$  sont respectivement:  $a=8,7449(3)$  Å et  $c=21,819(1)$  Å. La différence entre le spectre expérimental et le spectre théorique est représentée sur la figure 15.

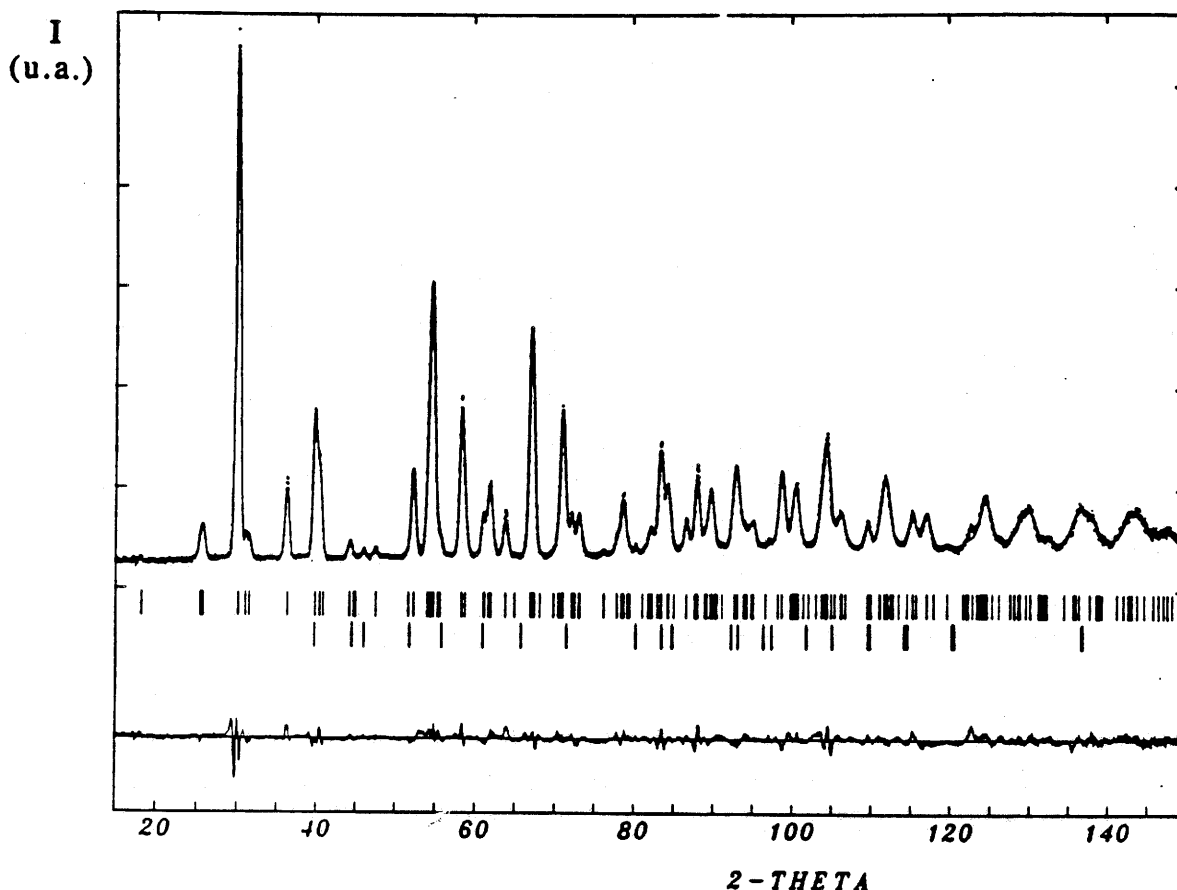


Fig.15: Spectres de diffraction observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  par diffraction des neutrons.

L'affinement converge vers des valeurs proches de celles obtenues par les rayons X, mais donne des valeurs de facteurs Debye-Waller plus réalistes. Le facteur d'agitation thermique de O(1) a été déterminé avec des valeurs anisotropes car celui-ci était relativement élevé vis-à-vis de O(2) si on considérait son agitation comme isotrope. Le tableau VIII regroupe les paramètres structuraux de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ .

| Atome | Site | x         | y          | z         | Biso(Å <sup>2</sup> ) | Occ.    |
|-------|------|-----------|------------|-----------|-----------------------|---------|
| Cu(1) | 36f  | 0,039(2)  | 0,156(2)   | 0,0046(5) | 4,6(2)                | 0,26(2) |
| Cu(2) | 36f  | 0,650(4)  | 0,074(5)   | 0,295(1)  | 4,6(2)                | 0,07(2) |
| Zr    | 12c  | 0         | 0          | 0,1413(2) | 1,16(7)               | 1       |
| Cr    | 12c  | 0         | 0          | 0,1413(2) | 1,16(7)               | 1       |
| P     | 18e  | 0,2884(3) | 0          | 1/4       | 1,25(7)               | 1       |
| O(1)  | 36f  | 0,1830(3) | -0,0113(3) | 0,1931(1) | 2,87*                 | 1       |
| O(2)  | 36f  | 0,1959(3) | 0,1697(3)  | 0,0849(1) | 1,82(5)               | 1       |

\* Paramètre thermique isotrope équivalent calculé à partir des paramètres thermiques anisotropes suivants:

| Atome | B <sub>11</sub> x10 <sup>4</sup> | B <sub>22</sub> x10 <sup>4</sup> | B <sub>33</sub> x10 <sup>4</sup> | B <sub>12</sub> x10 <sup>4</sup> | B <sub>13</sub> x10 <sup>4</sup> | B <sub>23</sub> x10 <sup>4</sup> |
|-------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| O(1)  | 140(6)                           | 225(7)                           | 8,4(2)                           | 136(6)                           | -23(2)                           | -12(2)                           |

Tableau VIII: Paramètres structuraux de Cu<sub>2</sub><sup>I</sup>CrZr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

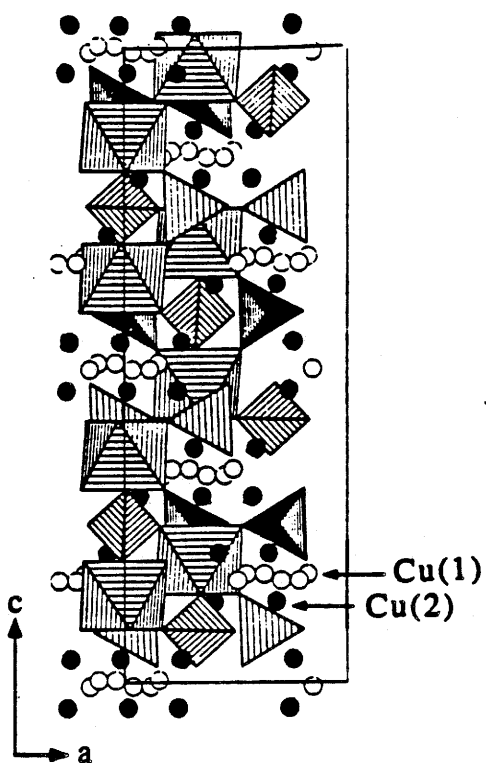


Fig.16: Vue de la structure de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  le long de l'axe  $\vec{c}_h$

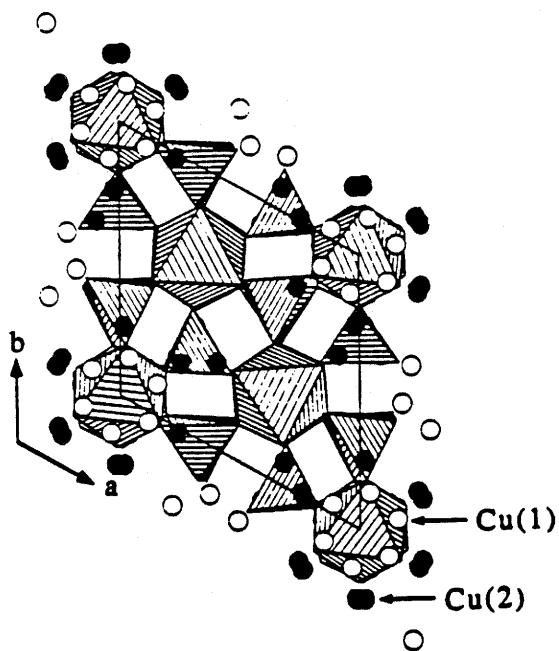


Fig.17: Projection dans le plan (a,b) de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ .



### II.3.3. Description de la structure et discussion

$\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  présente le type structural Nasicon (Fig.16 et 17). Les tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  sont plutôt réguliers avec une distance unique P-O de 1,52 Å et des angles  $\widehat{\text{O-P-O}}$  compris entre  $107,7^\circ$  et  $111,1^\circ$ ; la valeur idéale étant  $109,45^\circ$  (tableau IX). Les octaèdres  $[(\text{Cr,Zr})\text{O}_6]$  sont légèrement distordus. Ils présentent deux distances (Cr,Zr)-O avec la distance (Cr,Zr)-O(2) supérieure à la distance (Cr,Zr)-O(1). La moyenne de ces deux distances 2,015 Å est légèrement plus courte que celle calculée avec les tables de R.D. SHANNON (2,07 Å) [42]. Le cuivre en site M(1) est décentré de la même façon que dans  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Fig.18a) [8,30].

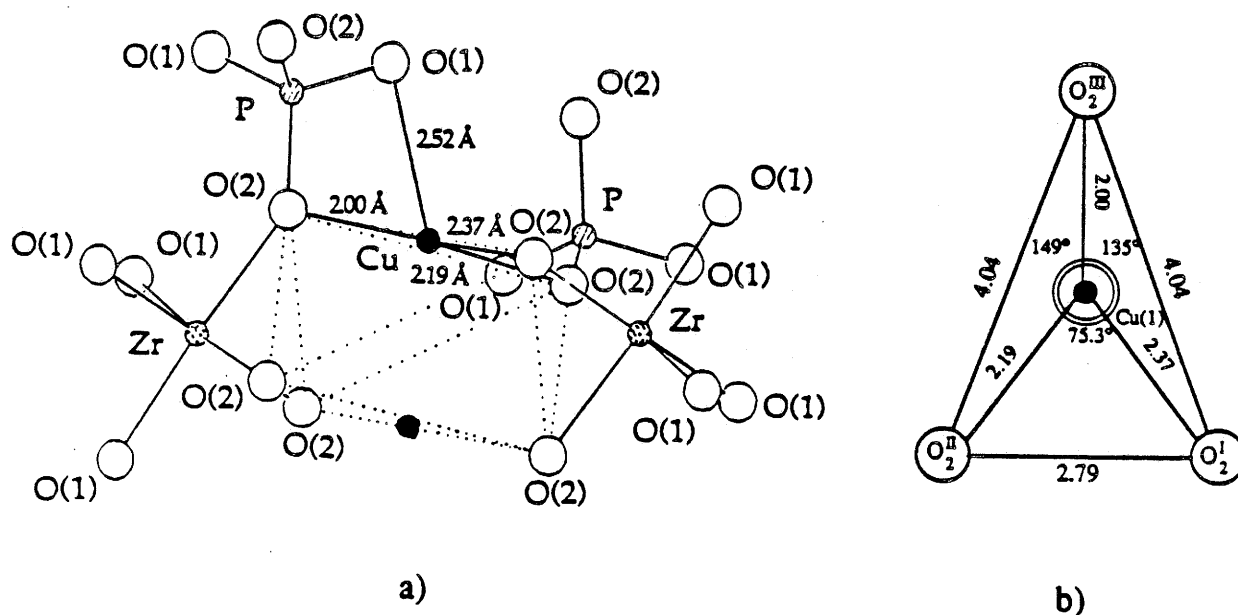
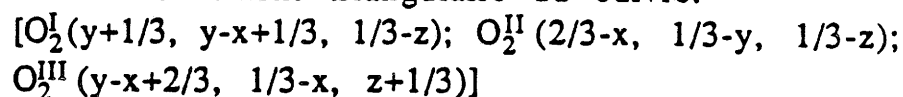


Fig.18: a- Représentation du cuivre dans le site M(1).

b- Environnement triangulaire du cuivre.



Il occupe statistiquement les six positions équivalentes générées autour du centre du site M(1), chaque site M(1) étant en moyenne occupé par environ 1,5 cuivre. De ce fait, le site M(1) peut être occupé

soit par des paires, soit par des ions isolés ou peut être vide. La distance séparant deux positions symétriques par rapport au centre de M(1) est de 2,47(2) Å et permet ainsi l'existence de paires de cuivre en M(1).

Le cuivre adopte ainsi un environnement triangulaire composé de deux oxygènes O(2) à des distances respectives de 2,00 Å et de 2,19 Å et d'un oxygène O(1) à 2,37 Å tandis que l'oxygène suivant O(1) est à 2,52 Å (Fig.18b).

De plus, l'atome de cuivre se trouve à 0,03(2) Å du plan triangulaire formé par les oxygènes  $O_2^I$ ,  $O_2^{II}$  et  $O_2^{III}$  et la somme des angles  $\widehat{O-Cu-O}$  est de 359,3°. Il se trouve ainsi placé près de la fenêtre de passage entre les sites M(1) et M(2) permettant sa diffusion dans ces composés.

Le cuivre comporte un environnement quasi-identique au sein du site M(2) avec un environnement oxygéné triangulaire. Les trois distances cuivre-oxygène sont respectivement de 2,13 Å; 2,16 Å et 2,31 Å.

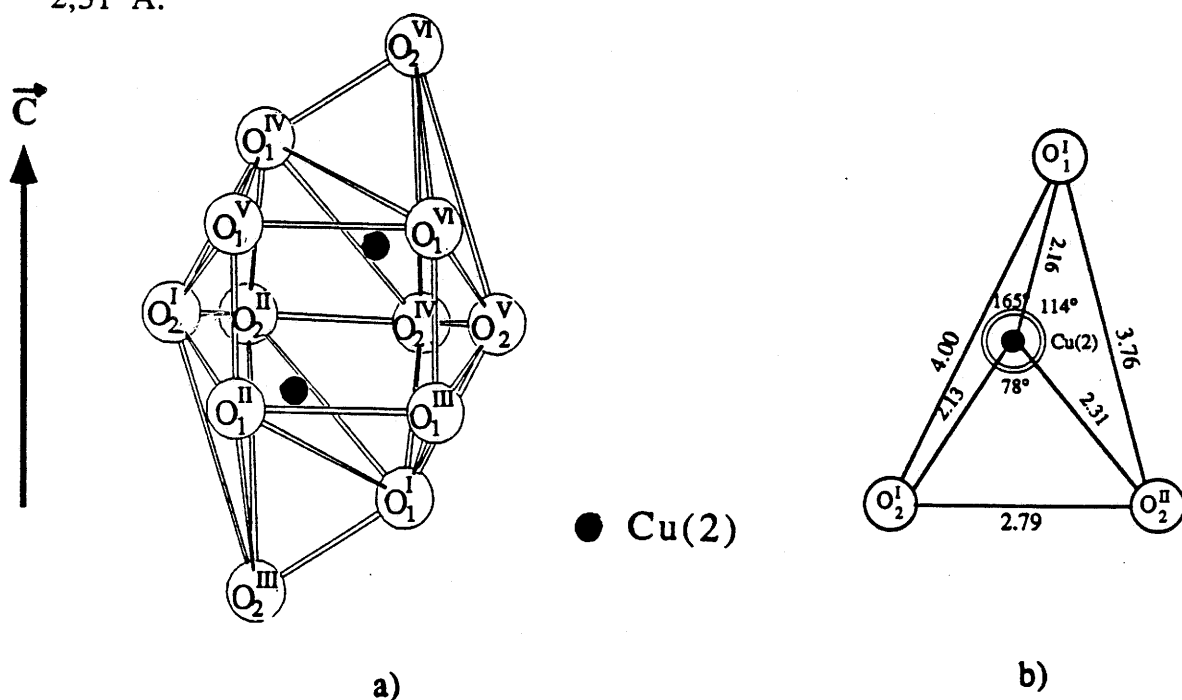


Fig.19: a- Représentation du cuivre dans le site M(2).

b- Environnement triangulaire du cuivre.

( $O_1^I(x+1/3, x-y-1/3, z+1/3)$ ;  $O_1^{II}(1+y, x, 1/2-z)$ ;  $O_1^{III}(1-x, y-x, 1/2-z)$ ;  $O_1^{IV}(y+2/3, y-x+1/3, 1/3-z)$ ;  $O_1^V(1-y, x-y, z)$ ;  $O_1^{VI}(1-x+y, -x, z)$ ;  $O_2^I(y+1/3, y-x+1/3, 1/3-z)$ ;  $O_2^{II}(2/3-x, 1/3-y, 1/3-z)$ ;  $O_2^{III}(y-x+2/3, 1/3-x, z+1/3)$ ;  $O_2^{IV}(y-x+1/3, y-1/3, z+1/3)$ ;  $O_2^V(x+1/3, x-y-1/3, z+1/3)$ ;  $O_2^{VI}(y+1/3, x-1/3, 1/3-z)$ ).

Le cuivre est ainsi à 0,15(4) Å du plan constitué par les oxygènes  $O_1^I$ ,  $O_2^I$  et  $O_2^{II}$ , et la somme des angles  $\widehat{O-Cu-O}$  est de  $357^\circ$ . Les deux positions cationiques sont situées de part et d'autre de l'arête  $O_2^I O_2^{II}$  commune aux sites M(1) et M(2). Les atomes de cuivre sont répartis statistiquement sur deux positions à l'intérieur du site M(2) avec un taux d'occupation de 1/12. La distance entre ces deux sites étant de 2,26 Å, la formation de paires semble exclue à l'intérieur d'un même site M(2), cependant elles peuvent se former entre deux sites M(2) voisins qui sont distants de 2,76 Å.

L'environnement des atomes de cuivre à l'intérieur des sites M(1) ainsi que leur nombre confirment la tendance des cuivres monovalents à s'associer sous forme de paires dans ce type de structure. Ces résultats sont en bon accord avec ceux précédemment trouvés pour le cuivre dans  $Cu^I Zr_2(PO_4)_3$ . Jusqu'ici, les distances les plus courtes  $Cu^+-Cu^+$  avaient été observées dans les composés de coordination. En effet, dans ce type de matériau, les distances  $Cu^+-Cu^+$  à l'intérieur des agrégats composés souvent de plus de deux centres peuvent être inférieures à celles existant dans le cuivre métallique (2,54 Å). Ce type de cluster est très rarement observé dans les composés inorganiques. Il a été rencontré dans le cas de  $Cu_{2x}Cr_{2x}Sn_{2-2x}S_4$  où les paires de cuivre sont distantes de 2,35 Å [43].

D'autres cations de configuration électronique  $d^{10}$  comme  $Ag^+$  sont sujets à former des agrégats. On observe des clusters dans les oxydes ternaires d'argent monovalent dans lesquels les distances  $Ag^+-Ag^+$  sont comprises entre 2,80 Å (inférieures à la distance Argent-Arget dans le métal qui est de 2,89 Å) et 3,30 Å (plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals qui est de 3,40 Å) [44-47].

La détermination de cette structure a permis également de mettre en évidence la tendance des cuivres monovalents à adopter parfois une coordination quasi-triangulaire.

Tableau IX: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  
 $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ .

|                   |         |                   |                 |       |
|-------------------|---------|-------------------|-----------------|-------|
| <u>Site M(1):</u> |         |                   |                 |       |
| Cu(1)-O(2)        | 2,00(1) | O(1)-Cu(2)-O(2)   | 165(9)          |       |
|                   | 2,19(1) |                   | 114(2)          |       |
|                   | 2,37(1) |                   |                 |       |
|                   | 3,08(1) |                   | O(2)-Cu(2)-O(2) | 78(1) |
|                   | 3,21(1) |                   |                 |       |
| Cu(1)-O(1)        | 3,33(1) | Cu(2)-Cu(1)       | 2,33(4)         |       |
|                   | 2,52(1) | Cu(2)-Cu(2)       | 2,26(4)         |       |
|                   | 3,17(1) |                   | 2,76(5)**       |       |
| O(2)-Cu(1)-O(2)   | 149(2)  | (Cr,Zr)-O(1)      | 2,002(4)        |       |
|                   | 135(1)  | (Cr,Zr)-O(2)      | 2,027(4)        |       |
|                   | 75,3(4) | O(1)-(Cr,Zr)-O(1) | 91,2(2)         |       |
| Cu(1)-Cu(1)*      | 2,47(2) | O(1)-(Cr,Zr)-O(2) | 88,6(2)         |       |
|                   |         | O(2)-(Cr,Zr)-O(2) | 93,2(2)         |       |
| <u>Site M(2):</u> |         |                   |                 |       |
| Cu(2)-O(1)        | 2,16(3) | O(2)-(Cr,Zr)-O(2) | 87,0(2)         |       |
|                   | 2,63(4) |                   |                 |       |
|                   | 3,34(4) | P-O(1)            | 1,520(3)        |       |
|                   | 3,42(3) | P-O(2)            | 1,520(3)        |       |
|                   | 3,57(4) | O(1)-P-O(1)       | 109,9(3)        |       |
|                   | 3,75(4) | O(1)-P-O(2)       | 107,7(3)        |       |
| Cu(2)-O(2)        | 2,13(3) |                   | 111,1(3)        |       |
|                   | 2,31(4) | O(2)-P-O(2)       | 109,3(3)        |       |
|                   | 2,75(3) |                   |                 |       |
|                   | 2,82(4) |                   |                 |       |
|                   | 3,10(3) |                   |                 |       |
|                   | 3,26(4) |                   |                 |       |

\* Positions symétriques autour du centre de M(1)

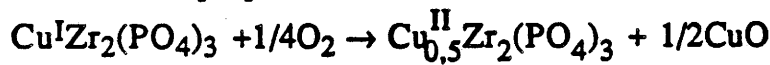
\*\* Entre deux sites M(2)

## II.4. Description et deutération de $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ préparé par voie solide

### II.4.1. Rappels sur $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

#### II.4.1.1. Préparation

$\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  est obtenu en oxydant le composé  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  selon la réaction suivante [27]:



La température de réaction (500°C) a été déterminée à partir de l'analyse thermogravimétrique de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Fig.20).

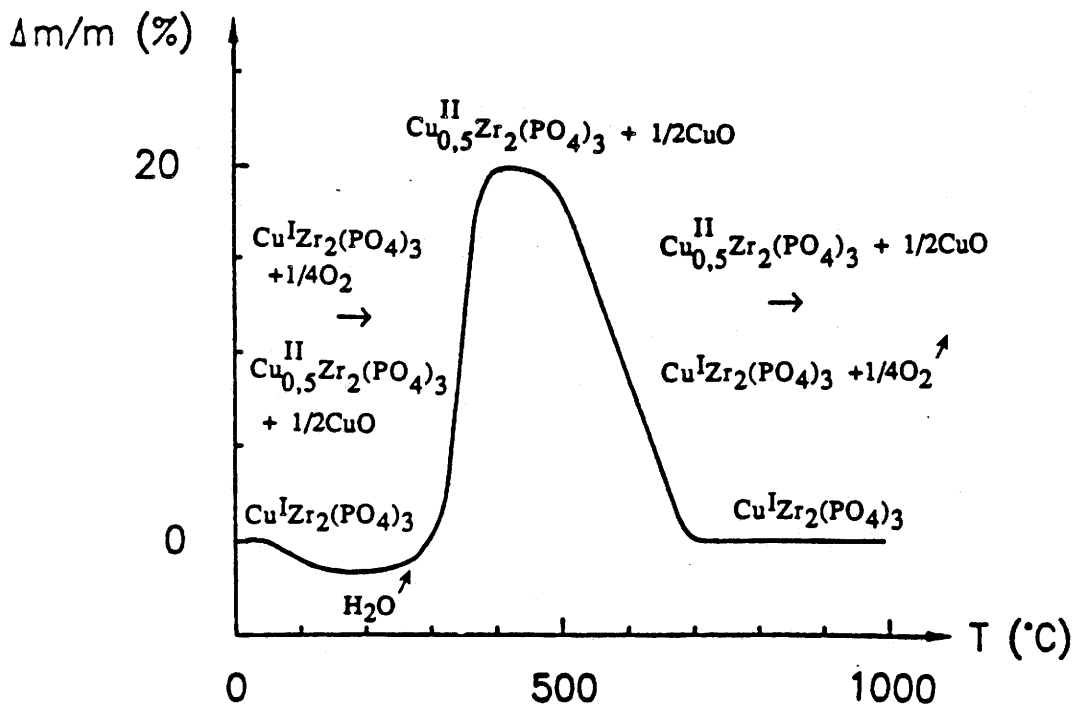


Fig.20: Analyse thermogravimétrique à l'air de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

L'eau adsorbée à la surface du matériau s'évapore vers 90°C, puis dès 330°C, ce dernier commence à s'oxyder en  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . L'oxydation est totale à 400°C. Au delà de 500°C, le phosphate  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  réagit alors avec  $\text{CuO}$  pour redonner le composé initial.

A 700°C, seul  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  est présent. Une telle réaction est possible par la mise en jeu du mécanisme d'oxydo-réduction  $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e^-$  qui s'effectue en provoquant de légères distorsions de la charpente  $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

#### II.4.1.2. Etude radiocristallographique

A température ambiante,  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  peut être indexé dans le système monoclinique avec les paramètres suivants [27]:

$$a_m = 15,31(4) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,84(2) \text{ \AA}$$

$$c_m = 18,28(5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 123,9(3)^\circ$$

Les paramètres de la maille hexagonale équivalente sont:

$$a_h = 8,84(2) \text{ \AA}$$

$$c_h = 22,77(5) \text{ \AA}$$

La densité mesurée (3,24(5)) est en bon accord avec celle calculée (3,23) pour huit groupements formulaires par maille monoclinique.

#### II.4.1.3. Etude magnétique

A basse température, l'inverse de la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie (Fig.21). Au-delà de 160 K, la courbe s'incurve progressivement vers l'axe des températures. Une telle évolution résulte d'un terme paramagnétique indépendant de la température et peut se décrire par l'équation suivante [27]:

$$\chi = \frac{0,452}{T} + 100 \cdot 10^{-6} \text{ uem.CGS.}$$

Cette étude confirme la présence de 0,5  $\text{Cu}^{2+}$  par unité formulaire.

#### II.4.1.4. Etude XANES et EXAFS

L'allure du seuil d'absorption du spectre XANES de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  est caractéristique de  $\text{Cu}^{2+}$  à température ambiante (Fig.22) [27]. La présence d'un épaulement est due à la stabilisation de

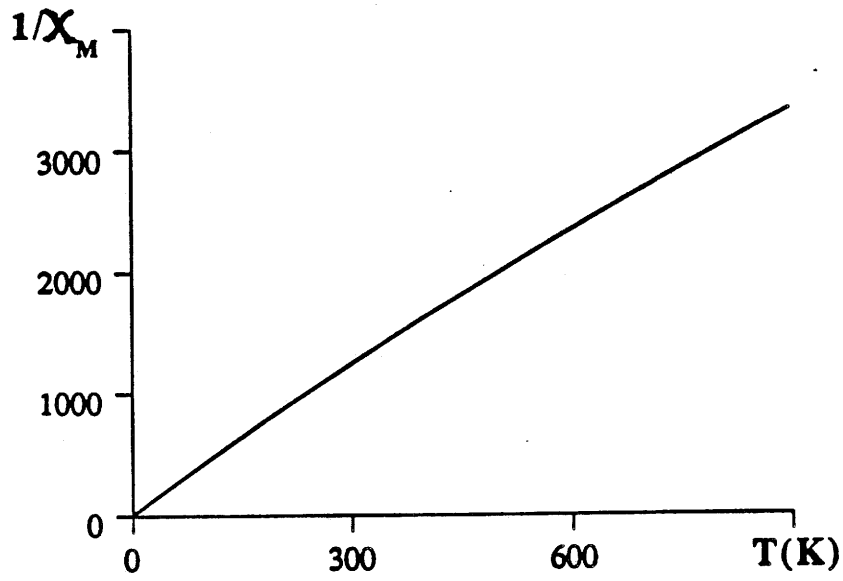


Fig.21: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Cu}_{0.5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

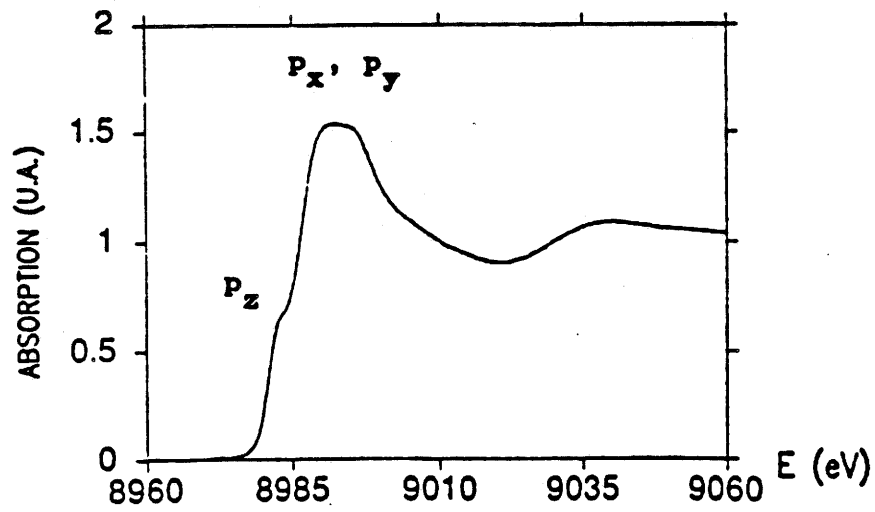


Fig.22: Seuil d'absorption de  $\text{Cu}_{0.5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

l'orbitale  $4p_z$  par rapport à  $4p_x$  et à  $4p_y$ , la configuration électronique étant  $d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^1$ . L'environnement du cuivre est alors plan carré.

Le dépouillement du spectre EXAFS de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  montre la présence de 4 atomes d'oxygène à une distance de 1,95 Å. L'étude de la deuxième couche indique 0,9 Cu à une distance de 2,76 Å et de 0,6 O à une distance de 2,82 Å. La troisième couche contient des atomes lourds tels que le zirconium ou le phosphore à environ 3,5 Å.

#### II.4.2. Etude de $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ par diffraction des neutrons

##### II.4.2.1. Détermination des paramètres de maille et du groupe d'espace

$\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a été tout d'abord étudié sur D1A, équipé d'un four, avec une longueur d'onde de 2,98 Å afin de bien séparer les raies de diffraction pour déterminer la maille. Le porte-échantillon utilisé était en vanadium. Nous avons pris deux hypothèses au départ:

-La première consiste à essayer d'affiner les paramètres de la maille monoclinique C2/c de H.Y.P. HONG par une méthode de recouvrement de profil avec les différents groupes d'espace possibles pour la symétrie monoclinique. Aucun groupe d'espace n'arrive à recouvrir l'ensemble des raies de diffraction. La meilleure solution consiste à doubler le paramètre c de la maille monoclinique en prenant le groupe d'espace P2/c. Le résidu correspondant est alors  $R_p = 0,18$ . Comme le montre la figure 23, les pics de diffraction sont anormalement larges à leur base, ce qui crée des difficultés pour bien déterminer les paramètres U, V, W définissant la largeur à mi-hauteur. La deuxième phase présente dans le spectre est le signal du four (fer) qui est pris en compte lors de l'affinement.

-La deuxième hypothèse part d'une maille monoclinique trouvée par I. BUSSEREAU par diffraction électronique [27]. Les paramètres étaient les suivants:  $a = 16,84$  Å,  $b = 9,25$  Å,  $c = 14,93$  Å et  $\beta = 108,10^\circ$ . Aucun groupe d'espace n'a pu recouvrir correctement toutes les raies observées.



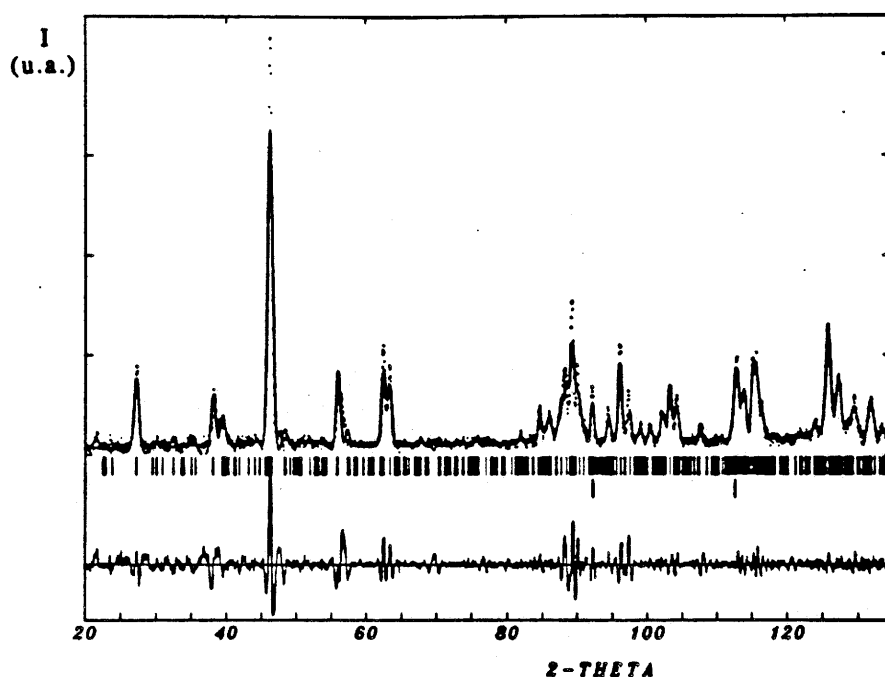


Fig.23: Spectres de diffraction neutronique observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  avec une maille monoclinique double de celle de H.Y.P. HONG ( $\lambda=2,98 \text{ \AA}$ ).

Nous avons ensuite tenté de résoudre la structure en étudiant le composé avec une longueur d'onde plus petite ( $\lambda = 1,59 \text{ \AA}$  sur D2B) afin d'obtenir un plus grand nombre d'observations. Nous avons essayé d'affiner une structure moyenne en C2/c en partant des positions de H.Y.P. HONG. Le meilleur résultat est obtenu avec un facteur de reliabilité de Bragg de 0,30 et des positions atomiques très mauvaises.

#### II.4.2.2. Evolution des paramètres de la maille avec la température

Une étude a été effectuée en fonction de la température jusqu'à 850 K sur D1B ( $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ ) équipé d'un four. Comme le montre la figure 24, aucune variation notable de la position des pics de diffraction n'est observée en fonction de la température. La maille monoclinique avec un paramètre c double a été prise comme référence dans l'affinement cyclique des paramètres de la maille en fonction de la température.

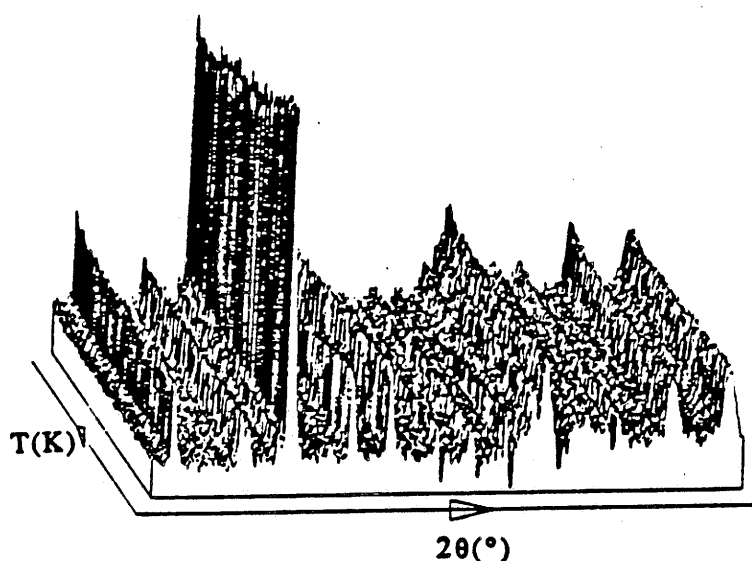


Fig.24: Evolution des spectres de diffraction en fonction de la température sur D1B.

Du fait de la faible résolution de D1B lors de l'étude de grandes mailles, l'affinement cyclique des paramètres structuraux en fonction de la température n'est pas fiable. Ceux-ci ont été affinés sur D2B à la température ambiante et à 450°C. Etant donné la rigidité du squelette covalent existant dans ces structures, ils ne varient pratiquement pas avec la température:

| à température ambiante:        | à 450°C:                       |
|--------------------------------|--------------------------------|
| $a_m = 15.3069(7) \text{ \AA}$ | $a_m = 15.2948(6) \text{ \AA}$ |
| $b_m = 8.8411(4) \text{ \AA}$  | $b_m = 8.8360(3) \text{ \AA}$  |
| $c_m = 18.2760(8) \text{ \AA}$ | $c_m = 18.2604(6) \text{ \AA}$ |
| $\beta = 123.879(3)^\circ$     | $\beta = 123.852(2)^\circ$     |

Aucune transition structurale en fonction de la température n'est donc observée pour ce composé. Nous avons étudié de nouveau l'échantillon sous RX dans une chambre Guinier-Simon haute température et aucune transition n'apparaît contrairement à ce qu'avaient observé A. EL JAZOULI et al [48].

### II.4.2.3. Discussion

Lorsqu'on compare les paramètres de la maille hexagonale équivalente avec ceux des phosphates de type Nasicon  $M_{0,5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$  ( $M=Cd, Ca, Sr, Pb$ ), on observe une évolution différente du paramètre  $c_h$  en fonction de la taille du cation  $M^{2+}$  (Fig.25). Dans tous ces matériaux, le cation divalent occupe la moitié des sites M(1) et lorsque la taille du cation  $M^{2+}$  augmente,  $a_h$  diminue et  $c_h$  augmente. La structure de  $Cu_{0,5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$  semble donc différente.

La détermination d'une nouvelle structure dans la famille Nasicon nécessite l'obtention de monocristaux. Bien que s'apparentant à cette famille par l'allure générale du spectre, cette structure semble être le résultat d'une distorsion assez importante de la maille de H.Y.P. HONG. De plus, il a été démontré qu'aucune transition n'existait jusqu'à 850 K.

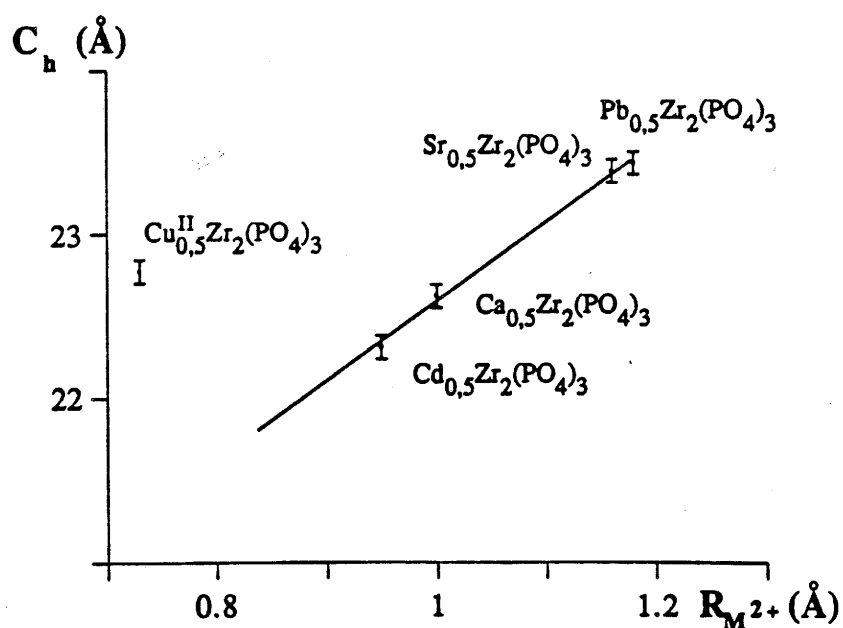
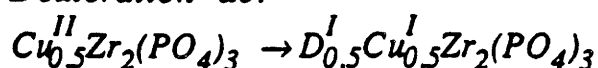


Fig.25: Evolution du paramètre  $c_h$  pour les phosphates  $M_{0,5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$  ( $M=Cu, Cd, Ca, Sr, Pb$ ) en fonction du rayon ionique du cation divalent [48].

### II.4.3. Deutération de:

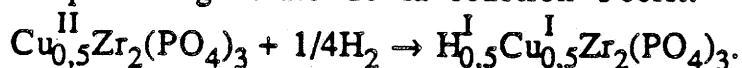


#### II.4.3.1. Rappels

##### II.4.3.1.1. Elaboration de $\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  se prépare par réduction de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 400°C pendant 15 heures sous courant d'argon-hydrogène (10%  $\text{H}_2$ ) [49]. Le composé obtenu est blanc.

L'équation générale de la réaction s'écrit:



La phase initiale est restituée par un traitement thermique à 500°C sous courant d'oxygène.

##### II.4.3.1.2. Etude radiocristallographique

A température ambiante,  $\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  s'indexe dans le système monoclinique avec les paramètres suivants [49]:

$$a_m = 15,38(4) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,84(2) \text{ \AA}$$

$$c_m = 9,06(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 123,18(2)^\circ$$

Les paramètres de la maille pseudo-hexagonale équivalente sont respectivement:

$$a_h = 8,84(2) \text{ \AA}$$

$$c_h = 22,31(5) \text{ \AA}$$

L'étude de l'évolution de la maille en fonction de la température à l'aide d'une chambre Guinier haute température fait apparaître une variété hexagonale à 450°C.

#### II.4.3.1.3. Propriétés luminescentes

Le phosphate  $\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a les mêmes propriétés luminescentes que  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Le spectre d'émission sous excitation continue à 254 nm comporte deux bandes d'émission: une bleue et une verte qui évoluent en fonction de la température (Fig.26) [12]. La première est due à la présence d'ions  $\text{Cu}^+$  isolés et subsiste seule à basse température. La seconde résulte d'un transfert activé par la température entre les niveaux d'énergie des  $\text{Cu}^+$  isolés et ceux des paires de cuivre.

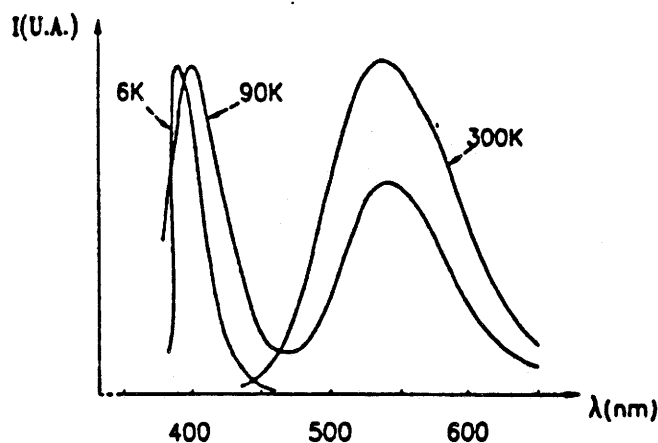


Fig.26: Spectres d'émission de  $\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sous excitation continue à 254 nm.

#### II.4.3.1.4. Etude Infrarouge

Le spectre Infrarouge de  $\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  est représenté à la figure 27. Les bandes à  $3450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1280\text{ cm}^{-1}$ ,  $820\text{ cm}^{-1}$  et  $530\text{ cm}^{-1}$  confirment la présence d'hydrogène. La bande à  $3400\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique d'un groupement OH appartenant à un anion  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$ : élongation de la liaison O-H). Les bandes à  $1280\text{ cm}^{-1}$  et à  $1260\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à un mode de déformation  $\delta_{\text{O-H}}$  dans le plan, celle à  $820\text{ cm}^{-1}$  à une élongation  $\nu_{\text{P-OH}}$  et celle à  $530\text{ cm}^{-1}$  à une déformation

$\gamma$ O-H hors du plan [50]. L'étude par spectroscopie Infrarouge a donc permis la mise en évidence de groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$ . De plus, la forme assymétrique des bandes qui leur sont associées traduit une distribution aléatoire de l'hydrogène dans ces entités.

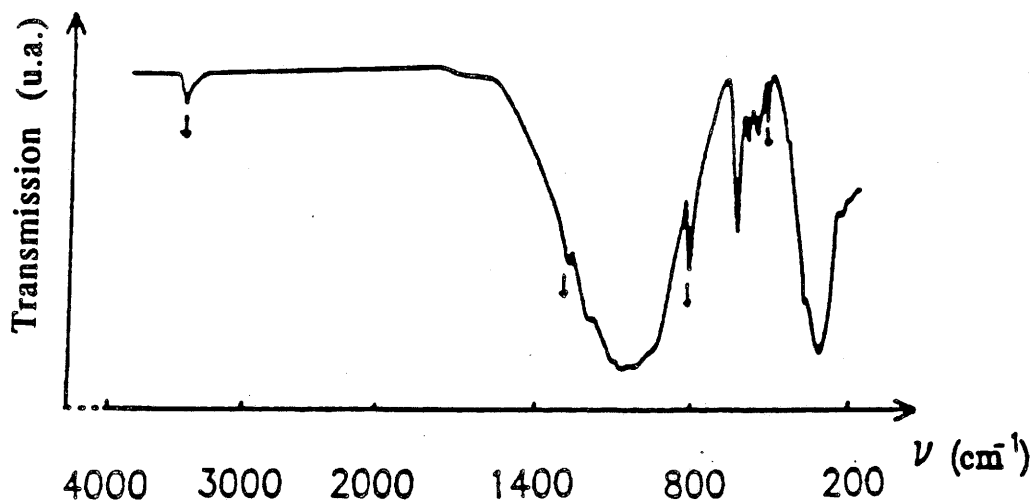


Fig.27: Spectre Infrarouge de  $\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

#### II.4.3.1.5. Etude EXAFS

L'analyse des spectres EXAFS de  $\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  montre qu'à température ambiante la première sphère de coordination du cuivre est composée de deux atomes d'oxygène à une distance de 1,96 Å et que la seconde sphère de coordination contient des atomes de cuivre aux alentours de 2,40 Å [27].

#### II.4.3.2. Deutération de $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ in situ suivie par diffraction des neutrons

La deutération de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a été réalisée in situ sur les diffractomètres à haute résolution D1A et D2B, tous deux équipés d'un four, et aux longueurs d'onde respectives: 2,98 Å et 1,59 Å. Après avoir réalisé le vide dans le porte-échantillon, le composé est porté à une température de 450°C sous une pression de 3 Bars de  $\text{D}_2$ . La deutération

|                           |          |          |
|---------------------------|----------|----------|
| Diffractomètre            | D1A      | D2B      |
| Longueur d'onde           | 2,98 Å   | 1,59 Å   |
| Domaine angulaire<br>(2θ) | 12°-160° | 5°-155°  |
| Pas d'acquisition<br>(2θ) | 0,05°    | 0,05°    |
| Nombre de<br>réflexions   | 54       | 338      |
| Porte-échantillon         | vanadium | vanadium |

Tableau X: Conditions expérimentales d'enregistrement des spectres de  $D_{0,5}Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ .

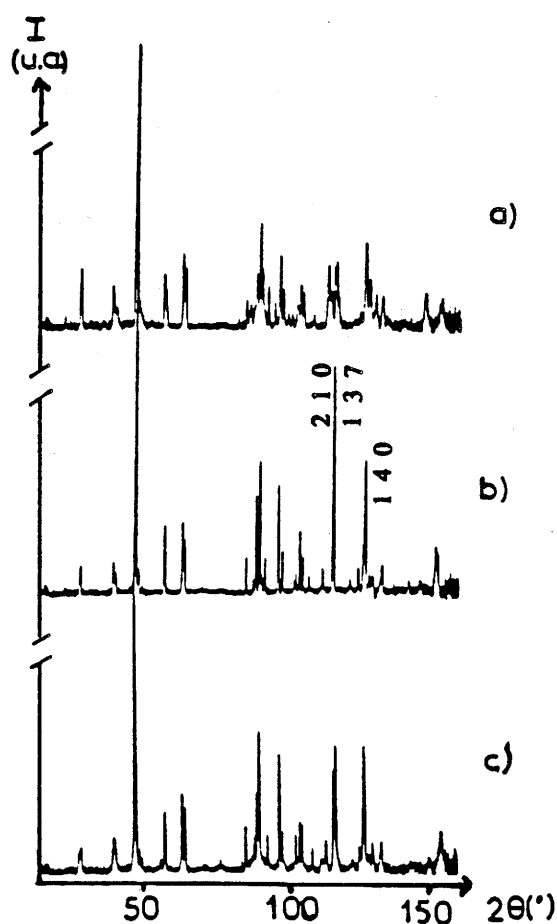


Fig.28: Spectres de diffraction des neutrons obtenus sur D1A des composés: (a)  $Cu_{0,5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$  à l'ambiante, (b)  $D_{0,5}Cu_{0,5}^IZr_2(PO_4)_3$  à 450°C, (c)  $D_{0,5}Cu_{0,5}^IZr_2(PO_4)_3$  à l'ambiante.

se réalise alors instantanément (croissance des raies [1 3 7] et [2 1 10] à  $2\theta=115^\circ$  et de la raie [1 4 0] à  $2\theta=126^\circ$  qui sont caractéristiques de l'apparition d'une phase hexagonale deutérée avec un affinement de la largeur des raies et une simplification du profil). A plus basse température cette variété se transforme en une phase monoclinique (Fig.28). Les conditions expérimentales sont réunies dans le tableau X.

#### II.4.3.2.1. Affinement de la structure de $D_{0,5}^I Cu_{0,5}^I Zr_2(PO_4)_3$ à $450^\circ C$

La première étape consiste à affiner les paramètres de la maille et à déterminer le groupe d'espace. Les règles d'extinction du groupe d'espace s'observent d'autant mieux que les raies de diffraction sont bien séparées et pour cette raison, le composé a été étudié sur D1A avec une grande longueur d'onde. Les conditions expérimentales sont réunies dans le tableau X. Les raies sont toutes indexées dans le groupe d'espace  $R\bar{3}c$  ( $Z=6$ ) sauf deux réflexions dues au signal du four (Fer) qui sont prises en compte par la méthode d'affinement de profil (Fig.29). Les paramètres de la maille sont obtenus avec un facteur de reliabilité  $R_p$  de 0,08 et ils ont les valeurs suivantes:

$$ah = 8,8443(3) \text{ \AA}$$

$$ch = 22,3075(7) \text{ \AA}$$

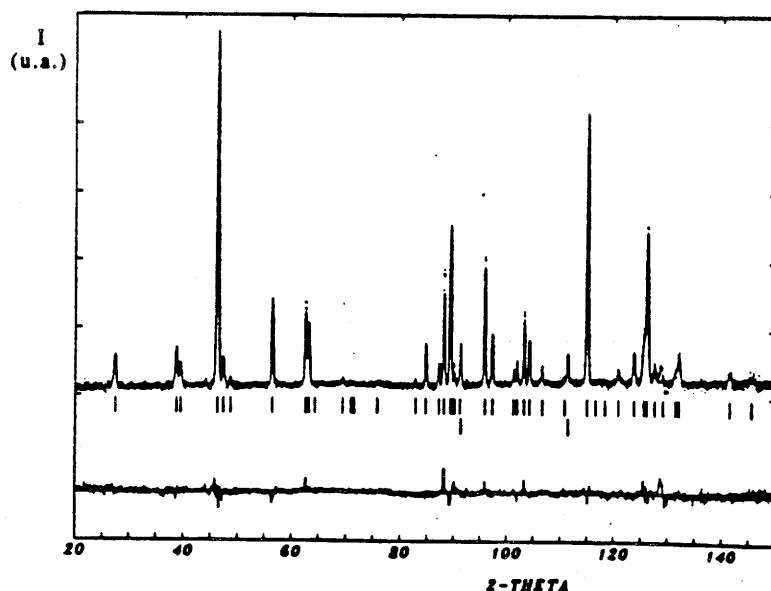


Fig.29: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $D_{0,5}^I Cu_{0,5}^I Zr_2(PO_4)_3$  à  $450^\circ C$  sur D1A.



La deuxième étape consiste à tenir compte des intensités et à affiner les positions atomiques dans la maille à partir du plus grand nombre possible de raies. Les données sont alors enregistrées sur D2B. Des raies parasites de faible intensité sont présentes aux bas angles (distances réticulaires  $d = 5,6; 4,29; 3,93$  et  $3,41 \text{ \AA}$ ). Elles peuvent appartenir à la variété sol-gel de même formule. Les domaines contenant ces raies ont été exclus lors de l'affinement.

Les positions atomiques de  $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$  sont prises comme valeurs de départ. Lorsque toutes les positions atomiques sont affinées sans tenir compte ni du cuivre, ni du deutérium, le facteur de reliabilité  $R_B$  est de 0,13 et  $\chi^2$  est égal à 24 (cf. annexe V). Les positions atomiques du deutérium et du cuivre sont localisées en effectuant la transformée de Fourier des intensités différences avec le programme FOURPL. Par différentes coupes successives selon l'axe  $\vec{z}$ , la représentation dans le plan (a,b) des résidus d'intensité permet de localiser deux positions atomiques distinctes: une en  $(-0,02, 0,12, 0)$  qui est attribuée au cuivre et l'autre en  $(0,37, 0,5, 0,12)$  attribuée au deutérium (Fig.30a). Quand on rajoute uniquement le cuivre dans la structure et qu'un nouvel affinement est effectué, on obtient les facteurs de reliabilité suivants:  $R_B=0,125$  et  $\chi^2=13$ . La transformée de Fourier des intensités différences laisse apparaître alors la position du deutérium seul (Fig.30b).

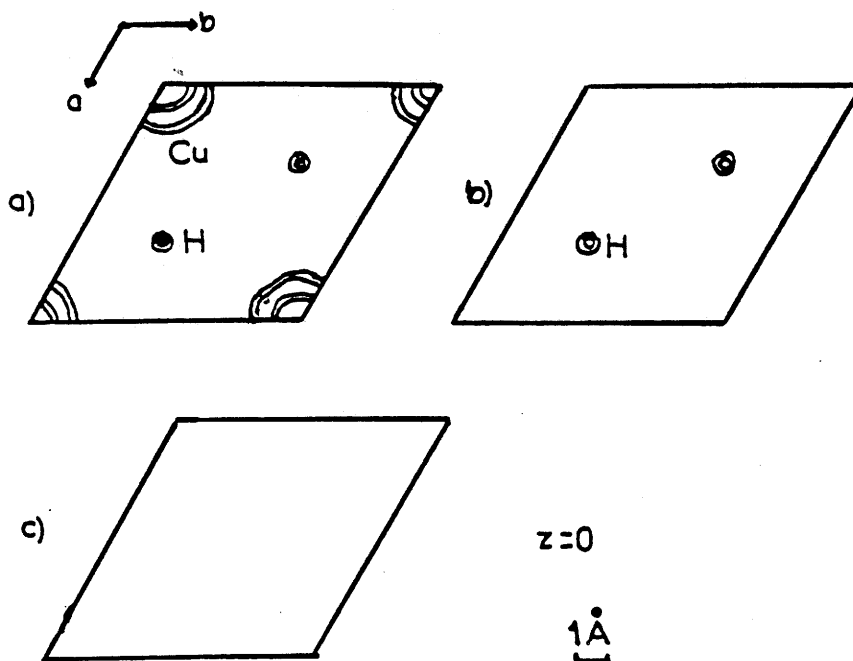


Fig.30: Projections dans le plan (a,b) des résidus d'intensité de la transformée de Fourier des intensités différences en incluant dans la structure: (a) Zr, P, O; (b) Cu + (a); (c) tous les atomes.

L'affinement final incluant toutes les positions atomiques donne les facteurs de reliabilité suivants:  $R_B=0,115$ ,  $R_p=0,045$ ,  $R_{wp}=0,059$ ,  $\chi^2=10$  et les paramètres de maille sont:  $a_b=8,8321(3)$  Å et  $c_b=22,310(1)$  Å. La figure 30c représente les résidus d'intensité. La comparaison entre les spectres observé et calculé se trouve à la figure 31.

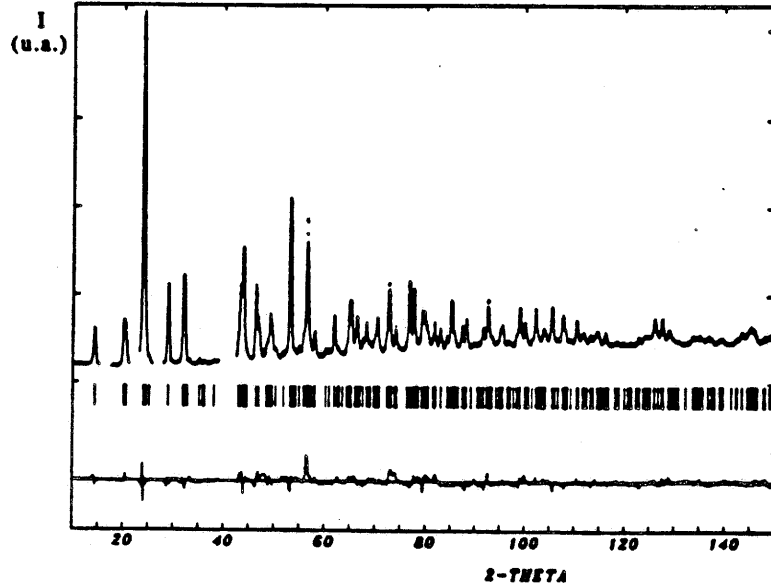


Fig.31: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence de  $D_{0,5}^I Cu_{0,5}^I Zr_2(PO_4)_3$  sur D2B à 450°C.

Les paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau XI.

| Atome | Site | x         | y          | z         | $B_{iso}(\text{Å}^2)$ | Occ.     |
|-------|------|-----------|------------|-----------|-----------------------|----------|
| Cu    | 36f  | -0,023(4) | 0,121(3)   | 0,006(1)  | 2,7(5)                | 0,086(5) |
| D     | 36f  | 0,374(6)  | 0,502(6)   | 0,120(2)  | 2,7(5)                | 0,060(5) |
| Zr    | 12c  | 0         | 0          | 0,1408(2) | 0,97(6)               | 1        |
| P     | 18e  | 0,2825(5) | 0          | 1/4       | 1,55(8)               | 1        |
| O(1)  | 36f  | 0,1789(4) | -0,0198(5) | 0,1956(1) | 2,95(7)               | 1        |
| O(2)  | 36f  | 0,2007(3) | 0,1721(4)  | 0,0881(1) | 1,83(5)               | 1        |

Tableau XI: Paramètres structuraux de  $D_{0,5}^I Cu_{0,5}^I Zr_2(PO_4)_3$  à 450°C.

|              |         |             |             |              |              |              |              |
|--------------|---------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Cu-O(2)      | 2,16(3) | Zr-O(1)     | 2,073(45)   |              |              |              |              |
|              | 2,19(3) |             | Zr-O(2)     | 2,035(4)     |              |              |              |
|              | 2,56(3) |             |             | O(1)-Zr-O(1) | 88,7(2)      |              |              |
|              | 3,09(3) |             |             |              | O(1)-Zr-O(2) | 89,3(1)      |              |
|              | 3,33(4) |             |             |              |              | O(2)-Zr-O(2) | 92,0(1)      |
|              | 3,36(3) |             |             |              |              |              | O(2)-Zr-O(2) |
| Cu-O(1)      | 2,76(3) | P-O(1)      |             |              |              |              |              |
|              | 2,77(3) |             | P-O(2)      |              |              |              |              |
| O(2)-Cu-O(2) | 157(2)  |             |             | O(1)-P-O(1)  |              |              |              |
|              | 128(2)  |             |             |              | O(1)-P-O(2)  |              |              |
|              | 74,5(9) |             |             |              |              | O(2)-P-O(2)  |              |
| Cu-Cu*       | 2,39(4) |             |             |              |              |              | O(2)-P-O(2)  |
|              | D-O(2)  | 0,92(5)     |             |              |              |              |              |
| 2,62(4)      |         | O(2)-P-O(2) | 110,9(1)    |              |              |              |              |
| 2,98(4)      |         |             | O(1)-P-O(1) | 111,8(3)     |              |              |              |
| 3,06(6)      |         |             |             | O(1)-P-O(2)  | 107,8(2)     |              |              |
| 3,40(5)      |         |             |             |              | O(2)-P-O(2)  | 107,4(3)     |              |
| 3,48(5)      |         |             |             |              |              | O(2)-P-O(2)  | 107,4(3)     |
| D-O(1)       | 2,05(5) |             |             |              |              |              | O(1)-P-O(2)  |
|              | 2,99(5) | O(2)-P-O(2) |             |              |              |              |              |
| P-O(2)-D     | 86(1)   |             | O(1)-P-O(1) |              |              |              |              |
| D-O(2)       | 0,92(5) |             |             | O(1)-P-O(2)  |              |              |              |
|              | 2,62(4) |             |             |              | O(2)-P-O(2)  |              |              |
|              | 2,98(4) |             |             |              |              | O(1)-P-O(1)  |              |
|              | 3,06(6) |             |             |              |              |              | O(1)-P-O(2)  |
|              | 3,40(5) | O(2)-P-O(2) |             |              |              |              |              |
|              | 3,48(5) |             | O(2)-P-O(2) |              |              |              |              |
| D-O(1)       | 2,05(5) |             |             | O(1)-P-O(2)  |              |              |              |
|              | 2,99(5) |             |             |              | O(2)-P-O(2)  |              |              |
| P-O(2)-D     | 86(1)   |             |             |              |              | O(1)-P-O(1)  |              |

\* Positions symétriques autour du centre de M(1)

Tableau XII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $D_{0,5}^I Cu_{0,5}^I Zr_2(PO_4)_3$  à 450°C.

#### II.4.3.2.2. Affinement de la maille à température ambiante

La maille a tout d'abord été étudiée sur D1A à l'ambiante. Aucun groupe d'espace de symétrie monoclinique ne permet de décrire correctement tout le profil du spectre de diffraction, ceci même avec un doublement du paramètre  $c$  de la maille monoclinique. Nous avons affiné les paramètres de la maille avec le groupe d'espace  $C2/c$  ( $Z=4$ ). Ils ont pour valeur avec un très mauvais facteur de reliabilité  $R_p$  de 0,27:

$$a_m = 15,3222(7) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,8538(5) \text{ \AA}$$

$$c_m = 9,0079(5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 123,335(5)^\circ$$

La comparaison entre les spectres observé et calculé se trouve à la figure 32. On notera un très mauvais spectre différence.

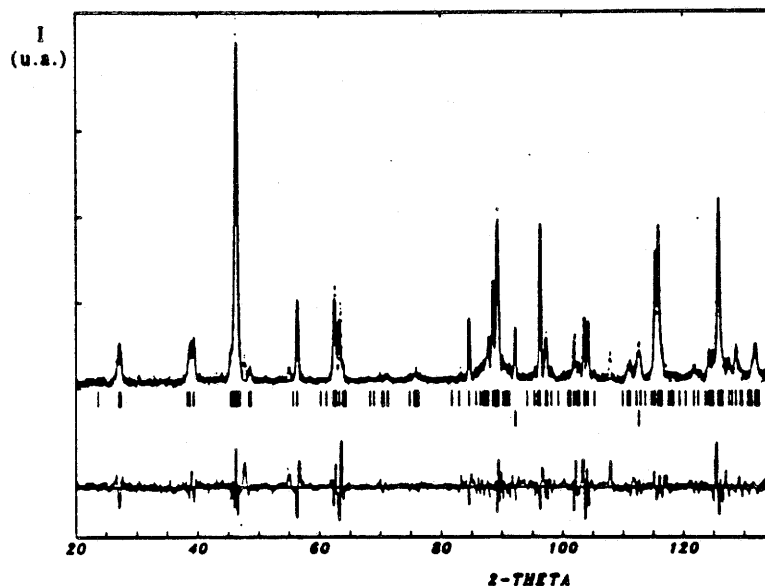


Fig.32: spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $D_{0,5}Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$  à température ambiante sur D1A.

Dans l'espoir de décrire la structure moyenne de  $D_{0,5}Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$  à l'ambiante, nous avons tenté d'affiner la structure à partir de l'enregistrement du spectre sur D2B et en partant des positions atomiques trouvées à 450°C transposées par la matrice de passage  $(1,1,-1/3;-1,1,1/3;0,0,1/3)$  de  $R\bar{3}c$  à  $C2/c$  avec un décalage de l'origine

de (0,1/2,0). Le meilleur résultat aboutit à un facteur de reliabilité  $R_B$  de 0,30 et à des positions atomiques aléatoires. La déformation de la structure monoclinique semble encore ici très importante et seule une étude sur monocristal permettrait de la résoudre.

#### II.4.3.2.3. Etude de la résonance magnétique nucléaire du proton

Cette étude fait suite à un premier calcul dans la maille hexagonale qui avait permis de localiser approximativement la position de l'hydrogène [50]. Le calcul du second moment magnétique ne peut se faire que dans le cas d'un matériau diamagnétique dans lequel la largeur de raie est uniquement liée aux interactions dipolaires qu'il subit.

La méthode utilisée consiste à comparer le second moment expérimental ( $1,15(10) \text{ G}^2$ ) en réseau rigide (au sens de la RMN) aux seconds moments théoriques ( $m_2 \text{ théor.}$ ) calculés à partir des positions de l'hydrogène. Les hypothèses utilisées pour le calcul du second moment théorique étaient les suivantes:

- Les positions du cuivre, du zirconium et du phosphore sont celles déterminées par diffraction X pour  $\text{Cu}^1\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Tableau IV).

-L'atome d'hydrogène se situe sur les groupements  $\text{PO}_4$  et à l'intérieur du site M(1).

-La longueur de la liaison O-H (1 Å) et l'angle  $\widehat{\text{P-O-H}}$  ( $115,9^\circ$ ) sont les valeurs moyennes relevées dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [51,52].

La position de l'hydrogène déterminée à partir des hypothèses ci-dessus est la suivante (0,316, 0,784, 0,214). L'expression de Van Vleck permettant le calcul du second moment est modifiée pour tenir compte éventuellement de l'occupation partielle de certains sites cristallographiques [53].

Compte tenu des concentrations des atomes présents, des rapports gyromagnétiques et des taux isotopiques des noyaux résonants ( $^1\text{H}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{C}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{17}\text{O}$ ), toutes les interactions ont été prises en compte exceptées celles concernant l'oxygène 17. Dans ces conditions, la valeur obtenue ( $0,94 \text{ G}^2$ ) du second moment théorique est en bon accord avec celle du moment expérimental. Le même calcul effectué avec la position

de l'hydrogène trouvée par l'affinement (Tableau XI) confirme le résultat précédent. Il conduit à un second moment théorique de 1,08 G<sup>2</sup>.

#### II.4.3.2.4. Description de la structure et discussion

Compte tenu des résultats obtenus à température ambiante, la structure sera décrite uniquement à 450°C. Celle-ci est constituée par la même architecture que celle de  $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Fig.33).

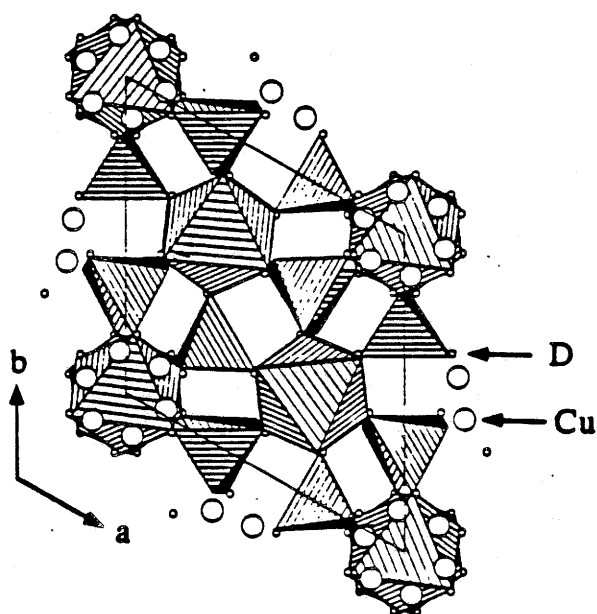


Fig.33: Représentation de la structure de  $\text{D}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Les distances interatomiques au sein de ce composé sont rassemblées dans le tableau XII.

Les tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  sont plutôt irréguliers avec deux distances P-O de 1,477 Å et de 1,535 Å, ce qui donne une distance moyenne de 1,506 Å légèrement inférieure aux distances moyennes P-O répertoriées jusqu'à présent dans ces composés (entre 1,51 Å et 1,54 Å). Les angles  $\widehat{\text{O-P-O}}$  composant le tétraèdre sont compris entre 107,8° et 111,8°. Les octaèdres  $[\text{ZrO}_6]$  sont plutôt distordus avec deux distances Zr-O dont la moyenne de 2,054 Å est légèrement plus courte que celle calculée avec les tables de R.D. SHANNON (2,07 Å).

Le cuivre en site M(1) est décentré de la même façon que dans  $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Cu}_2\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  (Fig.34). Le cuivre occupe statistiquement 1/12 des six positions équivalentes générées autour du site M(1). Ainsi,

au moins un site M(1) sur deux ne contient pas de cuivre. La distance séparant les positions symétriques autour du site M(1) est 2,39(4) Å et offre ainsi la possibilité aux cuivres de s'associer sous forme de paires. Le cuivre vient se positionner sur une des faces du site M(1) tout comme dans les autres phosphates de cuivre étudiés; cependant, il adopte ici plutôt une coordinence II avec deux distances courtes de 2,16(3) Å et 2,19(3) Å et une plus longue (2,56(3) Å).

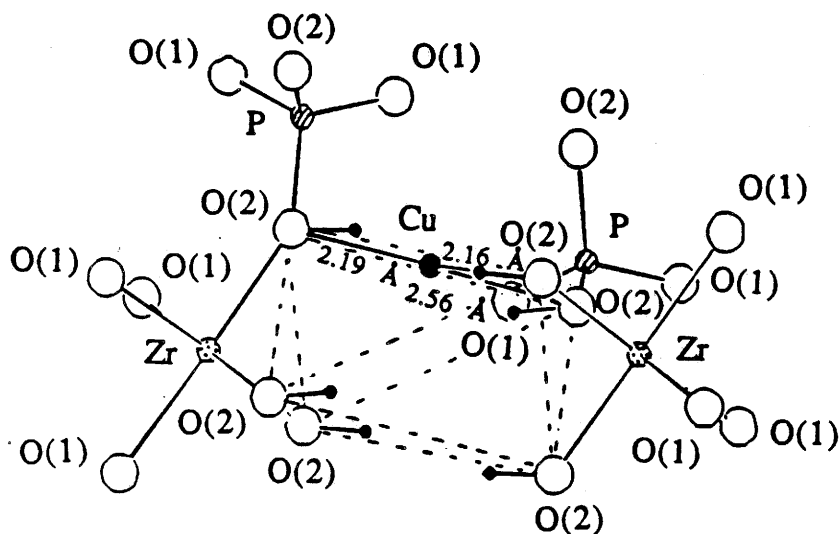


Fig.34: Représentation du cuivre et du deutérium dans le site M(1).

Le deutérium se place à l'intérieur du site M(1) près d'un groupement  $[PO_4]$  de façon à former une liaison O-D de 0,92(5)Å et un angle  $\widehat{P-O(2)-D}$  de 86(1)°. Il est délocalisé sur les six oxygènes du site M(1). Dans l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  [51,52] la distance O-H et l'angle  $\widehat{P-O-H}$  sont respectivement de 1 Å et de 115,9°. La distance O-H est de 1,14(3) Å dans  $(H_3O^+)Zr_2(PO_4)_3$  [34].

Une telle distribution des cations est en bon accord avec les résultats trouvés précédemment pour le cuivre monovalent dans les composés  $CuZr_2(PO_4)_3$  et  $Cu_2CrZr(PO_4)_3$ . Il adopte un environnement linéaire ou triangulaire dans ce type de structure et il est susceptible de former des paires avec un autre cuivre lorsque la structure le permet.

Il est intéressant de considérer l'influence de l'insertion de l'hydrogène sur les valeurs des paramètres des mailles hexagonales équivalentes. D'après les études les plus récentes concernant ce type de

matériau, la variation du paramètre  $c_h$  de la maille hexagonale reflète à la fois la taille des ions en site M(1), les attractions coulombiennes et les répulsions électrostatiques entre couches d'oxygènes perpendiculaires à cet axe et délimitant le site.

La comparaison entre les valeurs du paramètre  $c_h$  dans  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$  montre que la présence d'hydrogène n'a pas d'influence sur les répulsions électrostatiques entre oxygènes ( $c_h = 23,23(5)$  Å pour  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [54]).

Pour  $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , le paramètre  $c_h$  est nettement plus faible ( $c_h = 22,190(1)$  Å). La covalence de la liaison Cu-O diminue les répulsions électrostatiques entre oxygènes.

$\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a un paramètre intermédiaire entre les deux ( $c_h = 22,31$  Å). Le taux de cuivre étant réduit de moitié dans le composé hydrogéné par rapport à  $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , les répulsions électrostatiques entre oxygènes augmentent ainsi que le paramètre  $c_h$ .

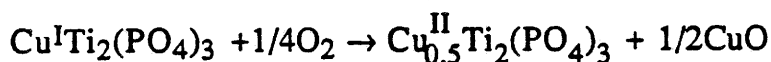


## II.5. Description et enrichissement en lithium de $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ préparé par voie solide

### II.5.1. Rappels sur $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

#### II.5.1.1. Préparation

La préparation de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  nécessite l'obtention de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . Ce dernier est préparé par action à l'état solide de  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  sur un mélange de Cu, de CuO et de  $\text{TiO}_2$  en proportions stoechiométriques, dans un tube scellé sous vide et après deux traitements thermiques de 15 heures à  $800^\circ\text{C}$  et à  $1000^\circ\text{C}$  [55]. L'oxydation de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à  $500^\circ\text{C}$  pendant 4 heures conduit ensuite à  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  selon la réaction suivante:



L'oxyde de cuivre est éliminé par lavage du mélange dans l'acide nitrique dilué et chaud pendant un temps très court ( $t < 5$  min). Après dissolution complète, le phosphate est filtré, lavé à l'eau, puis calciné à  $600^\circ\text{C}$  pendant 15 heures. Sa couleur est verte.

#### II.5.1.2. Etude radiocristallographique

$\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  présente à température ambiante une distorsion monoclinique due à l'effet Jahn-Teller engendré par le cuivre divalent. Les paramètres sont [55]:

$$a_m = 14,57(3) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,41(1) \text{ \AA}$$

$$c_m = 17,52(3) \text{ \AA}$$

$$\beta = 123,60(2)^\circ$$

Tout comme pour le composé homologue au zirconium le paramètre  $c_m$  est le double de celui de la maille monoclinique de H.Y.P. HONG. La distorsion monoclinique disparaît par élévation de la température ( $550^\circ\text{C}$ ). Les paramètres de la maille hexagonale équivalente sont alors:

$$a_h = 8,41 \text{ \AA}$$

$$c_h = 21,88 \text{ \AA}$$

### II.5.1.3. Etude magnétique

A basse température, la susceptibilité réciproque suit une loi de Curie (Fig.35). Au-delà de 120 K, la courbe s'incurve progressivement vers l'axe des températures. Tout comme pour le composé au zirconium, cette évolution résulte d'un terme paramagnétique indépendant de la température [55] et peut se décrire de la façon suivante:

$$\chi = \frac{0,432}{T} + 200 \cdot 10^{-6} \text{ uem CGS.}$$

Elle permet de conclure à l'existence de 0,5 Cu<sup>2+</sup> par groupement formulaire.

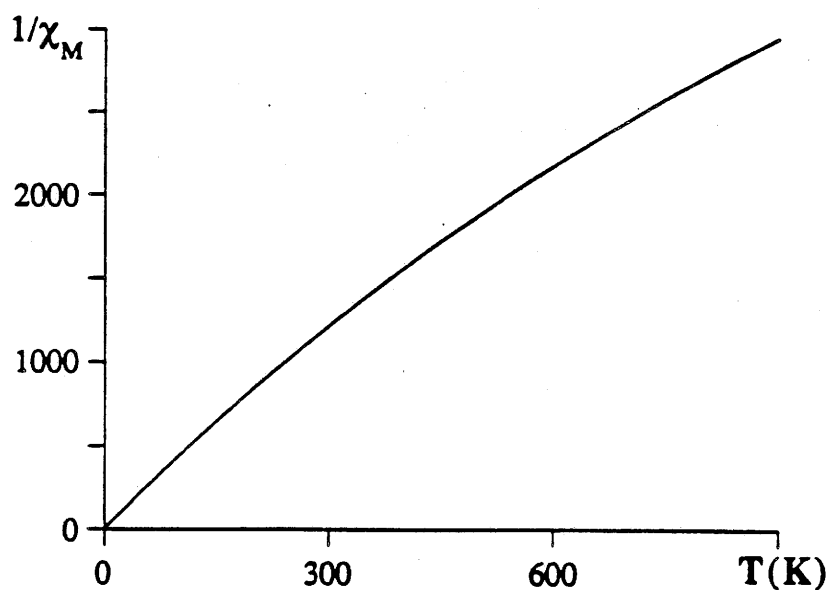


Fig.35: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

#### II.5.1.4. Etude EXAFS

L'étude EXAFS de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  effectuée à température ambiante montre la présence de 4 atomes d'oxygène à une distance de 1,95 Å [27]. L'analyse de la deuxième sphère de coordination du cuivre n'a pu être faite car la transformée de Fourier du spectre EXAFS présente un signal trop faible pour être analysé. Cependant, la faiblesse du signal prouve l'absence de cuivre dans celle-ci.

#### II.5.2. *Etude de $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ par diffraction des neutrons*

##### II.5.2.1. Affinement de la maille à température ambiante

Le spectre de diffraction de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante comporte des raies supplémentaires dues à une distorsion monoclinique de la structure. La meilleure indexation de ces raies est obtenue avec le groupe d'espace P2/m (ou P2 ou Pm) et une maille double de celle de H.Y.P. HONG avec les paramètres suivants:

$$a_m = 14,5764(7) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,4023(4) \text{ \AA}$$

$$c_m = 17,5286(9) \text{ \AA}$$

$$\beta = 123,530(4)^\circ$$

Toutes les raies s'indexent et le facteur de reliabilité obtenu ( $R_p=0,06$ ) est satisfaisant (Fig.36).

Nous avons essayé d'affiner la structure dans la maille de H.Y.P. HONG en appliquant la matrice de passage entre le groupe  $R\bar{3}c$  et C2/c. L'affinement de la structure ne converge pas vers une solution raisonnable ( $R_B = 0,40$ ). Une étude sur cristal s'avère une fois de plus nécessaire afin de résoudre convenablement la structure de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante.

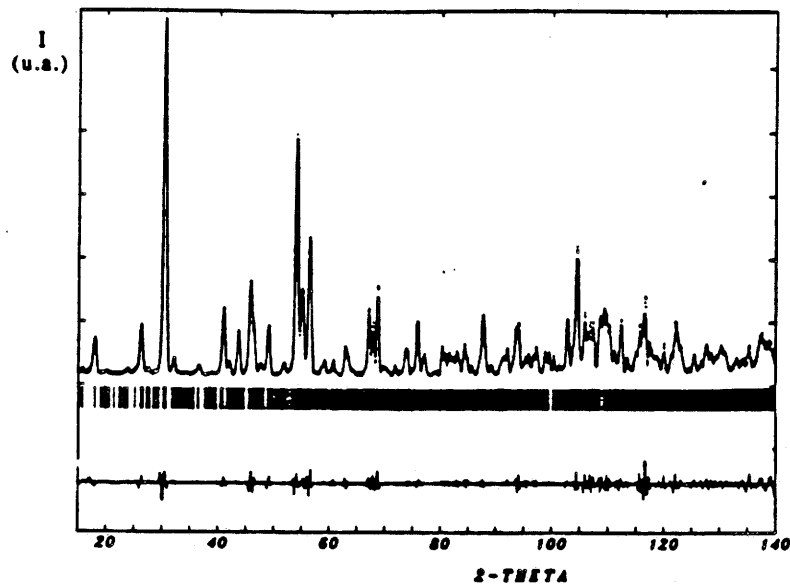


Fig.36: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante sur D1A.

#### II.5.2.2. Affinement de la structure à 560°C

L'enregistrement des spectres de diffraction des neutrons a été effectué sur D1A, équipé d'un four et avec une longueur d'onde de 1,909 Å, à température ambiante, puis juste au dessus de la température de transition structurale. Les conditions expérimentales sont réunies dans le tableau XIII.

|                        |         |
|------------------------|---------|
| Diffractomètre         | D1A     |
| Longueur d'onde        | 1,909 Å |
| Domaine angulaire (2θ) | 5-155°  |
| Pas d'acquisition (2θ) | 0,05°   |
| Nombre de réflexions   | 351     |
| Porte-échantillon      | niobium |

Tableau XIII: Conditions expérimentales d'enregistrement des spectres de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D1A.

Lorsqu'on considère le groupe  $R\bar{3}c$ , systématiquement, certaines raies ne sont pas indexées et il en résulte un très mauvais facteur de reliabilité  $R_p$ . Ces raies supplémentaires sont dues à la perte du plan de

glissement c. Le profil du spectre est correctement décrit en considérant le mode de réseau R sans le plan de glissement c ainsi qu'en incluant le niobium comme seconde phase (environnement de l'échantillon).

Les paramètres de la maille hexagonale sont alors:

$$a_h = 8,4627(1) \text{ \AA}$$

$$c_h = 21,8811(4) \text{ \AA}$$

Des essais de calcul avec contrainte structurale déterminent le choix du groupe d'espace  $R\bar{3}$ . Le passage des positions atomiques du groupe d'espace  $R\bar{3}c$  à celles du groupe d'espace  $R\bar{3}$  s'effectue en découplant la position  $(x,y,z)$  de  $R\bar{3}c$  en deux positions  $(x,y,z)$  et  $(y-x,y,1/2+z)$ .

Il a été appliqué sur le composé  $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$  [8]. Un premier affinement des positions atomiques sans considérer celles du cuivre aboutit à un facteur de reliabilité  $R_B$  de 0,13. Lorsqu'on introduit le cuivre au centre du site M(1), le facteur  $R_B$  augmente jusqu'à 0,22. La délocalisation de cette position conduit à un facteur  $R_B$  de 0,14. Le cuivre a donc été placé à l'intérieur du site M(2) et l'affinement converge en libérant tous les paramètres (43) vers les facteurs de reliabilité suivants:  $R_p = 0,062$ ,  $R_{wp} = 0,079$ ,  $R_B = 0,086$  et  $\chi^2 = 8$ . Une seule des deux positions possibles pour le site M(2) dans ce groupe d'espace est occupée. La comparaison entre les spectres observé et calculé se trouve à la figure 37 et les paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau XIV.

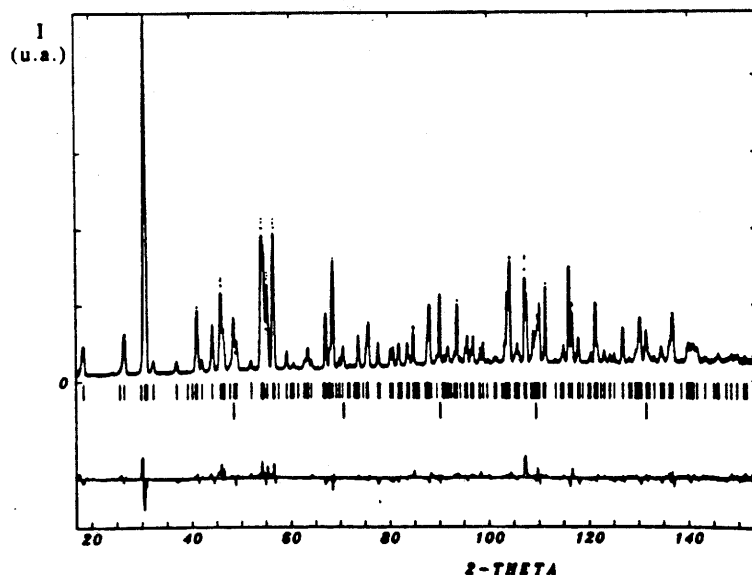


Fig.37: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D1A à 560°C.

| Atome | Site | x         | y          | z         | B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> ) | Occ. |
|-------|------|-----------|------------|-----------|------------------------------------|------|
| Cu    | 18f  | 0,431(2)  | 0,103(2)   | 0,3685(7) | 2,2(3)                             | 1/6  |
| Ti(1) | 6c   | 0         | 0          | 0,1452(7) | 1,2(2)                             | 1    |
| Ti(2) | 6c   | 0         | 0          | 0,6421(6) | 0,2(2)                             | 1    |
| P     | 18f  | 0,2863(4) | 0,0023(6)  | 0,2508(3) | 1,23(5)                            | 1    |
| O(1)  | 18f  | 0,1783(8) | -0,0147(7) | 0,1934(2) | 3,4(1)                             | 1    |
| O(2)  | 18f  | 0,7931(7) | 0,9450(6)  | 0,6946(2) | 3,1(1)                             | 1    |
| O(3)  | 18f  | 0,2784(6) | -0,1774(7) | 0,2621(2) | 2,5(1)                             | 1    |
| O(4)  | 18f  | 0,5193(6) | 0,8456(6)  | 0,7556(2) | 2,2(1)                             | 1    |

Tableau XIV: Paramètres structuraux de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à 560°C.

### II.5.2.3. Description de la structure et discussion

La structure de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à 560°C correspond à une légère distorsion de celle décrite précédemment dans le groupe  $R\bar{3}c$ . Celle-ci est due à une répartition statistique des cuivres sur seulement la moitié des sites M(2). Les distances interatomiques au sein du composé sont rassemblées dans le tableau XV et la structure est représentée sur la figure 38.

Les tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  sont assez réguliers avec une distance moyenne de 1,518 Å et des angles  $\widehat{\text{O-P-O}}$  compris entre 105,8° et 110,9°. Les octaèdres  $[\text{TiO}_6]$  sont distordus avec chacun deux distances Ti-O différentes (en moyenne 1,895 Å et 1,962 Å), la distance Ti-O calculée à partir des tables de R.D. SHANNON étant de 1,955 Å. Ces deux distances se retrouvent dans le composé  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (1,90 et 1,95 Å) [8].

Le cuivre en site M(2) est décentré de façon à adopter une coordination IV avec des distances Cu-O comprises entre 2,13 Å et 2,22 Å (Fig.39) qui sont supérieures à celle calculée avec les tables de R.D. SHANNON pour une coordination IV de  $\text{Cu}^{2+}$  (1,92 Å) ainsi qu'à la distance moyenne Cu-O présente dans  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  (1,959 Å) [56]. Il occupe statistiquement 1/6 des positions générées par le groupe d'espace  $R\bar{3}$ . Il se situe à 0,29 Å de la fenêtre de passage vers le site M(1) formée par les oxygènes  $\text{O}_4^{\text{I}}$ ,  $\text{O}_4^{\text{II}}$  et  $\text{O}_4^{\text{III}}$ .

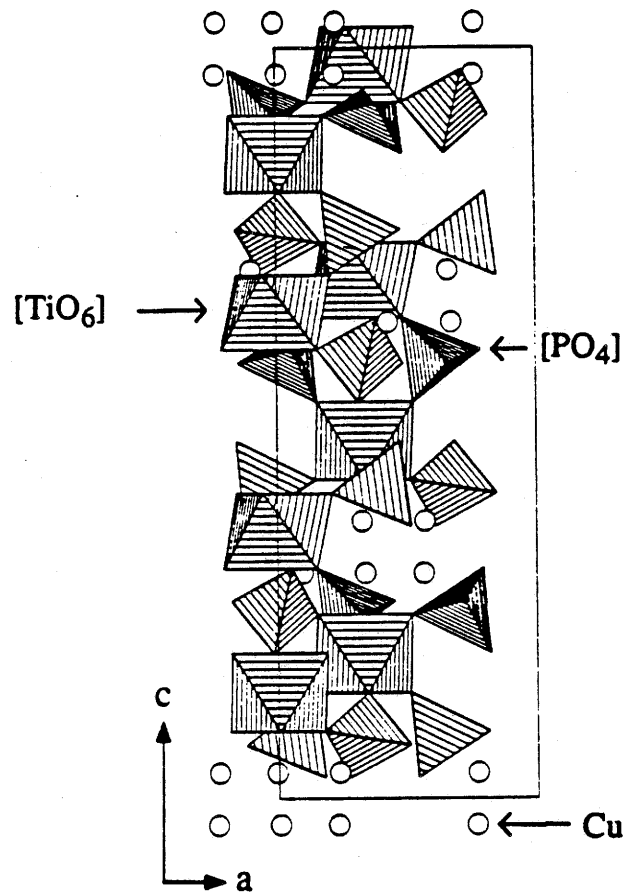


Fig.38: Représentation de la structure de  $\text{Cu}_{0.5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

|              |          |                 |          |
|--------------|----------|-----------------|----------|
| Cu-O(4)      | 2,13(2)  | Ti(2)-O(2)      | 1,902(9) |
|              | 2,16(2)  |                 |          |
| Cu-O(3)      | 2,21(2)  | Ti(2)-O(3)      | 1,946(9) |
|              | 2,22(2)  |                 |          |
| Cu-O(4)      | 2,75(2)  | O(2)-Ti(2)-O(2) | 93,8(5)  |
| Cu-O(2)      | 2,93(2)  |                 |          |
|              | 3,00(2)  | O(2)-Ti(2)-O(3) | 88,5(5)  |
|              | 3,11(2)  |                 | 88,8(5)  |
| O(3)-Cu-O(3) | 109(1)   | O(3)-Ti(2)-O(3) | 88,8(5)  |
| O(3)-Cu-O(4) | 106,3(9) |                 |          |
|              | 144(2)   | P-O(4)          | 1,505(7) |
| O(4)-Cu-O(4) | 77,2(6)  |                 |          |
|              |          | P-O(2)          | 1,509(7) |
| Cu-Cu        | 2,50(2)  |                 |          |
|              | 2,50(3)  | P-O(1)          | 1,514(8) |
|              |          |                 |          |
|              |          | P-O(3)          | 1,543(8) |
| Ti(1)-O(1)   | 1,89(1)  |                 |          |
|              |          | O(1)-P-O(2)     | 108,7(8) |
| Ti(1)-O(4)   | 1,97(1)  |                 |          |
|              |          | O(1)-P-O(3)     | 109,8(7) |
| O(1)-Ti-O(1) | 92,0(6)  |                 |          |
|              |          | O(1)-P-O(4)     | 110,8(8) |
| O(1)-Ti-O(4) | 90,2(5)  |                 |          |
|              | 92,4(5)  | O(2)-P-O(3)     | 110,9(8) |
|              |          |                 |          |
| O(4)-Ti-O(4) | 85,2(5)  | O(2)-P-O(4)     | 110,8(7) |
|              |          |                 |          |
|              |          | O(3)-P-O(4)     | 105,8(7) |

Tableau XV: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .



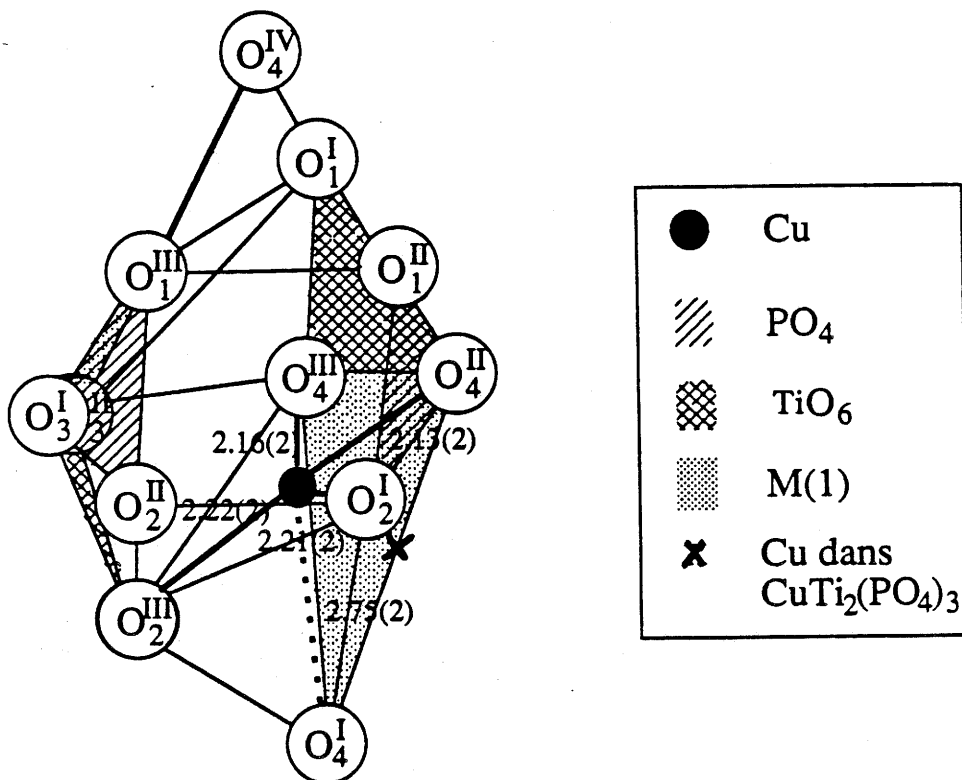


Fig.39: Environnement du cuivre au sein du site M(2) de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  [ $\text{O}_1^{\text{I}}(y-x+2/3, 1/3-x, 1/3+z)$ ,  $\text{O}_1^{\text{II}}(x-y+1/3, x-1/3, 2/3-z)$ ,  $\text{O}_1^{\text{III}}(1/3-x, -y-1/3, 2/3-z)$ ,  $\text{O}_2^{\text{I}}(y-x+1/3, 2/3-x, z-1/3)$ ,  $\text{O}_2^{\text{II}}(x-2/3, y-4/3, z-1/3)$ ,  $\text{O}_2^{\text{III}}(-x, -y, -z)$ ,  $\text{O}_3^{\text{I}}(1/3-x, -y-1/3, 2/3-z)$ ,  $\text{O}_3^{\text{II}}(y+1/3, 2/3+y-x, 2/3-z)$ ,  $\text{O}_4^{\text{I}}(-x, -y, -z)$ ,  $\text{O}_4^{\text{II}}(y-x+1/3, 2/3-x, z-1/3)$ ,  $\text{O}_4^{\text{III}}(4/3-y, 2/3+x-y, z-1/3)$  et  $\text{O}_4^{\text{IV}}(2/3+x-y, x-2/3, 4/3-z)$ ].

Cette étude a permis d'interpréter le mécanisme d'oxydo-réduction du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  donnant lieu au passage de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (Fig.40). L'oxydation de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  correspond à la migration de la moitié des atomes de cuivre vers le site M(2) et de l'autre moitié vers l'extérieur de la structure pour former l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$ . La réaction de réduction procède du mécanisme inverse. Le parcours que doit effectuer le cuivre lors de son oxydation (ou réduction) est de 1,44 Å. Il est défini par la distance séparant sa position dans le site M(1) à l'intérieur du composé  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  et celle dans le site M(2) (Fig.39).

L'allure générale du spectre de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  laisse présager le même type de comportement ainsi qu'une structure similaire. Il faudrait étudier celui-ci à une température plus élevée afin de vérifier qu'il ne comporte pas de transition structurale du même type. Il n'a pas été possible de réaliser cette expérience à cause du risque de réaction entre le produit et son porte-échantillon.

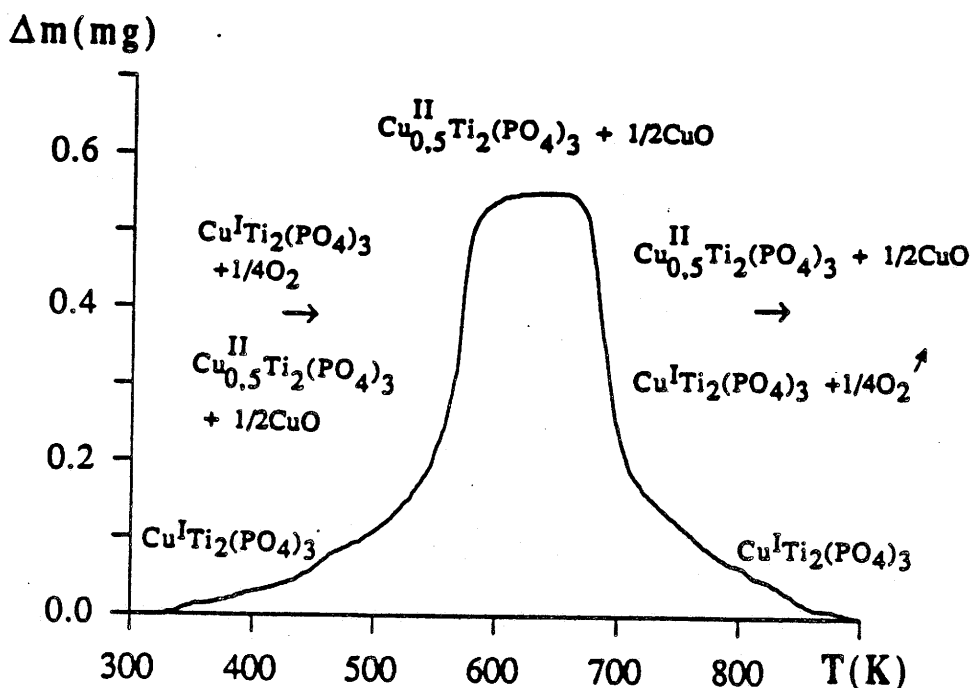


Fig.40: Analyse thermogravimétrique à l'air de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

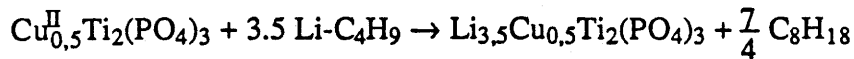
### II.5.3. Etude d'un phosphate enrichi en lithium: $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$

#### II.5.3.1. Rappels

##### II.5.3.1.1. Préparation

$\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  a été préparé par action du butyl-lithium sur  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  [27]. A une quantité déterminée de ce dernier plongée dans un solvant organique (l'hexane), est ajouté goutte à goutte un volume de butyl-lithium nécessaire à l'intercalation chimique du lithium en quantité stoechiométrique.

La réaction a lieu à température ambiante, sous atmosphère d'argon et s'écrit:



La solution est ensuite homogénéisée par agitation mécanique pendant 5 jours afin d'obtenir une réaction totale. Puis le mélange est filtré, rincé à l'hexane, séché sous vide et broyé.

### II.5.3.1.2. Etude radiocristallographique

A température ambiante,  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  s'indexe dans le système trigonal avec les paramètres suivants [27]:

$$a_h = 8,39 \text{ \AA}$$

$$c_h = 23,06 \text{ \AA}$$

### II.5.3.1.3. Etude par R.P.E.

Le spectre R.P.E. ne présente aucun signal à température ambiante traduisant l'absence de  $\text{Cu}^{2+}$ . A 4 K, on observe une raie centrée à  $g=1.86$  caractéristique de  $\text{Ti}^{3+}$  (Fig.41) [27].

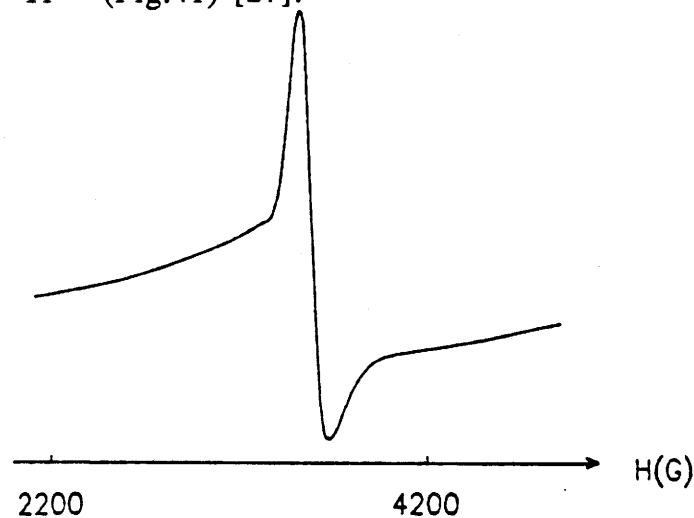


Fig.41: Spectre R.P.E. de  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à 4 K.

Un certain nombre d'études physiques sont actuellement en cours pour le composé  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (susceptibilité magnétique, R.M.N. du cuivre et du lithium). Au stade actuel de l'étude nous pouvons conclure à la présence de cuivre au seul degré d'oxydation +1 et à l'existence

d'ions  $Ti^{3+}$ , le restant des ions titane étant vraisemblablement au degré d'oxydation +2.

### II.5.3.2. Affinement de $Li_{3,5}Cu_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$ par diffraction des rayons X et des neutrons

L'affinement de la structure de  $Li_{3,5}Cu_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$  s'est déroulé en plusieurs étapes et a nécessité une étude par diffraction des rayons X en complément de celle réalisée par diffraction des neutrons.

Les conditions expérimentales pour chacune des expériences sont réunies dans le tableau XVI.

Dans les deux expériences de diffraction des neutrons, le composé est placé dans un container en vanadium sous atmosphère d'argon, car il est très hygroscopique.

Les paramètres de la maille et le groupe d'espace ont tout d'abord été déterminés sur D1A avec une longueur d'onde de 2,9814 Å. La présence des réflexions [033] et [303] indique la perte du plan de glissement c (Fig.42). Le choix du groupe d'espace  $R\bar{3}$  (pour les raisons précédentes) conduit à un facteur  $R_p$  de 0,047 et aux paramètres de maille:

$$a_h = 8,3537(4) \text{ \AA}$$

$$c_h = 22,837(1) \text{ \AA}$$

|                                 | NEUTRONS |          | RX                              |
|---------------------------------|----------|----------|---------------------------------|
|                                 | D1A      | D2B      | PHILIPS                         |
| Diffractomètre                  | D1A      | D2B      | PHILIPS                         |
| Longueur d'onde (Å)             | 2,9814   | 1,5939   | 1,5418                          |
| Domaine angulaire ( $2\theta$ ) | 0-155,95 | 5-155    | 13-103                          |
| Pas d'acquisition ( $2\theta$ ) | 0,05     | 0,05     | 0,02                            |
| Nombre de réflexions            | 85       | 641      | 714                             |
| Porte-échantillon               | vanadium | vanadium | Cellule<br>en cuivre<br>sous Ar |

Tableau XVI: Conditions expérimentales d'enregistrement des spectres de  $Li_{3,5}Cu_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$ .

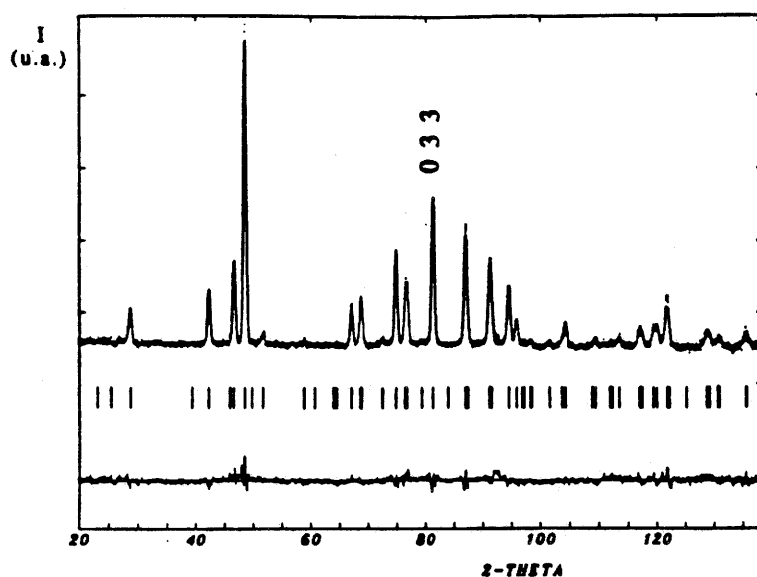


Fig.42: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D1A.

Un deuxième enregistrement a ensuite été effectué sur D2B avec une plus petite longueur d'onde ( $1,5939 \text{ \AA}$ ). Le passage de  $R\bar{3}c$  à  $R\bar{3}$  entraîne l'apparition de deux positions différentes pour le site M(2):  $M(2)^1$  (0,35, 0,05, 0,38) et  $M(2)^2$  (0,70, 0,05, 0,88). Les positions du composé  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ont été prises comme valeurs de départ [14]. Dans ce composé la totalité des ions  $\text{Li}^+$  sont en  $M(2)^1$  et leur taux d'occupation est pris comme variable dans le calcul. L'affinement de tous les paramètres conduit à un facteur de reliabilité  $R_B$  de 0,11 en convergeant vers un taux d'occupation du site  $M(2)^1$  du lithium de 2,5. Les transformées de Fourier des intensités différences n'amènent aucune amélioration, pas plus que l'essai de l'occupation de l'autre site  $M(2)^2$  ou de M(1) par le cuivre et/ou le lithium. Etant donné que les longueurs de diffusion du lithium et du cuivre sont de signes contraires (respectivement  $-0,190 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$  et  $0,7718 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ), une occupation simultanée des deux espèces avec un rapport de 4 ou 3 pour 1 annule leurs contributions dans les facteurs de structure. Afin de localiser le cuivre, nous avons collecté par la suite le spectre de diffraction X de  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ , le lithium ayant une contribution négligeable. La chambre utilisée était en cuivre avec des fenêtres en mylar et elle était maintenue sous atmosphère d'argon. Le temps de comptage était de

20 s/pas. L'affinement des positions trouvées par les neutrons aboutit à un facteur de reliabilité  $R_B$  de 0,117 et à des facteurs d'agitation thermiques isotropes négatifs. La présence de mylar provoque de la diffusion qui influe sur la mesure des facteurs d'agitation thermique. La transformée de Fourier des intensités différences permet de localiser une position pour le cuivre (Cu(2)) dans le site M(2)<sup>2</sup>. L'affinement de cette position conduit à un taux d'occupation de 0,28(1) et à un facteur de reliabilité  $R_B$  de 0,089. Une nouvelle transformée de Fourier permet de déceler une faible quantité de cuivre dans le site M(2)<sup>1</sup> (Cu(1)). L'affinement de toutes les positions conduit à des taux d'occupation de 0,30(1) pour Cu(2) et de 0,18(2) pour Cu(1), ainsi qu'à un facteur de reliabilité  $R_B$  de 0,0854. La comparaison entre les spectres calculé et observé se trouve à la figure 43. Deux domaines angulaires contenant les raies du porte-échantillon (cuivre) ont été exclus autour de  $2\theta = 38^\circ$  et  $42^\circ$ .

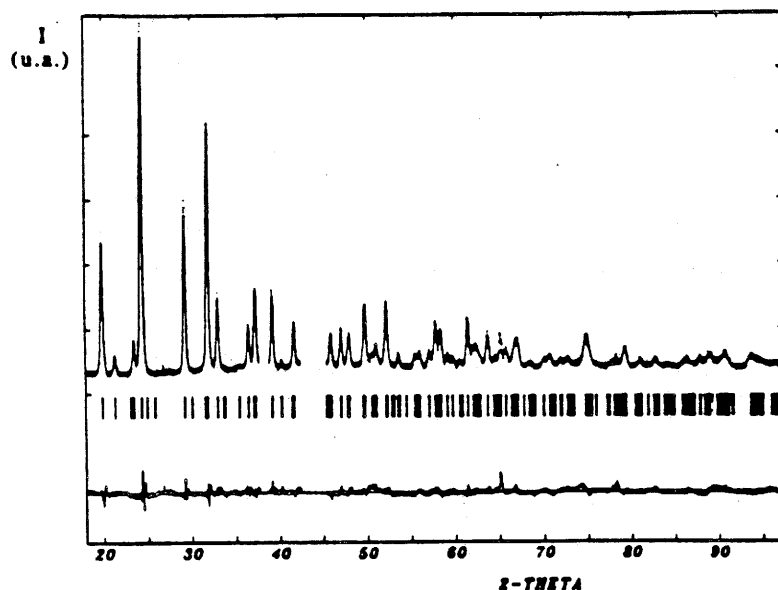


Fig.43: Spectres de diffraction X observé, calculé et leur différence pour  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Les positions du cuivre ont ensuite été rajoutées parmi les paramètres décrivant le spectre neutronique en assumant une répartition statistique du cuivre et du lithium sur les mêmes sites. L'affinement final de tous les paramètres (42) conduit aux facteurs de reliabilité  $R_B=0,084$ ,  $R_P=0,026$ ,  $R_{WP}=0,035$ , à un  $\chi^2$  de 3 et aux

paramètres de maille  $a_h=8,3836(3)$  Å,  $c_h=22,883(1)$  Å. Le site  $M(2)^1$  est occupé entièrement par le lithium comme dans  $Li_3Ti_2(PO_4)_3$  (Occ.=1). Le site  $M(2)^2$  est occupé par 0,20 Cu et par 0,13 Li. Cependant, ces rapports peuvent sensiblement changer. Les paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau XVII et la comparaison entre le spectre calculé et observé se trouve à la figure 44.

| Atome | Site | x         | y          | z         | Biso(Å <sup>2</sup> ) | Occ.    |
|-------|------|-----------|------------|-----------|-----------------------|---------|
| Li(1) | 18f  | 0,349(2)  | 0,048(2)   | 0,3802(6) | 3,1(3)                | 1,00(1) |
| Li(2) | 18f  | 0,666(6)  | 0,021(6)   | 0,865(1)  | 5                     | 0,20(3) |
| Cu(2) | 18f  | 0,666(6)  | 0,021(6)   | 0,865(1)  | 5                     | 0,13(3) |
| Ti(1) | 6c   | 0         | 0          | 0,1424(5) | 0,4(1)                | 1       |
| Ti(2) | 6c   | 0         | 0          | 0,6528(5) | 0,4(1)                | 1       |
| P     | 18f  | 0,2901(5) | -0,0014(6) | 0,2508(2) | 0,69(7)               | 1       |
| O(1)  | 18f  | 0,1938(5) | -0,0077(5) | 0,1925(2) | 1,94(8)               | 1       |
| O(2)  | 18f  | 0,7653(5) | 0,9096(5)  | 0,7009(2) | 1,82(7)               | 1       |
| O(3)  | 18f  | 0,2423(5) | -0,1978(5) | 0,2687(2) | 1,08(8)               | 1       |
| O(4)  | 18f  | 0,4498(5) | 0,8826(5)  | 0,7564(2) | 0,92(6)               | 1       |

Tableau XVII: Paramètres structuraux de  $Li_{3,5}Cu_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$ .

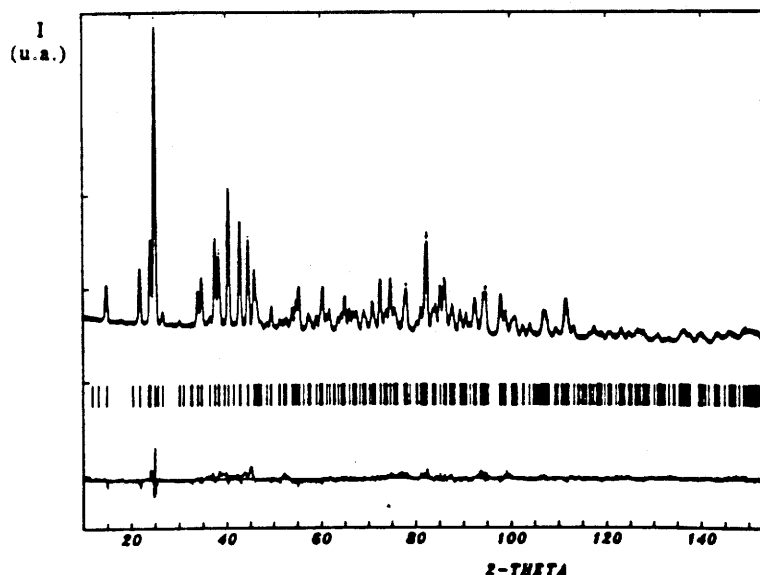


Fig.44: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $Li_{3,5}Cu_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$  sur D2B.

### II.5.3.3. Description de la structure et discussion

La structure de  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  est un compromis entre celle de  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  décrite précédemment et celle de  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . Les distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau XVIII et la structure est représentée à la figure 45.

Les tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  sont réguliers avec une distance moyenne P-O de 1,543 Å située entre celles observées dans  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (1,518 Å) et dans  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (1,585 Å) [14]. Les angles  $\text{O-P-O}$  sont compris entre  $106,6^\circ$  et  $111,1^\circ$ . Les octaèdres  $[\text{TiO}_6]$  sont également réguliers avec une distance moyenne Ti-O (2,029 Å) comparable à celle obtenue pour  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  et inférieure à la moyenne des distances  $\text{Ti}^{2+}\text{-O}^{2-}$  et  $\text{Ti}^{3+}\text{-O}^{2-}$  calculée d'après les tables R.D. SHANNON (2,11 Å). Le lithium est principalement situé dans le même site M(2) que le cuivre ou le lithium dans  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  et dans  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $N_{\text{Li}(1)} \approx 3$ ). Il occupe ainsi toutes les positions générées par le groupe d'espace et forme des anneaux de six tétraèdres  $[\text{Li}(1)\text{O}_4]$  reliés par les sommets et perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}_h$  (Fig.46). Il forme ainsi trois distances Li-O de 1,99 Å et une de 2,20 Å, la moyenne étant de 2,04 Å. Celle-ci est comprise entre les distances moyennes Li-O observées pour un environnement tétraédrique du lithium dans  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (2,00 Å),  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  (2,008 Å),  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  (2,04 Å) et  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  (2,08 Å) [14,57-59].

Une partie du cuivre semblerait occuper également ce site d'après les rayons X, ce qui diminuerait légèrement le taux d'occupation du lithium. Quand aux autres cuivres ( $\approx 0,3$ ) et aux lithium restants (entre 0,5 et 1), ils occupent statistiquement 50% du site  $\text{M}(2)^2$ , la distance la plus proche entre les deux sites étant de 2,05(1) Å.

$\text{Li}(2)$  est également situé en site tétraédrique; cependant, il forme une liaison courte (1,80 Å) et trois liaisons longues ( $\approx 2,32$  Å) avec l'oxygène, la moyenne 2,19 Å étant plus élevée que pour  $\text{Li}(1)$ . Cette distance moyenne se retrouve avec le lithium pour une coordinence V dans  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  (2,18 Å) et  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (2,19 Å).

L'évolution du paramètre  $c_h$  de la maille hexagonale de  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  reflétant à la fois la taille des ions en site M(1) et les répulsions électrostatiques entre couches d'oxygènes perpendiculaires à cet axe, l'occupation du site M(1) par le lithium ou le cuivre aurait entraîné une augmentation du paramètre  $c_h$  par rapport à celui de



$\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . Aucun cation n'ayant été détecté dans le site M(1), le paramètre  $c_h$  reste voisin de celui de  $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

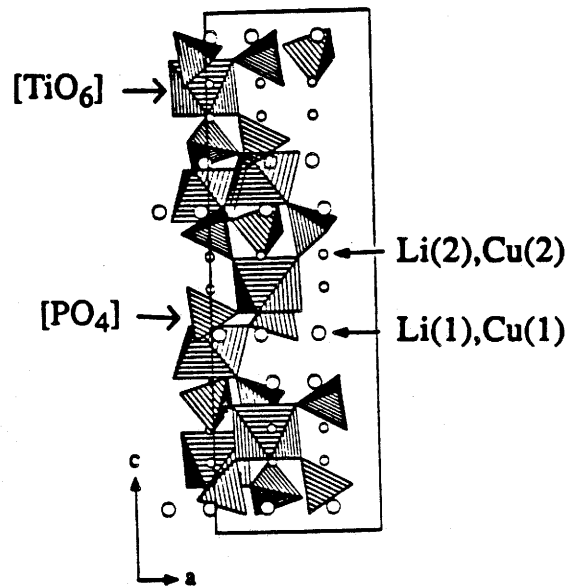


Fig.45: Représentation de la structure de  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

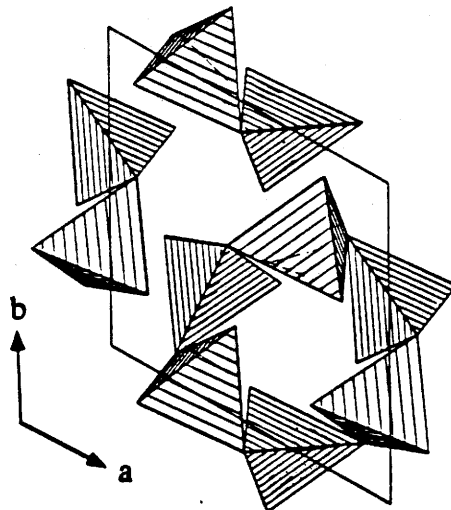


Fig.46: Anneaux de tétraèdres  $[\text{LiO}_4]$  formés par le lithium dans  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

|                             |                               |                             |                                  |
|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| (Li(1),Cu(1))-O(1)          | 3,45(1)<br>3,46(2)<br>3,47(1) | (Li(2),Cu(2))-O(1)          | 1,802(5)<br>2,366(5)<br>2,657(4) |
| (Li(1),Cu(1))-O(2)          | 2,02(2)<br>2,20(2)            | (Li(2),Cu(2))-O(2)          | 3,015(4)                         |
| (Li(1),Cu(1))-O(3)          | 1,97(2)<br>2,88(2)<br>3,12(2) | (Li(2),Cu(2))-O(3)          | 2,282(5)<br>3,315(4)<br>3,348(4) |
| (Li(1),Cu(1))-O(4)          | 1,98(2)<br>2,89(2)<br>3,31(2) | (Li(2),Cu(2))-O(4)          | 2,310(5)<br>2,800(5)<br>3,128(5) |
| O(2)-(Li(1),Cu(1))-O(2)     | 113(1)                        | O(1)-(Li(2),Cu(2))-O(1)     | 122,3(5)                         |
| O(2)-(Li(1),Cu(1))-O(3)     | 84,4(6)<br>105(1)             | O(1)-(Li(2),Cu(2))-O(3)     | 65,9(2)<br>167(2)                |
| O(2)-(Li(1),Cu(1))-O(4)     | 105,3(8)<br>126(2)            | O(1)-(Li(2),Cu(2))-O(4)     | 80,1(3)<br>156(1)                |
| O(3)-(Li(1),Cu(1))-O(4)     | 116(1)                        | O(2)-(Li(2),Cu(2))-O(4)     | 97,5(3)                          |
| (Li(1),Cu(1))-(Li(1),Cu(1)) | 3,32(2)                       | (Li(2),Cu(2))-(Li(2),Cu(2)) | 2,99(1)                          |
|                             |                               | (Li(2),Cu(2))-(Li(1),Cu(1)) | 2,05(1)                          |
| Ti(1)-O(1)                  | 2,016(8)                      | Ti(2)-O(2)                  | 2,041(8)                         |
| Ti(1)-O(4)                  | 2,037(8)                      | Ti(2)-O(3)                  | 2,022(8)                         |
| O(1)-Ti-O(1)                | 90,8(4)                       | O(2)-Ti(2)-O(2)             | 93,7(4)                          |
| O(1)-Ti-O(4)                | 82,6(4)<br>99,2(5)            | O(2)-Ti(2)-O(3)             | 87,3(4)<br>88,6(4)               |
| O(4)-Ti-O(4)                | 88,6(4)                       | O(3)-Ti(2)-O(3)             | 90,3(4)                          |
| P-O(1)                      | 1,546(7)                      | P-O(1)                      | 110,6(6)                         |
| P-O(2)                      | 1,545(6)                      | O(1)-P-O(3)                 | 109,9(6)                         |
| P-O(3)                      | 1,543(6)                      | O(1)-P-O(4)                 | 109,8(6)                         |
| P-O(4)                      | 1,539(6)                      | O(2)-P-O(3)                 | 111,1(6)                         |
|                             |                               | O(2)-P-O(4)                 | 106,6(6)                         |
|                             |                               | O(3)-P-O(4)                 | 108,8(6)                         |

Tableau XVIII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

### III. LES PHOSPHATES DE TYPE $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$

#### III.1. Introduction

L'amélioration des propriétés catalytiques de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  passait par une augmentation sensible de sa surface spécifique. Cet objectif a été atteint par la mise au point d'une méthode de synthèse du composé par coprécipitation se substituant à la préparation habituelle des Nasicons par voie solide. Cependant, la structure du composé obtenu n'appartient plus à la famille des Nasicons. Elle est de type  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  avec une connexion des polyèdres différente comme nous l'avons vu précédemment [4]. Les cavités présentes dans cette structure sont moins larges et ne peuvent contenir que des cations de rayon inférieur à 1 Å tels que ceux que nous étudierons par la suite ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Ainsi, les sites M(1) ou M(2) n'existent plus et ils sont remplacés par des sites de coordinence tétraédrique et par des bipyramides à base trigonale (CN=5).

De nombreuses études ont été menées sur ce type de structure, notamment sur les composés  $\text{In}_2(\text{MO}_4)_3$  [60],  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [61],  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [62],  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  [63],  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [57],  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$  [59] et  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  [64],  $\beta\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$  [65].

La conductivité ionique de ces matériaux est appauvrie car l'interconnexion entre les différents sites pouvant contenir les cations mobiles est différente, les fenêtres de passage entre chaque site étant réduites.

La symétrie la plus haute du type structural  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  est orthorhombique (groupe d'espace Pbcn) avec des paramètres voisins de:

$$a_0 \approx 12,5 \text{ \AA}$$

$$b_0 \approx c_0 \approx 8,8 \text{ \AA}$$

Une légère déformation de la structure entraîne l'apparition d'une symétrie monoclinique (groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{n}$ ) dont l'angle  $\beta$  est proche de  $90^\circ$  [61]. Les relations entre les deux mailles sont les suivantes:

$$\vec{a}_m = \vec{a}_0$$

$$\vec{b}_m = -\vec{c}_0$$

$$\vec{c}_m = \vec{b}_0$$

$$\beta \approx 90^\circ$$

Après un changement d'origine de  $(1/2, 1/2, 0)$ , les positions  $(x_0, y_0, z_0)$  du groupe d'espace Pbcn sont dédoublées dans le groupe  $P2_1/n$  en  $(x_m, y_m, z_m)$  et  $(1/2-x_m, y_m, 1/2+z_m)$ .

Des surstructures existent dans le type  $Sc_2(WO_4)_3$  avec des mailles plus grandes. Ainsi,  $Sb_2(PO_4)_3$  ou  $Fe_2(MoO_4)_3$  ont des structures décrites dans le groupe  $P2_1/a$  avec des paramètres ayant les ordres de grandeur suivants [62,66]:

$$a'_m \approx 15,5 \text{ \AA}$$

$$b'_m \approx 8,8 \text{ \AA}$$

$$c'_m \approx 17,6 \text{ \AA}$$

$$\beta' \approx 125^\circ$$

Le passage entre les deux mailles monocliniques s'effectue par une translation de l'origine de  $(1/2, 1/2, 0)$  et en appliquant les relations suivantes:

$$\bar{a}'_m = \bar{a}_m - \bar{c}_m$$

$$\bar{b}'_m = \bar{b}_m$$

$$\bar{c}'_m = 2\bar{c}_m$$

$$\beta' \approx 125^\circ$$

Les positions atomiques sont encore dédoublées en  $(x, y, z)$  et  $(1/2-x, 1/2+y, 1/2-z)$ .

Nous allons étudier par la suite les composés  $M_{0,5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$  avec  $M=Co, Cu, Mg$ . Il apparaît systématiquement dans ceux-ci les raies de surstructure à  $d \approx 7,59 \text{ \AA}$  et à  $d \approx 4,81 \text{ \AA}$  qui s'indexent respectivement [110] et [201] avec le groupe d'espace  $P2_1/a$ .

Cependant, étant donné le grand nombre de paramètres et le faible nombre relatif de données, il était illusoire de tenter une résolution de ces structures en l'absence de monocristaux. Toutefois une série de calculs ont été effectués pour les trois composés  $M_{0,5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$  [ $M=Mg, Co, Cu$ ] dans le cadre du groupe  $P2_1/n$  pour déterminer ce que nous appellerons une "structure moyenne" qui n'est en fait qu'une vérification plus ou moins approximative de rattachement des structures de ces phosphates au type  $Sc_2(WO_4)_3$ .

## III.2. $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ préparé par voie sol-gel

### III.2.1. *Rappels*

#### III.2.1.1. Préparation

Les composés de départ  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  sont dissous séparément dans une solution d'acide nitrique 2N puis mélangés en proportions stoechiométriques. L'addition d'une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , sous agitation constante, donne naissance à un gel blanc. Le gel et la solution surnageante sont maintenus 24 h à  $80^\circ\text{C}$ . Une calcination progressive du résidu, de  $200^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ , permet le dégagement des vapeurs nitreuses et ammoniacales. La poudre obtenue, de couleur bleu vert, est amorphe aux rayons X. La cristallisation débute vers  $600^\circ\text{C}$ ; elle est complète à  $800^\circ\text{C}$  [67].

#### III.2.1.2. Etude radiocristallographique

A température ambiante, le spectre de diffraction X de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a été indexé dans une maille monoclinique double de celle de H.Y.P. HONG avec les paramètres suivants [67]:

$$a_m = 15,30(4) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,85(2) \text{ \AA}$$

$$c_m = 17,74(5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 126,0(3)^\circ$$

Les paramètres de la maille pseudo-hexagonale équivalente sont les suivants:

$$a_h = 8,84(2) \text{ \AA}$$

$$c_h = 21,77(5) \text{ \AA}$$

#### III.2.1.3. Etude magnétique

La susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a été mesurée entre 4,2 et 900 K [67]. La variation thermique de la susceptibilité réciproque est similaire à celle observée pour le composé préparé par voie solide. Elle est linéaire jusqu'à 160 K, puis la courbe s'incurve progressivement

vers l'axe des températures. Cette évolution est due à l'influence du terme paramagnétique indépendant de la température. La courbe est paramétrée par l'équation suivante:

$$\chi = \frac{0,425}{T} + 160.10^{-6} \text{ uem CGS.}$$

Elle confirme la présence de 0,5 Cu<sup>2+</sup> par motif unitaire.

#### III.2.1.4. Etude EXAFS

L'étude de la première sphère de coordination du cuivre effectuée à température ambiante dans Cu<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> obtenu par voie sol-gel montre la présence de quatre oxygènes à 1,94 Å. La deuxième couche est constituée de 0,5 Cu à 2,76 Å, de 0,4 Cu à 2,88 Å et de 0,7 O à 2,95 Å. La troisième couche contient des atomes lourds à environ 3,5 Å [27].

#### III.2.2. *Affinement de la structure par diffraction des neutrons*

##### III.2.2.1. Détermination de la maille

Dans un premier temps, Cu<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a été étudié sur D1A, avec une longueur d'onde de 2,981 Å. Le porte-échantillon était en vanadium et le domaine angulaire allait de 5 à 155,95°. Les paramètres de maille étaient au départ ceux du composé Ni<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> avec le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n (Z=4) [68]. L'affinement du profil converge vers les paramètres suivants:

$$a_m = 12,4594(7) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,8894(4) \text{ \AA}$$

$$c_m = 8,8561(5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90,387(4)^\circ$$

Cependant, il apparaît des raies supplémentaires indiquant la présence d'une surstructure. En effet, elles sont compatibles avec la surstructure décrite dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/a et ont alors pour indices [11 $\bar{1}$ ], [20 $\bar{1}$ ], [110] à 2 $\theta$ =22,8° et [201] à 2 $\theta$ =36,4° (Fig.47). L'affinement du profil converge avec les facteurs de reliabilité R<sub>p</sub>=0,08, R<sub>wp</sub>=0,10 obtenus pour 571 réflexions et les paramètres suivants:

$$\begin{aligned}
 a_m &= 15,352(1) \text{ \AA} \\
 b_m &= 8,8511(5) \text{ \AA} \\
 c_m &= 17,773(1) \text{ \AA} \\
 \beta &= 125,934(3)^\circ
 \end{aligned}$$

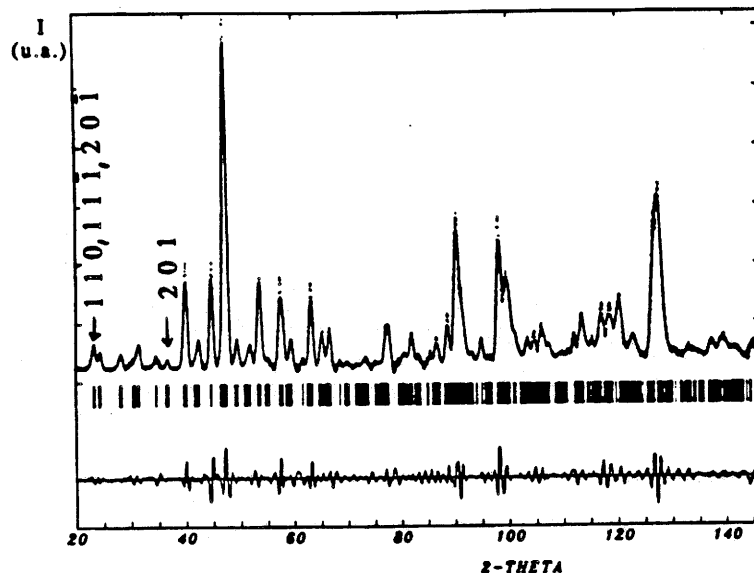


Fig.47: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D1A.

### III.2.2.2. Affinement de la structure

Les spectres de diffraction ont ensuite été enregistrés sur D2B équipé d'un four avec une longueur d'onde de 1,594 Å à température ambiante et à 800 K. Le domaine angulaire allait de 5 à 161,95° et le porte-échantillon était en vanadium.

Un premier affinement de la structure moyenne à température ambiante a été réalisé en partant des positions atomiques de  $\text{Ni}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [68]. En libérant tous les paramètres (75 variables pour 2022 réflexions), il converge avec les facteurs de reliabilité:  $R_B=0,070$ ,  $R_p=0,048$ ,  $R_{wp}=0,063$  et  $\chi^2=14,6$  et les paramètres de maille suivants:

$$\begin{aligned}
 a_m &= 12,4367(9) \text{ \AA} \\
 b_m &= 8,8906(6) \text{ \AA} \\
 c_m &= 8,8503(8) \text{ \AA} \\
 \beta &= 90,458(6)^\circ
 \end{aligned}$$

La comparaison entre les spectres calculé et observé se trouve à la figure 48 et les paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau

XIX. Une deuxième phase appartenant au bas du porte-échantillon (aluminium) est prise en compte dans l'affinement. La région autour de  $2\theta=19^\circ$  est exclue car elle contient une raie de surstructure.

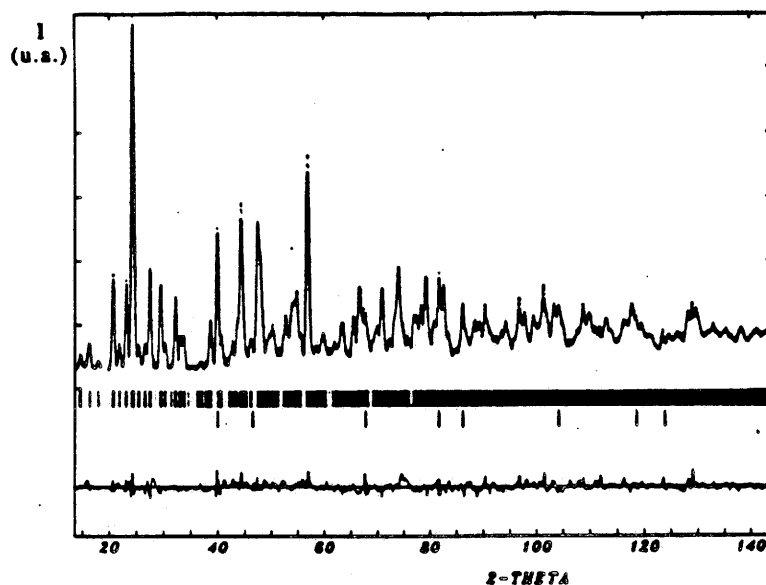


Fig.48: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante sur D2B.

Aucune évolution des raies de surstructure n'étant observée entre 300 K et 800 K, la structure a ensuite été affinée dans les mêmes conditions que précédemment à 800 K. Le calcul converge vers des valeurs assez proches de celles obtenues à température ambiante avec les facteurs de reliabilité  $R_B=0,082$ ,  $R_p=0,04$ ,  $R_{wp}=0,05$  et  $\chi^2=9,6$ . Les paramètres de la maille deviennent:

$$a_m = 12,4353(9) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,9169(6) \text{ \AA}$$

$$c_m = 8,8501(6) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90,456(6)^\circ$$

Les paramètres a et c ont légèrement diminué tandis que b a augmenté sensiblement.

A la vue des paramètres structuraux (tableau XX), on remarque une augmentation générale des facteurs d'agitation thermique et en particulier de celui du cuivre qui est de  $5,7(6) \text{ \AA}^2$  alors qu'il était de  $0,7(3) \text{ \AA}^2$  à température ambiante.



| Atome | Site | x         | y         | z        | B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> ) | Occ. |
|-------|------|-----------|-----------|----------|------------------------------------|------|
| Zr(1) | 4e   | 0,1210(7) | 0,0310(9) | 0,249(1) | 0,72(8)                            | 1    |
| Zr(2) | 4e   | 0,3918(7) | 0,0337(9) | 0,751(1) | 0,72(8)                            | 1    |
| P(1)  | 4e   | 0,502(1)  | 0,245(2)  | 0,472(1) | 1,3(1)                             | 1    |
| P(2)  | 4e   | 0,147(1)  | 0,385(1)  | 0,392(2) | 1,3(1)                             | 1    |
| P(3)  | 4e   | 0,355(1)  | 0,399(2)  | 0,885(2) | 1,3(1)                             | 1    |
| O(1)  | 4e   | 0,5819(9) | 0,330(1)  | 0,574(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(2)  | 4e   | 0,5654(9) | 0,171(1)  | 0,347(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(3)  | 4e   | 0,4285(8) | 0,357(1)  | 0,394(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(4)  | 4e   | 0,4385(9) | 0,141(1)  | 0,558(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(5)  | 4e   | 0,166(1)  | 0,210(1)  | 0,374(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(6)  | 4e   | 0,0309(8) | 0,426(1)  | 0,348(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(7)  | 4e   | 0,1607(9) | 0,407(1)  | 0,559(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(8)  | 4e   | 0,2297(8) | 0,478(1)  | 0,314(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(9)  | 4e   | 0,3275(8) | 0,247(1)  | 0,827(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(10) | 4e   | 0,364(1)  | 0,403(1)  | 0,061(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(11) | 4e   | 0,4528(9) | 0,478(1)  | 0,816(2) | 0,95(4)                            | 1    |
| O(12) | 4e   | 0,2675(8) | 0,501(1)  | 0,836(1) | 0,95(4)                            | 1    |
| Cu    | 4e   | 0,170(1)  | 0,174(2)  | 0,754(2) | 0,7(3)                             | 1/2  |

Tableau XIX: Paramètres structuraux de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante.

| Atome | Site | x         | y        | z        | B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> ) | Occ. |
|-------|------|-----------|----------|----------|------------------------------------|------|
| Zr(1) | 4e   | 0,1194(7) | 0,031(1) | 0,250(1) | 1,41(7)                            | 1    |
| Zr(2) | 4e   | 0,3869(8) | 0,039(1) | 0,749(1) | 1,41(7)                            | 1    |
| P(1)  | 4e   | 0,493(1)  | 0,247(2) | 0,472(1) | 2,2(1)                             | 1    |
| P(2)  | 4e   | 0,147(1)  | 0,389(2) | 0,388(2) | 2,2(1)                             | 1    |
| P(3)  | 4e   | 0,354(1)  | 0,392(2) | 0,886(2) | 2,2(1)                             | 1    |
| O(1)  | 4e   | 0,5750(9) | 0,332(2) | 0,573(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(2)  | 4e   | 0,5710(9) | 0,165(1) | 0,352(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(3)  | 4e   | 0,4386(9) | 0,358(1) | 0,386(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(4)  | 4e   | 0,4312(9) | 0,149(2) | 0,561(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(5)  | 4e   | 0,158(1)  | 0,215(1) | 0,376(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(6)  | 4e   | 0,0340(9) | 0,424(1) | 0,345(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(7)  | 4e   | 0,1578(9) | 0,404(1) | 0,561(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(8)  | 4e   | 0,227(1)  | 0,482(1) | 0,316(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(9)  | 4e   | 0,3190(9) | 0,244(1) | 0,828(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(10) | 4e   | 0,362(1)  | 0,406(1) | 0,058(2) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(11) | 4e   | 0,459(1)  | 0,468(1) | 0,823(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| O(12) | 4e   | 0,2681(9) | 0,498(1) | 0,836(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| Cu    | 4e   | 0,166(2)  | 0,186(3) | 0,748(3) | 5,7(6)                             | 1/2  |

Tableau XX: Paramètres structuraux de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 800 K.

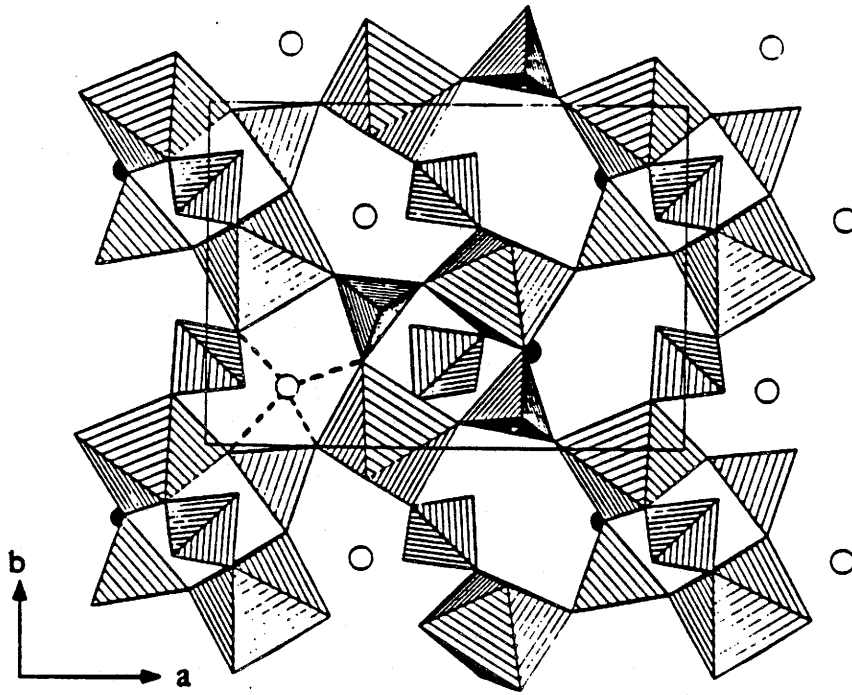


Fig.49: Structure de  $\text{Cu}_{0.5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (cercles vides:  $z=3/4$ ; cercles pleins:  $z=1/4$ ).

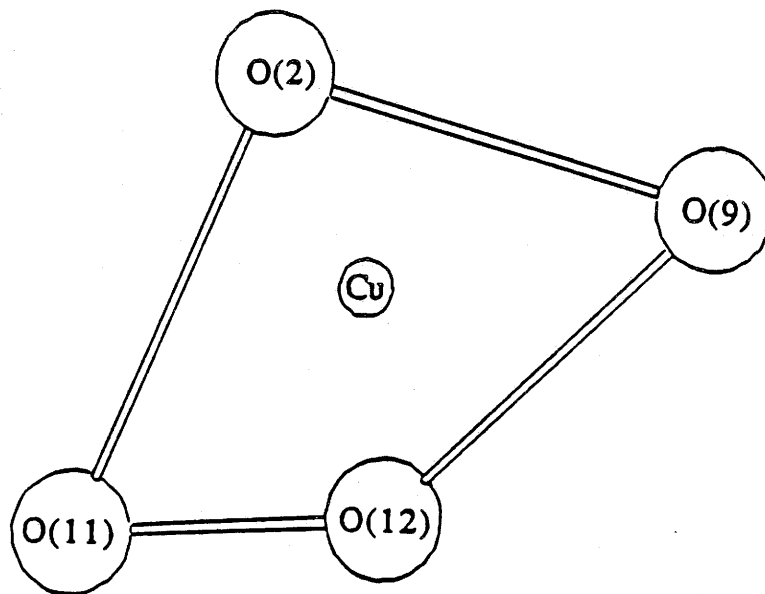


Fig.50: Environnement de  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\text{Cu}_{0.5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

### III.2.3. Description de la structure et discussion

La charpente tridimensionnelle de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  est constituée d'un enchaînement d'octaèdres  $[\text{ZrO}_6]$  et de tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  reliés par les sommets (Fig.49) et correspond à une légère déformation de la structure  $\beta$   $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$  [65] tout comme le composé  $\text{Ni}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [68]. Les octaèdres  $[\text{ZrO}_6]$  sont assez distordus. Ils possèdent des distances Zr-O comprises entre 1,96 Å et 2,18 Å (tableau XXI). Leur moyenne est 2,06 Å pour ceux contenant Zr(1) et 2,09 Å pour Zr(2). Les angles  $\widehat{\text{O-Zr(1)-O}}$  sont compris entre 80,5° et 98,5°, tandis que les angles  $\widehat{\text{O-Zr(2)-O}}$  sont compris entre 83,5° et 96,5°. Les tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  sont également très distordus et ils possèdent des distances P-O comprises entre 1,44 Å et 1,58 Å. Les distances moyennes P-O pour P(1), P(2) et P(3) sont respectivement 1,50 Å, 1,53 Å et 1,51 Å. Les angles  $\widehat{\text{O-P-O}}$  sont compris entre 101 et 118°. Cet étalement des distances et des angles à l'intérieur des polyèdres traduit une distorsion assez importante de la structure et peut être dû au fait que ces distances sont décrites dans une structure moyenne et non dans la vraie structure qui possède deux fois plus de polyèdres. En effet, les moyennes des distances Zr-O et P-O se situent parmi celles observées dans ce type de composé.

Lorsque la température augmente, aucune évolution importante des positions atomiques dans la structure n'est observée et les distances interatomiques restent quasiment inchangées (tableau XXI). Quant aux atomes de cuivre, ils sont situés entre les octaèdres  $[\text{Zr(2)O}_6]$  avec un taux d'occupation statistique de 0,5 et constituent de cette façon des chaînes en zig-zag  $(-\text{Cu-Zr(2)O}_6-\text{Cu-Zr(2)O}_6-\text{Cu}-)$  en  $z=1/4$  et en  $z=3/4$  le long de l'axe  $\vec{b}$ . Ils forment ainsi trois liaisons courtes avec l'oxygène dont la valeur moyenne est de 2,05 Å et deux liaisons plus longues de 2,40 et 2,70 Å (Fig.50). Si on considère le cuivre en coordinence plan carré, la moyenne des distances Cu-O (2,13 Å) est plus longue que celle attendue pour  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinence IV (1,92 Å). Elle est comprise entre celle observée dans  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  (1,953 Å) ou dans  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (1,950 Å) pour une coordinence IV [56,69] et celle observée auparavant dans  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à 800 K (2,18 Å). Les cuivres sont légèrement décalés vers les octaèdres  $[\text{Zr(1)O}_6]$  et sont à 2,40 Å de O(11).

Dans  $\text{Ni}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , le polyèdre de coordination de  $\text{Ni}^{2+}$  est plus régulier et comporte quatre oxygènes à une distance moyenne de 2,11 Å. Cependant, l'effet Jahn-Teller de  $\text{Cu}^{2+}$  entraîne ici une déformation plus importante de son environnement.

On peut observer que le résultat obtenu permet de décrire à peu près correctement la charpente  $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  mais il mène à une solution sensiblement différente de celle déduite de l'étude EXAFS quant à l'environnement du cuivre: les distances Cu-O trouvées sont très éloignées de la valeur 1,94 Å obtenue par absorption aux rayons X. Un tel écart souligne le caractère approximatif de ce type de calcul.

Tableau XXI: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  
 $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 300 K et à 800 K.

|                   | 300 K   | 800 K   |                  | 300 K   | 800 K   |
|-------------------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| Zr(1)-O(1)        | 2,04(1) | 2,06(2) | Zr(2)-O(2)       | 2,09(1) | 2,09(2) |
| Zr(1)-O(3)        | 2,09(2) | 2,08(2) | Zr(2)-O(4)       | 2,05(1) | 2,01(2) |
| Zr(1)-O(5)        | 2,02(1) | 2,04(2) | Zr(2)-O(6)       | 1,96(2) | 2,04(2) |
| Zr(1)-O(8)        | 2,00(1) | 2,04(2) | Zr(2)-O(7)       | 2,13(1) | 2,14(2) |
| Zr(1)-O(10)       | 2,04(2) | 2,04(2) | Zr(2)-O(9)       | 2,17(1) | 2,14(1) |
| Zr(1)-O(11)       | 2,18(1) | 2,10(2) | Zr(2)-O(12)      | 2,14(1) | 2,10(2) |
| <Zr(1)-O>         | 2,06    | 2,06    | <Zr(2)-O>        | 2,09    | 2,09    |
| O(1)-Zr(1)-O(3)   | 85,6(8) | 84,8(9) | O(2)-Zr(2)-O(4)  | 88,9(8) | 89,0(1) |
| O(1)-Zr(1)-O(5)   | 90,0(8) | 89,8(9) | O(2)-Zr(2)-O(6)  | 96,5(9) | 95,5(9) |
| O(1)-Zr(1)-O(8)   | 98,5(9) | 99(1)   | O(2)-Zr(2)-O(7)  | 87,1(8) | 85,3(8) |
| O(1)-Zr(1)-O(11)  | 90,3(8) | 88,8(9) | O(2)-Zr(2)-O(12) | 88,3(7) | 86,0(8) |
| O(3)-Zr(1)-O(8)   | 85,6(8) | 90,0(9) | O(4)-Zr(2)-O(6)  | 91,4(8) | 90,7(9) |
| O(3)-Zr(1)-O(10)  | 96,3(9) | 97(1)   | O(4)-Zr(2)-O(9)  | 87,5(8) | 87,9(8) |
| O(3)-Zr(1)-O(11)  | 81,9(7) | 81,7(8) | O(4)-Zr(2)-O(12) | 91,6(8) | 92,5(9) |
| O(5)-Zr(1)-O(8)   | 95,1(9) | 96(1)   | O(6)-Zr(2)-O(7)  | 91,6(8) | 90,2(9) |
| O(5)-Zr(1)-O(10)  | 88,0(8) | 87,8(9) | O(6)-Zr(2)-O(9)  | 91,9(8) | 94,3(9) |
| O(5)-Zr(1)-O(11)  | 98,0(9) | 93(1)   | O(7)-Zr(2)-O(9)  | 96,0(8) | 96,7(9) |
| O(8)-Zr(1)-O(10)  | 91,2(9) | 91(1)   | O(7)-Zr(2)-O(12) | 85,7(7) | 86,7(8) |
| O(10)-Zr(1)-O(11) | 80,5(8) | 81,4(8) | O(9)-Zr(2)-O(12) | 83,5(7) | 84,3(8) |
| P(1)-O(1)         | 1,53(2) | 1,55(2) | O(1)-P(1)-O(2)   | 108(2)  | 102(2)  |
| P(1)-O(2)         | 1,51(2) | 1,62(2) | O(1)-P(1)-O(3)   | 110(2)  | 106(2)  |
| P(1)-O(3)         | 1,52(2) | 1,42(2) | O(1)-P(1)-O(4)   | 111(2)  | 110(2)  |
| P(1)-O(4)         | 1,44(2) | 1,41(2) | O(2)-P(1)-O(3)   | 106(2)  | 105(2)  |
| <P(1)-O>          | 1,50    | 1,50    | O(2)-P(1)-O(4)   | 113(2)  | 115(2)  |
| P(2)-O(5)         | 1,58(2) | 1,56(2) | O(3)-P(1)-O(4)   | 109(2)  | 119(2)  |
| P(2)-O(6)         | 1,54(2) | 1,48(2) | O(5)-P(2)-O(6)   | 111(2)  | 106(2)  |
| P(2)-O(7)         | 1,50(2) | 1,55(2) | O(5)-P(2)-O(7)   | 102(1)  | 98(2)   |
| P(2)-O(8)         | 1,49(2) | 1,46(2) | O(5)-P(2)-O(8)   | 113(2)  | 118(2)  |
| <P(2)-O>          | 1,53    | 1,51    | O(6)-P(2)-O(7)   | 109(2)  | 108(2)  |
| P(3)-O(9)         | 1,48(2) | 1,48(2) | O(6)-P(2)-O(8)   | 114(2)  | 115(2)  |
| P(3)-O(10)        | 1,56(2) | 1,53(2) | O(7)-P(2)-O(8)   | 108(2)  | 109(2)  |
| P(3)-O(11)        | 1,53(2) | 1,57(2) | O(9)-P(3)-O(10)  | 112(2)  | 115(2)  |
| P(3)-O(12)        | 1,48(2) | 1,50(2) | O(9)-P(3)-O(11)  | 118(2)  | 120(2)  |
| <P(3)-O>          | 1,51    | 1,52    | O(9)-P(3)-O(12)  | 107(2)  | 105(2)  |
| Cu-O(2)           | 2,08(2) | 2,00(3) | O(10)-P(3)-O(11) | 109(2)  | 106(2)  |
| Cu-O(7)           | 2,70(2) | 2,56(3) | O(10)-P(3)-O(12) | 109(2)  | 106(2)  |
| Cu-O(9)           | 2,16(2) | 2,10(3) | O(11)-P(3)-O(12) | 101(2)  | 102(2)  |
| Cu-O(11)          | 2,40(2) | 2,56(3) | O(2)-Cu-O(7)     | 73,5(7) | 77(1)   |
| Cu-O(12)          | 1,90(2) | 2,01(3) | O(2)-Cu-O(9)     | 104(1)  | 103(2)  |
| <Cu-O>[4]         | 2,13    | 2,17    | O(2)-Cu-O(12)    | 101(1)  | 105(2)  |
|                   |         |         | O(2)-Cu-O(12)    | 165(7)  | 165(9)  |
|                   |         |         | O(7)-Cu-O(9)     | 89,5(8) | 93(1)   |
|                   |         |         | O(7)-Cu-O(11)    | 112(1)  | 113(2)  |
|                   |         |         | O(7)-Cu-O(12)    | 112(1)  | 114(2)  |
|                   |         |         | O(9)-Cu-O(11)    | 151(3)  | 145(4)  |
|                   |         |         | O(9)-Cu-O(12)    | 90(1)   | 87(1)   |
|                   |         |         | O(11)-Cu-O(12)   | 64,3(7) | 61,8(8) |

### III.3. $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

#### III.3.1. Préparation et analyse chimique

Les composés de départ  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CoO}$  sont tout d'abord dissous séparément dans une solution d'acide nitrique 2N puis mélangés en proportions stoechiométriques. L'addition d'une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , sous agitation constante, donne naissance à un gel blanc. Le gel et la solution surnageante sont maintenus 48 h à  $60^\circ\text{C}$ . Une calcination progressive du résidu, à  $200^\circ\text{C}$  pendant 2 jours et à  $400^\circ\text{C}$  pendant 1 jour, permet le dégagement des vapeurs nitreuses et ammoniacales. La poudre ainsi obtenue, de couleur violette, est amorphe aux rayons X. La cristallisation débute vers  $600^\circ\text{C}$ ; elle est complète à  $700^\circ\text{C}$ .

L'analyse chimique des différents éléments donne des rapports atomique proches des valeurs théoriques (Tableau XXII).

|              | Co/Zr | Co/P  | P/Zr  | O/Zr |
|--------------|-------|-------|-------|------|
| Théorique    | 0,25  | 0,17  | 1,5   | 6    |
| Expérimental | 0,234 | 0,169 | 1,387 | 5,67 |

Tableau XXII: Dosage chimique de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

#### III.3.2. Etude radiocristallographique

Le spectre de diffraction X de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  peut être indexé par la méthode d'affinement de profil dans le groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{n}$  avec les paramètres de maille suivants:

$$a_m = 12,4268(7) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,9559(5) \text{ \AA}$$

$$c_m = 8,8403(6) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90,529(4)^\circ$$

### III.3.3. Etude par R.P.E.

Le spectre RPE de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 4,2 K est représenté à la figure 51. Il révèle la présence de trois facteurs  $g$  ( $g_x=5,39$ ,  $g_y=3,85$  et  $g_z=2,06$ ) pouvant être rassemblés en  $g_{\parallel}=2,06$  et  $g_{\perp}=4,62$  et traduisant un environnement du cobalt très distordu. Le spectre du gel est tout à fait semblable, le cobalt adoptant déjà le même environnement local dans le composé amorphe.

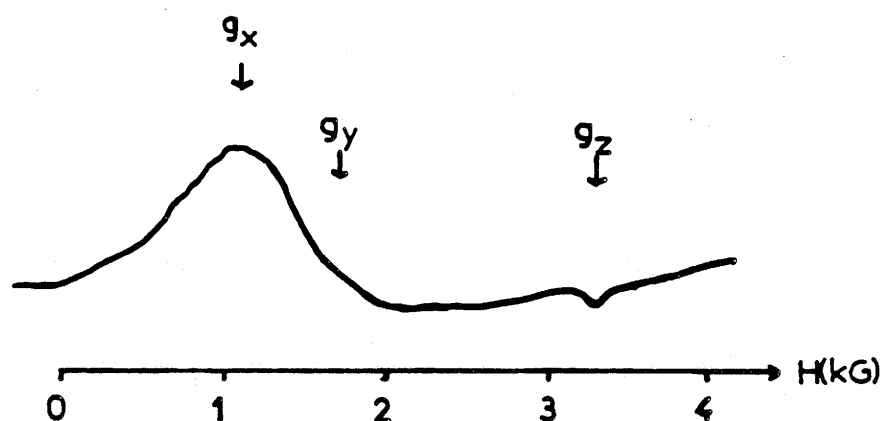


Fig.51: Spectre RPE de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 4,2 K.

### III.3.4. Etude magnétique

La susceptibilité magnétique de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a été mesurée entre 4,2 et 300 K (Fig.52). La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique est linéaire jusqu'à 45 K, puis s'incurve progressivement vers l'axe des températures du fait de l'influence croissante d'un terme paramagnétique indépendant de la température. La constante de Curie est de 3,24 uem/ion  $\text{Co}^{2+}$ , ce qui représente un moment effectif de  $5,09 \mu_B$ /ion  $\text{Co}^{2+}$ . La courbe peut être paramétrée selon l'équation:

$$\chi = \frac{1,142}{T} + 314 \cdot 10^{-5} \text{ uem CGS.}$$

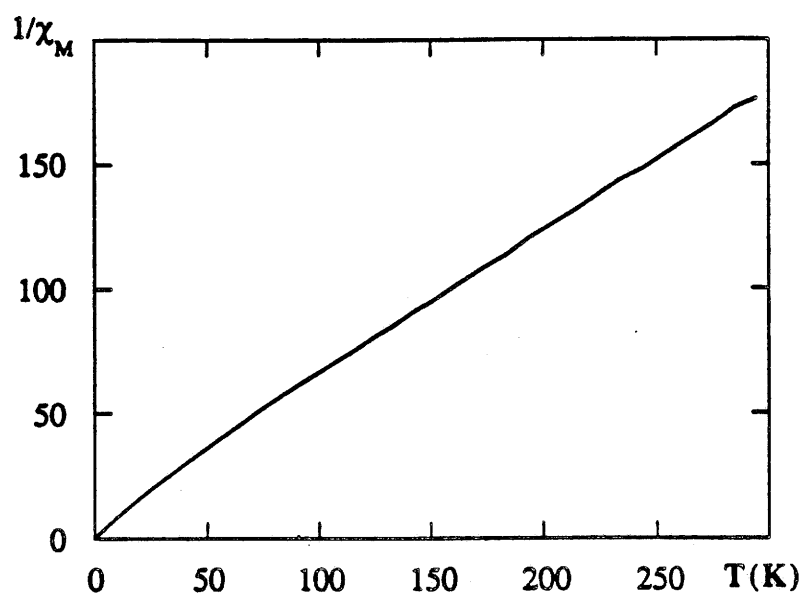


Fig.52: Variation thermique de la susceptibilité magnétique réciproque de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

### III.3.5. Détermination de la maille

Les paramètres de la maille correspondant à la structure moyenne ont été déterminés sur D1A avec une longueur d'onde de 2,991Å. Le domaine angulaire observé allait de 5 à 149,95° et l'échantillon était placé dans un container en vanadium. L'affinement du profil permet d'obtenir les paramètres suivants avec les facteurs de reliabilité  $R_p=0,044$  et  $R_{wp}=0,054$ :

$$a_m = 12,4266(5) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,9427(4) \text{ \AA}$$

$$c_m = 8,8409(4) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90,502(3)^\circ$$

La différence entre les spectres observé et calculé est représentée à la figure 53.



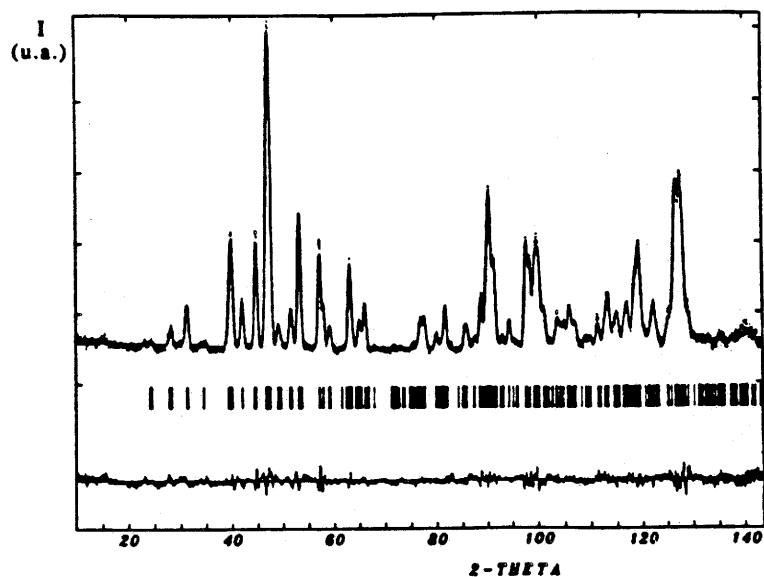


Fig.53: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D1A.

### III.3.6. Evolution de la maille en fonction de la température suivie par diffraction des neutrons

Les spectres de diffraction ont été enregistrés sur D1B, équipé d'un four, de 300 K à 800 K tous les 0,4 K sur un domaine angulaire allant de 20 à 99,8° et avec une longueur d'onde de 2,524 Å (Fig.54). Aucun changement sur le profil n'est observé en fonction de la température, prouvant l'absence de transition structurale. L'affinement cyclique des paramètres de la maille a été réalisé en fonction de la température et leur évolution est représentée à la figure 55. Les paramètres a, b, c augmentent légèrement en fonction de la température, b subissant la plus forte variation de 8,94 à 8,97 Å. Quant à l'angle  $\beta$ , il diminue régulièrement de 90,66 à 90,25°. Le volume résultant augmente de 983 à 987 Å<sup>3</sup>.  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a une faible expansion thermique (0,4% sur 500 K) avec des coefficients de dilatation thermique positifs.

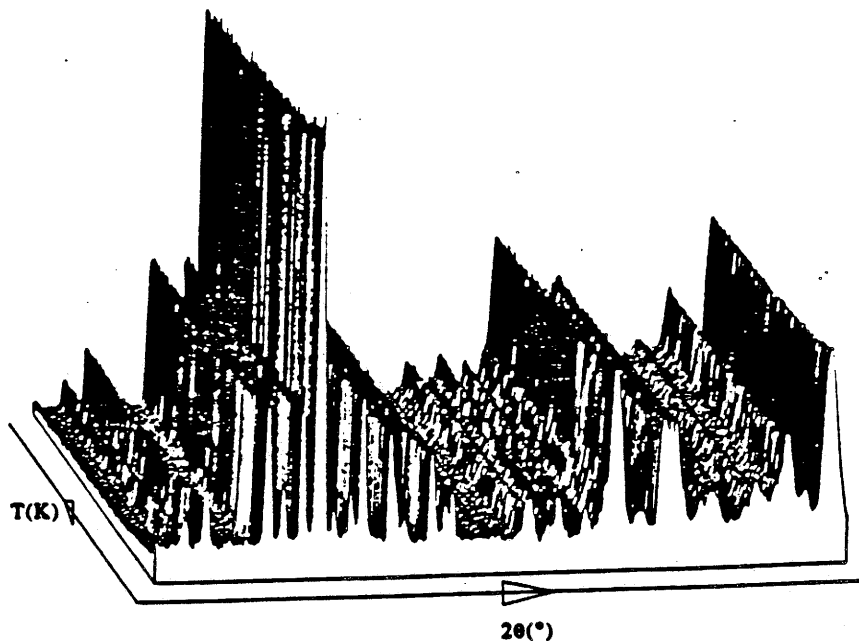


Fig.54: Evolution des spectres de diffraction de  $\text{Co}_{0.5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  en fonction de la température sur D1B.

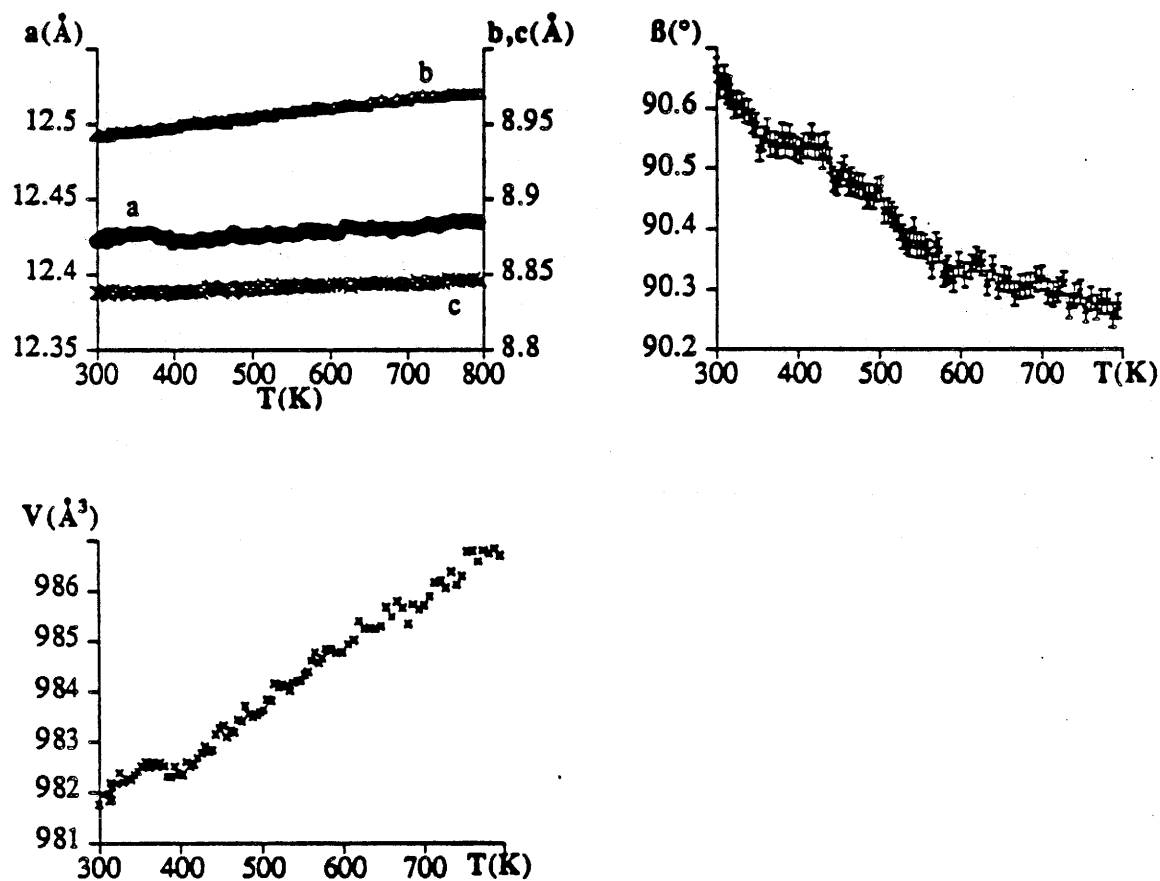


Fig.55: Evolution des paramètres de maille a, b, c, V et β de  $\text{Co}_{0.5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  en fonction de la température.

### III.3.7. Affinement de la structure par les rayons X et par diffraction des neutrons

$\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a été enregistré simultanément aux rayons X et sur

D2B. Les paramètres expérimentaux pour chacune des deux techniques sont rassemblés dans le tableau XXIII. Pour les rayons X, la poudre a été tassée sur une plaquette en aluminium en une première couche, puis une seconde couche a été tamisée au dessus de celle-ci afin d'éviter les orientations préférentielles entre microcristallites. En ce qui concerne les neutrons, la poudre était dans un porte-échantillon en vanadium. Les positions atomiques de  $\text{Ni}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ont été prises comme coordonnées de départ pour les deux affinements [68].

L'affinement de toutes les variables (75 pour les rayons X et 74 pour les neutrons) converge vers des solutions semblables pour les deux techniques. Les paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau XXIV. On remarque un écart assez important entre les données des rayons X et celles des neutrons sur la position du cobalt avec un facteur d'agitation thermique négatif pour les neutrons. Ceci peut s'expliquer par le fait que les rayons X voient beaucoup mieux le cobalt que les neutrons car il est l'atome lourd de la structure avec le zirconium tandis que sa longueur de diffusion neutronique est faible ( $0,25 \cdot 10^{-12}$  cm) par rapport aux autres atomes présents dans la structure ( $>0,5 \cdot 10^{-12}$  cm). Lorsqu'on enlève le cobalt de la structure et qu'on effectue une transformée de Fourier sur les intensités différences calculées pour les rayons X et les neutrons, la position du cobalt donnée dans le tableau XXIV apparaît nettement. Celle-ci a une influence de 8% sur le facteur de reliabilité concernant les intensités ( $R_B$ ) aux rayons X et de 1.3% aux neutrons. Les comparaisons entre les spectres calculés et ceux observés pour les rayons X et les neutrons sont représentés respectivement sur les figures 56 et 57.

|   | Rayons X  | Neutrons                                 |
|---|---|--|
| Diffractomètre  | PHILIPS P.W.1050  | D2B                                      |
| Longueur d'onde   | Cu K $\alpha$   | 1,5936Å                                  |
| Domaine angulaire (2 $\theta$ )                               | 10°-90°   | 5°-165°                                  |
| Pas d'acquisition(2 $\theta$ )                                | 0,02°   | 0,05°                                    |
| Temps de comptage par pas                                     | 20s   | 32s                                      |
| Programme d'affinement  | FULLPROF [70]   | FULLPROF [70]                            |
| Loi pour la largeur des pics à mi-hauteur                     | $(FWHM)^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$                          | $(FWHM)^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ |
| Fonction de profil  | Pseudo Voigt(PV)<br>PV= $\eta$ L+(1- $\eta$ )G<br>$\eta=0,358(9)$ | Gaussienne                               |
| Groupe d'espace   | P2 <sub>1</sub> /n. Z=4   | P2 <sub>1</sub> /n. Z=4                  |
| a(Å)  | 12,4268(7)  | 12,4280(9)                               |
| b(Å)  | 8,9459(5)   | 8,9439(6)                                |
| c(Å)  | 8,8403(6)   | 8,8394(7)                                |
| $\beta$ (°)   | 90,529(4)   | 90,498(6)                                |
| Nombre de réflexions  | 1668  | 1944                                     |
| $R_p = \sum  y_i - y_{ci}  / \sum y_i$                        | 0,058   | 0,041                                    |
| $R_{wp} = [\sum w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$ | 0,087   | 0,051                                    |
| $R_B = \sum  I_i - I_{ci}  / \sum I_i$                        | 0,039   | 0,073                                    |

Tableau XXIII: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement pour les rayons X et les neutrons.

| Atome               | Site | x         | y         | z         | B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> ) | Occ. |
|---------------------|------|-----------|-----------|-----------|------------------------------------|------|
| Zr(1) <sub>RX</sub> | 4e   | 0,1200(3) | 0,0298(5) | 0,2481(6) | 0,73(5)                            | 1    |
| Zr(1) <sub>N</sub>  | 4e   | 0,1201(6) | 0,029(1)  | 0,250(1)  | 1,21(7)                            | 1    |
| Zr(2) <sub>RX</sub> | 4e   | 0,3919(3) | 0,0351(5) | 0,7466(5) | 0,73(5)                            | 1    |
| Zr(2) <sub>N</sub>  | 4e   | 0,3865(7) | 0,0374(9) | 0,748(1)  | 1,21(7)                            | 1    |
| P(1) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,500(1)  | 0,256(2)  | 0,466(1)  | 1,0(1)                             | 1    |
| P(1) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,505(1)  | 0,249(2)  | 0,471(1)  | 1,0(1)                             | 1    |
| P(2) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,152(1)  | 0,378(1)  | 0,393(2)  | 1,0(1)                             | 1    |
| P(2) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,1433(9) | 0,380(1)  | 0,397(1)  | 1,0(1)                             | 1    |
| P(3) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,358(1)  | 0,395(1)  | 0,899(2)  | 1,0(1)                             | 1    |
| P(3) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,3542(9) | 0,399(1)  | 0,881(1)  | 1,0(1)                             | 1    |
| O(1) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,591(2)  | 0,338(3)  | 0,570(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(1) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,5813(8) | 0,335(1)  | 0,5719(9) | 0,98(4)                            | 1    |
| O(2) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,563(2)  | 0,160(3)  | 0,361(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(2) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,5712(7) | 0,1698(9) | 0,348(1)  | 0,98(4)                            | 1    |
| O(3) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,411(2)  | 0,355(3)  | 0,372(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(3) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,4338(7) | 0,360(1)  | 0,388(1)  | 0,98(4)                            | 1    |
| O(4) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,443(2)  | 0,145(3)  | 0,559(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(4) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,4370(8) | 0,137(2)  | 0,553(1)  | 0,98(4)                            | 1    |
| O(5) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,172(2)  | 0,212(3)  | 0,365(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(5) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,1635(9) | 0,221(1)  | 0,371(1)  | 0,98(4)                            | 1    |
| O(6) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,037(2)  | 0,438(3)  | 0,333(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(6) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,0290(8) | 0,4213(9) | 0,348(1)  | 0,98(4)                            | 1    |
| O(7) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,153(2)  | 0,420(3)  | 0,550(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(7) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,1516(8) | 0,411(1)  | 0,566(1)  | 0,98(4)                            | 1    |
| O(8) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,231(2)  | 0,481(3)  | 0,322(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(8) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,2254(7) | 0,479(1)  | 0,313(1)  | 0,98(4)                            | 1    |
| O(9) <sub>RX</sub>  | 4e   | 0,324(2)  | 0,242(2)  | 0,825(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(9) <sub>N</sub>   | 4e   | 0,3212(7) | 0,243(1)  | 0,826(1)  | 0,98(4)                            | 1    |
| O(10) <sub>RX</sub> | 4e   | 0,360(2)  | 0,386(3)  | 0,061(1)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(10) <sub>N</sub>  | 4e   | 0,3596(8) | 0,393(1)  | 0,058(2)  | 0,98(4)                            | 1    |
| O(11) <sub>RX</sub> | 4e   | 0,463(2)  | 0,447(3)  | 0,829(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(11) <sub>N</sub>  | 4e   | 0,4599(8) | 0,457(1)  | 0,825(1)  | 0,98(4)                            | 1    |
| O(12) <sub>RX</sub> | 4e   | 0,277(2)  | 0,495(3)  | 0,837(3)  | 1,1(1)                             | 1    |
| O(12) <sub>N</sub>  | 4e   | 0,2657(7) | 0,505(1)  | 0,838(1)  | 0,98(4)                            | 1    |
| Co <sub>RX</sub>    | 4e   | 0,169(1)  | 0,208(2)  | 0,696(2)  | 4,6(4)                             | 1/2  |
| Co <sub>N</sub>     | 4e   | 0,173(2)  | 0,174(3)  | 0,650(3)  | -1,8(4)                            | 1/2  |

Tableau XXIV: Paramètres structuraux de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  obtenus aux rayons X (RX) et aux neutrons (N).

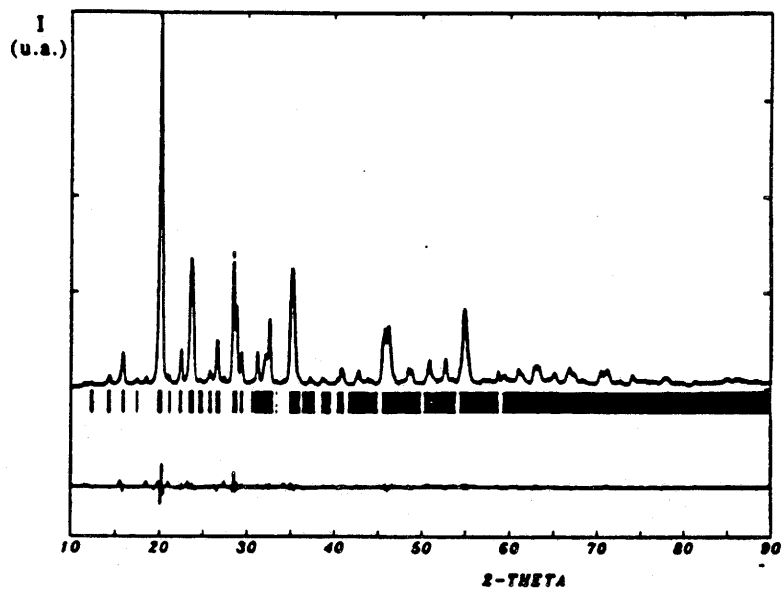


Fig.56: Spectres de diffraction X observé, calculé et leur différence pour  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

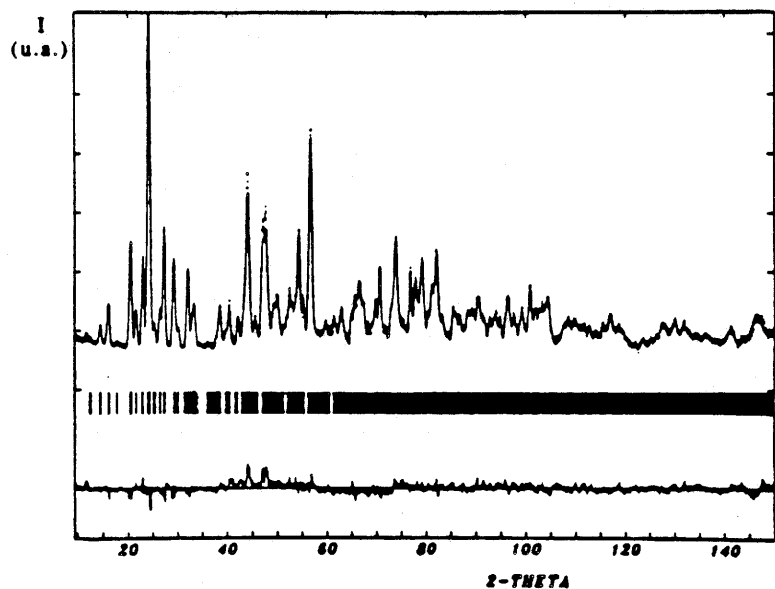


Fig.57: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D2B.

### III.3.8. Discussion

La charpente tridimensionnelle de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  est voisine de celle décrite pour le composé homologue au cuivre (Fig.58). Les octaèdres  $[\text{ZrO}_6]$  sont assez distordus. Les distances Zr-O sont comprises entre 2,01 et 2,13 Å pour les neutrons et entre 1,93 et 2,25 Å pour les rayons X (tableau XXV). La distance moyenne Zr-O est identique dans les deux sites du zirconium aux neutrons (2,07 Å) et elle est supérieure pour Zr(2) (2,10 Å) par rapport à Zr(1) (2,02 Å). Les angles  $\widehat{\text{O-Zr-O}}$  s'étalent entre 80,5 à 98,5° pour les rayons X et entre 83,7 à 97,9° pour les neutrons. La distance Zr-O semble plus fiable dans le cas des neutrons car elle se situe dans les moyennes déjà observées pour le composé homologue au cuivre et pour les Nasicons au zirconium. Les tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  sont également très distordus. Les distances P-O sont comprises entre 1,47 et 1,60 Å pour les neutrons et entre 1,45 et 1,64 Å pour les rayons X. La moyenne des distances P-O est de 1,52 Å pour les neutrons et de 1,53 Å pour les rayons X. Celles-ci se situent également dans les moyennes observées sur ce type de composé. Les angles  $\widehat{\text{O-P-O}}$  sont compris entre 106° et 116° pour les neutrons et entre 101° et 118° pour les rayons X. La charpente  $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  semble mieux décrite avec les neutrons. Quant à la position du cobalt, elle est nettement mieux perçue avec les rayons X. Nous décrivons son environnement uniquement à partir des résultats obtenus aux rayons X. Le cobalt adopte un environnement tétraédrique similaire à celui du nickel dans  $\text{Ni}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  avec une distance Co-O assez courte de 2,04 Å et trois distances plus longues ( $\approx 2,3$  Å) (Fig.59). Il se place près du centre de la face formée par les oxygènes O(2), O(7) et O(12) de son tétraèdre de coordination. La moyenne des distances Co-O (2,26 Å) est supérieure à celle attendue (2,13 Å) par la somme des rayons ioniques des deux espèces pour une coordinence IV [42] et elle est également supérieure à celle observée dans  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (2,116 Å) pour une coordinence octaédrique [71]. La présence de liaisons P-O très covalentes implique des liaisons concurrentielles Co-O très ioniques et donc plus longues. Ceci peut expliquer la valeur assez élevée du facteur d'agitation thermique du cobalt ( $B=4,6$  Å<sup>2</sup>). Le polyèdre du cobalt partage deux arêtes communes avec les octaèdres  $[\text{Zr}(2)\text{O}_6]$  et entraîne ainsi une distorsion plus importante de ceux-ci par rapport aux octaèdres  $[\text{Zr}(1)\text{O}_6]$ .

Ce calcul confirme bien l'appartenance de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à la famille structurale  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ . On note toutefois des distances P-O anormalement faibles et des distances Co-O plus élevées que celles prédites par R.D. SHANNON [42]. Un résultat analogue avait été trouvé pour  $\text{Ni}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  pour lequel la distance moyenne Ni-O=2,11 Å était supérieure à la somme des rayons ioniques [68].

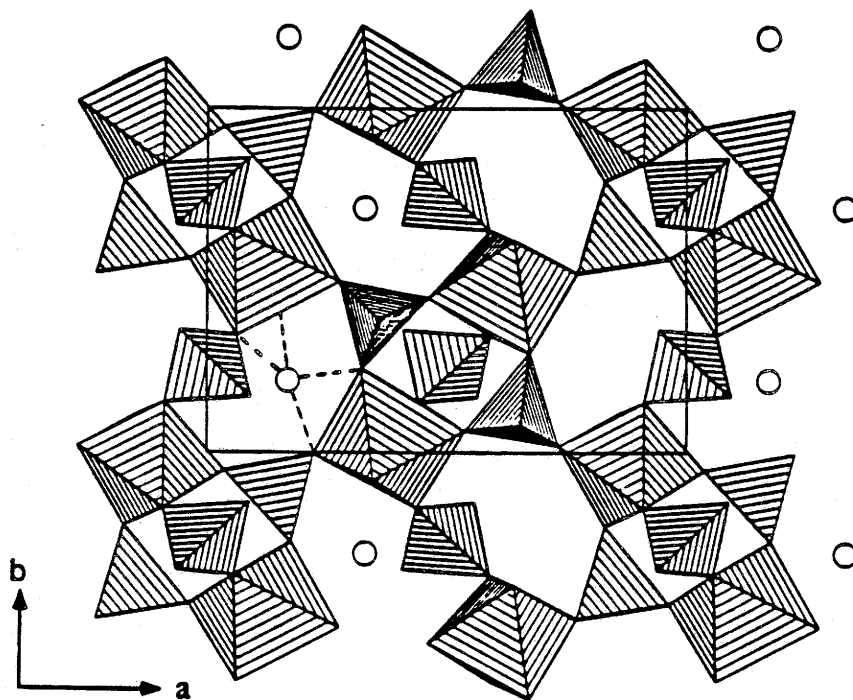


Fig.58: Structure de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

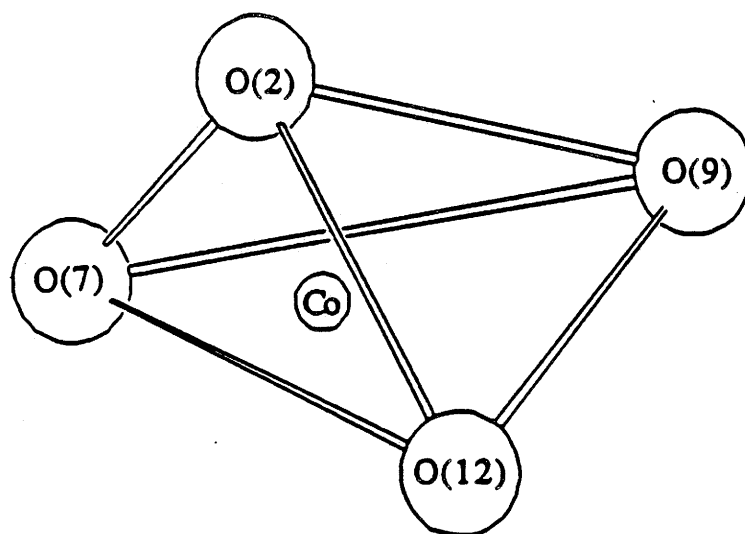


Fig.59: Environnement du cobalt dans  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .



Tableau XXV: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  
 $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  obtenus par les rayons X et les neutrons.

|                   | RX      | Neutrons |                  | RX      | Neutrons |
|-------------------|---------|----------|------------------|---------|----------|
| Zr(1)-O(1)        | 1,99(2) | 2,04(1)  | Zr(2)-O(2)       | 2,07(3) | 2,11(1)  |
| Zr(1)-O(3)        | 1,93(3) | 2,04(1)  | Zr(2)-O(4)       | 2,04(2) | 2,05(1)  |
| Zr(1)-O(5)        | 2,03(2) | 2,09(1)  | Zr(2)-O(6)       | 1,97(2) | 2,01(1)  |
| Zr(1)-O(8)        | 2,01(2) | 2,05(1)  | Zr(2)-O(7)       | 2,14(3) | 2,05(1)  |
| Zr(1)-O(10)       | 2,08(2) | 2,08(1)  | Zr(2)-O(9)       | 2,15(2) | 2,13(1)  |
| Zr(1)-O(11)       | 2,10(2) | 2,11(1)  | Zr(2)-O(12)      | 2,25(2) | 2,05(1)  |
| <Zr(1)-O>         | 2,02    | 2,07     | <Zr(2)-O>        | 2,10    | 2,07     |
| O(1)-Zr(1)-O(3)   | 85,6(8) | 84,8(7)  | O(2)-Zr(2)-O(4)  | 88,9(8) | 87,8(7)  |
| O(1)-Zr(1)-O(5)   | 90,0(8) | 87,8(7)  | O(2)-Zr(2)-O(6)  | 96,5(9) | 96,8(8)  |
| O(1)-Zr(1)-O(8)   | 98,5(9) | 97,9(8)  | O(2)-Zr(2)-O(7)  | 87,1(8) | 84,2(7)  |
| O(1)-Zr(1)-O(11)  | 90,3(8) | 89,4(7)  | O(2)-Zr(2)-O(12) | 88,3(7) | 87,5(7)  |
| O(3)-Zr(1)-O(8)   | 85,6(8) | 89,0(7)  | O(4)-Zr(2)-O(6)  | 91,4(8) | 90,9(8)  |
| O(3)-Zr(1)-O(10)  | 96,3(9) | 94,9(8)  | O(4)-Zr(2)-O(9)  | 87,5(8) | 90,9(7)  |
| O(3)-Zr(1)-O(11)  | 81,9(7) | 85,8(7)  | O(4)-Zr(2)-O(12) | 91,6(8) | 92,1(7)  |
| O(5)-Zr(1)-O(8)   | 95,1(9) | 94,5(8)  | O(6)-Zr(2)-O(7)  | 91,6(8) | 87,6(7)  |
| O(5)-Zr(1)-O(10)  | 88,0(8) | 92,1(8)  | O(6)-Zr(2)-O(9)  | 91,9(8) | 92,1(7)  |
| O(5)-Zr(1)-O(11)  | 98,0(9) | 91,6(8)  | O(7)-Zr(2)-O(9)  | 96,0(8) | 97,3(8)  |
| O(8)-Zr(1)-O(10)  | 91,2(9) | 89,1(7)  | O(7)-Zr(2)-O(12) | 85,7(7) | 90,0(8)  |
| O(10)-Zr(1)-O(11) | 80,5(8) | 83,7(7)  | O(9)-Zr(2)-O(12) | 83,5(7) | 83,7(6)  |
| P(1)-O(1)         | 1,63(3) | 1,51(2)  | O(1)-P(1)-O(2)   | 108(2)  | 108(1)   |
| P(1)-O(2)         | 1,49(3) | 1,54(2)  | O(1)-P(1)-O(3)   | 110(2)  | 108(1)   |
| P(1)-O(3)         | 1,64(3) | 1,52(2)  | O(1)-P(1)-O(4)   | 111(2)  | 114(2)   |
| P(1)-O(4)         | 1,47(3) | 1,50(2)  | O(2)-P(1)-O(3)   | 106(2)  | 106(1)   |
| <P(1)-O>          | 1,56    | 1,52     | O(2)-P(1)-O(4)   | 113(2)  | 110(1)   |
|                   |         |          | O(3)-P(1)-O(4)   | 109(2)  | 110(2)   |
| P(2)-O(5)         | 1,53(3) | 1,47(1)  | O(5)-P(2)-O(6)   | 111(2)  | 110(1)   |
| P(2)-O(6)         | 1,60(3) | 1,52(1)  | O(5)-P(2)-O(7)   | 102(1)  | 108(1)   |
| P(2)-O(7)         | 1,45(3) | 1,52(2)  | O(5)-P(2)-O(8)   | 113(2)  | 111(1)   |
| P(2)-O(8)         | 1,49(3) | 1,54(1)  | O(6)-P(2)-O(7)   | 109(2)  | 107(1)   |
| <P(2)-O>          | 1,52    | 1,51     | O(6)-P(2)-O(8)   | 114(2)  | 110(1)   |
|                   |         |          | O(7)-P(2)-O(8)   | 108(2)  | 109(1)   |
| P(3)-O(9)         | 1,58(3) | 1,54(1)  | O(9)-P(3)-O(10)  | 112(2)  | 107(1)   |
| P(3)-O(10)        | 1,50(3) | 1,60(1)  | O(9)-P(3)-O(11)  | 118(2)  | 116(2)   |
| P(3)-O(11)        | 1,52(3) | 1,50(1)  | O(9)-P(3)-O(12)  | 107(2)  | 107(1)   |
| P(3)-O(12)        | 1,45(3) | 1,49(1)  | O(10)-P(3)-O(11) | 109(2)  | 108(1)   |
| <P(3)-O>          | 1,51    | 1,53     | O(10)-P(3)-O(12) | 109(2)  | 107(1)   |
|                   |         |          | O(11)-P(3)-O(12) | 101(2)  | 110(1)   |
| Co-O(2)           | 2,30(3) | 2,58(3)  | O(2)-Co-O(7)     | 73,5(7) | 70,0(8)  |
| Co-O(7)           | 2,30(3) | 2,26(3)  | O(2)-Co-O(9)     | 104(1)  | 78,7(8)  |
| Co-O(9)           | 2,24(3) | 2,48(3)  | O(2)-Co-O(11)    | 101(1)  | 92(1)    |
| Co-O(11)          | 2,85(3) | 2,56(3)  | O(2)-Co-O(12)    | 165(7)  | 131(3)   |
| Co-O(12)          | 2,04(3) | 1,70(3)  | O(7)-Co-O(9)     | 89,5(8) | 94(1)    |
| <Co-O>[4]         | 2,22    | 2,26     | O(7)-Co-O(11)    | 112(1)  | 131(2)   |
|                   |         |          | O(7)-Co-O(12)    | 112(1)  | 156(5)   |
|                   |         |          | O(9)-Co-O(11)    | 151(3)  | 128(2)   |
|                   |         |          | O(9)-Co-O(12)    | 90(1)   | 82(1)    |
|                   |         |          | O(11)-Co-O(12)   | 64,3(7) | 66,8(9)  |

### III.4. $\text{Mg}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

#### III.4.1. Préparation

Les composés de départ  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont tout d'abord dissous séparément dans l'eau puis mélangés en proportions stoechiométriques. L'addition d'une solution aqueuse de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sous agitation constante, donne naissance à un gel blanc. Le gel et la solution surnageante sont maintenus 24 h à  $60^\circ\text{C}$ . La poudre ainsi obtenue, de couleur blanche, est amorphe aux rayons X. Elle est ensuite calcinée à  $600^\circ\text{C}$  pendant 24 h. La cristallisation s'achève complètement à  $800^\circ\text{C}$  [72].

#### III.4.2. Etude radiocristallographique

Le spectre de diffraction X de  $\text{Mg}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a été indexé dans le système monoclinique avec les paramètres suivants [72]:

$$\begin{aligned}a_m &= 12,426 \text{ \AA} \\b_m &= 8,903 \text{ \AA} \\c_m &= 8,836 \text{ \AA} \\B &= 89,25^\circ\end{aligned}$$

#### III.4.3. Affinement de la structure de $\text{Mg}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

Les paramètres de la maille correspondant à la structure moyenne ont été déterminés sur D1A avec une longueur d'onde de  $1,909 \text{ \AA}$ . Le domaine angulaire observé allait de  $5$  à  $155^\circ$  et l'échantillon était placé dans un container en vanadium. L'affinement du profil (Fig.60) permet d'obtenir les paramètres suivants avec les facteurs de reliabilité  $R_p=0,043$ ,  $R_{wp}=0,050$ :

$$\begin{aligned}a_m &= 12,445(1) \text{ \AA} \\b_m &= 8,9100(7) \text{ \AA} \\c_m &= 8,8307(7) \text{ \AA} \\B &= 90,570(6)^\circ\end{aligned}$$

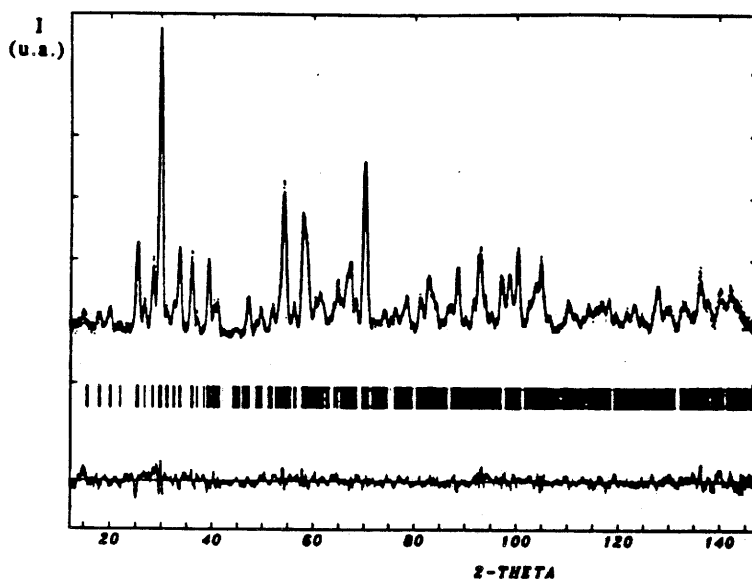


Fig.60: Spectres de diffraction des neutrons de  $Mg_{0,5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$  observé, calculé et leur différence sur D1A.

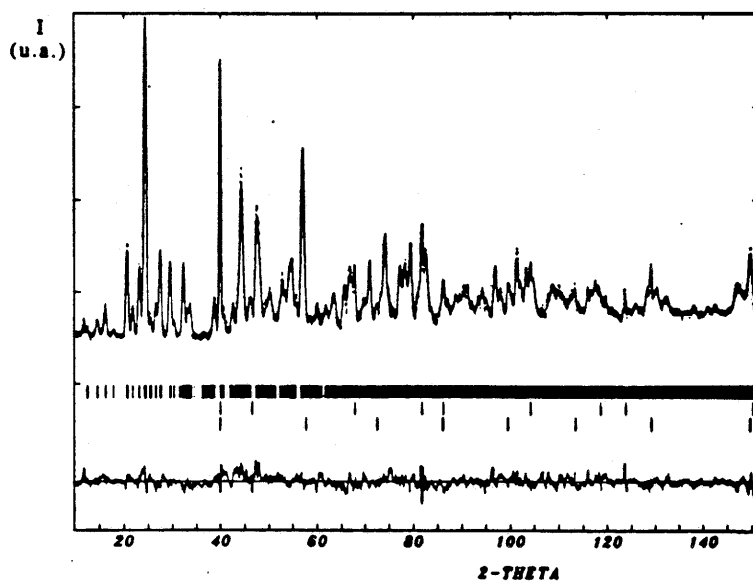


Fig.61: Spectres de diffraction des neutrons de  $Mg_{0,5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$  observé, calculé et leur différence sur D2B à température ambiante.

Une étude a ensuite été menée sur D2B équipé d'un four à température ambiante et à 800 K avec une longueur d'onde de 1,594 Å. Le domaine angulaire allait de 5 à 155,95° et le porte-échantillon était en vanadium. Des raies parasites appartenant au four (Nb) et au bas du porte-échantillon (Al) sont présentes sur les deux spectres et sont prises en compte par la suite dans le profil. Un premier affinement de la structure a été réalisé à température ambiante en partant des positions atomiques trouvées pour le nickel. L'affinement de tous les paramètres converge avec les facteurs de reliabilité:  $R_B=0,093$ ,  $R_p=0,045$ ,  $R_{wp}=0,060$  et  $\chi^2=5$  vers les paramètres suivants:

$$a_m = 12,444(1) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,9082(7) \text{ \AA}$$

$$c_m = 8,8287(7) \text{ \AA}$$

$$B = 90,575(7)^\circ$$

La comparaison entre les spectres calculé et observé se trouve à la figure 61 et les paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau XXVI. Le facteur d'agitation thermique du magnésium est négatif; cependant, lorsqu'on réalise une transformée de Fourier sur les intensités différences entre les spectres observé et calculé sans la position du magnésium, celle-ci apparaît nettement. De plus, le facteur de reliabilité sur les intensités  $R_B$  est amélioré de 2,6% lorsqu'on introduit le magnésium dans la structure.

La structure a ensuite été affinée à 800 K dans les mêmes conditions que précédemment étant donné la similitude entre les spectres à 300 et 800 K. Le calcul converge vers des valeurs assez proches de celles obtenues à température ambiante avec les facteurs de reliabilité  $R_B=0,083$ ,  $R_p=0,040$ ,  $R_{wp}=0,053$  et  $\chi^2=6.5$  et vers les paramètres suivants:

$$a_m = 12,424(1) \text{ \AA}$$

$$b_m = 8,9462(8) \text{ \AA}$$

$$c_m = 8,8278(8) \text{ \AA}$$

$$B = 90,534(9)^\circ$$

On remarque une légère décroissance des paramètres a, c et B et une augmentation plus importante de b lorsque la température s'élève. Le volume de la maille passe ainsi de 978,7 à 981,1 Å<sup>3</sup>.

Les paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau XXVII. Le facteur d'agitation thermique du magnésium est ici assez élevé (8(1)).

| Atome | Site | x         | y        | z        | B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> ) | Occ. |
|-------|------|-----------|----------|----------|------------------------------------|------|
| Zr(1) | 4e   | 0,1203(9) | 0,033(1) | 0,251(2) | 1,1(1)                             | 1    |
| Zr(2) | 4e   | 0,392(1)  | 0,032(1) | 0,752(2) | 1,1(1)                             | 1    |
| P(1)  | 4e   | 0,513(2)  | 0,245(2) | 0,469(2) | 1,2(2)                             | 1    |
| P(2)  | 4e   | 0,142(1)  | 0,388(2) | 0,384(2) | 1,2(2)                             | 1    |
| P(3)  | 4e   | 0,350(1)  | 0,393(2) | 0,877(2) | 1,2(2)                             | 1    |
| O(1)  | 4e   | 0,577(1)  | 0,332(2) | 0,569(1) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(2)  | 4e   | 0,568(1)  | 0,178(1) | 0,344(1) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(3)  | 4e   | 0,430(1)  | 0,362(2) | 0,397(1) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(4)  | 4e   | 0,437(1)  | 0,132(1) | 0,548(1) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(5)  | 4e   | 0,170(1)  | 0,218(1) | 0,373(1) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(6)  | 4e   | 0,037(1)  | 0,429(1) | 0,341(2) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(7)  | 4e   | 0,140(1)  | 0,422(1) | 0,553(2) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(8)  | 4e   | 0,233(1)  | 0,473(2) | 0,313(2) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(9)  | 4e   | 0,326(1)  | 0,243(1) | 0,823(1) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(10) | 4e   | 0,357(1)  | 0,391(1) | 0,063(2) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(11) | 4e   | 0,460(1)  | 0,477(1) | 0,828(2) | 0,62(5)                            | 1    |
| O(12) | 4e   | 0,263(1)  | 0,495(2) | 0,837(1) | 2,04(5)                            | 1    |
| Mg    | 4e   | 0,183(1)  | 0,201(2) | 0,647(2) | -1,6(3)                            | 1/2  |

Tableau XXVI: Paramètres structuraux de Mg<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> à température ambiante.

| Atome | Site | x         | y        | z        | B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> ) | Occ. |
|-------|------|-----------|----------|----------|------------------------------------|------|
| Zr(1) | 4e   | 0,1194(8) | 0,028(1) | 0,255(2) | 1,13(9)                            | 1    |
| Zr(2) | 4e   | 0,3887(9) | 0,040(1) | 0,742(1) | 1,13(9)                            | 1    |
| P(1)  | 4e   | 0,499(2)  | 0,240(3) | 0,467(2) | 2,3(2)                             | 1    |
| P(2)  | 4e   | 0,141(1)  | 0,383(2) | 0,376(2) | 2,3(2)                             | 1    |
| P(3)  | 4e   | 0,356(2)  | 0,397(2) | 0,894(2) | 2,3(2)                             | 1    |
| O(1)  | 4e   | 0,579(1)  | 0,336(2) | 0,573(1) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(2)  | 4e   | 0,570(1)  | 0,168(1) | 0,350(2) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(3)  | 4e   | 0,434(1)  | 0,355(2) | 0,383(1) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(4)  | 4e   | 0,437(1)  | 0,147(1) | 0,556(2) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(5)  | 4e   | 0,166(1)  | 0,220(2) | 0,371(1) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(6)  | 4e   | 0,032(1)  | 0,423(1) | 0,340(2) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(7)  | 4e   | 0,154(1)  | 0,403(2) | 0,568(2) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(8)  | 4e   | 0,226(1)  | 0,470(2) | 0,324(1) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(9)  | 4e   | 0,312(1)  | 0,244(1) | 0,828(1) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(10) | 4e   | 0,362(1)  | 0,403(2) | 0,055(2) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(11) | 4e   | 0,460(1)  | 0,473(1) | 0,836(2) | 1,66(6)                            | 1    |
| O(12) | 4e   | 0,265(1)  | 0,500(1) | 0,829(2) | 1,66(6)                            | 1    |
| Mg    | 4e   | 0,186(4)  | 0,146(6) | 0,647(5) | 8(1)                               | 1/2  |

Tableau XXVII: Paramètres structuraux de Mg<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> à 800 K.

#### III.4.4. Discussion

La charpente tridimensionnelle de  $\text{Mg}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  semble voisine de celles décrites auparavant pour le cuivre et le cobalt. Cependant, le calcul donne des distances P-O, semblant irréalistes, comprises entre 1,41 et 1,65 Å à température ambiante et entre 1,38 et 1,71 Å à 800 K (tableau XXVIII). La moyenne des distances P-O s'inscrit dans la gamme des distances trouvées dans les composés précédents (1,51 Å à 300 K et 1,52 Å à 800 K). Un tel écart entre les distances P-O prouve celui avec la structure décrite en  $P2_1/n$ . La prudence s'impose ici en ce qui concerne la description de la structure. Des essais de synthèse de monocristaux sont actuellement en cours afin de résoudre la surstructure en  $P2_1/a$ .

Tableau XXVIII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  
 $\text{Mg}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 300 K et à 800 K.

|                   | 300 K   | 800 K   |                  | 300 K   | 800 K   |
|-------------------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| Zr(1)-O(1)        | 2,07(2) | 2,07(2) | Zr(2)-O(2)       | 2,11(2) | 2,09(2) |
| Zr(1)-O(3)        | 2,09(2) | 2,08(2) | Zr(2)-O(4)       | 2,09(2) | 1,99(2) |
| Zr(1)-O(5)        | 2,06(2) | 2,08(2) | Zr(2)-O(6)       | 1,99(2) | 2,00(2) |
| Zr(1)-O(8)        | 1,99(2) | 2,10(2) | Zr(2)-O(7)       | 2,02(2) | 2,15(2) |
| Zr(1)-O(10)       | 2,09(2) | 2,03(2) | Zr(2)-O(9)       | 2,15(2) | 2,19(1) |
| Zr(1)-O(11)       | 2,12(2) | 2,11(2) | Zr(2)-O(12)      | 2,11(2) | 2,04(2) |
| <Zr(1)-O>         | 2,07    | 2,08    | <Zr(2)-O>        | 2,08    | 2,08    |
| O(1)-Zr(1)-O(3)   | 82,4(9) | 85(1)   | O(2)-Zr(2)-O(4)  | 88,3(9) | 92(1)   |
| O(1)-Zr(1)-O(5)   | 91(1)   | 87,7(9) | O(2)-Zr(2)-O(6)  | 96(1)   | 96(1)   |
| O(1)-Zr(1)-O(8)   | 100(1)  | 96(1)   | O(2)-Zr(2)-O(7)  | 88(1)   | 81,8(9) |
| O(1)-Zr(1)-O(11)  | 92(1)   | 92(1)   | O(2)-Zr(2)-O(12) | 86,1(9) | 87,5(9) |
| O(3)-Zr(1)-O(8)   | 84(1)   | 85,2(9) | O(4)-Zr(2)-O(6)  | 91(1)   | 90(1)   |
| O(3)-Zr(1)-O(10)  | 95(1)   | 96(1)   | O(4)-Zr(2)-O(9)  | 89(1)   | 90(1)   |
| O(3)-Zr(1)-O(11)  | 83,9(9) | 84,4(9) | O(4)-Zr(2)-O(12) | 90(1)   | 97(1)   |
| O(5)-Zr(1)-O(8)   | 95(1)   | 96(1)   | O(6)-Zr(2)-O(7)  | 86(1)   | 89(1)   |
| O(5)-Zr(1)-O(10)  | 92(1)   | 91(1)   | O(6)-Zr(2)-O(9)  | 95(1)   | 96(1)   |
| O(5)-Zr(1)-O(11)  | 98(1)   | 95(1)   | O(7)-Zr(2)-O(9)  | 95(1)   | 96(1)   |
| O(8)-Zr(1)-O(10)  | 87(1)   | 92(1)   | O(7)-Zr(2)-O(12) | 93(1)   | 84,5(9) |
| O(10)-Zr(1)-O(11) | 81(1)   | 79,4(9) | O(9)-Zr(2)-O(12) | 83,7(9) | 80,6(8) |
| P(1)-O(1)         | 1,41(2) | 1,61(2) | O(1)-P(1)-O(2)   | 116(2)  | 105(2)  |
| P(1)-O(2)         | 1,44(2) | 1,51(2) | O(1)-P(1)-O(3)   | 105(2)  | 104(2)  |
| P(1)-O(3)         | 1,59(2) | 1,50(2) | O(1)-P(1)-O(4)   | 115(2)  | 110(2)  |
| P(1)-O(4)         | 1,56(2) | 1,38(2) | O(2)-P(1)-O(3)   | 106(2)  | 106(2)  |
| <P(1)-O>          | 1,50    | 1,50    | O(2)-P(1)-O(4)   | 112(2)  | 118(3)  |
| P(2)-O(5)         | 1,55(2) | 1,49(2) | O(3)-P(1)-O(4)   | 102(2)  | 113(2)  |
| P(2)-O(6)         | 1,41(2) | 1,43(2) | O(5)-P(2)-O(6)   | 117(2)  | 116(2)  |
| P(2)-O(7)         | 1,52(2) | 1,71(2) | O(5)-P(2)-O(7)   | 105(2)  | 97(2)   |
| P(2)-O(8)         | 1,51(2) | 1,41(2) | O(5)-P(2)-O(8)   | 107(2)  | 112(2)  |
| <P(2)-O>          | 1,50    | 1,51    | O(6)-P(2)-O(7)   | 101(2)  | 106(2)  |
| P(3)-O(9)         | 1,45(2) | 1,60(2) | O(6)-P(2)-O(8)   | 117(2)  | 120(3)  |
| P(3)-O(10)        | 1,65(2) | 1,42(2) | O(7)-P(2)-O(8)   | 109(2)  | 103(2)  |
| P(3)-O(11)        | 1,62(2) | 1,55(2) | O(9)-P(3)-O(10)  | 109(2)  | 115(2)  |
| P(3)-O(12)        | 1,44(2) | 1,57(2) | O(9)-P(3)-O(11)  | 121(2)  | 122(2)  |
| <P(3)-O>          | 1,54    | 1,54    | O(9)-P(3)-O(12)  | 111(2)  | 97(2)   |
|                   |         |         | O(10)-P(3)-O(11) | 103(2)  | 106(2)  |
|                   |         |         | O(10)-P(3)-O(12) | 106(2)  | 112(2)  |
|                   |         |         | O(11)-P(3)-O(12) | 106(2)  | 103(2)  |

Tableau XXVIII (suite):

|                       |         |         |                |         |         |
|-----------------------|---------|---------|----------------|---------|---------|
| Mg-O(2)               | 2,51(2) | 2,85(5) | O(2)-Mg-O(5)   | 129(2)  |         |
| Mg-O(5)               | 2,43(2) | 2,54(5) | O(2)-Mg-O(7)   | 74,6(8) | 77(1)   |
| Mg-O(7)               | 2,20(2) | 2,43(5) | O(2)-Mg-O(9)   | 84,5(9) | 103(2)  |
| Mg-O(9)               | 2,38(2) | 2,37(5) | O(2)-Mg-O(11)  | 83,1(8) |         |
| Mg-O(11)              | 2,68(2) | 2,88(5) | O(2)-Mg-O(12)  | 123(2)  | 105(2)  |
| Mg-O(12)              | 1,96(2) | 1,45(5) | O(5)-Mg-O(7)   | 63,6(7) | 165(9)  |
|                       |         |         | O(5)-Mg-O(9)   | 133(2)  | 165(9)  |
| <Mg-O> <sub>[6]</sub> | 2,36    | 2,42    | O(5)-Mg-O(11)  | 95(1)   |         |
|                       |         |         | O(5)-Mg-O(12)  | 99(1)   |         |
|                       |         |         | O(7)-Mg-O(9)   | 106(1)  | 93(1)   |
|                       |         |         | O(7)-Mg-O(11)  | 122(2)  | 113(2)  |
|                       |         |         | O(7)-Mg-O(12)  | 162(6)  | 114(2)  |
|                       |         |         | O(9)-Mg-O(11)  | 124(2)  | 145(4)  |
|                       |         |         | O(9)-Mg-O(12)  | 81(1)   | 87(1)   |
|                       |         |         | O(11)-Mg-O(12) | 61,4(8) | 61,8(8) |

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. F. BERTAUT & F. FORRAT, *C. R. Acad. Sc.*, **242**, 382 (1956).
- [2] A. ZEMANN & J. ZEMANN, *Acta Cryst.*, **10**, 459 (1957).
- [3] L. HAGMAN & P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 1822 (1968).
- [4] S. C. ABRAHAMS & J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, **45**, n°8, 2745 (1966).
- [5] L. M. PLYASOVA, S. V. BORISOV & N. V. BELOV, *Soviet Phys. Crystallogr.*, **12**, 25 (1967).
- [6] J. B. GOODENOUGH, H. Y.-P. HONG & J. A. KAFALAS, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976).
- [7] J. ALAMO & R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **5**, C78 (1984).
- [8] A. MBANDZA, E. BORDES, P. COURTINE, A. EL JAZOULI, J. L. SOUBEYROUX, G. LE FLEM & P. HAGENMULLER, *Reactivity of Solids*, **5**, 315 (1988).
- [9] A. MBANDZA, Thèse de l'Université de COMPIEGNE (1987).
- [10] F. OUDET, A. VEJUS, T. KOMPANY, E. BORDES & P. COURTINE, *Mat. Res. Bull.*, **24**, 561 (1989).



- [11] A. SERGHINI, M. KACIMI, M. ZIYAD & P. BROCHU, *J. Chimie Physique (Paris)*, **85**, n°4, 499 (1988).
- [12] G. LE POLLES, C. PARENT, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM & P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **306**, II, 765 (1988).
- [13] R. MASSE, A. DURIF, J. C. GUITEL & J. TORDJMAN, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **95**, 47 (1972).
- [14] C. DELMAS, J. L. SOUBEYROUX & A. NADIRI (en cours de parution).
- [15] C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, F. CHERKAoui, R. BROCHU & G. LE FLEM, *C. R. Acad. Sc.*, **287**, Série C, 169 (1978).
- [16] R. SALMON, C. PARENT, M. VLASSE & G. LE FLEM, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 85 (1978).
- [17] M. PINTARD-SCREPEL, F. D'YVOIRE & F. REMY, *C. R. Acad. Sc.*, **286**, Série C, 381 (1978).
- [18] J. P. BOILOT, G. COLLIN & R. COMES, *Solid State Comm.*, **45**, n°3, 231 (1983).
- [19] J. P. BOILOT, G. COLLIN & P. COLOMBAN, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 669 (1987).
- [20] M. GUIOT DE LA ROCHERE, Thèse de 3ème cycle de l'Université de Pierre et Marie CURIE, Paris VI (1984).
- [21] M. KIZILYALLI, A. SUNGUR & D. S. JONES, *J. Less Comm. Metals*, **110**, 249 (1985).
- [22] H. Y.-P. HONG, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976).
- [23] M. BARJ, H. PERTHUIS & P. COLOMBAN, *Solid State Ionics*, **11**, 157 (1983).
- [24] V. VON ALPEN, M. F. BELL & W. WICHELHAUS, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1317 (1979).
- [25] J. P. BOILOT, J. P. SALANIE, G. DESPLANCHES & D. LE POITIER, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1469 (1979).
- [26] J. J. DIDISHEIM, E. PRINCE & B. J. WUENSH, *Solid State Ionics*, **18,19**, 944 (1986).
- [27] I. BUSSEREAU, Thèse de l'Université de BORDEAUX I (1990).
- [28] E. FARGIN, I. BUSSEREAU, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, C. CARTIER, H. DEXPERT & M. VERDAGUER, by HELLIS HORWOOD PUBLISHER Eds. S. SAMAR HASNAIN, 396 (1991).

- [29] E. M. MAC CARRON, J. C. CALABRESE & M. C. SUBRAMANIAN, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1421 (1987).
- [30] I. BUSSEREAU, M. S. BELKHIRIA, P. GRAVEREAU, A. BOIREAU, J. L. SOUBEYROUX, R. OLAZCUAGA & G. LE FLEM (soumis à *Acta Cryst.*).
- [31] D. W. WILES, A. SAKTHIVEL & R. A. YOUNG, *Program DBW 3.2S for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns*, School of physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, G A 30332 (1987).
- [32] D. PETIT, P. COLOMBAN, G. COLLIN & J. P. BOILOT, *Mat. Res. Bull.*, **21**, 365 (1986).
- [33] M. SLJUKIC, B. MATKOVIC, B. PRODIC & D. ANDERSON, *Z. fur Kristallogr.*, **130**, 148 (1969).
- [34] P. R. RUDOLF, M. A. SUBRAMANIAN, A. CLEARFIELD & J. D. JORGENSEN, *Solid State Ionics*, **17**, 337 (1985).
- [35] H. E. SWANSON & R. K. FUYAT, *N. B. S. Circular*, **2**, 539, 23 (1953).
- [36] T. ISHIGURO, A. KITAZAWA, N. MITUZANI & M. KATO, *J. Sol. State Chem.*, **40**, 170 (1981).
- [37] B. O. MARINDER & E. WALHSTRÖM, *Chemica Scripta*, **23**, 157 (1984).
- [38] B. O. MARINDER, P. E. WERNER, E. WAHLSTRÖM & G. MALMROS, *Acta Chem. Scand.*, **A34**, 51 (1980).
- [39] E. M. MAC CARRON & J. C. CALABRESE, *J. Sol. State Chem.*, **65**, 215 (1986).
- [40] B. MOINE, C. PEDRINI, P. BOUTINAUD, C. PARENT & G. LE FLEM, *J. of Luminescence*, **48&49**, 515 (1991).
- [41] A. BOIREAU, J. L. SOUBEYROUX, P. GRAVEREAU, R. OLAZCUAGA & G. LE FLEM (soumis à *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*).
- [42] R. D. SHANNON, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- [43] S. BENAZET, M. DANOT, P. COLOMBET, H. DEXPERT & P. LAGARDE, *J. Phys.*, **47**, Colloque C8, 777 (1986).
- [44] M. JANSEN, *Angew. Chem. Int.*, **26**, 1098 (1987).
- [45] H. L. KELLER & H. MULLER-BUSCHBAUM, *Z. Naturforsch.*, **B28**, 263 (1973).
- [46] G. BERGERHOFF, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **299**, 328 (1959).
- [47] A. BONDI, *J. Chem. Phys.*, **68**, 441 (1964).

- [48] A. EL JAZOULI, M. ALAMI, R. BROCHU, J. M. DANCE, G. LE FLEM & P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, **71**, 444 (1987).
- [49] G. LE POLLES, A. EL JAZOULI, R. OLAZCUAGA, J. M. DANCE, G. LE FLEM & P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1171 (1987).
- [50] J. SENEGAS, G. LE POLLES, I. BUSSEREAU, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM & P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, **87**, 257 (1990).
- [51] S. FURBERG, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 532 (1954).
- [52] J. P. SMITH, W. E. BROWN & J. R. LEHR, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2728 (1955).
- [53] J. M. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, **74**, 1168 (1948).
- [54] A. CLEARFIELD, L. B. MAC CUSKER & P. R. RUDOLF, *Inorg. Chem.*, **23**, 4679 (1984).
- [55] A. EL JAZOULI, J. L. SOUBEYROUX, J. M. DANCE & G. LE FLEM, *J. Solid State Chem.*, **65**, 351 (1986).
- [56] G. L. SHOEMAKER, J. B. ANDERSON & E. KOSTINER, *Acta Cryst.*, **B33**, 2969 (1977).
- [57] I. A. VERIN, E. A. GENKINA, B. A. MAKSIMOV, L. A. MURADYAN & M. I. SIROTA, *Kristallografiya*, **30**, 677 (1985).
- [58] E. A. GENKINA, L. A. MURADYAN & B. A. MAKSIMOV, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **31**, 1, 350 (1986).
- [59] E. A. GENKINA, L. A. MURADYAN, B. A. MAKSIMOV, B. V. MERINOV & S. E. SIGAREV, *Kristallografiya*, **32**, 74 (1985).
- [60] L. M. PLYASOVA, R. F. KLEVTSOVA, S. V. BORISOV & L. M. KEFELI, *Kristallografiya*, **13**, N<sup>o</sup>1, 38 (1968).
- [61] P. C. CHRISTIDIS & P. J. RENTZEPERIS, *Z. fur Kristallogr.*, **141**, 233 (1975).
- [62] H.-Y. CHEN, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1583 (1979).
- [63] M. DE LA ROCHERE, F. D'YVOIRE, G. COLLIN, R. COMES & J. P. BOILOT, *Solid State Ionics*, **9 & 10**, 825 (1983).
- [64] I. P. KONDRATYUK, M. I. SIROTA, B. A. MAKSIMOV, L. A. MURADYAN & V. I. SIMONOV, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **31**, 3, 287 (1986).
- [65] Y. PIFFARD, A. VERBAERE & M. KINOSHITA, *J. Solid State Chem.*, **71**, 121 (1987).

- [66] A. JOUANNEAUX, A. VERBAERE, D. GUYOMARD, Y. PIFFARD, S. OYETOLA & A. N. FITCH, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 755 (1991).
- [67] I. BUSSEREAU, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM & P. HAGENMULLER, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **26**, 383 (1989).
- [68] A. JOUANNEAUX, A. VERBAERE, A. N. FITCH, M. KINOSHITA & Y. PIFFARD, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 683 (1991).
- [69] B. E. ROBERTSON & C. CALVO, *Acta Cryst.*, **22**, 665 (1967).
- [70] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV<sup>th</sup> Congress of the International Union of Crystallography, p.127 (Toulouse, 1990).
- [71] N. KRISHNAMACHARI & C. CALVO, *Acta Cryst.*, **B28**, 2883 (1972).
- [72] A. KAZAKOS-KIJOWSKI, S. KOMARNENI, D. AGRAWAL & R. ROY, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1177 (1988).

*DEUXIEME PARTIE:*  
CORRÉLATIONS  
ENTRE  
PROPRIÉTÉS  
STRUCTURALES ET  
MAGNÉTIQUES DE  
FLUORURES DE  
DIMENSIONNALITÉS  
3D, 2D ET 1D

## I. INTRODUCTION

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un programme européen de recherche entre les laboratoires de Bordeaux, Leiden, Marburg et Tenerife. Il a pour but de corréler les structures magnétiques aux diverses mesures magnétiques effectuées à Bordeaux ou au S.N.C.I. à Grenoble. Il a nécessité l'utilisation du diffractomètre D1B afin de résoudre les structures magnétiques à champ nul et du diffractomètre D20 équipé d'une bobine supraconductrice ("cryomagnét") afin d'étudier l'évolution de celles-ci en fonction du champ magnétique.

De part leur fort caractère ionique, les fluorures comportant des éléments de transition 3d jouent un rôle important dans le développement de modèles magnétiques. La plupart des structures qu'ils adoptent sont constituées d'un squelette d'octaèdres  $[MF_6]$  et les caractéristiques cristallographiques peuvent se déduire de l'agencement de ces octaèdres. La dimensionnalité des structures correspondantes peut être reliée au rapport L/M du nombre de ligands sur le nombre d'atomes de métaux de transition présents dans la structure.

Quand  $L/M=6$ , la structure est constituée par des octaèdres isolés, mais quand ce rapport décroît ( $L/M<6$ ), la coordinence octaédrique du métal de transition n'est possible qu'à condition d'une mise en commun de sommets, d'arêtes ou de faces entre octaèdres.

Ainsi dans les composés  $Tl(Rb)MnF_4 \cdot H_2O$  où les molécules d'eau participent à l'octaèdre  $[MnX_6]$  et pour lesquels  $L/M=5$ , les octaèdres sont reliés par deux de leurs sommets situés en position trans pour former des chaînes infinies  $[MnF_5]_n^{2n-}$  (1D).

Quand  $L/M$  diminue, le nombre de sommets communs entre les octaèdres augmente. Dans  $TlMnF_4$  où  $L/M=4$ , quatre des six sommets de l'octaèdre sont reliés entre eux afin de former une structure à couche (2D).

Quand  $L/M$  devient encore plus faible, les octaèdres  $[MF_6]$  doivent partager leurs six sommets dans les trois directions de l'espace comme dans  $Cu_3Fe(Mn)_2F_{12} \cdot 12H_2O$  ou quatre des sommets pour l'élément

trivalent et les six sommets pour l'élément divalent dans les wébérites de type  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$ .

Ainsi la dimensionnalité de la structure favorise l'établissement de propriétés anisotropes. Le comportement magnétique est particulièrement sensible au caractère mono-, bi- ou tridimensionnel des interactions (cf. références ci-dessous).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des structures tridimensionnelles  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}, 12\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}, 12\text{H}_2\text{O}$ .

Puis, nous avons caractérisé des fluorures comportant du manganèse (III). L'effet Jahn-Teller de celui-ci provoque une distorsion des octaèdres  $[\text{MnF}_6]^{3-}$  et favorise la formation de couches ( $\text{TlMnF}_4$ ) ou de chaînes magnétiques ( $\text{Tl}(\text{Rb})\text{MnF}_4, \text{H}_2\text{O}$ ).

Un nouveau type structural dérivant de la wébérite a également été mis en évidence avec les composés  $\text{Na}_2\text{CoAl}(\text{Cr})\text{F}_7$ . Les octaèdres contenant l'ion divalent ( $\text{Co}^{2+}$ ) forment des chaînes qui sont reliées entre elles par des octaèdres contenant l'ion trivalent. Lorsque ce dernier est diamagnétique tel que l'aluminium trivalent, les chaînes de cobalt sont isolées magnétiquement et des interactions monodimensionnelles peuvent se former.

#### Références:

- L.J. DE JONGH and A.R. MIEDEMA, *Adv. Phys.*, **23**, 1 (1974).  
G. LE FLEM, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, **14**, 71 (1977).  
A. TRESSAUD and J.M. DANCE, *Structure and Bonding*, **52**, 87 (1982).

## II. DEUX EXEMPLES DE STRUCTURES 3D DÉRIVANT DE LA PEROVSKITE:

### $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$ ET $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$

#### II.1. Rappels

##### II.1.1. *Elaboration*

Afin d'obtenir l'acide fluorhydrique deutéré DF,  $\text{CaF}_2$  (Merck) et  $\text{D}_2\text{SO}_4$  (98% dans  $\text{D}_2\text{O}$ ) sont chauffés à  $160^\circ\text{C}$  pendant 7 h dans un équipement de distillation en téflon. DF est ensuite isolé dans un piège froid à eau lourde.

$\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12},12\text{H}_2\text{O}$  est préparé à partir du mélange stoechiométrique de  $\text{CuF}_2$  et  $\text{FeF}_3$  dissout dans une solution d'eau lourde contenant 35% de DF. Celle-ci est maintenue sous atmosphère inerte à température ambiante et avec une agitation constante. Des cristaux bleus de forme lamellaire et rectangulaire commencent à se former au bout de deux jours. Après dix jours, ils sont filtrés puis séchés dans un dessiccateur.

La préparation de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$  est similaire.  $\text{CuO}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  sont dissous séparément dans une solution de DF/ $\text{D}_2\text{O}$  à 25%, puis mélangés avec un rapport molaire 3:2. La solution est chauffée à  $50^\circ\text{C}$  durant une nuit. Il en résulte des cristaux rouge foncé de forme rectangulaire qui sont filtrés au bout de deux à trois semaines.

##### II.1.2. *Détermination structurale*

Les deux structures ont été déterminées sur monocristal sur un diffractomètre CAD4 à la longueur d'onde du molybdène [1,2].

Elles s'indexent dans le groupe d'espace triclinique  $\text{P}\bar{1}$  ( $Z=1$ ) avec les paramètres suivants:

$\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12},12\text{H}_2\text{O}$  :

$$a = 7,504(1) \text{ \AA}$$

$$b = 7,612(1) \text{ \AA}$$

$$c = 8,124(1) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90,81(1)^\circ$$

$$\beta = 89,82(1)^\circ$$

$$\gamma = 92,99(1)^\circ$$

$\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{H}_2\text{O}$  :

$$a = 7,568(1) \text{ \AA}$$

$$b = 7,558(1) \text{ \AA}$$

$$c = 8,168(1) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91,32(1)^\circ$$

$$\beta = 89,72(1)^\circ$$

$$\gamma = 92,61(1)^\circ$$



Tableau XXIX: Paramètres structuraux de  $\text{Cu}_3\text{M}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (M = Fe, Mn):

| Atome               | x          | y         | z         | $B_{\text{iso.}}(\text{Å}^2)$ |
|---------------------|------------|-----------|-----------|-------------------------------|
| Cu(1) <sub>Fe</sub> | 0          | 0         | 0         | 0,9712(3)                     |
| Cu(1) <sub>Mn</sub> | 0          | 0         | 0         | 1,3959(2)                     |
| Cu(2) <sub>Fe</sub> | 0          | 1/2       | 1/2       | 1,1528(3)                     |
| Cu(2) <sub>Mn</sub> | 0          | 1/2       | 1/2       | 1,5115(2)                     |
| Cu(3) <sub>Fe</sub> | 1/2        | 1/2       | 0         | 1,0817(3)                     |
| Cu(3) <sub>Mn</sub> | 1/2        | 1/2       | 0         | 1,5242(2)                     |
| Fe(1)               | 0          | 1/2       | 0         | 0,8211(3)                     |
| Mn(1)               | 0          | 1/2       | 0         | 1,2454(2)                     |
| Fe(2)               | 1/2        | 0         | 1/2       | 0,8606(3)                     |
| Mn(2)               | 1/2        | 0         | 1/2       | 1,2825(2)                     |
| F(1) <sub>Fe</sub>  | 0,0965(3)  | 0,2766(2) | 0,9718(3) | 1,737(1)                      |
| F(1) <sub>Mn</sub>  | 0,0924(2)  | 0,2831(2) | 0,9706(2) | 1,9789(8)                     |
| F(2) <sub>Fe</sub>  | 0,0884(3)  | 0,5691(2) | 0,7797(2) | 1,4212(8)                     |
| F(2) <sub>Mn</sub>  | 0,0958(2)  | 0,5743(2) | 0,7690(2) | 1,9611(7)                     |
| F(3) <sub>Fe</sub>  | 0,2256(2)  | 0,5881(2) | 0,0957(2) | 1,5081(9)                     |
| F(3) <sub>Mn</sub>  | 0,2220(2)  | 0,5867(2) | 0,0939(2) | 1,9950(7)                     |
| F(4) <sub>Fe</sub>  | 0,4191(3)  | 0,0895(2) | 0,7087(2) | 1,6423(9)                     |
| F(4) <sub>Mn</sub>  | 0,4187(3)  | 0,0891(2) | 0,7023(2) | 2,1724(8)                     |
| F(5) <sub>Fe</sub>  | 0,2543(3)  | 0,0000(3) | 0,4200(2) | 1,816(1)                      |
| F(5) <sub>Mn</sub>  | 0,2392(2)  | 0,9931(2) | 0,4140(2) | 2,2105(8)                     |
| F(6) <sub>Fe</sub>  | 0,4502(4)  | 0,7673(2) | 0,5820(3) | 1,974(1)                      |
| F(6) <sub>Mn</sub>  | 0,4584(3)  | 0,7740(2) | 0,5783(2) | 2,3040(8)                     |
| O(1) <sub>Fe</sub>  | 0,1013(3)  | 0,9274(3) | 0,7860(3) | 1,500(1)                      |
| O(1) <sub>Mn</sub>  | 0,1019(3)  | 0,9248(3) | 0,7884(3) | 1,9343(9)                     |
| O(2) <sub>Fe</sub>  | 0,2318(3)  | 0,9571(3) | 0,1037(3) | 1,579(1)                      |
| O(2) <sub>Mn</sub>  | 0,2310(3)  | 0,9645(3) | 0,1041(3) | 1,9445(9)                     |
| O(3) <sub>Fe</sub>  | 0,0343(4)  | 0,2500(3) | 0,5416(3) | 1,974(1)                      |
| O(3) <sub>Mn</sub>  | 0,0349(3)  | 0,2492(3) | 0,5437(3) | 2,1780(9)                     |
| O(4) <sub>Fe</sub>  | 0,2446(3)  | 0,5266(3) | 0,4232(3) | 1,737(1)                      |
| O(4) <sub>Mn</sub>  | 0,2448(3)  | 0,5238(3) | 0,4190(3) | 2,167(1)                      |
| O(5) <sub>Fe</sub>  | 0,4782(4)  | 0,2641(3) | 0,0964(3) | 1,974(1)                      |
| O(5) <sub>Mn</sub>  | 0,4810(3)  | 0,2594(3) | 0,0929(3) | 2,381(1)                      |
| O(6) <sub>Fe</sub>  | 0,4053(3)  | 0,4174(3) | 0,7878(3) | 1,500(1)                      |
| O(6) <sub>Mn</sub>  | 0,4039(3)  | 0,4230(3) | 0,7872(3) | 1,8965(9)                     |
| H(1)                | 0,1894(3)  | 0,9696(3) | 0,7659(3) | 3,16(1)                       |
| H(2)                | 0,1198(3)  | 0,8275(3) | 0,7872(3) | 3,16(1)                       |
| H(3)                | 0,2304(3)  | 0,9693(3) | 0,1963(3) | 4,74(2)                       |
| H(4)                | 0,2612(3)  | 0,8729(3) | 0,0834(3) | 7,89(3)                       |
| H(5)                | 0,1022(3)  | 0,1982(3) | 0,4963(3) | 3,95(1)                       |
| H(6)                | -0,0423(3) | 0,1838(3) | 0,5538(3) | 6,32(2)                       |
| H(7)                | 0,2401(3)  | 0,5480(3) | 0,3302(3) | 4,74(2)                       |
| H(8)                | 0,3000(3)  | 0,5983(3) | 0,4584(3) | 7,11(2)                       |
| H(9)                | 0,4937(3)  | 0,2616(3) | 0,1844(3) | 3,16(1)                       |
| H(10)               | 0,3983(3)  | 0,2016(3) | 0,0796(3) | 6,32(2)                       |
| H(11)               | 0,3135(3)  | 0,4532(3) | 0,7658(3) | 3,95(1)                       |
| H(12)               | 0,4030(3)  | 0,3277(3) | 0,7580(3) | 4,74(2)                       |

Les positions atomiques des deux structures sont rassemblées dans le tableau XXIX. Celles des hydrogènes ont été calculées pour le composé du manganèse en considérant les molécules d'eau comme des groupements rigides avec une distance fixe O-H de 0,75 Å et un angle  $\widehat{\text{H-O-H}}$  de 104,4°.

### II.1.3. Description de la structure

La présence d'un ion Jahn-Teller dans la phase du manganèse ne modifie pratiquement pas la structure par rapport à la phase du fer. Les octaèdres  $[\text{MF}_6]$  sont connectés par des plans carrés  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$  dans trois directions afin de former un réseau pseudo-cubique d'octaèdres  $[\text{MF}_{6/2}]$  et  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_{2/2}]$  reliés par les sommets (Fig.62). Un second réseau d'octaèdres  $[\text{MF}_6]$  est isolé au centre de chaque pseudo-cube. Il est relié au premier réseau uniquement par des liaisons O-H...F. La structure est de type anti-pérovskite ( $\text{ABX}_3$ ) et la formule chimique peut s'écrire sous la forme  $[\text{MF}_6][\text{MF}_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3$ . Les distances interatomiques des deux structures sont rassemblées dans le tableau XXX. Les octaèdres  $[\text{MF}_6]$  sont allongés selon l'axe c aussi bien dans le composé du fer que dans celui du manganèse. Cette élongation semble due ici à l'influence des liaisons hydrogène sur le fluor (F(2)) permettant la connexion des octaèdres de cuivre et de manganèse selon la direction c. Elle est cependant plus prononcée dans le cas du manganèse étant donnée la présence de l'effet Jahn-Teller. Les octaèdres  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_{2/2}]$  sont également allongés le long de l'axe  $\widehat{\text{F-Cu-F}}$ . Ils sont constitués par des plans carrés d'atomes d'oxygène perpendiculaires aux arêtes du pseudo-cube.

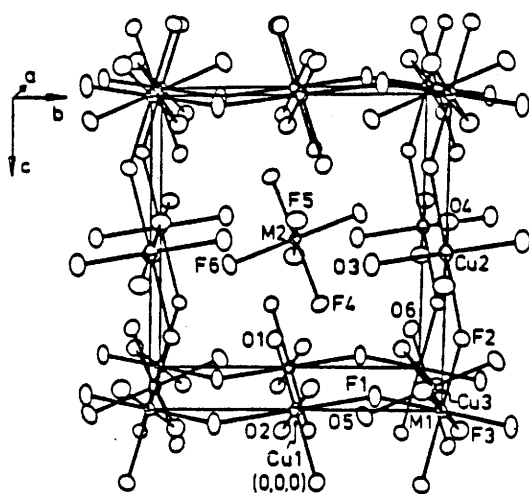


Fig.62: Structure de  $\text{Cu}_3\text{M}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$  (M = Mn, Fe).

|            | Distance (Å) |          |                 | Angle (°) |           |
|------------|--------------|----------|-----------------|-----------|-----------|
|            | M=Fe         | M=Mn     |                 | M=Fe      | M=Mn      |
| M(1)-F(1)  | 1,894(2)     | 1,822(2) | F(1)-M(1)-F(2)  | 90,2(1)   | 90,0(1)   |
| M(1)-F(2)  | 1,975(2)     | 2,098(2) | F(1)-M(1)-F(3)  | 89,2(1)   | 90,9(1)   |
| M(1)-F(3)  | 1,948(2)     | 1,931(2) | F(2)-M(1)-F(3)  | 89,7(1)   | 91,1(1)   |
| M(2)-F(4)  | 1,926(2)     | 1,882(2) | F(4)-M(2)-F(5)  | 88,8(1)   | 91,1(1)   |
| M(2)-F(5)  | 1,957(2)     | 2,096(2) | F(4)-M(2)-F(6)  | 87,8(1)   | 88,2(1)   |
| M(2)-F(6)  | 1,919(2)     | 1,851(2) | F(5)-M(2)-F(6)  | 89,0(1)   | 88,9(1)   |
| Cu(1)-F(1) | 2,205(2)     | 2,239(2) | F(1)-Cu(1)-O(1) | 93,1(1)   | 86,8(1)   |
| Cu(1)-O(1) | 1,979(2)     | 1,972(2) | F(1)-Cu(1)-O(2) | 87,7(1)   | 93,1(1)   |
| Cu(1)-O(2) | 1,979(3)     | 1,979(2) | O(1)-Cu(1)-O(2) | 88,6(1)   | 88,9(1)   |
| Cu(2)-F(2) | 2,412(2)     | 2,364(2) | F(2)-Cu(2)-O(3) | 89,3(1)   | 89,2(1)   |
| Cu(2)-O(3) | 1,967(2)     | 1,967(2) | F(2)-Cu(2)-O(4) | 91,7(1)   | 89,4(1)   |
| Cu(2)-O(4) | 1,938(3)     | 1,966(2) | O(3)-Cu(2)-O(4) | 89,4(1)   | 90,6(1)   |
| Cu(3)-F(3) | 2,327(2)     | 2,352(2) | F(3)-Cu(3)-O(5) | 95,5(1)   | 95,7(1)   |
| Cu(3)-O(5) | 1,968(2)     | 1,986(2) | F(3)-Cu(3)-O(6) | 93,9(1)   | 92,1(1)   |
| Cu(3)-O(6) | 1,950(2)     | 1,953(2) | O(5)-Cu(3)-O(6) | 93,2(1)   | 94,2(1)   |
| <M-F>      | 1,937        | 1,947    | M(1)-F(1)-Cu(1) | 136,3(1)  | 136,86(9) |
| <Cu-F>     | 2,315        | 2,318    | M(1)-F(2)-Cu(2) | 135,3(1)  | 132,42(8) |
| <Cu-O>     | 1,964        | 1,971    | M(1)-F(3)-Cu(3) | 122,5(1)  | 123,86(8) |

Tableau XXX: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Cu}_3\text{M}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (M=Fe,Mn).

### II.1.4. Etude magnétique

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur poudre à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID (Annexe III). Une dépendance linéaire de la susceptibilité réciproque avec la température est observée pour les deux composés avec des valeurs de  $\theta_p$  légèrement positives, de l'ordre de 2 K (Fig.63a et b). Les constantes de Curie expérimentales sont en bon accord avec celles calculées à partir de la seule contribution de spin des ions individuels et un facteur  $g$  de 2,24 pour  $\text{Cu}^{2+}$  ( $C_m(\text{exp.})=9,25$  au lieu de 10,18 pour  $M=\text{Fe}$  et  $C_m(\text{exp.})=7,40$  au lieu de 7,41 pour  $M=\text{Mn}$ ). En dessous de 4 K, une aimantation spontanée  $M_0$  apparaît à champ nul. Elle est due à la non compensation des deux sous réseaux magnétiques existant dans la structure. Sa représentation en fonction de la température permet de déterminer la température d'ordre  $T_C$  qui est de 3,8(2) K dans les deux composés (Fig. 64a et b). La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué est également représentée à 1,9 K pour le composé du fer et à diverses températures pour celui du manganèse à la figure 65. On observe une aimantation rémanente de  $0,6 \mu_B$  pour le premier et de  $0,9 \mu_B$  pour le second à 1,9 K. Pour le composé du fer, à 1,9 K la saturation des moments magnétiques est déjà atteinte à 5 T ( $M = 13 \mu_B$ ), tandis que dans le cas du manganèse, le moment est de  $7 \mu_B$  à 5 T valeur éloignée de celle attendue pour la saturation ( $M_{\text{sat.}}=11 \mu_B$ ). Une étude Mössbauer a permis de vérifier que les deux sites du fer s'ordonnaient en même temps à 4 K.

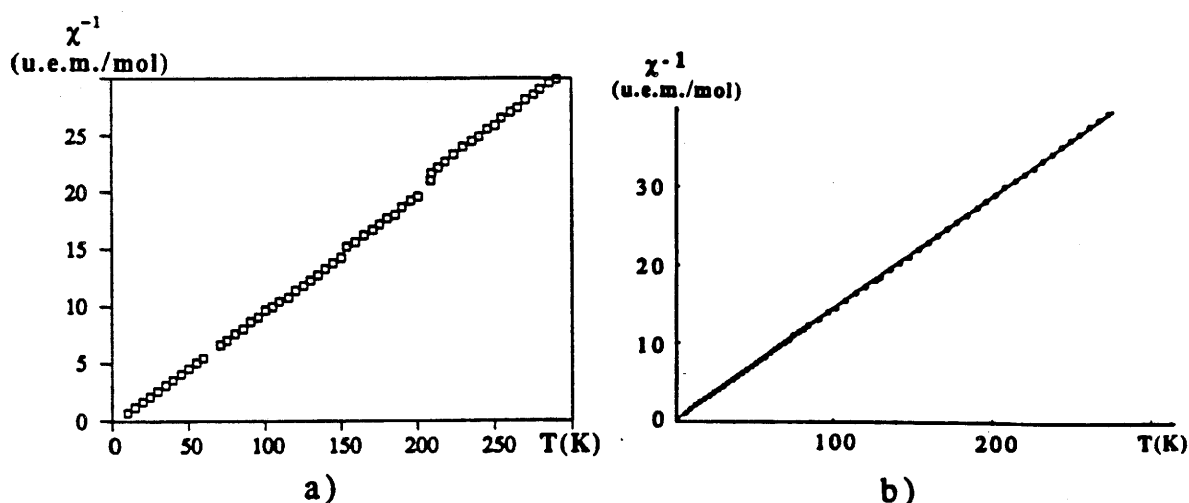


Fig.63: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de:  
a-  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .  
b-  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

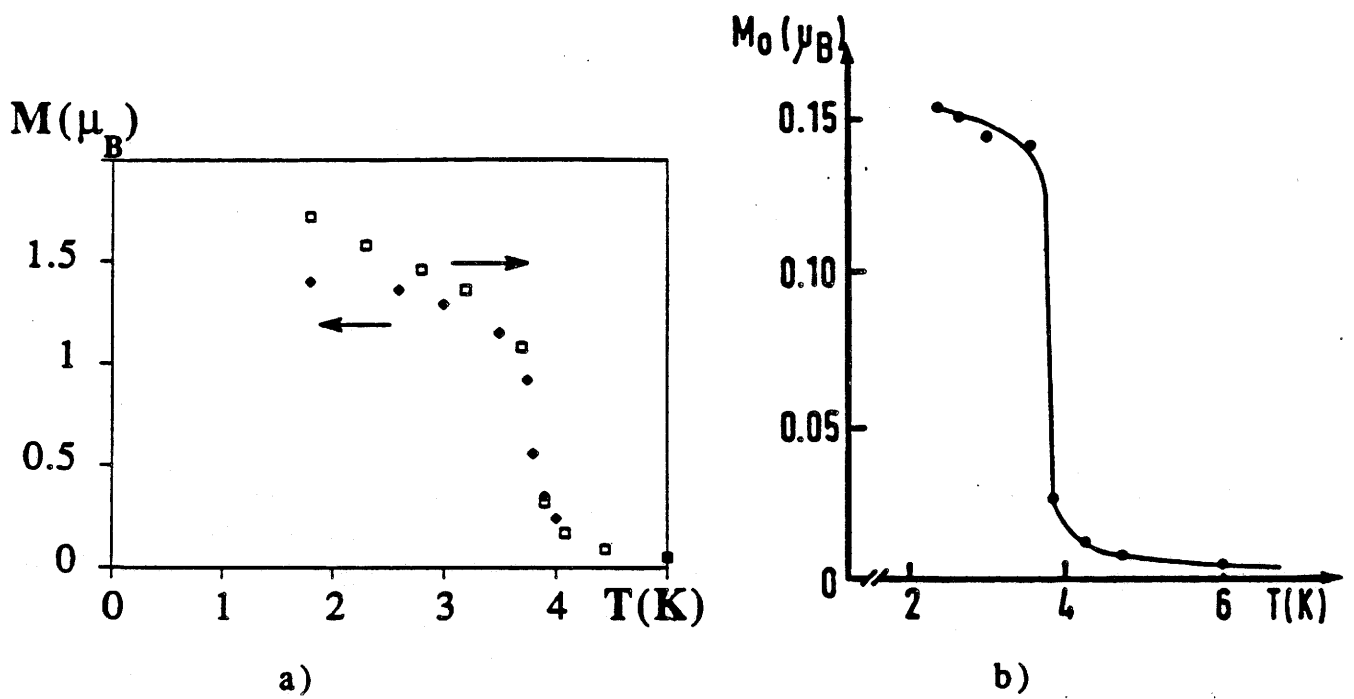


Fig.64: Variation thermique de l'aimantation spontanée:  
 a- pour  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
 b- pour  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

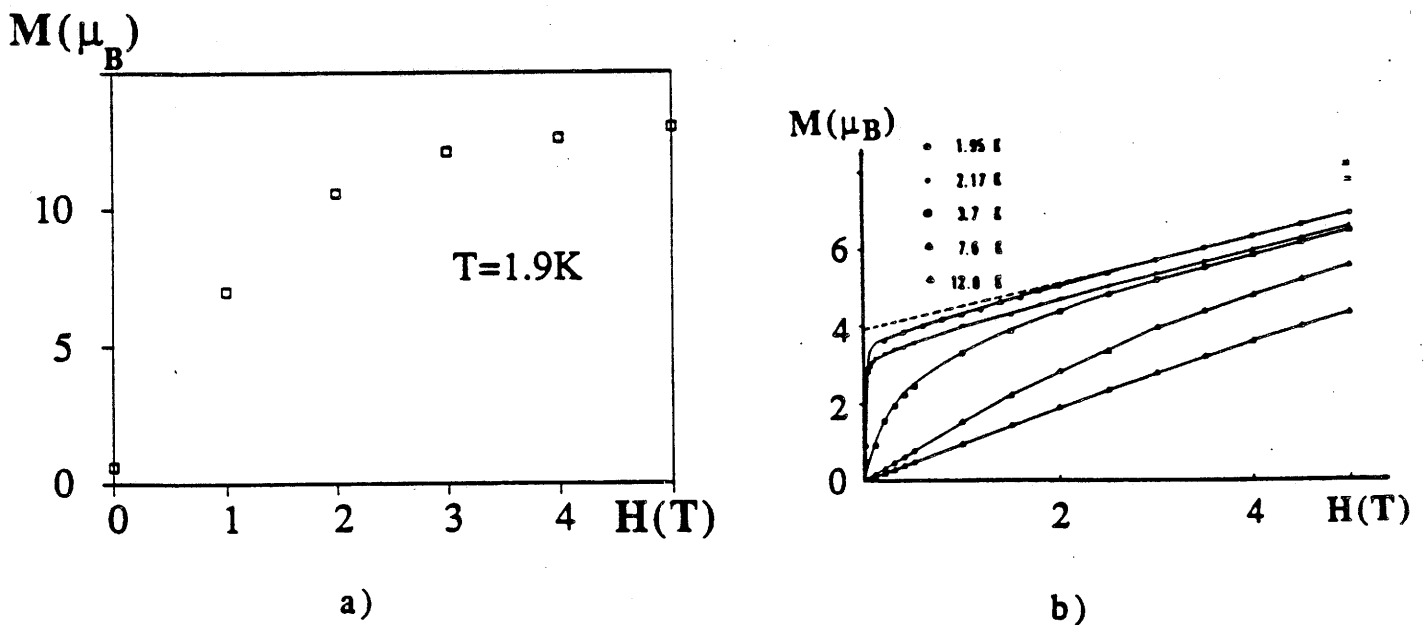


Fig.65: Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué:  
 a- pour  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
 b- pour  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

## II.2. Structures nucléaire et magnétique de $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}, 12\text{D}_2\text{O}$ déterminées par diffraction des neutrons

### II.2.1. Localisation des atomes d'hydrogène

L'affinement de la structure a été réalisé à température ambiante à partir d'un spectre du composé deutéré enregistré sur D2B avec une longueur d'onde de 1.594 Å et un domaine angulaire compris entre 5 et 164,45°. Les positions atomiques rassemblées dans le tableau XXIX ont été prises comme coordonnées de départ en prenant pour le deutérium les positions atomiques calculées pour l'hydrogène dans  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}, 12\text{H}_2\text{O}$ . Le facteur de reliabilité sur les intensités est au départ de 0,30. L'affinement des positions du deutérium aboutit à un facteur de reliabilité  $R_B$  de 0,102, les facteurs d'agitation thermique isotropiques étant fixés à 0,8 Å<sup>2</sup>. Lorsqu'on libère ensuite tous les paramètres (119 pour 1701 réflexions) indépendamment en incluant aussi O et F dans l'affinement, le facteur de reliabilité  $R_B$  sur les intensités devient de 0,063 ( $R_P = 0,038$ ,  $R_{WP} = 0,037$  et  $\chi^2 = 2,25$ ). La comparaison entre les spectres observé et calculé se trouve à la figure 66 et les coordonnées de la structure sont rassemblées dans le tableau XXXI. Les paramètres de la maille sont les suivants:

$$\begin{array}{ll} a = 7,5017(3) \text{ \AA} & \alpha = 90,814(4)^\circ \\ b = 7,6097(3) \text{ \AA} & \beta = 89,829(3)^\circ \\ c = 8,1200(3) \text{ \AA} & \gamma = 93,013(3)^\circ \end{array}$$

Les distances et les angles interatomiques sont rassemblés dans les tableaux XXXII, XXXIII et XXXIV.

Les valeurs obtenues dans le tableau XXXII sont en bon accord avec celles calculées sur monocristal dans le tableau XXX. Les distances O-D sont dans la gamme des distances O-H observées dans les fluorures hydratés ( $\langle\text{O-H}\rangle = 0,957 \text{ \AA}$  [3]) et sont comprises entre 0,88 et 1,05 Å. Les distances O(2)-F(5), O(4)-F(6), O(5)-F(6) et O(6)-F(4) sont plus courtes que les autres distances O-F dans la structure. Les différentes liaisons hydrogène impliquées entre O et F permettent ainsi de favoriser des interactions de superéchange dans les trois directions de l'espace entre l'octaèdre  $[\text{Fe}(2)\text{F}_6]$  isolé au centre du pseudo-cube et le sous-réseau formé par le cuivre et le second site du fer Fe(1).

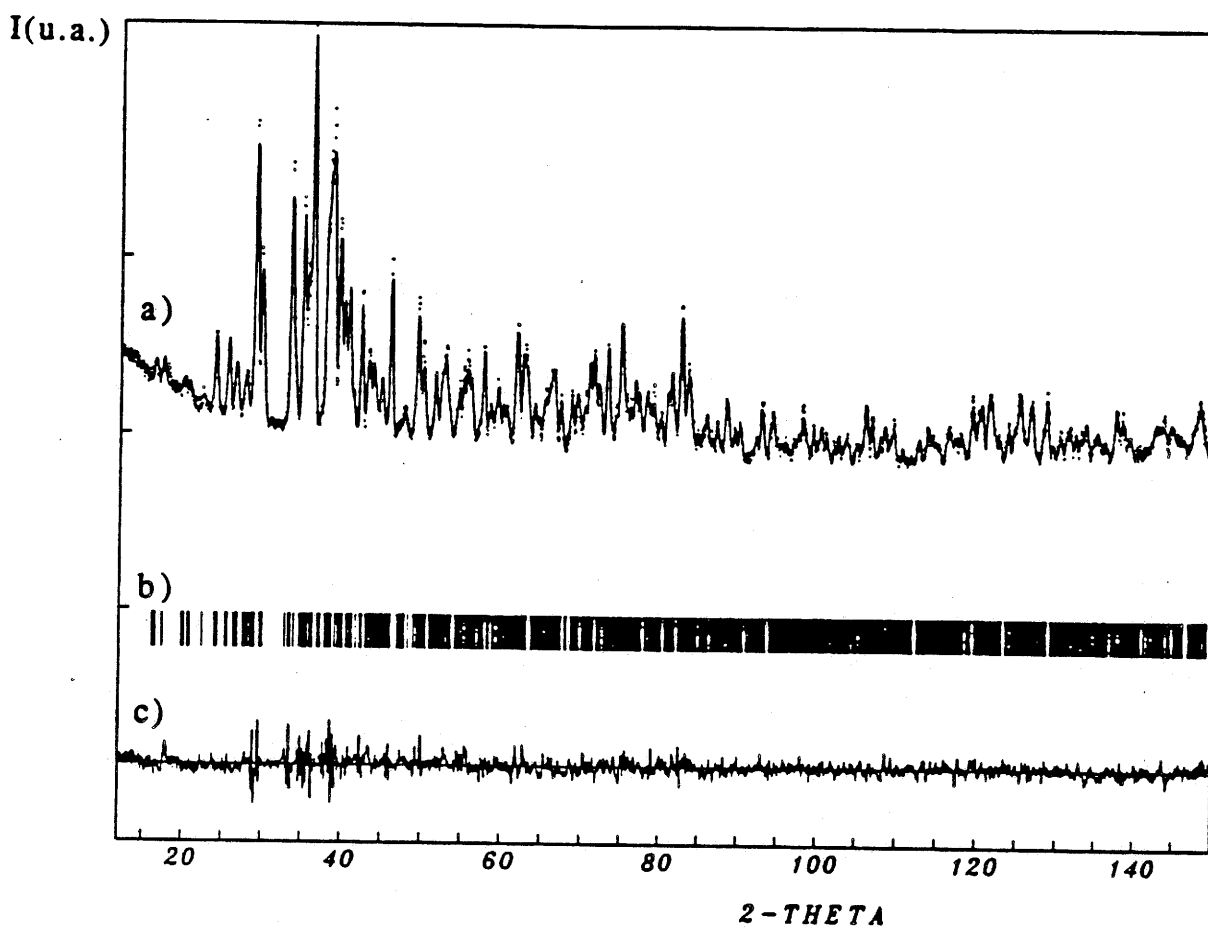


Figure 66: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$  à température ambiante. [a) spectre calculé et points expérimentaux; b) positions des raies de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$ ; c) spectre différence].

| Atome | x         | y         | z        | B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|-------|-----------|-----------|----------|------------------------------------|
| Cu(1) | 0         | 0         | 0        | 0,9(2)                             |
| Cu(2) | 0         | 1/2       | 1/2      | 0,9(2)                             |
| Cu(3) | 1/2       | 1/2       | 0        | 0,9(2)                             |
| Fe(1) | 0         | 1/2       | 0        | 0,8(2)                             |
| Fe(2) | 1/2       | 0         | 1/2      | 0,4(2)                             |
| F(1)  | 0,099(2)  | 0,270(2)  | 0,966(2) | 1,3(2)                             |
| F(2)  | 0,094(2)  | 0,570(2)  | 0,770(2) | 1,0(2)                             |
| F(3)  | 0,232(2)  | 0,589(2)  | 0,096(2) | 2,5(3)                             |
| F(4)  | 0,436(2)  | 0,081(2)  | 0,708(2) | 1,1(2)                             |
| F(5)  | 0,250(2)  | -0,008(2) | 0,418(2) | 1,0(2)                             |
| F(6)  | 0,448(2)  | 0,761(2)  | 0,587(2) | 1,9(3)                             |
| O(1)  | 0,102(2)  | 0,932(2)  | 0,784(2) | 0,9(2)                             |
| O(2)  | 0,230(2)  | 0,955(2)  | 0,113(2) | 1,6(2)                             |
| O(3)  | 0,032(2)  | 0,241(2)  | 0,542(2) | 1,9(2)                             |
| O(4)  | 0,253(2)  | 0,528(2)  | 0,427(2) | 1,4(2)                             |
| O(5)  | 0,486(2)  | 0,260(2)  | 0,091(2) | 1,1(2)                             |
| O(6)  | 0,408(2)  | 0,412(2)  | 0,788(2) | 1,2(2)                             |
| D(1)  | 0,228(2)  | 0,984(2)  | 0,762(2) | 2,8(3)                             |
| D(2)  | 0,107(2)  | 0,801(2)  | 0,780(2) | 2,3(2)                             |
| D(3)  | 0,227(2)  | 0,974(2)  | 0,223(2) | 2,3(2)                             |
| D(4)  | 0,271(3)  | 0,849(3)  | 0,082(3) | 7,2(6)                             |
| D(5)  | 0,136(3)  | 0,183(2)  | 0,487(3) | 5,2(4)                             |
| D(6)  | -0,060(2) | 0,167(2)  | 0,553(2) | 3,2(3)                             |
| D(7)  | 0,248(3)  | 0,539(2)  | 0,301(2) | 4,6(4)                             |
| D(8)  | 0,323(2)  | 0,601(2)  | 0,486(2) | 2,9(3)                             |
| D(9)  | 0,505(2)  | 0,248(2)  | 0,216(2) | 3,1(3)                             |
| D(10) | 0,380(3)  | 0,182(2)  | 0,068(2) | 4,4(4)                             |
| D(11) | 0,286(2)  | 0,443(2)  | 0,766(2) | 2,1(2)                             |
| D(12) | 0,406(2)  | 0,277(2)  | 0,756(2) | 2,6(3)                             |

Tableau XXXI: Paramètres structuraux de Cu<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>12</sub>.12D<sub>2</sub>O obtenus à partir d'un spectre enregistré sur D2B à température ambiante.



|            | d(Å)    |                  | Angle(°) |
|------------|---------|------------------|----------|
| Fe(1)-F(1) | 1,95(1) | F(1)-Fe(1)-F(2)  | 91,5(9)  |
| Fe(1)-F(2) | 2,06(1) | F(1)-Fe(1)-F(3)  | 91(1)    |
| Fe(1)-F(3) | 1,99(2) | F(2)-Fe(1)-F(3)  | 89(1)    |
| Fe(2)-F(4) | 1,86(1) | F(4)-Fe(2)-F(5)  | 93(1)    |
| Fe(2)-F(5) | 1,99(1) | F(4)-Fe(2)-F(6)  | 85,9(9)  |
| Fe(2)-F(6) | 1,98(1) | F(5)-Fe(2)-F(6)  | 87,4(9)  |
| Cu(1)-F(1) | 2,17(1) | F(1)-Cu(1)-O(1)  | 90,3(8)  |
| Cu(1)-O(1) | 1,98(1) | F(1)-Cu(1)-O(2)  | 91,7(9)  |
| Cu(1)-O(2) | 2,00(1) | O(1)-Cu(1)-O(2)  | 91(1)    |
| Cu(2)-F(2) | 2,35(1) | F(2)-Cu(2)-O(3)  | 89,9(9)  |
| Cu(2)-O(3) | 2,03(2) | F(2)-Cu(2)-O(4)  | 91,2(9)  |
| Cu(2)-O(4) | 1,99(2) | O(3)-Cu(2)-O(4)  | 90(1)    |
| Cu(3)-F(3) | 2,29(2) | F(3)-Cu(3)-O(5)  | 98(1)    |
| Cu(3)-O(5) | 1,98(2) | F(3)-Cu(3)-O(6)  | 84,6(9)  |
| Cu(3)-O(6) | 1,95(1) | O(5)-Cu(3)-O(6)  | 91,3(9)  |
| <Fe-F>     | 1,97    | Fe(1)-F(1)-Cu(1) | 135(1)   |
| <Cu-F>     | 2,27    | Fe(1)-F(2)-Cu(2) | 134(1)   |
| <Cu-O>     | 1,99    | Fe(1)-F(3)-Cu(3) | 122(1)   |

Tableau XXXII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$ .

|            | d(Å)    |
|------------|---------|
| O(1)-D(1)  | 1,02(1) |
| O(1)-D(2)  | 1,00(1) |
| O(2)-D(3)  | 0,90(2) |
| O(2)-D(4)  | 0,91(3) |
| O(3)-D(5)  | 1,02(3) |
| O(3)-D(6)  | 0,88(2) |
| O(4)-D(7)  | 1,03(2) |
| O(4)-D(8)  | 0,88(2) |
| O(5)-D(9)  | 1,03(2) |
| O(5)-D(10) | 0,99(2) |
| O(6)-D(11) | 0,98(2) |
| O(6)-D(12) | 1,05(2) |

Tableau XXXIII: Distances O-D (Å) dans  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}, 12\text{D}_2\text{O}$ .

|       |                   | d(O...F)<br>(Å) | d(D...F)<br>(Å) |
|-------|-------------------|-----------------|-----------------|
| Cu(1) | O(1)-D(1)...F(4)  | 2,76(2)         | 1,75(2)         |
|       | O(1)-D(2)...F(2)  | 2,76(2)         | 1,76(2)         |
|       | O(2)-D(3)...F(5)  | 2,49(2)         | 1,60(2)         |
|       | O(2)-D(4)...F(3)  | 2,79(2)         | 1,99(3)         |
|       | O(2)-D(4)...F(1)  | 2,91(2)         | 2,9(3)          |
| Cu(2) | O(3)-D(5)...F(5)  | 2,75(2)         | 1,80(3)         |
|       | O(3)-D(6)...F(5)  | 2,71(2)         | 1,84(2)         |
|       | O(4)-D(7)...F(3)  | 2,74(2)         | 1,72(2)         |
|       | O(4)-D(8)...F(6)  | 2,58(2)         | 1,70(2)         |
| Cu(3) | O(5)-D(9)...F(6)  | 2,67(2)         | 1,64(2)         |
|       | O(5)-D(11)...F(3) | 2,81(2)         | 3,81(2)         |
|       | O(6)-D(11)...F(2) | 2,71(2)         | 1,78(2)         |
|       | O(6)-D(12)...F(4) | 2,61(2)         | 1,56(2)         |
|       | O(6)-D(11)...F(1) | 2,90(2)         | 2,49(2)         |
|       | O(6)-D(11)...F(3) | 2,86(2)         | 2,92(2)         |

Tableau XXXIV: Distances O-F et D-F (Å) dans  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}, 12\text{D}_2\text{O}$ .

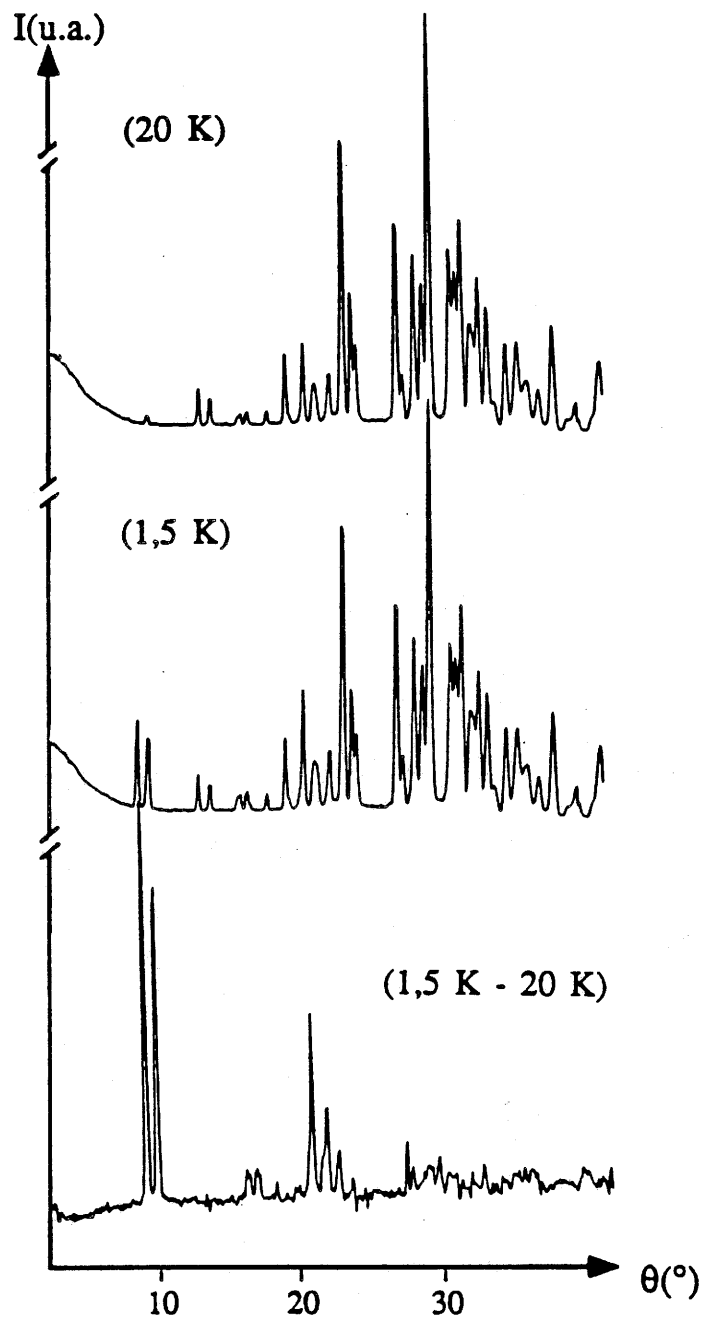


Fig.67: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$  à 20 K, 1,5 K et leur différence.

## II.2.2. Structure magnétique

Les spectres de diffraction de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12,12}\text{D}_2\text{O}$  ont ensuite été enregistrés sur D1B entre 1,5 K et 20 K avec une longueur d'onde de 2,522 Å et un domaine angulaire compris entre 4 et 83,8°. Des raies supplémentaires apparaissent en dessous de 4 K dues à l'établissement d'un ordre magnétique. Elles sont mises en évidence à la figure 67 où sont représentés les spectres à 20 K, 1,5 K et leur différence. Elles s'indexent dans le même groupe d'espace que la maille nucléaire et avec les paramètres de maille suivants à 1,5 K:

$$\begin{array}{ll} a = 7,458(3) \text{ \AA} & \alpha = 91,18(3)^\circ \\ b = 7,554(3) \text{ \AA} & \beta = 89,88(2)^\circ \\ c = 8,083(3) \text{ \AA} & \gamma = 93,24(3)^\circ \end{array}$$

La variation thermique de l'intensité de la raie magnétique la plus forte [001] permet de déterminer la température d'ordre qui est de 4,0(2) K (Fig.68).

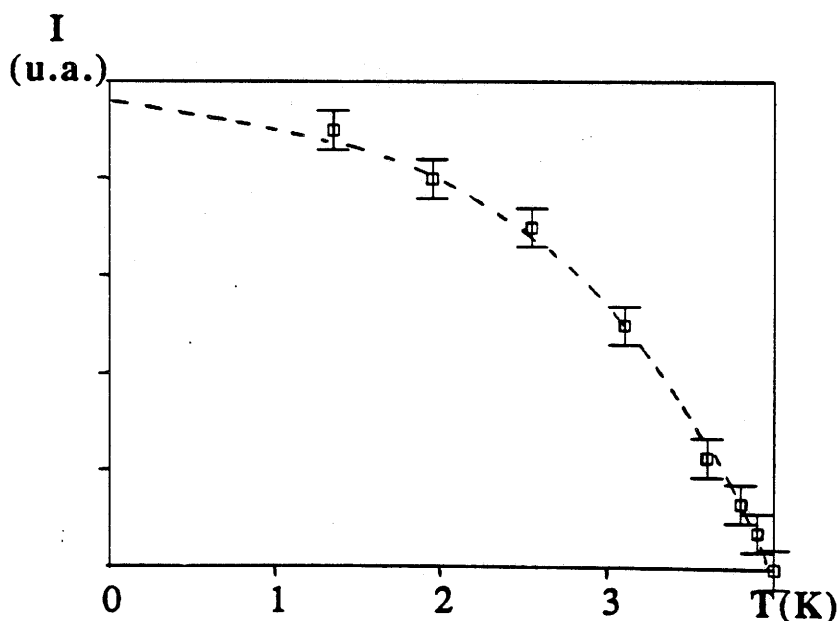


Fig.68: Variation thermique de la raie magnétique [001] de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12,12}\text{D}_2\text{O}$ .

La qualité du spectre différence, d'origine purement magnétique, nous a permis de travailler directement sur celui-ci. Le domaine angulaire utilisé pour l'affinement va de 15 à 47° et comprend 28 réflexions magnétiques.

Dans un premier temps, seulement les moments du fer ont été pris en compte dans l'affinement, ceux-ci apportant la contribution magnétique la plus importante. La meilleure solution est obtenue en orientant les moments de Fe(1) antiparallèlement à Fe(2) selon l'axe  $\vec{b}$ . La valeur absolue du moment magnétique du fer est alors de 4,5  $\mu_B$  et le facteur de reliabilité magnétique  $R_M$  est de 0,27. La faiblesse des moments magnétiques de  $Cu^{2+}$  rend délicate les conclusions définitives quant à leur orientation par rapport au sous-réseau du fer. Cependant, après avoir envisagé les différentes possibilités pour le cuivre, une seule solution converge avec un facteur de reliabilité  $R_M$  de 0,084. La comparaison entre le spectre observé et celui calculé se trouve à la figure 69 et les intensités des raies magnétiques observées et calculées à 1,5 K sont rassemblées dans le tableau XXXV. Les moments magnétiques de Fe(1) et des atomes de cuivre forment un premier sous-réseau magnétique et sont orientés ferromagnétiquement le long de l'axe  $\vec{b}$ . Le second sous-réseau formé par Fe(2) est orienté antiferromagnétiquement à Fe(1) selon  $\vec{b}$  (Fig.70). Les valeurs absolues des moments du fer et du cuivre sont respectivement 4,7(5)  $\mu_B$  et 1,0(1)  $\mu_B$ . Le ferrimagnétisme observé lors des mesures d'aimantation résulte donc de la non compensation des deux sous-réseaux.

L'interprétation des signes des différents couplages magnétiques mis en jeu dans la structure selon les lois semi-empiriques de GOODENOUGH et KANAMORI n'est pas facile [4,5]. Le couplage ferromagnétique entre les cuivres et Fe(1) semble être dominé par l'interaction directe  $t_{2g}-t_{2g}$ . La faiblesse de l'angle  $\widehat{Fe(1)-F-Cu}$  (134°) favorise ce type d'interaction par rapport à l'interaction à 180° par superéchange  $e_g-p\sigma-e_g$  attendue pour des octaèdres mettant en commun leurs sommets. Quant au couplage entre Fe(2) et le reste de la structure, il ne peut exister que par superéchange favorisé par des liaisons hydrogène à travers l'enchaînement  $Cu-O-H\cdots F-Fe(2)$ . L'interaction antiferromagnétique a alors lieu par double corrélation entre deux orbitales  $e_g$  ( $e_g-p\sigma-p\sigma'-e_g$ ).

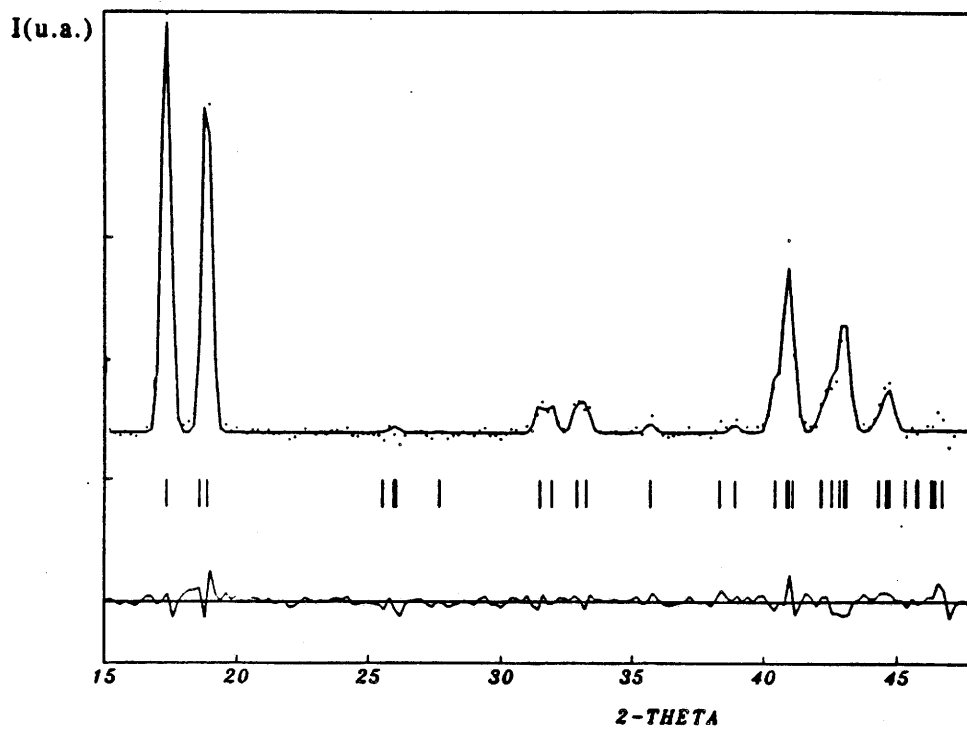


Fig.69: Spectres magnétiques observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}, 12\text{D}_2\text{O}$  à 1,5 K.

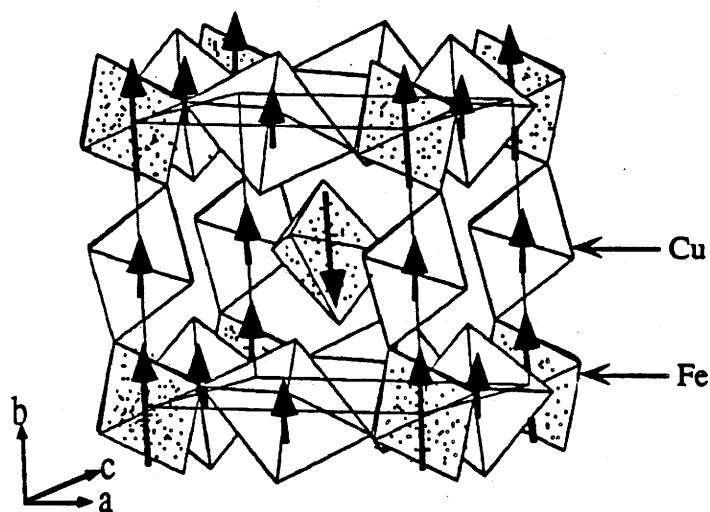


Fig.70: Structure magnétique de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}, 12\text{D}_2\text{O}$ .

| h k l                 | 2 $\theta$ (°) | I <sub>M</sub> (calc.) | I <sub>M</sub> (obs.) |
|-----------------------|----------------|------------------------|-----------------------|
| 0 0 1                 | 17,92          | 30847                  | 31072                 |
| 0 1 0                 | 19,17          | 100                    | 313                   |
| 1 0 0                 | 19,46          | 29454                  | 27943                 |
| 1 $\bar{1}$ 1         | 32,04          | 1892                   | 1909                  |
| $\bar{1}$ 1 1         | 32,51          | 1916                   | 2033                  |
| $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1 | 33,47          | 1799                   | 2066                  |
| 1 1 1                 | 33,83          | 1813                   | 1946                  |
| 0 0 2                 | 36,29          | 648                    | 1004                  |
| 0 2 0                 | 38,90          | 2                      | 135                   |
| 2 0 0                 | 39,50          | 534                    | 1348                  |
| 0 $\bar{1}$ 2         | 41,02          | 3800                   | 3903                  |
| 1 0 2                 | 41,46          | 4851                   | 5050                  |
| $\bar{1}$ 0 2         | 41,54          | 4846                   | 5061                  |
| 0 1 2                 | 41,69          | 3809                   | 4029                  |
| $\bar{1}$ 2 0         | 42,76          | 762                    | 878                   |
| 0 $\bar{2}$ 1         | 42,81          | 756                    | 847                   |
| $\bar{2}$ 1 0         | 43,18          | 3509                   | 3140                  |
| 0 2 1                 | 43,46          | 855                    | 721                   |
| 2 0 1                 | 43,65          | 4289                   | 3796                  |
| $\bar{2}$ 0 1         | 43,73          | 4284                   | 3984                  |
| 1 2 0                 | 44,92          | 974                    | 1519                  |
| 1 $\bar{1}$ 2         | 45,22          | 35                     | 43                    |
| 2 1 0                 | 45,32          | 3190                   | 3800                  |
| $\bar{1}$ $\bar{1}$ 2 | 46,34          | 33                     | 17                    |
| 1 $\bar{2}$ 1         | 46,39          | 12                     | 6                     |
| 1 1 2                 | 46,88          | 33                     | 272                   |
| 2 $\bar{1}$ 1         | 46,91          | 32                     | 300                   |
| $\bar{1}$ 2 1         | 47,03          | 12                     | 157                   |

Tableau XXXV: Intensité des raies magnétiques calculées et observées par diffraction des neutrons pour Cu<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>12,12</sub>D<sub>2</sub>O.

### II.3. Structures nucléaire et magnétique de Cu<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>12,12</sub>D<sub>2</sub>O déterminées par diffraction des neutrons

#### II.3.1. Localisation des atomes d'hydrogène

Tout comme pour Cu<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>12,12</sub>D<sub>2</sub>O, l'affinement de la structure a été réalisé à température ambiante à partir d'un spectre du composé deutéré enregistré sur D2B avec une longueur d'onde de 1.594 Å et un domaine angulaire allant de 5 à 164,45°. Les positions atomiques

rassemblées dans le tableau XXIX ont été prises comme coordonnées de départ. Des raies parasites de faible intensité apparaissent sur le diagramme de poudre. Elles sont dues à la présence d'une faible quantité d'impureté paramagnétique  $\text{CuMnF}_5,7\text{D}_2\text{O}$  (5%). Cette phase a été introduite comme seconde phase dans l'affinement. Sa présence influe peu sur la détermination précise de la structure. Elle se traduit essentiellement par des facteurs d'agitation thermique et des facteurs de reliabilité légèrement plus élevés que la normale. Tous les facteurs d'agitation thermique ayant été fixés à  $0,8 \text{ \AA}^2$ , l'affinement de la position des atomes de deutérium converge avec un facteur de reliabilité sur les intensités de 0,122. Lorsque l'on libère les positions atomiques de l'oxygène et du fluor, le facteur de reliabilité  $R_B$  devient 0,105. L'affinement des facteurs d'agitation thermique de chaque espèce est réalisé avec  $R_B = 0,099$  et les facteurs de Debye-Waller suivants:  $B_{\text{Cu}}=0,85 \text{ \AA}^2$ ,  $B_{\text{Mn}}=0,98 \text{ \AA}^2$ ,  $B_{\text{F}}=0,44 \text{ \AA}^2$ ,  $B_{\text{O}} = 0,8 \text{ \AA}^2$  et  $B_{\text{D}} = 2,35 \text{ \AA}^2$ . Après avoir libéré toutes les positions atomiques et tous les facteurs d'agitation thermique indépendamment (119 paramètres pour 1861 réflexions) l'affinement final du spectre aboutit aux facteurs de reliabilité suivants:  $R_B = 0,082$ ,  $R_P = 0,027$ ,  $R_{\text{WP}} = 0,036$  et  $\chi^2 = 8$ . La comparaison entre les spectres observé et calculé se trouve à la figure 71 et les coordonnées de la structure sont rassemblées dans le tableau XXXVI. Les paramètres de la maille sont les suivants:

$$\begin{array}{ll}
 a = 7,5437(3) \text{ \AA} & \alpha = 91,298(3)^\circ \\
 b = 7,5332(3) \text{ \AA} & \beta = 89,716(3)^\circ \\
 c = 8,1399(3) \text{ \AA} & \gamma = 92,648(3)^\circ
 \end{array}$$

Les distances et les angles interatomiques sont rassemblés dans les tableaux XXXVII, XXXVIII et XXXIX.

Les valeurs obtenues dans le tableau XXXVII sont également en bon accord avec celles calculées sur monocristal de  $\text{Cu}_3\text{M}_2\text{F}_{12},12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mn},\text{Fe}$ ) (tableau XXX). Les distances O-D sont dans la gamme des distances O-H observées dans les fluorures hydratés et sont comprises entre 0,91 et 1,10  $\text{ \AA}$ . Les distances O(2)-F(5) et O(6)-F(4) sont courtes. Les différentes liaisons hydrogènes impliquées entre O et F permettent ainsi de favoriser des interactions de superéchange dans les trois directions de l'espace entre l'octaèdre  $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]$  isolé au centre du



pseudo-cube et le sous-réseau formé par le cuivre et le second site du manganèse Mn(1).

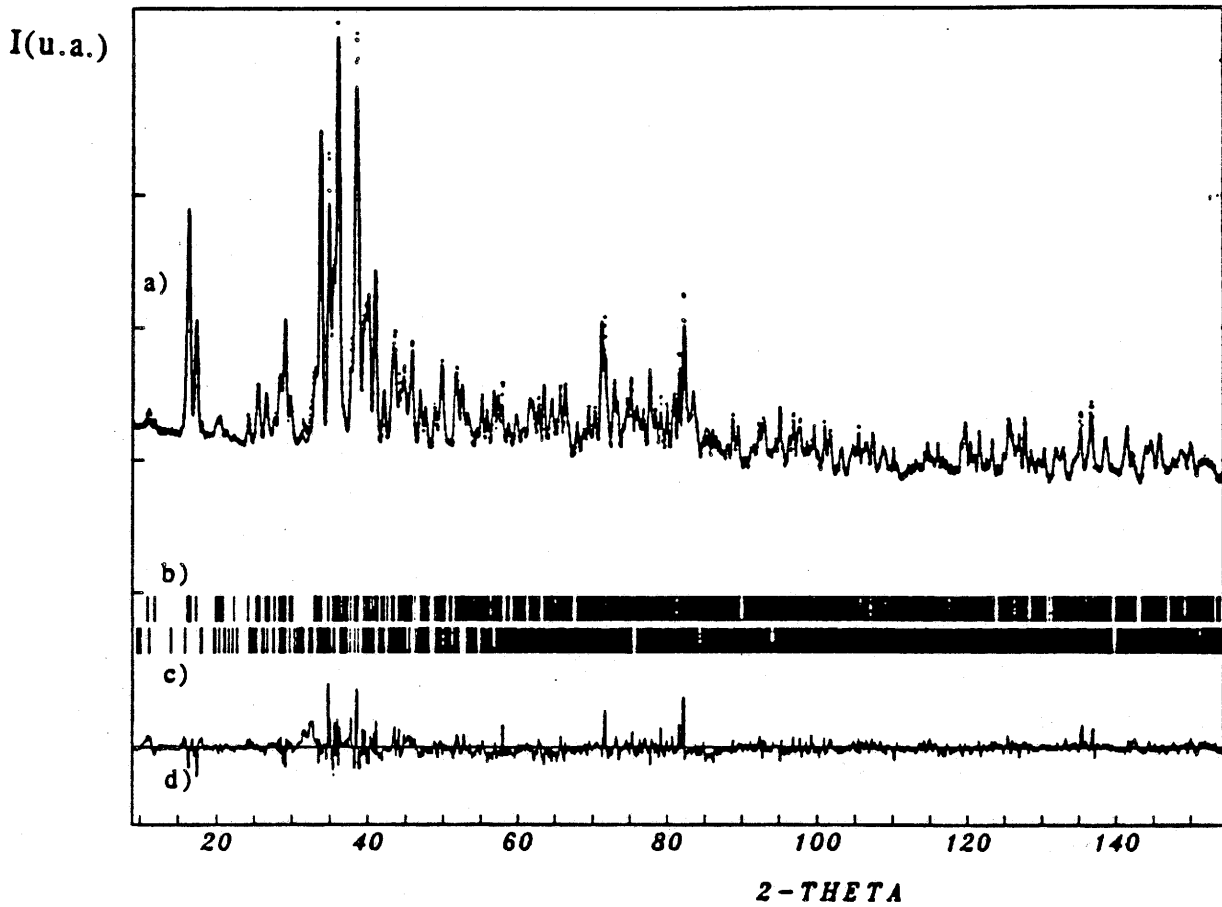


Figure 71: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$  à température ambiante.

[a) spectre calculé et points expérimentaux; b) positions des raies de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$ ; c) positions des raies de  $\text{CuMnF}_5,7\text{D}_2\text{O}$ ; d) spectre différence].

| Atome | x         | y        | z        | B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|-------|-----------|----------|----------|------------------------------------|
| Cu(1) | 0         | 0        | 0        | 1,0(2)                             |
| Cu(2) | 0         | 1/2      | 1/2      | 1,8(3)                             |
| Cu(3) | 1/2       | 1/2      | 0        | 1,9(3)                             |
| Mn(1) | 0         | 1/2      | 0        | 0,6(4)                             |
| Mn(2) | 1/2       | 0        | 1/2      | 1,7(5)                             |
| F(1)  | 0,093(2)  | 0,279(2) | 0,966(2) | 0,8(2)                             |
| F(2)  | 0,094(2)  | 0,572(2) | 0,765(2) | 0,7(2)                             |
| F(3)  | 0,228(2)  | 0,583(2) | 0,094(2) | 0,9(2)                             |
| F(4)  | 0,422(2)  | 0,090(2) | 0,708(2) | 1,1(2)                             |
| F(5)  | 0,240(2)  | 0,997(2) | 0,414(2) | 1,1(2)                             |
| F(6)  | 0,457(2)  | 0,785(2) | 0,578(2) | 1,6(2)                             |
| O(1)  | 0,110(2)  | 0,924(2) | 0,783(2) | 0,8(2)                             |
| O(2)  | 0,227(2)  | 0,969(2) | 0,109(2) | 1,0(2)                             |
| O(3)  | 0,034(2)  | 0,251(1) | 0,552(1) | 0,3(2)                             |
| O(4)  | 0,243(2)  | 0,525(2) | 0,424(2) | 1,0(2)                             |
| O(5)  | 0,484(2)  | 0,260(2) | 0,092(2) | 2,4(3)                             |
| O(6)  | 0,399(2)  | 0,430(2) | 0,785(2) | 1,5(2)                             |
| D(1)  | 0,220(2)  | 0,985(2) | 0,752(2) | 3,0(3)                             |
| D(2)  | 0,113(2)  | 0,805(2) | 0,770(2) | 3,2(3)                             |
| D(3)  | 0,230(2)  | 0,966(2) | 0,225(2) | 3,1(3)                             |
| D(4)  | 0,284(2)  | 0,861(2) | 0,080(2) | 4,0(4)                             |
| D(5)  | 0,124(2)  | 0,184(2) | 0,490(2) | 2,6(2)                             |
| D(6)  | -0,055(2) | 0,164(2) | 0,558(2) | 2,0(2)                             |
| D(7)  | 0,240(2)  | 0,545(2) | 0,290(2) | 3,8(3)                             |
| D(8)  | 0,331(2)  | 0,617(2) | 0,473(2) | 3,6(3)                             |
| D(9)  | 0,492(2)  | 0,245(2) | 0,213(2) | 3,7(3)                             |
| D(10) | 0,382(3)  | 0,190(3) | 0,071(3) | 6,0(5)                             |
| D(11) | 0,282(2)  | 0,471(2) | 0,769(2) | 4,2(4)                             |
| D(12) | 0,406(2)  | 0,296(2) | 0,746(2) | 3,4(3)                             |

Tableau XXXVI: Paramètres structuraux de Cu<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>.12D<sub>2</sub>O obtenus à partir d'un spectre enregistré sur D2B à température ambiante.

|            | d(Å)    |                  | Angle(°) |
|------------|---------|------------------|----------|
| Mn(1)-F(1) | 1,85(1) | F(1)-Mn(1)-F(2)  | 91,1(8)  |
| Mn(1)-F(2) | 2,11(1) | F(1)-Mn(1)-F(3)  | 91,7(9)  |
| Mn(1)-F(3) | 1,96(1) | F(2)-Mn(1)-F(3)  | 90,7(8)  |
| Mn(2)-F(4) | 1,91(1) | F(4)-Mn(2)-F(5)  | 90,3(9)  |
| Mn(2)-F(5) | 2,09(1) | F(4)-Mn(2)-F(6)  | 87(1)    |
| Mn(2)-F(6) | 1,77(1) | F(5)-Mn(2)-F(6)  | 89(1)    |
| Cu(1)-F(1) | 2,21(1) | F(1)-Cu(1)-O(1)  | 88,5(8)  |
| Cu(1)-O(1) | 2,03(1) | F(1)-Cu(1)-O(2)  | 93,6(8)  |
| Cu(1)-O(2) | 1,96(1) | O(1)-Cu(1)-O(2)  | 89,6(9)  |
| Cu(2)-F(2) | 2,32(1) | F(2)-Cu(2)-O(3)  | 87,2(7)  |
| Cu(2)-O(3) | 1,96(1) | F(2)-Cu(2)-O(4)  | 89,5(8)  |
| Cu(2)-O(4) | 1,94(1) | O(3)-Cu(2)-O(4)  | 90,2(8)  |
| Cu(3)-F(3) | 2,29(1) | F(3)-Cu(3)-O(5)  | 96(1)    |
| Cu(3)-O(5) | 1,97(2) | F(3)-Cu(3)-O(6)  | 91,0(8)  |
| Cu(3)-O(6) | 1,96(1) | O(5)-Cu(3)-O(6)  | 96(1)    |
| <Mn-F>     | 1,95    | Mn(1)-F(1)-Cu(1) | 136(1)   |
| <Cu-F>     | 2,27    | Mn(1)-F(2)-Cu(2) | 133(1)   |
| <Cu-O>     | 1,97    | Mn(1)-F(3)-Cu(3) | 124,9(8) |

Tableau XXXVII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$ .

|            | d(Å)    |
|------------|---------|
| O(1)-D(1)  | 0,96(2) |
| O(1)-D(2)  | 0,91(2) |
| O(2)-D(3)  | 0,95(2) |
| O(2)-D(4)  | 0,96(2) |
| O(3)-D(5)  | 0,99(2) |
| O(3)-D(6)  | 0,92(2) |
| O(4)-D(7)  | 1,10(2) |
| O(4)-D(8)  | 1,02(2) |
| O(5)-D(9)  | 0,99(2) |
| O(5)-D(10) | 0,93(3) |
| O(6)-D(11) | 0,96(2) |
| O(6)-D(12) | 1,06(2) |

Tableau XXXVIII: Distances O-D (Å) dans  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$ .

|       |                   | d(O...F)<br>(Å) | d(D...F)<br>(Å) |
|-------|-------------------|-----------------|-----------------|
| Cu(1) | O(1)-D(1)...F(4)  | 2,68(2)         | 1,72(2)         |
|       | O(1)-D(2)...F(2)  | 2,65(2)         | 1,75(2)         |
|       | O(2)-D(3)...F(5)  | 2,49(2)         | 1,55(2)         |
| Cu(2) | O(3)-D(5)...F(5)  | 2,74(2)         | 1,79(2)         |
|       | O(3)-D(6)...F(5)  | 2,74(2)         | 1,82(2)         |
|       | O(4)-D(7)...F(3)  | 2,74(2)         | 1,64(2)         |
|       | O(4)-D(8)...F(6)  | 2,76(2)         | 1,75(2)         |
| Cu(3) | O(5)-D(9)...F(6)  | 2,75(2)         | 1,77(2)         |
|       | O(6)-D(11)...F(2) | 2,58(2)         | 1,64(2)         |
|       | O(6)-D(12)...F(4) | 2,64(2)         | 1,59(2)         |

Tableau XXXIX: Distances O-F et D-F (Å) dans  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$ .

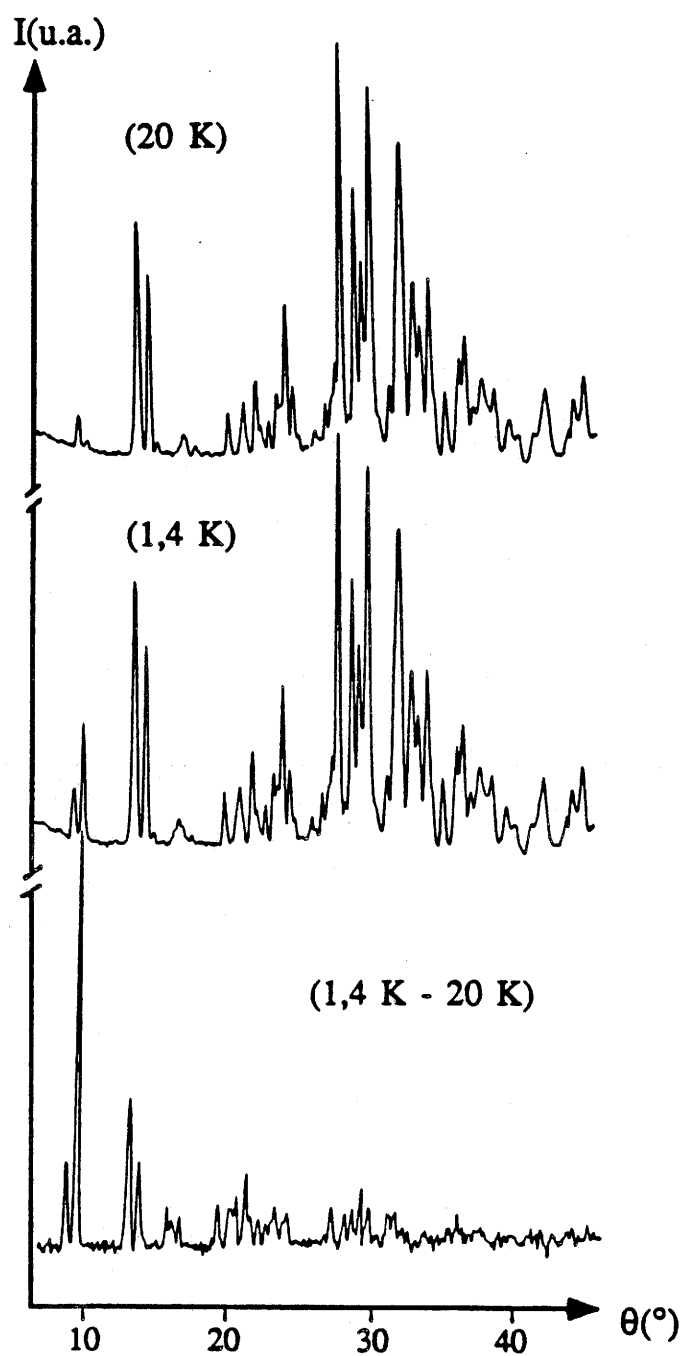


Fig.72: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$  à 20 K, 1,4 K et leur différence.

## II.3.2. Structure magnétique

### II.3.2.1. A champ nul

Les spectres de diffraction de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12,12}\text{D}_2\text{O}$  ont été enregistrés sur D1B entre 1,4 K et 14 K avec une longueur d'onde de 2,526 Å et un domaine angulaire allant de 4 à 84°. Certaines des raies de diffraction ont leur intensité qui augmente en dessous de 4 K lors de l'établissement de l'ordre magnétique. Elles sont mises en évidence à la figure 72 où sont représentées les spectres à 14 K, 1,4 K et leur différence. Ces raies s'indexent dans le même groupe d'espace que la maille nucléaire et avec les paramètres de maille suivants à 1,4 K:

$$\begin{array}{ll} a = 7,520(3) \text{ \AA} & \alpha = 91,53(3)^\circ \\ b = 7,538(3) \text{ \AA} & \beta = 89,82(2)^\circ \\ c = 8,128(3) \text{ \AA} & \gamma = 92,70(2)^\circ \end{array}$$

La variation thermique de l'intensité des raies magnétiques les plus importantes nous a permis de déterminer la température d'ordre qui est de 3,4(1) K (Fig.73).

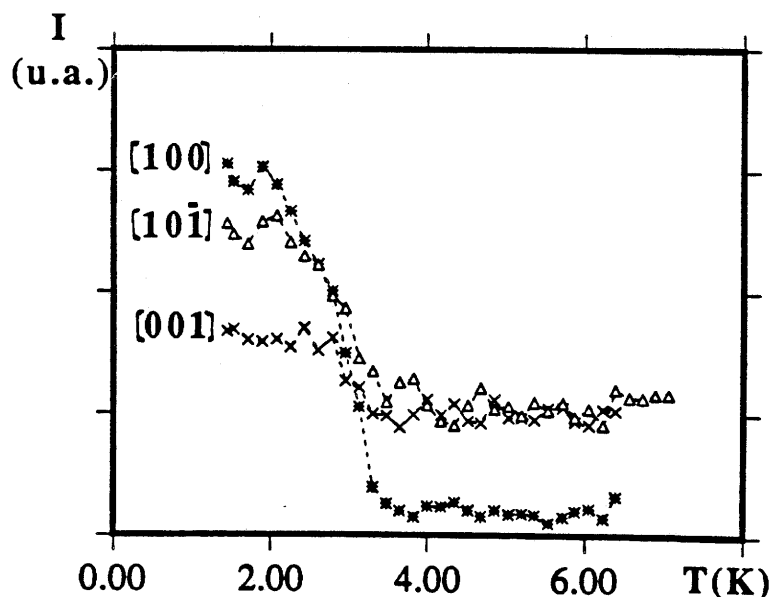


Fig.73: Variation thermique de l'intensité des raies magnétiques de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12,12}\text{D}_2\text{O}$ .

Aucun modèle magnétique raisonnable n'a pu décrire convenablement l'ensemble du spectre de diffraction magnétique. Ceci est vraisemblablement dû à une distorsion structurale provoquée par l'établissement de l'ordre magnétique. Il n'est plus possible alors de faire la distinction entre les raies d'origine purement magnétique et les raies nucléaires. En particulier les raies qui apparaissent vers  $\theta=13,2^\circ$  étaient non magnétiques dans le cas de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$  (Fig.67). Les intensités des raies du spectre différence sont rassemblées dans le tableau XL.

| h k l                 | $2\theta(^\circ)$ | $I_M(\text{obs.})$ |
|-----------------------|-------------------|--------------------|
| 0 0 1                 | 17,89             | 5300               |
| 0 1 0                 | 19,32             | 12371              |
| 1 0 0                 | 19,36             | 12431              |
| 1 0 1                 | 26,45             | 1234               |
| 1 0 $\bar{1}$         | 26,52             | 3229               |
| 0 1 1                 | 26,79             | 4025               |
| 1 $\bar{1}$ 0         | 26,81             | 3960               |
| 1 1 0                 | 28,14             | 5931               |
| 1 $\bar{1}$ 1         | 32,10             | 1558               |
| 1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ | 32,73             | 1635               |
| 1 1 $\bar{1}$         | 33,30             | 412                |
| 1 1 1                 | 33,79             | 1479               |
| 0 2 0                 | 39,21             | 676                |
| 2 0 0                 | 39,31             | 2402               |
| 0 1 $\bar{2}$         | 40,92             | 2112               |
| 1 0 2                 | 41,36             | 1210               |
| 1 0 $\bar{2}$         | 41,46             | 385                |
| 0 1 2                 | 41,85             | 2688               |
| 0 2 $\bar{1}$         | 42,96             | 685                |
| 1 $\bar{2}$ 0         | 43,20             | 1816               |
| 2 $\bar{1}$ 0         | 43,27             | 1922               |
| 0 2 1                 | 43,85             | 2046               |

Tableau XL: Intensités des raies magnétiques observées par diffraction des neutrons pour  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$ .

### II.3.2.2. Evolution en fonction du champ magnétique

Des mesures préliminaires de l'aimantation en fonction du champ magnétique montrent que la saturation des moments magnétiques n'est pas atteinte à 5 T (Fig.65b). De ce fait, une étude a été effectuée au S.N.C.I. à 1,85 K jusqu'à 11,3 T (Fig.74). Aucune transition particulière n'est observée à plus haut champ: l'aimantation continue à augmenter régulièrement jusqu'à  $9,2 \mu_B$ , l'aimantation à saturation étant de  $11 \mu_B$ .

Les mesures effectuées en champ croissant et décroissant n'ont montré aucun hystérésis.

La variation de l'aimantation a également été étudiée à bas champ et pour diverses températures (Fig.75). Un phénomène d'hystérésis dû au ferrimagnétisme du composé apparaît nettement jusqu'à 2,9 K. Sur la courbe obtenue à 1,8 K, on observe un point d'inflexion dans la montée en champ probablement dû aux retournements des domaines de Rayleigh. La valeur exacte du champ critique s'obtient en effectuant la dérivée première de l'aimantation par rapport au champ. Le maximum de la courbe représente alors le champ critique  $H_C = 67$  Oe.

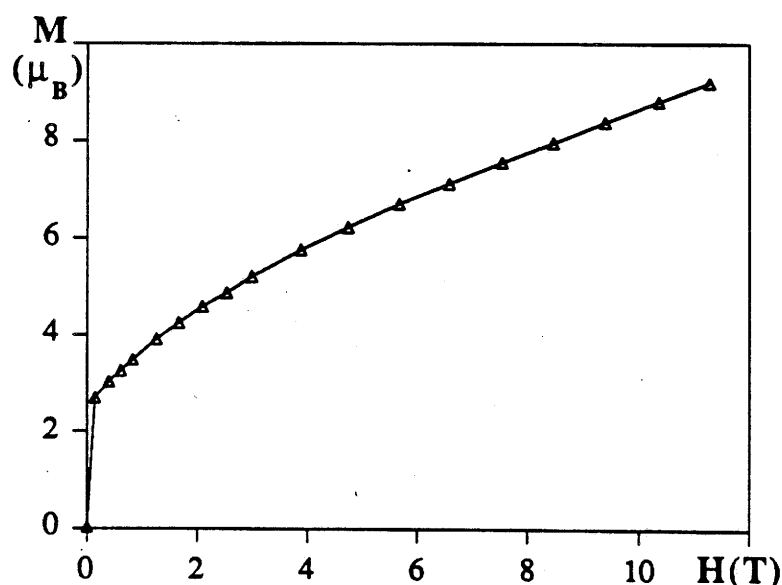


Fig.74: Variation de l'aimantation de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12,12}\text{D}_2\text{O}$  en fonction du champ magnétique.

Nous avons par la suite étudié l'évolution de la structure magnétique de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12,12}\text{D}_2\text{O}$  en fonction du champ magnétique sur D1B équipé d'un électroaimant. La température d'ordre augmente légèrement de 3,4(1) K à 3,9(1) K entre 0 et 1T (Fig.76). Cependant, l'application d'un champ magnétique provoque une orientation préférentielle selon la direction [110] due au ferrimagnétisme du composé et la structure magnétique devient plus compliquée. Le champ rémanent de l'électroaimant (85 Oe) ne permet pas de suivre l'évolution de la structure autour du champ critique  $H_C$ . De plus, à 85 Oe la



structure magnétique est déjà superposée à des orientations préférentielles.

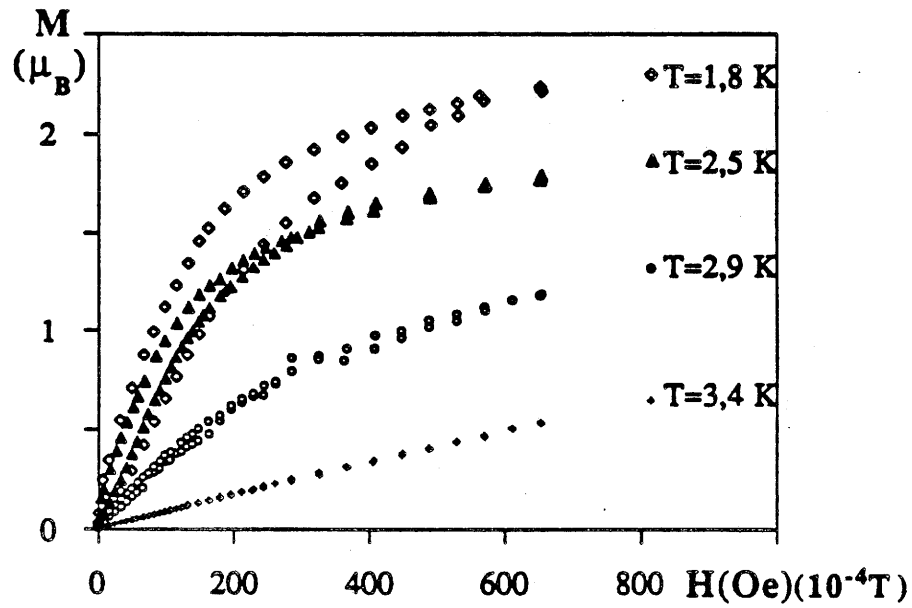


Fig.75: Variation de l'aimantation de  $Cu_3Mn_2F_{12,12}D_2O$  en fonction du champ à diverses températures.

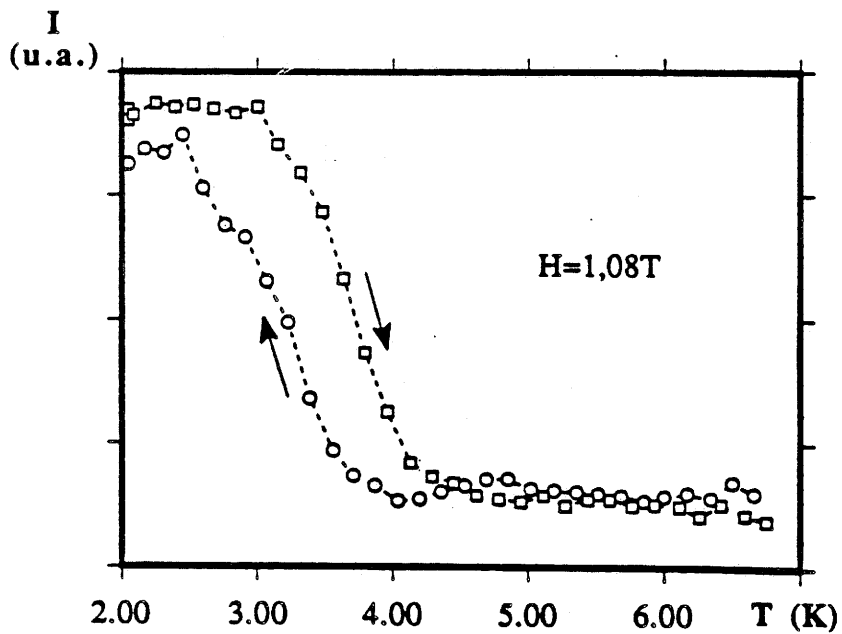


Fig.76: Variation thermique de l'intensité de la raie magnétique [110].

### III. $\text{TlMnF}_4$ : UNE STRUCTURE A COUCHES

#### III.1. Elaboration

$\text{Mn}_2\text{O}_3$ , préalablement préparé par décomposition du nitrate de manganèse [6], a été dissous dans une solution de 40% de HF. Séparément, une solution de Tl(I) a été obtenue par la dissolution de  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  dans une solution à 40% de HF. Les deux solutions ont ensuite été mélangées en proportions stoechiométriques et la solution résultante a été maintenue dans un bécher en polyéthylène recouvert par un verre de montre pendant plusieurs jours à 50°C [7]. De telles conditions ont favorisé la croissance de monocristaux de couleur marron foncée. L'analyse chimique donne des rapports massiques en bon accord avec le calcul:

-expérimental: Mn(16,40%), Tl(60,80%), F(21,51%)

-théorique: Mn(16,38%), Tl(60,35%), F(22,67%)

#### III.2. Détermination de la structure sur monocristal

L'enregistrement de la structure a été effectué sur un diffractomètre CAD4 utilisant la radiation  $\text{Mo K}\alpha$ . Les paramètres de la maille ont été affinés à partir de 25 réflexions prises à hauts angles. Les corrections d'absorption ( $\mu=455 \text{ cm}^{-1}$ ) et de Lorentz-polarisation ont été appliquées aux réflexions non nulles. 423 réflexions ont été considérées avec  $F_0 > 5\sigma(F_0)$ . Elles s'indexent dans le groupe d'espace monoclinique  $I2/a$  ( $Z=4$ ) avec les paramètres de maille suivants:

$$a = 5,397(2) \text{ \AA}$$

$$b = 5,441(2) \text{ \AA}$$

$$c = 12,484(5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90,19(3)^\circ$$

La structure a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson et par des transformées de Fourier successives. L'affinement final a été obtenu avec les facteurs de reliabilité  $R=0,057$  et  $R_w=0,043$ .

| Atome | x        | y         | z        | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> | B <sub>eq.</sub> |
|-------|----------|-----------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Mn    | 1/4      | 3/4       | 1/4      | 0,011(2)        | 0,010(2)        | 0,010(2)        | 0,000(2)        | -0,002(2)       | 0,002(2)        | 0,82             |
| F(1)  | 0,277(2) | 0,661(2)  | 0,114(1) | 0,034(7)        | 0,026(5)        | 0,016(7)        | -0,005(5)       | 0,007(7)        | 0,002(2)        | 2,00             |
| F(2)  | 0,471(2) | 1,066(2)  | 0,214(1) | 0,018(7)        | 0,023(6)        | 0,05(1)         | 0,003(6)        | -0,01(8)        | -0,016(5)       | 2,40             |
| Tl    | 1/4      | 0,2332(3) | 0        | 0,0307(8)       | 0,0204(7)       | 0,030(1)        | 0               | -0,0032(7)      | 0               | 2,13             |

Tableau XLI: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope et isotrope ( $\text{\AA}^2$ ) pour  $\text{TlMnF}_4$ .

Le tableau XLI rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les distances et les angles de liaisons sont donnés dans le tableau XLII.

|                           |            |            |             |
|---------------------------|------------|------------|-------------|
| Mn-F(1)                   | 2x 1,78(1) | Tl-F(1)    | 2x 2,73(1)  |
| Mn-F(2)                   | 2x 1,86(1) |            | 2x 2,98(1)  |
| Mn <sup>a</sup> -F(2)     | 2x 2,15(1) |            | 2x 3,22(1)  |
| <Mn-F>                    | 1,93       |            | 2x 3,42(1)  |
|                           |            | Tl-F(2)    | 2x 3,07(1)  |
|                           |            |            | 2x 3,48(1)  |
| F(1)-Mn-F(1)              | 88,5(5)    | <Tl-F>     | 3,15        |
| F(1)-Mn-F(2) <sup>b</sup> | 89,2(6)    |            |             |
| F(2)-Mn-F(2) <sup>c</sup> | 88,2(5)    |            |             |
|                           |            | intraplan: |             |
| Mn-F(2)-Mn <sup>d</sup>   | 146,5(7)   | Mn...Mn    | 4x 3,832(2) |
|                           |            | interplan: |             |
|                           |            | Mn...Mn    | 2x 6,242(3) |

Tableau XLII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans TlMnF<sub>4</sub>  
(<sup>a</sup>(1/2+x,1-y,z); <sup>b</sup>(x-1/2,2-y,z); <sup>c</sup>(1-x,y-1/2,1/2-z); <sup>d</sup>(1/2+x,y,-z)).

La structure de TlMnF<sub>4</sub> dérive du type TlAlF<sub>4</sub>: Elle est constituée par des octaèdres [MnF<sub>6</sub>] mettant en commun leurs quatre sommets équatoriaux de façon à former des couches perpendiculaires à l'axe c et séparées par des cation Tl<sup>+</sup> qui adoptent une coordinence XII (Fig.77). De la même façon que pour CsMnF<sub>4</sub> [8], l'effet Jahn-Teller dû à la configuration d<sup>4</sup> à spin fort du manganèse trivalent provoque une forte élancement des octaèdres (Mn-F<sub>ax.</sub>=2,15 Å). Les directions des axes d'élancement sont alternativement colinéaires aux axes [110] et [1 $\bar{1}$ 0] constituant ainsi un arrangement antiferrodistorstif entre les octaèdres dans la couche. Les deux autres distances Mn-F de l'octaèdre sont plus courtes et sont respectivement d<sub>Mn-F(2)</sub>=1,86 Å pour l'axe court de l'octaèdre dans la couche et d<sub>Mn-F(1)</sub>=1,78 Å. La principale différence existant entre cette structure et celle de CsMnF<sub>4</sub> réside dans la valeur de l'angle  $\widehat{\text{Mn-F-Mn}}$  dans la couche qui est ici de 146,5° alors que pour le composé du césium elle est de 161,9°.

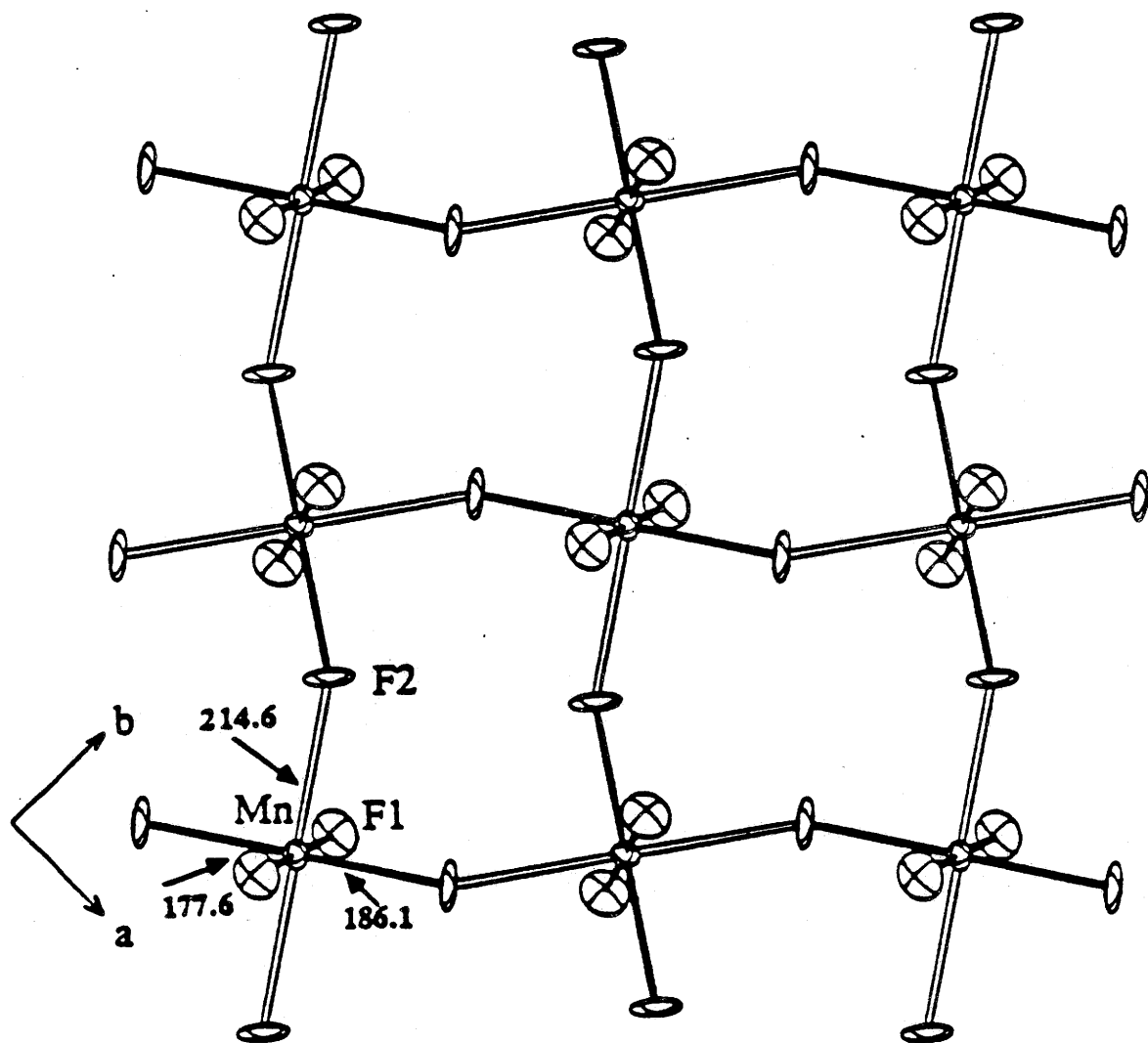


Fig.77: Structure de TlMnF<sub>4</sub>.

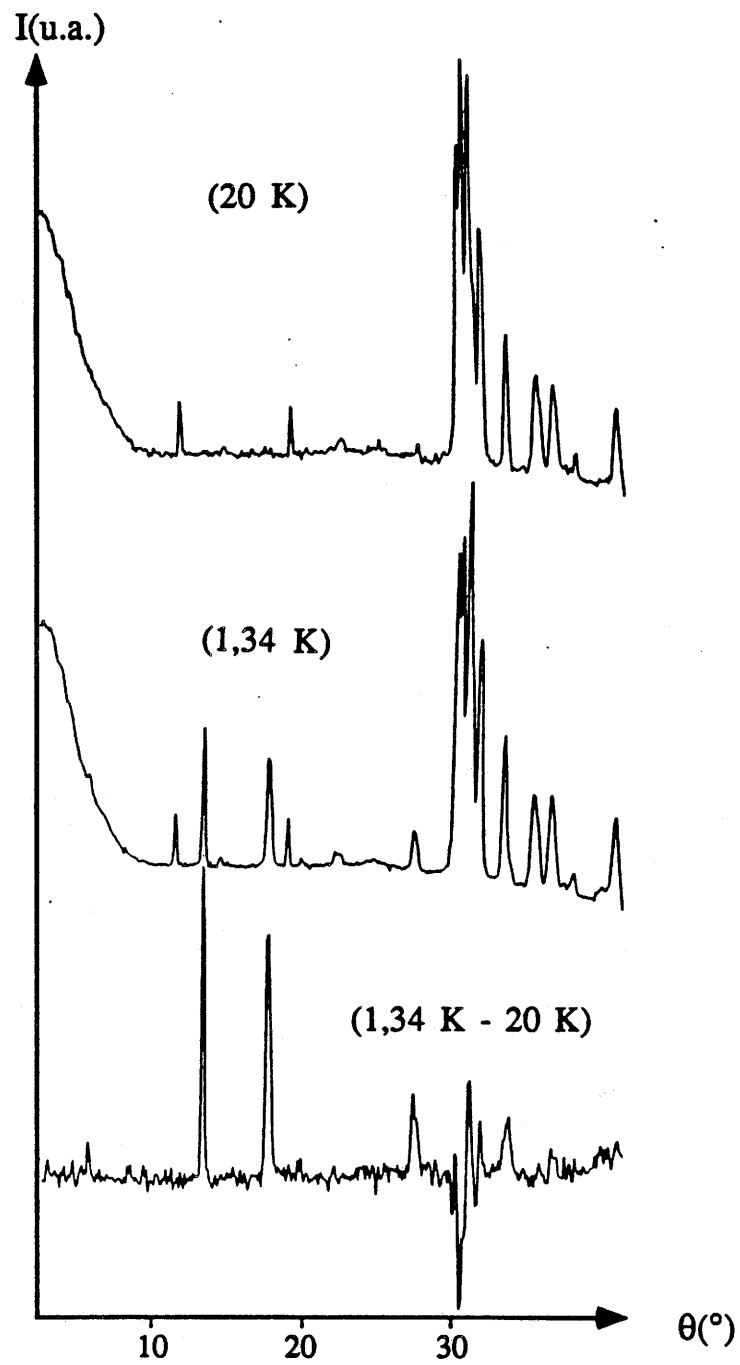


Fig.78: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{TiMnF}_4$  à 20 K, 1,34 K et leur différence.

### III.3. Structure magnétique

#### III.3.1. A champ nul

Les spectres de diffraction de  $\text{TlMnF}_4$  ont été enregistrés entre 1,34 K et 20 K sur D1B avec une longueur d'onde incidente de 2,522 Å et un domaine angulaire compris entre  $2\theta=4^\circ$  et  $2\theta=84^\circ$ . La figure 78 représente les spectres à 20 K, 1,34 K et leur différence. Elle laisse apparaître des réflexions magnétiques qui s'indexent dans la même maille que la maille nucléaire mais avec un réseau primitif (P). Les paramètres de la maille à 1,34 K sont les suivants:

$$\begin{aligned} a &= 5,361(2) \text{ \AA} \\ b &= 5,397(2) \text{ \AA} \\ c &= 12,435(3) \text{ \AA} \\ \beta &= 89,20(1)^\circ \end{aligned}$$

L'évolution de l'intensité de la réflexion magnétique [100] avec la température permet de déterminer la température d'ordre  $T_N$  qui est de 4,2(5) K (Fig. 79).

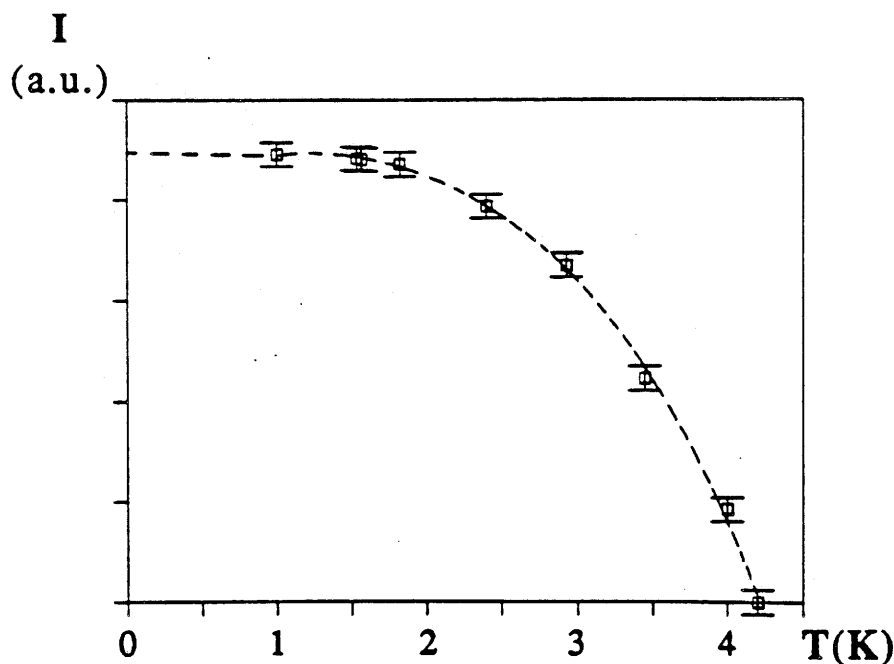


Fig.79: Evolution de l'intensité de la réflexion magnétique [100] de  $\text{TlMnF}_4$  en fonction de la température.

De nombreuses configurations magnétiques ont été testées afin de retrouver l'intensité des pics magnétiques observés. Le meilleur résultat correspond à un facteur de reliabilité magnétique  $R_M$  de 0,058 ainsi qu'à

un facteur de reliabilité sur les intensités nucléaires  $R_B$  de 0,035 pour 28 réflexions nucléaires et 12 magnétiques dans le domaine angulaire compris entre  $2\theta=22,5^\circ$  et  $2\theta=70^\circ$  (Fig.80). Les moments magnétiques du manganèse sont distribués sur deux sites différents Mn(1) (1/4,3/4,1/4) et Mn(2) (3/4,1/4,3/4). Ils sont colinéaires à l'axe  $\vec{b}$  et de signes opposés entre Mn(1) et Mn(2) (Fig.81). Ils sont ainsi antiparallèles entre deux octaèdres voisins au sein d'une même couche et parallèles entre deux couches voisines. Le modèle obtenu correspond au groupe magnétique P2'/a' et la valeur absolue des moments magnétiques est de  $3,1(3) \mu_B$ . Cette valeur est inférieure à celle attendue pour un ion magnétique  $S=2$  ( $M \approx 3,5 \mu_B$ ), cependant, la faible valeur de la température d'ordre  $T_N$  peut nous permettre de penser à une saturation incomplète des moments à 1,34 K. Les intensités observées et calculées avec ce modèle sont rassemblées dans le tableau XLIII.

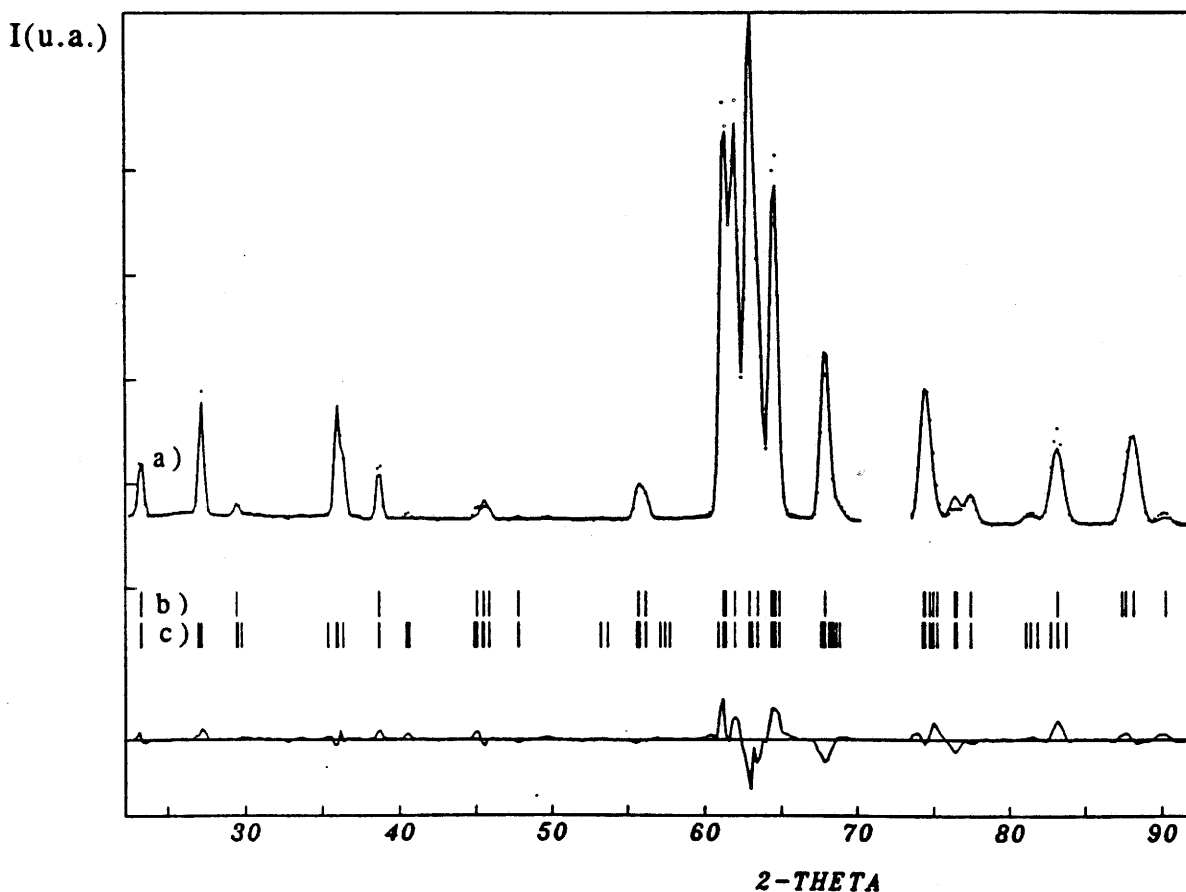


Fig.80: Spectre de diffraction neutronique de  $TiMnF_4$  à 1,34 K  
 [a) spectre calculé et points expérimentaux; b) positions des raies nucléaires; c) positions des raies magnétiques]



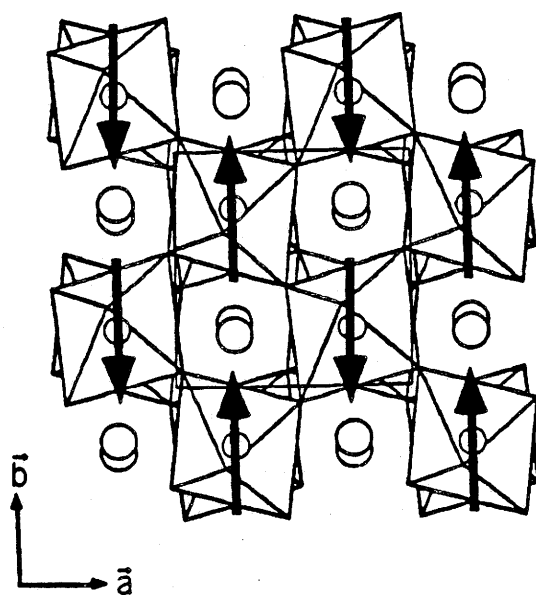


Fig.81: Structure magnétique de  $\text{TlMnF}_4$ .

| $h\ k\ l$     | $2\theta(^{\circ})$ | $I_M(\text{calc.})$ | $I_M(\text{obs.})$ |
|---------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| 1 0 0         | 27,24               | 3264                | 3716               |
| 1 0 2         | 35,98               | 1700                | 1990               |
| 0 1 2         | 36,08               | 1489                | 1453               |
| $\bar{1}$ 0 2 | 36,47               | 1686                | 1723               |
| 1 0 4         | 55,62               | 562                 | 569                |
| 0 1 4         | 55,86               | 850                 | 887                |
| $\bar{1}$ 0 4 | 56,31               | 553                 | 613                |
| 1 2 0         | 63,17               | 161                 | 172                |
| 2 1 0         | 63,45               | 631                 | 701                |
| 1 2 2         | 68,19               | 195                 | 201                |
| 2 1 2         | 68,31               | 524                 | 539                |
| $\bar{1}$ 2 2 | 68,50               | 197                 | 206                |

Tableau XLIII: Intensités magnétiques calculées et observées pour  $\text{TlMnF}_4$  à 1,34 K.

### III.3.2. Evolution en fonction du champ magnétique

De part son comportement magnétique,  $\text{TlMnF}_4$  a été étudié à basse température (2 K) entre 0 et 6 T sur le diffractomètre D20 équipé d'une bobine supraconductrice et avec une longueur d'onde de 2,41 Å. Deux changements de structure magnétique apparaissent nettement en fonction du champ magnétique appliqué. Le domaine angulaire compris entre  $2\theta=22^\circ$  et  $2\theta=30^\circ$  a été plus particulièrement étudié en raison des modifications du spectre (Fig.82). Une première transition débute vers 0,3 T avec diminution de l'intensité la raie magnétique [100] et apparition de la raie [011] dont l'intensité est maximum aux alentours de 3 T (Fig.83). L'intensité de cette dernière décroît entre 3 et 4 T puis se stabilise jusqu'à 6 T. L'étude de la structure magnétique à 3 T a pu être effectuée sur un domaine angulaire allant de  $21,7^\circ$  à  $48,5^\circ$  comprenant 9 raies nucléaires et 6 raies magnétiques. La zone angulaire entre  $31^\circ$  et  $33^\circ$  a été exclue en raison de la mauvaise qualité du bruit de fond. La faible statistique de l'enregistrement et la restriction du domaine angulaire rend l'affinement assez difficile, cependant celui-ci converge vers une seule solution avec un facteur de fiabilité magnétique de 0,07 (Fig.84). Les moments magnétiques gardent la même orientation relative entre eux dans la couche et sont devenus antiferromagnétiques entre deux couches voisines (Fig.85). Ils présentent une composante de  $1,26(6) \mu_B$  selon l'axe des x et de  $1,40(6) \mu_B$  selon y, le moment résultant étant de  $1,88(4) \mu_B$ . La faiblesse de cette valeur peut être due soit à la présence d'un "canting" entre les moments du manganèse soit au facteur d'échelle dont l'affinement n'est pas très fiable. Le spin-flop observé sur les courbes d'aimantation de  $\text{TlMnF}_4$  semble donc lié à un basculement de la structure magnétique d'environ  $45^\circ$  dans la couche et de  $180^\circ$  entre chaque couche. La comparaison entre les intensités magnétiques observées et calculées se trouve dans le tableau XLIV.

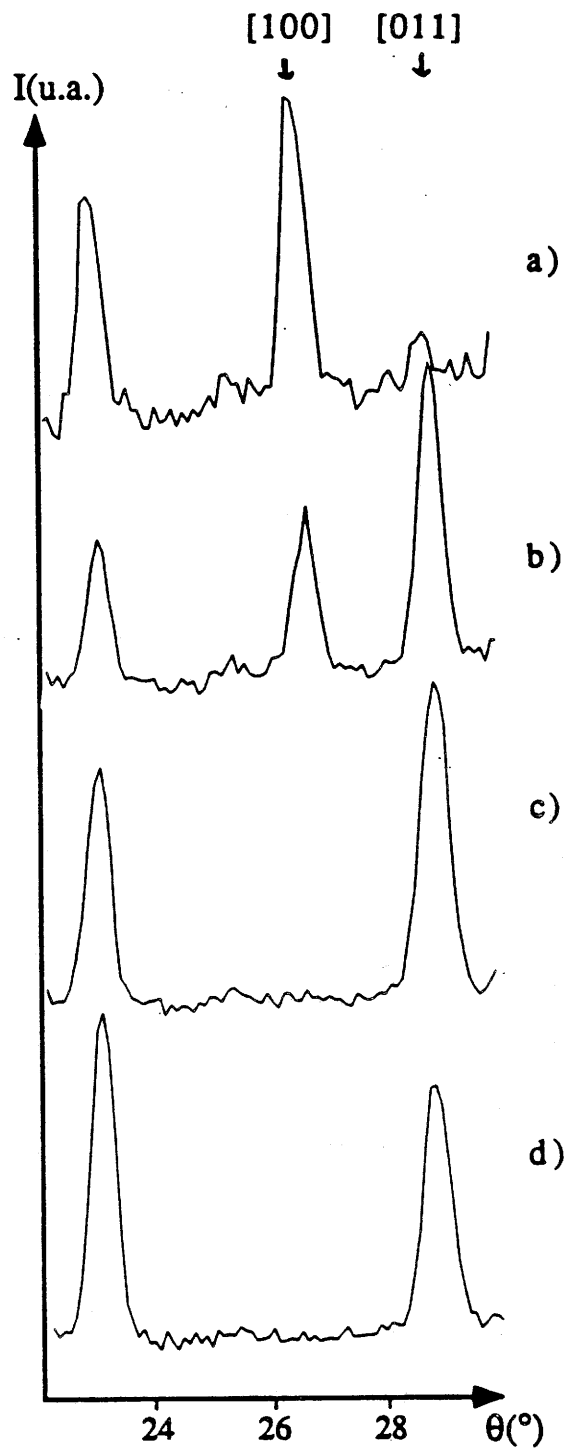


Fig.82: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{TiMnF}_4$  obtenus sur D20 en champ nul (a) et à  $H=1 \text{ T}$  (b),  $3 \text{ T}$  (c) et  $5 \text{ T}$  (d) ( $T=2 \text{ K}$ ).

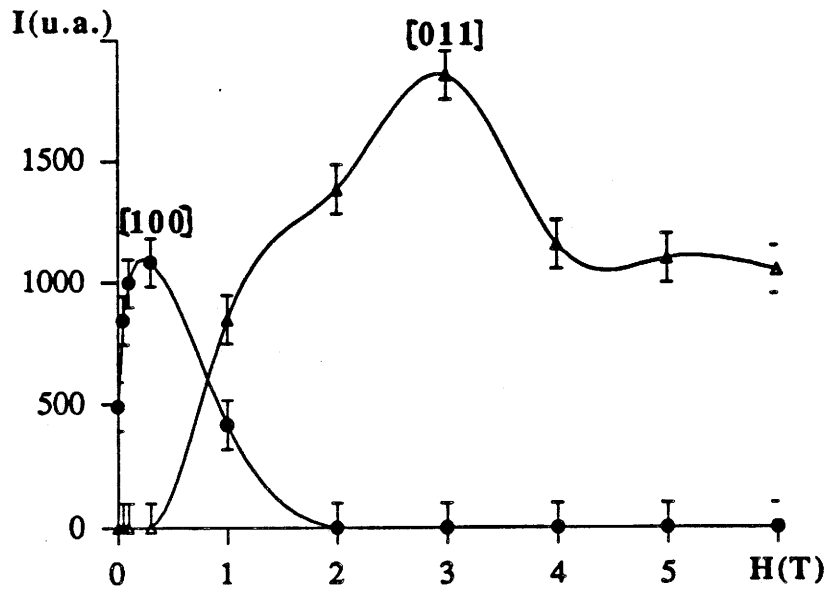


Fig.83: Variation de l'intensité des raies magnétiques [100] et [011] en fonction du champ magnétique (la ligne est un guide pour l'oeil).

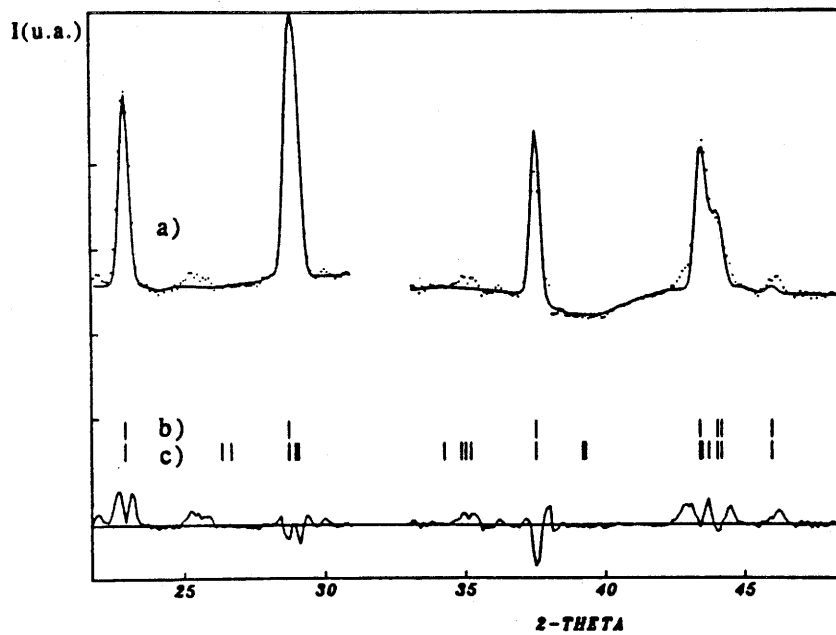


Fig.84: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{TlMnF}_4$  à  $H=3$  T ( $T=2$  K) [a) spectre calculé et points expérimentaux; b) positions des raies nucléaires; c) positions des raies magnétiques]

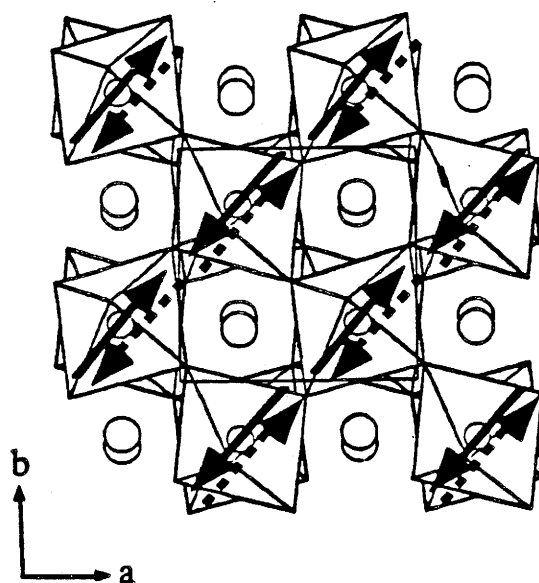


Fig.85: Structure magnétique de  $\text{TiMnF}_4$  à 3 T.

| h k l         | $2\theta(^{\circ})$ | $I_M(\text{calc.})$ | $I_M(\text{obs.})$ |
|---------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| 0 1 1         | 27,99               | 780                 | 761                |
| 1 0 1         | 28,23               | 451                 | 440                |
| $\bar{1}$ 0 1 | 28,34               | 449                 | 452                |
| 0 1 3         | 42,70               | 421                 | 521                |
| 1 0 3         | 42,78               | 220                 | 248                |
| $\bar{1}$ 0 3 | 43,03               | 217                 | 242                |

Tableau XLIV: Intensités magnétiques calculées et observées pour  $\text{TiMnF}_4$  à  $H=3$  T ( $T=2$  K).

### III.4. Etude magnétique

Les mesures magnétiques ont tout d'abord été effectuées sur poudre sur un magnétomètre de type SQUID jusqu'à un champ magnétique de 5 T. Des études à plus haut champ ont été poursuivies jusqu'à 12 T avec une bobine supraconductrice au S.N.C.I. à Grenoble (cf. annexe V). Des corrections prenant en compte la contribution diamagnétique ont été effectuées dans toutes les mesures.

Une dépendance linéaire de la susceptibilité molaire réciproque avec la température est observée entre 10 et 300 K (Fig.86): la constante de Curie molaire ( $C_M=2,87$ ) est en bon accord avec les valeurs

généralement observées pour les composés du manganèse trivalent et la température de Curie paramagnétique est de -7 K. La constante d'échange intracouche (J/k) a été calculée à partir du modèle mis au point par M.E. LINES pour des couches quadratiques antiferromagnétiques de type Heisenberg [9]. Ce modèle consiste à ajuster la courbe de susceptibilité par la méthode des moindres carrés, à partir de l'équation suivante:

$$\frac{Ng^2\beta^2}{\chi(T)} = 3\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{\theta^{n-1}}$$

dans laquelle  $\theta = kT/JS(S+1)$ , g est le facteur de Landé, N est le nombre de spins dans la maille,  $c_n$  sont des coefficients calculés par le formalisme général de la référence [10].

Ce modèle permet de retrouver le maximum de susceptibilité représentant l'établissement d'interactions antiferromagnétiques de dimensionnalité 2D. Il aboutit à une intégrale d'échange intracouche J/k de -0,45 K. La faiblesse de cette valeur peut se justifier par celle de la température d'ordre  $T_N$  qui est très basse comme nous le verrons par la suite dans l'étude par diffraction neutronique.

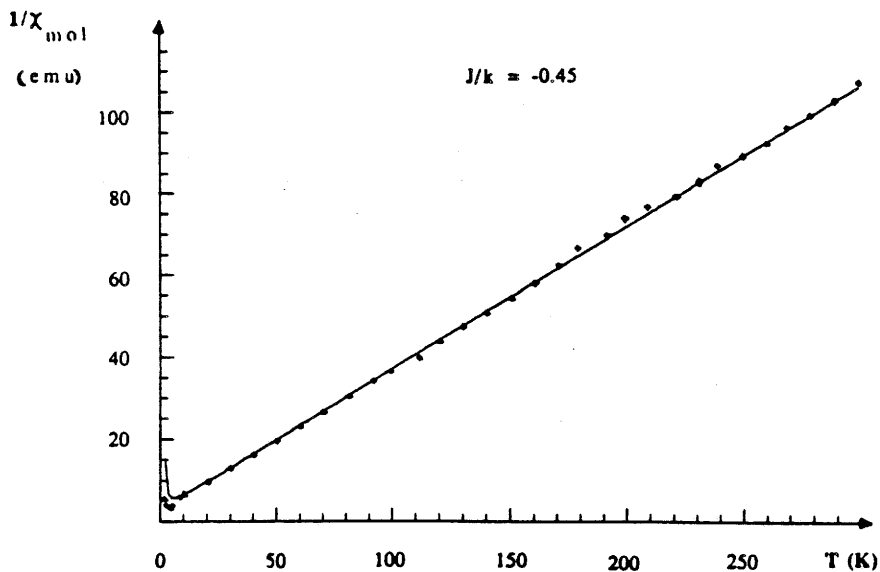
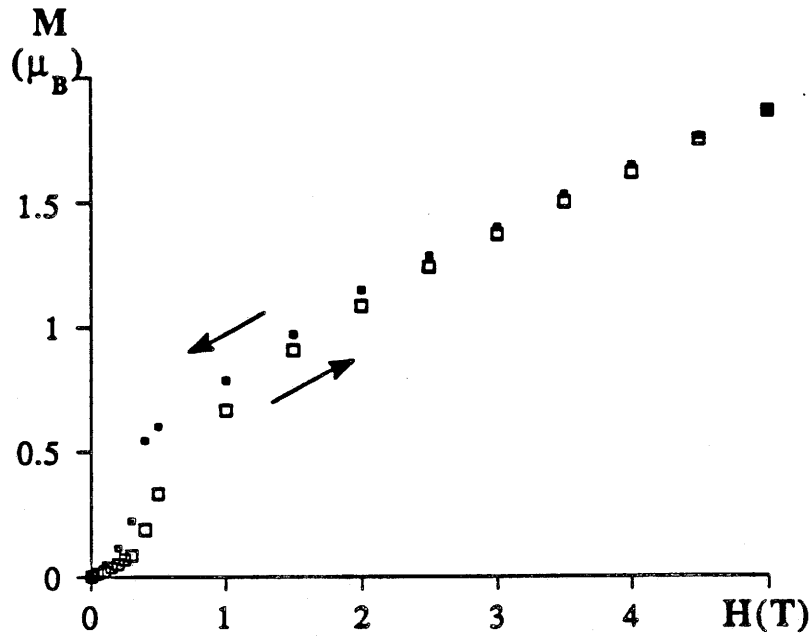
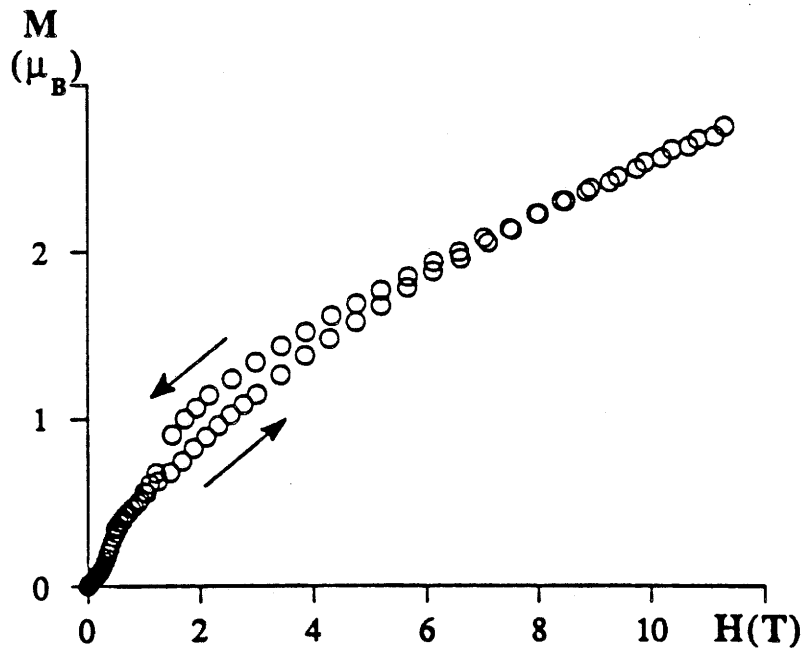


Fig.86: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de TlMnF<sub>4</sub>.

L'aimantation de TlMnF<sub>4</sub> a tout d'abord été mesurée jusqu'à 5 T à champ croissant puis décroissant (Fig.87a). Une première transition de type spin-flop apparaît à 0,3 T. L'aimantation n'atteignant que 1,86  $\mu_B$  à 5 T, des études à plus haut champ ont été poursuivies jusqu'à 12 T. Le champ rémanent de la bobine étant de 0,45 T, les points à champ



a)



b)

Fig.87: Variation de l'aimantation de  $TlMnF_4$  en fonction du champ magnétique appliqué ( $T=1,8$  K):  
a) entre 0 et 5 T; b) entre 0 et 12 T.

décroissant situés en dessous de cette valeur n'ont pas pu être mesurés. L'aimantation continue de croître jusqu'à  $3,1 \mu_B$  à 12 T (Fig.87b). Cependant, on observe un changement de pente dans l'allure de la courbe aux alentours de 4 T traduisant une autre transition magnétique. Celle-ci doit vraisemblablement traduire un blocage des moments avec un certain "canting". Au-delà du second champ critique, ils s'alignent progressivement le long du champ magnétique.

### III.5. Discussion

L'arrangement particulier des directions des orbitales de certains ions anisotropes à l'intérieur d'une structure entraîne souvent un effet Jahn-Teller coopératif. Il en résulte généralement une élongation des octaèdres dont la direction correspond à celle de l'orbitale occupée ( $d_{z^2}$  dans le cas d'un ion  $d^4$ ). D'après les règles semi-empiriques de GOODENOUGH et KANAMORI, D. REINEN a établi qu'un arrangement antiferrodistorsif d'octaèdres contenant des ions Jahn-Teller [ $MnX_6$ ] à l'intérieur de couches est généralement associé à un comportement ferromagnétique tandis qu'un arrangement structural ferrodistsorsif entraîne un comportement antiferromagnétique (Fig.88) [11]. Ainsi l'arrangement antiferrodistorsif de  $CsMnF_4$  induit des couches ferromagnétiques [8]. La structure antiferrodistorsive de  $TlMnF_4$  et l'arrangement antiferromagnétique des spins mis en évidence par les neutrons semblent en première approximation en contradiction avec les règles précédentes. La déviation importante de la valeur de l'angle de liaison  $\overline{Mn-F-Mn}$  de  $TlMnF_4$  par rapport à l'angle idéal de  $180^\circ$  semble en être la cause principale. Ainsi, les liaisons  $\pi$  entre les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  de  $Mn^{3+}$  et les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  du fluor doivent être prises en compte. Les couplages qui en résultent sont fortement en compétition avec les interactions à  $180^\circ$  eg- $\pi$ -eg. De tels phénomènes avaient été précédemment observés sur les composés à chaînes  $A_2MnF_5 \cdot xH_2O$  (A=cation monovalent;  $x=0$  ou 1) dans lesquels la constante d'échange intr chaîne a tendance à diminuer lorsque l'angle de liaison  $\overline{Mn-F-Mn}$  s'écarte sensiblement de  $180^\circ$  [12]. Ce phénomène résulte de la décroissance du recouvrement des orbitales responsables du superéchange. La faible valeur de la constante d'échange intracouche indique également une forte compétitivité entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans la couche.



L'application d'un champ magnétique sur un système antiferromagnétique peut entraîner deux sortes de transitions:

Une première transition de type spin-flop peut survenir lorsque le rapport du champ d'échange sur le champ d'anisotropie  $H_E/H_A$  est important. Pour une certaine valeur critique du champ  $H_C$ , les moments magnétiques restent toujours couplés antiferromagnétiquement et ils effectuent une brusque rotation de façon à venir perpendiculaires au champ magnétique.

Pour des systèmes possédant une forte anisotropie magnétocristalline ( $H_E/H_A$  faible), la transition est de type métamagnétique: lorsque le champ atteint un certain seuil, les moments passent directement d'un couplage antiferromagnétique à un alignement ferromagnétique le long du champ.

L'étude de la structure magnétique de  $TlMnF_4$  par diffraction neutronique sous champ a permis de mettre en évidence une transition de type spin-flop. Lorsque le champ augmente, la structure magnétique reste invariante jusqu'à un champ critique de 0,3 T à partir duquel la structure magnétique bascule de  $45^\circ$  dans un état énergétique plus stable. La seconde transition se déroulant à 4 T est plus difficile à interpréter. Elle est vraisemblablement due à un ordre ferrimagnétique s'installant par un blocage des moments avec un certain "canting" lors du redressement de ceux-ci avec le champ. Ces deux transitions magnétiques entraînent la présence de deux hystérésis dans la courbe d'aimantation en fonction du champ (Fig.87).

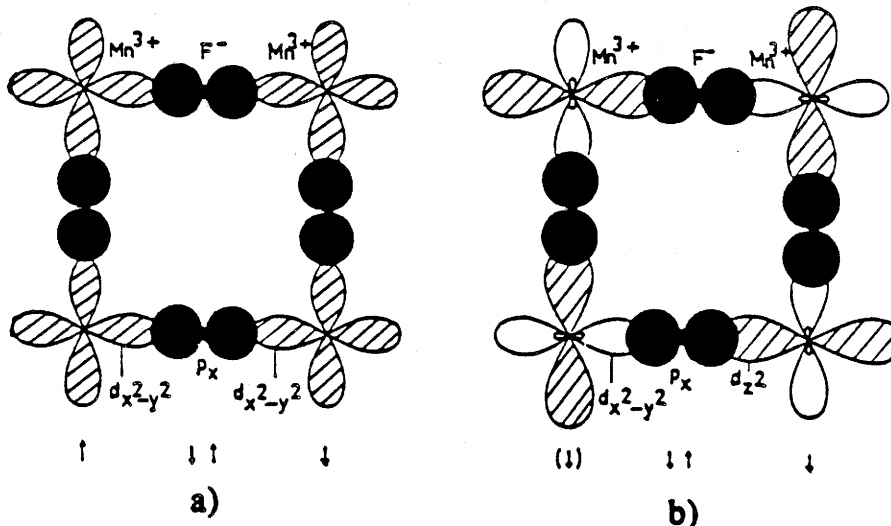


Fig.88: Couplage magnétique entre octaèdres  $[Mn^{III}F_6]$ :  
a) arrangement structural ferrodistorif → antiferromagnétisme  
b) arrangement structural antiferrodistorif → ferromagnétisme.

## IV. DEUX EXEMPLES DE STRUCTURES A CHAINES:

### TlMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O ET RbMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O

#### IV.1. Elaboration

Tandis qu'une seule phase est obtenue pour RbMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O à partir de solutions contenant un rapport Mn:Rb de 1:1 dans HF, deux phases TlMnF<sub>4</sub> et TlMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O peuvent être obtenues par la même méthode de préparation. Elles peuvent être toutefois isolées séparément selon la température appliquée durant la croissance cristalline. La première phase est obtenue à température ambiante alors que la seconde est obtenue à plus basse température.

TlMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O a aussi été préparé à partir du mélange stoechiométrique de deux solutions de Mn<sup>3+</sup> et de Tl<sup>+</sup> résultant respectivement de la solubilisation de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans HF à 40%. Le mélange a été chauffé à 70°C pendant 5 min, puis il a été refroidi jusqu'à 5°C. Après plusieurs semaines, des monocristaux parallélépipédiques de couleur marron foncée ont ainsi été obtenus. La préparation de RbMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O quant à elle a déjà été décrite par V. KAUCIC et P. BUKOVEC [13]. L'analyse chimique de TlMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O donne des rapports massiques en bon accord avec le calcul:

-expérimental: Mn(15,2%), Tl(57,2%), F(20,9%), H<sub>2</sub>O(5%)

-théorique: Mn(15,5%), Tl(57,8%), F(21,5%), H<sub>2</sub>O(5,1%).

#### IV.2. Détermination des structures sur monocristaux

L'enregistrement de la structure de TlMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O a été effectué sur un diffractomètre CAD4 utilisant la radiation Mo K $\alpha$ . Les paramètres de la maille ont été affinés à partir de 25 réflexions prises à hauts angles. Les corrections d'absorption ( $\mu=356,7 \text{ cm}^{-1}$ ) et de Lorentz-polarisation ont été appliquées aux réflexions non nulles. 850 réflexions ont été considérées avec  $F_0 > 3\sigma(F_0)$ . Elles s'indexent dans le groupe d'espace monoclinique C2/c (Z=8) avec les paramètres de maille suivants:

| Atome               | x          | y          | z          | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> | B <sub>eq</sub> |
|---------------------|------------|------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ti                  | 0,08176(3) | 0,73833(7) | 0,43518(5) | 0,0285(3)       | 0,0240(3)       | 0,0292(3)       | -0,0010(4)      | 0,0038(2)       | 0,0010(4)       | 2,19            |
| Rb                  | 0,0796(3)  | 0,7435(2)  | 0,43814(5) | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               |
| Mn(1) <sub>Ti</sub> | 1/4        | 1/4        | 1/2        | 0,0109(9)       | 0,014(1)        | 0,016(1)        | 0,001(1)        | 0,0012(8)       | 0,000(1)        | 1,10            |
| Mn(1) <sub>Rb</sub> | 1/4        | 1/2        | 1/2        | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               |
| Mn(2) <sub>Ti</sub> | 0          | 0,2443(4)  | 1/4        | 0,0115(9)       | 0,015(1)        | 0,017(1)        | 0               | 0,0041(8)       | 0               | 1,13            |
| Mn(2) <sub>Rb</sub> | 0          | 0,2466(4)  | 1/4        | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               |
| F(1) <sub>Ti</sub>  | 0,1088(4)  | 0,251(1)   | 0,4356(6)  | 0,014(3)        | 0,041(4)        | 0,019(3)        | 0,003(5)        | -0,001(2)       | 0,000(4)        | 2,01            |
| F(1) <sub>Rb</sub>  | 0,1076(2)  | 0,253(1)   | 0,4354(3)  | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               |
| F(2) <sub>Ti</sub>  | 0,2512(6)  | -0,018(1)  | 0,4632(7)  | 0,029(3)        | 0,019(3)        | 0,040(5)        | -0,003(3)       | 0,007(4)        | -0,003(3)       | 2,33            |
| F(2) <sub>Rb</sub>  | 0,2508(3)  | -0,0193(6) | 0,4572(4)  | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               |
| F(3) <sub>Ti</sub>  | 0,0688(6)  | 0,049(1)   | 0,1852(8)  | 0,021(5)        | 0,028(4)        | 0,041(6)        | -0,010(4)       | 0,007(4)        | 0,009(3)        | 2,37            |
| F(3) <sub>Rb</sub>  | 0,0672(5)  | 0,0428(9)  | 0,1850(7)  | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               |
| F(4) <sub>Ti</sub>  | 0,0707(6)  | 0,438(1)   | 0,1870(7)  | 0,024(5)        | 0,030(4)        | 0,029(5)        | 0,014(4)        | 0,009(4)        | -0,003(3)       | 2,15            |
| F(4) <sub>Rb</sub>  | 0,0694(5)  | 0,4470(9)  | 0,1900(7)  | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               |
| O <sub>Ti</sub>     | 0,2692(6)  | 0,330(1)   | 0,3036(8)  | 0,021(4)        | 0,031(4)        | 0,025(4)        | 0,009(4)        | 0,000(4)        | -0,009(4)       | 2,10            |
| O <sub>Rb</sub>     | 0,2650(3)  | 0,3360(9)  | 0,3093(4)  | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               |

Tableau XLV: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope et isotrope (Å<sup>2</sup>) pour TiMnF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O et RbMnF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

$$a = 13,784(1) \text{ \AA}$$

$$b = 6,631(1) \text{ \AA}$$

$$c = 10,537(1) \text{ \AA}$$

$$\beta = 103,66(1)^\circ$$

La structure a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson. L'affinement final a été obtenu avec les facteurs de reliabilité  $R=0,034$  et  $R_w=0,030$ .

L'étude de la structure de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  quant à elle avait déjà été effectuée par KAUCIC et BUKOVEC [13]. Elle s'inscrit dans le même groupe d'espace que celui du composé du thallium avec des paramètres de maille légèrement plus élevés, le rubidium étant plus gros que le thallium:

$$a = 13,932(2) \text{ \AA}$$

$$b = 6,471(1) \text{ \AA}$$

$$c = 10,635(1) \text{ \AA}$$

$$\beta = 104,54(1)^\circ$$

Le tableau XLV rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des deux composés. Les distances et les angles de liaison sont réunis dans le tableau XLVI.

La structure nucléaire de ces deux composés est constituée de chaînes d'octaèdres en zig-zag avec un angle de liaison interchaîne  $\text{Mn}(1)\text{-F}(1)\text{-Mn}(2)=138,9^\circ$  dans  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par exemple (Fig.89). Ces chaînes sont parallèles à la direction [101], avec alternance d'octaèdres  $[\text{Mn}(2)\text{F}_4\text{F}_{2/2}]^{2-}$  et d'octaèdres  $[\text{Mn}(1)\text{F}_2\text{F}_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]$  reliés entre eux par des atomes de fluor en commun situés en position trans (Fig.90). Les deux types d'octaèdres subissent une forte élongation provoquée par la configuration électronique  $d^4$  à spin fort de  $\text{Mn}^{3+}$ . Le premier est allongé le long de l'axe de la chaîne avec une distance  $\text{Mn}(2)\text{-F}(1)$  de 2,166 Å, tandis que le second est allongé perpendiculairement dans le plan équatorial avec une distance  $\text{Mn}(1)\text{-O}$  de 2,212 Å [14]. La structure présente ainsi un arrangement antiferrodistorsif des octaèdres dans la chaîne. Les atomes de thallium (ou de rubidium), quant à eux, sont situés entre les chaînes et assurent la cohésion de l'ensemble.

|                               | A=Tl        | A=Rb        |
|-------------------------------|-------------|-------------|
| Mn(1)-F(1)                    | 2x 1,903(6) | 2x 1,929(2) |
| Mn(1)-F(2)                    | 2x 1,819(7) | 2x 1,802(4) |
| Mn(1)-O                       | 2x 2,212(8) | 2x 2,163(5) |
| <Mn-F> <sub>eq.</sub>         | 1,86        | 1,86        |
| Mn(2)-F(1)                    | 2x 2,166(6) | 2,157(2)    |
| Mn(2)-F(3)                    | 2x 1,828(8) | 1,849(7)    |
| Mn(2)-F(4)                    | 2x 1,831(8) | 1,825(7)    |
| <Mn-F> <sub>eq.</sub>         | 1,83        | 1,84        |
| F(1)-Mn(1)-F(2)               | 89,4(3)     | 89,5(3)     |
| F(1)-Mn(1)-O                  | 90,2(3)     | 89,8(1)     |
| F(2)-Mn(1)-O                  | 91,4(3)     | 90,2(2)     |
| F(1)-Mn(2)-F(1) <sup>VI</sup> | 177,5(3)    | 177,8(4)    |
| F(1)-Mn(2)-F(3)               | 92,5(3)     | 93,1(3)     |
| F(1)-Mn(2)-F(3) <sup>VI</sup> | 89,3(3)     | 88,4(3)     |
| F(1)-Mn(2)-F(4)               | 89,9(3)     | 89,9(3)     |
| F(3)-Mn(2)-F(3) <sup>VI</sup> | 90,0(4)     | 89,0(3)     |
| F(3)-Mn(2)-F(4)               | 89,7(3)     | 90,8(3)     |
| F(3)-Mn(2)-F(4) <sup>VI</sup> | 179,1(4)    | 178,3(3)    |
| F(4)-Mn(2)-F(4) <sup>VI</sup> | 90,6(4)     | 89,5(3)     |
| Mn(1)-F(1)-Mn(2)              | 138,9(3)    | 137,9(1)    |
| A-F(1)                        | 3,423(8)    | 3,200(9)    |
| A-F(1) <sup>I</sup>           | 3,250(8)    | 3,320(9)    |
| A-F(1) <sup>II</sup>          | 3,233(6)    | 3,221(3)    |
| A-F(2) <sup>I</sup>           | 2,798(8)    | 2,801(4)    |
| A-F(2) <sup>III</sup>         | 2,724(8)    | 2,758(4)    |
| A-F(3) <sup>I</sup>           | 3,317(8)    | 3,286(7)    |
| A-F(3) <sup>IV</sup>          | 3,029(8)    | 3,010(8)    |
| A-F(3) <sup>V</sup>           | 2,988(8)    | 2,882(6)    |
| A-F(4)                        | 3,260(7)    | 3,237(7)    |
| A-F(4) <sup>IV</sup>          | 2,938(7)    | 2,984(7)    |
| A-F(4) <sup>VI</sup>          | 2,958(7)    | 2,903(6)    |

Tableau XLVI: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  
 TlMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O et RbMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O

<sup>I</sup>(x,1+y,z); <sup>II</sup>(-x,1-y,1-z); <sup>III</sup>(1/2-x,1/2-y,1-z); <sup>IV</sup>(x,1-y,1/2+z);  
<sup>V</sup>(-x,1+y,1/2-z); <sup>VI</sup>(-x,y,1/2-z); <sup>VII</sup>(1/2-x,1/2+y,1/2-z).

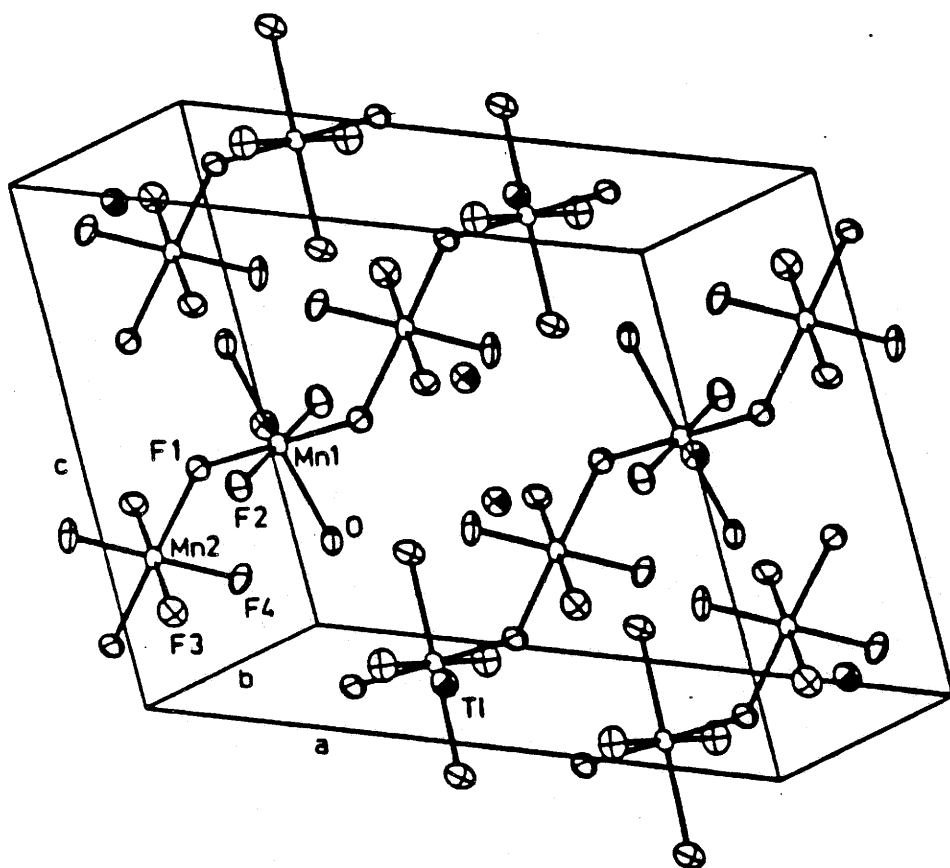


Fig.89: Structure de Tl(Rb)MnF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

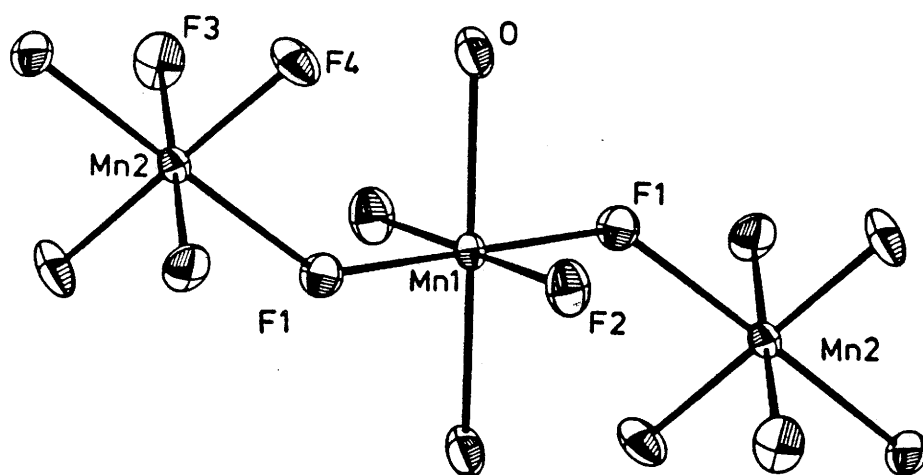


Fig.90: Arrangement antiferrodistorsif à l'intérieur d'une chaîne [Mn1-O et Mn2-F1 sont les distances longues].

### IV.3. Structures nucléaire et magnétique de $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ déterminées par diffraction des neutrons

Les spectres de diffraction neutronique ont été enregistrés sur D1B équipé d'un cryostat entre 1,5 et 200 K avec une longueur d'onde de 2,522 Å et un domaine angulaire allant de 4 à 84°.

#### IV.3.1. Localisation des atomes d'hydrogène

La structure nucléaire a été affinée à 20 K en prenant comme coordonnées de départ celles des atomes d'hydrogène déterminées pour le composé  $\text{KMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15] et celles réunies dans le tableau XLV pour les autres atomes. Les facteurs d'agitation thermique ont été fixés à 0,4 Å<sup>2</sup> pour tous les atomes. L'affinement de tous les autres paramètres (28) converge vers des positions voisines de celles obtenues sur monocristal avec les facteurs de reliabilité suivants:  $R_B=0,05$ ,  $R_P=0,05$ ;  $R_{WP}=0,08$  pour 74 réflexions (Fig.91). Les tableaux XLVII et XLVIII rassemblent respectivement les positions atomiques ainsi que les distances interatomiques de la structure. L'affinement de la maille à 20 K donne les paramètres suivants:

$$\begin{aligned} a &= 13,838(7) \text{ \AA} \\ b &= 6,429(5) \text{ \AA} \\ c &= 10,486(1) \text{ \AA} \\ \beta &= 103,97(1)^\circ \end{aligned}$$

| Atome | x        | y         | z        | $B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$ |
|-------|----------|-----------|----------|--------------------------------|
| Rb    | 0,075(3) | 0,753(3)  | 0,440(9) | 0,4                            |
| Mn(1) | 1/4      | 1/4       | 1/2      | 0,4                            |
| Mn(2) | 0        | 0,219(5)  | 1/4      | 0,4                            |
| F(1)  | 0,108(9) | 0,252(2)  | 0,448(7) | 0,4                            |
| F(2)  | 0,256(4) | -0,021(3) | 0,465(8) | 0,4                            |
| F(3)  | 0,078(8) | 0,039(3)  | 0,199(7) | 0,4                            |
| F(4)  | 0,069(1) | 0,464(2)  | 0,191(8) | 0,4                            |
| O     | 0,261(9) | 0,323(8)  | 0,293(1) | 0,4                            |
| H(1)  | 0,318(3) | 0,413(1)  | 0,302(7) | 0,4                            |
| H(2)  | 0,218(2) | 0,392(9)  | 0,253(8) | 0,4                            |

Tableau XLVII: Paramètres structuraux de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K.

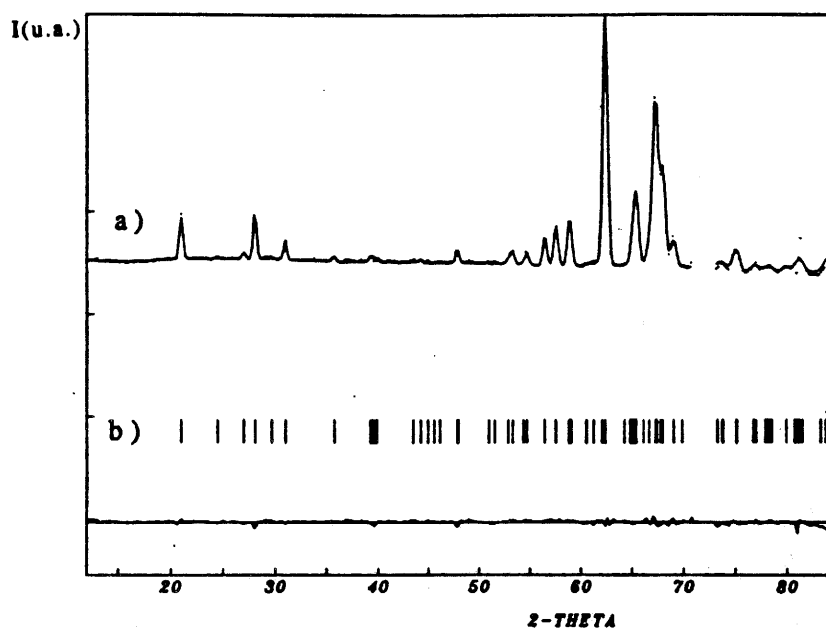


Fig.91: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K  
 [a) spectre calculé et points expérimentaux; b) position des raies nucléaires].

|             | O-H...F       | O...F   | O-H    | H...F   |
|-------------|---------------|---------|--------|---------|
| Intrachaîne | O-H(2)...F(4) | 2,8(1)  | 0,8(1) | 2,06(3) |
| Interchaîne | O-H(1)...F(3) | 2,6(1)  | 1,0(1) | 1,6(1)  |
|             | O-H(2)...F(2) | 2,84(8) | 0,8(1) | 2,5(1)  |

Tableau XLVIII: Distances interatomiques sélectionnées dans  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K.

Les liaisons O-H formant les molécules d'eau ont respectivement pour distance 0,8(1) avec H(1) et 1,0(1) Å avec H(2). Les atomes d'hydrogène sont impliqués dans deux types de liaison hydrogène. Le premier hydrogène H(1) connecte deux chaînes parallèles d'octaèdres de manganèse (liaison O...F(3)). Le second (H(2)) contribue à établir la connexion des octaèdres à l'intérieur des chaînes (liaison O...F(4)) ainsi qu'entre elles (liaison O...F(2)). D'un point de vue magnétique, la liaison hydrogène va contribuer à l'établissement d'interactions de superéchange entre les chaînes et permettre ainsi l'existence d'un ordre tridimensionnel.



### IV.3.2. Structure magnétique

Lorsque l'on compare les spectres de diffraction neutronique à 20 K et à 4 K, on observe l'apparition de nouvelles raies d'origine purement magnétique qui sont isolées sur le spectre différence (20K-4K) (Fig.92). Elles s'indexent dans la même maille que la maille nucléaire avec les paramètres suivants:

$$a = 13,820(7) \text{ \AA}$$

$$b = 6,420(5) \text{ \AA}$$

$$c = 10,469(1) \text{ \AA}$$

$$\beta = 103,97(1)^\circ$$

L'étude de l'évolution de l'intensité de la raie magnétique [111] en fonction de la température a permis de déterminer la température d'ordre  $T_N$  qui est de 8,3(3) K (Fig.93). Différentes configurations magnétiques ont été essayées et une seule solution converge avec un facteur de reliabilité magnétique  $R_M$  de 0,04 et les facteurs de reliabilité  $R_P=0,05$ ,  $R_{WP}=0,08$ ,  $R_B=0,04$  obtenus avec 74 réflexions nucléaires, 21 magnétiques et 30 paramètres affinés. La figure 94 représente la comparaison entre le spectre expérimental et celui calculé à partir des structures nucléaires et magnétiques.

Le modèle obtenu correspond à un arrangement antiferromagnétique des moments magnétiques le long de la direction des chaînes avec une contribution magnétique uniquement selon les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  (Fig.95). Celle-ci est de 2,01(1)  $\mu_B$  le long de l'axe  $\vec{a}$  et de 3,35(5)  $\mu_B$  le long de l'axe  $\vec{c}$ , le moment total du manganèse étant de 3,46(6)  $\mu_B$ . Les moments magnétiques des atomes Mn(1) sont couplés antiferromagnétiquement à ceux de Mn(2) à l'intérieur d'une même chaîne et ils sont couplés ferromagnétiquement entre deux chaînes voisines le long de l'axe  $\vec{c}$  obéissant ainsi aux lois du groupe magnétique  $C2'/c'$ . La comparaison entre les intensités observées et calculées se trouve dans le tableau XLIX.

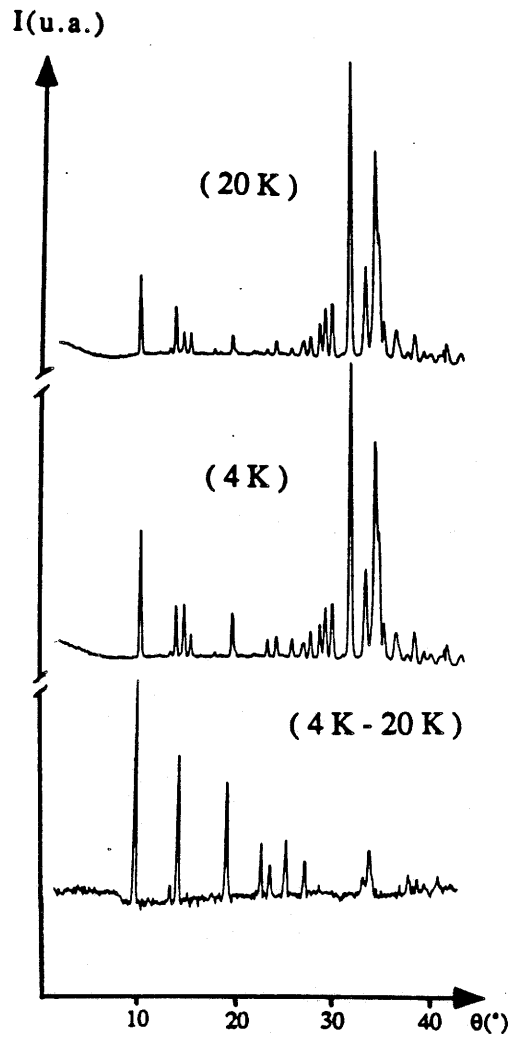


Fig.92: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K, 4 K et leur différence.

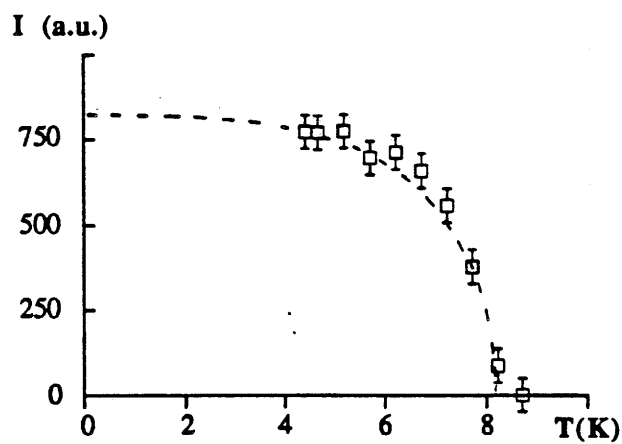


Fig.93: Evolution thermique de l'intensité de la raie [111] de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

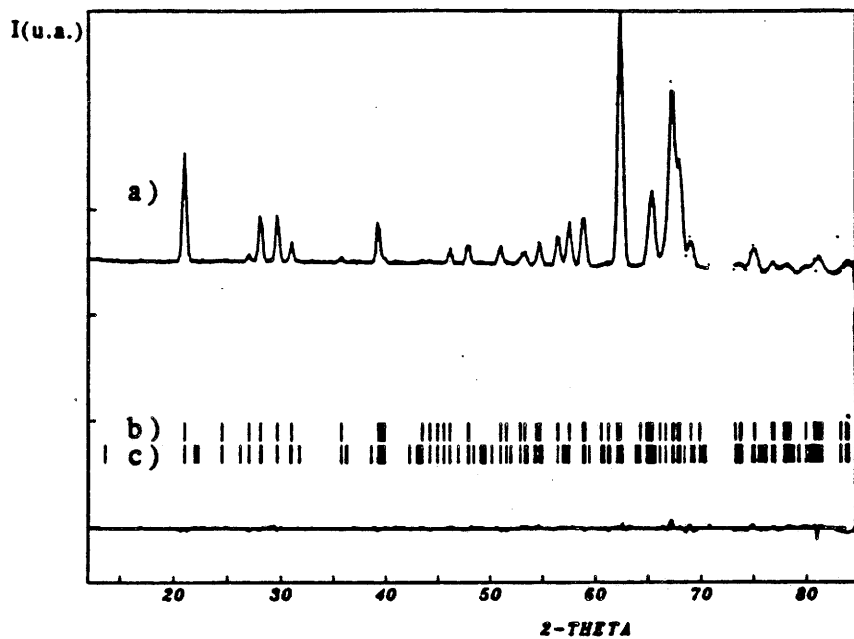


Fig.94: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 4 K  
 [a) spectre calculé et points expérimentaux; b) positions des raies nucléaires; c) positions des raies magnétiques]

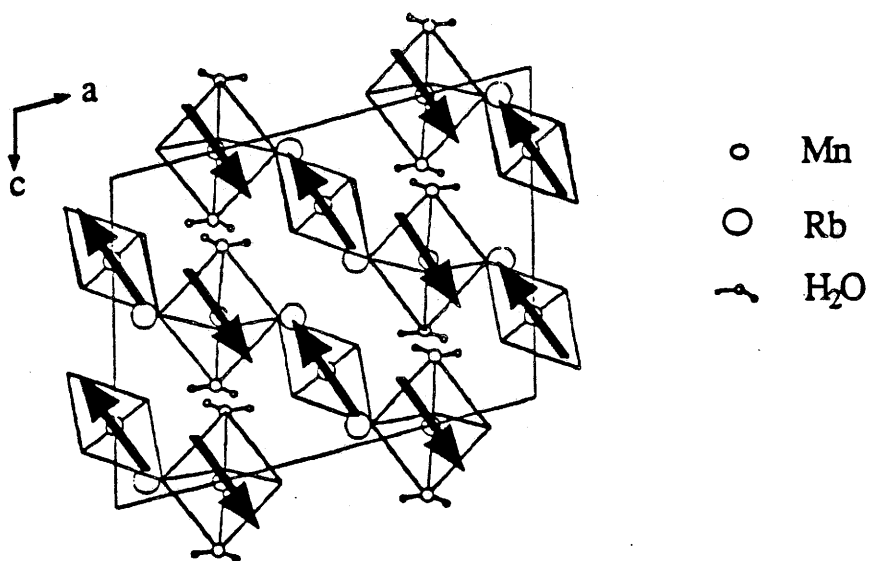


Fig.95: Structure magnétique de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

| h k l         | 2 $\theta$ (°) | I <sub>M</sub> (calc.) | I <sub>M</sub> (obs.) |
|---------------|----------------|------------------------|-----------------------|
| 2 0 0         | 21,00          | 61668                  | 60665                 |
| 0 0 2         | 28,07          | 5850                   | 5179                  |
| 1 1 1         | 29,66          | 46549                  | 50109                 |
| $\bar{3}$ 1 1 | 39,26          | 41242                  | 41216                 |
| $\bar{4}$ 0 2 | 46,16          | 15019                  | 15009                 |
| $\bar{1}$ 1 3 | 47,89          | 12291                  | 11062                 |
| 2 2 0         | 50,96          | 16484                  | 18270                 |
| 0 2 2         | 54,70          | 10870                  | 7486                  |
| 2 2 1         | 54,76          | 1717                   | 1742                  |
| 5 1 1         | 66,14          | 5526                   | 6113                  |
| 3 1 3         | 66,68          | 1665                   | 4067                  |
| $\bar{4}$ 2 2 | 67,27          | 8136                   | 10718                 |
| $\bar{5}$ 1 3 | 67,44          | 9807                   | 9901                  |

Tableau XLIX: Intensités magnétiques calculées et observées pour RbMnF<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O à 4 K.

#### IV.4. Structures nucléaire et magnétique de TIMnF<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O déterminées par diffraction des neutrons

##### IV.4.1. Localisation des atomes d'hydrogène

Les spectres de diffraction neutronique ont été enregistrés sur D2B équipé d'un cryostat à 20 K avec une longueur d'onde de 1,594 Å et un domaine angulaire allant de 5 à 165°.

Un peu de phase anhydre TIMnF<sub>4</sub> est présente dans l'échantillon étudié. Etant donné que les paramètres structuraux de celle-ci sont bien connus, ils ont été pris en compte dans le calcul. La structure nucléaire a été affinée en prenant comme coordonnées de départ celles des atomes d'hydrogène déterminées auparavant avec RbMnF<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O et celles réunies dans le tableau XLV pour les autres atomes. L'affinement de tous les autres paramètres (53) converge vers des positions voisines de celles obtenues sur monocristal avec les facteurs de reliabilité suivants: R<sub>B</sub>=0,058, R<sub>P</sub>=0,022; R<sub>WP</sub>=0,028 pour 945 réflexions (Fig.96). Les tableaux L et LI rassemblent respectivement les positions atomiques ainsi que les distances interatomiques compris dans la structure.

L'affinement de la maille à 20 K donne les paramètres suivants:

$$a = 13,6775(4) \text{ \AA}$$

$$b = 6,586(5) \text{ \AA}$$

$$c = 10,3890(3) \text{ \AA}$$

$$\beta = 103,176(1)^\circ$$

L'affinement converge vers des valeurs proches de celles obtenues sur monocristal. Les positions des atomes d'hydrogène sont voisines de celles obtenues pour le composé du rubidium. Les liaisons O-H des molécules d'eau ont respectivement pour distance 0,88(1) avec H(1) et 0,98(1) Å avec H(2). Tout comme avec le rubidium, les atomes d'hydrogène sont impliqués dans deux types de liaison hydrogène. Le premier hydrogène H(1) connecte deux chaînes parallèles d'octaèdres de manganèse (liaison O-H(1)...F(3)). Le second (H(2)) contribue à établir la connexion des octaèdres à l'intérieur des chaînes (liaison O-H(2)...F(4)) ainsi qu'entre elles (liaison O-H(2)...F(2)).

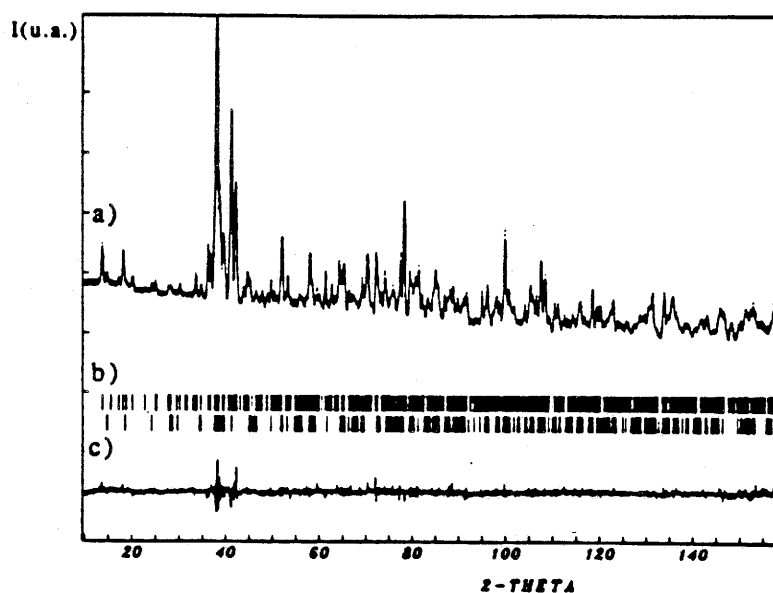


Fig.96: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{TiMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K

[ a) spectre calculé et points expérimentaux; b) positions des raies de  $\text{TiMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; c) positions des raies de  $\text{TiMnF}_4$ ].

| Atome | x         | y          | z         | B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> ) |
|-------|-----------|------------|-----------|------------------------------------|
| Tl    | 0,0803(3) | 0,7355(6)  | 0,4345(3) | 0,11(4)                            |
| Mn(1) | 1/4       | 1/4        | 1/2       | 0,17(9)                            |
| Mn(2) | 0         | 0,264(2)   | 1/4       | 0,17(9)                            |
| F(1)  | 0,1072(3) | 0,255(1)   | 0,4395(4) | 0,33(6)                            |
| F(2)  | 0,2493(5) | -0,0160(9) | 0,4657(5) | 0,8(1)                             |
| F(3)  | 0,0712(5) | 0,0444(9)  | 0,1857(7) | 1,1(1)                             |
| F(4)  | 0,0697(5) | 0,4406(8)  | 0,1880(5) | 0,18(9)                            |
| O     | 0,2658(4) | 0,3260(7)  | 0,2985(5) | 0,11(4)                            |
| H(1)  | 0,3200(9) | 0,394(2)   | 0,293(1)  | 2,1(2)                             |
| H(2)  | 0,2021(7) | 0,383(1)   | 0,249(1)  | 1,5(2)                             |

Tableau L: Paramètres structuraux de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K.

|              | O-H...F       | O...F    | O-H     | H...F   |
|--------------|---------------|----------|---------|---------|
| Intr chaîne  | O-H(2)...F(4) | 2,771(8) | 0,98(1) | 1,82(1) |
| Inter chaîne | O-H(1)...F(3) | 2,627(9) | 0,88(1) | 1,76(3) |
|              | O-H(2)...F(2) | 2,800(7) | 0,98(1) | 2,56(1) |

Tableau LI: Distances interatomiques sélectionnées dans  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K.

## IV.4.2. Structure magnétique

### II.4.2.1. à champ nul

Lorsque l'on compare les spectres de diffraction neutronique à 20 K et à 1,3 K, on observe l'apparition de nouvelles raies purement magnétiques qui sont isolées sur le spectre différence (20 K - 1,3 K) (Fig.97). Elles s'indexent dans la même maille que celle nucléaire avec les paramètres suivants à 1,3 K:

$$a = 13,677(2) \text{ \AA}$$

$$b = 6,5841(8) \text{ \AA}$$

$$c = 10,386(1) \text{ \AA}$$

$$\beta = 103,12(1)^\circ$$

L'étude de l'évolution des intensités des raies magnétiques [210] et  $[\bar{3}01]$  en fonction de la température permet de déterminer la température d'ordre  $T_N$  qui est de 8,1(3) K (Fig.98). Différentes configurations magnétiques ont été essayées et une seule solution converge avec un facteur de reliabilité magnétique  $R_M=0,16$  et les facteurs de reliabilité  $R_P=0,06$ ,  $R_{WP}=0,099$ ,  $R_B=0,042$  obtenus avec 54 réflexions nucléaires, 52 magnétiques et 24 paramètres affinés. La figure 99 représente la comparaison entre le spectre expérimental et celui calculé à partir des structures nucléaire et magnétique.

Le modèle obtenu se décrit par un arrangement antiferromagnétique des moments magnétiques le long de la direction des chaînes avec une contribution magnétique uniquement selon les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  (Fig.100). Leur projection correspond à une composante de 1,6(1)  $\mu_B$  le long de l'axe  $\vec{a}$  et à une composante de 3,37(6)  $\mu_B$  le long de l'axe  $\vec{c}$ , le moment total du manganèse étant de 3,39(6)  $\mu_B$ . Les moments magnétiques des atomes Mn(1) sont couplés antiferromagnétiquement à ceux de Mn(2) à l'intérieur d'une même chaîne et ils sont couplés ferromagnétiquement entre deux chaînes voisines le long de l'axe  $\vec{c}$  obéissant ainsi aux lois du groupe magnétique  $P2'/c'$ . La valeur relativement élevée du facteur de reliabilité magnétique peut correspondre à une légère déformation structurale lors de l'établissement de l'ordre magnétique ou à une non-colinéarité des moments magnétiques. Le faible nombre de raies magnétiques ne

permet pas d'en tenir compte. La comparaison entre les intensités observées et calculées se trouve dans le tableau LII.

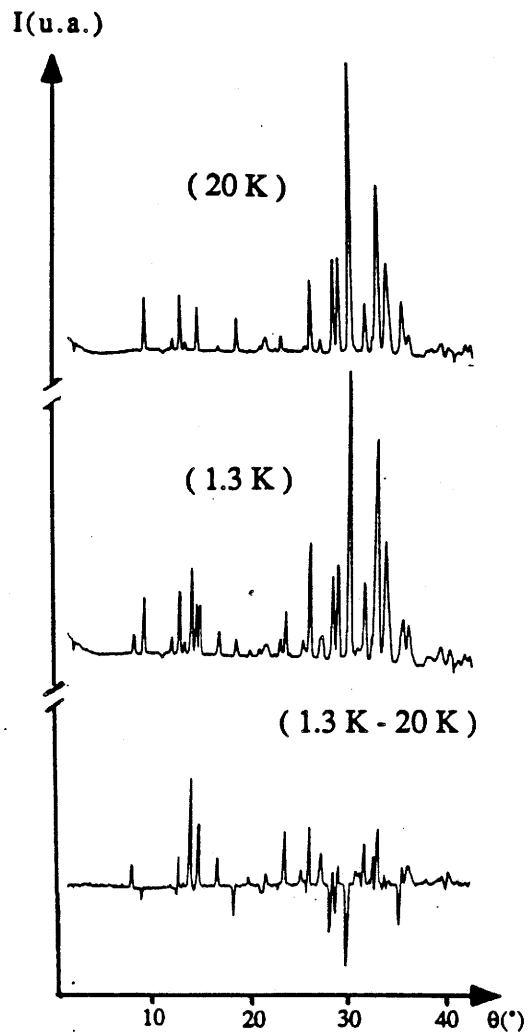


Fig.97: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{TiMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K, 1,3 K et leur différence.



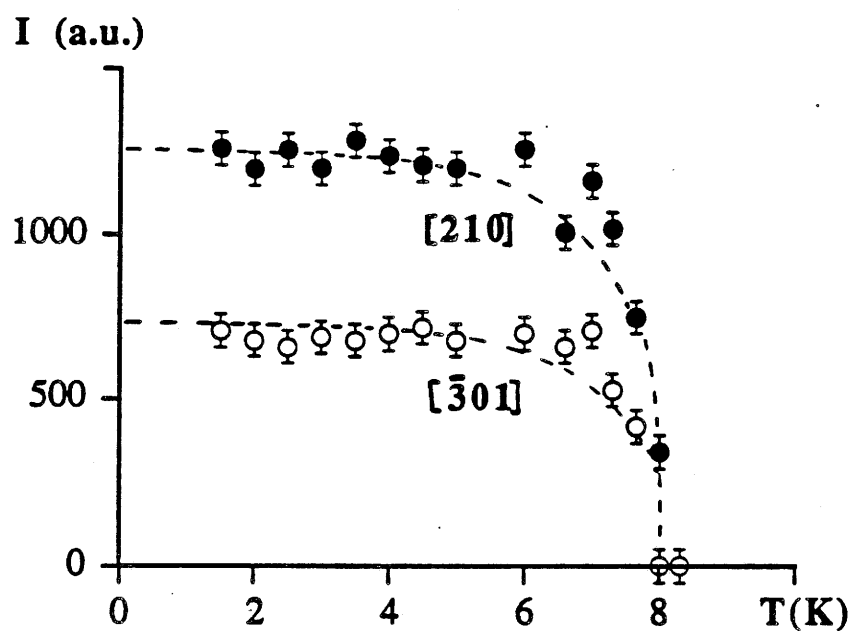


Fig.98: Evolution thermique de l'intensité des raies [210] et  $\bar{3}01$  de  $\text{TiMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

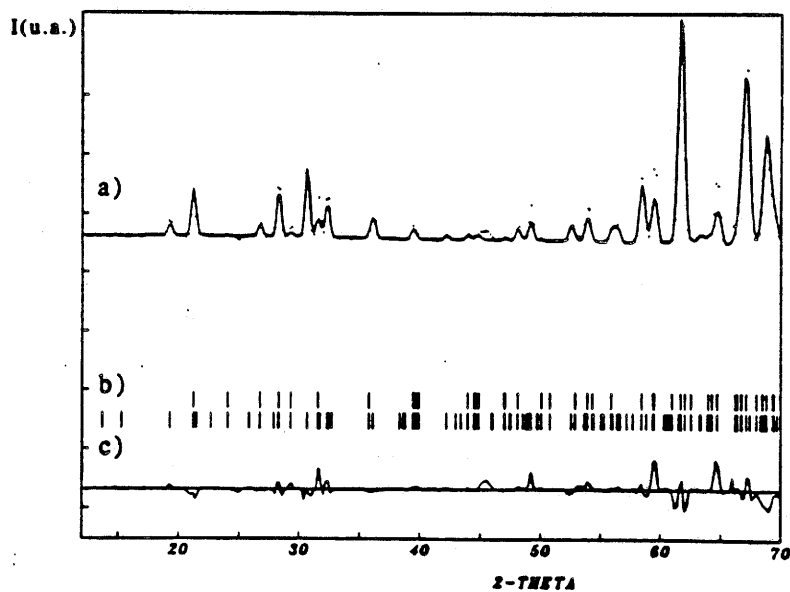


Fig.99: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{TiMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 1,3 K [a) spectre calculé et points expérimentaux; b) positions des raies nucléaires; c) positions des raies magnétiques].

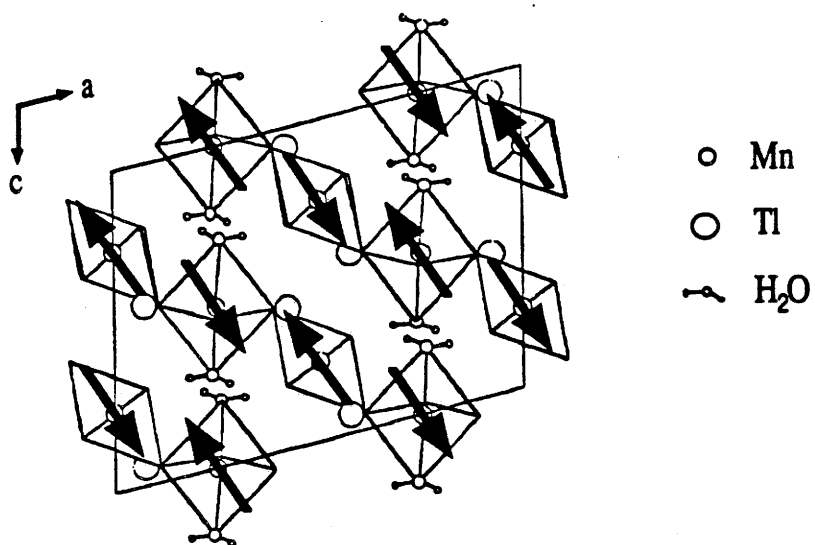


Fig.100: Structure magnétique de TIMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

| h k l         | 2θ(°) | I <sub>M</sub> (calc.) | I <sub>M</sub> (obs.) |
|---------------|-------|------------------------|-----------------------|
| 1 0 1         | 19,90 | 25221                  | 27750                 |
| 2 1 0         | 31,25 | 128605                 | 120425                |
| $\bar{3}$ 0 1 | 32,89 | 62387                  | 73525                 |
| 0 1 2         | 36,65 | 37852                  | 35277                 |
| $\bar{1}$ 0 3 | 42,74 | 6148                   | 9697                  |
| 1 2 1         | 49,70 | 37216                  | 64504                 |
| $\bar{4}$ 1 2 | 53,04 | 35493                  | 30222                 |
| $\bar{3}$ 2 1 | 56,89 | 30039                  | 35147                 |
| 5 0 1         | 62,15 | 7416                   | 7557                  |
| $\bar{2}$ 1 4 | 63,68 | 8548                   | 11211                 |
| $\bar{1}$ 2 3 | 63,83 | 13223                  | 15455                 |
| $\bar{5}$ 0 3 | 64,35 | 9558                   | 9324                  |
| 4 1 2         | 64,55 | 9309                   | 9709                  |

Tableau LII: Intensités magnétiques calculées et observées pour TIMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O à 1,3 K.

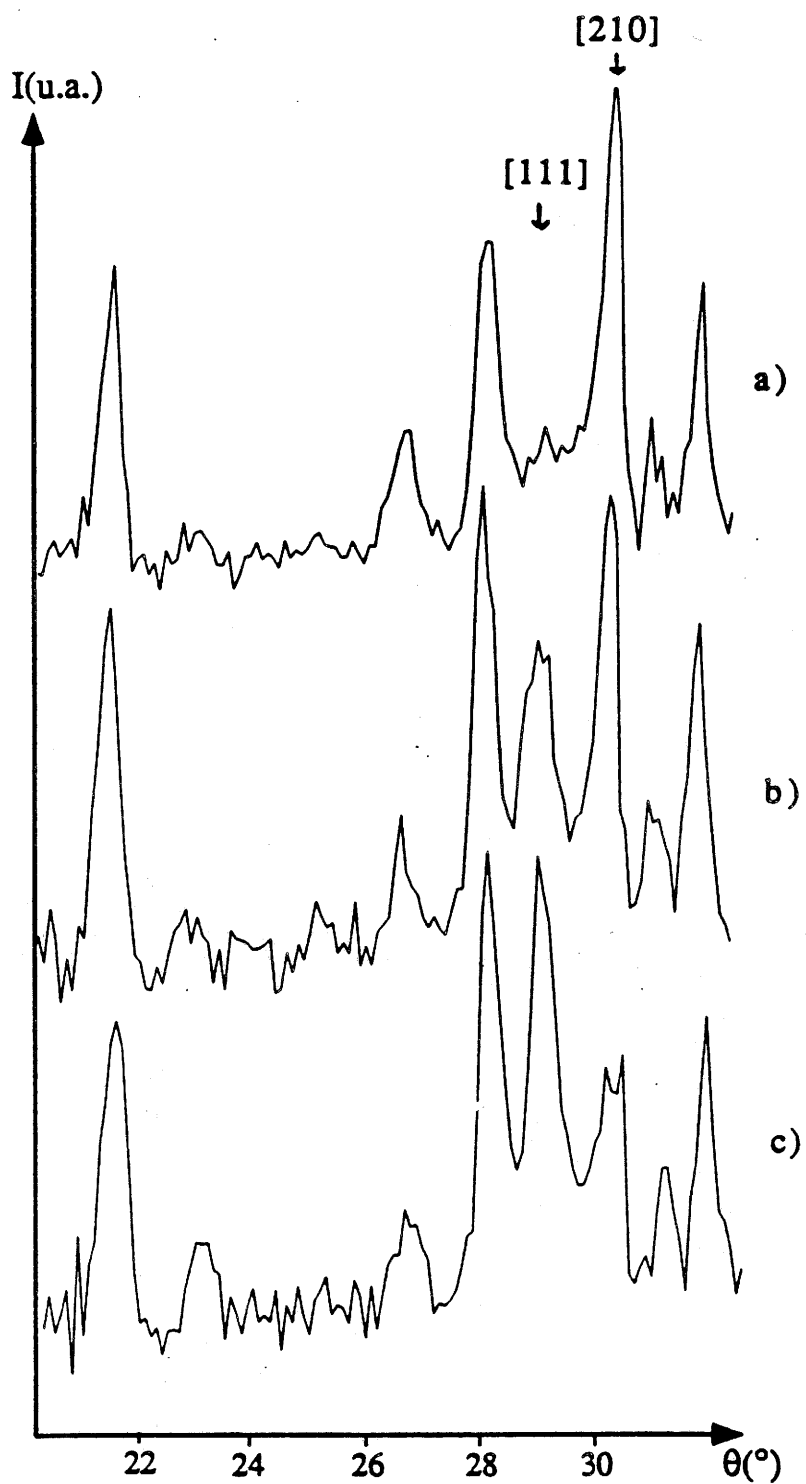


Fig.101: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtenus en champ nul (a) et à  $H=2$  T (b) et 4 T (c) ( $T=2$  K).

#### IV.4.2.2. Evolution en fonction du champ magnétique

De part son comportement magnétique,  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été étudié à basse température (2 K) entre  $H=0$  et  $H=5$  T sur le diffractomètre D20 équipé d'une bobine supraconductrice et utilisant une longueur d'onde de 2,41 Å. Un changement de structure magnétique apparaît nettement autour de 2 T (Fig.101). Il se manifeste par la diminution brutale de l'intensité de la raie magnétique principale [210] et par l'apparition simultanée de la raie [111] (Fig.102). Une tentative d'affinement de la structure magnétique à 3 T a été effectuée sur un domaine angulaire allant de 20 à 49,5°. La faible statistique de l'enregistrement entraînant une mauvaise qualité du bruit de fond rend l'affinement assez difficile. Aucune solution raisonnable n'a pu être retenue.

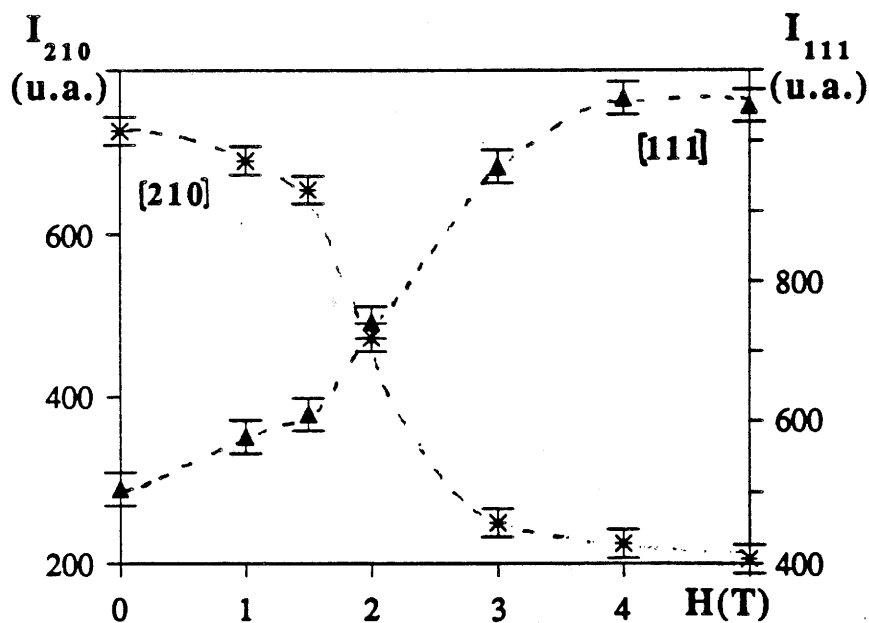


Fig.102: Variation de l'intensité des raies magnétiques [210] et [111] en fonction du champ magnétique.

## IV.5. Etude magnétique

### IV.5.1. Rappel sur les propriétés de $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La susceptibilité molaire de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été mesurée sur monocristaux entre 4,2 K et 140 K selon trois axes principaux de la structure (Fig.103). Le large maximum observé à 42 K indique un comportement magnétique de basse dimensionnalité. En dessous de 10 K, la susceptibilité augmente brutalement le long de l'axe des chaînes, laissant présager l'établissement d'un ordre antiferromagnétique dirigé selon cet axe [16]. De plus, des mesures de l'aimantation de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température ont permis de détecter un faible moment ferromagnétique dû à un phénomène de "canting" des moments d'environ  $1,5^\circ$  le long des chaînes.

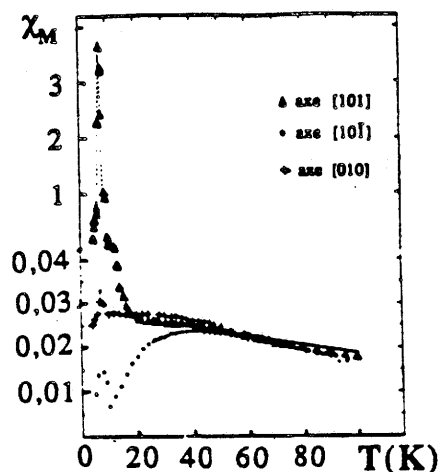


Fig.103: Mesures de susceptibilité alternative effectuées sur  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (d'après [16]).

### IV.5.2. $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur poudre à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID. Les contributions diamagnétiques ont été prises en compte dans toutes les mesures.

La figure 104 représente la variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Celle-ci suit une loi de Curie-Weiss au dessus de 30 K avec  $\theta_p = -40(2)$  K et  $C_m = 3,1$ . Elle est similaire à celles observées pour les composés isotypes du rubidium ou du potassium avec un large minimum à 25 K et un minimum étroit à 8 K [15,16]. Le premier minimum est dû à des interactions 1D à l'intérieur des chaînes Mn-F-Mn et le second correspond à l'établissement d'un ordre tridimensionnel. Le modèle de FISHER adapté pour des chaînes de longueur finie par SMITH et FRIEDBERG a été utilisé afin de calculer l'intégrale d'échange intr chaîne [17,18]. L'expression pour des chaînes antiferromagnétiques de longueur finies de type Heisenberg est la suivante:

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{(n+1)3kT} \left[ (n+1) \frac{1+u}{1-u} - 2u \frac{1-u^{n+1}}{(1-u)^2} \right]$$

avec  $u = \coth K - 1/K$  et  $K = 2JS(S+1)/kT$ ;

$N$  est le nombre total de spin,  $(n+1)$  est le nombre total de spins par chaîne et les autres constantes ont leur signification habituelle.

L'affinement de la courbe expérimentale aboutit à une constante d'échange  $J/k$  de -3,9 K et à un facteur  $g$  de 2,05. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles précédemment obtenues pour  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $J/k = -5,6\text{K}$  et  $g = 2,05$  et pour  $\text{KMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $J/k = -6,5\text{K}$  et  $g = 2,05$  [15,16].

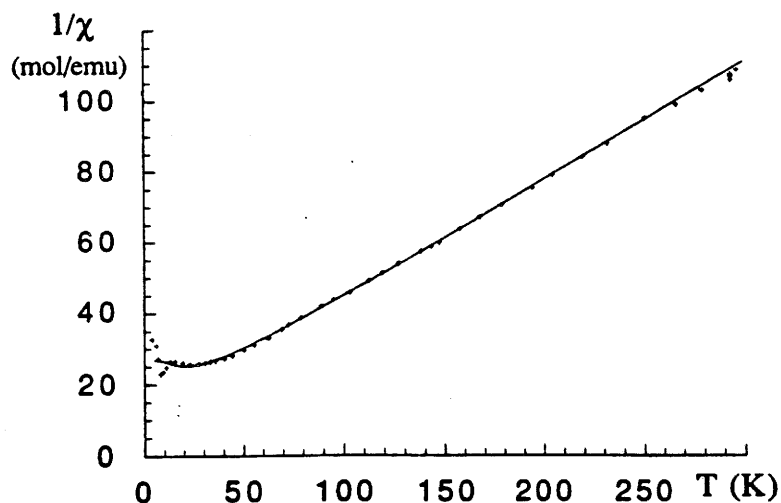


Fig.104: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La variation de l'aimantation de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en fonction du champ magnétique est représentée à 2 K à la figure 105. Un phénomène

d'hystérésis apparaît nettement. L'allure de la courbe est caractéristique d'une transition de type spin-flop dont le champ critique est situé ici vers 1,2 T. A 5 T, l'aimantation atteint une valeur de  $0,47 \mu_B$  très éloignée de celle attendue à saturation ( $\approx 4 \mu_B$ ). Pour cette raison, des mesures à plus haut champ ont été poursuivies au S.N.C.I. à Grenoble. Aucune transition supplémentaire n'a été observée, l'aimantation augmentant d'une façon monotone jusqu'à  $1 \mu_B$  à 12 T. Des mesures sous champ pulsé seront poursuivies jusqu'à 40 T à Toulouse.

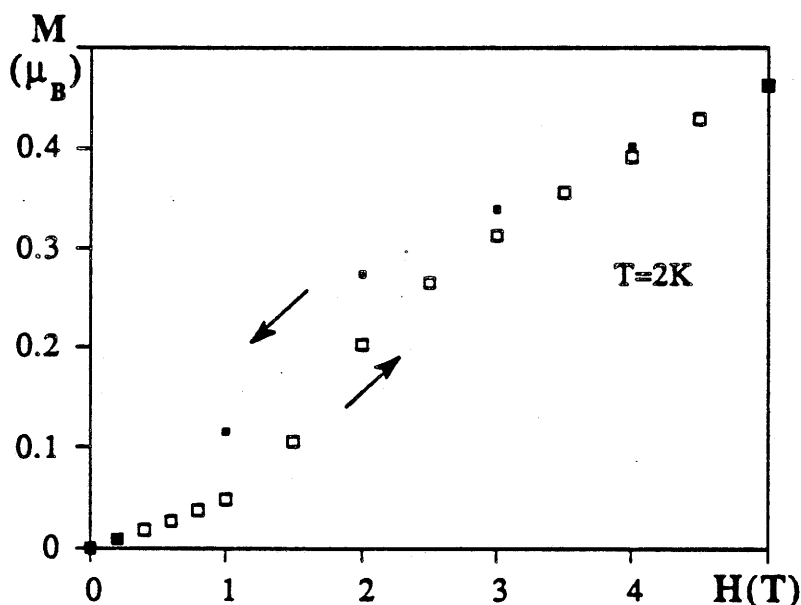


Fig.105: Variation de l'aimantation de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en fonction du champ magnétique.

#### IV.6. Discussion

$\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  adoptent tous deux le même arrangement antiferromagnétique à l'intérieur des chaînes. La variation thermique de leur susceptibilité réciproque est similaire et caractérise un antiferromagnétisme monodimensionnel. Cependant, le couplage magnétique interchaînes est différent entre les deux composés. Pour le premier, les moments magnétiques sont couplés ferromagnétiquement entre deux chaînes le long de l'axe  $\vec{c}$ , tandis que dans le second, ils sont couplés antiferromagnétiquement. Cette différence de couplage

interchaîne semble avoir un rôle décisif dans le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique. En effet, pour le premier on observe une saturation progressive des moments avec le champ magnétique, tandis que le second présente une transition de type spin-flop. Le couplage prépondérant entre deux octaèdres de manganèse trivalent appartenant à deux chaînes différentes ne peut s'opérer que par superéchange selon l'enchaînement Mn-O-H...F-Mn, la liaison hydrogène pontant les deux anions. Selon les règles semi-empiriques de GOODENOUGH-KANAMORI, les seules interactions magnétiques possibles existent par double corrélation ou par délocalisation entre les orbitales  $e_g$  du manganèse ( $e_g-p_\sigma-p_\sigma'-e_g$ ) et elles correspondent à un couplage ferromagnétique. Celui-ci s'effectue selon l'axe  $\vec{c}$  entre deux Mn(1) dans  $RbMnF_4, H_2O$  à travers l'enchaînement Mn(1)-O-H(2)...F(2)-Mn(1), tandis que dans  $TlMnF_4, H_2O$ , il s'opère entre Mn(1) et Mn(2) à travers l'enchaînement Mn(1)-O-H(1)...F(3)-Mn(2). Cette interaction étant la plus faible, elle doit être la première à se découpler lors de la transition spin-flop de  $TlMnF_4, H_2O$ . Cependant, il n'a pas été possible de le vérifier par diffraction des neutrons. Une étude de la transition magnétique sous champ s'avère nécessaire sur monocristal.

L'arrangement antiferromagnétique est caractéristique des fluorures de manganèse trivalent possédant une structure antiferrodistorsive avec un angle de recouvrement entre les orbitales mises en jeu dans l'enchaînement  $\overline{Mn-F-Mn}$  éloigné de  $180^\circ$ . Ainsi, dans  $Tl(Rb)MnF_4, H_2O$  et dans  $TlMnF_4$ , l'angle  $\overline{Mn-F-Mn}$  se situe entre  $138$  et  $146^\circ$ .



## V. $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ : UN NOUVEAU TYPE STRUCTURAL DERIVANT DE LA WEBERITE

### V.1. Rappel sur les différents types structuraux de la wébérite

La structure de la wébérite naturelle  $\text{Na}_2\text{Mg}^{\text{II}}\text{Al}^{\text{III}}\text{F}_7$  a été résolue par A. BYSTRÖM en 1944 [19]; cette phase cristallise dans le système orthorhombique (groupe spatial  $\text{Imm}2$ ). Elle est constituée par un enchaînement d'octaèdres  $[\text{Al}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$  et  $[\text{Mg}^{\text{II}}\text{F}_6]^{4-}$  dans lequel tous les sommets des octaèdres  $[\text{Mg}^{\text{II}}\text{F}_6]^{4-}$  et quatre sommets des octaèdres  $[\text{Al}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$  sont mis en commun, l'ensemble constituant une charpente  $[\text{MgAlF}_7]^{2-}$  (Fig.106). Cette structure comporte une grande analogie avec celle de la variété hexagonale des bronzes de tungstène et de la structure pyrochlore. En effet, dans les trois réseaux les octaèdres constituent des couches comportant des tunnels de section hexagonale et triangulaire (Fig.106a). Dans les bronzes hexagonaux ces couches sont directement liées entre elles par les sommets. Dans la wébérite elles sont associées par les octaèdres  $[\text{Al}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$  mettant en commun quatre de leurs sommets (Fig.106b); ces octaèdres interviennent en revanche par leurs six sommets dans la structure pyrochlore. Le mode d'enchaînement des polyèdres dans la wébérite naturelle fait apparaître deux types de sites pour les atomes de sodium: un site (4d) localisé au centre de la section hexagonale (coordinnence [2+6]); un site (4c) dans lequel l'atome de sodium, situé entre les couches, est entouré de huit atomes de fluor formant un cube distordu (coordinnence [4+4]) (Fig.107). La structure wébérite de formulation générale  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$  peut également être décrite comme formée de chaînes en zig-zag d'octaèdres  $[\text{M}^{\text{II}}\text{F}_6]^{4-}$  à sommets communs connectés par des octaèdres  $[\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ . Elle présente généralement une symétrie orthorhombique; les chaînes  $[\text{M}^{\text{II}}\text{F}_5]_n^{3n-}$  étant alors toutes parallèles à l'axe  $\vec{a}$  de la maille (Fig.108a) [20-25]. Cependant, certaines phases de formulation  $\text{Na}_2\text{MnM}^{\text{III}}\text{F}_7$  possèdent une symétrie trigonale favorisée probablement par la présence d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  de plus grande taille [26,27]. Les chaînes d'ion divalent s'associent dans ce cas parallèlement pour former des couches

$[M_2^{II} M^{III} F_{10}]_n^{3-}$  et pivotent d'un angle de  $60^\circ$  entre chaque couche prenant ainsi trois directions différentes à l'intérieur d'une même maille (Fig.108c). Un arrangement structural intermédiaire a également été observé pour  $Na_2CuFeF_7$  et  $Na_2CuGaF_7$  dans lesquels seulement deux directions des chaînes existent le long des axes  $[\bar{1}10]$  et  $[110]$  appartenant à la symétrie monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  (Fig.108b) [28,29].

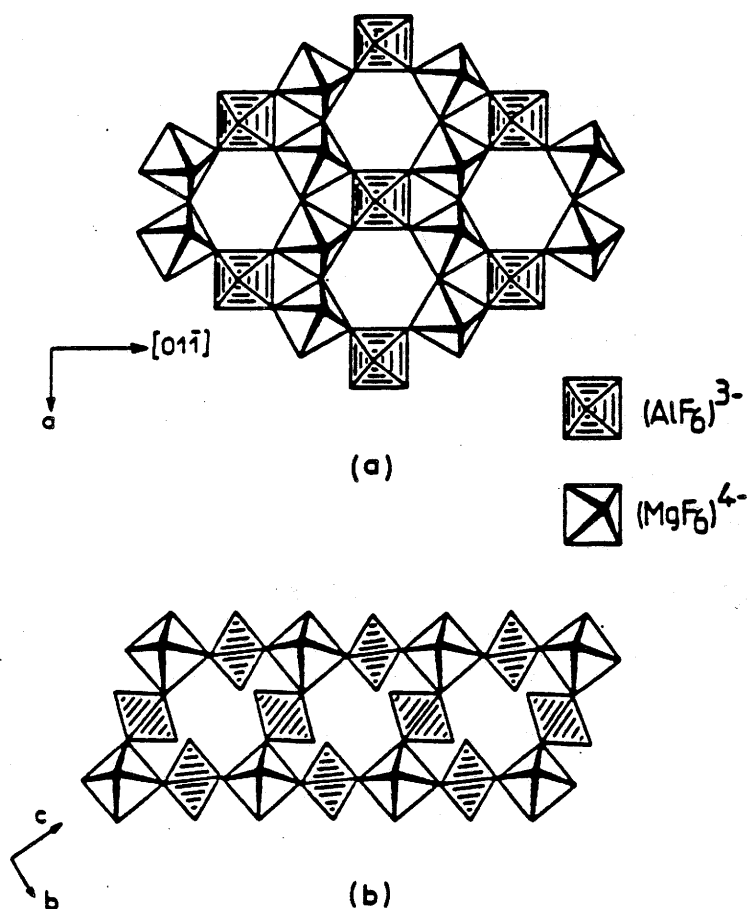


Fig.106: Structure de la wébérite  $Na_2MgAlF_7$ :

- a) Projection idéalisée des couches d'octaèdres sur le plan (011).
- b) Connexion des couches par les octaèdres  $[AlF_6]^{3-}$ .

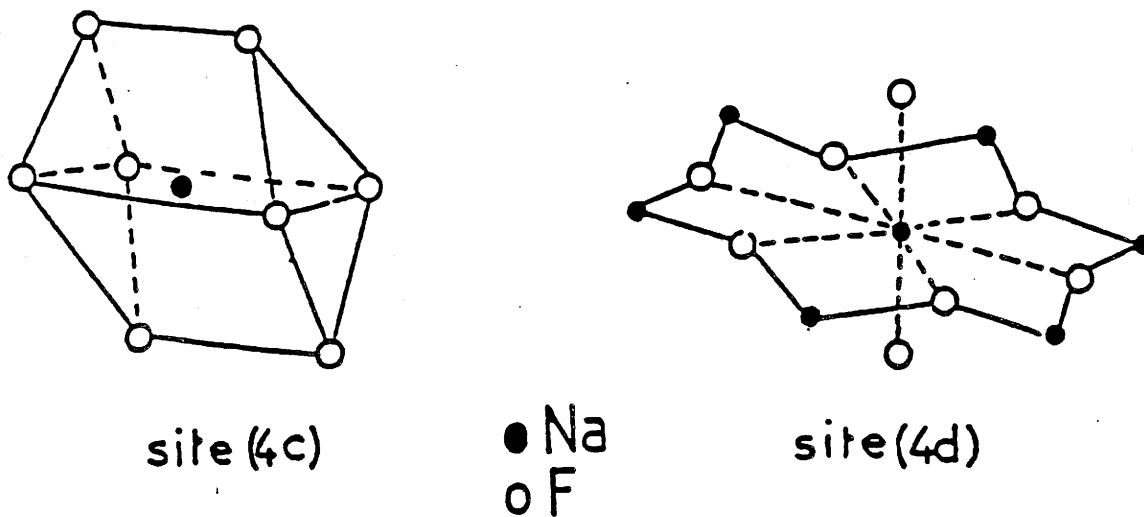


Fig.107: Environnements du sodium dans  $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ .

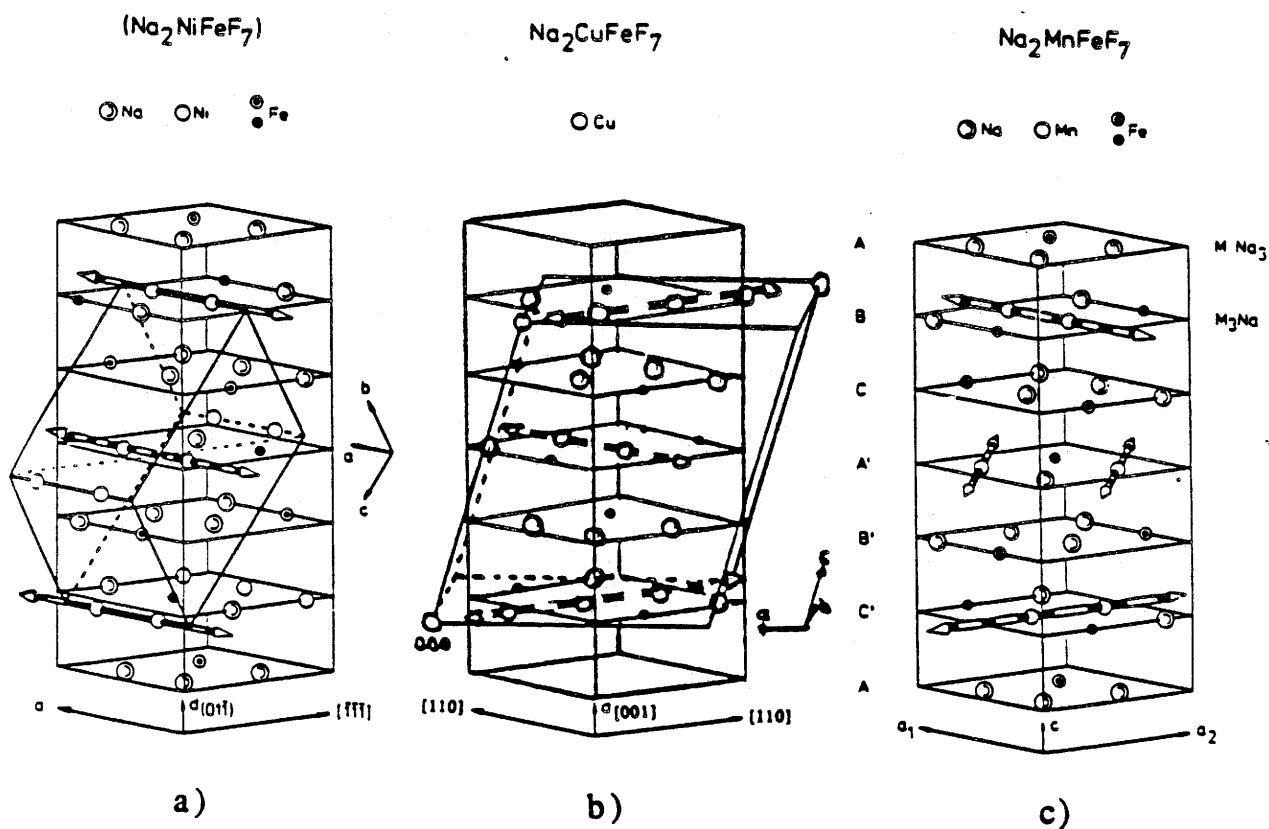


Fig.108: Relations entre les wéberites orthorhombique (a), monoclinique (b) et trigonale (c).

[Les flèches indiquent la direction des chaînes  $[\text{MIF}_5]_n^{3n-}$ ].

## V.2. Synthèse

Les échantillons polycristallins de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$  et de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$  ont été préparés à l'état solide à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques des fluorures élémentaires. La réaction est effectuée en tube scellé de platine à  $750^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Après broyage en atmosphère sèche, le mélange est recuit plusieurs fois afin d'éliminer les traces de composés binaires intermédiaires et des composés de départ. L'analyse radiocristallographique des poudres a cependant révélé la présence de traces persistantes de  $\text{CoF}_2$ , de  $\text{AlF}_3$  ou de  $\text{CrF}_3$  et de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ou de  $\text{Na}_3\text{CrF}_6$ .  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$  est de couleur rose et  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$  est de couleur verte.

Dans un second temps, des monocristaux ont été obtenus pour  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$  après fusion d'environ 10 g de poudre à  $820^\circ\text{C}$ , suivie d'un refroidissement de  $3^\circ\text{C/h}$  jusqu'à la température ambiante.

## V.3. Détermination de la structure de $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ sur monocristal par rayons X

### V.3.1. Détermination de la structure

L'examen des clichés de Laue, de Weissenberg et de précession fait apparaître clairement une symétrie monoclinique: les extinctions systématiques  $hkl:h+k=2n+1$  et  $h0l:l=2n+1$  sont compatibles avec les groupes d'espace  $C2/c$  et  $Cc$ . Les paramètres  $a$  et  $b$  de la maille apparaissent voisins de  $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$ , tandis que le paramètre  $c$  est doublé. Leur affinement a été réalisé par la méthode de Pawley à partir d'un diffractogramme X [30].

L'enregistrement des intensités a été effectué à l'aide d'un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Elles ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation et d'absorption. Le tableau LIII résume les caractéristiques cristallographiques et les conditions d'acquisition des données. Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme SHELX76 [31]. Les coefficients de diffusion atomique ainsi que les termes de dispersion anormale sont tirés des Tables Internationales de Cristallographie [32].

Le schéma de pondération  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  a été adopté et le paramètre d'extinction isotropique  $e$  a été pris en compte de façon à ce

que  $F_c = F(1-10^{-4}.e.F^2/\sin\theta)$ . Les facteurs de reliabilité utilisés dans ce cas sont:

$$R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma F_o$$

$$R_w = [\Sigma w (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}.$$

La structure a été résolue dans le groupe d'espace  $C2/c$ . Les sites des atomes de cobalt ont été trouvés par déconvolution de la fonction de Patterson et ceux des atomes d'aluminium, de sodium et de fluor ont été localisés par des transformées de Fourier successives. Un premier calcul prenant en compte des facteurs d'agitation thermique isotrope converge avec les facteurs de reliabilité  $R = 0,058$  et  $R_w = 0,055$ . L'affinement final conduit aux facteurs de reliabilité  $R = 0,021$  et  $R_w = 0,022$ , avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les tableaux LIV et LV rassemblent les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation anisotrope. Les distances et les angles sont donnés dans le tableau LVI.

### V.3.2. Description de la structure

La projection sur le plan (010) de la structure est représentée à la figure 109a. Tout comme la wébérite orthorhombique, la structure est constituée par des couches  $[M_2^{II}M^{III}F_{10}]_n^{3n-}$  contenues dans le plan (001) et dans lesquelles les ions  $M^{II}$  forment des chaînes infinies d'octaèdres reliés par les sommets en position trans. Les ions  $Co^{2+}$  sont en sites octaédriques; les distances Co-F étant comprises entre 2,00 et 2,02 Å conformément à la somme des rayons ioniques d'après SHANNON: 2,03 Å [33]. Les chaînes sont alternativement constituées par deux angles  $\widehat{Co(1)-F-Co(2)}$  de  $125,5^\circ$  et de  $126,6^\circ$ . Des relations basées sur les orientations relatives des chaînes  $[M^{II}F_5]_n^{3n-}$  dans les couches  $[M_2^{II}M^{III}F_{10}]_n^{3n-}$  successives ont été mises en évidence par YAKUBOVITCH et al. [28] et sont représentées à la figure 108.

| <u>Données cristallographiques:</u>                |   |
|--|---|
| Symétrie   | monoclinique  |
| Conditions d'existence                             | hkl: $h+k=2n$ ; h0l: $l=2n$   |
| Groupe d'espace                                    | C2/c, Z=16  |
| Paramètres de maille                               | a = 12,3777(4) Å<br>b = 7,2100(3) Å<br>c = 24,0192(9) Å<br>β = 99,670(2)°<br>V = 2113,1(1) Å <sup>3</sup> |
| Taille du cristal                                  | ρ <sub>calc.</sub> = 3,33 g.cm <sup>-3</sup><br>0,20 x 0,14 x 0,20 mm                                     |
| F(000)   | 2000  |
| <u>Conditions d'acquisition des données:</u>       |   |
| Radiation  | Mo Kα   |
| Gamme de balayage                                  | sinθ/λ < 0,704  |
| Mode de balayage                                   | mode ω  |
| Angle de balayage (°)                              | 0,8 + 0,35 tgθ  |
| Temps de mesure                                    | 120 s   |
| Gammes de mesure                                   | -16 ≤ h ≤ 16<br>-10 ≤ k ≤ 10<br>-30 ≤ l ≤ 30  |
| Réflexions balayées                                | 12059   |
| Réflexions non nulles                              | 9067  |
| Réflexions utilisées pour le calcul<br>[I > 3σ(I)] | 2403  |
| Nombre de paramètres affinés                       | 207   |
| Maximum Δ/σ  | < 0,06  |
| Coefficient d'absorption                           | μ = 36,45 cm <sup>-1</sup>  |
| Coefficient d'extinction                           | ε = 38(1).10 <sup>-5</sup>  |

Tableau LIII: Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour Na<sub>2</sub>CoAlF<sub>7</sub>.

| Atome | Site | Symétrie  | x          | y          | z          | B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )* |
|-------|------|-----------|------------|------------|------------|------------------------------------|
| Na(1) | 4a   | $\bar{1}$ | 0          | 0          | 0          | 2,52(6)                            |
| Na(2) | 4b   | $\bar{1}$ | 0          | 1/2        | 0          | 3,00(7)                            |
| Na(3) | 4c   | $\bar{1}$ | 1/4        | 1/4        | 0          | 4,13(9)                            |
| Na(4) | 4e   | 2         | 0          | 0,2853(2)  | 1/4        | 2,87(6)                            |
| Na(5) | 8f   | 1         | 0,2469(1)  | 0,0456(2)  | 0,24761(4) | 1,96(4)                            |
| Na(6) | 8f   | 1         | 0,3732(1)  | 0,0089(2)  | 0,12145(5) | 2,49(4)                            |
| Co(1) | 8f   | 1         | 0,12240(3) | 0,01138(4) | 0,37239(1) | 0,672(8)                           |
| Co(2) | 8f   | 1         | 0,37334(3) | 0,26382(4) | 0,37400(2) | 0,646(8)                           |
| Al(1) | 4d   | $\bar{1}$ | 1/4        | 1/4        | 1/2        | 0,66(3)                            |
| Al(2) | 4e   | 2         | 1/2        | 0,2522(1)  | 1/4        | 0,65(3)                            |
| Al(3) | 8f   | 1         | 0,1264(1)  | 0,2651(1)  | 0,12584(4) | 0,62(2)                            |
| F(11) | 8f   | 1         | 0,1680(1)  | 0,0930(2)  | 0,4530(1)  | 1,53(5)                            |
| F(12) | 8f   | 1         | 0,3503(1)  | 0,2767(2)  | 0,4546(1)  | 1,46(5)                            |
| F(13) | 8f   | 1         | 0,1723(1)  | 0,4493(2)  | 0,4687(1)  | 1,46(5)                            |
| F(21) | 8f   | 1         | 0,4225(1)  | 0,0751(2)  | 0,2093(1)  | 1,32(5)                            |
| F(22) | 8f   | 1         | 0,3949(1)  | 0,2580(2)  | 0,2933(1)  | 1,36(5)                            |
| F(23) | 8f   | 1         | 0,4242(1)  | 0,4372(2)  | 0,2092(1)  | 1,42(5)                            |
| F(31) | 8f   | 1         | 0,2618(1)  | 0,3155(2)  | 0,1126(1)  | 1,42(5)                            |
| F(32) | 8f   | 1         | 0,0083(1)  | 0,2118(2)  | 0,3599(1)  | 1,43(5)                            |
| F(33) | 8f   | 1         | 0,1738(1)  | 0,0305(2)  | 0,1401(1)  | 1,29(5)                            |
| F(34) | 8f   | 1         | 0,0877(1)  | 0,2210(2)  | 0,0511(1)  | 1,45(5)                            |
| F(35) | 8f   | 1         | 0,0783(1)  | 0,4985(2)  | 0,1115(1)  | 1,30(4)                            |
| F(36) | 8f   | 1         | 0,1652(1)  | 0,3109(2)  | 0,2008(1)  | 1,28(5)                            |
| F(4)  | 8f   | 1         | 0,4704(1)  | 0,3255(2)  | 0,0948(1)  | 1,27(5)                            |
| F(5)  | 8f   | 1         | 0,2173(1)  | 0,1996(2)  | 0,3418(1)  | 1,26(5)                            |

Tableau LIV: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope de Na<sub>2</sub>CoAlF<sub>7</sub>

$$[*B_{eq} = 8\pi^2/3 \sum_i \sum_j a_i \cdot a_j \cdot U_{ij}(\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)].$$

| Atome | Site | Symétrie  | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Na(1) | 4a   | $\bar{1}$ | 345(9)   | 214(8)   | 350(9)   | -124(7)  | -79(7)   | -30(7)   |
| Na(2) | 4b   | $\bar{1}$ | 277(9)   | 442(10)  | 453(11)  | 183(8)   | 159(8)   | 63(8)    |
| Na(3) | 4c   | $\bar{1}$ | 549(15)  | 432(11)  | 656(16)  | 227(9)   | 299(13)  | 188(9)   |
| Na(4) | 4e   | 2         | 387(12)  | 268(8)   | 478(13)  | 0        | 201(10)  | 0        |
| Na(5) | 8f   | 1         | 238(6)   | 218(5)   | 276(6)   | 85(4)    | 11(5)    | 44(4)    |
| Na(6) | 8f   | 1         | 317(6)   | 474(7)   | 142(5)   | -104(5)  | -2(4)    | 17(5)    |
| Co(1) | 8f   | 1         | 77(1)    | 88(1)    | 91(1)    | -5(1)    | 16(1)    | -1(1)    |
| Co(2) | 8f   | 1         | 83(1)    | 79(1)    | 86(1)    | 0(1)     | 22(1)    | -4(1)    |
| Al(1) | 4d   | $\bar{1}$ | 91(6)    | 111(4)   | 51(5)    | -9(3)    | 20(4)    | -3(3)    |
| Al(2) | 4e   | 2         | 86(6)    | 98(4)    | 62(5)    | 0        | 15(4)    | 0        |
| Al(3) | 8f   | 1         | 75(3)    | 63(3)    | 97(3)    | 3(2)     | 12(2)    | -10(2)   |
| F(11) | 8f   | 1         | 190(7)   | 252(7)   | 133(7)   | -87(6)   | 4(5)     | -58(6)   |
| F(12) | 8f   | 1         | 178(8)   | 254(7)   | 145(8)   | -32(6)   | 94(6)    | -41(6)   |
| F(13) | 8f   | 1         | 202(7)   | 207(7)   | 142(7)   | 26(6)    | 16(6)    | 58(6)    |
| F(21) | 8f   | 1         | 185(7)   | 175(6)   | 133(7)   | -50(5)   | 2(5)     | -40(5)   |
| F(22) | 8f   | 1         | 163(8)   | 249(7)   | 125(8)   | -15(5)   | 80(6)    | -13(5)   |
| F(23) | 8f   | 1         | 194(7)   | 192(7)   | 148(7)   | 57(6)    | 9(6)     | 52(6)    |
| F(31) | 8f   | 1         | 108(7)   | 177(6)   | 263(8)   | -2(6)    | 56(6)    | -46(5)   |
| F(32) | 8f   | 1         | 118(7)   | 170(6)   | 262(8)   | 5(6)     | 55(6)    | 46(5)    |
| F(33) | 8f   | 1         | 178(7)   | 78(6)    | 228(7)   | 8(5)     | 12(5)    | 5(5)     |
| F(34) | 8f   | 1         | 216(8)   | 182(7)   | 136(7)   | -37(5)   | -14(6)   | -39(6)   |
| F(35) | 8f   | 1         | 182(6)   | 83(6)    | 220(7)   | 19(5)    | 10(5)    | 16(5)    |
| F(36) | 8f   | 1         | 191(8)   | 153(6)   | 130(7)   | -21(5)   | -10(6)   | 4(6)     |
| F(4)  | 8f   | 1         | 110(7)   | 179(6)   | 193(7)   | -19(6)   | 28(5)    | 46(5)    |
| F(5)  | 8f   | 1         | 120(7)   | 164(6)   | 193(8)   | 29(6)    | 27(5)    | -34(5)   |

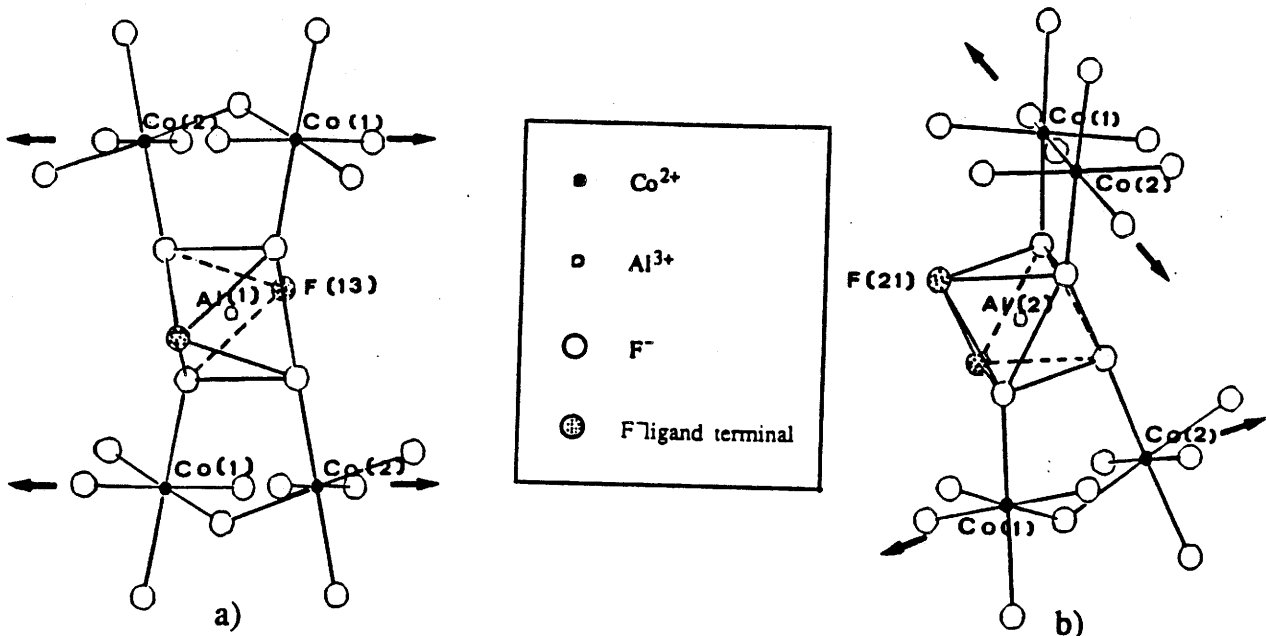
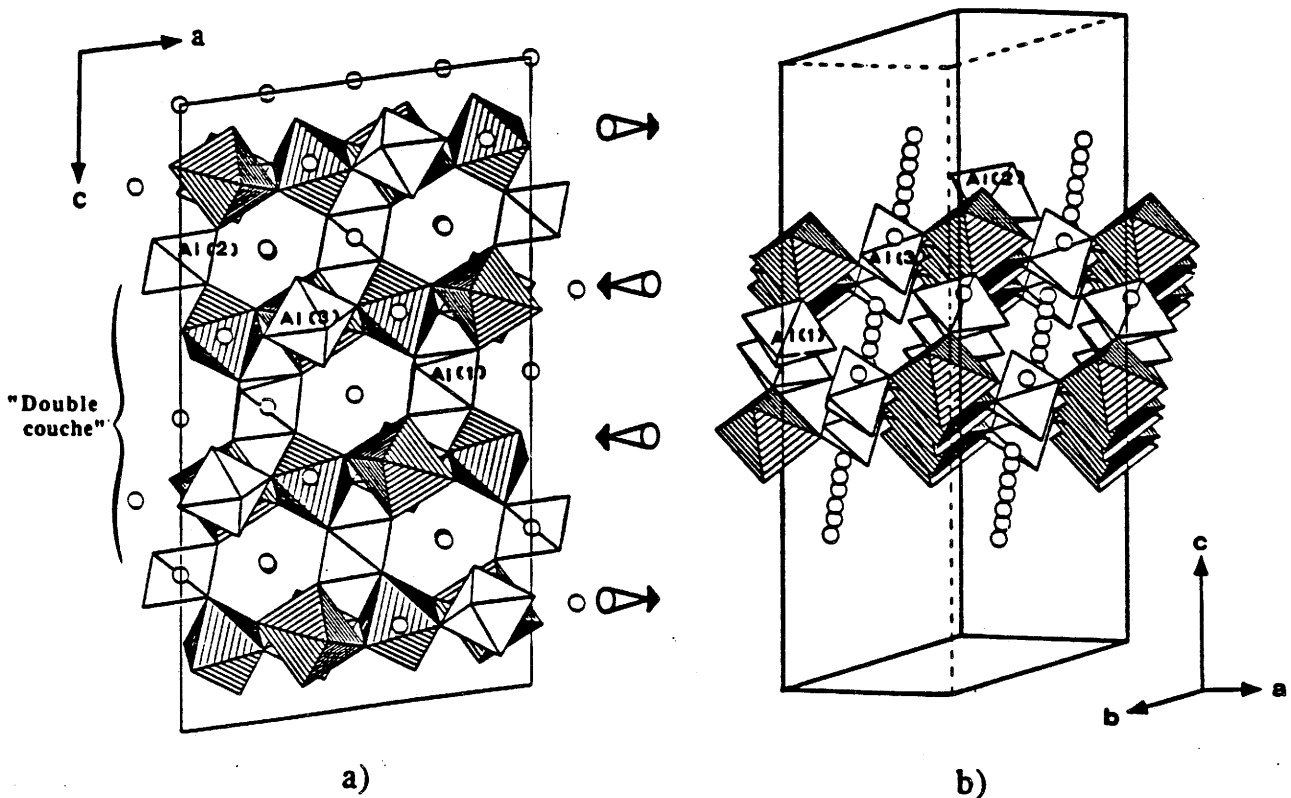
Tableau LV: Facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4 \text{ \AA}^2$ )  
de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .



Tableau LVI: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ :

|   |             |                                   |             |
|---|-------------|-----------------------------------|-------------|
| Co(1)-F(31 <sup>i</sup> )                     | 2,001(1)    | Co(2)-F(22)                       | 2,001(2)    |
| -F(32)  | 2,008(1)    | -F(4 <sup>v</sup> )               | 2,003(1)    |
| -F(4 <sup>i</sup> )                           | 2,010(2)    | -F(12)                            | 2,006(2)    |
| -F(11)  | 2,012(2)    | -F(5)                             | 2,010(1)    |
| -F(5)   | 2,013(2)    | -F(35 <sup>i</sup> )              | 2,017(2)    |
| -F(23 <sup>i</sup> )                          | 2,020(2)    | -F(33 <sup>ii</sup> )             | 2,021(2)    |
| <Co(1)-F>                                     | 2,011       | <Co(2)-F>                         | 2,010       |
| Co(1 <sup>ii</sup> )-F(4)-Co(2 <sup>v</sup> ) | 125,5(1)    |                                   |             |
| Co(1)-F(5)-Co(2)                              | 126,6(1)    |                                   |             |
| Al(1)-F(11)                                   | 2x 1,789(2) | Al(2)-F(21)                       | 2x 1,786(2) |
| -F(12)  | 2x 1,795(2) | -F(22)                            | 2x 1,797(2) |
| -F(13)  | 2x 1,820(2) | -F(23)                            | 2x 1,820(2) |
| <Al(1)-F>                                     | 1,801       | <Al(2)-F>                         | 1,801       |
| Al(3)-F(31)                                   | 1,795(2)    | Co(1)-F(11)-Al(1)                 | 146,1(1)    |
| -F(32 <sup>iii</sup> )                        | 1,798(2)    | Co(1 <sup>ii</sup> )-F(23)-Al(2)  | 138,9(1)    |
| -F(35)  | 1,799(2)    | Co(1 <sup>ii</sup> )-F(31)-Al(3)  | 140,6(1)    |
| -F(33)  | 1,804(2)    | Co(1)-F(32)-Al(3 <sup>iii</sup> ) | 141,0(1)    |
| -F(34)  | 1,807(3)    | Co(2)-F(12)-Al(1)                 | 143,7(1)    |
| -F(36)  | 1,814(3)    | Co(2)-F(22)-Al(2)                 | 142,0(1)    |
| <Al(3)-F>                                     | 1,803       | Co(2 <sup>i</sup> )-F(33)-Al(3)   | 141,7(1)    |
|   |             | Co(2 <sup>ii</sup> )-F(35)-Al(3)  | 140,8(1)    |
| Na(1)-F(34)                                   | 2x 2,185(2) | Na(2)-F(13 <sup>iii</sup> )       | 2x 2,405(2) |
| -F(12 <sup>i</sup> )                          | 2x 2,556(1) | -F(34)                            | 2x 2,507(2) |
| -F(11 <sup>iii</sup> )                        | 2x 2,615(2) | -F(35)                            | 2x 2,691(2) |
| -F(4 <sup>vi</sup> )                          | 2x 2,680(2) | -F(12 <sup>ii</sup> )             | 2x 2,815(1) |
| Na(3)-F(13 <sup>i</sup> )                     | 2x 2,439(2) | Na(4)-F(21 <sup>ii</sup> )        | 2x 2,434(2) |
| -F(34)  | 2x 2,533(2) | -F(36)                            | 2x 2,534(2) |
| -F(31)  | 2x 2,725(2) | -F(32)                            | 2x 2,677(2) |
| -F(11 <sup>ii</sup> )                         | 2x 2,835(2) | -F(23 <sup>i</sup> )              | 2x 2,798(2) |
| Na(5)-F(36 <sup>i</sup> )                     | 2,265(2)    | Na(6)-F(21)                       | 2,149(3)    |
| -F(36)  | 2,359(2)    | -F(13 <sup>i</sup> )              | 2,186(3)    |
| -F(22)  | 2,496(2)    | -F(33)                            | 2,586(2)    |
| -F(21)  | 2,508(2)    | -F(35 <sup>iv</sup> )             | 2,591(2)    |
| -F(33)  | 2,591(2)    | -F(32 <sup>i</sup> )              | 2,593(2)    |
| -F(5)   | 2,601(2)    | -F(31)                            | 2,595(2)    |
| -F(23 <sup>i</sup> )                          | 2,629(2)    | -F(4)                             | 2,707(2)    |
| -F(22 <sup>i</sup> )                          | 2,787(2)    | -F(5 <sup>i</sup> )               | 2,709(2)    |

Codes de symétrie: (i)  $1/2-x, y-1/2, 1/2-z$ ; (ii)  $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (iii)  $-x, y, 1/2-z$ ; (iv)  $1/2+x, y-1/2, z$ ; (v)  $1-x, y, 1/2-z$ ; (vi)  $1/2-x, 1/2-y, -z$



Tout comme la wébérite monoclinique  $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$  possède deux directions de chaîne  $[\text{CoF}_5]_n^{3n-}$  le long des axes  $[\bar{1}10]$  et  $[110]$  séparées par un angle de  $61,7^\circ$ . Toutefois les couches identiques sont regroupées ici par séquence de deux. La figure 109b représente une de ces séquences à  $z=1/2$  avec les chaînes parallèles à la direction  $[110]$ . Une telle séquence n'est pas sans rappeler la variété orthorhombique de la wébérite et nécessite de multiplier le paramètre  $c$  de la maille monoclinique de  $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$  par 2.

En fait, cette nouvelle variété de la wébérite avait été proposée une première fois lors de l'affinement de la structure de  $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$  par KUMMER et al. mais avec un facteur de fiabilité sur l'affinement élevé ( $R=0,12$ ) qui avait été attribué à un possible "twinning" [34]. Cette proposition avait été faite dans le groupe d'espace  $A2/n$  et le passage à notre maille  $C2/c$  s'obtient par la transformation suivante:

$$(\mathbf{V}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} (\mathbf{V}) + \left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$$

Récemment, un monocristal de  $\text{Na}_2\text{CoFeF}_7$  présentant la même structure a été étudié par D. BABEL [35].

Les atomes de fluor terminaux sont en position trans dans les octaèdres  $[\text{Al}(3)\text{F}_{4/2}\text{F}_2]$  permettant la connexion intracouches ainsi que dans les octaèdres  $[\text{Al}(1)\text{F}_{4/2}\text{F}_2]$  connectant les couches de façon à former une "double-couche" (Fig.110a). Les longueurs de liaison entre ces atomes de fluor et l'aluminium sont plus longues que celles avec les autres atomes de fluor intervenant dans la connexion des chaînes (F(13) pour Al(1), F(34) et F(36) pour Al(3)). Les octaèdres  $[\text{Al}(2)\text{F}_{4/2}\text{F}_2]$  quant à eux permettent la connexion des "doubles-couches". Les atomes de fluor terminaux F(21) sont ici en position cis et ils forment des liaisons plus courtes avec l'aluminium que les autres fluors de l'octaèdre (Fig.110b). Tout comme dans les wébérites orthorhombiques et trigonales, les atomes de sodium adoptent une coordination VIII. Na(1) et Na(6) sont inclus dans des bipyramides hexagonales très aplaties (coordination  $[2+6]$ ) avec deux distances Na-F courtes (2,18 Å) et six distances Na-F plus longues à l'intérieur de l'hexagone autour de 2,66 Å (Fig.111a). Les atomes Na(2), Na(3) et Na(4) quant à eux sont inclus dans des cubes distordus (coordination  $[4+4]$ ) avec quatre distances moyennes autour de 2,47 Å et quatre distances plus longues autour de 2,76 Å

(Fig.111b). Les atomes Na(5) sont inclus dans des polyèdres encore plus distordus avec des distances Na-F comprises entre 2,265 Å et 2,787 Å.

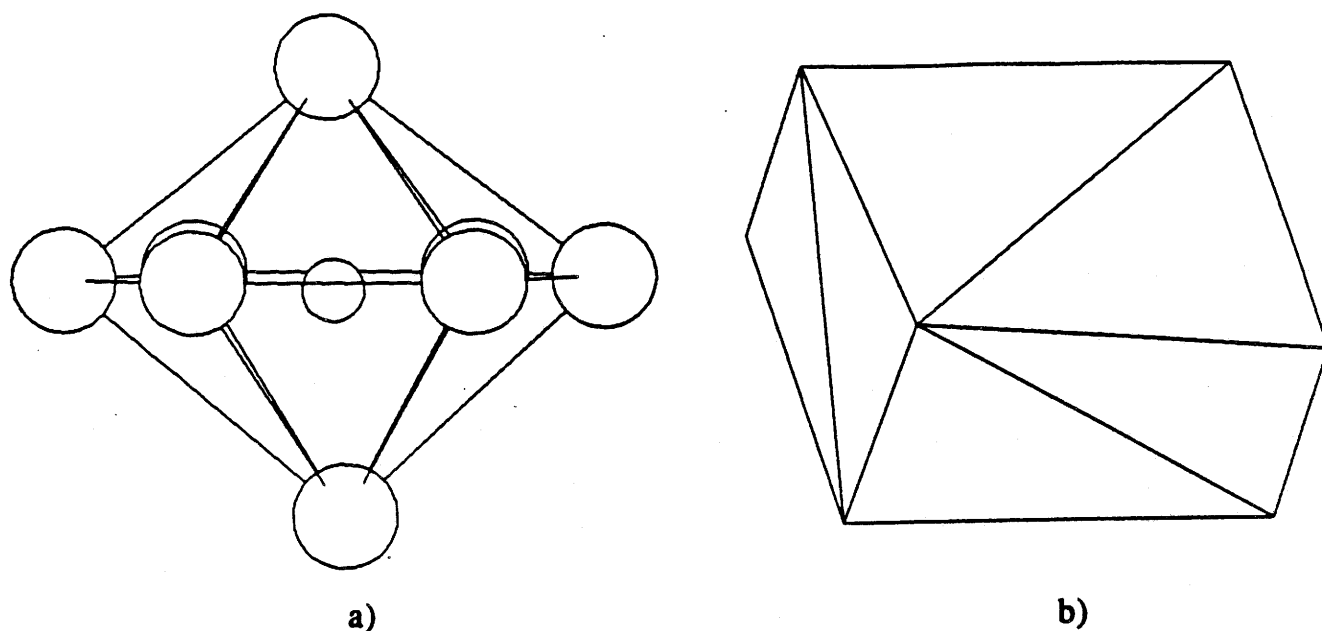


Fig.111: Environnements du sodium dans  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ :  
 a) bipyramide hexagonale  $[\text{NaF}_8]$   
 b) cube distordu  $[\text{NaF}_8]$ .

#### V.4. Etude magnétique

Nous avons vérifié que dans la structure de type wébérite l'ion  $\text{Co}^{2+}$  était de type Ising. Il se comporte comme un système  $S=1/2$ , compte tenu de son fort couplage spin-orbite avec deux valeurs de  $g$ :  $g_{\parallel}=6,13$  et  $g_{\perp}=2,90$ .

Les études magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID de 1,8 K à 300 K pour  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$  et avec une balance de type Faraday de 4 K à 300 K pour  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ . La figure 112 représente la variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ . La valeur extrapolée de la température de Curie paramagnétique ( $\theta_p=-107(5)\text{K}$ ) caractérise des interactions antiferromagnétiques intrachânes. La constante de Curie molaire expérimentale ( $C_m=6,13$ ) est supérieure à celle calculée ( $C_m=4,06$ ). La

courbe décroît régulièrement en fonction de la température jusqu'à environ 42 K où un changement de pente survient. En dessous de 6 K, on observe une chute brutale de la courbe pouvant être due à l'existence de chaînes finies de cobalt limitées par un faible pourcentage d'espèce diamagnétique dans le site du cobalt. Un tel comportement a été précédemment observé sur les composés  $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$  et  $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$  [29]. En raison de l'absence d'expressions théoriques adaptées à ce type de chaînes, l'analyse n'a pas été poursuivie. Les interactions magnétiques ne peuvent se produire qu'à l'intérieur des chaînes  $[\text{CoF}_5]_n^{3n-}$  dans  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$  car l'ion trivalent est diamagnétique. Elles s'effectuent par l'intermédiaire des orbitales p du fluor et sont antiferromagnétiques grâce au couplage  $e_g-p_\sigma-e_g$ . Un tel comportement avait été précédemment observé sur les composés orthorhombiques  $\text{Na}_2\text{FeAlF}_7$  et  $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$  avec toutefois un comportement classique de la susceptibilité en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique monodimensionnel [20]. La différence de comportement pourrait être liée à la différence d'arrangements structuraux.

La figure 113 représente la variation thermique de la susceptibilité réciproque molaire de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ . Celle-ci est caractéristique d'un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss avec cependant la présence à 4 K d'une faible aimantation spontanée de  $0,054 \mu_B$  pouvant correspondre à un ordre antiferromagnétique associé à une non-linéarité des moments ("canting"). La valeur extrapolée de la température de Curie paramagnétique ( $\theta_p = -39,5\text{K}$ ) caractérise bien des interactions antiferromagnétiques. La constante de Curie molaire expérimentale ( $C_m = 6,39$ ) est en bon accord avec celle calculée (5,93). La présence essentielle d'un ordre antiferromagnétique dans  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$  pourrait être due à la compensation des sous-réseaux magnétiques contenant  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  tous deux possédant trois électrons célibataires (configurations électroniques  $d^3$  et  $d^7$ ). Le même phénomène avait été précédemment observé avec  $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$  [20].

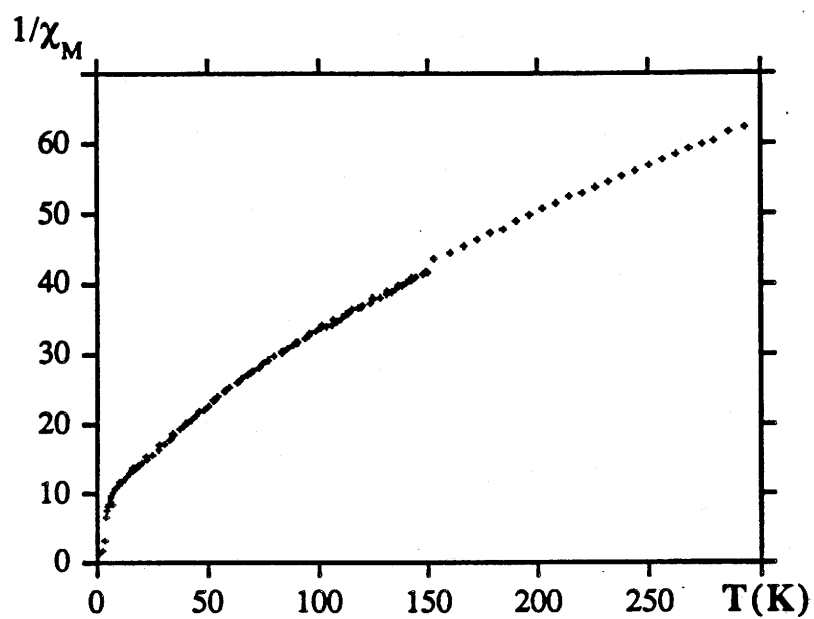


Fig.112: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .

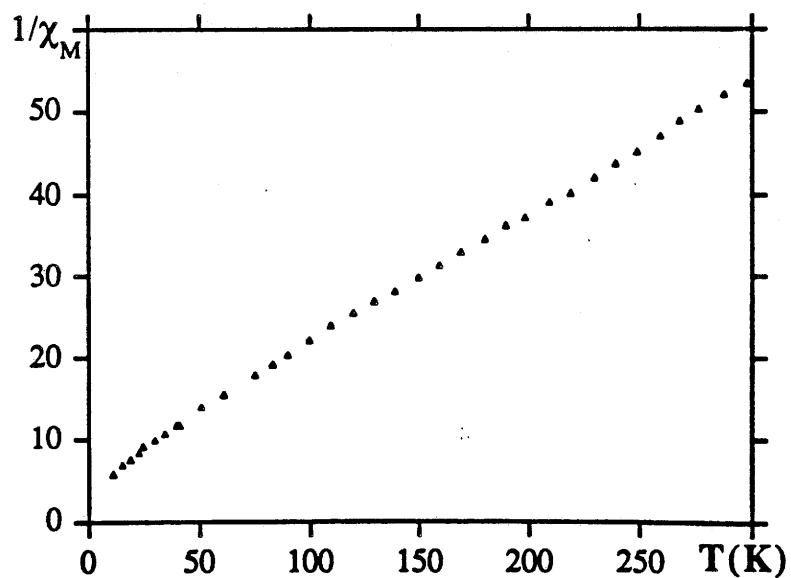


Fig.113: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ .

## V.5. Détermination de la structure magnétique de $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ par diffraction des neutrons

Les spectres de diffraction neutronique ont été enregistrés sur D1B équipé d'un cryostat entre 1,6 et 300 K avec une longueur d'onde de 2,524 Å et un domaine angulaire allant de 15 à 94,8°.

Lorsque l'on compare les spectres de diffraction neutronique à 14 K et à 1,6 K, on observe l'augmentation de certaines raies qui apparaissent clairement sur le spectre différence (14 K - 1,6 K) (Fig.114). Ces raies s'indexent dans le même groupe d'espace  $C2/c$  que le groupe nucléaire avec les paramètres de maille suivants à 1,6 K:

$$a = 12,334(7) \text{ \AA}$$

$$b = 7,198(5) \text{ \AA}$$

$$c = 24,005(1) \text{ \AA}$$

$$\beta = 99,57(1)^\circ$$

L'étude de l'évolution de l'intensité de la raie magnétique  $[20\bar{2}]$  en fonction de la température permet de déterminer la température d'ordre  $T_N$  qui est de 2,9(3) K (Fig.115). Bien que différentes configurations magnétiques aient été essayées, une seule solution converge avec un facteur de reliabilité magnétique  $R_M=0,078$  et un facteur de reliabilité nucléaire  $R_B=0,15$  obtenus avec 43 réflexions nucléaires dont 11 magnétiques et 3 paramètres affinés. On peut noter toutefois que la valeur élevée du facteur de reliabilité nucléaire est due à la présence d'impuretés. Le spectre différence qui ne contient que les raies magnétiques a été comparé à une simulation de la structure magnétique (Fig.116). L'analogie entre les deux spectres confirme le modèle et une comparaison entre les intensités des raies magnétiques observées et calculées est donnée dans le tableau LVII. Dans l'hypothèse envisagée, les moments magnétiques du cobalt sont distribués sur les deux sites Co(1) et Co(2) dont les positions sont données dans le tableau LIV. Leurs composantes selon l'axe  $\vec{b}$  est nulle et ils se projettent selon les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  de façon à ce que les moments de Co(1) et de Co(2) soient antiparallèles et obéissent aux lois de symétrie du groupe d'espace magnétique  $C2'/c'$ . Le couplage intr chaîne est ainsi antiferromagnétique et celui inter chaîne est ferromagnétique entre deux sites identiques selon la direction  $[101]$  (Fig.117). Les composantes des moments selon  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  sont respectivement:  $M_x=1,4(2) \mu_B$  et  $M_z=1,5(2) \mu_B$ , le moment

résultant étant de  $1,9(1) \mu_B$ . La faible valeur des moments magnétiques peut s'expliquer par la non saturation de ceux-ci étant donnée la valeur très basse de la température d'ordre ou également par une structure magnétique non colinéaire.

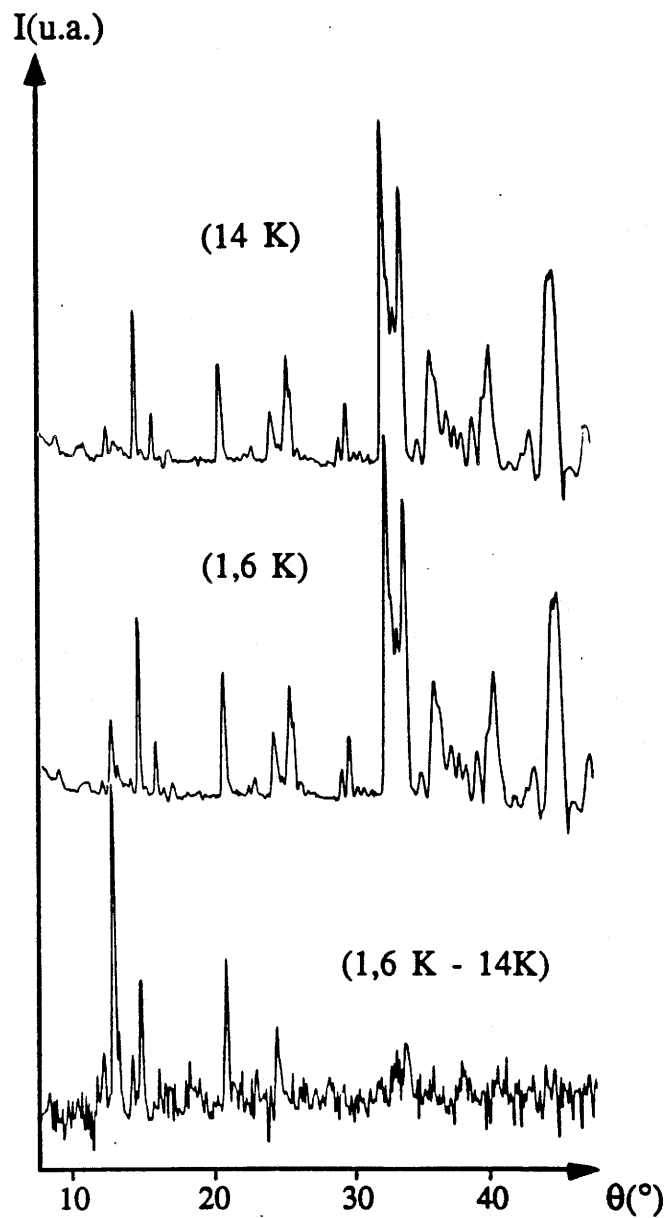


Fig.114: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$  à 14 K, 1,6 K et leur différence.



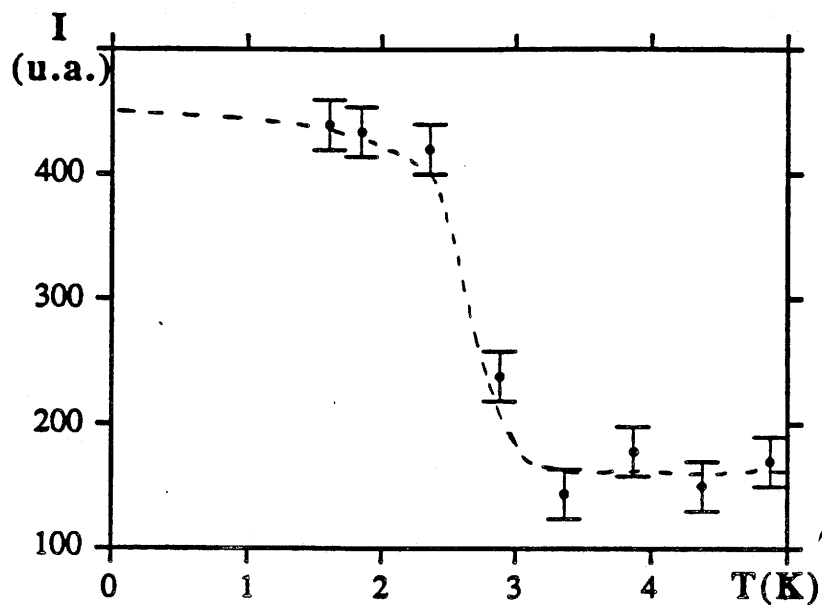


Fig.115: Evolution thermique de l'intensité de la raie  $[20\bar{2}]$  de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .

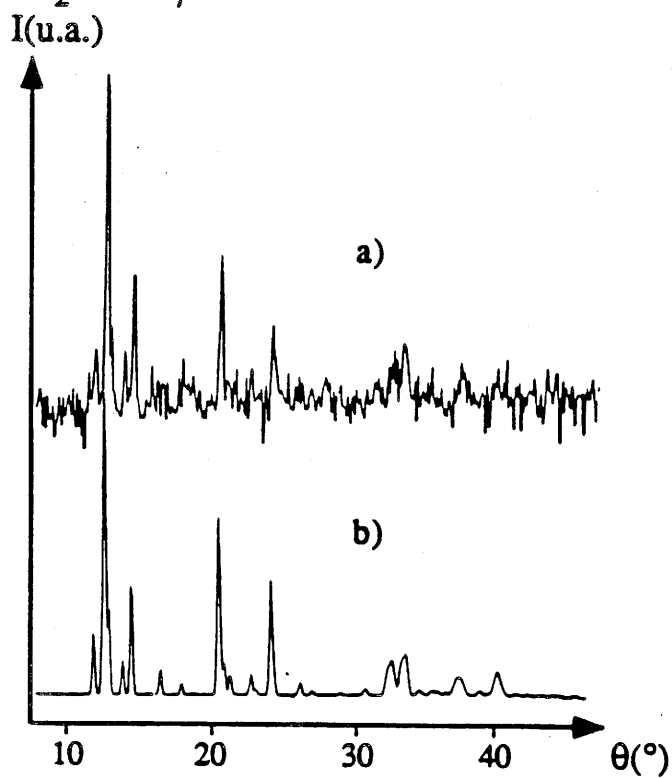


Fig.116: Spectres différences (1,6 K - 14 K) de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ :  
a) Observé; b) calculé.

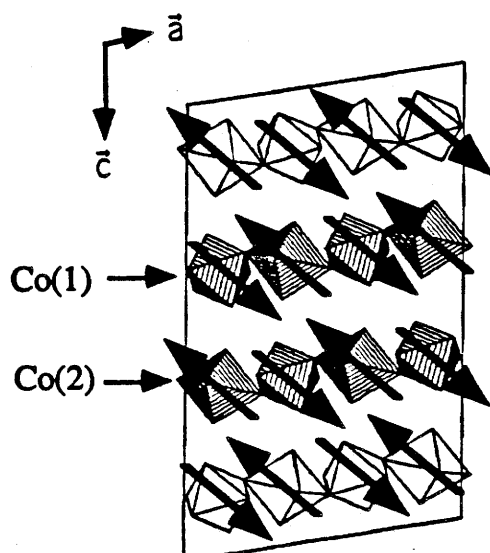


Fig.117: Structure magnétique de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .  
 [octaèdres hachurés: chaînes parallèles à  $[110]$ ;  
 octaèdres blancs: chaînes parallèles à  $[1\bar{1}0]$ ].

| h k l         | $2\theta(^{\circ})$ | $I_M(\text{calc.})$ | $I_M(\text{obs.})$ |
|---------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| 1 0 1         | 23,51               | 818                 | 739                |
| 1 1 1         | 24,82               | 344                 | 444                |
| 2 0 $\bar{2}$ | 25,06               | 3469                | 3490               |
| 1 1 2         | 27,51               | 449                 | 773                |
| 1 1 $\bar{3}$ | 28,73               | 301                 | 286                |
| 2 0 2         | 28,78               | 587                 | 568                |
| 0 2 0         | 41,05               | 1139                | 1102               |
| 2 0 $\bar{6}$ | 41,11               | 923                 | 897                |
| 1 1 $\bar{7}$ | 48,38               | 55                  | 53                 |
| 0 2 $\bar{4}$ | 48,46               | 589                 | 589                |
| 0 2 4         | 48,46               | 589                 | 589                |

Tableau LVII: Comparaison entre les intensités magnétiques calculées et observées de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .

## V.6. Détermination des structures nucléaire et magnétique de $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ .

### V.6.1. Affinement des paramètres de maille aux rayons X

L'affinement des paramètres de maille de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$  a été réalisé par la méthode Rietveld appliquée à un diffractogramme RX de poudre

enregistré à l'aide d'un diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano avec une acquisition pas à pas ( $\Delta 2\theta = 0,02$  et  $t = 20$  s) entre  $12$  et  $77^\circ$  et avec la radiation Cu  $K\alpha$ . Le calcul a été effectué en incluant quatre phases dans le profil ( $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{CrF}_3$  et  $\text{Na}_3\text{CrF}_6$ ). Il converge avec les facteurs de reliabilités  $R_B = 0,11$  et  $R_P = 0,15$  (Fig.118) vers les paramètres de maille suivants:

$$a = 12,5913(7) \text{ \AA}$$

$$b = 7,3259(5) \text{ \AA}$$

$$c = 24,449(1) \text{ \AA}$$

$$B = 99,675(4)^\circ$$

Les résultats de l'affinement permettent ainsi de confirmer l'analogie entre les structures de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$  et  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ .

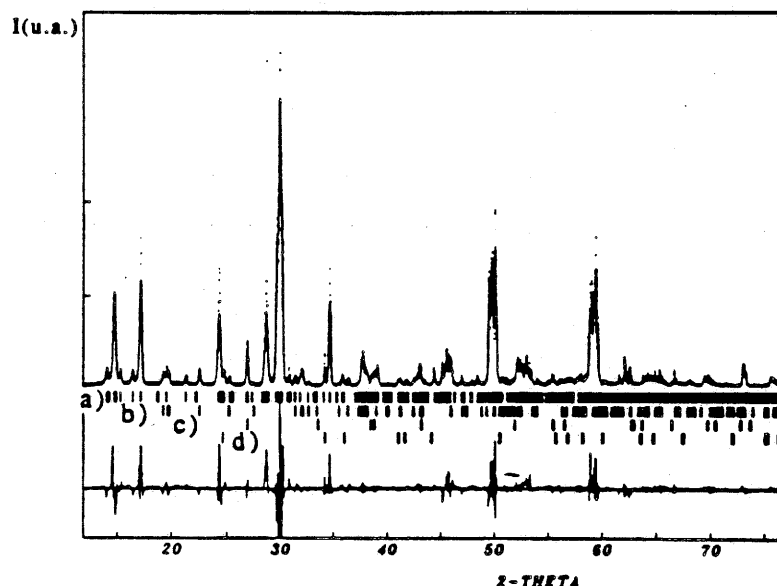


Fig.118: Spectres de diffraction X de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$  observé, calculé et leur différence [ a) positions des raies de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ ; b) positions des raies de  $\text{Na}_3\text{CrF}_6$ ; c) positions des raies de  $\text{CoF}_2$ ; d) positions des raies de  $\text{CrF}_3$ ].

### V.6.2. Structure magnétique

Les spectres de diffraction neutronique ont été enregistrés sur D1B équipé d'un cryostat entre  $1,6$  et  $300$  K avec une longueur d'onde de  $2,524 \text{ \AA}$  et un domaine angulaire allant de  $15$  à  $94,8^\circ$ .

Lorsque l'on compare les spectres de diffraction neutronique à  $14$  K et à  $1,6$  K, on observe l'augmentation de certaines raies qui sont

isolées sur le spectre différence (14 K - 1,6 K) (Fig.119). Elles s'indexent dans le même groupe d'espace C2/c que le groupe nucléaire avec les paramètres de maille suivants:

$$a = 12,540(4) \text{ \AA}$$

$$b = 7,314(3) \text{ \AA}$$

$$c = 24,39(1) \text{ \AA}$$

$$B = 99,59(2)^\circ$$

L'étude de l'évolution de l'intensité de la raie magnétique [11 $\bar{3}$ ] en fonction de la température permet de déterminer la température d'ordre  $T_N$  qui est de 5,5(5) K (Fig.120). Différentes configurations magnétiques ont été essayées et la meilleure solution a été obtenue avec un facteur de reliabilité  $R_M=0,35$  dans le groupe magnétique C2'/c' (Fig.121). Dans le modèle obtenu, les chaînes de cobalt sont ferromagnétiques avec une composante magnétique de 2,2(2)  $\mu_B$  selon l'axe  $\vec{b}$  et une composante de -1,63(7)  $\mu_B$  selon l'axe  $\vec{c}$ , la projection des moments selon l'axe  $\vec{a}$  étant nulle; le moment total du cobalt est alors de 2,8(2)  $\mu_B$  (Fig.122). Les moments du chrome sont opposés antiferromagnétiquement à ceux du cobalt contenus dans les chaînes avec les mêmes projections cristallographiques. Il semble raisonnable de penser que l'interaction prédominante est ici l'interaction antiferromagnétique entre le cobalt et le chrome, obligeant ainsi les atomes de cobalt à adopter une orientation ferromagnétique dans la chaîne. Cependant l'existence de deux orientations de chaîne différencie les sites du chrome qui n'ont pas forcément le même type d'interaction avec le cobalt; elle peut engendrer des frustrations ainsi qu'une structure non colinéaire. Ce phénomène a été observé avec le composé ferrimagnétique  $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$  [36]. Le peu de raies magnétiques observées ne permet pas ici d'aller plus loin dans la résolution de la structure magnétique. Les intensités magnétiques observées sont rassemblées dans le tableau LVIII.

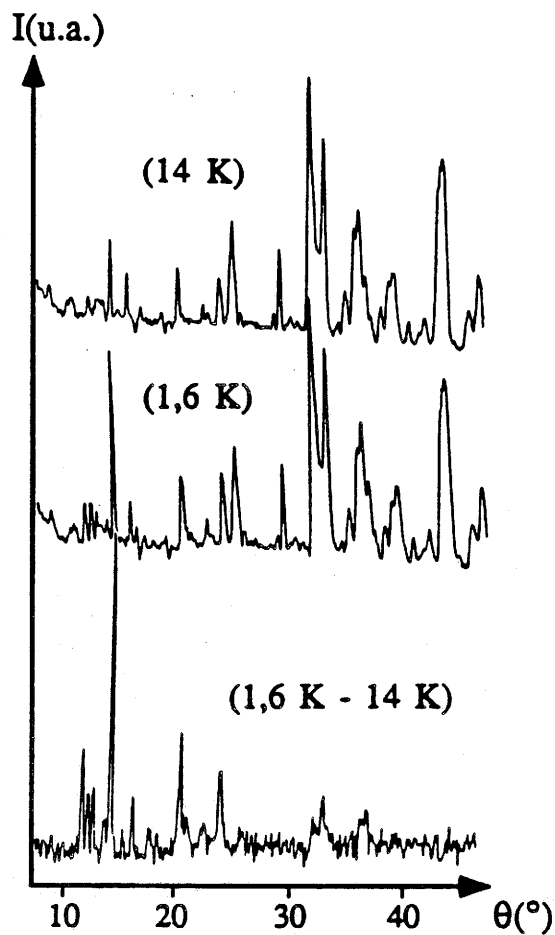


Fig.119: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$  à 14 K, 1,6 K et leur différence.

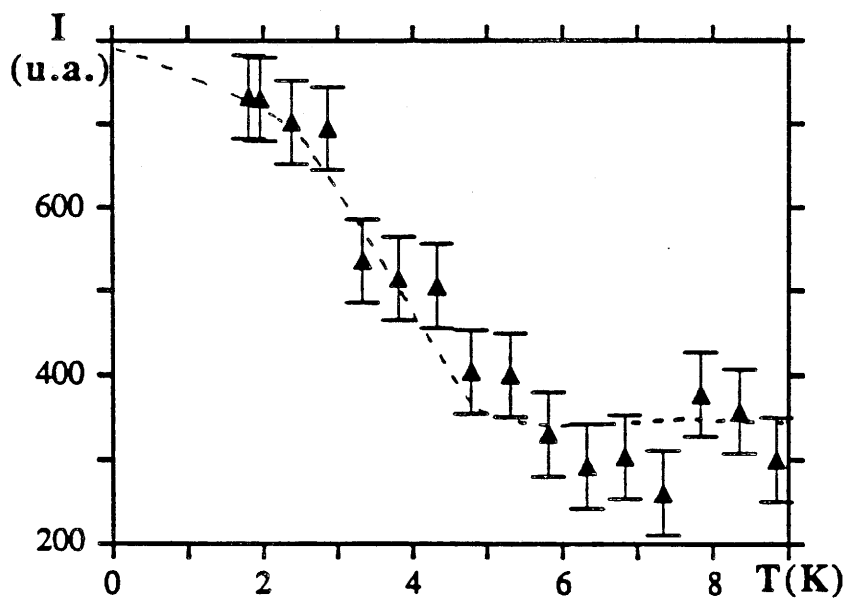


Fig.120: Evolution thermique de l'intensité de la raie [113] de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ .

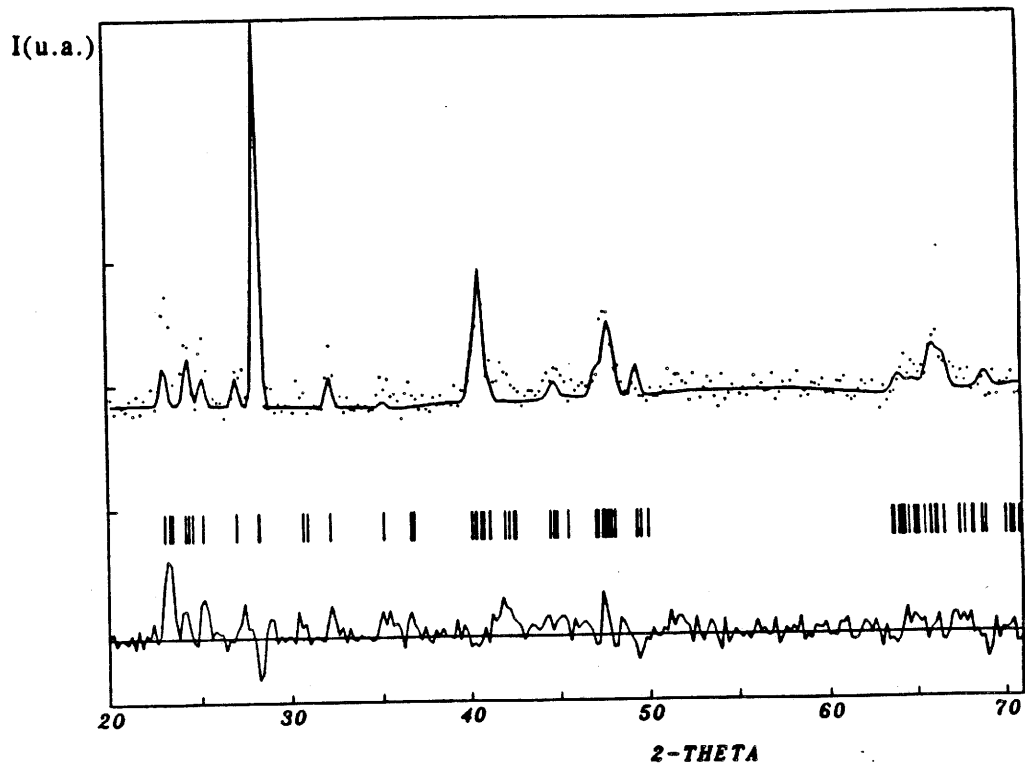


Fig.121: Spectres magnétiques de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$  observé, calculé et leur différence.

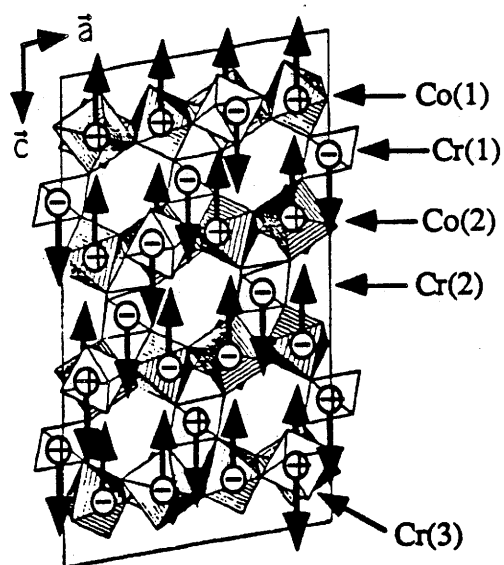


Fig.122: Structure magnétique de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ .

| h k l         | 2 $\theta$ (°) | I <sub>M</sub> (calc.) | I <sub>M</sub> (obs.) |
|---------------|----------------|------------------------|-----------------------|
| 1 1 0         | 23,13          | 697                    | 2535                  |
| 0 0 4         | 24,23          | 54                     | 152                   |
| 1 1 1         | 24,42          | 814                    | 1233                  |
| 1 1 $\bar{2}$ | 25,21          | 506                    | 1346                  |
| 1 1 2         | 27,07          | 476                    | 827                   |
| 1 1 $\bar{3}$ | 28,26          | 5609                   | 5372                  |
| 2 0 2         | 28,31          | 925                    | 912                   |
| 1 1 3         | 30,75          | 3                      | 368                   |
| 1 1 $\bar{4}$ | 32,24          | 512                    | 1103                  |
| 1 1 4         | 35,19          | 102                    | 818                   |
| 2 0 4         | 36,86          | 1                      | 147                   |
| 1 1 $\bar{5}$ | 36,88          | 1                      | 207                   |
| 1 1 5         | 40,17          | 557                    | 570                   |
| 0 2 0         | 40,37          | 466                    | 411                   |
| 3 1 $\bar{1}$ | 40,69          | 2238                   | 2200                  |
| 3 1 0         | 41,15          | 256                    | 480                   |
| 3 1 $\bar{2}$ | 41,20          | 119                    | 291                   |
| 1 1 $\bar{6}$ | 42,03          | 23                     | 785                   |
| 3 1 1         | 42,54          | 1                      | 153                   |
| 0 2 $\bar{3}$ | 44,57          | 52                     | 231                   |
| 0 2 3         | 44,57          | 52                     | 231                   |
| 3 1 2         | 44,80          | 127                    | 274                   |
| 3 1 $\bar{4}$ | 44,95          | 186                    | 502                   |
| 1 1 6         | 45,57          | 33                     | 297                   |
| 2 2 $\bar{1}$ | 47,14          | 501                    | 656                   |
| 1 1 $\bar{7}$ | 47,56          | 454                    | 739                   |
| 3 1 3         | 47,83          | 456                    | 555                   |
| 2 2 $\bar{2}$ | 47,87          | 600                    | 688                   |
| 3 1 $\bar{5}$ | 48,02          | 219                    | 215                   |
| 4 0 0         | 48,18          | 319                    | 365                   |
| 2 2 1         | 48,25          | 228                    | 316                   |
| 1 3 $\bar{2}$ | 64,62          | 58                     | 122                   |
| 4 0 $\bar{8}$ | 64,63          | 55                     | 118                   |
| 5 1 $\bar{3}$ | 64,93          | 202                    | 426                   |
| 5 1 0         | 65,18          | 94                     | 187                   |
| 4 2 1         | 65,87          | 94                     | 106                   |
| 3 1 7         | 65,90          | 544                    | 611                   |
| 1 1 $\bar{8}$ | 66,13          | 358                    | 409                   |
| 3 1 $\bar{9}$ | 66,21          | 114                    | 128                   |
| 4 2 $\bar{4}$ | 66,57          | 194                    | 220                   |
| 5 1 1         | 66,65          | 632                    | 822                   |

Tableau LVIII: Comparaison entre les intensités magnétiques calculées et observées de Na<sub>2</sub>CoCrF<sub>7</sub>.

## V.7. Discussion

Une nouvelle variété structurale de wébérite a ainsi pu être mise en évidence. Elle est intermédiaire entre la wébérite orthorhombique classique dans lesquelles les chaînes contenant l'ion divalent sont toutes parallèles et la wébérite trigonale  $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$  dans laquelle les chaînes adoptent trois orientations différentes à  $60^\circ$ . Dans le type  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ , les chaînes sont parallèles dans deux couches successives et forment un angle de  $60^\circ$  avec les couches voisines. Les chaînes de cobalt sont isolées magnétiquement et des interactions antiferromagnétiques de type Ising s'établissent à l'intérieur de celles-ci. L'ordre tridimensionnel ne pouvant s'établir que par l'intermédiaire d'interactions de superéchange mettant en jeu des groupements diamagnétiques ( $\text{AlF}_6$ ), la température de Néel est ici très basse. Dans le composé avec le chrome, par contre, les interactions magnétiques se font dans les trois directions de l'espace et les deux sous-réseaux de chrome et de cobalt se compensent antiferromagnétiquement.

Un tel agencement structural devrait permettre d'envisager par la suite des doubles couches isolées magnétiquement en substituant dans les sites Al(1) et Al(3) l'aluminium par des cations paramagnétiques et en laissant un cation diamagnétique dans le site Al(2). La souplesse des compositions de la wébérite ainsi que la diversité de variétés structurales qu'elle comporte permet de retrouver la plupart des interactions magnétiques de basse dimensionnalité.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. KUMMER & D. BABEL, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 1403 (1987).
- [2] P. NUÑEZ, A. TRESSAUD, J. DARRIET, P. HAGENMULLER, W. MASSA, S. KUMMER & D. BABEL, *J. Solid State Chem.*, **77**, 240 (1988).
- [3] V. I. SIMONOV & B. V. BUKVETSKY, *Acta Cryst.*, **B34**, 355 (1978).



- [4] J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the chemical bond", Eds. Interscience, (1963).
- [5] J. KANAMORI, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87 (1959).
- [6] T. E. MOORE, M. ELLIS & P. E. SELWOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 856 (1950).
- [7] P. NUÑEZ, A. TRESSAUD, J. GRANNEC, P. HAGENMULLER, W. MASSA, D. BABEL, A. BOIREAU & J. L. SOUBEYROUX (accepté par *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1991).
- [8] W. MASSA & M. STEINER, *J. Solid State Chem.*, **32**, 137 (1980).
- [9] M. E. LINES, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 101 (1970).
- [10] G. S. RUSHBROOKE & P. J. WOOD, *Molec. Phys.*, **1**, 257 (1958).
- [11] D. REINEN & C. FRIEDEL, *Structure and Bonding*, **37**, 1 (1979).
- [12] J. PEBLER, W. MASSA, H. LASS & B. ZIEGLER, *J. Solid State Chem.*, **71**, 87 (1987).
- [13] V. KAUCIC & P. BUKOVEC, *J. Chem. Soc. Dalton*, **10**, 1512 (1979).
- [14] P. NUÑEZ, A. TRESSAUD, F. HAHN, W. MASSA, D. BABEL, A. BOIREAU & J. L. SOUBEYROUX (accepté par *Phys. Stat. Sol.*, 1991).
- [15] F. PALACIO, M. ANDRES, C. ESTEBAN-CALDERON, M. MARTINEZ-RIPOLL & S. GARCIA-BLANCO, *J. Solid State Chem.*, **76**, 33 (1988).
- [16] F. PALACIO, M. ANDRES, R. HORNE & A. J. VAN DUYNVELDT, *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57**, 1487 (1986).
- [17] M. E. FISHER, *Am. J. Phys. Chem.*, **32**, 343 (1964).
- [18] T. SMITH & S. A. FRIEDBERG, *Phys. Rev.*, **176**, 660 (1968).

- [19] A. BYSTROM, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.*, **18**, 10, 1 (1944).
- [20] A. TRESSAUD, J. M. DANCE, J. PORTIER & P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 1219 (1974).
- [21] G. GIUSEPPETTI & C. TADINI, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **25**, 57 (1978).
- [22] R. HAEGELE, W. VERSCHAREN, D. BABEL, J. M. DANCE & A. TRESSAUD, *J. Solid State Chem.*, **24**, 77 (1978).
- [23] O. KNOP, T. S. CAMERON & K. JOCHEM, *J. Solid State Chem.*, **43**, 213 (1982).
- [24] D. BABEL & A. TRESSAUD, dans "Inorganic Solid Fluorides" Crystal Chemistry of Fluorides, Eds. P. Hagenmuller, Academic Press, p. 78 (1985).
- [25] Y. LALIGANT, G. FERREY, G. HEGER & J. PANNETIER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 163 (1987).
- [26] W. VERSCHAREN & D. BABEL, *J. Solid State Chem.*, **24**, 405 (1978).
- [27] G. COURBION, G. FERREY, H. HOLLER & D. BABEL, *Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.*, **25**, 435 (1988).
- [28] O. V. YAKUBOVICH, V. S. URUSOV, G. FRENZEN, W. MASSA & D. BABEL, *Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.*, **27**, 467 (1990).
- [29] N. RUCHAUD, Thèse de l'Université de Bordeaux I (1991).
- [30] G. S. PAWLEY, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 357 (1981).
- [31] G. M. SHELDRICK, *SHELX76: Program for crystal structure determination*, Univ. de Cambridge, England (1976).
- [32] International Tables for X-ray Crystallography, VOL. IV (1974).
- [33] R. D. SHANNON, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).

[34] S. KUMMER, W. MASSA & D. BABEL, *Z. Naturforsch.*, 43b, 694 (1988).

[35] M. WELSCH & D. BABEL (to appear 1992).

[36] Y. LALIGANT, Y. CALAGE, G. HEGER, J. PANNETIER & G. FERREY,  
*J. Solid State Chem.*, 78, 66 (1989).

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'objectif de ce travail était l'application de la diffraction neutronique à divers problèmes de Chimie du Solide, l'accent étant mis d'une part sur la compréhension des propriétés physiques de phosphates de type  $A_xM_2(PO_4)_3$ , d'autre part sur la dimensionnalité des interactions magnétiques dans des fluorures à forte anisotropie structurale.

La première partie de ce travail a permis de mettre en évidence dans les composés de formulation  $A_{0,5}^{II}M_2(PO_4)_3$  ( $A=Mg,Co,Cu$ ;  $M=Ti,Zr$ ) deux familles structurales existant selon la méthode utilisée pour leur préparation. En effet, lorsqu'ils sont préparés par voie solide, ces phosphates adoptent une structure de type Nasicon; préparés à plus basse température par coprécipitation, ils possèdent une structure de type  $Sc_2(WO_4)_3$  plus compacte que celle du Nasicon.

Dans les phosphates de type Nasicon, les cuivres (I) et (II) ont pu être localisés. Le mécanisme d'oxydo-réduction  $Cu^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Cu^+$  a été lié au déplacement du cuivre présent dans le site M(2) pour  $Cu_{0,5}^{II}M_2(PO_4)_3$  ( $M=Ti,Zr$ ) vers une position excentrée du site M(1) dans  $A^I M_2(PO_4)_3$  ( $M=Ti,Zr$ ). La connaissance approfondie de l'environnement du cuivre dans ces matériaux va permettre l'établissement de modèles rendant compte de leurs propriétés catalytiques et luminescentes. Le cuivre monovalent adopte ici une coordinence linéaire ou trigonale. De plus, il a tendance à s'associer avec un autre cuivre pour former des paires dans les composés  $Cu^I Zr_2(PO_4)_3$ ,  $H_{0,5}^I Cu_{0,5}^I Zr_2(PO_4)_3$ ,  $Cu_2^I CrZr(PO_4)_3$  ce qui donne lieu à des propriétés luminescentes originales.

Les transitions structurales de la variété monoclinique à la variété hexagonale du Nasicon ont pu être observées pour les composés  $H_{0,5}^I Cu_{0,5}^I Zr_2(PO_4)_3$ ,  $Cu_{0,5}^{II} Ti_2(PO_4)_3$  en fonction de la température. La

distorsion monoclinique existant dans ces composés à température ambiante semble plus compliquée que celle observée par H.Y.P. HONG et son étude nécessite l'obtention de monocristaux.

L'intercalation de l'hydrogène dans  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a pu être réalisée in situ sous diffraction des neutrons. La localisation de l'hydrogène et du lithium dans les composés  $\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}_{3,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  souligne le caractère lacunaire des phosphates de cuivre.

La tentative de résolution de la structure de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  préparé par voie sol-gel permet d'expliquer les différences de propriétés physiques observées entre les composés de même formulation préparés par voie solide ou par voie sol-gel.

Le cobalt ou le cuivre divalent s'inscrit dans des tétraèdres dans le type structural  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ , tandis que le magnésium semble préférer une coordinence de six. Des essais de synthèse de monocristaux de  $\text{Mg}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sont actuellement en cours afin de connaître exactement la surstructure en  $\text{P2}_1/\text{a}$ .

La faible dilatation thermique de ces matériaux a pu être également suivie par diffraction des neutrons.

La deuxième partie de cette thèse est relative à l'étude des propriétés magnétiques de fluorures contenant des éléments de transition 3d et à l'étroite corrélation existant avec la dimensionnalité structurale.

La structure nucléaire des composés  $\text{Cu}_3\text{Fe}(\text{Mn})_2\text{F}_{12}, 12\text{D}_2\text{O}$  a pu être complétée par le positionnement des atomes de deutérium dans la structure. Le ferrimagnétisme observé lors des mesures d'aimantation de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}, 12\text{D}_2\text{O}$  a pu être expliqué par l'établissement de deux sous-réseaux magnétiques opposés antiferromagnétiquement; le premier sous

réseau contient un des sites du fer et les atomes de cuivre; le second contient l'autre site du fer. Le comportement magnétique de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{D}_2\text{O}$  a pu être également suivi jusqu'à des champs relativement élevés et par diffraction des neutrons. Un ordre tridimensionnel a été détecté en dessous de 3,4(1) K.

L'anisotropie des interactions magnétiques au sein de fluorures contenant l'ion Jahn-Teller  $\text{Mn}^{3+}$  a pu être reliée à celle de leur structure.

La structure magnétique du composé à couches  $\text{TlMnF}_4$  a pu être étudiée à basse température et à champ nul. Elle est caractérisée par des plans antiferromagnétiques dont l'axe d'alignement des spins est situé selon l'axe b de la structure. Le couplage intervenant entre deux plans est de type ferromagnétique. Le comportement magnétique de  $\text{TlMnF}_4$  a été suivi sous champ magnétique intense; une première transition de type spin-flop a été observée à  $H=0,3$  T. Elle a pu être mise en évidence sous diffraction neutronique. Une seconde transition magnétique apparaît autour de  $H=4$  T vraisemblablement due à un blocage des moments avec "canting".

Les structures nucléaires des composés à chaînes  $\text{TlMnF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{RbMnF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  ont pu être complétées par la localisation des atomes d'hydrogène. Leurs structures magnétiques ont également été décrites. Elles comportent le même type d'arrangement antiferromagnétique à l'intérieur des chaînes. Cependant, le couplage magnétique entre les chaînes est ferromagnétique le long de l'axe c pour le composé du rubidium, tandis qu'il est antiferromagnétique pour celui du thallium. Celui-ci joue un rôle décisif dans l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique. En effet, une transition de type spin-flop est

observée vers  $H=1,2$  T dans  $TlMnF_4 \cdot H_2O$ . Celle-ci a pu être suivie par diffraction neutronique en fonction du champ magnétique.

L'étude d'un monocristal de  $Na_2CoAlF_7$  a permis la mise en évidence d'un nouveau type structural appartenant à la famille wébérite. La structure est intermédiaire entre la variété orthorhombique de la wébérite naturelle et la variété trigonale de  $Na_2MnFeF_7$ . La structure magnétique de ce composé a également pu être caractérisée: elle est constituée de chaînes antiferromagnétiques contenant l'ion  $Co^{2+}$ .

L'analogie de la structure de  $Na_2CoCrF_7$  avec celle du composé précédent a pu être établie. Ce composé comporte des interactions antiferromagnétiques à basse température. Un ordre tridimensionnel a été mis en évidence par diffraction des neutrons à  $T_N=5,5(5)$  K.



# ANNEXES



## ANNEXE I: Description des diffractomètres utilisés:

Nous avons utilisé les diffractomètres de poudre D1B, D20, D1A et D2B. Ce sont des diffractomètres deux axes (monochromateur et échantillon) à haut flux. En particulier, aucune sélection en énergie des neutrons n'est réalisée; on admet donc que les neutrons diffractés élastiquement sont largement surreprésentés.

Les composés sont placés dans un porte-échantillon étanche en vanadium et introduits soit dans un cryostat rempli d'hélium, soit dans un "cryomagnét" (cryostat équipé d'une bobine supraconductrice pouvant atteindre un champ magnétique de 6 T) ou encore dans un four, ce qui permet l'enregistrement des spectres entre 1,5 et 800 K.

### *A- L'instrument D1B*

Il s'agit d'un appareil équipé d'un multidétecteur courbe contenant un mélange  $^3\text{He}/\text{Xe}$ , de rayon 1,5225 m, constitué de 400 cellules actives couvrant un domaine angulaire  $2\theta=80^\circ$  avec une résolution de  $0,2^\circ$  (Fig.1). La situation de cet instrument dans le guide des neutrons loin du réacteur (guide H22) diminue fortement le bruit de fond ambiant (environ 5 coups par cellule et par heure). Le multidétecteur de localisation (Positive Sensitive Detector) reste fixe pendant l'enregistrement, ce qui en raison du flux important ( $6,5 \cdot 10^6 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $2,52 \text{ \AA}$ ) permet l'enregistrement d'un diagramme de diffraction exploitable toutes les minutes. Ces temps de mesure sont suffisamment courts pour permettre l'observation en temps réel de changements rapides des diagrammes de diffraction. Deux types de monochromateurs peuvent être utilisés pour sélectionner l'énergie incidente des neutrons thermiques. Le premier, en graphite pyrolytique (002), donne le flux maximum à la longueur d'onde caractéristique  $\lambda=2,522 \text{ \AA}$ . Le second est un cristal de germanium (311) donnant un flux moindre ( $0,4 \cdot 10^6 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda=1,285 \text{ \AA}$ .



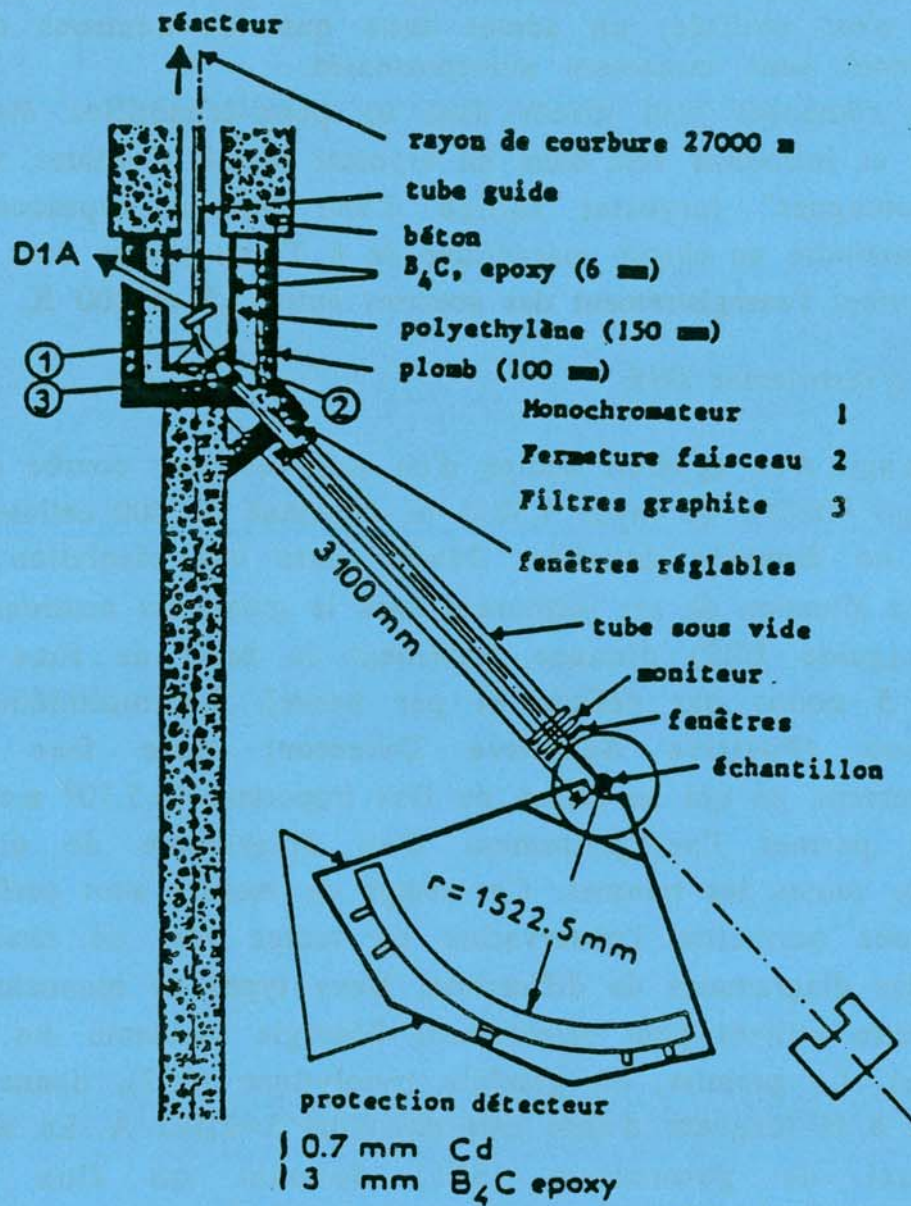


Fig.1: Vue schématique du diffractomètre D1B.



## B- L'instrument D20

D20 est situé dans le réacteur sur le guide de neutrons thermiques H11. En raison de la faible étendue du multidétecteur de localisation dont il est équipé ( $2\theta=12,6^\circ$  dans la configuration actuelle pour 126 cellules), l'obtention d'un diagramme couvrant un large domaine angulaire s'effectue en balayant la zone étudiée. La longueur d'onde  $\lambda=2,41 \text{ \AA}$  donne un flux maximum voisin de  $2.10^7 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  qui est supérieur à celui de D1B. Cependant, le déplacement du multidétecteur entraîne des temps d'enregistrement nettement plus longs. La résolution est également supérieure à D1B avec un pas d'acquisition de  $0,1^\circ$ . Une vue schématique du diffractomètre est représentée à la figure 2.

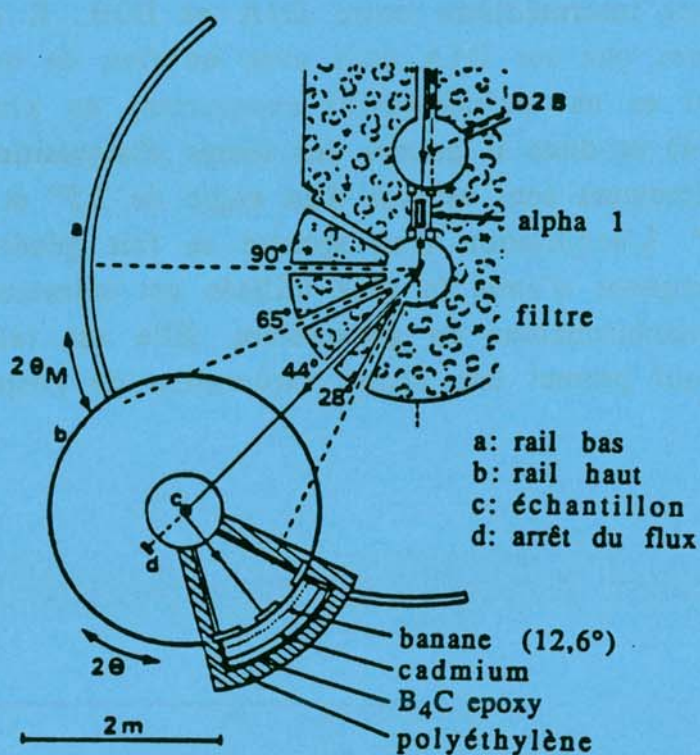


Fig.2: Vue schématique du diffractomètre D20.



### *C- L'instrument D1A*

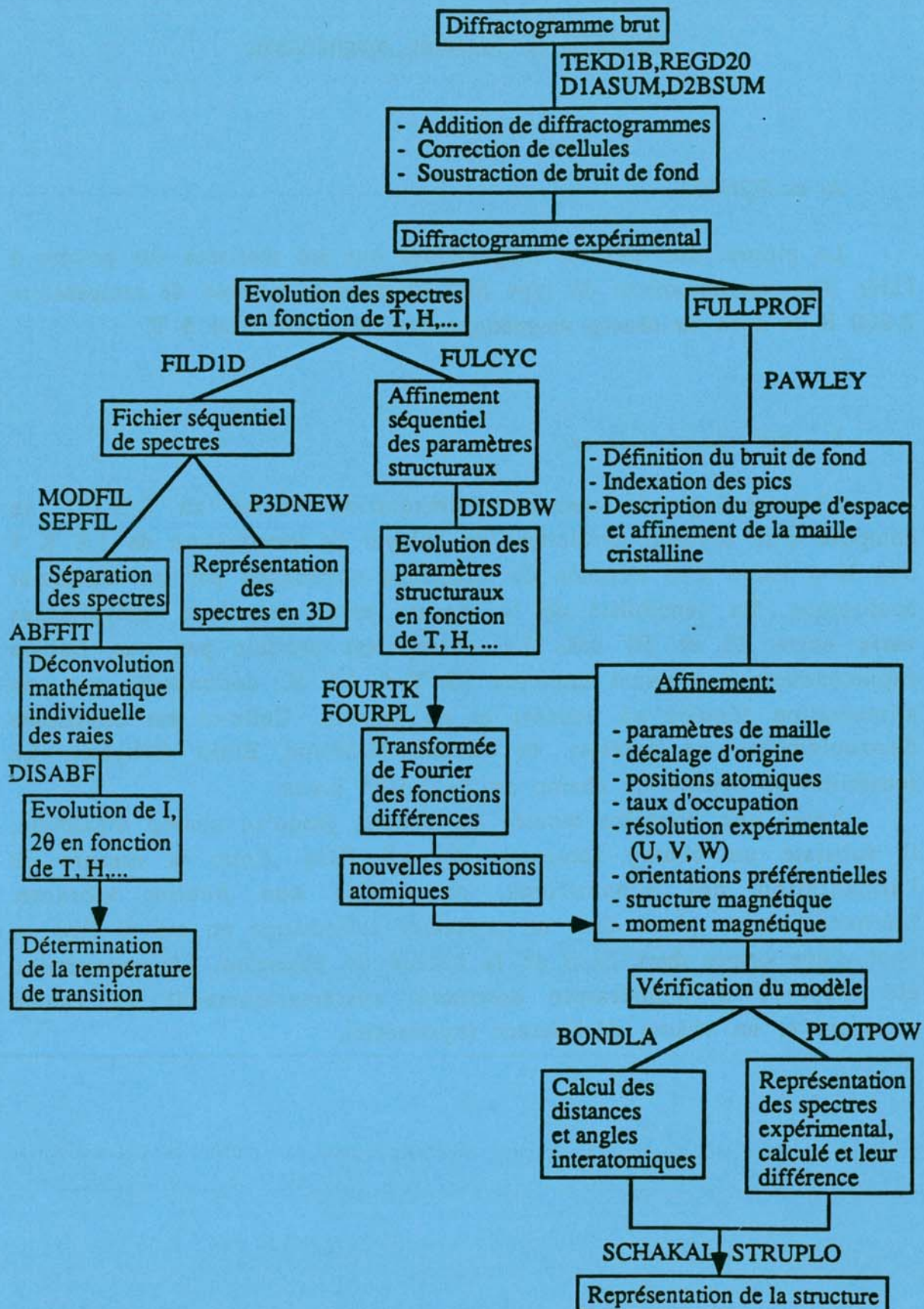
Sa situation dans le guide des neutrons est identique à celle de D1B. Son monochromateur est placé sur le guide derrière celui de D1B. L'appareil est équipé de 10 compteurs dont neuf sont réellement utilisables. L'angle entre les compteurs est de  $2,5^\circ$  avec un pas de déplacement minimum de  $0,025^\circ$  en  $2\theta$ . Les longueurs d'onde généralement sélectionnées par un monochromateur en germanium sont de  $1,91 \text{ \AA}$  (raie 115) et de  $2,98 \text{ \AA}$  (raie 113). Avec cet appareil, la durée typique d'enregistrement est proche de 12 h.

### *D- L'instrument D2B*

Il est installé près du réacteur sur le même canal que D20. Il s'agit d'un instrument intermédiaire entre D1A et D2B. Il permet le même type de mesures que sur D1A mais avec un flux de neutrons nettement plus important et un multidétecteur comportant un plus grand nombre de cellules (64) et donc il permet des temps d'acquisition nettement plus courts. Les détecteurs sont espacés d'un angle de  $2,5^\circ$  et le pas minimum est de  $0,025^\circ$ . L'acquisition d'un spectre se fait généralement en trois heures. La longueur d'onde la plus utilisée est sélectionnée par la raie 335 d'un monochromateur en germanium. Elle est relativement courte ( $1,59 \text{ \AA}$ ) ce qui permet une bonne exploration de l'espace réciproque à grands  $\bar{Q}$ .



## ANNEXE II: Schémas de traitement d'un diffractogramme





### ANNEXE III: Mesures magnétiques

#### *A- au SQUID:*

La plupart des mesures magnétiques ont été réalisées sur poudre à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID dans la gamme de température 2-300 K et avec un champ magnétique compris entre 0 et 5 T.

#### *B- sous champ intense:*

L'appareillage de mesure d'aimantation utilisé au S.N.C.I. se compose d'un cryostat permettant de balayer la température de 1,8 K à 300 K à l'aide d'un système de chauffage commandé par un régulateur analogique. La sensibilité de la mesure entre ces deux températures varie entre 20 et 50 mK. Le champ est produit par une bobine supraconductrice pouvant atteindre 13 T à 1,8 K, commandée par une alimentation régulée en courant et en tension. Celle-ci est constituée d'enroulements en galettes de rubans Niobium Etain ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ). La sensibilité de mesure du champ est de  $5 \cdot 10^{-4}$  u.e.m.

Après une première montée du champ, jusqu'au champ maximum, il subsiste un champ rémanent de 4,8 KOe. Pour la mesure de l'aimantation des échantillons, on utilise une bobine vibrante. L'échantillon est placé dans un container cylindrique en cuivre fixé au bout d'une canne dans l'axe de la bobine de détection. L'aimantation a été mesurée à température constante systématiquement en champ croissant et en champ décroissant (hystérésis).



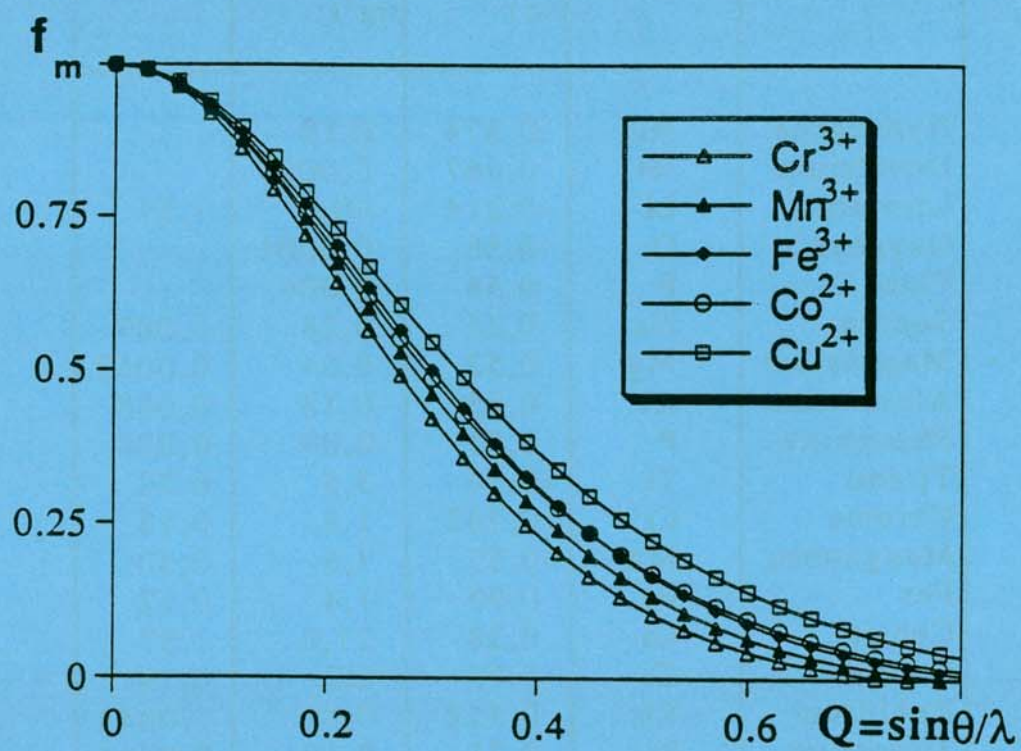
## ANNEXE IV: Paramètres utilisés en diffraction neutronique:

A - Amplitude de diffusion neutronique cohérente pour les éléments étudiés ( $\bar{b}$ ), section efficace totale de diffusion ( $\sigma$ ) et coefficient d'absorption linéaire ( $\mu$ ) (1,2):

| Elément   | Symbole        | $\bar{b}$<br>( $10^{-12}$<br>cm) | $\sigma$<br>( $10^{-24}$<br>cm <sup>2</sup> ) | $\mu$<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------|----------------|----------------------------------|---|------------------------------|
| Hydrogène | <sup>1</sup> H | -0,374                           | 0,19  |                              |
| Deutérium | <sup>2</sup> H | 0,667                            | 0,0005  |                              |
| Lithium   | Li             | -0,214                           | 40,0  | 1,87                         |
| Oxygène   | O              | 0,58                             | 0,0001  |                              |
| Fluor     | F              | 0,56                             | 0,006   |                              |
| Sodium    | Na             | 0,36                             | 0,28  | 0,007                        |
| Magnésium | Mg             | 0,52                             | 0,04  | 0,0017                       |
| Aluminium | Al             | 0,35                             | 0,13  | 0,008                        |
| Phosphore | P              | 0,51                             | 0,09  | 0,004                        |
| Titane    | Ti             | -0,34                            | 3,5   | 0,20                         |
| Chrome    | Cr             | 0,363                            | 1,8   | 0,15                         |
| Manganèse | Mn             | -0,37                            | 7,6   | 0,60                         |
| Fer       | Fe             | 0,95                             | 1,4   | 0,12                         |
| Cobalt    | Co             | 0,28                             | 21,0  | 1,87                         |
| Cuivre    | Cu             | 0,76                             | 2,2   | 0,19                         |
| Rubidium  | Rb             | 0,712                            | 0,42  | 0,0044                       |
| Zirconium | Zr             | 0,71                             | 0,10  | 0,0041                       |
| Thallium  | Tl             | 0,89                             | 2,0   | 0,07                         |



B- Facteur de forme des différents ions étudiés (3):





## ANNEXE V: Calcul des intensités d'origine nucléaire et magnétique;

Lors d'une expérience de diffusion neutronique, la grandeur mesurée correspond au nombre de neutrons diffusés par un échantillon dans un angle solide autour d'une direction déterminée. La diffusion totale d'un cristal est la somme d'une diffusion nucléaire et d'une diffusion magnétique sans qu'il y ait interférence entre les deux. Il est donc possible de déterminer la structure nucléaire et la structure magnétique simultanément.

### *A- Diffraction d'origine nucléaire*

Pour la diffusion cohérente élastique des neutrons, l'intensité peut s'écrire (2):

$$I_N \propto I_0 \times N \times \exp(-\mu t) \times \frac{d^2\sigma}{\delta\Omega\delta\omega}$$

- $I_0$  : Intensité du faisceau incident.  
 $N$  : Nombre d'atomes de l'échantillon participant à la diffusion.  
 $\exp(-\mu t)$  : Facteur de transmission (ou d'absorption);  $\mu$  étant le coefficient d'absorption linéaire (annexe IVA) et  $t$  étant l'épaisseur de l'échantillon traversé par le faisceau incident.  
 $\delta\omega$  : Variation d'énergie subie par les neutrons lors du choc avec les noyaux.  
 $\frac{d^2\sigma}{\delta\Omega\delta\omega}$  : Section efficace différentielle de diffusion.

Lors de la diffraction élastique, les neutrons ne changent pas d'énergie et la section efficace de diffraction s'écrit (2):

$$\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega}\right) = \left| \sum_{m=1}^N b_m \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_m) \right|^2$$

- $b_m$  : Longueur de diffusion de l'élément  $m$ .  
 $\vec{r}_m$  : Vecteur position du diffuseur.  
 $\vec{Q}$  : Vecteur d'onde résultant de la diffusion.



La section efficace cohérente de la diffusion s'obtient en sortant  $b_m$  de la sommation. Elle s'écrit:

$$\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega}\right)_{\text{coh.}} = |\bar{b}_m|^2 \cdot \left| \sum_{m=1}^N \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}_m) \right|^2$$

$\bar{b}_m$  : Longueur de diffusion cohérente (annexe IVA).

Il y a interférence entre la fonction d'onde incidente et le réseau de l'échantillon pour tout vecteur du réseau réciproque  $\bar{H}_N$  tel que

$$\bar{H}_N = \frac{\bar{Q}}{2\pi} = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*; (h,k,l) \text{ étant les indices de Miller et } (\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*)$$

étant les vecteurs unités des axes réciproques.

L'intensité de Bragg résultante s'écrit:

$$I_{\text{Bragg}} \propto |\bar{b}_m|^2 \cdot \left| \sum_{m=1}^N \exp(2i\pi\bar{H}_N \cdot \bar{r}_m) \right|^2 \\ \propto |\bar{b}_m|^2 \cdot |F_{hkl}|^2$$

$$\bar{r}_m = \bar{R}_m = \bar{x}_m + \bar{y}_m + \bar{z}_m.$$

$F_{hkl}$  est le facteur de structure cristallographique.

Cependant, il faut tenir compte de la diffusion diffuse thermique provoquée par l'agitation thermique des atomes diffuseurs. Le déplacement des atomes par rapport aux noeuds du réseau se décrit en ajoutant au vecteur position du diffuseur une quantité  $\bar{u}_m$ .

L'intensité totale diffusée devient:

$$I_{\text{tot.}} \propto |\bar{b}_m|^2 \cdot \left| \sum_{m=1}^N (\exp(i\bar{Q} \cdot \bar{R}_m) + \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{u}_m)) \right|^2$$

La première partie de cette équation donne lieu à la diffraction de Bragg, la deuxième partie donne lieu à la diffusion diffuse d'origine thermique (TDS). Le développement complet de cette équation a été effectué par WILLIS (4). L'intensité est représentée par une série de termes tels que:

$$I_{\text{TDS}} = I_0 + I_1 + I_2 + \dots$$

Le premier terme  $I_0$  correspond à la perte d'intensité des pics de Bragg.



Il s'écrit:

$$I_0 = \exp(-W_m(\bar{Q})) = \exp\left(-\frac{1}{2} \bar{Q} \langle \bar{u}_m^2 \rangle\right)$$

$$\text{où } W_m = \frac{1}{2} \bar{Q} \langle \bar{u}_m^2 \rangle = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta \langle \bar{u}_m^2 \rangle}{\lambda^2}$$

La quantité  $B_m = 8\pi^2 \langle \bar{u}_m^2 \rangle$  est connue sous le nom de facteur de Debye-Waller.

Le terme d'ordre 1 de ITDS conduit à une modulation du bruit de fond.

Le terme d'ordre 2 de ITDS donne un élargissement de la base des pics de Bragg (Fig.3). L'intensité totale est la somme de toute ces contributions (Fig.4).

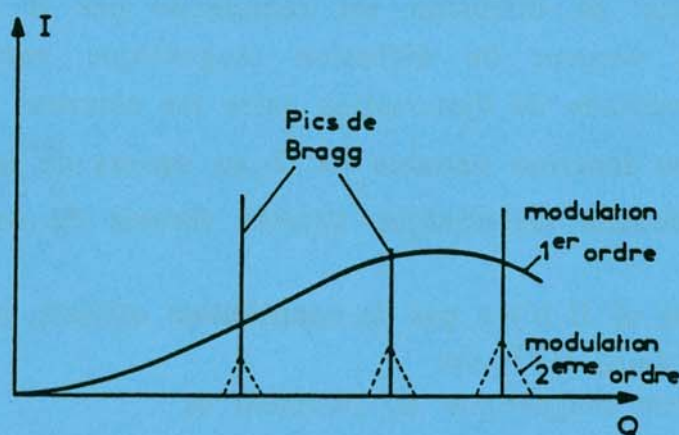


Fig.3: Représentation des différentes contributions à  $I_{TDS}$ .

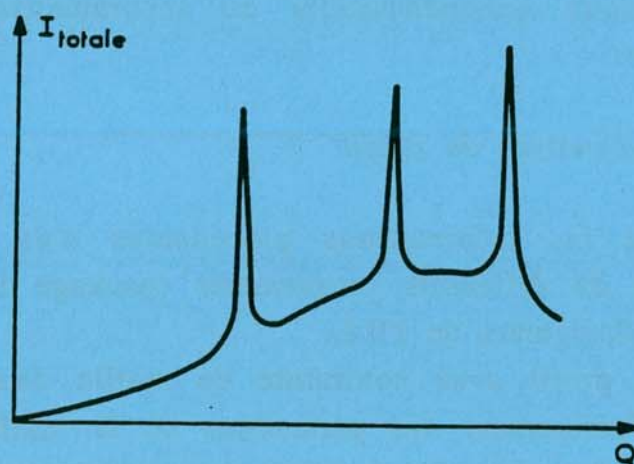


Fig.4: Intensité totale de  $I_{TDS}$ .



### B- Diffraction d'origine magnétique

Au-dessous de la température d'ordre magnétique tridimensionnel, la configuration magnétique devient stable. Les moments portés par les atomes du cristal sont dans un état d'équilibre, avec un module et une orientation dans l'espace. A l'aide d'un formalisme identique à celui de la radiocristallographie, il est possible de calculer les orientations relatives et les valeurs des moments magnétiques et donc de déterminer les structures magnétiques. L'intensité magnétique diffusée peut s'écrire:

$$I_{\text{mag.}} \propto I_0 \cdot N \cdot \exp(-\mu t) \left| \sum_{m=1}^N q_m \cdot p_m \cdot \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_m) \right|^2$$

La longueur de diffusion est remplacée par le produit  $q_m p_m$ , composante du vecteur de diffusion magnétique perpendiculaire au vecteur  $\vec{Q}$ . L'amplitude de l'interaction entre les neutrons et les spins des électrons est une fonction variable de  $\vec{Q}$  au travers de la transformée de Fourier de la densité électronique appelée facteur de forme magnétique ( $f_m$ ).

Dans le cas où il n'y a pas de contribution orbitale, on pose:

$$p_m = 0,27 \cdot \mu_m f_m \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

avec:  $\mu_m$ : moment magnétique de l'élément m.

$$q_m = \sin \alpha_m: \text{ angle entre le moment magnétique } \vec{M}_m \text{ et } \vec{Q}.$$

Le vecteur de propagation de la structure magnétique ( $\vec{k}$ ) est un vecteur du réseau réciproque commensurable ou incommensurable avec la structure nucléaire.

### C- Méthode d'analyse du profil

Pour extraire les informations précédentes d'un diagramme de diffraction, un jeu de différents programmes (package STRAP (5)) est implanté sur les calculateurs de l'ILL.

L'analyse du profil avec contrainte de maille dite aussi pattern-matching permet l'affinement des paramètres de la maille cristalline et des intensités intégrées des pics à partir des diagrammes de diffraction de poudre (6). La seule information à fournir est la symétrie cristalline (groupe de Laue) et les paramètres de maille approximatifs.



Les affinements structuraux sont ensuite effectués par l'analyse de profil avec contraintes structurales qui consiste à comparer le profil observé à un profil calculé par la méthode de Rietveld (7,8) modifiée par HEWAT (9). Le programme original YOUNG (10) a été modifié par J. RODRIGUEZ-CARVAJAL (programme FULLPROF (11)) pour permettre, entre autre, une utilisation en mode pattern matching lorsque les paramètres de maille du composé ne sont pas bien connus. Les variables employées dans l'affinement sont les caractéristiques instrumentales (courbe de résolution du diffractomètre) et les paramètres structuraux de l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres thermiques). Les méthodes d'estimation reposent sur le principe des moindres carrés et du maximum de vraisemblance. La qualité de l'affinement est déterminée par des tests d'adéquation ou par l'analyse des résidus normalisés.

La méthode d'analyse de profil mise au point par RIETVELD est particulièrement utile lorsqu'il y a recouvrement des raies de diffraction. Elle repose sur le principe suivant: en chaque point l'intensité est la somme des intensités de toutes les raies individuelles avoisinantes.

RIETVELD a montré qu'en diffraction de neutrons, chaque raie de Bragg ( $k$ ) peut être décrite par une fonction gaussienne  $Y_{i,k}$  d'intensité maximale  $I_k$  et centrée en  $\theta_k$ :

$$Y_{i,k} = I_k \exp[-a_k(2\theta_i - 2\theta_k)^2]$$

$$\text{où } a_k = 4\text{Log}2/H_k^2.$$

$H_k$  est la largeur à mi-hauteur de la raie ( $k$ ); sa dépendance angulaire est donnée par la relation de CAGLIOTI (12):

$$H_k^2 = U \text{tg}^2\theta_k + V \text{tg}\theta_k + W$$

$U, V, W$  sont des constantes caractérisant la résolution angulaire du diffractomètre.

La fonction de Pseudo-Voigt, mélange de gaussienne ( $G$ ) et de lorentzienne ( $L$ ) peut également être utilisée comme fonction analytique de profil des pics: ( $PV = \eta L + (1-\eta)G$ ).

L'optimisation du bruit de fond est réalisée soit par interpolation linéaire d'une série de "points de fond" ou soit par une fonction polynomiale d'ordre 5 en  $2\theta$ .



L'intensité  $I_k$  est calculée pour chaque réflexion:

$$I_k = F_k^2 \cdot m_k \cdot L_k$$

où  $F_k$  est le facteur de structure,  $m_k$  le facteur de multiplicité de la raie considérée et  $L_k$  le facteur de Lorentz-polarisation.

En chaque point ( $2\theta_i$ ) du diagramme, le programme calcule la somme des contributions de toutes les réflexions  $k$  voisines et compare les valeurs ainsi calculées,  $Y_i$  (calc.), à celles observées  $Y_i$  (obs.). En utilisant la méthode des moindres carrés, le programme modifie les paramètres du modèle et le facteur d'échelle,  $c$ , de façon à minimiser la quantité:

$$\chi^2 = \sum_i w_i \left[ Y_i(\text{obs.}) - \frac{1}{c} Y_i(\text{calc.}) \right]^2$$

où  $w_i$  est le poids affecté à chaque observation:

$$w_i = 1/Y_i(\text{obs.})$$

L'accord entre le profil calculé et le spectre mesuré est donné par le résidu sur le profil ( $R_p$ ) et celui sur le profil pondéré ( $R_{wp}$ ):

$$R_p = \frac{\sum_i w_i \left[ Y_i(\text{obs.}) - \frac{1}{c} Y_i(\text{calc.}) \right]}{\sum_i w_i |Y_i(\text{obs.})|}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left[ Y_i(\text{obs.}) - \frac{1}{c} Y_i(\text{calc.}) \right]^2}{\sum_i w_i |Y_i(\text{obs.})|^2}}$$

L'accord entre les intensités intégrées est donné par le facteur d'agrément ( $R_B$ ):

$$R_B = \frac{\sum_k \left[ I_k(\text{obs.}) - \frac{1}{c} I_k(\text{calc.}) \right]}{\sum_k |I_k(\text{obs.})|}$$

Cette dernière valeur est plus proche du résidu habituellement utilisé en cristallographie lorsque l'on compare directement des intensités intégrées. La valeur minimale de ce facteur est calculée en tenant compte du nombre de degrés de liberté de l'affinement:



$$R_{\text{exp.}} = \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i w_i [Y_i(\text{obs.})]^2}}$$

où N est le nombre d'observations statistiquement indépendantes  
 P est le nombre des paramètres de l'affinement  
 C est le nombre de relations imposant des contraintes entre les paramètres affinés.

Le facteur de reliabilité magnétique quant à lui est calculé de la même façon que celui nucléaire  $R_B$  à partir des intensités magnétiques  $I_{\text{mag.}}$ .

$$R_M = \frac{\sum [I_{\text{mag.}}(\text{obs.}) - \frac{1}{C} I_{\text{mag.}}(\text{calc.})]}{\sum |I_{\text{mag.}}(\text{obs.})|}$$



ANNEXE VI: Tableaux d'indexation

| h k l | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h k l  | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|-------|-----------------------|------------------------|--------|-----------------------|------------------------|
| 0 1 2 | 6,32                  | 6,327                  | 1 0 10 | 2,129                 | 2,126                  |
| 1 0 4 | 4,49                  | 4,502                  | 3 1 2  | 2,095                 | 2,097                  |
| 1 1 0 | 4,43                  | 4,445                  | 1 2 8  | 2,005                 | 2,008                  |
| 1 1 3 | 3,798                 | 3,811                  | 1 3 4  | 1,991                 | 1,993                  |
| 2 0 2 | 3,633                 | 3,637                  | 4 0 1  | 1,918                 | 1,925                  |
| 0 2 4 | 3,157                 | 3,163                  | 0 2 10 |                       | 1,923                  |
| 2 1 1 | 2,880                 | 2,886                  | 2 2 6  | 1,901                 | 1,905                  |
| 1 1 6 | 2,837                 | 2,844                  | 0 0 12 | 1,844                 | 1,850                  |
| 0 1 8 | 2,606                 | 2,611                  | 4 0 4  | 1,815                 | 1,819                  |
| 2 1 4 | 2,568                 | 2,577                  | 1 3 7  | 1,760                 | 1,771                  |
| 3 0 0 |                       | 2,567                  | 0 4 5  |                       | 1,765                  |
| 2 0 8 | 2,246                 | 2,251                  | 3 2 1  |                       | 1,761                  |
| 2 2 0 | 2,213                 | 2,223                  | 2 1 10 |                       | 1,744                  |
| 1 1 9 | 2,149                 | 2,157                  | 1 1 12 | 1,703                 | 1,708                  |
| 2 1 7 | 2,137                 | 2,144                  | 3 2 4  | 1,679                 | 1,683                  |
| 2 2 3 | 2,129                 | 2,133                  | 4 1 0  |                       | 1,680                  |
| 1 3 1 |                       | 2,129                  |        |                       |                        |

Tableau I: Indexation de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$



| h k l  | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|--------|-----------------------|------------------------|
| 0 1 2  | 6,20                  | 6,220                  |
| 1 0 4  | 4,42                  | 4,432                  |
| 1 1 0  | 4,37                  | 4,365                  |
| 1 1 3  | 3,75                  | 3,745                  |
| 0 2 4  | 3,11                  | 3,110                  |
| 1 1 6  | 2,80                  | 2,799                  |
| 3 0 0  | 2,53                  | 2,533                  |
| 2 0 8  | 2,215                 | 2,216                  |
| 2 2 0  |                       | 2,183                  |
| 2 1 7  | 2,118                 | 2,109                  |
| 1 3 4  | 1,973                 | 1,976                  |
| 0 4 2  | 1,869                 | 1,873                  |
| 3 2 1  | 1,739                 | 1,741                  |
| 1 4 0  | 1,656                 | 1,653                  |
| 1 6 4  | 1,130                 | 1,134                  |
| 0 5 13 |                       | 1,130                  |
| 2 4 13 | 1,092                 | 1,093                  |

Tableau II: Indexation de  $\text{Cu}_2\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$



| h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 0 | 1         | 7,98                  | 7,83                   | 4 | 0 | 0         | 3,14                  | 3,14                   |
| 1 | 1 | $\bar{2}$ | 6,36                  | 6,37                   | 2 | 2 | $\bar{4}$ |                       | 3,14                   |
| 2 | 0 | 0         |                       | 6,35                   | 1 | 3 | $\bar{1}$ | 2,89                  | 2,89                   |
| 0 | 1 | 2         | 5,77                  | 5,76                   | 5 | 1 | $\bar{3}$ |                       | 2,89                   |
| 2 | 1 | $\bar{1}$ |                       | 5,74                   | 4 | 2 | $\bar{3}$ |                       | 2,89                   |
| 2 | 1 | $\bar{2}$ | 5,60                  | 5,60                   | 1 | 3 | 0         | 2,86                  | 2,87                   |
| 1 | 0 | 2         | 5,37                  | 5,34                   | 4 | 2 | $\bar{2}$ |                       | 2,87                   |
| 2 | 0 | 1         | 4,99                  | 4,96                   | 5 | 1 | $\bar{4}$ |                       | 2,87                   |
| 1 | 1 | $\bar{3}$ |                       | 4,96                   | 1 | 0 | $\bar{6}$ | 2,798                 | 2,798                  |
| 1 | 1 | 2         | 4,57                  | 4,57                   | 4 | 1 | 1         | 2,677                 | 2,679                  |
| 2 | 0 | $\bar{4}$ |                       | 4,57                   | 2 | 2 | 3         | 2,589                 | 2,585                  |
| 0 | 2 | 0         | 4,43                  | 4,42                   | 4 | 0 | $\bar{7}$ |                       | 2,584                  |
| 3 | 1 | $\bar{2}$ |                       | 4,42                   | 2 | 1 | 4         | 2,559                 | 2,554                  |
| 0 | 1 | 3         | 4,38                  | 4,39                   | 2 | 0 | $\bar{7}$ | 2,523                 | 2,528                  |
| 2 | 1 | $\bar{4}$ | 4,06                  | 4,06                   | 2 | 2 | 4         | 2,283                 | 2,284                  |
| 1 | 0 | 3         | 4,00                  | 4,02                   | 4 | 0 | $\bar{8}$ |                       | 2,283                  |
| 2 | 0 | 2         | 3,93                  | 3,91                   | 5 | 0 | $\bar{8}$ | 2,222                 | 2,229                  |
| 1 | 1 | $\bar{4}$ |                       | 3,91                   | 5 | 2 | 0         | 2,202                 | 2,203                  |
| 1 | 2 | 1         | 3,83                  | 3,85                   | 0 | 4 | 1         | 2,186                 | 2,187                  |
| 3 | 1 | 0         |                       | 3,82                   | 6 | 2 | $\bar{3}$ |                       | 2,187                  |
| 0 | 2 | 2         |                       | 3,82                   | 6 | 2 | $\bar{5}$ |                       | 2,187                  |
| 3 | 1 | $\bar{4}$ |                       | 3,82                   | 1 | 4 | $\bar{1}$ |                       | 2,186                  |
| 4 | 0 | $\bar{3}$ | 3,81                  | 3,81                   | 1 | 4 | 1         | 2,127                 | 2,127                  |
| 0 | 0 | 4         | 3,79                  | 3,79                   | 7 | 0 | $\bar{3}$ |                       | 2,127                  |
| 4 | 0 | $\bar{2}$ |                       | 3,77                   | 1 | 4 | 2         | 2,037                 | 2,042                  |
| 0 | 1 | 4         | 3,49                  | 3,49                   | 4 | 3 | 1         |                       | 2,034                  |
| 4 | 1 | $\bar{2}$ |                       | 3,47                   | 3 | 4 | $\bar{1}$ | 2,011                 | 2,010                  |
| 1 | 0 | $\bar{5}$ | 3,42                  | 3,41                   | 3 | 4 | $\bar{3}$ |                       | 2,010                  |
| 1 | 2 | 2         |                       | 3,40                   | 5 | 2 | $\bar{8}$ | 1,991                 | 1,990                  |
| 2 | 0 | 3         | 3,19                  | 3,19                   | 5 | 1 | $\bar{9}$ | 1,964                 | 1,965                  |
| 1 | 1 | $\bar{5}$ |                       | 3,19                   | 1 | 0 | 7         |                       | 1,964                  |

Tableau III: Indexation de  $\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (sol.)



| h | k | l         | $d_{\text{obs.}} (\text{Å})$ | $d_{\text{calc.}} (\text{Å})$ |
|---|---|-----------|------------------------------|-------------------------------|
| 2 | 0 | 0         | 6,43                         | 6,44                          |
| 1 | 1 | $\bar{1}$ | 6,32                         | 6,32                          |
| 1 | 1 | 1         | 4,60                         | 4,59                          |
| 2 | 0 | $\bar{2}$ | 4,53                         | 4,52                          |
| 3 | 1 | $\bar{1}$ | 4,44                         | 4,44                          |
| 1 | 1 | $\bar{2}$ | 3,88                         | 3,89                          |
| 3 | 1 | 0         | 3,85                         | 3,86                          |
| 0 | 2 | 1         | 3,82                         | 3,81                          |
| 4 | 0 | 0         | 3,23                         | 3,22                          |
| 2 | 2 | $\bar{2}$ | 3,16                         | 3,16                          |
| 3 | 1 | 1         | 2,92                         | 2,91                          |
| 0 | 0 | 2         | 2,88                         | 2,88                          |
| 5 | 1 | 2         |                              | 2,87                          |
| 3 | 1 | $\bar{3}$ | 2,85                         | 2,86                          |
| 4 | 2 | 0         | 2,61                         | 2,60                          |
| 1 | 3 | 1         | 2,57                         | 2,58                          |
| 5 | 1 | $\bar{3}$ |                              | 2,58                          |
| 6 | 2 | $\bar{2}$ | 2,23                         | 2,22                          |
| 1 | 1 | 3         | 2,196                        | 2,188                         |
| 6 | 0 | 0         | 2,155                        | 2,146                         |
| 7 | 1 | $\bar{2}$ | 2,126                        | 2,127                         |
| 3 | 3 | 1         |                              | 2,130                         |
| 5 | 3 | $\bar{1}$ | 2,096                        | 2,098                         |
| 2 | 4 | 0         |                              | 2,091                         |
| 7 | 1 | $\bar{1}$ | 2,007                        | 2,011                         |
| 1 | 1 | $\bar{4}$ | 1,993                        | 1,991                         |
| 2 | 1 | 4         | 1,923                        | 1,929                         |

Tableau IV: Indexation de  $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$



| h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 0 | 1         | 7,57                  | 7,51                   | 4 | 0 | 0         | 3,03                  | 3,03                   |
| 0 | 0 | 2         | 7,27                  | 7,29                   | 2 | 2 | $\bar{4}$ |                       | 3,03                   |
| 0 | 1 | 1         |                       | 7,29                   | 4 | 1 | $\bar{5}$ | 2,94                  | 2,95                   |
| 1 | 1 | 0         | 6,93                  | 6,91                   | 2 | 1 | 3         | 2,87                  | 2,87                   |
| 2 | 0 | $\bar{2}$ |                       | 6,90                   | 1 | 1 | 4         |                       | 2,87                   |
| 2 | 0 | 0         | 6,10                  | 6,08                   | 2 | 0 | $\bar{6}$ |                       | 2,87                   |
| 1 | 1 | $\bar{2}$ |                       | 6,06                   | 0 | 3 | 0         | 2,80                  | 2,80                   |
| 2 | 1 | $\bar{1}$ | 5,47                  | 5,46                   | 2 | 2 | 2         |                       | 2,80                   |
| 2 | 1 | $\bar{3}$ | 4,65                  | 4,66                   | 4 | 0 | $\bar{6}$ |                       | 2,80                   |
| 3 | 0 | $\bar{1}$ |                       | 4,61                   | 5 | 0 | $\bar{5}$ | 2,77                  | 2,76                   |
| 3 | 0 | $\bar{3}$ |                       | 4,61                   | 0 | 2 | 4         | 2,75                  | 2,76                   |
| 1 | 1 | 2         | 4,38                  | 4,38                   | 3 | 1 | $\bar{6}$ |                       | 2,75                   |
| 2 | 0 | $\bar{4}$ |                       | 4,37                   | 4 | 2 | $\bar{2}$ | 2,73                  | 2,73                   |
| 3 | 1 | $\bar{2}$ | 4,21                  | 4,21                   | 1 | 3 | 0         |                       | 2,73                   |
| 0 | 2 | 0         |                       | 4,21                   | 5 | 1 | $\bar{2}$ | 2,67                  | 2,67                   |
| 1 | 2 | $\bar{1}$ | 4,01                  | 4,02                   | 1 | 3 | $\bar{2}$ |                       | 2,67                   |
| 2 | 1 | $\bar{4}$ | 3,86                  | 3,88                   | 4 | 2 | 0         | 2,460                 | 2,460                  |
| 1 | 2 | $\bar{2}$ | 3,76                  | 3,79                   | 1 | 3 | 2         |                       | 2,459                  |
| 2 | 0 | 2         |                       | 3,75                   | 5 | 1 | $\bar{6}$ |                       | 2,458                  |
| 1 | 1 | $\bar{4}$ |                       | 3,75                   | 6 | 0 | $\bar{4}$ | 2,427                 | 2,428                  |
| 0 | 0 | 4         | 3,64                  | 3,65                   | 3 | 3 | $\bar{2}$ |                       | 2,428                  |
| 3 | 1 | 0         |                       | 3,64                   | 5 | 0 | 0         |                       | 2,427                  |
| 0 | 2 | 2         |                       | 3,64                   | 5 | 0 | $\bar{7}$ | 2,351                 | 2,350                  |
| 3 | 1 | $\bar{4}$ |                       | 3,64                   | 3 | 3 | 2         | 2,307                 | 2,304                  |
| 4 | 0 | $\bar{2}$ | 3,59                  | 3,59                   | 2 | 2 | 4         | 2,189                 | 2,188                  |
| 2 | 2 | 0         | 3,46                  | 3,46                   | 4 | 0 | $\bar{8}$ |                       | 2,186                  |
| 4 | 0 | $\bar{4}$ |                       | 3,45                   | 4 | 1 | $\bar{8}$ | 2,122                 | 2,116                  |
| 1 | 2 | $\bar{3}$ | 3,38                  | 3,39                   | 0 | 2 | 6         | 2,108                 | 2,106                  |
| 1 | 0 | $\bar{5}$ |                       | 3,28                   | 7 | 0 | $\bar{4}$ | 2,074                 | 2,072                  |
| 2 | 0 | 3         | 3,06                  | 3,06                   | 1 | 0 | 4         |                       | 2,072                  |
| 1 | 0 | 4         |                       | 3,06                   | 4 | 3 | 0         | 2,061                 | 2,059                  |
| 1 | 1 | $\bar{5}$ |                       | 3,06                   |   |   |           |                       |                        |

Tableau V: Indexation de  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$



| h | k | l         | d <sub>obs</sub> (Å) | d <sub>calc</sub> (Å) | h | k | l         | d <sub>obs</sub> (Å) | d <sub>calc</sub> (Å) |
|---|---|-----------|----------------------|-----------------------|---|---|-----------|----------------------|-----------------------|
| 2 | 0 | 0         | 6,15                 | 6,15                  | 1 | 3 | $\bar{4}$ | 2,359                | 2,359                 |
| 1 | 1 | $\bar{2}$ |                      | 6,15                  | 5 | 1 | 0         |                      | 2,359                 |
| 1 | 1 | 2         | 4,51                 | 4,51                  | 4 | 2 | $\bar{6}$ |                      | 2,359                 |
| 0 | 2 | 2         | 4,20                 | 4,20                  | 2 | 2 | 4         | 2,257                | 2,257                 |
| 3 | 1 | $\bar{2}$ |                      | 4,19                  | 1 | 1 | 6         | 2,194                | 2,197                 |
| 0 | 2 | 1         | 4,01                 | 4,05                  | 2 | 0 | $\bar{8}$ |                      | 2,197                 |
| 3 | 1 | $\bar{1}$ |                      | 4,05                  | 0 | 0 | 7         |                      | 2,195                 |
| 3 | 1 | $\bar{3}$ |                      | 4,05                  | 4 | 0 | 3         | 2,173                | 2,173                 |
| 0 | 0 | 4         | 3,83                 | 3,84                  | 2 | 2 | $\bar{7}$ |                      | 2,173                 |
| 0 | 2 | 2         | 3,68                 | 3,68                  | 4 | 2 | 2         | 2,106                | 2,109                 |
| 3 | 1 | 0         |                      | 3,68                  | 1 | 3 | 4         |                      | 2,109                 |
| 3 | 1 | $\bar{4}$ |                      | 3,68                  | 5 | 1 | $\bar{8}$ |                      | 2,109                 |
| 3 | 1 | 1         | 3,27                 | 3,25                  | 6 | 0 | 0         | 2,045                | 2,049                 |
| 4 | 0 | $\bar{5}$ | 3,16                 | 3,18                  | 3 | 3 | $\bar{6}$ |                      | 2,049                 |
| 4 | 0 | 0         | 3,07                 | 3,07                  | 6 | 0 | $\bar{8}$ |                      | 2,048                 |
| 2 | 2 | $\bar{4}$ |                      | 3,07                  | 5 | 1 | 2         | 1,989                | 1,988                 |
| 0 | 0 | 5         |                      | 3,07                  | 1 | 3 | $\bar{6}$ |                      | 1,988                 |
| 3 | 1 | $\bar{6}$ | 2,82                 | 2,83                  | 4 | 2 | $\bar{8}$ |                      | 1,988                 |
| 1 | 3 | 0         | 2,73                 | 2,73                  | 2 | 4 | 0         | 1,981                | 1,985                 |
| 4 | 2 | $\bar{2}$ |                      | 2,73                  | 1 | 1 | 7         | 1,937                | 1,932                 |
| 5 | 1 | $\bar{4}$ |                      | 2,73                  | 2 | 4 | $\bar{4}$ | 1,903                | 1,902                 |
| 0 | 2 | 5         | 2,475                | 2,479                 | 3 | 3 | 3         |                      | 1,902                 |
| 5 | 1 | $\bar{6}$ |                      | 2,479                 | 6 | 0 | 1         |                      | 1,902                 |
| 3 | 1 | $\bar{7}$ |                      | 2,479                 | 3 | 3 | $\bar{7}$ |                      | 1,902                 |
| 3 | 3 | $\bar{2}$ | 2,426                | 2,422                 |   |   |           |                      |                       |

Tableau VI: Indexation de  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$



| h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 1 | $\bar{1}$ | 7,56                  | 7,54                   | 5 | 1 | $\bar{4}$ | 2,87                  | 2,87                   |
| 1 | 1 | 0         | 7,19                  | 7,20                   | 0 | 0 | 5         |                       | 2,87                   |
| 0 | 0 | 2         |                       | 7,18                   | 2 | 0 | $\bar{6}$ |                       | 2,87                   |
| 1 | 1 | $\bar{2}$ | 6,21                  | 6,26                   | 1 | 3 | 0         |                       | 2,87                   |
| 2 | 0 | 0         |                       | 6,19                   | 4 | 2 | $\bar{2}$ |                       | 2,87                   |
| 2 | 1 | $\bar{2}$ | 5,63                  | 5,63                   | 0 | 2 | 4         | 2,79                  | 2,79                   |
| 2 | 1 | $\bar{3}$ | 4,81                  | 4,83                   | 5 | 1 | $\bar{2}$ |                       | 2,78                   |
| 1 | 1 | $\bar{3}$ |                       | 4,81                   | 3 | 1 | 2         |                       | 2,77                   |
| 2 | 0 | $\bar{4}$ | 4,41                  | 4,43                   | 1 | 3 | 1         | 2,74                  | 2,74                   |
| 0 | 2 | 0         |                       | 4,42                   | 4 | 1 | $\bar{6}$ |                       | 2,74                   |
| 3 | 1 | $\bar{2}$ |                       | 4,42                   | 4 | 2 | $\bar{1}$ |                       | 2,73                   |
| 1 | 1 | 2         |                       | 4,39                   | 5 | 1 | $\bar{6}$ | 2,56                  | 2,56                   |
| 1 | 2 | $\bar{2}$ | 3,96                  | 3,96                   | 3 | 3 | $\bar{2}$ |                       | 2,55                   |
| 1 | 1 | $\bar{4}$ | 3,77                  | 3,77                   | 6 | 0 | $\bar{4}$ |                       | 2,55                   |
| 0 | 2 | 2         |                       | 3,77                   | 1 | 3 | 2         |                       | 2,55                   |
| 2 | 2 | 0         | 3,61                  | 3,60                   | 1 | 1 | $\bar{6}$ |                       | 2,55                   |
| 0 | 0 | 4         |                       | 3,59                   | 4 | 2 | 0         |                       | 2,54                   |
| 1 | 1 | 3         | 3,47                  | 3,47                   | 4 | 0 | $\bar{8}$ | 2,212                 | 2,217                  |
| 3 | 0 | 1         |                       | 3,46                   | 0 | 4 | 0         |                       | 2,212                  |
| 3 | 2 | $\bar{2}$ | 3,34                  | 3,34                   | 3 | 1 | 8         | 2,119                 | 2,116                  |
| 2 | 2 | $\bar{4}$ | 3,13                  | 3,13                   | 2 | 4 | $\bar{2}$ |                       | 2,115                  |
| 4 | 0 | 0         | 3,10                  | 3,10                   | 4 | 2 | $\bar{8}$ | 1,983                 | 1,982                  |
| 3 | 2 | $\bar{4}$ | 3,04                  | 3,04                   | 5 | 0 | $\bar{9}$ | 1,962                 | 1,966                  |
| 5 | 0 | $\bar{4}$ |                       | 3,04                   | 4 | 0 | $\bar{9}$ |                       | 1,963                  |
| 1 | 2 | $\bar{4}$ |                       | 3,03                   | 5 | 2 | $\bar{8}$ |                       | 1,960                  |

Tableau VII: Indexation de  $\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (sol-gel)



| h | k | l         | $d_{\text{obs}} (\text{Å})$ | $d_{\text{calc}} (\text{Å})$ | h | k | l         | $d_{\text{obs}} (\text{Å})$ | $d_{\text{calc}} (\text{Å})$ |
|---|---|-----------|-----------------------------|------------------------------|---|---|-----------|-----------------------------|------------------------------|
| 1 | 1 | $\bar{1}$ | 7,61                        | 7,61                         | 4 | 1 | $\bar{2}$ | 3,45                        | 2,47                         |
| 1 | 1 | 0         | 7,25                        | 7,26                         | 2 | 1 | 2         |                             | 3,45                         |
| 2 | 0 | $\bar{2}$ |                             | 7,23                         | 3 | 2 | $\bar{2}$ | 3,36                        | 3,36                         |
| 1 | 1 | $\bar{2}$ | 6,21                        | 6,29                         | 4 | 1 | $\bar{4}$ |                             | 3,35                         |
| 2 | 0 | 0         |                             | 6,21                         | 1 | 2 | 2         |                             | 3,35                         |
| 2 | 1 | $\bar{1}$ | 5,74                        | 5,76                         | 2 | 2 | $\bar{4}$ | 3,14                        | 3,14                         |
| 2 | 0 | $\bar{3}$ |                             | 5,74                         | 4 | 0 | 0         | 3,11                        | 3,11                         |
| 1 | 1 | 1         |                             | 5,74                         | 4 | 1 | $\bar{5}$ | 3,05                        | 3,06                         |
| 2 | 1 | $\bar{2}$ | 5,62                        | 5,62                         | 3 | 2 | $\bar{4}$ |                             | 3,05                         |
| 0 | 1 | 2         |                             | 5,60                         | 1 | 1 | $\bar{5}$ |                             | 3,05                         |
| 2 | 1 | 0         | 5,10                        | 5,10                         | 1 | 2 | $\bar{4}$ |                             | 3,04                         |
| 2 | 1 | $\bar{3}$ | 4,82                        | 4,83                         | 3 | 2 | 0         |                             | 3,04                         |
| 1 | 1 | $\bar{3}$ |                             | 4,82                         | 4 | 1 | 0         | 2,93                        | 2,93                         |
| 0 | 2 | 0         | 4,41                        | 4,47                         | 4 | 2 | $\bar{2}$ | 2,87                        | 2,88                         |
| 3 | 1 | $\bar{2}$ |                             | 4,43                         | 5 | 1 | $\bar{4}$ |                             | 2,88                         |
| 2 | 0 | $\bar{4}$ |                             | 4,42                         | 4 | 0 | $\bar{6}$ |                             | 2,87                         |
| 1 | 1 | 2         |                             | 4,41                         | 2 | 1 | 3         |                             | 2,87                         |
| 3 | 1 | $\bar{3}$ | 4,23                        | 4,25                         | 0 | 0 | 5         |                             | 2,87                         |
| 3 | 1 | $\bar{1}$ |                             | 4,23                         | 2 | 2 | 2         |                             | 2,87                         |
| 0 | 1 | 3         |                             | 4,22                         | 2 | 0 | $\bar{6}$ |                             | 2,86                         |
| 2 | 1 | 1         |                             | 4,21                         | 4 | 2 | $\bar{4}$ | 2,79                        | 2,81                         |
| 1 | 2 | $\bar{2}$ | 3,96                        | 3,99                         | 3 | 1 | $\bar{6}$ |                             | 2,80                         |
| 2 | 1 | $\bar{4}$ |                             | 3,96                         | 0 | 2 | 4         |                             | 2,80                         |
| 1 | 2 | 1         | 3,80                        | 3,84                         | 5 | 1 | $\bar{2}$ |                             | 2,79                         |
| 4 | 0 | $\bar{3}$ |                             | 3,82                         | 3 | 1 | 2         |                             | 2,78                         |
| 2 | 2 | $\bar{2}$ |                             | 3,80                         | 2 | 3 | $\bar{1}$ |                             | 2,77                         |
| 0 | 2 | 2         |                             | 3,80                         | 1 | 3 | 1         |                             | 2,77                         |
| 3 | 1 | $\bar{4}$ | 3,74                        | 3,78                         | 3 | 2 | $\bar{5}$ | 2,75                        | 2,76                         |
| 1 | 1 | $\bar{4}$ |                             | 3,77                         | 2 | 3 | $\bar{2}$ |                             | 2,76                         |
| 4 | 0 | $\bar{2}$ |                             | 3,76                         | 2 | 2 | $\bar{5}$ |                             | 2,75                         |
| 3 | 1 | 0         |                             | 3,76                         | 0 | 3 | 2         |                             | 2,75                         |
| 2 | 0 | 2         |                             | 3,74                         | 5 | 1 | $\bar{5}$ |                             | 2,75                         |
| 4 | 0 | $\bar{4}$ | 3,62                        | 3,62                         | 4 | 2 | $\bar{1}$ |                             | 2,75                         |

Tableau VIII: Indexation de  $\text{Co}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$



| h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|
| 3 | 2 | 1         | 2,74                  | 2,74                   | 1 | 4 | 0         | 2,217                 | 2,201                  |
| 2 | 3 | 0         | 2,69                  | 2,69                   | 5 | 3 | $\bar{4}$ | 2,117                 | 2,128                  |
| 1 | 2 | $\bar{5}$ | 2,62                  | 2,62                   | 2 | 3 | 3         |                       | 2,125                  |
| 3 | 3 | $\bar{2}$ | 2,56                  | 2,57                   | 7 | 1 | $\bar{5}$ |                       | 2,124                  |
| 1 | 3 | 2         |                       | 2,57                   | 6 | 2 | $\bar{6}$ |                       | 2,123                  |
| 5 | 1 | $\bar{6}$ |                       | 2,56                   | 2 | 2 | $\bar{7}$ |                       | 2,122                  |
| 6 | 0 | $\bar{4}$ |                       | 2,55                   | 1 | 3 | 4         |                       | 2,118                  |
| 4 | 2 | 0         |                       | 2,55                   | 5 | 1 | $\bar{8}$ |                       | 2,117                  |
| 1 | 1 | $\bar{6}$ |                       | 2,54                   | 6 | 2 | $\bar{2}$ |                       | 2,114                  |
| 3 | 3 | $\bar{3}$ |                       | 2,54                   | 7 | 1 | $\bar{4}$ |                       | 2,113                  |
| 3 | 3 | $\bar{1}$ |                       | 2,53                   | 0 | 1 | 7         | 1,998                 | 1,998                  |
| 2 | 0 | 4         |                       | 2,53                   | 2 | 4 | $\bar{4}$ |                       | 1,996                  |
| 0 | 3 | 3         |                       | 2,53                   | 5 | 3 | $\bar{6}$ | 1,990                 | 1,990                  |
| 2 | 3 | 1         |                       | 2,53                   | 1 | 3 | $\bar{6}$ | 1,982                 | 1,982                  |
| 1 | 2 | 4         | 2,50                  | 2,50                   | 4 | 2 | $\bar{8}$ |                       | 1,981                  |
| 0 | 4 | 0         | 2,237                 | 2,237                  | 3 | 4 | $\bar{4}$ | 1,969                 | 1,972                  |
| 6 | 2 | $\bar{4}$ | 2,217                 | 2,217                  | 7 | 1 | $\bar{2}$ |                       | 1,971                  |
| 1 | 4 | $\bar{1}$ |                       | 2,211                  | 1 | 4 | $\bar{4}$ |                       | 1,969                  |
| 0 | 4 | 1         |                       | 2,210                  | 3 | 4 | 0         |                       | 1,968                  |
| 4 | 0 | $\bar{8}$ |                       | 2,210                  | 7 | 2 | $\bar{5}$ | 1,964                 | 1,964                  |
| 2 | 2 | 4         |                       | 2,203                  | 5 | 1 | 2         |                       | 1,964                  |

Tableau VIII (suite): Indexation de  $\text{Co}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$



| h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 1 | $\bar{1}$ | 7,56                  | 7,59                   | 4 | 2 | $\bar{2}$ | 2,87                  | 2,88                   |
| 1 | 1 | $\bar{2}$ | 6,20                  | 6,27                   | 5 | 1 | $\bar{4}$ |                       | 2,88                   |
| 2 | 0 | 0         |                       | 6,22                   | 0 | 0 | 5         |                       | 2,87                   |
| 2 | 1 | $\bar{2}$ | 5,60                  | 5,62                   | 2 | 0 | $\bar{6}$ |                       | 2,86                   |
| 2 | 1 | $\bar{3}$ | 4,80                  | 4,83                   | 5 | 1 | $\bar{2}$ | 2,79                  | 2,80                   |
| 1 | 1 | $\bar{3}$ |                       | 4,81                   | 0 | 2 | 4         |                       | 2,79                   |
| 0 | 2 | 0         | 4,41                  | 4,46                   | 3 | 1 | 2         |                       | 2,78                   |
| 3 | 1 | $\bar{2}$ |                       | 4,43                   | 1 | 3 | 1         | 2,74                  | 2,76                   |
| 2 | 0 | $\bar{4}$ | 4,41                  | 4,42                   | 4 | 2 | $\bar{1}$ |                       | 2,75                   |
| 1 | 1 | 2         | 4,41                  | 4,40                   | 4 | 1 | $\bar{6}$ |                       | 2,73                   |
| 1 | 2 | $\bar{2}$ | 3,95                  | 3,98                   | 3 | 3 | $\bar{2}$ | 2,55                  | 2,57                   |
| 0 | 2 | 2         | 3,76                  | 3,78                   | 1 | 3 | 2         |                       | 2,56                   |
| 1 | 1 | $\bar{4}$ |                       | 3,76                   | 5 | 1 | $\bar{6}$ |                       | 2,56                   |
| 2 | 2 | 0         | 3,61                  | 3,62                   | 6 | 0 | $\bar{4}$ |                       | 2,56                   |
| 0 | 0 | 4         |                       | 3,58                   | 4 | 2 | 0         |                       | 2,55                   |
| 4 | 0 | $\bar{1}$ | 3,46                  | 3,49                   | 1 | 1 | $\bar{6}$ |                       | 2,54                   |
| 1 | 1 | 3         |                       | 3,48                   | 0 | 4 | 0         | 2,225                 | 2,228                  |
| 3 | 2 | $\bar{2}$ | 3,35                  | 3,36                   | 4 | 0 | $\bar{8}$ | 2,207                 | 2,208                  |
| 2 | 2 | $\bar{4}$ | 3,13                  | 3,14                   | 2 | 4 | $\bar{2}$ | 2,111                 | 2,130                  |
| 4 | 0 | 0         | 3,11                  | 3,11                   | 0 | 4 | 2         |                       | 2,128                  |
| 3 | 2 | $\bar{4}$ | 3,04                  | 3,05                   | 4 | 2 | $\bar{8}$ | 1,977                 | 1,979                  |
| 1 | 1 | $\bar{5}$ |                       | 3,04                   | 7 | 2 | $\bar{4}$ | 1,963                 | 1,957                  |
| 1 | 2 | $\bar{4}$ |                       | 3,04                   | 5 | 2 | $\bar{8}$ |                       | 1,957                  |
| 1 | 3 | 0         | 2,87                  | 2,89                   | 4 | 0 | $\bar{9}$ |                       | 1,955                  |

Tableau IX: Indexation de Mg<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>



| h         | k         | l | d <sub>calc.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h         | k         | l         | d <sub>calc.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|-----------|-----------|---|------------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|------------------------|------------------------|
| 0         | 0         | 1 | 8,12                   | 8,12                   | $\bar{2}$ | 2         | 1         | 2,59                   | 2,61                   |
| 0         | 1         | 0 | 7,60                   | 7,60                   | 2         | 2         | 0         |                        | 2,60                   |
| 1         | 0         | 0 | 7,49                   | 7,59                   | 2         | $\bar{2}$ | 1         |                        | 2,59                   |
| 0         | $\bar{1}$ | 1 | 7,59                   | 5,59                   | 2         | 1         | $\bar{2}$ | 2,55                   | 2,56                   |
| 1         | 0         | 1 | 5,51                   | 5,51                   | 2         | 1         | 2         |                        | 2,55                   |
| 0         | 1         | 1 |                        | 5,51                   | 1         | 0         | 3         |                        | 2,55                   |
| $\bar{1}$ | 0         | 1 |                        | 5,50                   | $\bar{1}$ | 0         | 3         |                        | 2,54                   |
| $\bar{1}$ | 1         | 0 | 5,48                   | 5,48                   | 2         | 2         | 1         | 2,47                   | 2,47                   |
| 1         | 1         | 0 | 5,20                   | 5,20                   | $\bar{1}$ | 3         | 0         | 2,44                   | 2,44                   |
| 1         | $\bar{1}$ | 1 | 4,57                   | 4,57                   | $\bar{1}$ | 1         | 3         | 2,42                   | 2,42                   |
| $\bar{1}$ | 1         | 1 | 4,52                   | 4,52                   | 1         | 1         | 3         | 2,39                   | 2,39                   |
| $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 1 | 4,40                   | 4,40                   | 3         | 0         | 1         |                        | 2,39                   |
| 1         | 1         | 1 |                        | 4,36                   | 3         | 0         | $\bar{1}$ |                        | 2,39                   |
| 0         | 0         | 2 | 4,06                   | 4,06                   | 1         | $\bar{3}$ | 1         | 2,34                   | 2,35                   |
| 0         | 2         | 0 | 3,80                   | 3,80                   | 3         | 1         | 0         |                        | 2,34                   |
| 2         | 0         | 0 | 3,75                   | 3,75                   | 3         | $\bar{1}$ | 1         | 2,307                  | 2,315                  |
| 0         | $\bar{1}$ | 2 | 3,60                   | 3,60                   | 3         | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ |                        | 2,307                  |
| 1         | 0         | 2 | 3,57                   | 3,57                   | 2         | $\bar{2}$ | 2         | 2,276                  | 2,284                  |
| $\bar{1}$ | 0         | 2 |                        | 3,57                   | 1         | 3         | $\bar{1}$ |                        | 2,276                  |
| 0         | 1         | 2 |                        | 3,56                   | 2         | $\bar{2}$ | $\bar{2}$ | 2,259                  | 2,259                  |
| $\bar{1}$ | 2         | 0 | 3,46                   | 3,46                   | 3         | 1         | 1         |                        | 2,245                  |
| 0         | $\bar{2}$ | 1 |                        | 3,46                   | 2         | 2         | $\bar{2}$ | 2,198                  | 2,198                  |
| $\bar{2}$ | 1         | 0 |                        | 3,43                   | 2         | 2         | 2         | 2,183                  | 2,183                  |
| 1         | 2         | 0 | 3,32                   | 3,32                   | 2         | $\bar{3}$ | 0         | 2,151                  | 2,151                  |
| 1         | 1         | 2 | 3,15                   | 3,19                   | 1         | $\bar{2}$ | 3         |                        | 2,148                  |
| $\bar{1}$ | 2         | 1 |                        | 3,17                   | 1         | $\bar{2}$ | $\bar{3}$ | 2,119                  | 2,119                  |
| $\bar{2}$ | 1         | 1 |                        | 3,15                   | 1         | 2         | $\bar{3}$ | 2,110                  | 2,110                  |
| $\bar{1}$ | $\bar{2}$ | 1 | 3,09                   | 3,08                   | 2         | 1         | 3         | 2,087                  | 2,087                  |
| 2         | 1         | 1 | 3,05                   | 3,05                   | 1         | 2         | 3         |                        | 2,087                  |
| 0         | $\bar{2}$ | 2 | 2,76                   | 2,79                   | 3         | $\bar{2}$ | 1         | 2,074                  | 2,074                  |
| 2         | 0         | 2 |                        | 2,76                   | 0         | 0         | 4         | 2,031                  | 2,031                  |
| 0         | 2         | 2 |                        | 2,76                   | 3         | 2         | 1         | 1,975                  | 1,975                  |
| $\bar{2}$ | 0         | 2 |                        | 2,75                   | 0         | 1         | $\bar{4}$ |                        | 1,969                  |
| $\bar{2}$ | 2         | 0 |                        | 2,74                   | 1         | 0         | 4         |                        | 1,961                  |
| 2         | $\bar{1}$ | 2 | 2,63                   | 2,63                   | 1         | 0         | $\bar{4}$ |                        | 1,959                  |

Tableau X: Indexation de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$



| h         | k         | l | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h         | k         | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|-----------|-----------|---|-----------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|------------------------|
| 0         | 0         | 1 | 8,17                  | 8,17                   | 2         | 2         | 0         | 2,61                  | 2,61                   |
| 1         | 0         | 0 | 7,56                  | 7,56                   | 2         | $\bar{2}$ | 1         |                       | 2,61                   |
| 0         | 1         | 0 |                       | 7,55                   | $\bar{2}$ | $\bar{1}$ | 2         | 2,56                  | 2,58                   |
| 0         | $\bar{1}$ | 1 | 5,61                  | 5,61                   | $\bar{2}$ | 2         | 1         |                       | 2,58                   |
| 1         | 0         | 1 |                       | 5,56                   | 2         | 1         | 2         |                       | 2,57                   |
| $\bar{1}$ | 0         | 1 |                       | 5,54                   | 1         | 0         | 3         |                       | 2,56                   |
| 0         | 1         | 1 | 5,47                  | 5,48                   | $\bar{1}$ | 0         | 3         |                       | 2,56                   |
| $\bar{1}$ | 1         | 0 |                       | 5,47                   | $\bar{2}$ | $\bar{2}$ | 1         | 2,48                  | 2,50                   |
| 1         | 1         | 0 | 5,22                  | 5,22                   | 2         | 2         | 1         |                       | 2,48                   |
| 1         | $\bar{1}$ | 1 | 4,58                  | 4,58                   | $\bar{1}$ | 3         | 0         | 2,42                  | 2,42                   |
| $\bar{1}$ | 1         | 1 | 4,50                  | 4,50                   | $\bar{1}$ | 1         | 3         |                       | 2,42                   |
| $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 1 | 4,43                  | 4,43                   | 3         | 0         | 1         |                       | 2,41                   |
| 1         | 1         | 1 | 4,37                  | 4,37                   | 3         | 0         | $\bar{1}$ | 2,40                  | 2,40                   |
| 0         | 0         | 2 | 4,08                  | 4,08                   | 1         | 1         | 3         |                       | 2,40                   |
| 2         | 0         | 0 | 3,77                  | 3,78                   | 3         | 1         | 0         | 2,36                  | 2,36                   |
| 0         | 2         | 0 |                       | 3,77                   | 1         | $\bar{3}$ | 1         | 2,33                  | 2,34                   |
| 0         | $\bar{1}$ | 2 | 3,59                  | 3,63                   | 3         | $\bar{1}$ | 1         |                       | 2,33                   |
| 1         | 0         | 2 |                       | 3,60                   | 3         | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | 2,32                  | 2,32                   |
| $\bar{1}$ | 0         | 2 |                       | 3,59                   | 2         | $\bar{2}$ | 2         | 2,275                 | 2,292                  |
| 0         | 1         | 2 |                       | 3,56                   | 1         | 3         | $\bar{1}$ |                       | 2,275                  |
| 0         | $\bar{2}$ | 1 | 3,44                  | 3,46                   | 3         | 1         | 1         |                       | 2,264                  |
| $\bar{2}$ | 1         | 0 |                       | 3,44                   | 2         | $\bar{2}$ | $\bar{2}$ |                       | 2,251                  |
| $\bar{1}$ | 2         | 0 |                       | 3,44                   | 2         | 2         | $\bar{2}$ | 2,214                 | 2,214                  |
| 1         | 2         | 0 | 3,32                  | 3,32                   | 2         | 0         | $\bar{3}$ | 2,187                 | 2,205                  |
| 1         | 1         | 2 | 3,20                  | 3,20                   | 2         | 2         | 2         |                       | 2,187                  |
| $\bar{2}$ | 1         | 1 | 3,16                  | 3,16                   | 1         | $\bar{2}$ | 3         | 2,158                 | 2,158                  |
| $\bar{1}$ | 2         | 1 |                       | 3,14                   | 2         | $\bar{3}$ | 0         | 2,140                 | 2,140                  |
| $\bar{1}$ | $\bar{2}$ | 1 | 3,09                  | 3,09                   | 1         | 2         | $\bar{3}$ |                       | 2,123                  |
| 2         | 1         | 1 | 3,07                  | 3,07                   | 1         | $\bar{2}$ | $\bar{3}$ | 2,111                 | 2,111                  |
| 0         | $\bar{2}$ | 2 | 2,78                  | 2,80                   | 2         | 1         | 3         | 2,098                 | 2,098                  |
| 2         | 0         | 2 |                       | 2,78                   | 1         | 2         | 3         | 2,085                 | 2,085                  |
| $\bar{2}$ | 0         | 2 |                       | 2,77                   | 3         | $\bar{2}$ | 1         | 2,079                 | 2,079                  |
| 0         | 2         | 2 |                       | 2,74                   | 0         | 0         | 4         | 2,041                 | 2,041                  |
| $\bar{2}$ | 2         | 0 |                       | 2,73                   | 3         | 1         | 2         |                       | 2,039                  |
| 1         | $\bar{2}$ | 2 | 2,65                  | 2,66                   | 3         | 2         | 1         | 1,987                 | 1,987                  |
| 2         | $\bar{1}$ | 2 |                       | 2,65                   | 0         | 1         | $\bar{4}$ |                       | 1,982                  |

Tableau XI: Indexation de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$



| h | k | l         | $d_{\text{obs.}} (\text{Å})$ | $d_{\text{calc.}} (\text{Å})$ |
|---|---|-----------|------------------------------|-------------------------------|
| 0 | 0 | 2         | 6,24                         | 6,24                          |
| 1 | 1 | 0         | 3,83                         | 3,83                          |
| 1 | 1 | $\bar{2}$ | 3,26                         | 3,27                          |
| 1 | 1 | 2         |                              | 3,26                          |
| 0 | 0 | 4         | 3,12                         | 3,12                          |
| 0 | 2 | 0         | 2,72                         | 2,72                          |
| 2 | 0 | 0         | 2,70                         | 2,70                          |
| 0 | 2 | 2         | 2,48                         | 2,49                          |
| 2 | 0 | $\bar{2}$ |                              | 2,48                          |
| 2 | 0 | 2         |                              | 2,47                          |
| 1 | 1 | $\bar{4}$ | 2,42                         | 2,42                          |
| 1 | 1 | 4         |                              | 2,42                          |
| 1 | 2 | $\bar{1}$ | 2,39                         | 2,39                          |
| 1 | 2 | 1         |                              | 2,38                          |
| 0 | 1 | 5         | 2,269                        | 2,269                         |
| 1 | 2 | 3         | 2,08                         | 2,097                         |
| 2 | 1 | $\bar{3}$ |                              | 2,093                         |
| 2 | 1 | 3         |                              | 2,088                         |
| 0 | 0 | 6         |                              | 2,081                         |
| 0 | 2 | 4         | 2,05                         | 2,051                         |
| 2 | 0 | $\bar{4}$ |                              | 2,045                         |
| 2 | 0 | 4         |                              | 2,038                         |
| 2 | 2 | 0         | 1,916                        | 1,916                         |
| 2 | 2 | $\bar{2}$ | 1,830                        | 1,833                         |
| 2 | 2 | 2         |                              | 1,830                         |
| 1 | 1 | $\bar{6}$ |                              | 1,830                         |
| 1 | 1 | 6         |                              | 1,827                         |
| 1 | 3 | 0         | 1,719                        | 1,719                         |
| 3 | 1 | 0         |                              | 1,708                         |

Tableau XII: Indexation de  $\text{TlMnF}_4$



| h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|
| 2 | 0 | 0         | 6,74                  | 6,74                   | 4 | 2 | $\bar{2}$ | 2,280                 | 2,280                  |
| 1 | 1 | $\bar{1}$ | 5,33                  | 5,33                   | 6 | 0 | 0         | 2,248                 | 2,248                  |
| 0 | 0 | 2         | 5,15                  | 5,15                   | 2 | 0 | 4         | 2,225                 | 2,225                  |
| 2 | 0 | $\bar{2}$ | 4,70                  | 4,70                   | 1 | 3 | 1         | 2,041                 | 2,069                  |
| 3 | 1 | $\bar{1}$ | 3,73                  | 3,73                   | 2 | 2 | $\bar{4}$ |                       | 2,041                  |
| 1 | 1 | 2         | 3,67                  | 3,67                   | 4 | 2 | 2         | 1,996                 | 1,999                  |
| 4 | 0 | 0         | 3,37                  | 3,37                   | 1 | 3 | $\bar{2}$ |                       | 1,996                  |
| 3 | 1 | 1         | 3,27                  | 3,27                   | 3 | 3 | $\bar{1}$ | 1,950                 | 1,950                  |
| 0 | 2 | 0         |                       | 3,23                   | 7 | 1 | $\bar{1}$ | 1,893                 | 1,898                  |
| 4 | 0 | $\bar{2}$ |                       | 3,21                   | 6 | 0 | 2         |                       | 1,893                  |
| 1 | 1 | $\bar{3}$ | 3,11                  | 3,11                   | 1 | 1 | 5         | 1,874                 | 1,879                  |
| 0 | 2 | 1         |                       | 3,09                   | 3 | 3 | 1         |                       | 1,874                  |
| 2 | 2 | 0         | 2,92                  | 2,92                   | 6 | 2 | $\bar{2}$ | 1,864                 | 1,864                  |
| 1 | 1 | 3         | 2,83                  | 2,83                   | 6 | 2 | 0         | 1,846                 | 1,846                  |
| 3 | 1 | $\bar{3}$ |                       | 2,82                   | 1 | 3 | $\bar{3}$ |                       | 1,843                  |
| 0 | 2 | 2         | 2,74                  | 2,74                   | 4 | 0 | 4         | 1,835                 | 1,835                  |
| 2 | 2 | $\bar{2}$ | 2,66                  | 2,66                   | 2 | 2 | 4         |                       | 1,834                  |
| 2 | 0 | $\bar{4}$ | 2,63                  | 2,63                   | 5 | 1 | $\bar{5}$ | 1,805                 | 1,805                  |
| 0 | 0 | 4         | 2,57                  | 2,57                   | 1 | 3 | 3         | 1,777                 | 1,778                  |
| 1 | 1 | $\bar{4}$ | 2,43                  | 2,46                   | 3 | 3 | $\bar{3}$ |                       | 1,776                  |
| 2 | 2 | 2         |                       | 2,43                   | 2 | 0 | $\bar{6}$ |                       | 1,772                  |
| 4 | 0 | $\bar{4}$ | 2,35                  | 2,35                   | 3 | 3 | 2         | 1,757                 | 1,757                  |
| 5 | 1 | 1         | 2,301                 | 2,301                  | 7 | 1 | 1         | 1,746                 | 1,746                  |
| 6 | 0 | $\bar{2}$ | 2,280                 | 2,280                  |   |   |           |                       |                        |

Tableau XIII: Indexation de RbMnF<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O



| h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|
| 2 | 0 | 0         | 6,70                  | 6,70                   | 6 | 0 | $\bar{2}$ | 2,250                 | 2,250                  |
| 1 | 1 | $\bar{1}$ | 5,39                  | 5,39                   | 6 | 0 | 0         | 2,232                 | 2,232                  |
| 0 | 0 | 2         | 5,12                  | 5,12                   | 2 | 0 | 4         | 2,222                 | 2,222                  |
| 1 | 1 | 1         | 4,92                  | 4,92                   | 4 | 2 | 1         |                       | 2,217                  |
| 2 | 0 | $\bar{2}$ | 4,63                  | 4,63                   | 1 | 3 | 0         | 2,181                 | 2,181                  |
| 3 | 1 | $\bar{1}$ | 3,72                  | 3,72                   | 1 | 3 | $\bar{1}$ | 2,150                 | 2,150                  |
| 2 | 0 | 2         | 3,67                  | 3,67                   | 2 | 2 | $\bar{4}$ | 2,048                 | 2,048                  |
| 0 | 2 | 0         | 3,32                  | 3,32                   | 4 | 2 | 2         | 2,017                 | 2,017                  |
| 3 | 1 | 1         | 3,28                  | 3,28                   | 3 | 3 | $\bar{1}$ | 1,984                 | 1,984                  |
| 4 | 0 | $\bar{2}$ | 3,17                  | 3,17                   | 1 | 3 | 2         | 1,979                 | 1,979                  |
| 1 | 1 | $\bar{3}$ | 3,10                  | 3,10                   | 3 | 3 | 1         | 1,908                 | 1,908                  |
| 2 | 2 | 0         | 2,97                  | 2,97                   | 4 | 2 | $\bar{4}$ |                       | 1,898                  |
| 2 | 2 | $\bar{1}$ | 2,94                  | 2,94                   | 6 | 0 | 2         | 1,885                 | 1,889                  |
| 1 | 1 | 3         | 2,83                  | 2,83                   | 7 | 1 | $\bar{1}$ |                       | 1,885                  |
| 3 | 1 | $\bar{3}$ | 2,78                  | 2,80                   | 1 | 1 | 5         | 1,876                 | 1,876                  |
| 0 | 2 | 2         |                       | 2,78                   | 1 | 3 | $\bar{3}$ | 1,871                 | 1,871                  |
| 2 | 2 | $\bar{2}$ | 2,70                  | 2,70                   | 6 | 2 | $\bar{2}$ | 1,862                 | 1,862                  |
| 2 | 0 | 4         | 2,60                  | 2,60                   | 6 | 2 | 0         | 1,852                 | 1,852                  |
| 0 | 0 | 4         | 2,56                  | 2,56                   | 2 | 2 | 4         | 1,846                 | 1,846                  |
| 2 | 2 | 2         | 2,46                  | 2,46                   | 4 | 0 | 4         | 1,835                 | 1,835                  |
| 0 | 2 | 3         | 2,38                  | 2,38                   | 5 | 1 | 3         | 1,827                 | 1,827                  |
| 4 | 2 | 0         | 2,36                  | 2,36                   | 1 | 3 | 3         | 1,797                 | 1,806                  |
| 3 | 1 | $\bar{4}$ | 2,33                  | 2,33                   | 7 | 1 | $\bar{3}$ |                       | 1,798                  |
| 4 | 0 | $\bar{4}$ | 2,31                  | 2,31                   | 3 | 3 | $\bar{3}$ |                       | 1,797                  |
| 5 | 1 | 1         | 2,301                 | 2,301                  | 5 | 1 | $\bar{5}$ | 1,783                 | 1,783                  |
| 4 | 2 | $\bar{2}$ | 2,290                 | 2,290                  | 2 | 0 | $\bar{6}$ | 1,756                 | 1,756                  |
| 5 | 1 | $\bar{3}$ | 2,250                 | 2,257                  | 7 | 1 | 1         |                       | 1,742                  |

Tableau XIV: Indexation de  $\text{TiMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



| h | k | l | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h | k | l  | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|---|---|---|-----------------------|------------------------|---|---|----|-----------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 2 | 11,84                 | 11,84                  | 2 | 2 | 6  | 2,344                 | 2,344                  |
| 1 | 1 | 0 | 6,21                  | 6,21                   | 4 | 0 | 8  | 2,328                 | 2,329                  |
| 0 | 0 | 4 | 5,92                  | 5,92                   | 1 | 3 | 2  | 2,298                 | 2,298                  |
| 1 | 1 | 1 |                       | 5,88                   | 1 | 3 | 3  | 2,280                 | 2,280                  |
| 1 | 1 | 2 | 5,70                  | 5,70                   | 3 | 1 | 9  | 2,277                 | 2,277                  |
| 1 | 1 | 2 | 5,31                  | 5,31                   | 4 | 2 | 4  | 2,266                 | 2,268                  |
| 1 | 1 | 3 | 5,09                  | 5,09                   | 5 | 1 | 1  |                       | 2,266                  |
| 2 | 0 | 2 |                       | 5,09                   | 3 | 1 | 8  | 2,123                 | 2,123                  |
| 1 | 1 | 4 | 4,48                  | 4,48                   | 1 | 1 | 11 | 2,090                 | 2,090                  |
| 1 | 1 | 4 | 4,11                  | 4,11                   | 3 | 3 | 1  | 2,077                 | 2,077                  |
| 1 | 1 | 5 | 3,60                  | 3,62                   | 3 | 3 | 2  | 2,068                 | 2,068                  |
| 0 | 2 | 0 |                       | 3,60                   | 5 | 1 | 7  |                       | 2,068                  |
| 2 | 0 | 6 |                       | 3,60                   | 4 | 2 | 7  | 2,044                 | 2,044                  |
| 3 | 1 | 0 | 3,54                  | 3,54                   | 3 | 3 | 2  | 2,009                 | 2,009                  |
| 3 | 1 | 2 |                       | 3,54                   | 3 | 3 | 4  |                       | 2,007                  |
| 1 | 1 | 6 | 3,47                  | 3,47                   | 0 | 0 | 12 | 1,973                 | 1,973                  |
| 3 | 1 | 2 | 3,27                  | 3,27                   | 4 | 0 | 8  | 1,965                 | 1,966                  |
| 3 | 1 | 4 |                       | 3,26                   | 2 | 2 | 10 |                       | 1,965                  |
| 1 | 1 | 7 | 3,07                  | 3,08                   | 3 | 3 | 3  |                       | 1,961                  |
| 3 | 1 | 3 |                       | 3,07                   | 5 | 1 | 5  | 1,958                 | 1,958                  |
| 2 | 2 | 2 |                       | 3,07                   | 4 | 2 | 8  |                       | 1,956                  |
| 3 | 1 | 5 |                       | 3,06                   | 6 | 0 | 2  | 1,950                 | 1,950                  |
| 4 | 0 | 0 |                       | 3,05                   | 3 | 3 | 4  | 1,903                 | 1,903                  |
| 2 | 2 | 1 |                       | 3,04                   | 3 | 1 | 10 | 1,848                 | 1,848                  |
| 0 | 0 | 8 | 2,94                  | 2,96                   | 2 | 2 | 10 | 1,809                 | 1,809                  |
| 2 | 2 | 2 |                       | 2,94                   | 0 | 4 | 0  |                       | 1,802                  |
| 4 | 0 | 4 |                       | 2,92                   | 4 | 0 | 12 | 1,800                 | 1,800                  |
| 3 | 1 | 4 | 2,86                  | 2,86                   | 6 | 2 | 2  | 1,790                 | 1,790                  |
| 3 | 1 | 6 |                       | 2,85                   | 1 | 3 | 9  | 1,726                 | 1,728                  |
| 2 | 2 | 3 | 2,81                  | 2,81                   | 3 | 1 | 13 |                       | 1,726                  |
| 1 | 1 | 8 | 2,76                  | 2,76                   | 0 | 4 | 4  |                       | 1,724                  |
| 2 | 2 | 6 | 2,55                  | 2,55                   | 5 | 1 | 11 | 1,715                 | 1,717                  |
| 4 | 0 | 4 |                       | 2,54                   | 6 | 2 | 2  |                       | 1,715                  |
| 3 | 1 | 6 | 2,46                  | 2,46                   | 6 | 2 | 6  |                       | 1,712                  |
| 1 | 1 | 9 | 2,35                  | 2,35                   | 2 | 2 | 11 | 1,702                 | 1,702                  |

Tableau XV: Indexation de Na<sub>2</sub>CoAlF<sub>7</sub>



| h | k | l         | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | h | k | l          | d <sub>obs.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) |
|---|---|-----------|-----------------------|------------------------|---|---|------------|-----------------------|------------------------|
| 0 | 0 | 2         | 12,02                 | 12,02                  | 1 | 1 | 9          | 2,388                 | 2,388                  |
| 1 | 1 | 0         | 6,30                  | 6,30                   | 2 | 2 | 6          | 2,379                 | 2,379                  |
| 0 | 0 | 4         | 6,01                  | 6,01                   | 4 | 0 | $\bar{8}$  | 2,361                 | 2,361                  |
| 1 | 1 | 1         |                       | 5,97                   | 1 | 3 | 2          | 2,332                 | 2,332                  |
| 1 | 1 | $\bar{2}$ | 5,78                  | 5,78                   | 1 | 1 | $\bar{10}$ | 2,297                 | 2,313                  |
| 1 | 1 | 2         | 5,39                  | 5,39                   | 3 | 1 | $\bar{9}$  |                       | 2,310                  |
| 1 | 1 | $\bar{3}$ | 5,16                  | 5,17                   | 4 | 2 | $\bar{4}$  |                       | 2,299                  |
| 2 | 0 | 2         |                       | 5,16                   | 5 | 1 | 1          |                       | 2,297                  |
| 1 | 1 | $\bar{4}$ | 4,54                  | 4,54                   | 1 | 3 | 5          | 2,115                 | 2,115                  |
| 1 | 1 | 4         | 4,17                  | 4,17                   | 4 | 2 | 4          |                       | 2,108                  |
| 1 | 1 | 5         | 3,65                  | 3,67                   | 3 | 3 | $\bar{2}$  | 2,095                 | 2,097                  |
| 0 | 2 | 0         |                       | 3,66                   | 5 | 1 | $\bar{8}$  |                       | 2,096                  |
| 2 | 0 | $\bar{6}$ |                       | 3,65                   | 6 | 0 | $\bar{2}$  |                       | 2,090                  |
| 3 | 1 | $\bar{1}$ |                       | 3,63                   | 3 | 3 | 2          | 2,038                 | 2,038                  |
| 3 | 1 | 0         | 3,59                  | 3,59                   | 3 | 3 | $\bar{4}$  |                       | 2,036                  |
| 3 | 1 | $\bar{2}$ |                       | 3,59                   | 0 | 0 | 12         | 2,004                 | 2,004                  |
| 1 | 1 | $\bar{6}$ | 3,52                  | 3,52                   | 2 | 2 | $\bar{10}$ | 1,989                 | 1,994                  |
| 3 | 1 | 2         | 3,311                 | 3,311                  | 3 | 3 | 3          |                       | 1,989                  |
| 3 | 1 | $\bar{4}$ |                       | 3,301                  | 5 | 1 | 5          |                       | 1,986                  |
| 1 | 1 | $\bar{7}$ | 3,129                 | 3,129                  | 4 | 2 | $\bar{8}$  | 1,977                 | 1,983                  |
| 3 | 1 | 3         | 3,110                 | 3,113                  | 6 | 0 | 2          |                       | 1,977                  |
| 2 | 2 | $\bar{2}$ |                       | 3,110                  | 3 | 3 | 4          | 1,931                 | 1,931                  |
| 3 | 1 | $\bar{5}$ |                       | 3,101                  | 3 | 1 | 10         | 1,876                 | 1,876                  |
| 4 | 0 | 0         |                       | 3,091                  | 2 | 2 | 10         | 1,837                 | 1,837                  |
| 2 | 2 | 1         |                       | 3,087                  | 0 | 4 | 0          | 1,826                 | 1,828                  |
| 0 | 0 | 8         | 2,984                 | 3,006                  | 4 | 0 | $\bar{12}$ |                       | 1,826                  |
| 2 | 2 | 2         |                       | 2,984                  | 0 | 4 | 1          |                       | 1,823                  |
| 4 | 0 | $\bar{4}$ |                       | 2,957                  | 6 | 2 | $\bar{2}$  | 1,814                 | 1,814                  |
| 3 | 1 | 4         | 2,903                 | 2,903                  | 1 | 3 | 9          | 1,751                 | 1,754                  |
| 3 | 1 | $\bar{6}$ |                       | 2,891                  | 3 | 1 | $\bar{13}$ |                       | 1,751                  |
| 2 | 2 | 3         | 2,849                 | 2,849                  | 0 | 4 | 4          |                       | 1,749                  |
| 1 | 1 | $\bar{8}$ |                       | 2,807                  | 5 | 1 | $\bar{11}$ | 1,739                 | 1,741                  |
| 2 | 2 | $\bar{6}$ | 2,584                 | 2,584                  | 6 | 2 | 2          |                       | 1,739                  |
| 4 | 0 | 4         |                       | 2,580                  | 1 | 1 | 13         |                       | 1,736                  |
| 3 | 1 | 6         | 2,500                 | 2,500                  | 6 | 2 | $\bar{6}$  |                       | 1,735                  |

Tableau XVI: Indexation de Na<sub>2</sub>CoCrF<sub>7</sub>



## Références des annexes

- [1] V.F. SEARS, Internal report AECL-8490 (1984).
- [2] G.E. BACON, Neutron diffraction, 3<sup>rd</sup> edition, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [3] P.J. BROWN, "Internal Tables for Crystallography", Vol.C, (à paraître).
- [4] B.T.M. WILLIS et A.W. PRYOR, Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge, U. Press (1975).
- [5] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, M. ANNE et J. PANNETIER, "STRAP: a System for Time-Resolved Data Analysis (Powder Diffraction Patterns), Technical report 87R014T (1987).
- [6] G.S. PAWLEY, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 357 (1981).
- [7] H.M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, **22**, 151 (1967).
- [8] H.M. RIETVELD, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
- [9] A.W. HEWAT, Profile Refinement of Neutron Powder Patterns, Crystals and Magnetic Structures, Harwell report, **73**, 273 (1973).
- [10] D.B. WILES et R.A. YOUNG, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149 (1981).
- [11] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV<sup>th</sup> Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, p.127 (1990).
- [12] G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI ET F.P. RICCI, *Nucl. Instrum. Methods*, **3**, 223 (1958).

# LEGENDES DES FIGURES



- Fig.1: Comparaison entre les structures Nasicon (a) et  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  (b).
- Fig.2: Relations entre les paramètres de maille des structures Nasicon et  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ .
- Fig.3: Structure de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  représentant les sites M(1) et M(2).
- Fig.4: Représentation du site M(2).
- Fig.5: Relation entre la maille monoclinique et la maille hexagonale du Nasicon.
- Fig.6: Evolution en fonction de la température des spectres d'émission de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sous excitation continue à 254 nm.
- Fig.7: Représentation de la structure de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.8: Spectres de diffraction X observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.9: Spectres de diffraction observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  par diffraction des neutrons à température ambiante.
- Fig.10: Spectres de diffraction observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  par diffraction des neutrons à 4 K.
- Fig.11: Représentation de la structure de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.12: Représentation de l'environnement du cuivre dans  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.13: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.14: Spectres de diffraction X observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ .



Fig.15: Spectres de diffraction observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  par diffraction des neutrons.

Fig.16: Vue de la structure de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$  le long de l'axe  $\vec{c}_h$ .

Fig.17: Projection dans le plan (a,b) de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ .

Fig.18: a- Représentation du cuivre dans le site M(1).  
b- Environnement triangulaire du cuivre.

Fig.19: a- Représentation du cuivre dans le site M(2).  
b- Environnement triangulaire du cuivre.

Fig.20: Analyse thermogravimétrique à l'air de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Fig.21: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Fig.22: Seuil d'absorption de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Fig.23: Spectres de diffraction neutronique observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  avec une maille monoclinique double de celle de HONG ( $\lambda=2.98 \text{ \AA}$ ).

Fig.24: Evolution des spectres de diffraction en fonction de la température sur D1B.

Fig.25: Evolution du paramètre  $c_h$  pour les phosphates  $\text{M}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (M=Cu,Cd,Ca,Sr,Pb) en fonction du rayon ionique du cation divalent.

Fig.26: Spectres d'émission de  $\text{H}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sous excitation continue à 254 nm.



Fig.27: Spectre Infrarouge de  $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Fig.28: Spectres de diffraction des neutrons obtenus sur D1A des composés: (a)  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à l'ambiante, (b)  $\text{D}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 450°C, (c)  $\text{D}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à l'ambiante.

Fig.29: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{D}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 450°C enregistrés sur D1A.

Fig.30: Projection dans le plan (a,b) des résidus d'intensité de la transformée de Fourier des intensités différences en incluant dans la structure: (a) Zr, P, O; (b) Cu + (a); (c) tous les atomes.

Fig.31: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence de  $\text{D}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  enregistrés sur D2B à 450°C.

Fig.32: spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{D}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante sur D1A.

Fig.33: Représentation de la structure de  $\text{D}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Fig.34: Représentation du cuivre et du deutérium dans le site M(1).

Fig.35: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Fig.36: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante sur D1A.

Fig.37: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  enregistrés sur D1A à 560°C.



- Fig.38: Représentation de la structure de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.39: Environnement du cuivre au sein du site M(2) de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.40: Analyse thermogravimétrique à l'air de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.41: Spectre RPE de  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à 4 K.
- Fig.42: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D1A.
- Fig.43: Spectres de diffraction X observé, calculé et leur différence pour  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.44: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D2B.
- Fig.45: Représentation de la structure de  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.46: Anneaux de tétraèdres  $[\text{LiO}_4]$  formés par le lithium dans  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.47: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D1A.
- Fig.48: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante sur D2B.
- Fig.49: Structure de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.50: Environnement de  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.51: Spectre RPE de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 4,2 K.
- Fig.52: Variation thermique de la susceptibilité réciproque magnétique de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .



- Fig.53: Spectres de diffraction observé, calculé et leur différence pour  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D1A.
- Fig.54: Evolution des spectres de diffraction de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  en fonction de la température sur D1B.
- Fig.55: Evolution des paramètres de maille a, b, c, V et  $\beta$  de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  en fonction de la température.
- Fig.56: Spectres de diffraction X observé, calculé et leur différence pour  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.57: Spectres de diffraction des neutrons observé, calculé et leur différence pour  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D2B.
- Fig.58: Structure de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.59: Environnement du cobalt dans  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .
- Fig.60: Spectres de diffraction des neutrons de  $\text{Mg}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  observé, calculé et leur différence sur D1A.
- Fig.61: Spectres de diffraction des neutrons de  $\text{Mg}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  observé, calculé et leur différence sur D2B à température ambiante.
- Fig.62: Structure de  $\text{Cu}_3\text{M}_2\text{F}_{12,12}\text{D}_2\text{O}$  (M = Mn, Fe).
- Fig.63: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de:  
 a)  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12,12}\text{H}_2\text{O}$   
 b)  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12,12}\text{H}_2\text{O}$ .



Fig.64: Variation thermique de l'aimantation spontanée:

a- pour  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12},12\text{H}_2\text{O}$

b- pour  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{H}_2\text{O}$

Fig.65: Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué:

a- pour  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12},12\text{H}_2\text{O}$

b- pour  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{H}_2\text{O}$

Fig.66: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$  à température ambiante.

Fig.67: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$  à 20 K, 1,5 K et leur différence.

Fig.68: Variation thermique de la raie magnétique [001] de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$ .

Fig.69: Spectres magnétiques observé, calculé et leur différence pour  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$  à 1,5 K.

Fig.70: Structure magnétique de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$ .

Fig.71: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$  à température ambiante.

Fig.72: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$  à 20 K, 1,4 K et leur différence.

Fig.73: Variation thermique de l'intensité des raies magnétiques de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$ .

Fig.74: Variation de l'aimantation de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$  en fonction du champ magnétique.

Fig.75: Variation de l'aimantation de  $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{F}_{12},12\text{D}_2\text{O}$  en fonction du champ à diverses températures.



- Fig.76: Variation thermique de l'intensité de la raie magnétique [110].
- Fig.77: Structure de  $\text{TlMnF}_4$ .
- Fig.78: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{TlMnF}_4$  à 20 K, 1,34 K et leur différence.
- Fig.79: Evolution de l'intensité de la réflexion magnétique [100] de  $\text{TlMnF}_4$  en fonction de la température.
- Fig.80: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{TlMnF}_4$  à 1,34 K.
- Fig.81: Structure magnétique de  $\text{TlMnF}_4$ .
- Fig.82: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{TlMnF}_4$  obtenus sur D20 en champ nul (a) et à  $H=1$  T (b), 3 T (c) et 5 T (d) ( $T=2$  K).
- Fig.83: Variation de l'intensité des raies magnétiques [100] et [011] en fonction du champ magnétique.
- Fig.84: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{TlMnF}_4$  à  $H=3$  T ( $T=2$  K).
- Fig.85: Structure magnétique de  $\text{TlMnF}_4$  à 3 T.
- Fig.86: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{TlMnF}_4$ .
- Fig.87: Variation de l'aimantation de  $\text{TlMnF}_4$  en fonction du champ magnétique appliqué ( $T=1,8$  K):  
a) entre 0 et 5 T; b) entre 0 et 12 T.
- Fig.88: Couplages magnétiques entre octaèdres  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_6]$ :  
a) arrangement structural ferrodistorif  $\rightarrow$  antiferromagnétisme  
b) arrangement structural antiferrodistorif  $\rightarrow$  ferromagnétisme.
- Fig.89: Structure de  $\text{Tl}(\text{Rb})\text{MnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Fig.90: Arrangement antiferrodistorif à l'intérieur d'une chaîne.
- Fig.91: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K.



- Fig.92: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K, 4 K et leur différence.
- Fig.93: Evolution thermique de l'intensité de la raie [111] de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Fig.94: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 4 K.
- Fig.95: Structure magnétique de  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Fig.96: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K.
- Fig.97: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 20 K, 1,3 K et leur différence.
- Fig.98: Evolution thermique de l'intensité des raies [210] et  $[\bar{3}01]$  de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Fig.99: Spectre de diffraction neutronique de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 1,3 K.
- Fig.100: Structure magnétique de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Fig.101: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtenus en champ nul (a) et à  $H=2$  T (b) et 4 T (c) ( $T=2$  K).
- Fig.102: Variation de l'intensité des raies magnétiques [210] et [111] en fonction du champ magnétique.
- Fig.103: Mesures de susceptibilité alternative effectuées sur  $\text{RbMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Fig.104: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Fig.105: Variation de l'aimantation de  $\text{TlMnF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en fonction du champ magnétique.
- Fig.106: Structure de la wébérite  $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ .



- Fig.107: Environnements du sodium dans  $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ .
- Fig.108: Relations entre les wébérites orthorhombique (a), monoclinique (b) et trigonale (c).
- Fig.109: Représentation de la structure de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ :  
a) Projection dans le plan (010)  
b) Représentation d'une double-couche.
- Fig.110: Connexion  $[\text{AlF}_{4/2}\text{F}_2]^-$  entre:  
a) les chaînes  $[\text{CoF}_5]_h^{3n-}$  parallèles  
b) les chaînes  $[\text{CoF}_5]_h^{3n-}$  à  $120^\circ$ .
- Fig.111: Environnements du sodium dans  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ :  
a) bipyramide hexagonale  $[\text{NaF}_8]$   
b) cube distordu  $[\text{NaF}_8]$ .
- Fig.112: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .
- Fig.113: Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ .
- Fig.114: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$  à 14 K, 1,6 K et leur différence.
- Fig.115: Evolution thermique de l'intensité de la raie  $[20\bar{2}]$  de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .
- Fig.116: Spectres différences (1,6 K - 14 K) de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ :  
a) Observé  
b) calculé.
- Fig.117: Structure magnétique de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .
- Fig.118: Spectres de diffraction X de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$  observé, calculé et leur différence.

Fig.119: Spectres de diffraction neutronique de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$  à 14 K, 1,6 K et leur différence.

Fig.120: Evolution thermique de l'intensité de la raie  $[11\bar{3}]$  de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ .

Fig.121: Spectres magnétiques de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$  observé, calculé et leur différence.

Fig.122: Structure magnétique de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ .



**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau IA: Paramètres structuraux de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Tableau IB: Paramètres structuraux de  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  dans la maille monoclinique C2/c.

Tableau II: Paramètres structuraux de  $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$  d'après E.M. Mac Carron.

Tableau III: Conditions expérimentales pour les RX et les neutrons.

Tableau IV: Paramètres structuraux de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  d'après les rayons X(RX) et les neutrons(N).

Tableau V: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Tableau VI: Longueur des liaisons (Å) constituant le squelette covalent des phosphates de type  $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (M=Li, Na, K,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{H}_3\text{O}$ , Cu).

Tableau VII: Conditions expérimentales pour les neutrons.

Tableau VIII: Paramètres structuraux de  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ .

Tableau IX: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ .

Tableau X: Conditions expérimentales d'enregistrement des spectres de  $\text{D}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Tableau XI: Paramètres structuraux de  $\text{D}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 450°C.

Tableau XII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{D}_{0,5}^{\text{I}}\text{Cu}_{0,5}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 450°C.

Tableau XIII: Conditions expérimentales d'enregistrement des spectres de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  sur D1A.



Tableau XIV: Paramètres structuraux de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  à 560°C.

Tableau XV: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Tableau XVI: Conditions expérimentales d'enregistrement des spectres de  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Tableau XVII: Paramètres structuraux de  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Tableau XVIII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Li}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Tableau XIX: Paramètres structuraux de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante.

Tableau XX: Paramètres structuraux de  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 800 K.

Tableau XXI: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à 300 K et à 800 K.

Tableau XXII: Dosage chimique de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Tableau XXIII: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement pour les rayons X et les neutrons.

Tableau XXIV: Paramètres structuraux de  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  obtenus aux rayons X (RX) et aux neutrons (N).

Tableau XXV: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{Co}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  obtenus par les rayons X et les neutrons.

Tableau XXVI: Paramètres structuraux de  $\text{Mg}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante.



- Tableau XXVII: Paramètres structuraux de  $Mg_{0,5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$  à 800 K.
- Tableau XXVIII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $Mg_{0,5}^{II}Zr_2(PO_4)_3$  à 300 K et à 800 K.
- Tableau XXIX: Paramètres structuraux de  $Cu_3M_2F_{12},12H_2O$  (M = Fe, Mn).
- Tableau XXX: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $Cu_3M_2F_{12},12H_2O$  (M=Fe,Mn).
- Tableau XXXI: Paramètres structuraux de  $Cu_3Fe_2F_{12},12D_2O$  obtenus à partir d'un spectre enregistré sur D2B à température ambiante.
- Tableau XXXII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $Cu_3Fe_2F_{12},12D_2O$ .
- Tableau XXXIII: Distances O-D (Å) dans  $Cu_3Fe_2F_{12},12D_2O$ .
- Tableau XXXIV: Distances O-F et D-F (Å) dans  $Cu_3Fe_2F_{12},12D_2O$ .
- Tableau XXXV: Intensité des raies magnétiques calculées et observées par diffraction des neutrons pour  $Cu_3Fe_2F_{12},12D_2O$ .
- Tableau XXXVI: Paramètres structuraux de  $Cu_3Mn_2F_{12},12D_2O$  obtenus à partir d'un spectre enregistré sur D2B à température ambiante.
- Tableau XXXVII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $Cu_3Mn_2F_{12},12D_2O$ .
- Tableau XXXVIII: Distances O-D (Å) dans  $Cu_3Mn_2F_{12},12D_2O$ .
- Tableau XXXIX: Distances O-F et D-F (Å) dans  $Cu_3Mn_2F_{12},12D_2O$ .
- Tableau XL: Intensités des raies magnétiques observées par diffraction des neutrons pour  $Cu_3Mn_2F_{12},12D_2O$ .
- Tableau XLI: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope et isotrope (Å<sup>2</sup>) pour  $TlMnF_4$ .



- Tableau XLII: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{TlMnF}_4$ .
- Tableau XLIII: Intensités magnétiques calculées et observées pour  $\text{TlMnF}_4$  à 1,34 K.
- Tableau XLIV: Intensités magnétiques calculées et observées pour  $\text{TlMnF}_4$  à  $H=3$  T ( $T=2$  K).
- Tableau XLV: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope et isotrope (Å<sup>2</sup>) pour  $\text{TlMnF}_4, \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{RbMnF}_4, \text{H}_2\text{O}$ .
- Tableau XLVI: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{TlMnF}_4, \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{RbMnF}_4, \text{H}_2\text{O}$ .
- Tableau XLVII: Paramètres structuraux de  $\text{RbMnF}_4, \text{H}_2\text{O}$  à 20 K.
- Tableau XLVIII: Distances interatomiques sélectionnées dans  $\text{RbMnF}_4, \text{H}_2\text{O}$  à 20 K.
- Tableau XLIX: Intensités magnétiques calculées et observées pour  $\text{RbMnF}_4, \text{H}_2\text{O}$  à 4 K.
- Tableau L: Paramètres structuraux de  $\text{TlMnF}_4, \text{H}_2\text{O}$  à 20 K.
- Tableau LI: Distances interatomiques sélectionnées dans  $\text{TlMnF}_4, \text{H}_2\text{O}$  à 20 K.
- Tableau LII: Intensités magnétiques calculées et observées pour  $\text{TlMnF}_4, \text{H}_2\text{O}$  à 1,3 K.
- Tableau LIII: Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .
- Tableau LIV: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .
- Tableau LV: Facteurs d'agitation thermique anisotrope de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .
- Tableau LVI: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .

Tableau LVII: Comparaison entre les intensités magnétiques  
calculées et observées de  $\text{Na}_2\text{CoAlF}_7$ .

Tableau LVIII: Comparaison entre les intensités magnétiques  
calculées et observées de  $\text{Na}_2\text{CoCrF}_7$ .



THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS  
50 EAST LEXINGTON AVENUE  
NEW YORK, N.Y. 10017

CHICAGO, ILL. 60607  
LONDON, ENGLAND W.1P 3AA