

N° d'ordre : 3222

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Hamdi BEN YAHIA

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**SYNTHESES, ETUDES STRUCTURALES ET PROPRIETES
MAGNETIQUES DANS DES PHOSPHATES ET DES VANADATES
DE FORMULATION $A^I A'^{II} B^V O_4$
(A: alcalin, Ag, Cu; A': Cd, Cu, Mn, Mg; B: P, V)**

Thèse dirigée par:

Jacques DARRIET et Etienne GAUDIN

Soutenue le 29 Septembre 2006, devant la Commission d'Examen formée de:

M. C. Delmas	Directeur de Recherche, ICMCB-CNRS, Bordeaux	Président
M. J. P. Attfield	Professeur, CSEC, Université d'Edinburgh	Rapporteur
M. M. Drillon	Directeur de Recherche, IPCMS-CNRS, Strasbourg	Rapporteur
M. J. Darriet	Directeur de Recherche, ICMCB-CNRS, Bordeaux	Examineur
M. E. Gaudin	Maître de Conférences, ICMCB, Université Bordeaux 1	Examineur
M. C. Lecomte	Professeur, LCM3B, Université Henri Poincaré, Nancy	Examineur

*A mes parents,
à mes frères et soeur,
et à mes proches.*

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à Monsieur **Claude Delmas** directeur de recherche au CNRS et directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour avoir présidé le jury de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement **Jacques Darriet**, directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir permis de me joindre à son équipe et d'effectuer mes travaux de thèse dans d'excellentes conditions. **Jacques**, je vous remercie de m'avoir proposé un sujet de thèse original et passionnant, pour la confiance que vous m'avez accordée, pour votre disponibilité, vos compétences scientifiques indéniables, pour votre patience et pour avoir assisté à ma soutenance de thèse malgré vos problèmes de santé.

Je remercie sincèrement **Etienne Gaudin**, Maître de conférence à l'Université Bordeaux 1, pour avoir co-dirigé cette thèse et suivi mon travail avec grand intérêt tout au long de ces trois années. Sa disponibilité ainsi que son enthousiasme ont été d'une grande importance dans le déroulement de ce travail. **Etienne**, je te remercie de la patience dont tu as si souvent fait preuve face à mes nombreuses sollicitations autant sur le plan du travail que sur le plan personnel et de m'avoir encouragé et soutenu.

Je souhaite remercier vivement Monsieur **Jean Paul Attfield**, Professeur à l'Université d'Edinburgh (CSEC) et Monsieur **Marc Drillon** directeur de recherche au CNRS (IPCMS, Strasbourg) pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la lourde tâche de juger ce travail au plus fort de l'été et pour leurs critiques constructives.

Je remercie très chaleureusement Monsieur **Claude Lecomte**, Professeur à l'Université Henri Poincaré Nancy I (LCM3B), pour son amabilité et pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse.

Je voudrais remercier tout les membres de l'ancienne équipe IV plus précisément Bernard Chevalier, Jean Louis Bobet, François Weill et Joël Villot pour leur gentillesse et leur bonne humeur et j'associe à ces remerciements les membres de l'ancienne équipe II.

Je remercie Antoine Villesuzanne pour les calculs DFT et pour les différentes discussions enrichissantes que nous avons eues ensemble.

Merci bien évidemment au Professeur Mike Whangbo de Caroline du Nord pour les calculs EHTB.

Je remercie les collègues et amis que j'ai rencontrés au cours de ces trois années et avec qui j'ai passé d'agréables moments. Que ces derniers me pardonnent de ne pas les avoir énumérés, je pense à eux avec gratitude.

Je remercie tous les membres de l'ICMCB qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse.

Je remercie les stagiaires qui ont rejoint notre équipe au cours de ces trois années : Cédric, Brice, Arnaud, Annelise, Manuella et Elias.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements mes parents, mes frères et sœur, mes grands parents et ma famille en général pour leur soutien indéfectible durant ces longues années d'études.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE 1

Rappels structuraux sur les composés $A^{+I}A'^{+II}B^{+V}O_4$ (A = alcalin, Cu, Ag, NH_4 , Tl; A' = Be, Mg, élément de transition 3d; B = P, V)

I-Les composés A_2BO_4	4
--------------------------------	---

II-Les composés $AA'BO_4$	6
---------------------------------	---

II-1-Les structures de l'olivine, de la maricite, du type Na_2CrO_4 et du spinelle	9
--------------------------------------------------------------------------------------------	---

<i>II-1-a-Structure de l'olivine</i>	9
--------------------------------------------	---

<i>II-1-b-Structure de la maricite</i>	11
----------------------------------------------	----

<i>II-1-c-Structure type Na_2CrO_4</i>	12
-----------------------------------------------------------	----

<i>II-1-d-Types structuraux de formulation générale $□A'BO_4$</i>	14
------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>II-1-e-La structure spinelle</i>	16
-------------------------------------------	----

<i>II-1-f-Filiations structurales entre les structures de l'olivine, de type Na_2CrO_4, de la maricite et du spinelle</i>	18
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>II-1-f-1-Comparaison olivine – type Na_2CrO_4</i>	18
-------------------------------------------------------------------------	----

<i>II-1-f-2-Filiation structure spinelle - type Na_2CrO_4</i>	19
----------------------------------------------------------------------------------	----

<i>II-1-f-3-Comparaison de la structure maricite et du type Na_2CrO_4</i>	20
----------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>II-1-f-4-Transformation olivine – spinelle</i>	21
---------------------------------------------------------	----

II-2-Descriptions des structures stuffed tridymite, beryllonite et zéolite ABW	22
--------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>II-2-a-Introduction</i>	22
----------------------------------	----

<i>II-2-b-La structure stuffed tridymite</i>	23
----------------------------------------------------	----

<i>II-2-c-Beryllonite</i>	24
---------------------------------	----

<i>II-2-d-Zéolite ABW</i>	25
---------------------------------	----

III-conclusion.....	28
---------------------	----

CHAPITRE 2

Les séries $A_{1-x}Cd_{x/2}\square_{x/2}CdVO_4$ ($A = Li, Na$) $0 \leq x \leq 1$

I-Le système $LiCdVO_4 - LiCd_4(VO_4)_3$, la série $Li_{1-x}Cd_{x/2}\square_{x/2}CdVO_4$ $0 \leq x \leq 2/3$....	30
I-1-Etude sur poudre	30
<i>I-1-a-Produits de départ</i>	30
<i>I-1-a-1-CdO</i>	30
<i>I-1-a-2-LiVO₃</i>	30
<i>I-1-b-Synthèse et caractérisation de la solution solide $Li_{1-x}Cd_{x/2}\square_{x/2}CdVO_4$ pour $0 \leq x \leq 2/3$</i>	30
<i>I-1-b-1-LiCdVO₄ ($x = 0$) et $LiCd_4(VO_4)_3$ ($Li_{1/3}Cd_{1/3}\square_{1/3}CdVO_4$ ($x = 2/3$))</i>	30
<i>I-1-b-2-La série $Li_{1-x}Cd_{x/2}\square_{x/2}CdVO_4$ $0 \leq x \leq 2/3$</i>	34
I-2-Etude sur monocristal	36
<i>I-2-a-Préparation des monocristaux et collecte des données</i>	36
<i>I-2-b-Structures cristallines de $LiCdVO_4$ et $Li_{7/9}Cd_{1/9}\square_{1/9}CdVO_4$</i>	36
<i>I-2-b-1-Affinement de $LiCdVO_4$</i>	36
<i>I-2-b-2-Affinement de $Li_{7/9}Cd_{1/9}\square_{1/9}CdVO_4$</i>	38
<i>I-2-b-3-Description et discussion des structures de $LiCdVO_4$ et $Li_{7/9}Cd_{1/9}\square_{1/9}CdVO_4$</i>	
<i>I-2-c-Structures cristallines des phases modulées $Li_{1-x}Cd_{x/2}\square_{x/2}CdVO_4$ pour $1/2 \leq x \leq 2/3$</i>	40
<i>I-2-c-1-Affinement de $Li_{1/3}Cd_{1/3}\square_{1/3}CdVO_4$</i>	41
<i>I-2-c-2-Structure de $Li_{1/3}Cd_{1/3}\square_{1/3}CdVO_4$</i>	44
<i>I-2-c-3-Affinement de $Li_{3/7}Cd_{2/7}\square_{2/7}CdVO_4$ ($x = 4/7$) et de $Li_{4/10}Cd_{3/10}\square_{3/10}CdVO_4$ ($x = 3/5$)</i>	46
<i>I-2-c-4-Affinement de $Li_{1/2}Cd_{1/2}\square_{1/2}CdVO_4$ ($x = 1/2$)</i>	46
<i>I-2-c-5-Evolution structurale dans la série $Li_{1-x}Cd_{x/2}\square_{x/2}CdVO_4$ ($x = 1/2, 4/7, 3/5$ et $2/3$)</i>	55
II-Le système $NaCdVO_4 - Cd_{1/2}\square_{1/2}CdVO_4$, la série $Na_{1-x}Cd_{x/2}\square_{x/2}CdVO_4$ $0 \leq x \leq 1$	
II-1-Synthèse	56
II-2-Characterisation de la solution solide $Na_{1-x}Cd_{x/2}\square_{x/2}CdVO_4$ $0 \leq x \leq 1$	57

<i>II-2-a-Etude sur poudre</i>	57
<i>II-2-b-Etude sur monocristal de $Cd_{1/2}\square_{1/2}CdVO_4 (Cd_3V_2O_8)$</i>	46
<i>II-2-b-1-Affinement de la structure</i>	62
<i>II-2-b-2-Description de la structure</i>	62
<i>II-2-c-Conclusion</i>	64

CHAPITRE 3

Les Phosphates et les Vanadates $A^{+I}A'^{+II}B^{+V}O_4$ (A = alkalin, Cu, Ag; A' = Mn, Cu; B = P, V)

I-CuMnVO₄	66
I-1-Synthèse	66
I-2-Détermination structurale	66
<i>I-2-a-Collecte des données</i>	66
<i>I-2-b-Affinements</i>	66
I-3-Description structurale de CuMnVO₄	67
I-4-Propriétés magnétiques	69
<i>I-4-a-Susceptibilité magnétique</i>	69
<i>I-4-b-Simulation de la susceptibilité magnétique : Modèle 1D</i>	70
<i>I-4-c-Mesures de chaleur spécifique</i>	71
<i>I-4-d-Simulation de la susceptibilité magnétique : Modèle 3D</i>	72
I-5-Conclusion	73
 II-NaMnVO₄ et AgMnVO₄	73
II-1-Synthèses	73
<i>II-1-a-NaMnVO₄</i>	73
<i>II-1-b-AgMnVO₄</i>	75
II-2-Détermination structurale de NaMnVO₄	76
II-3-Détermination structurale de AgMnVO₄	76
II-4-Description des structures de NaMnVO₄ et AgMnVO₄	78
II-5-Mesures magnétiques de NaMnVO₄ et AgMnVO₄	80

II-6-Conclusion	83
III-KMnVO₄	83
III-1-Synthèse	84
III-2-Détermination structurale	84
III-3-Description de la structure	87
III-4-Filiation entre la structure de KMnVO₄ et celle de la Pérovskite	88
III-5-Propriétés magnétiques	91
III-6-Conclusion	92
IV-RbMnVO₄	92
IV-1-Synthèse	92
IV-2-Structure cristalline	93
<i>IV-2-a-Affinement</i>	93
<i>IV-2-b-Description de la structure</i>	94
V-AgMnPO₄	95
V-1-Affinement de la structure	95
V-2-Description de la structure	96
VI-RbMnPO₄	99
VI-1-Préparation	99
VI-2-Structure cristalline	99
<i>VI-2-a-Affinement</i>	99
<i>VI-2-b-Description de la structure</i>	101
VI-3-Propriétés magnétiques	102
VII-AgCuPO₄	103
VII-1-Synthèse	103
VII-2-Structure	103
<i>VII-2-a-Description de la structure</i>	105

<i>VII-2-b-Comparaison des structures cristallines de α-AgCuPO₄ et β-AgCuPO₄</i>	107
VII-3-Propriétés magnétiques	107
<i>VII-3-a-Modèle de dimères</i>	108
<i>VII-3-b-Chaînes alternées</i>	110
<i>VII-3-c-Interactions d'échanges dans α-AgCuPO₄ et β-AgCuPO₄</i>	111
VII-4-Conclusion	114
VIII-Echange ionique	115
VIII-1-Synthèses	116
VIII-2-Echanges	116
<i>VIII-2-a-Echange de NaMnPO₄ (maricite)</i>	117
<i>VIII-2-b-Echange de β-NaCoPO₄ (stuffed tridymite)</i>	118
<i>VIII-2-c-Echange de KMnPO₄ (Zéolite ABW)</i>	118
<i>VIII-2-d-Echange de β-AgCuPO₄ (structure lamellaire)</i>	119
<i>VIII-2-e-Echange de AgCoPO₄</i>	120
VIII-3-Conclusion	121
IX-Conclusion générale	122

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale	125
----------------------------------	-----

ANNEXES

Annexe 1 : Cristaux Apériodiques et Formalisme de Super-Espace	1
Annexe 2 : Annexe du chapitre 2	15
Annexe 3 : Annexe du chapitre 3	21
Annexe 4 : Magnétomètre à SQUID	35
Annexe 5 : Modèles magnétiques	38

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les structures de base des oxydes (fluorine, pérovskite, spinelle, etc ...) peuvent être simplement décrites à partir d'empilements compacts ou non d'atomes d'oxygène. Dans ces empilements les sites interstitiels sont occupés par les cations. Une autre approche consiste à décrire les structures à partir d'empilements de couches composées d'anions, de cations ou des deux (couches mixtes). Ces deux approches se font dans l'approximation des sphères dures qui est souvent utilisée pour décrire les composés ioniques. De cette approximation a découlé la détermination par Shannon des rayons ioniques pour les éléments du tableau périodique. Dans le cas des oxydes dans lesquels l'anion n'est plus l'ion O^{2-} mais un polyanion tel que SiO_4^{2-} ou PO_4^{3-} (silicates ou phosphates) une description structurale basée sur une de ces deux approches n'est pas toujours la plus appropriée. En effet ces groupement tétraédriques sont des entités covalentes qui peuvent, notamment au cours des transitions structurales, présenter des changements d'orientation. Ainsi dans le cas des composés à structure ouverte tels que les zéolites on décrira plutôt la topologie de la structure, c'est à dire que l'on mentionnera les enchaînements des tétraèdres en précisant parfois l'orientation de ceux-ci avec la notation U et D (U : up et D : down).

De nombreux phosphates ont été étudiés jusqu'à présent et une grande diversité de structures a été observée. La famille la plus étudiée est celle de l'apatite qui dérive du minéral du même nom $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$. Cependant, depuis les études électrochimiques du composé $LiFePO_4$ par Goodenough et al. en 1997, un vif intérêt se manifeste pour les composés $LiMPO_4$ (M : métal de transition). En effet, avec quelques améliorations de sa conductivité électronique, $LiFePO_4$ s'est révélé être une cathode très performante pour les batteries au lithium. Ce composé ainsi que tous les autres composés de la série $LiMPO_4$ cristallisent avec une structure de type olivine. En ce qui concerne les composés homologues au vanadium $LiMVO_4$ (M : métal de transition) on constate qu'ils cristallisent avec des structures différentes. La structure de $LiMnVO_4$ est de type Na_2CrO_4 et celles de $LiCoVO_4$, $LiNiVO_4$ et $LiCuVO_4$ de type spinelle. Dans le cas du fer seuls des composés de structure spinelle mais avec du fer et du vanadium au degré d'oxydation III ont été synthétisés, leur formule générale est $(Li^I, Fe^{III}, V^{III})_3O_4$. $LiMnVO_4$ qui a été également testé par Goodenough et al. comme cathode n'a pas présenté de propriété électrochimique intéressante. Ces trois types structuraux (olivine, Na_2CrO_4 , spinelle) observés pour les vanadates et les phosphates doubles de lithium et de métal de transition présentent des filiations structurales qui sont mises en évidence par les transitions observées sous pression entre ces différentes formes. La densité augmente de l'olivine au spinelle en passant par Na_2CrO_4 . Ainsi le manteau terrestre

est constitué principalement du minéral olivine dans sa partie supérieure et du spinelle de même composition dans sa partie inférieure.

Dans ce mémoire nous nous sommes attachés à comprendre l'origine de cette différence de structure entre ces vanadates et ces phosphates de même formulation en se focalisant plus particulièrement sur la structure Na_2CrO_4 . En effet cette structure est particulière du fait que les deux types de tétraèdres présents partagent une arête. Ceci entraîne une distance très courte entre les cations au centre de ces tétraèdres et induit donc une forte répulsion électrostatique. Cela explique pourquoi si peu de composés dans la littérature cristallisent avec ce type structural. De plus cette contrainte est à l'origine de l'apparition de la modulation structurale observée pour le composé $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$ comme cela sera expliqué par la suite. En étendant notre recherche bibliographique à l'ensemble des composés AMPO_4 et AMVO_4 , avec A un cation monovalent, il est apparu que contrairement aux phosphates peu de vanadates avaient été synthétisés et caractérisés. Nous avons donc décidé d'étendre cette famille de composés en se focalisant sur les compositions AMnVO_4 , ce qui nous a permis de synthétiser cinq nouveaux composés. Au niveau des propriétés magnétiques, pour plusieurs composés, des études avec des modèles de magnétisme de basse dimensionnalité ont permis de décrire les évolutions des susceptibilités magnétiques et de remonter ainsi aux paramètres d'échange.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres:

Dans le premier chapitre nous classerons tous les composés $\text{AA}'\text{BO}_4$ en fonction de leurs structures et discuterons des filiations structurales qui existent entre les différentes structures observées. Deux principales catégories de structures sont observées, avec d'une part les structures à réseaux d'oxygène compacts (olivine, Na_2CrO_4 , maricite, spinelle) et d'autre part les structures ouvertes que l'on décrira à partir des enchaînements des polyèdres de coordination (stuffed tridymite, zéolite-ABW, beryllonite). Le passage d'une catégorie à l'autre est principalement conditionné par la taille du cation A.

Ensuite, dans le chapitre 2, nous étudierons les changements structuraux induits par le remplacement progressif du lithium ou du sodium par du cadmium dans les composés de départ LiCdVO_4 et NaCdVO_4 de structure type Na_2CrO_4 . Ceci a permis d'observer que l'augmentation des contraintes stériques dans ce type structural peut induire des modulations de la structure de base comme cela a pu être observé pour le composé $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$.

Enfin, dans le dernier chapitre, trois thèmes différents seront abordés. Dans le premier

nous présenterons la synthèse, l'étude structurale et les propriétés magnétiques des composés de la série $AMnVO_4$ avec $A = Cu, Na, Ag, K$ et Rb et des composés $AgMnPO_4$ et $RbMnPO_4$. Ainsi nous avons pu compléter la série des composés $AMnPO_4$ et pour la première fois synthétiser et étudier une série complète de vanadates pour un élément de transition donné. Ceci a permis de montrer qu'il existe des similitudes entre les série $AMnPO_4$ et $AMnVO_4$ avec cependant un résultat surprenant en ce qui concerne le composé $KMnVO_4$. Pour le deuxième thème, l'étude bibliographique présentée au chapitre 1 a montré que si le métal de transition est le cuivre des structures lamellaires sont observées. Ceci nous a amené à compléter les premières études faites sur le composé $AgCuPO_4$. Pour conclure, dans le troisième thème, des essais d'échange ionique afin de préparer des composés à base de lithium avec de nouvelles structures ont été entrepris sur un certain nombre de phosphates dans lesquels le cation monovalent est l'argent ou un alcalin.

CHAPITRE 1

**Rappels Structuraux sur les composés $A^{+I}A'^{+II}B^{+V}O_4$
(A = alcalin, Cu, Ag, NH_4 , Tl; A' = Be, Mg, élément
de transition 3d; B = P, V)**

Ce chapitre a pour objectif de faire un rappel sur les différents types structuraux de formulation $A^{+I}A^{+II}B^{+V}O_4$ de façon à dégager des filiations structurales qui permettront d'expliquer certains de nos résultats. Par ailleurs et sans être trop exhaustif nous essayerons de montrer que certains paramètres structuraux sont pertinents dans la stabilité de tel ou tel type structural. Auparavant, il nous a paru opportun de faire un bref rappel sur les phases A_2BO_4 .

I-Les composés A_2BO_4

Une classification des structures cristallines des phases A_2BO_4 a été proposée par Wells [1] qui s'appuie sur l'évolution des coordinences des cations A et B (Tableau 1). A chaque combinaison de coordinence des sites A et B, un ou plusieurs types structuraux ont été observés. Par rapport au tableau initial, les structures "stuffed" tridymite, $YbFe_2O_4$ et de type Na_2CrO_4 ont été ajoutées. Les différents types structuraux sont représentés à la figure 1. Il est à noter que différents degrés d'oxydation ont été observés pour les cations A et B avec les équilibres de charges suivants : $A^I_2B^{VI}O_4$, $A^{II}_2B^{IV}O_4$ et $A^{III}_2B^{II}O_4$. Un autre type de classification des structures A_2BO_4 a été proposé par Muller et al. [2], celle-ci est basée sur la taille des ions A et B. Cette classification est représentée sous la forme d'un graphique dans lequel les structures ont été positionnées en fonction du rayon ionique de A et B (Figure 2).

Tableau 1 : Coordinences des cations A et B et types structuraux A_2BO_4 .

C.N.(B) C.N. (A)	4	5	6	8	>8
4	Phenacite (Be_2SiO_4)		Olivine (Mg_2SiO_4) Type Na_2CrO_4 Spinnelle (Al_2MgO_4)	K_2WO_4	β - K_2SO_4
5	Stuffed tridymite ($CaAl_2O_4$)				
6		$YbFe_2O_4$	Sr_2PbO_4 Ca_2IrO_4		K_2NiF_4
8			$CaFe_2O_4$		

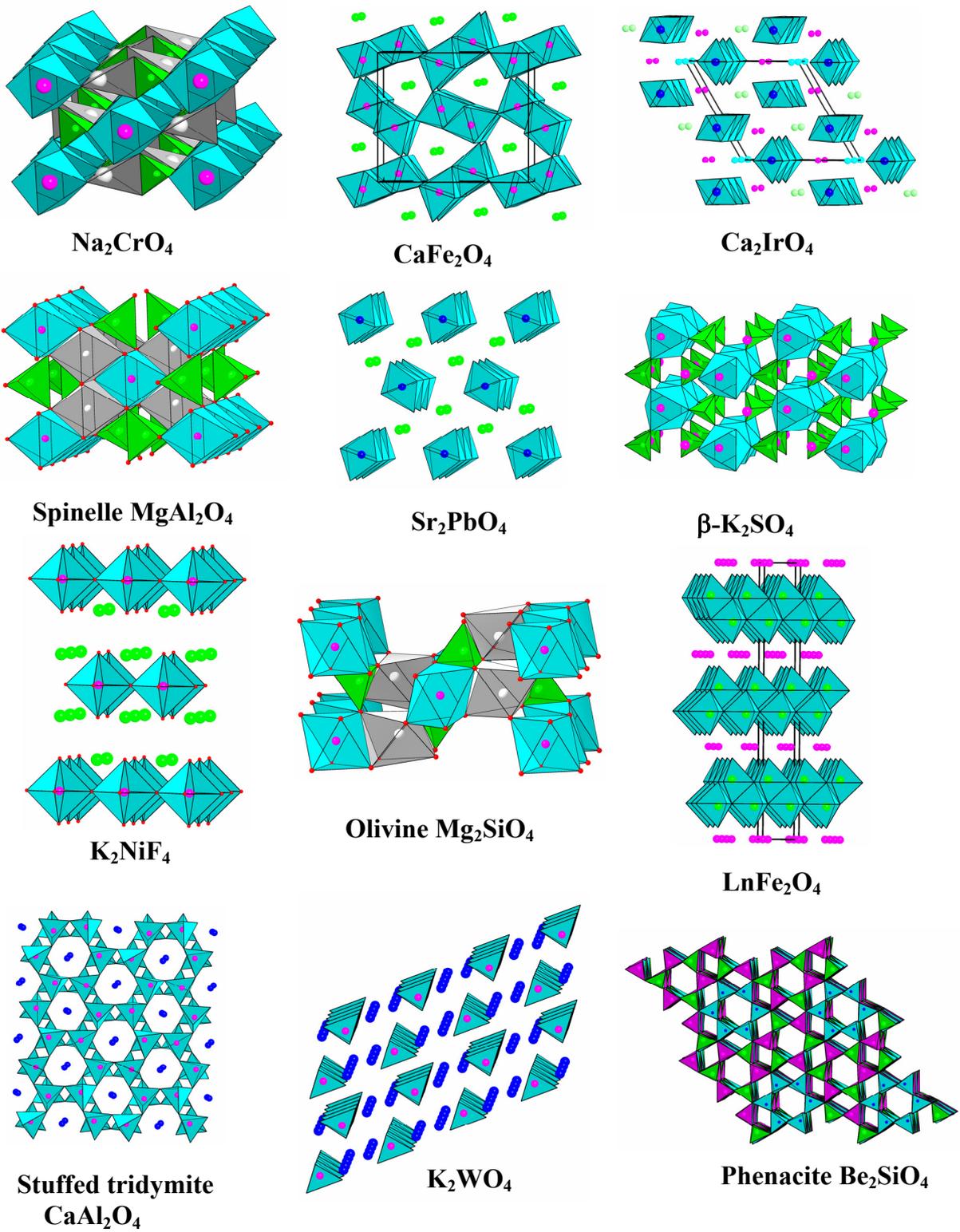


Figure 1 : Structures cristallines des composés A_2BO_4 .

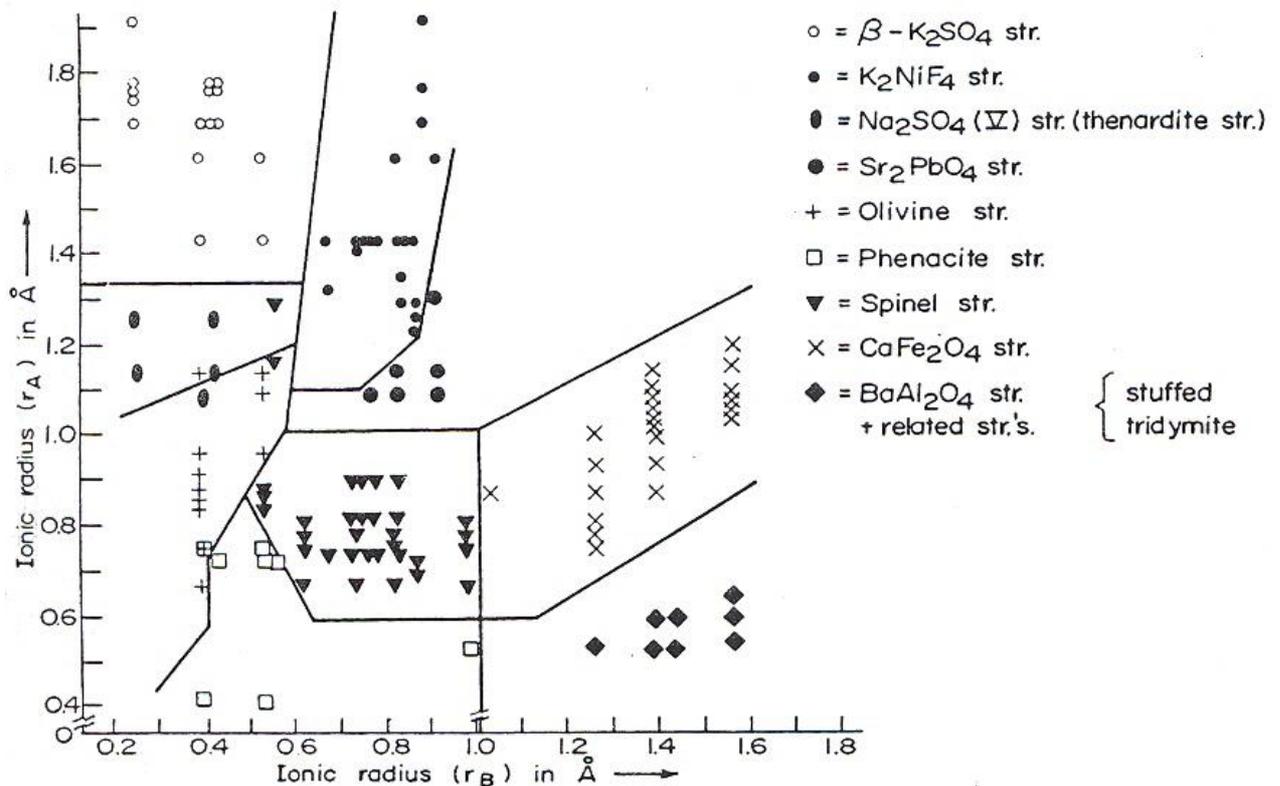


Figure 2 : Classification des structures A_2BO_4 en fonction des rayons ioniques r_A et r_B des cations A et B. A chaque symbole est associé un composé [2].

Parmi toutes ces structures on retrouve évidemment de grandes familles structurales de la Chimie du Solide telles que le spinelle, le type K_2NiF_4 ou l'olivine.

II-Les composés $AA'BO_4$

Dans la famille des composés qui nous intéresse, les atomes B correspondent au phosphore ou au vanadium en site tétraédrique, les cations A et A' possèdent des coordinences variant de 4 à 8 pour A et de 4 à 6 pour A'. Tous les types structuraux du tableau 1 pour lesquels au moins un des cations A ou B est en coordinence 4 (partie grisée) ont été observés pour les composés $AA'BO_4$. Comme on peut envisager des coordinences différentes pour les cations A et A', des distorsions structurales des structures de base données au tableau 1 (partie grisée) peuvent être observées ainsi que de nouveaux types de structures tels que la zéolite ABW ou la beryllonite ($NaBePO_4$). Nous avons donc entrepris d'établir une classification des structures $AA'BO_4$ sur la base de la taille des cations A et A' (Figure 3), cette classification pouvant éventuellement servir pour prédire la structure de nouveaux composés de cette famille. On notera qu'il n'apparaît qu'un type d'équilibre des charges correspondant à la répartition : $A^I A'^{II} B^V O_4$ (Tableaux 2 et 3).

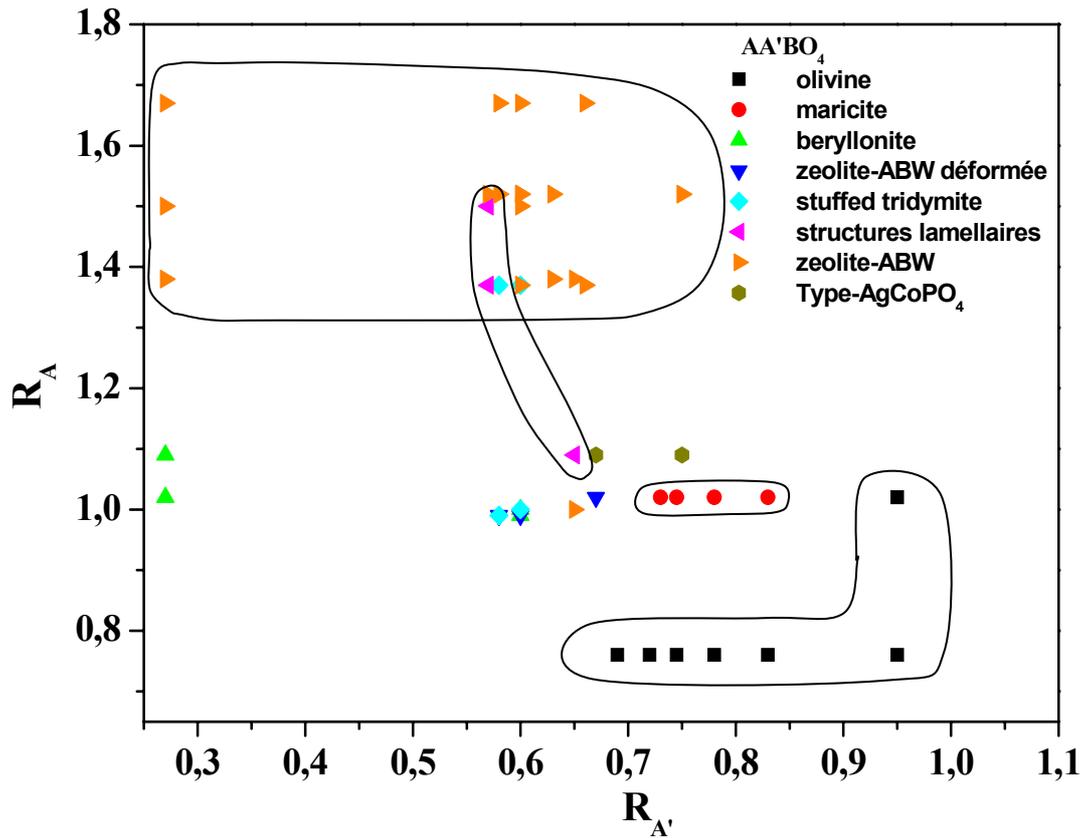


Figure 3 : Classification des structures $AA'BO_4$ en fonction des rayons ioniques r_A et $r_{A'}$ des cations A et A'.

Généralement les changements structuraux observés sont gouvernés par la taille du cation A. Plus A est grand, plus est favorisée l'obtention de structures ouvertes telles que la trydimite et la zéolite ABW et plus A est petit, plus on favorise l'obtention de structures compactes telles que l'olivine ou la maricite. Le cation A' a aussi une influence sur ces changements structuraux. Les phases au cuivre, par exemple, cristallisent surtout dans des structures lamellaires alors que pour le zinc aucune phase lamellaire n'a été observée. Les polyèdres de coordinations des cations A' sont très variés, c'est ainsi que l'on trouve par exemple des environnements tétraédriques, octaédriques ou bipyramidal trigonal.

Les vanadates $AA'VO_4$ ont été beaucoup moins étudiés que les phosphates correspondants. Leur nombre est limité. Ils cristallisent principalement dans les structures type Na_2CrO_4 , maricite ou spinelle (Tableau 3).

Afin de détailler ces différents types structuraux et d'établir certaines filiations structurales, nous les avons séparés en deux groupes en fonction de la compacité des atomes d'oxygène. Le premier groupe est constitué des structures de l'olivine, de la maricite, du type Na_2CrO_4 et du spinelle et le deuxième groupe par la stuffed tridymite, la zéolite ABW, et la beryllonite.

Tableau 2 : Classification structurale des phosphates AA'PO₄.

Composés Structures	ABePO ₄	AMgPO ₄	AMnPO ₄	AFePO ₄	ACoPO ₄	ANiPO ₄	ACuPO ₄	AZnPO ₄	ACdPO ₄
olivine		LiMgPO ₄	LiMnPO ₄	LiFePO ₄	LiCoPO ₄	LiNiPO ₄			LiCdPO ₄ NaCdPO ₄
phenakite								LiZnPO ₄	
crystalite								α-LiZnPO ₄ δ-LiZnPO ₄	
struvite		NH ₄ MgPO ₄							
beryllonite	NaBePO ₄ AgBePO ₄							NaZnPO ₄ β-AgZnPO ₄	
maricite			NaMnPO ₄	NaFePO ₄	α-NaCoPO ₄		β-NaCuPO ₄		
zéoliteABW déformée					NaCoPO ₄ NaCoPO ₄			NaZnPO ₄	
Stuffed tridymite					β-NaCoPO ₄ NH ₄ CoPO ₄ HEX α-KCoPO ₄			NH ₄ ZnPO ₄ α-KZnPO ₄ α-AgZnPO ₄	
Structure lamellaire					NH ₄ CoPO ₄		NH ₄ CuPO ₄ KCuPO ₄ α-AgCuPO ₄ β-AgCuPO ₄ TlCuPO ₄		NH ₄ CdPO ₄
zéoliteABW	NH ₄ BePO ₄ KBePO ₄ CsBePO ₄ TlBePO ₄	KMgPO ₄	KMnPO ₄ CsMnPO ₄		NH ₄ CoPO ₄ ABW RbCoPO ₄ CsCoPO ₄	KNiPO ₄ RbNiPO ₄	α-NaCuPO ₄ KCuPO ₄ RbCuPO ₄	NH ₄ ZnPO ₄ KZnPO ₄ RbZnPO ₄ CsZnPO ₄ TlZnPO ₄	RbCdPO ₄
P-1					AgCoPO ₄				

Tableau 3 : Classification structurale des vanadates AA'VO₄.

Composés Structures	ABeVO ₄	AMgVO ₄	AMnVO ₄	AFeVO ₄	ACoVO ₄	ANiVO ₄	ACuVO ₄	AZnVO ₄	ACdVO ₄
spinelle			LiMnVO ₄ ¹		LiCoVO ₄	LiNiVO ₄	LiCuVO ₄		
Na ₂ CrO ₄		LiMgVO ₄	LiMnVO ₄						LiCdVO ₄ NaCdVO ₄ CuCdVO ₄
Maricite									AgCdVO ₄
autres								LiZnVO ₄ ² CsZnVO ₄ ²	KCdVO ₄ ³

¹Forme haute pression.

²Pas de détermination structurale et les paramètres de maille ne correspondent pas à des types structuraux connus.

³Structure originale pas d'homologues connus.

II-1-Les structures de l'olivine, de la maricite, du type Na_2CrO_4 et du spinelle.

Depuis la découverte en 1997, par Pahdi et al. [3], des propriétés d'intercalation et désintercalation du lithium dans $LiFePO_4$ de structure olivine, cette phase et plus généralement les phosphates isostructuraux $LiMPO_4$ ($M =$ métal de transition) ont suscité un grand intérêt pour les électrochimistes du solide. Des travaux récents ont permis d'améliorer les propriétés électrochimiques de $LiFePO_4$ [4,5]. Il est à noter que, si les phosphates $LiMPO_4$ ($M =$ métal de transition) cristallisent tous avec une structure de type olivine (Tableau 2), il n'en est pas de même des vanadates (Tableau 3). $LiCoVO_4$ et $LiNiVO_4$ cristallisent dans la structure spinelle et $LiMnVO_4$ est isotype à Na_2CrO_4 . Ceci pourrait expliquer pourquoi $LiMnVO_4$ est un mauvais candidat pour les batteries au lithium [6]. La substitution du sodium au lithium dans les phosphates et les vanadates induit des changements structuraux entraînant la stabilisation de la structure type maricite.

II-1-a-Structure de l'olivine

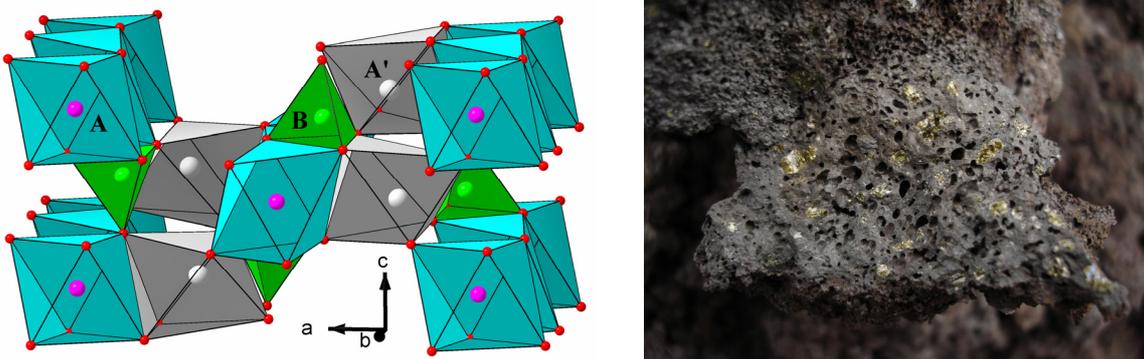


Figure 4 : Vue en perspective de la structure olivine (partie gauche) et image du minéral $(Mg, Fe)_2 SiO_4$ de structure olivine (partie droite).

L'olivine $(Mg, Fe)_2 SiO_4$ [7] est l'un des constituants les plus importants du manteau terrestre supérieur. Sous haute pression, elle se transforme en structure spinelle ce qui explique que les minerais de type spinelle se trouvent plutôt dans les couches terrestres inférieures. L'appellation olivine a été attribuée par le minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner en 1790 par référence à sa couleur vert olive [8]. La formule générale de l'olivine est $AA'BO_4$, A et B pouvant prendre plusieurs degrés d'oxydations différents : $A^{II}A^{III}B^{IV}O_4$ et $A^IA^{II}B^VO_4$, ce qui correspond respectivement aux équilibres des charges pour des phosphates (ou vanadates) et des silicates.

La structure olivine peut être décrite comme un empilement hexagonal compact de couches d'oxygène de type $A-B-A-B-A$. Les cations A et A' occupent la moitié des sites octaédriques et les cations B 1/8 des sites tétraédriques disponibles (Figure 5).

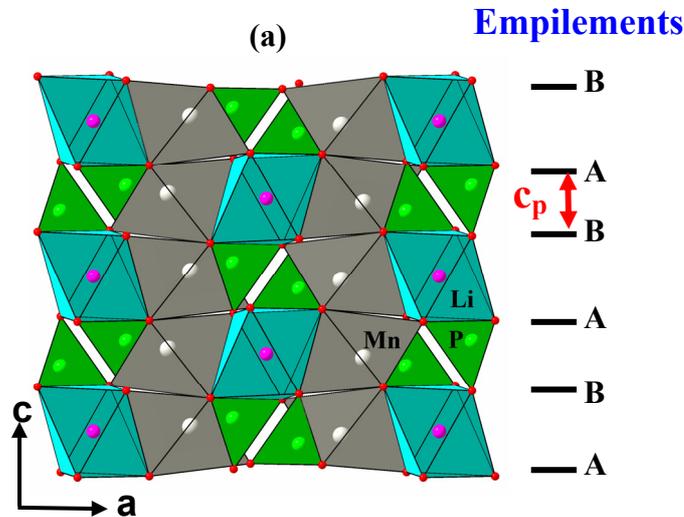


Figure 5 : Empilement des atomes d'oxygène selon la direction **c** dans la structure olivine.

L'ordre cationique sur les sites octaédriques et tétraédriques entraîne que la symétrie est orthorhombique avec le groupe d'espace $Pnma$ (Tableau 4). Les cations A forment, parallèlement à l'axe **b**, des chaînes linéaires d'octaèdres partageant des arêtes communes et les cations A' constituent dans le plan (**b**, **c**) des couches d'octaèdres à sommets communs (Figure 4). Ces couches sont interconnectées entre elles par les tétraèdres (BO_4).

Tableau 4 : Paramètres de maille de phases de type olivine.

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	G. E.	Réf
LiMgPO ₄	10,147(2)	5,909(2)	4,692(2)	281,33(16)	Pnma	[9]
LiMnPO ₄	10,46(3)	6,10(2)	4,744(10)	302,70(14)	Pnma	[10]
LiFePO ₄	10,329(3)	6,0065(2)	4,6908(2)	291,02(2)	Pnma	[11]
LiCoPO ₄	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(2)	284,01(1)	Pnma	[12]
LiNiPO ₄	10,0318(10)	5,8546(10)	4,681(1)	274,93(8)	Pnma	[13]
LiCdPO ₄	10,724(4)	6,288(1)	4,804(1)	323,95(15)	Pnma	[14]
NaMn _{0,93} Fe _{0,07} PO ₄	10,523(5)	6,312(2)	4,987(3)	331,24(3)	Pnma	[15]
NaCdPO ₄	10,832(4)	6,494(2)	5,055(2)	355,58(2)	Pnma	[16]

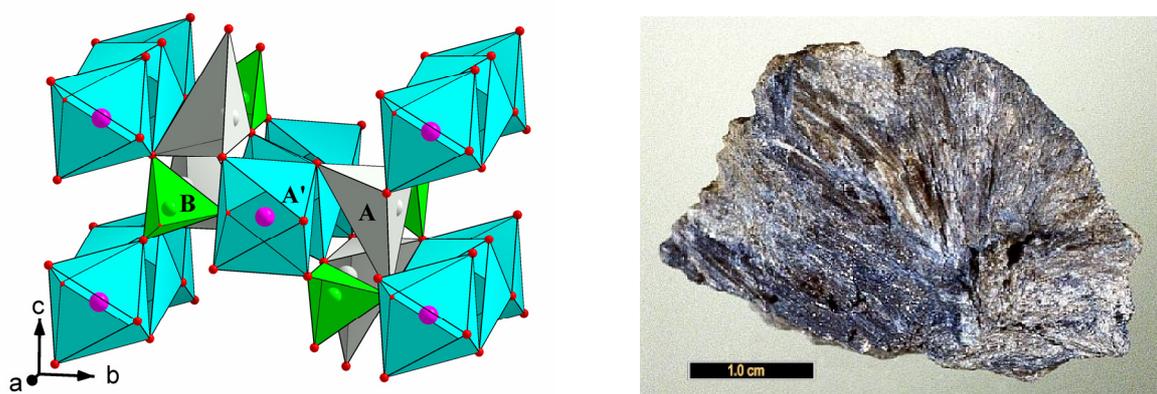
II-1-b-Structure de la maricite

Figure 6 : Vue en perspective de la structure maricite (partie gauche) et photo du minéral maricite Na(Fe_{0,9}Mn_{0,06}Mg_{0,03}Ca_{0,01})PO₄ (partie droite).

La maricite Na(Fe_{0,9}Mn_{0,06}Mg_{0,03}Ca_{0,01})PO₄ [17] est un minéral qui a été découvert en 1977 par Sturman et al. [18] dans le territoire du Yukon au nord du Canada. Jusqu'à ce jour, la maricite a présenté moins d'intérêt pour le chimiste du solide car aucune propriété remarquable n'a été mise en évidence. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace Pnma. La structure des composés AA'BO₄ de type maricite est formée de chaînes d'octaèdres A'O₆ partageant une arête commune et parallèles à l'axe **a** (Figure 6). Elles sont interconnectées par l'intermédiaire des tétraèdres BO₄, ce qui crée de larges cavités dans lesquelles vient s'insérer le cation A. Ce type structural est observé aussi bien pour des phosphates que des vanadates (Tableau 5).

Tableau 5 : Phases de type maricite.

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	V(Å ³)	G. E.	réf
NaMnPO ₄	9,0882(1)	6,9041(1)	5,1134(1)		320,84(1)	Pnma	[19]
NaFe _{0,9} Mn _{0,1} PO ₄	8,987(1)	6,861(1)	5,045(1)		311,07(8)	Pnma	[17]
α-NaCoPO ₄	8,871(3)	6,780(3)	5,0230(10)		302,1(2)	Pnma	[20]
β-NaCuPO ₄	6,9439(9)	8,851(1)	5,0143(8)	97,25(1)	305,72(4)	P2 ₁ /n	[21]
AgCdVO ₄	9,7859(12)	6,9939(10)	5,4391(10)		372,26(10)	Pnma	[22]

Parmi les composés maricite, seul β-NaCuPO₄ cristallise dans le groupe d'espace P2₁/n. Cette distorsion monoclinique résulte de l'effet Jahn-Teller des ions Cu⁺² de structure électronique 3d⁹. *L'effet Jahn-Teller implique que toute molécule non linéaire dans un état électronique dégénéré, orbital ou de spin, se déforme de manière à abaisser sa symétrie, lever la*

dégénérescence et minimiser son énergie; c'est une conséquence de la non-validité de l'approximation de Born-Oppenheimer qui considère que, compte tenu que la masse du noyau est plus grande que celle des électrons, ceux-ci ont un mouvement découplé du noyau considéré comme fixe.

II-1-c-Structure type Na_2CrO_4

La symétrie de la maille cristalline de Na_2CrO_4 est orthorhombique de groupe d'espace $Cmcm$. Le sodium (cations A et A') occupe deux sites différents 4c et 4b de coordinence respective 4 et 6 et le chrome (cation B) occupe un site 4c de coordinence 4 (Figure 7) [23]. La structure est caractérisée par des chaînes $A'O_4$ parallèles à l'axe c , constituées d'octaèdres $A'O_6$ qui partagent des arêtes communes. Ces chaînes sont liées entre elles, dans le plan (b,c) , par une double chaîne de tétraèdres AO_4 et BO_4 ayant une arête commune selon l'axe a . Il en résulte des contraintes stériques entre les cations A et B ce qui explique que l'association de deux tétraèdres par une arête commune soit peu fréquente dans les structures minérales. Dès que la taille du cation A augmente, on peut s'attendre à une augmentation des contraintes qui, comme il sera montré au chapitre 2, est à l'origine des modulations structurales observées dans le système $LiCdVO_4 - LiCd_4(VO_4)_3$.

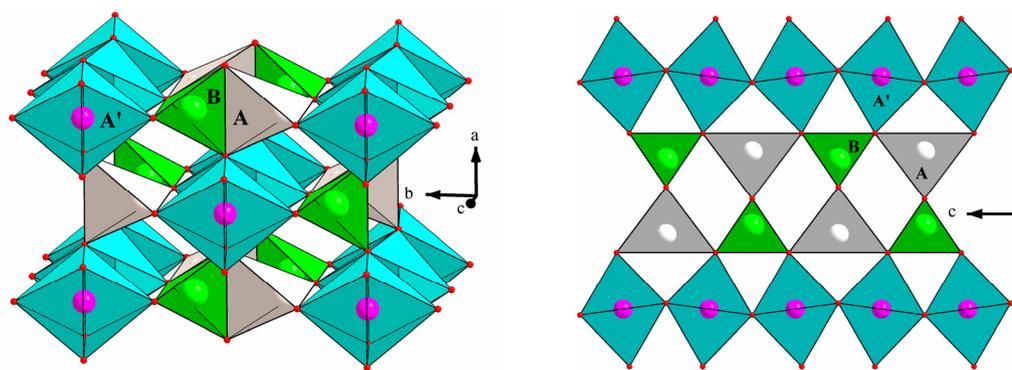


Figure 7 : Vue en perspective selon l'axe c et projection selon l'axe a de la structure type Na_2CrO_4 .

Cette forte contrainte entre les cations B^{+5} et A^+ explique que cette structure a été peu observée dans les phosphates à l'exception de $NaHgPO_4$ (Tableau 6). En effet, comme le phosphore P^{5+} est plus petit que le vanadium pentavalent, on peut s'attendre à une augmentation de la contrainte stérique dans le cas des phosphates. Ceci est corroboré par le cas particulier de la structure de $NaHgPO_4$, isolé à pression ordinaire, où il est observé une inversion de la répartition des ions. Le sodium occupe les sites octaédriques alors que les ions Hg^{2+} sont localisés dans les sites tétraédriques. Ceci peut s'expliquer par la configuration

électronique externe de l'ion Hg²⁺ (5d¹⁰) qui se déforme de façon à se décaler du centre du tétraèdre afin de s'éloigner du phosphore [24]. En fait les phosphates AA'PO₄ de structure type Na₂CrO₄ n'ont été isolés qu'en introduisant le paramètre pression lors des synthèses comme l'ont montré Garcia-Moreno et al. pour les formes β'-LiFePO₄ et β'-LiNiPO₄ de structure Na₂CrO₄ [25]. Une autre façon d'éliminer les contraintes est de laisser vacant le site A comme il a été observé dans de nombreux phosphates □A'PO₄ qui cristallisent avec une structure type Na₂CrO₄ lacunaire (voir paragraphe sur les composés □A'PO₄ ci-dessous).

Tableau 6 : Phases de type Na₂CrO₄.

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	G. E.	réf
LiMnVO ₄	5,7465(2)	8,705(5)	6,3425(3)	317,30(19)	Cmcm	[26]
LiMgVO ₄	5,6283(8)	8,6123(8)	6,2381(7)	302,38(6)	Cmcm	[27]
Li _{1,2} In _{0,6} VO ₄	5,763(1)	8,742(2)	6,385(3)	321,68(2)	Cmcm	[28]
LiCdVO ₄	5,9112(4)	8,9750(5)	6,5135(5)	345,56(2)	Cmcm	[29]
CuCdVO ₄	5,9213(7)	9,065(4)	6,635(2)	356,1(2)	Cmcm	[30]
NaCdVO ₄	5,788(7)	9,125(13)	6,990(15)	369,18(12)	Cmcm	[31,32]
NaCaVO ₄	5,8726(2)	9,3028(3)	7,1526(3)	390,76(2)	Cmcm	[33]
NaHgPO ₄	5,883(1)	9,401(3)	6,448(1)	356,61(14)	Cmcm	[24]
LiFePO ₄	5,5230(3)	8,2565(5)	6,1583(3)	280,82(5)	Cmcm	[25]
LiNiPO ₄	5,3580(2)	8,1272(3)	6,1241(3)	266,7(1)	Cmcm	[25]

Parmi les composés présentés dans le tableau 6, le matériau amorphe Li_{1+x}CdVO₄ a été testé par Tournoux et al. [34] comme électrode négative pour batteries "rocking-chair". Ce matériau possède une capacité spécifique réversible quatre fois supérieure à celles mentionnées pour les meilleurs oxydes et 1,5 fois supérieure à celles des meilleurs carbones connus [34]. Cependant des pertes de capacités en cyclage trop importantes ont été observées. Contrairement à LiFePO₄ et LiNiPO₄ de structures olivine, les variétés β'-LiFePO₄ et β'-LiNiPO₄ de structure Na₂CrO₄ sont de mauvais candidats pour les électrodes positives dans les batteries au lithium.

II-1-d-Types structuraux de formulation générale $\square A'BO_4$

Les composés de formulation $\square A'BO_4$ ($B = P$ et V) cristallisent avec différentes structures. La plupart de ces composés présentent plusieurs variétés allotropiques, obtenues soit en chauffant soit sous pression soit en combinant les deux. $FeVO_4$, par exemple présente quatre variétés allotropiques I, II, III et IV qui cristallisent avec quatre structures différentes : triclinique, α - $CrVO_4$, α - PbO_2 et wolframite selon la pression appliquée [35]. Parmi les composés $\square A'BO_4$ ($M = In, Cr, Fe, Al, Y$), plusieurs ont été testés comme électrodes négatives pour les batteries au lithium afin de remplacer les électrodes en carbone graphite [36].

Nous avons volontairement limité la discussion aux composés $\square A'BO_4$ ayant une relation structurale avec les structures observées dans la famille des composés $AA'BO_4$.

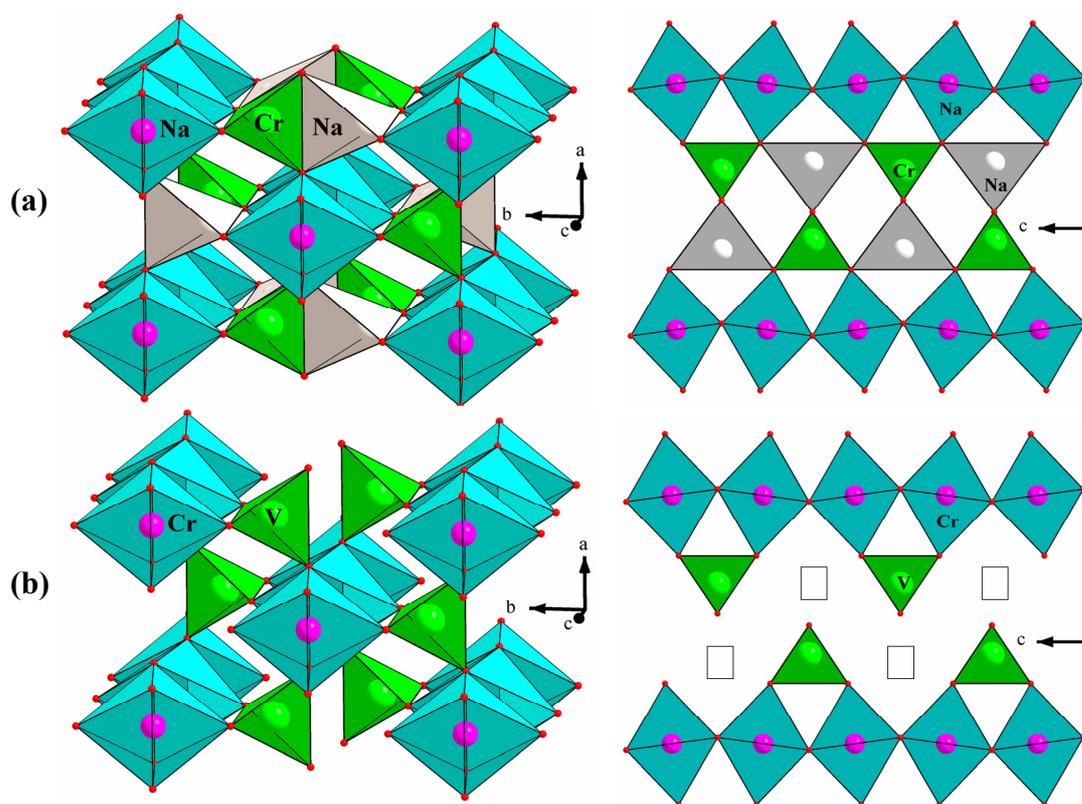


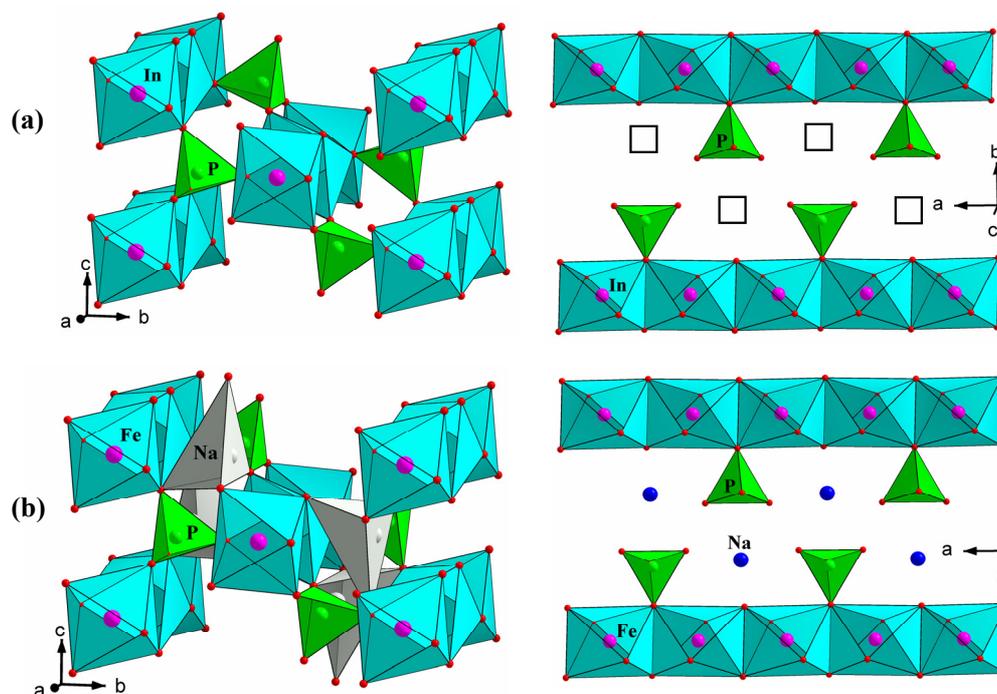
Figure 8 : Vues de la structure des composés Na_2CrO_4 (a) et α - $CrVO_4$ (b).

La plupart des composés $\square A'BO_4$ présentent une variété allotropique de structure α - $CrVO_4$ comme le montre le tableau 7. La structure α - $CrVO_4$ (Figure 8b) correspond à la structure type Na_2CrO_4 (Figure 8a) dans laquelle le site tétraédrique occupé par le sodium est vide. Ce site est représenté par une lacune \square . En plus de la structure α - $CrVO_4$, deux autres composés, β - $InPO_4$ et $FePO_4$ présentent des structures dérivant de la maricite et de l'olivine respectivement (Tableau 7). Ce dernier provient de la désintercalation de $LiFePO_4$.

Tableau 7 : Composés □A'VO₄ de structures type α-CrVO₄, olivine-lacunaire ou maricite-lacunaire.

Composés	a(Å)	b (Å)	c(Å)	V(Å ³)	G. E.	réf	Structures
FePO ₄	9,8142(2)	5,7893(2)	4,7820(2)	271,7	P n m a	[37]	Olivine-L
β-InPO ₄	8,8800(1)	6,8989(1)	4,8082(1)	294,56(1)	P n m a	[38]	Maricite-L
α-InPO ₄	5,3136(9)	7,982(1)	6,788(1)	287,9	C m c m	[39]	α-CrVO ₄
FePO ₄ -II	5,227	7,770	6,322	257,76	C m c m	[40]	α-CrVO ₄
TiPO ₄	5,302(2)	7,899(4)	6,310(3)	264,27(2)	C m c m	[41]	α-CrVO ₄
VPO ₄	5,238(6)	7,783(8)	6,261(6)	255,24(4)	C m c m	[41]	α-CrVO ₄
β-CrPO ₄	5,1710(4)	7,7573(2)	6,1183(2)	245,42(2)	C m c m	[42]	α-CrVO ₄
α-CrVO ₄	5,5890(1)	8,252(1)	5,993(1)	276,40(6)	C m c m	[43]	α-CrVO ₄
FeVO ₄ -II	5,6284(7)	8,2724(7)	6,1118(2)	284,57(4)	C m c m	[44]	α-CrVO ₄
InVO ₄ -III	5,765(4)	8,542(5)	6,592(4)	324,62(3)	C m c m	[45]	α-CrVO ₄
TiVO ₄	5,839(3)	8,687(6)	6,800(4)	344,91	C m c m	[46]	α-CrVO ₄

Les similitudes entre les différentes structures de β-InPO₄ et de la maricite d'une part et de FePO₄ et de l'olivine d'autre part sont facilement visualisées sur les figures 9 et 10. En effet, la seule différence consiste à remplacer les atomes de sodium dans la maricite et de lithium dans l'olivine par des lacunes □.

**Figure 9** : Vues des structures de β-InPO₄ (a) et NaFePO₄ maricite (b).

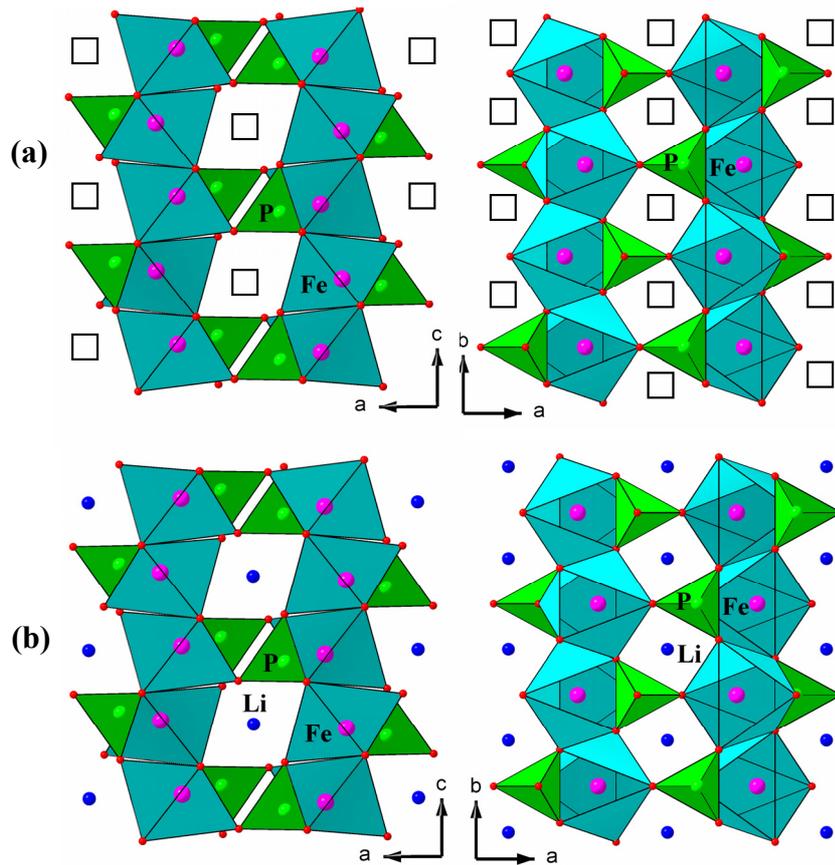


Figure 10 : Vues des structures de $FePO_4$ (a) et $LiFePO_4$ (b).

II-1-e-La structure spinelle

Le spinelle est un minéral de formule générale AB_2O_4 , avec A un cation divalent (Mg, Zn, Fe ou Mn) et B un cation trivalent (Al, Fe, Mn ou Cr). Les membres les plus importants du groupe spinelle sont $MgAl_2O_4$, le gahnite (spinelle au zinc) $ZnAl_2O_4$, le franklinite $(Fe, Mn, Zn)(Fe, Mn)_2O_4$, le chromite $(Fe, Mg)Cr_2O_4$ et la magnétite Fe_3O_4 .

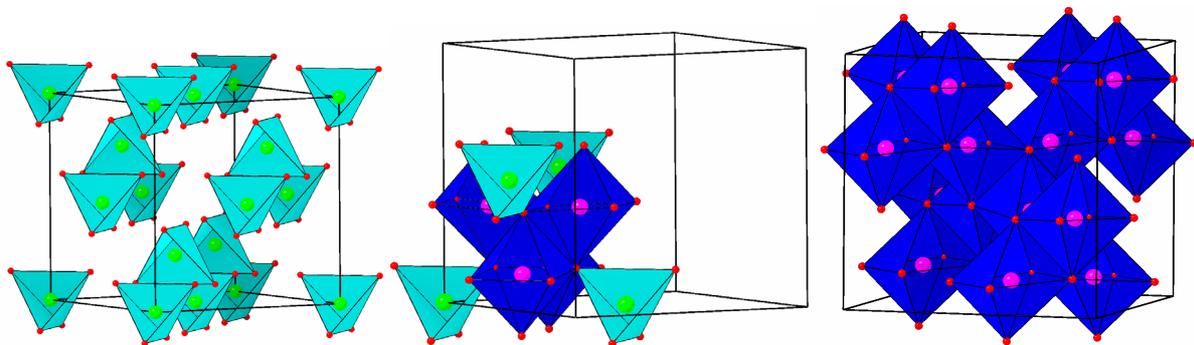


Figure 11 : Vues de la structure spinelle, partie gauche réseau tétraédrique seul, partie droite réseau octaédrique seul, et au centre, association des deux réseaux.

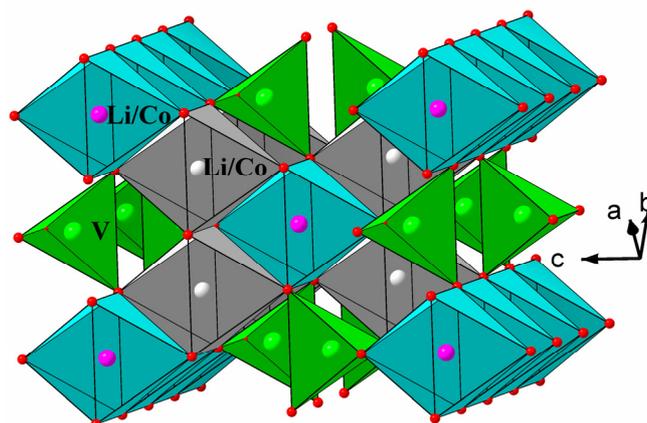


Figure 12 : Vue en perspective de la structure spinelle de LiCoVO_4 .

Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques notés A et octaédriques notés B. La plus petite maille cubique contient 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 . Les spinelles contenant des ions di- et trivalents sont classés par rapport au spinelle MgAl_2O_4 selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. Le groupe d'espace de $(\text{Mg})_A[\text{Al}_2]_B\text{O}_4$ est $\text{Fd}\bar{3}m$ dans lequel A, B et O occupent respectivement les positions 8a, 16d et 32e.

Dans le spinelle MgAl_2O_4 , les tétraèdres réguliers MgO_4 partagent les sommets avec les octaèdres AlO_6 qui sont légèrement distordus (Figure 11). Ces octaèdres sont connectés entre eux par des arêtes communes formant ainsi un réseau tridimensionnel (Figure 11). Plusieurs vanadates de la famille $\text{AA}'\text{VO}_4$ cristallisent avec la structure spinelle (Tableau 7). Dans ces structures le vanadium pentavalent occupe le site tétraédrique tandis que le lithium monovalent et le métal de transition divalent sont répartis d'une façon désordonnée sur le site octaédrique (Figure 12). Parmi ces composés, LiNiVO_4 est considéré comme étant une bonne électrode pour les batteries au lithium [47].

Tableau 7 : Vanadates de structure spinelle.

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	G. E.	réf
LiMnVO_4	8,4071(2)	8,4071(2)	8,4071(2)	594,21(2)	$\text{Fd}\bar{3}m$	[26]
LiCoVO_4	8,2797(3)	8,2797(3)	8,2797(3)	567,60(4)	$\text{Fd}\bar{3}m$	[48]
LiNiVO_4	8,2150	8,2150	8,2150	554,40	$\text{Fd}\bar{3}m$	[49]
LiCuVO_4	5,662(1)	5,809(1)	8,758(2)	288,06(10)	$\text{I}m\bar{1}a$	[50]

Pour le composé LiCuVO_4 il est observé un abaissement de symétrie qui résulte de l'effet Jahn-Teller de l'ion Cu^{2+} en site octaédrique [50].

II-1-f-Filiations structurales entre les structures de l'olivine, de type Na_2CrO_4 , de la maricite et du spinelle.

II-1-f-1-Comparaison olivine - Na_2CrO_4

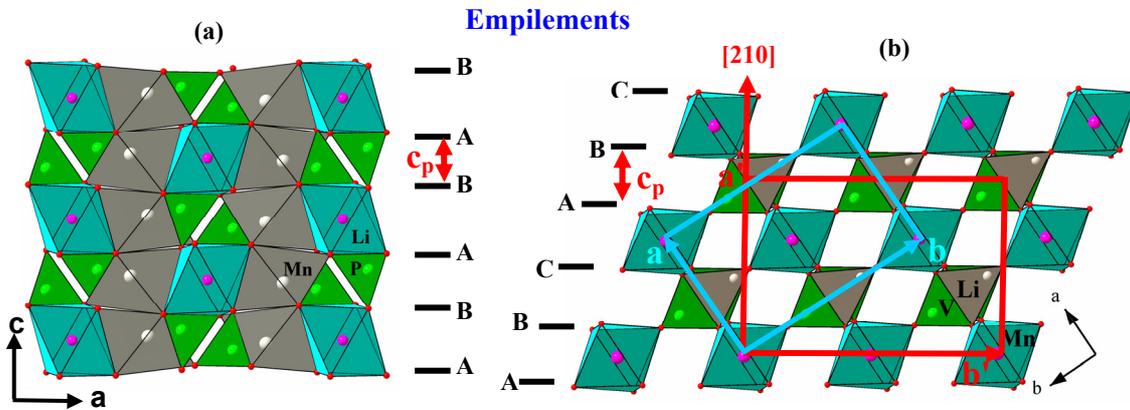


Figure 13 : Empilements hexagonal compact dans $LiMnPO_4$ de structure olivine (a) et cubique compact dans $LiMnVO_4$ de structure Na_2CrO_4 (b).

La différence entre les structures olivine et Na_2CrO_4 , est essentiellement due à la différence de l'empilement des atomes d'oxygène. En effet dans l'olivine, l'empilement des atomes d'oxygène est hexagonal compact de type $A-B-A-B-A-B$ alors que dans la structure type Na_2CrO_4 , il est cubique à faces centrées de type $A-B-C-A-B-C$ (Figure 13). Il est à noter que la comparaison des deux empilements nécessite un changement de maille donné par la relation matricielle :

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= \vec{a} + \vec{b}/2 \\ \vec{b}' &= -\vec{a} + \vec{b} \\ \vec{c}' &= \vec{c} \end{aligned}$$

$c = 4,74 \text{ \AA} = 2 \times c_p \text{ (} c_p \approx 2,37 \text{ \AA)}$	\longrightarrow	$a' = 7,21 \text{ \AA} = 3 \times c_p \text{ (} c_p \approx 2,40 \text{ \AA)}$
$a = 10,46 \text{ \AA}$	\longrightarrow	$b' = 10,43 \text{ \AA}$
$b = 6,10 \text{ \AA}$	\longrightarrow	$c' = 6,34 \text{ \AA}$
$LiMnPO_4$		$LiMnVO_4$

A titre d'exemple, on peut noter que les nouveaux paramètres de maille de $LiMnVO_4$ sont proches de ceux de $LiMnPO_4$ à des inversions près. Ce changement d'empilement est analogue à celui observé pour les pérovskites où l'on rencontre des pérovskites hexagonales et d'autres cubiques. Comme cela a été montré pour les pérovskites, une transition de l'empilement hexagonal à l'empilement cubique est possible sous haute pression. Le même phénomène a été observé pour les phosphates comme il a été mentionné précédemment pour $LiFePO_4$ et $LiNiPO_4$ [25].

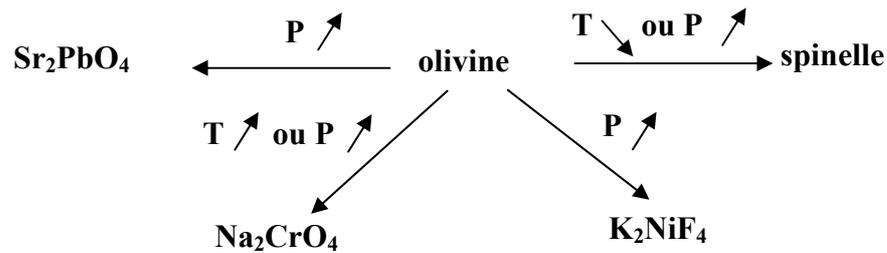


Figure 14 : Transitions structurales possibles à partir de la structure olivine [51, 52].

Ce qui est surprenant dans cette transformation, c'est que la coordinence du lithium a diminué (elle est passée de 6 à 4) alors que logiquement, l'effet de la pression est d'augmenter voir conserver la coordinence des cations (Figure 14). Les coordinences des cations dans les différents modèles structuraux sont données au tableau 1.

II-1-f-2-Filiation structure spinelle - type Na_2CrO_4

Dans les structures spinelle et type Na_2CrO_4 , l'empilement des atomes d'oxygène est identique, cubique à faces centrées. Seul un réarrangement des cations est observé (Figures 15 a et b).

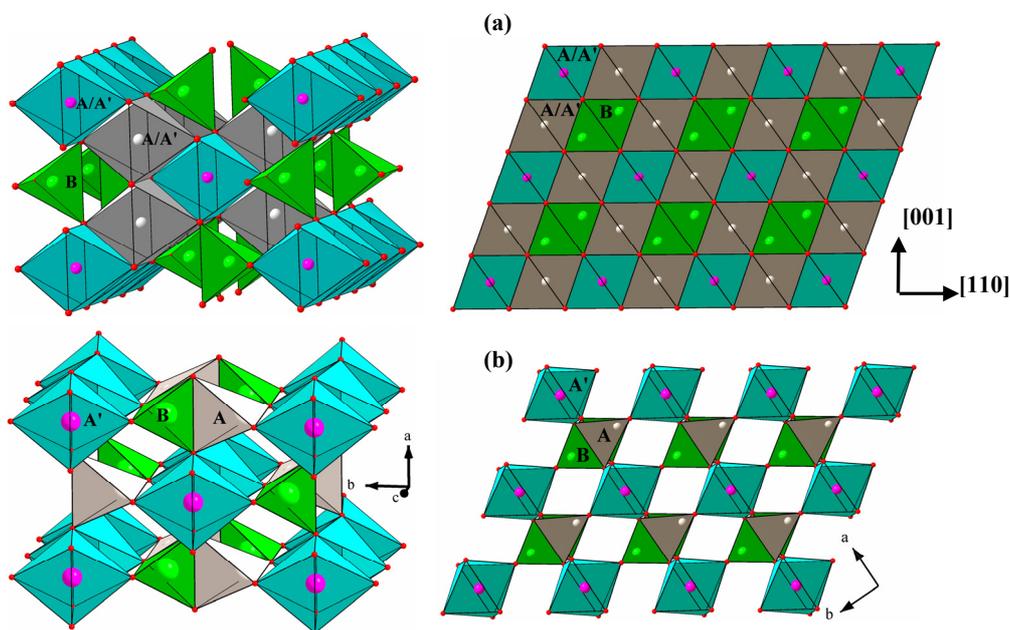


Figure 15 : Comparaison structure spinelle (a) et Na_2CrO_4 (b).

La transition Na_2CrO_4 -spinel est possible comme l'a montré Padhi et al. [26] qui a réussi à transformer $LiMnVO_4$ de structure Na_2CrO_4 en $LiMnVO_4$ de structure spinelle à une température de $850^\circ C$ et une pression de 55Kbar ce qui entraîne une variation de volume de -7,7% [26]. Durant cette transformation, le lithium (atome A) a augmenté sa coordinence en

passant du site tétraédrique au site octaédrique alors que le manganèse (atome A') qui occupait les chaînes d'octaèdres est réparti de façon statistique avec le lithium dans les sites octaédriques. Le vanadium (atome B) n'a pas changé de coordinence et occupe les sites tétraédriques (Figures 15 a et b).

II-1-f-3-Comparaison de la structure maricite et du type Na_2CrO_4

La transition structurale Na_2CrO_4 -maricite a été mise en évidence lors de la transformation en fonction de la température de β - $InPO_4$ (maricite lacunaire) en α - $InPO_4$ (Na_2CrO_4 lacunaire), avec une variation de volume de +2,3% [53]. Les structures de Na_2CrO_4 et de la maricite possèdent des réseaux cationiques très similaires (Figure 16b). Il en résulte que les diffractogrammes des RX de ces deux types de phases présentent de fortes similitudes comme il est illustré à la figure 17 où sont comparés ceux de $NaMnPO_4$ (maricite) et $NaCdVO_4$ (type Na_2CrO_4), nonobstant la variation des paramètres liée aux cations considérés. La différence entre les deux structures résulte de l'arrangement différent des atomes d'oxygène ce qui explique les changements dans la connection entre les chaînes à arêtes communes et entre les polyèdres de coordination des atomes A et A' (Figure 16a).

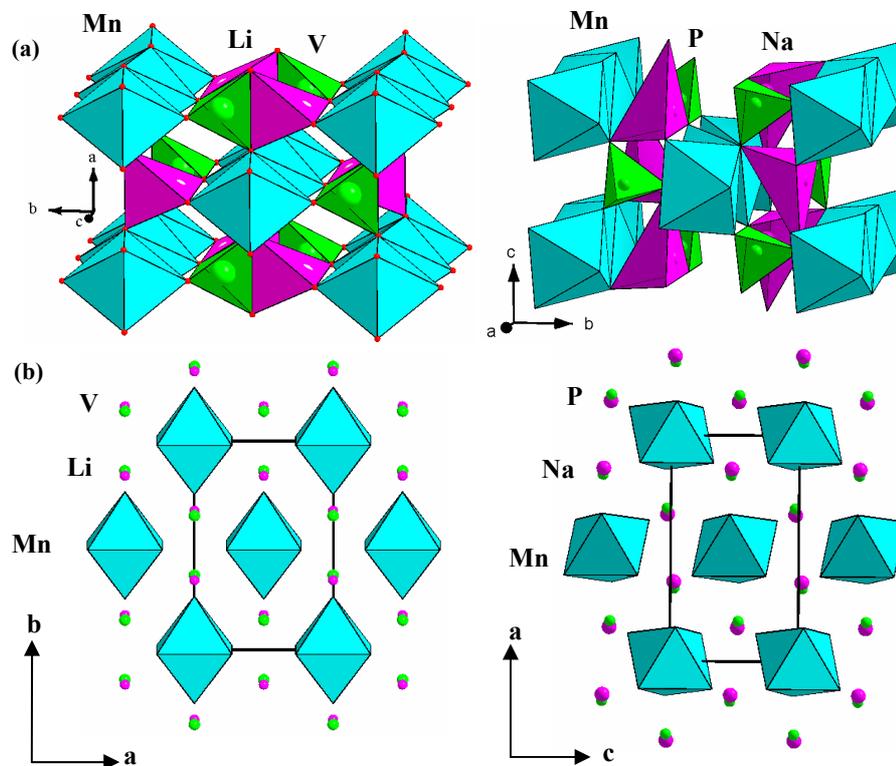


Figure 16 : Structure de $LiMnVO_4$ (type Na_2CrO_4), partie gauche et structure de $NaMnPO_4$ (maricite), partie droite.

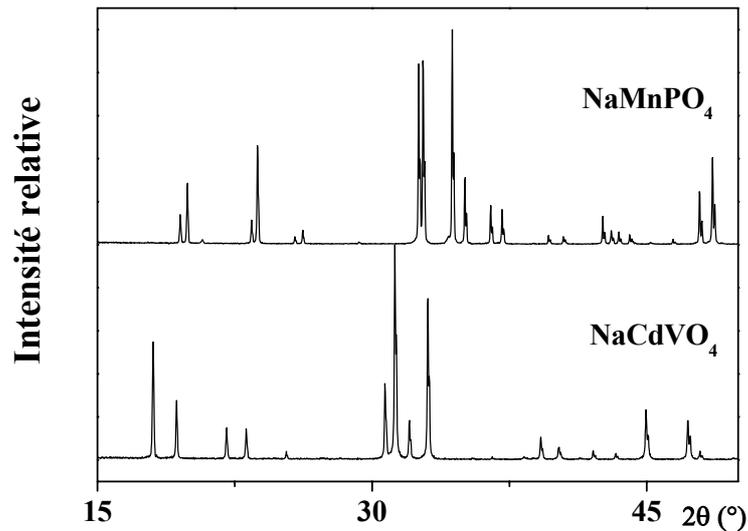


Figure 17 : Zooms des diffractogrammes des RX des composés NaCdVO_4 (type Na_2CrO_4) et NaMnPO_4 (type maricite).

II-1-f-4-Transformation olivine - spinelle

La principale différence entre ces deux structures est l'empilement des atomes d'oxygène. Comme il a été décrit précédemment, dans l'olivine l'empilement des atomes d'oxygène est hexagonal compact de type $A-B-A-B-A-B$ alors que dans la structure type spinelle, il est cubique à faces centrées de type $A-B-C-A-B-C$ (Figure 18). Dans l'olivine LiMnPO_4 , les cations Li^+ (A) et Mn^{2+} (A') occupent les sites octaédriques de façon ordonnée et le phosphore occupe les sites B tétraédriques. En revanche dans le spinelle LiMnVO_4 , les ions Li^+ et Mn^{2+} (A et A') sont désordonnés sur les sites octaédriques et V^{5+} (B) occupe les sites tétraédriques.

La transformation sous pression de l'olivine en spinelle est bien connue, cette transformation s'accompagne d'une augmentation de la densité mais sans changement des coordinences cationiques.

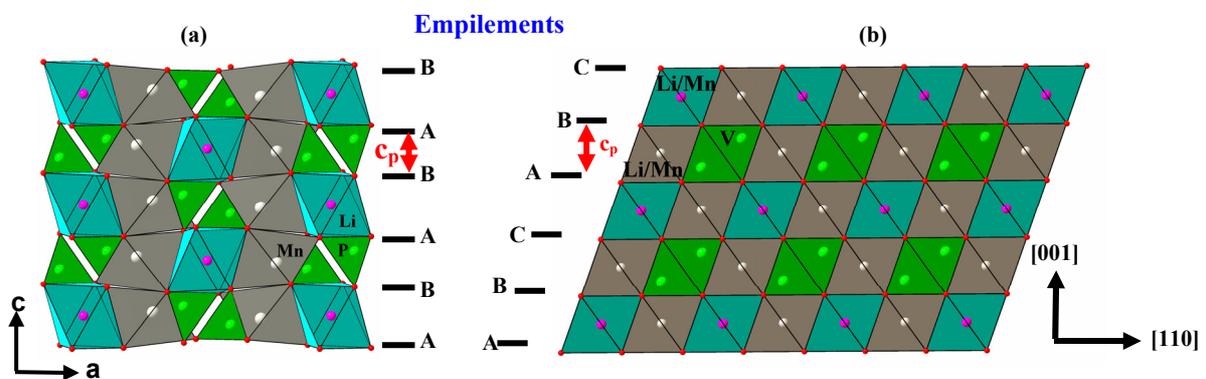


Figure 18 : Empilements hexagonal compact dans LiMnPO_4 (olivine) (a) et cubique compact dans LiMnVO_4 spinelle (b).

II-2-Descriptions des structures stuffed tridymite, beryllonite et zéolite ABW.

II-2-a-Introduction

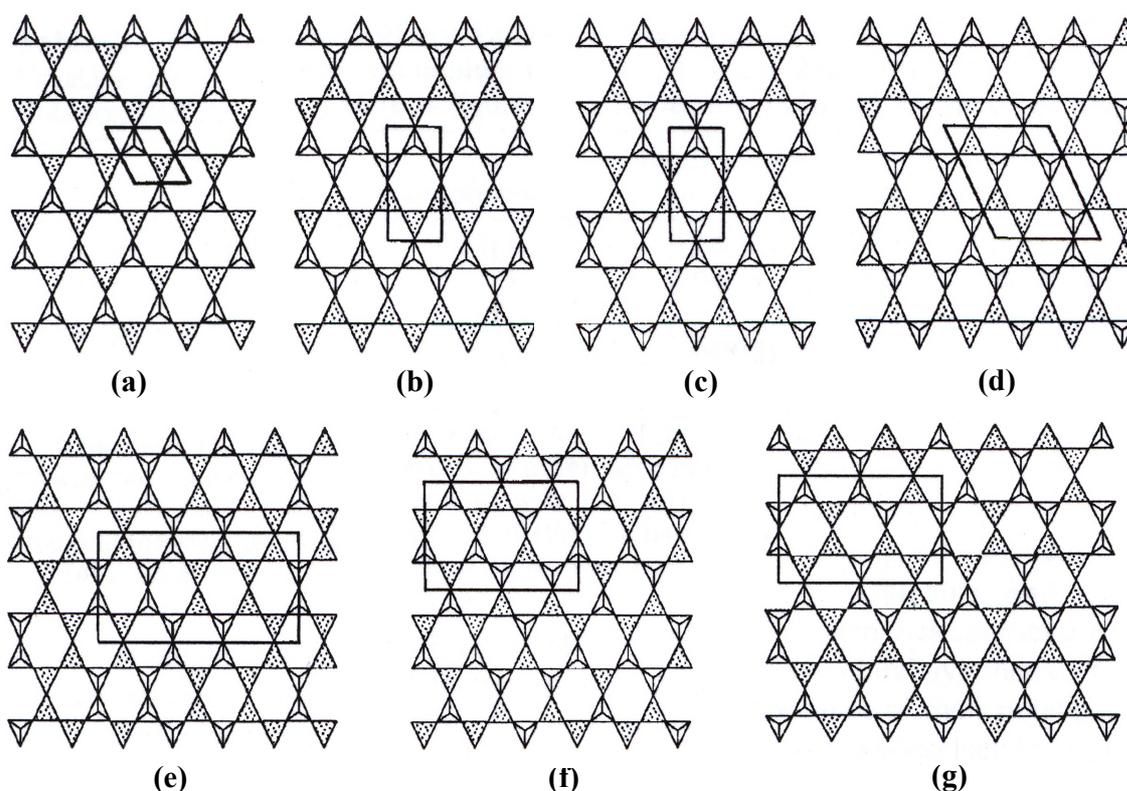


Figure 19 : Les sept différentes couches hexagonales classées par Liebau et Barrer : (a) type tridymite; (b) Icm (type ABW); (c) type Immm; (d) type $NaCoPO_4$; (e) type beryllonite; (f) type mordenite et (g) type kaliophilite.

Plusieurs éléments de la famille des composés de formules A_2BO_4 , $A^I A^{III} B^V O_4$ et $A^I A^{III} B^{IV} O_4$, présentent des structures formées essentiellement d'un empilement de couches d'anneaux hexagonaux constitués d'une alternance de tétraèdres BO_4 et $A'O_4$ (dans $AA'BO_4$) ou de tétraèdres AO_4 (dans A_2BO_4). Liebau [54] et Barrer [55] ont étudiés les différentes couches d'anneaux hexagonaux qui existent dans des aluminosilicates ($A = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) et des phosphates [56] et ont montré que la principale différence entre les couches de ces différents composés est l'orientation des tétraèdres qui constituent les anneaux, selon qu'ils pointent up "U" ou down "D" selon la direction de l'empilement des couches (Figure 19). On rencontre des topologies UDUDUD, UUUUDD, $1/3$ UDUDUD et $2/3$ UUDUDD, $1/4$ UDUDUD et $3/4$ UUUUDD. Les structures correspondant à des mélanges de topologies sont considérées comme hybrides. Les trois topologies associées aux structures, tridymite (Figure 19a), beryllonite (Figure 19e) et zéolite ABW (Figure 19b) font partie des sept topologies classées par Liebau et Barrer.

II-2-b-La structure stuffed tridymite

La tridymite est une variété haute température du quartz SiO_2 . C'est une roche volcanique qui a été découverte pour la première fois, en 1868 au Mexique, par Vom Rath [57]. Elle cristallise dans le système triclinique avec une symétrie pseudo-hexagonale. La structure peut être décrite par la superposition, selon l'axe c , d'une dizaine de couches différentes cristallographiquement, formées chacune d'anneaux hexagonaux à six tétraèdres avec une topologie UDUDUD (Figure 20) [58].

Un grand nombre de variétés de la trydimite a été découvert par la suite. Parmi ces variétés, on trouve des tridymites naturelles terrestres [59], synthétiques, météoritiques [60] et lunaires [61]. La plus haute symétrie observée dans les différentes structures tridymite cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Dans toutes ces tridymites, les canaux formés par les anneaux hexagonaux sont vides.

De nombreux composés A_2BO_4 et $AA'BO_4$ présentent des structures en relation avec la tridymite dans laquelle les canaux sont occupés par de larges cations (B dans A_2BO_4 et A dans $AA'BO_4$) d'où le nom stuffed tridymite pour ces structures (stuffed signifie rempli en français). Ces composés ont une symétrie plus basse que la trydimite, ceci à cause de la mise en ordre des cations au sein des canaux [62].

Aucun vanadate $AA'BO_4$ ne présente une structure de type "stuffed tridymite" par contre plusieurs phosphates $AA'BO_4$ cristallisent dans cette structure avec A pouvant être Na^+ , K^+ , Ag^+ ou NH_4^+ (Tableau 9).

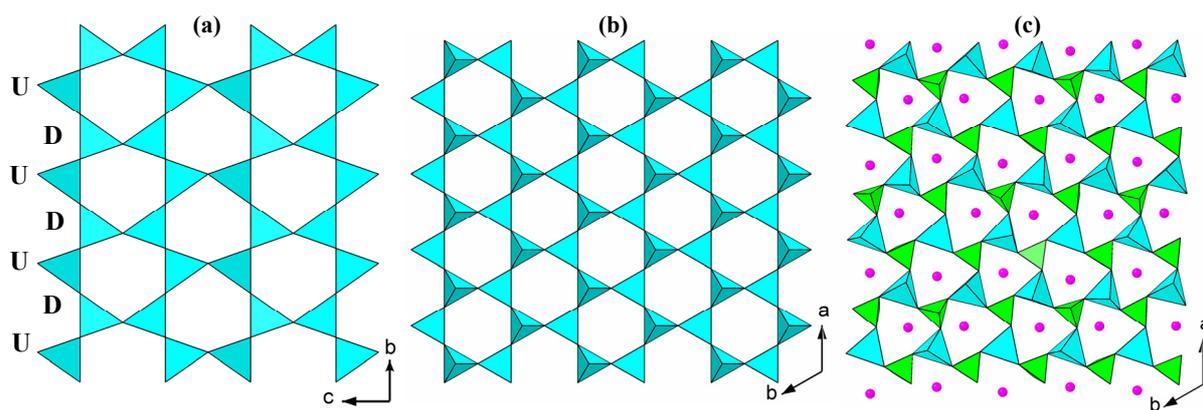


Figure 20 : Deux projections de la structure type high-tridymite ($P6_3/mmc$) (a et b) et projection de la structure du composé α - $KCoPO_4$ ($P6_3$) (c).

Tableau 9 : Phosphates de type stuffed tridymite

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	G. E.	réf
β -NaCoPO ₄	10,166(1)	10,166(1)	23,881(5)	2137,4(5)	P6 ₅	[20]
NH ₄ ZnPO ₄	10,688(2)	10,688(2)	8,706(2)	861,3(3)	P6 ₃	[63]
NH ₄ CoPO ₄ hex	10,7189(6)	10,7189(6)	8,7096(6)	866,62(9)	P6 ₃	[56]
α -AgZnPO ₄	10,218(2)	10,218(2)	7,948(1)	718,6(3)	P6 ₃	[64]
α -KZnPO ₄	18,155(2)	18,155(2)	8,504(1)	2427,4(5)	P6 ₃	[65]
α -KCoPO ₄	18,206(1)	18,206(1)	8,5135(8)	2443,8(3)	P6 ₃	[66]

Les deux phosphates α -KZnPO₄ et α -AgZnPO₄ possèdent des anneaux qui sont constitués de deux topologies différentes : 1/4 des anneaux sont formés de tétraèdres avec la séquence UDUDUD et 3/4 des anneaux sont formés de tétraèdres avec la séquence UUUDDD, ceux-ci sont donc des hybrides.

II-2-c-Beryllonite

Le minéral beryllonite a été découvert pour la première fois par E. S. Dana, dans les montagnes de Sugarbaof dans l'Etat du Main au Etats-Unis [67]. Sa structure est très proche de celle de la stuffed tridymite. Elle peut être décrite par l'empilement, selon l'axe **b**, de couches hexagonales, formées chacune d'anneaux à six tétraèdres (Figure 21). Ces anneaux ont deux topologies différentes : 1/3 des anneaux sont formés de tétraèdres avec la séquence UDUDUD et 2/3 des anneaux sont formés de tétraèdres avec la séquence UUUDDD. Plusieurs phosphates de formule A^IA^{III}B^VO₄ cristallisent avec cette structure (Tableau 10).

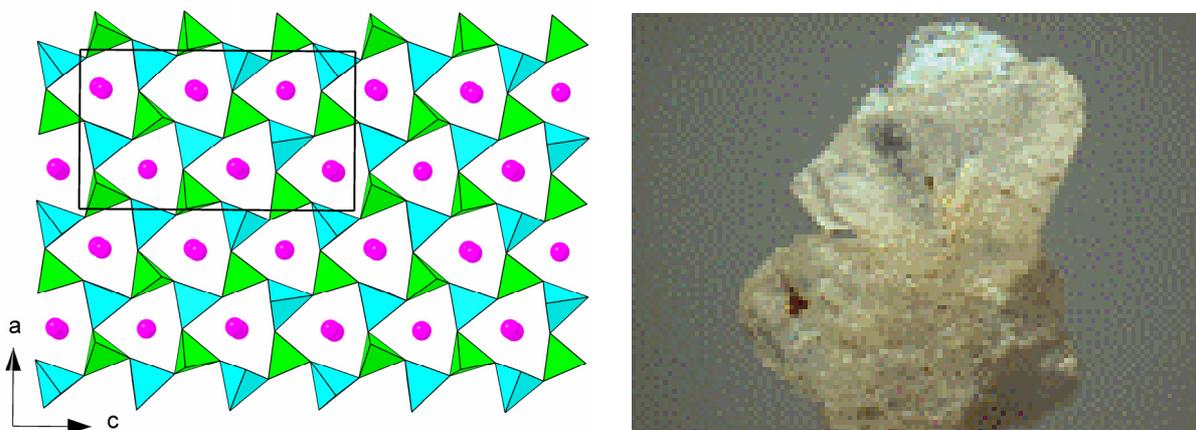


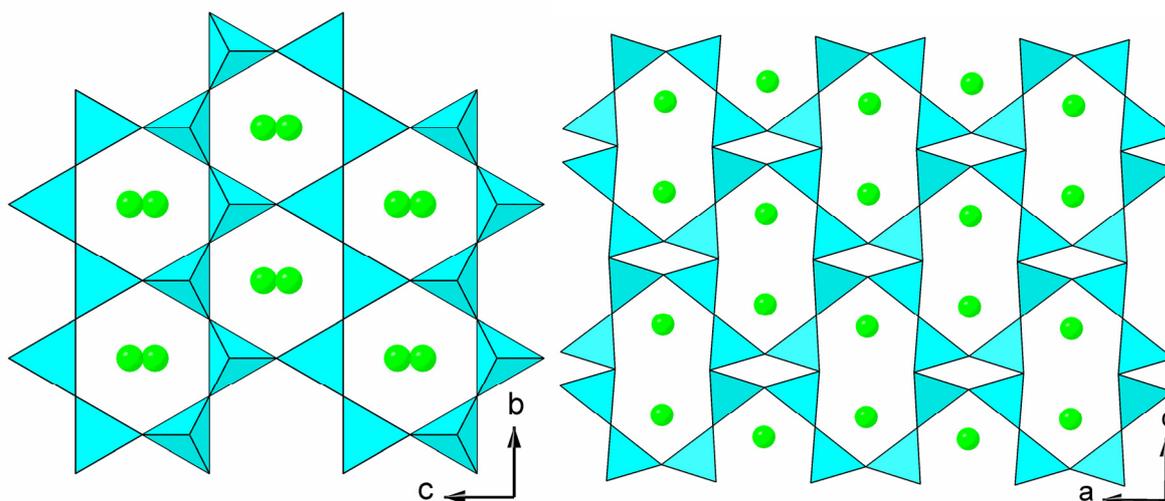
Figure 21 : Vue en perspective de la structure beryllonite (partie gauche) et photographie du minéral NaBePO₄ (partie droite).

Tableau 10 : Composés de structure type beryllonite.

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	V(Å ³)	G. E.	réf
NaBePO ₄	8,178(3)	7,818(2)	14,114(6)	90,00(2)	902,39	P2 ₁ /n	[68]
NaZnPO ₄	8,656(3)	8,106(2)	15,260(5)	89,80(3)	1070,72(6)	P2 ₁ /n	[69]
AgBePO ₄	8,213(3)	7,884(3)	14,424(7)	90,20(3)	934,0(9)	P2 ₁ /n	[64]
β -AgZnPO ₄	8,695(2)	8,107(1)	15,375(2)	90,38(1)	1083,7(5)	P2 ₁ /n	[64]

II-2-d-Zéolite ABW

Le mot zéolite a été attribué en 1756, par le minéralogiste suédois Axel Von Cronstedt, à un minéral qui en le chauffant perd de l'eau et qui s'appelle maintenant stilbite. Historiquement, les zéolites ont été définis comme étant des aluminosilicates ayant un édifice tridimensionnel de tétraèdres SiO₄ et AlO₄. Cette restriction a été ouverte à d'autres matériaux cristallins dont la structure est basée sur un assemblage de tétraèdres contenant différents cations : Al, Si, P, Be, Zn, Mg, Co etc. Une extension de cette définition, consiste à inclure des matériaux à architectures légèrement différentes par la présence de groupements OH ou F à la place des atomes d'oxygène apicaux ou par la présence simultanée de tétraèdres et d'octaèdres [70]. La principale caractéristique des zéolites est leurs structures spatiales qui contiennent des pores et des canaux pouvant absorber ou rejeter divers solides, liquides ou gaz. Les applications des zéolites sont nombreuses : filtres moléculaires, traitement des eaux, catalyse, complément alimentaire pour les animaux, additifs pour les détergents etc.

**Figure 22** : Projections de la structure zéolite ABW de CsAlTiO₄.

La structure de la zéolite ABW peut être décrite comme étant un empilement de couches hexagonales qui donnent naissance à deux canaux orthogonaux, les uns formés par

des anneaux à six tétraèdres et les autres par des anneaux à huit tétraèdres (Figure 22). La plus haute symétrie, dans les zéolites ABW de formule AA'BO₄, a été observée dans le composé CsAlTiO₄ [71] de symétrie Imma ou Icm̄. De plus basses symétries ont été observées telles que Pnma, Pna₂₁, P₂₁/c, P₂₁ et P $\bar{1}$ (Tableau 11). A l'exception du KMnPO₄ tous les phosphates AA'PO₄ de structure type zéolite ABW possèdent un axe hélicoïdal 2₁ parallèle à la direction des canaux à huit tétraèdres [72]. Tous les groupes d'espace dans le tableau 11 sont des sous-groupes de Pnma à l'exception de α -NaCuPO₄ dont le groupe d'espace est P₂₁2₁2₁. Cette différence résulte de la distorsion Jahn-Teller du cuivre.

Tableau 11 : Phosphates de type zéolite ABW.

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	V(Å ³)	G. E.	ref
KMnPO ₄	5,4813(5)	8,6274(10)	8,8865(13)		419,61(24)	P $\bar{1}$	[75]
KCuPO ₄ ^a	8,2778(5)	9,7201(6)	4,9421(3)	92,13(1)	397,37(15)	P ₂ ₁	[76]
RbZnPO ₄	8,855(3)	5,408(1)	8,956(4)	90,90(3)	428,83(3)	P ₂ ₁	[77]
RbCoPO ₄	8,8377(8)	5,4150(5)	8,9723(8)	90,212(2)	429,38(6)	P ₂ ₁	[56]
TlZnPO ₄	8,732(2)	5,468(1)	8,841(2)	90,61(2)	422,10(2)	P ₂ ₁	[78]
NH ₄ ZnPO ₄	8,7966(5)	5,4563(3)	8,9654(5)	90,32(0)	430,32(4)	P ₂ ₁	[72]
NH ₄ CoPO ₄	8,7968(7)	5,4621(4)	9,0105(7)	89,983(2)	432,95(6)	P ₂ ₁	[79]
KMgPO ₄ ^b	8,549(2)	5,078(1)	18,996(2)	91,68(1)	824,3(3)	P ₂ ₁ /c	[79]
RbCdPO ₄	8,8598	5,5741	18,2598	91,306	901,5	P ₂ ₁ /c	[80]
CsZnPO ₄	18,33(9)	5,45(4)	9,25(6)	90,14(8)	924,06(10)	P ₂ ₁ /a	[81]
CsCoPO ₄	18,4280(2)	5,4725	9,2897(1)	90,36	936,83(2)	P ₂ ₁ /a	[82]
α -NaCuPO ₄	9,708(5)	4,805(2)	7,166(4)		334,27(2)	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	[83]
KNiPO ₄ ^a	8,6071(3)	9,2501(3)	4,8992(2)		390,06(2)	Pna ₂ ₁	[84]
CsMnPO ₄ ^c	9,128(3)	9,575(2)	5,595(1)		489,01(21)	Pna ₂ ₁	[85]
TlBePO ₄	9,286(3)	8,090(3)	4,837(1)		363,37(2)	Pna ₂ ₁	[86]
NH ₄ BePO ₄	8,7173(8)	8,5889(8)	4,9673(5)		371,91(6)	Pna ₂ ₁	[87]
RbNiPO ₄	9,2867	5,0822	8,9349		421,7	Pc ₂ ₁ n	[88]
RbCuPO ₄	8,5261(4)	5,3562(3)	8,9064(4)		406,73(3)	Pc ₂ ₁ n	[89]
KBePO ₄	8,506(4)	4,937(4)	8,344(5)		350,40(4)	Pc ₂ ₁ n	[90]
KZnPO ₄ ^c	8,7695(5)	5,3490(3)	9,1817(5)		430,70(4)	Pnma	[91]
CsBePO ₄	8,713(4)	8,836(5)	5,147(4)		396,26(4)	Pnma	[92]

^a : métal M⁺² est en coordinence 5.

^b : métal M⁺² est en coordinence 4 et 5

^c : désordre dans la structure.

Des déformations de la structure zéolite ABW ont été observées. Il a été mentionné par Chippindale et al. que c-NaCoPO₄ [73] est isotype à c-NaZnPO₄ [74] et que leur structure est différente de la structure zéolite ABW vue précédemment. La notation c-NaCoPO₄ est inusuelle mais nous permet de classer les différentes variétés structurales d'un composé donné. La lettre utilisée, ici c-, est celle du premier auteur de l'article de référence. Cette différence selon eux est due à une distorsion de la structure zéolite ABW afin de permettre au sodium d'avoir un environnement adapté puisque la structure zéolite ABW est souvent observée pour des cations assez gros tels que K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Tl⁺ et NH₄⁺. Le groupe d'espace P2₁/n n'est pas un sous groupe de Pnma et donc la structure de c-NaZnPO₄ et c-NaCoPO₄ ne peut pas être considérée comme une simple distorsion monoclinique de la structure type ABW orthorhombique [74] (Figure 23a).

Tableau 12 : Paramètres de maille de phosphates de type zéolite ABW légèrement déformée.

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	V(Å ³)	G. E.	ref
c-NaZnPO ₄	5,2210(7)	10,019(2)	7,365(1)	90,25(1)	385,25(11)	P2 ₁ /n	[74]
c-NaCoPO ₄	5,221(1)	9,983(1)	7,388(1)	90,21(0)	385,07(10)	P2 ₁ /n	[73]
s-NaCoPO ₄	5,7856(1)	11,0954(2)	9,9228(3)	92,67(0)	636,29(6)	P2 ₁ /c	[93]

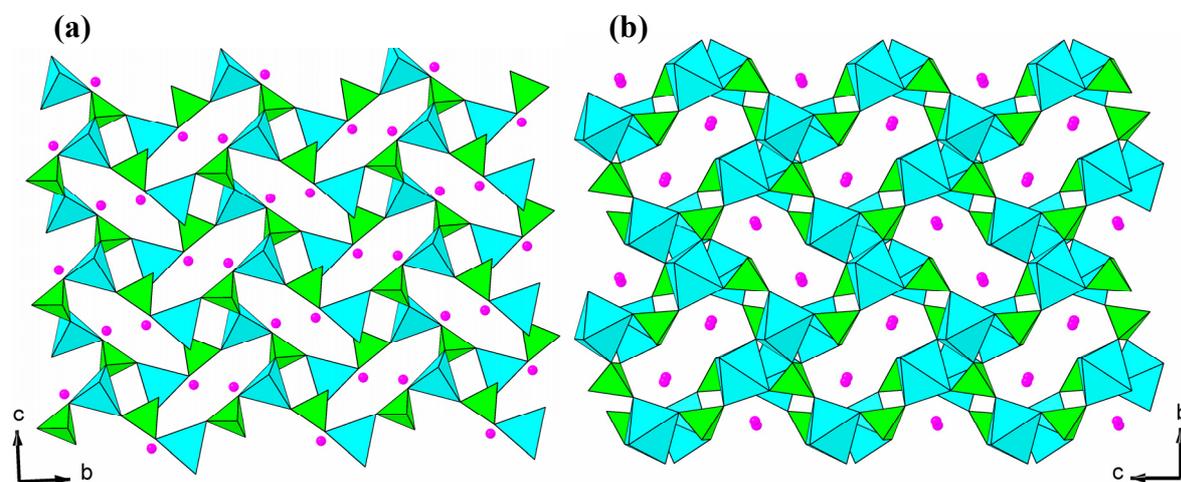


Figure 23 : (a) Projection de c-NaCoPO₄ de structure ABW déformée avec C.N.[Co] = 4; (b) Projection de s-NaCoPO₄ de structure ABW déformée avec C.N. [Co] = 5.

Dans le cas de s-NaCoPO₄ [93], Stucky et al. reportent que la structure est également une distorsion de la structure zéolite ABW mais qu'elle est un peu plus complexe vu que l'environnement du cobalt est bipyramidal trigonal (Figure 23b).

III-Conclusion

L'étude bibliographique sur les phosphates de formule $AA'BO_4$ a montré qu'ils cristallisent dans une demi douzaine de types structuraux. Pour les faibles rayons ioniques des cations A, sont surtout observées les structures olivine et maricite et pour les rayons ioniques moyens des cations A et A' on observe la beryllonite et la stuffed tridymite. Enfin pour des cations A de grande taille, les phosphates présentent majoritairement des structures de type zéolites ABW.

Comparés aux phosphates, les vanadates de formule $AA'BO_4$ ont été peu étudiés. Les quelques composés connus contiennent des cations A de petite taille (Li, Cu, Na ou Ag) à l'exception de $KCdVO_4$. Ces composés cristallisent essentiellement dans la structure spinelle, de type Na_2CrO_4 ou maricite. Peu de travaux ont porté sur des vanadates impliquant des cations A de grande taille.

Bien que la taille de l'atome de phosphore soit plus petite que celle du vanadium, plusieurs types structuraux (maricite, spinelle et type Na_2CrO_4) sont communs aux deux familles.

Références du chapitre 1

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, 592-593.
- [2] O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York p76.
- [3] A. K. Pahdi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough: Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* (1997), **144**, 1188-1194.
- [4] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nature Mater.* (2002), **1**, 123.
- [5] P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, *Nature Mater.* (2004), **3**, 147.
- [6] M. Arrabito, N. Penazzi, S. Panero, P. Reale, *J. Power Sources* (2001), **94**, 225-229.
- [7] J. D. Birle, G. V. Gibbs, P. B. Moore, J. V. Smith, *Am. Mineral.* (1968), **53**, 807-824.
- [8] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Olivine> (page consultée le 28-01-2006).
- [9] F. Hanic, M. Handlovic, K. Burdova, J. Majling, *J. Cryst. Spectrosc.* (1982), **12**, 99-127.
- [10] S. Geller, J. L. Durand, *Acta Crystallogr.* (1960), **13**, 325-331.
- [11] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* (2000), **130**, 41-52.
- [12] A. Pujana, J. L. Pizarro, A. Goni, T. Rojo, M. I. Arriortua, *An. Quim.-Int.* (1998), **94**, 383-387.
- [13] S. A. Warda, S.-L. Lee, *Z. Krist.-New Cryst. St.* (1997), **212**, 319-319.
- [14] L. Elammari, B. Elouadi, W. Depmeier, *Acta Crystallogr.* (1992), **C48**, 541-542.
- [15] P. B. Moore, *Am. Mineral.* (1972), **57**, 1333.
- [16] Yu. A. Ivanov, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Kristallografiya+* (1974), **19**, 163-164.
- [17] Y. Le Page, G. Donnay, *Can. Mineral.* (1977), **15**, 518-521.
- [18] B. D. Sturman, J. A. Mandarino, M. I. Corlett, *Can. Mineral.* (1977), **15**, 396-398.
- [19] J. Moring, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* (1986), **61**, 379-383.
- [20] R. Hammond, J. Barbier, *Acta Crystallogr.* (1996), **B52**, 440-449.
- [21] A. Kawahara, T. Kageyama, I. Watanabe, J. Yamakawa, *Acta Crystallogr.* (1993), **C49**, 1275-1277.
- [22] S. Munchau, Hk. Muller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* (1995), **50b**, 703-706.
- [23] J. K. Nimmo: Sodium chromate(II) at 296 K (neutron). *Acta Crystallogr.* (1981), **B37**, 431-433.
- [24] M. Hata, F. Marumo, *Acta Crystallogr.* (1982), **B38**, 239-241.

- [25] O. Garcia-Moreno, M. Alvarez-Vega, F. Garcia-Alvarado, J. Garcia-Jaca, J. M. Gallardo Amores, M. L. Sanjuan, U. Amador, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 1570-1576.
- [26] A. K. Pahdi, W. B. Archibald, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Solid State Chem.* (1997), **128**, 267.
- [27] J. Barbier, *Eur. J. Sol. State Inor.* (1988), **25**, 609-619.
- [28] M. Touboul, P. Toledano, *J. Solid State Chem.* (1981), **38**, 386-393.
- [29] E. Gaudin, H. Ben Yahia, F. J. Zuniga, J. M. Pérez-Mato, J. Darriet, *Chem. Mater.*, (2005), **17**(9), 2436.
- [30] J. Feldmann, S. Muenchau, H. Mueller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* (1995), **50b**, 871.
- [31] G. Le Flem, R. Olazcuaga, *B. Soc. Chim. Fr.* (1968), **7**, 2769.
- [32] M. Azrour, L. El Ammari, Y. Le Fur, B. Elouadi, *Ann. Chim.-Sci. Mat.* (2004), **29**(5), 95-104.
- [33] D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* (1982), **B38**, 923-925.
- [34] C. Sigala, D. Guyomard, Y. Piffard, M. Tournoux, *C. R. Acad. Sci. Paris* (1995), **t. 320, SérieII b**, 523-529.
- [35] J. Muller, J. C. Joubert, *J. Solid State Chem.* (1975), **14**, 8-13.
- [36] S. Denis, E. Baudrin, M. Touboul, J-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* (1977), **144, No 12**, 4099-4109.
- [37] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* (2000), **130**, 41-52.
- [38] V. Peltier, P. Deniard, R. Brec, R. Marchand, *C. R. Acad. Sci. Paris* (1998), **t. 1, Série II, 1**, 57-62.
- [39] R. C. L. Mooney, *Acta Crystallogr.* (1956), **9**, 113-117.
- [40] N. Kinomura, M. Shimada, M. Koizumi, S. Kume, *Mater. Res. Bull.* (1976), **11**, 457.
- [41] R. Glaum, M. Reehuis, N. Stuesser, U. Kaiser, F. Reinauer, *J. Solid State Chem.* (1996), **126**, 15-21.
- [42] J.-P. Attfield, P. D. Battle, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* (1985), **57**, 357-361.
- [43] M. J. Isasi, R. Saez-Puche, M. L. Veiga, C. Pico, A. Jerez, *Mater. Res. Bull.* (1988), **23**, 595-601.
- [44] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, Y. Ueda, S. Kawasaki, M. Azuma, M. Takano, *J. Solid State Chem.* (1996), **123**, 54-59.
- [45] M. Touboul, P. Toledano, *Acta Crystallogr.* (1980), **B36**, 240-245.
- [46] M. Touboul, D. Ingrain, *J. Less. Common Met.* (1980), **71**, 55-62.
- [47] P. Kalyani, N. Kalaiselvi, N. G. Renganathan, *Mater. Chem. Phys.* (2005), **90** (1), 196-

202.

- [48] O. N. Leonidova, V. I. Voronin, I. A. Leonidov, R. F. Samigullina, B. V. Slobodin, *Zh. Strukt. Khim.* (2003), **44**, 277-281.
- [49] J. C. Bernier, P. Poix, A. Michel, *B. Soc. Chim. Fr.* (1963), 445-446.
- [50] M. A. La Fontaine, M. Le Blanc, G. Ferey, *Acta Crystallogr.* (1989), **C45**, 1205-1206.
- [51] D. Balz, *Naturwissenschaften* (1953), **40**, 241-241.
- [52] O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 78-82.
- [53] V. Peltier, P. Deniard, R. Brec, R. Marchand, *C. R. Acad. Sci. Paris* (1998), **t. 1, Serie II, 1**, 57-62.
- [54] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlog: New York (1985).
- [55] R. M. Barrer, *Zéolites and Clay Minerals*, Academic Press: New York (1978).
- [56] P. Feng, X. Bu, S. H. Tolbert, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 2497-2504.
- [57] G. vom Rath., *Ann. Phys. (Leipzig)* (1868), **135**, 437.
- [58] J. H. Konnert, D. E. Appleman, *Acta Crystallogr.* (1978), **B34**, 391-403.
- [59] S. P. Gardner, D. E. Appleman, *Am. Crystallogr. Assoc. Program. Abstr. Ser. 2* (1974), **2**, 271.
- [60] W. A. Dollase, *Acta Crystallogr.* (1967), **23**, 617-623.
- [61] D. E. Appleman, H. U. Nissen, D. B. Stewart, J. R. Clark, E. Dowty, J. S. Huebner, *Proc. 2nd Lunar Sci. Conf.* (1971), **1**, 117-113.
- [62] O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York p59.
- [63] J.-N. Xu, H.-M. Yuan, S.-H. Shi, J.-M. Sun, T.-Y. Song, S.-H. Feng, R.-R. Xu, W.-M. Bu, Y.-G. Mao, L. Ye, Y.-G. Fan, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (1998), **19**(11), 1707-1710.
- [64] R. Hammond, J. Barbier, C. Gallardo, *J. Solid State Chem.* (1998), **141**, 177-185.
- [65] M. Andratschke, K.-J. Range, H. Haase, U. Klement, *Z. Naturforsch. Pt. B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* (1992), **47**, 1249-1254.
- [66] M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid, *Z. Naturforsch. Pt. B., Anorganische Chemie, Organische Chemie* (1994), **49**, 1256-1262.
- [67] <http://www.answers.com/beryllonite> (Page consultée le 28-06-2006).
- [68] G. Giuseppetti, C. Tadini, *Tscher. Miner. Petrog.* (1973), **20**, 1-12.
- [69] L. Elammari, J. Durand, L. Cot, B. Elouadi, *Z. Kristallogr.* (1987), **180**, 137-140.
- [70] *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* ISBN: **0-08-0431526**, 9859-9863.

- [71] B. M. Gatehouse, *Acta Crystallogr.* (1989), **C45**, 1674-1677.
- [72] X. Bu, P. Feng, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Zeolite* (1997), **19**, 200-208.
- [73] A. M. Chippindale, A. R. Cowley, J. Chen, Q. Gao, R. Xu, *Acta Crystallogra.* (1999), **C55**, 845-847.
- [74] H. Y. Ng, W. T. A. Harrison, *Microporous and Mesoporous Materials* (1998), **23**, 197-202.
- [75] M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid, *Z. Naturforsch PT B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* (1995), **50**, 1210-1214.
- [76] G. L. Shoemaker, E. Kostiner, J. B. Anderson, *Z. Kristallogr.* (1980), **152**, 317-332.
- [77] L. Elammari, B. Elouadi, *J. Chim. Phys. Pcb.* (1991), **88**, 1969-1974.
- [78] M. Andratschke, *Z. Naturforsch. Pt. B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* (1994), **49**, 1282-1288.
- [79] G. Wallez, C. Colbeau-Justin, T. Le Mercier, M. Quarton, F. Robert, *J. Solid State Chem.* (1998), **136**, 175-180.
- [80] H. Ben Yahia, E. Gaudin et J. Darriet (à publier).
- [81] D. Blum, A. Durif, M. T. Averbuch-Pouchot, *Ferroelectrics* (1986), **69**, 283-292.
- [82] P. F. Henry, E. M. Hughes, M. T. Weller, *J. Chem. Soc. Dalton T.* (2000), **4**, 555-558.
- [83] M. Quarton, A. W. Kolsi, *Acta Crystallogr* (1983), **C39**, 664-667.
- [84] P. Fischer, M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid, *Ferroelectrics* (1994), **167**, 37-44.
- [85] O. V. Yakubovich, M. A. Simonov, O. K. Mel'nikov, *Kristallografiya +* (1990), **35**, 42-46. *Sov. Phys. Crystallogr.* (= Kristallografiya) (1990), **35**, 22-25.
- [86] G. Wallez, S. Jaulmes, A. Elfakir, M. Quarton, *J. Solid State Chem.* (1995), **114**, 123-128.
- [87] H.-Y. Zhang, M.-Q. Chen, Z. Shi, X.-H. Bu, Y. -M. Zhou, X. Xu, D.-Y. Zhao, *Chem. Mater.* (2001), **13**, 2042-2048.
- [88] P. F. Henry, M. T. Weller, R. W. Hughes, *Inorg. Chem.* (2000), **39**, 5420-5421.
- [89] P. F. Henry, R. W. Hughes, S. C. Ward, M. T. Weller, *Chem. Commun* (2000), **19**, 1959-1960.
- [90] R. Masse, A. Durif, *J. Solid State Chem.* (1988), **73**, 468-472.
- [91] G. Wallez, F. Lucas, J.-P. Souron, M. Quarton, *Mater. Res. Bull.* (1999), **34**(8), 1251-1261.
- [92] R. Masse, A. Durif, *J. Solid State Chem.* (1988), **73**, 468-472.
- [93] P.-Y. Feng, X.-H. Bu, G.D Stucky, *J. Solid State Chem.* (1997), **129**, 328-333.

CHAPITRE 2

Les séries $A_{1-x}Cd_{x/2}\square_{x/2}CdVO_4$ ($A = Li, Na$) $0 \leq x \leq 1$

Au chapitre 1, il a été montré que LiCdVO_4 cristallise dans la structure type Na_2CrO_4 [1] (Tableau 3, chapitre 1). Les atomes de lithium et de vanadium occupent de façon ordonnée les deux sites indépendants tétraédriques alors que le cadmium se situe dans le site octaédrique. Ben Amara, lors de sa thèse [1], avait observé que l'orthovanadate de lithium-cadmium $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$ présente un diffractogramme des RX proche de celui de LiCdVO_4 comme le montre la figure 1. Si l'ensemble des pics de Bragg importants peut être indexé sur la base d'une maille cristalline de type LiCdVO_4 , il apparaît que ceux de faible intensité ne le sont pas. Jusqu'à ce jour aucune interprétation n'avait été donnée pour expliquer cette similitude structurale entre ces deux phases, surtout que leur formulation très différente ne permettait pas de proposer une explication simple. En fait, comme il sera montré dans la partie I de ce chapitre, la structure de $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$ est modulée et constitue le membre ultime $x = 2/3$ de la série $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ avec $0 \leq x \leq 2/3$, où \square représente une lacune cationique.

Par analogie nous avons étudié la série $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ $0 \leq x \leq 1$ qui fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Si au contraire de la série du lithium, aucune phase modulée n'a été mise en évidence, il sera montré que la substitution couplée : x Na sont remplacés par le couple $x/2$ Cd + $x/2$ lacune (\square), peut être totale. La limite correspond à $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ ($x = 1$) c'est-à-dire à $\text{Cd}_3(\text{VO}_4)_2$. La structure est de type maricite, sa stabilité thermique sera étudiée et une mise au point sera faite de la fiche JCPDS n° 28-0203 publiée à ce jour.

I-Le système $\text{LiCdVO}_4\text{-LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$, la série $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ $0 \leq x \leq 2/3$

I-1-Etude sur poudre

Tous les diffractogrammes des différents composés ont été enregistrés à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre Philips X-pert, de géométrie Bragg- Brentano, utilisant la radiation Cu-K_α ($\lambda = 1,54051\text{\AA}$). Ces enregistrements ont été faits dans l'intervalle $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ et avec un pas de $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. L'analyse des profils des diffractogrammes des RX a été réalisée par la méthode de Le Bail [2] en utilisant le programme Jana 2000 [3]. Les fonds continus ont été estimés par des polynômes de Legendre. Les profils des raies ont été décrits par la fonction Pseudo-Voigt [4]. L'asymétrie des pics a été affinée avec quatre paramètres [5].

I-1-a-Produits de départ

I-1-a-1-CdO

L'oxyde CdO est obtenu en décomposant thermiquement le carbonate de cadmium CdCO_3 (99% Alfa Aesar) dans une nacelle en or, à 500°C et durant 12 heures. La réaction est faite sous courant d'oxygène afin d'évacuer le dioxyde de carbone dégagé. Le produit obtenu est de couleur rougeâtre et retraité avant toute utilisation. Il a été vérifié que le diffractogramme des RX obtenu correspond bien à celui de la fiche JCPDS n° 5-0640.

I-1-a-2-LiVO₃

Le métavanadate de lithium LiVO_3 a été préparé par réaction à l'état solide à partir du carbonate de lithium Li_2CO_3 (99,99% Alfa Aesar) et du pentoxyde de vanadium (V_2O_5 Merck). Le mélange stœchiométrique est broyé dans un mortier en agate puis chauffé dans une nacelle en or, à 600°C , pendant 36 heures, sous flux d'oxygène. Des broyages intermédiaires sont effectués toutes les 12 heures. Le produit obtenu est de couleur beige et conservé à l'abri de l'air bien que LiVO_3 ne soit pas hygroscopique. Son diffractogramme des RX correspond bien à celui de la fiche JCPDS n° 33-0835.

II-1-b-Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ $0 \leq x \leq 2/3$

II-1-b-1-LiCdVO₄ ($x = 0$) et $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$ ($\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$ ($x = 2/3$))

Les préparations des compositions $x = 0$ et $x = 2/3$ ont été réalisées par réaction à l'état solide à partir des quantités stœchiométriques respectives d'oxyde de cadmium CdO, de

LiVO_3 et V_2O_5 . Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate puis chauffés dans une nacelle en or sous courant d'oxygène. Les séquences de chauffés ont été choisies comme suit:

-1^{ère} chauffe à 600°C pendant 6 heures afin d'amorcer la réaction et d'éviter la volatilisation de CdO .

-2^{ième} chauffe à 750°C pendant 36 h avec broyages intermédiaires toutes les 12 heures

-refroidissement à raison de 150°C/h jusqu'à la température ambiante.

Au cours des différentes étapes de synthèse, l'évolution des produits a été suivie par diffraction des RX. Les produits obtenus sont de couleur beige. Les diffractogrammes de LiCdVO_4 et $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$ sont donnés à la figure 1.

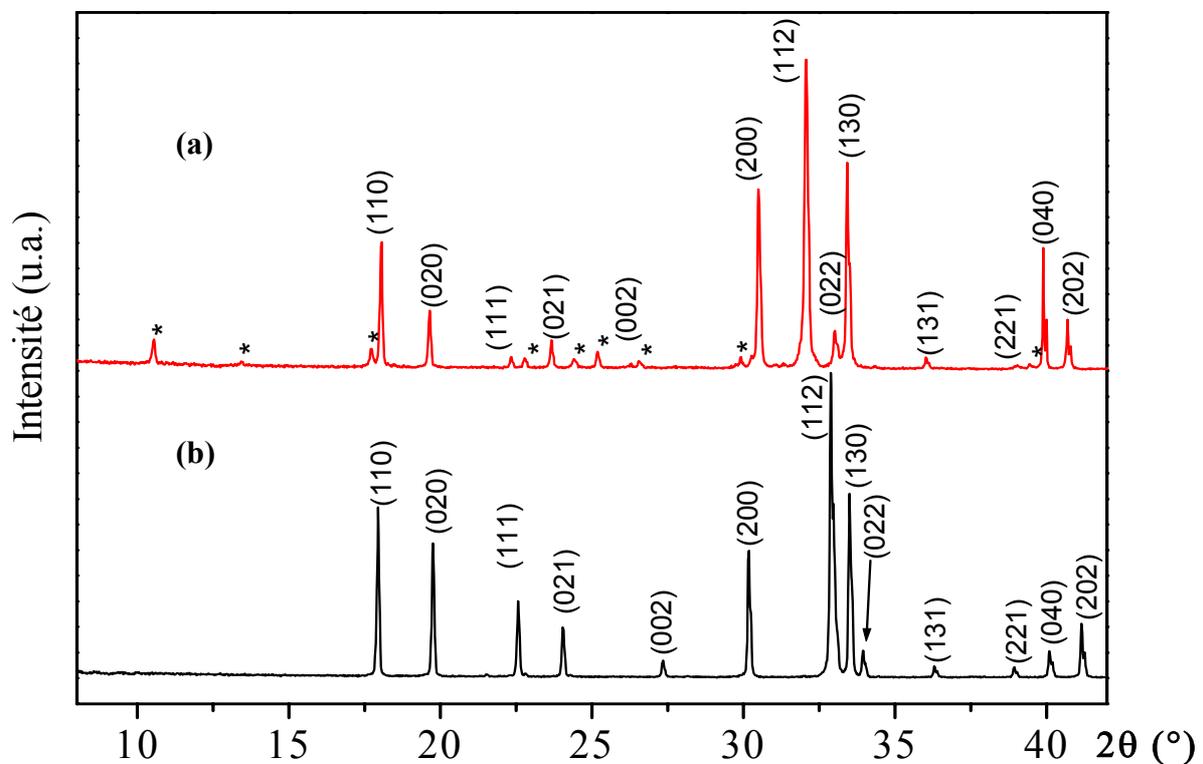


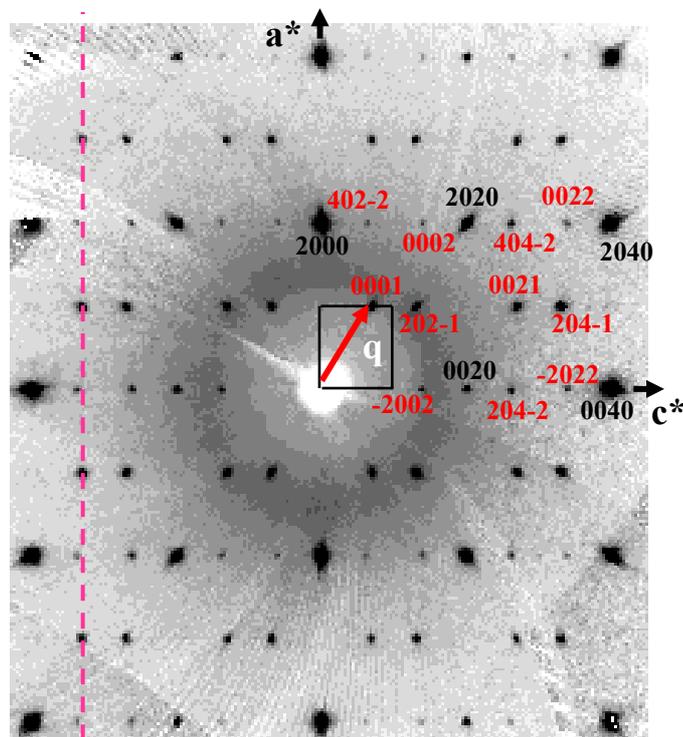
Figure 1 : Diffractogrammes des RX de poudre de $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$ (a) et LiCdVO_4 (b).

Il apparaît clairement une très forte ressemblance entre les deux diffractogrammes comme il a été mentionné dans les travaux antérieurs [1]. Nous avons donc essayé d'indexer les deux diffractogramme des RX dans une maille orthorhombique avec le groupe d'espace Cmcm . Si pour LiCdVO_4 l'ensemble des pics de Bragg a été indexé, en revanche pour $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$, ce n'est pas le cas (Figure 1). Des pics de Bragg de faible intensité (marqués par un astérisque) ne sont pas indexés. Il est à noter une évolution sensible des paramètres de maille entre ces deux phases et notamment du paramètre c (Figure 1 et Tableau 1).

Tableau 1 : Paramètres cristallins de LiCdVO_4 et $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$

LiCdVO_4	$a = 5,9112(4) \text{ \AA}$	$b = 8,9750(5) \text{ \AA}$	$c = 6,5135(5) \text{ \AA}$
$\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$	$a = 5,8513(3) \text{ \AA}$	$b = 9,0271(5) \text{ \AA}$	$c = 6,7721(7) \text{ \AA}$

Afin de résoudre ce problème, une étude par diffraction des RX sur un monocristal de $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$ a été entreprise, elle sera détaillée au paragraphe (I-2-c-1) lors de la résolution structurale. A ce niveau du travail, nous nous sommes intéressés à la reconstruction du réseau réciproque à l'aide du programme Eval-14 [6]. Une photo du plan réciproque $(010)^*$ est donnée à la figure 2.

**Figure 2** : Cliché du plan réciproque $(010)^*$ d'un monocristal de $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$.

Les paramètres cristallins et le groupe d'espace déterminés à partir des clichés de diffraction des RX sur monocristal, sont cohérents avec ceux obtenus par diffraction des RX sur poudre. Il est observé des taches intenses principales (indexation en noir sur la figure 2) qui correspondent à la maille orthorhombique centrée et d'autres taches de plus faibles intensités qui, pour être indexées dans une maille tridimensionnelle, nécessiteraient un très grand paramètre c . En effet comme le montre le trait vertical en pointillés rouge de la figure 2, ces taches de diffraction ne sont pas alignées verticalement. Elles s'en éloignent très peu ce qui impliquerait donc un très grand paramètre c . En revanche, une solution plus 'élégante' peut être proposée dans laquelle ces réflexions sont considérées comme des taches satellites

(1^{er} et 2^{ème} ordre) d'un vecteur de modulation \mathbf{q} incommensurable selon la direction \mathbf{c}^* , de la forme $\mathbf{q} = \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$ avec $\gamma = 0,7034$. Toutes les taches sont alors indexées avec quatre indices h, k, l et m dans une base 4D [7 et annexe 1]. Chaque vecteur de diffraction s'écrit sous la forme $\mathbf{H} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* + m \mathbf{q}$ avec $m = 0$ pour les réflexions principales et $m = 1$ ou 2 pour les réflexions satellites de premier ou second ordre respectivement (indexation en rouge à la figure 2). Les règles d'extinctions observées $hklm$, $h+k = 2n$ et $h0lm$, $l = 2n$ peuvent être associées à trois groupes de super-espace : $\text{Cmcm}(10\gamma)$, $\text{Cmc}2_1(10\gamma)$ et $\text{C}2\text{cm}(10\gamma)$.

Partant de ces résultats et sur la base de quatre indices ($hklm$), il a été possible d'indexer l'ensemble du diffractogramme des RX de $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$ en utilisant le programme Jana 2000 [3] (Figure 3).

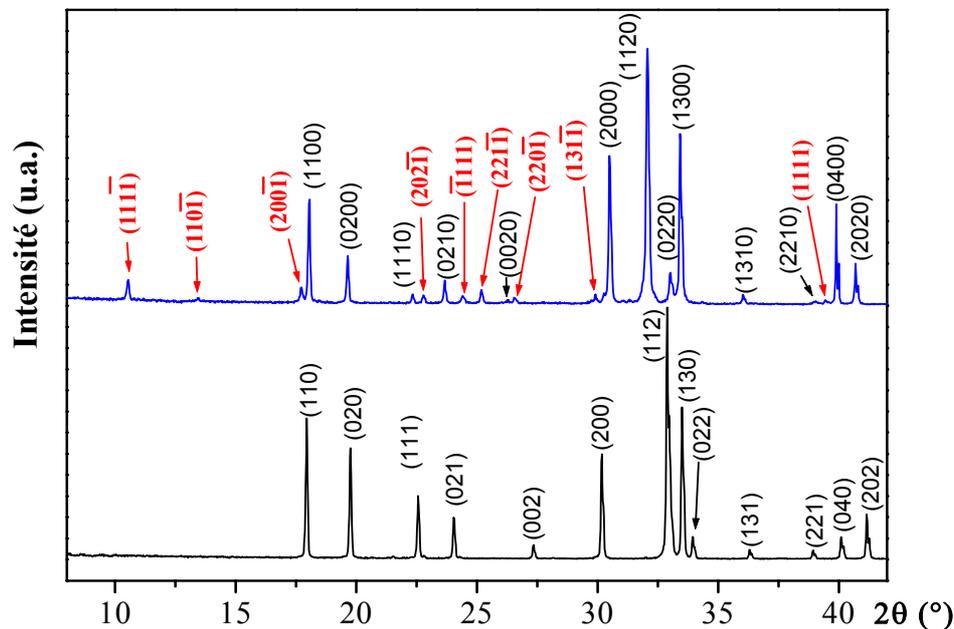
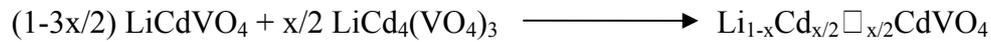


Figure 3 : Indexation des diffractogrammes des RX de $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$ et LiCdVO_4 . Les réflexions satellites sont indexées en rouge.

Une façon de corrélérer structurellement les phases LiCdVO_4 et $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$, compte tenu des fortes similitudes observées, consiste à réécrire la formule de l'orthovanadate de lithium-cadmium sous la forme $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$. C'est à dire que le mécanisme de passage entre les deux formules se fait par la substitution couplée où x lithium sont remplacés par $x/2$ cadmium plus $x/2$ lacunes cationiques \square . La composition $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$ ne serait donc qu'une composition limite de la série $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ avec $0 \leq x \leq 2/3$. La composition ultime de cette série correspond en fait à $x = 1$ où tout le lithium est remplacé par du cadmium, mais comme il sera montré dans le prochain paragraphe cette solution solide est limitée à $x = 2/3$ dans le cas du lithium.

I-1-b-2-La série $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ pour $0 \leq x \leq 2/3$

Les échantillons de composition x tels que $0 \leq x \leq 2/3$ ont été obtenus par réaction à l'état solide à partir de quantités stœchiométriques de LiCdVO_4 et $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$ selon le processus réactionnel:



Les échantillons ont été chauffés à 700°C dans des nacelles en or sous pression atmosphérique. Les réactions ont duré chacune 72h et des broyages intermédiaires ont été nécessaires afin d'homogénéiser les réactions. La série des diffractogrammes de la solution solide est donnée à la figure 4.

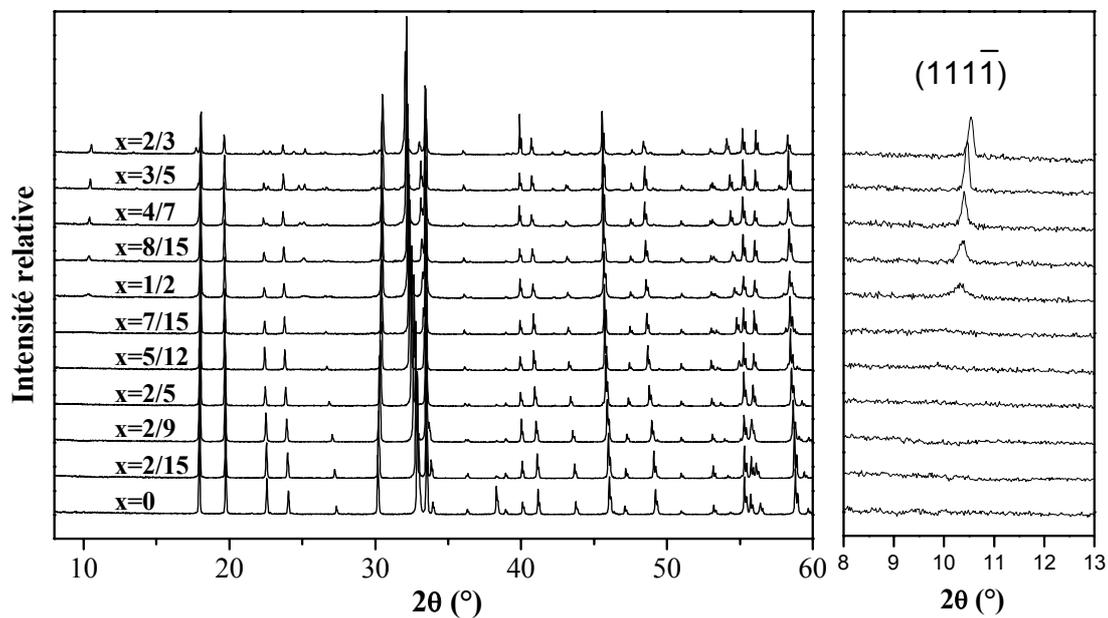


Figure 4 : Diffractogrammes des RX de la série $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ et évolution de l'intensité de la raie satellite $(111\bar{1})$.

L'évolution des diffractogrammes montre l'existence d'une solution solide complète entre LiCdVO_4 et $\text{LiCd}_4(\text{VO}_4)_3$ mais avec un changement important à la composition $x \approx 0,5$. En effet pour $x < 0,5$, les raies satellites ne sont pas observées et les diffractogrammes des RX sont totalement indexés dans une maille orthorhombique tridimensionnelle centrée. En revanche pour $x > 0,5$ les pics satellites apparaissent comme il est montré à la figure 4 dans sa partie droite et l'intensité de ces pics augmente avec x ce qui est la signature d'une mise en ordre. *En effet, une structure modulée ou aperiodique est une structure qui présente un ordre cristallographique à grande distance mais qui n'a plus de symétrie de translation* [annexe 1].

Ce changement du mécanisme de substitution se traduit également par une discontinuité dans l'évolution des paramètres de maille et du volume comme il est montré à la figure 5.

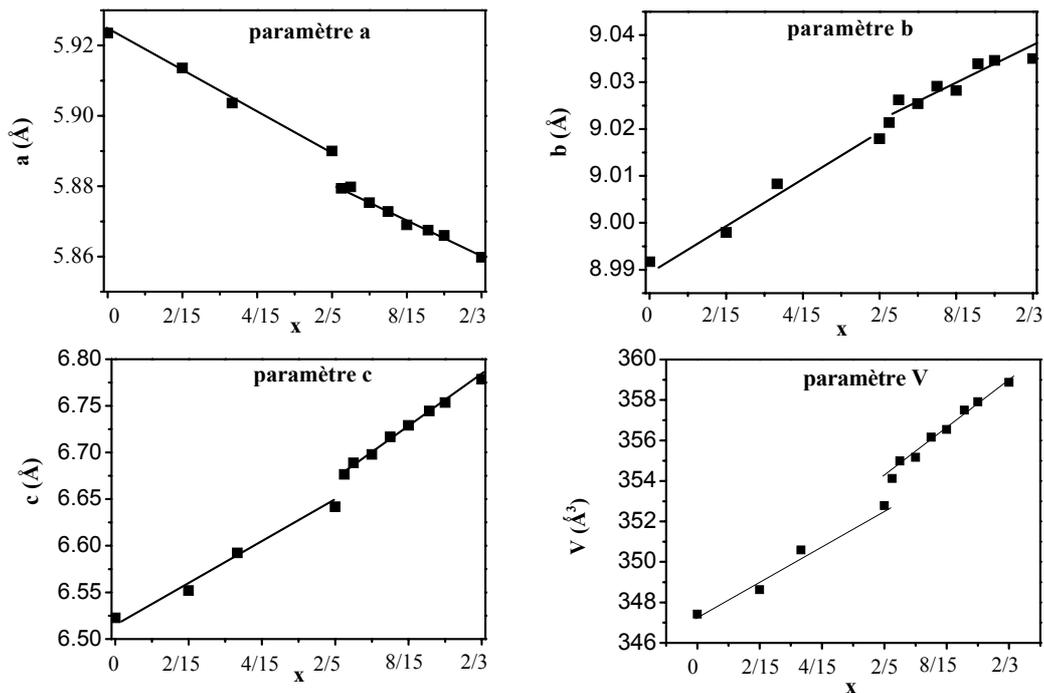


Figure 5 : Variations des paramètres des mailles cristallines et du volume V en fonction de x de la série $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$

Dans chacun des deux domaines, la variation des paramètres des mailles cristallines en fonction de x est linéaire avec une diminution du paramètre a alors que les paramètres b et c augmentent. L'augmentation du paramètre c avec x est très nette et de l'ordre de 3,3% entre $x = 0$ et $x = 2/3$. Dans le domaine où la structure est modulée, l'évolution de la composante γ du vecteur de modulation \mathbf{q} est linéaire avec x comme le montre la figure 6. On notera que pour $x = 2/3$, la composante γ est égale à $3/4$ c'est-à-dire que la structure serait commensurable et qu'elle correspondrait donc à une surstructure de la structure de base. Afin d'interpréter le changement de régime dans le processus de substitution, il apparaissait donc important de déterminer les structures cristallines de diverses compositions dans le but de dégager les paramètres pertinents à l'origine de la modulation.

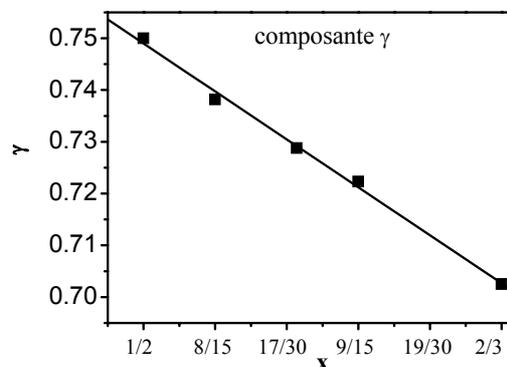


Figure 6 : Variation en fonction de x de la composante γ du vecteur de modulation \mathbf{q} .

I-2-Etude sur monocristal

I-2-a-Préparation des monocristaux et collectes des données

Les poudres correspondant aux compositions $x = 0, 2/9, 1/2, 4/7, 3/5$ et $2/3$ de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ ont été portées à la température de 950°C , maintenues 1 heure à cette température puis refroidies à la vitesse de 5°C/h jusqu'à la température ambiante. Les cristaux obtenus sont tous de couleur orangée. Les cristaux mesurés ont été choisis à partir de deux critères:

-La taille doit être assez petite pour minimiser l'absorption des RX

-La forme et la taille des taches de diffraction doivent être les mieux définies si possible et en particulier pour les taches satellites qui sont de faible intensité. La précision de leur mesure est la donnée importante pour résoudre précisément les structures modulées car l'information sur les modulations est contenue majoritairement dans l'intensité de ces taches de diffraction.

La plupart des données cristallographiques ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius Kappa CCD utilisant la radiation $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

Le traitement des données, les corrections d'absorptions et les affinements ont été réalisés à l'aide du programme Jana 2000 [3].

I-2-b-Structures cristallines de LiCdVO_4 et $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$

I-2-b-1-Affinement de LiCdVO_4

Les critères de la collecte des données sont rassemblés dans l'annexe 2 (Tableau A). La structure de LiCdVO_4 a été résolue en considérant le groupe spatial Cmcm . Les positions atomiques publiées [8] ont servi d'hypothèse de départ. Le facteur résiduel a convergé très rapidement après un petit nombre d'affinements pour se stabiliser aux valeurs $R(F) = 0,0363$ et $R_w(F^2) = 0,0931$ en considérant des facteurs de déplacements atomiques isotropes (ADP). L'introduction des facteurs anisotropes des ADP et du facteur d'extinction secondaire isotrope a permis de diminuer les facteurs de confiance à $R(F) = 0,0210$ et $R_w(F^2) = 0,0522$. Cependant il apparaît que la matrice du facteur de déplacement atomique du lithium n'est pas définie positive. Un calcul de la carte de Fourier différence au niveau du lithium montre clairement un résidu électronique qui a été attribué à du cadmium (Figure 7).

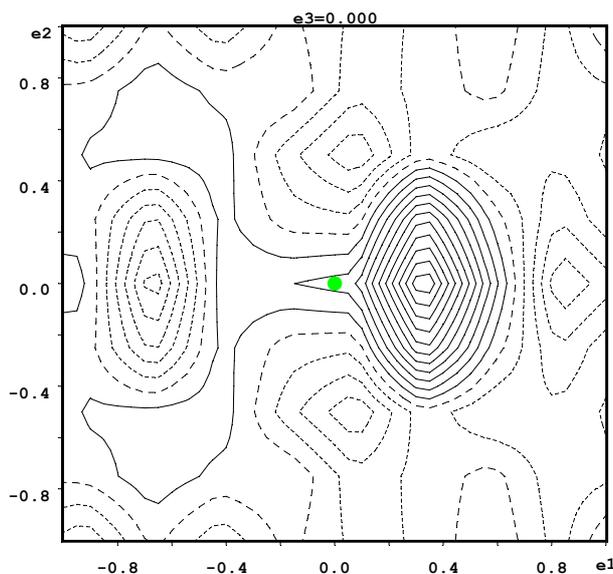


Figure 7 : Carte de Fourier différence autour de la position du lithium. Chaque contour correspond à $0,25 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

Les critères de distance $\text{V}^{5+}\text{-O}$ ne permettent pas d'attribuer ce résidu électronique à du vanadium. Une restriction sur les taux d'occupation des sites Cd1(Li1) et Li2(Cd2) a été appliquée afin de respecter l'électronneutralité de la structure. De plus, il a été considéré que le lithium en Li1 occupait la même position que le cadmium Cd1 et que les facteurs de déplacement atomique étaient les mêmes au sein de chaque site. Il était parfaitement illusoire d'affiner le décalage de la position Li1 compte tenu de son faible taux d'occupation ($\approx 4\%$) et de la grande différence des numéros atomiques du lithium et du cadmium. Partant de ces conditions, le facteur résiduel a convergé aux valeurs $R(F) = 0,0183$ et $R_w(F^2) = 0,0475$. La carte de Fourier différence finale ne montre aucune densité résiduelle notable (annexe 2, Tableau A). Les coordonnées relatives et les facteurs U_{eq} (\AA^2) des différents atomes sont donnés au tableau 2.

Tableau 2: Positions atomiques et facteurs de déplacement atomiques équivalents de LiCdVO_4

Atomes	Positions	x	y	z	U_{eq} (\AA^2)	Taux d'occupation
Cd1	4a	0	0	1/2	0,00889(6)	0,965(2)
Li1	4a	0	0	1/2	0,00889	0,035
V1	4c	0	0,64026(6)	3/4	0,00783(11)	1
Li2	4c	0	0,343(3)	3/4	0,030(4)	0,965
Cd2	4c	0	0,313(4)	3/4	0,030	0,035
O1	8g	0,2315(3)	0,4805(2)	1/4	0,0112(3)	1
O2	8f	0	0,2551(2)	0,4640(3)	0,0146(4)	1

I-2-b-2-Affinement de $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$

La structure de $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$ a été affinée à partir du modèle de LiCdVO_4 en modifiant les taux d'occupation des sites Cd1 et Li2 (Cd2) de façon à respecter la composition globale. Le facteur résiduel a été abaissé aux valeurs $R(F) = 0,0144$ et $R_w(F^2) = 0,0423$. La carte de Fourier différence ne montre que des valeurs négligeables de densités électroniques résiduelles (annexe 2, Tableau A). Les positions atomiques, les facteurs de déplacements atomiques équivalents isotropes sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs de déplacement atomique équivalents de $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$

Atomes	Positions	x	y	Z	$U_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	Taux d'occupation
Cd1	4a	0	0	1/2	0,01138(5)	1
V1	4c	0	0,64093(4)	3/4	0,00968(8)	1
Li2	4c	0	0,3391(10)	3/4	0,021(2)	0,778
Cd2	4c	0	0,3032(3)	3/4	0,0235(6)	0,111
O1	8g	0,2337(2)	0,47833(13)	1/4	0,0129(2)	1
O2	8f	0	0,25391(15)	0,4612(2)	0,0195(3)	1

I-2-b-3-Description et discussion des structures de LiCdVO_4 et $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$

Les principales distances inter-atomiques au sein des structures de LiCdVO_4 et $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$ sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 : Distances inter-atomiques au sein des structures de LiCdVO_4 et $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$

	LiCdVO_4	$\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$
Cd1-O1 (×4)	2,2806(12)	2,2846(8)
Cd1-O2 (×2)	2,302(2)	2,299(2)
V1-O2 (×2)	1,681(2)	1,6828(15)
V1-O1 (×2)	1,746(2)	1,7473(11)
Li2-O2 (×2)	2,023(11)	2,051(4)
Li2-O1 (×2)	2,09(2)	2,146(7)
Cd2-O2 (×2)	1,934(10)	1,9536(15)
Cd2-O1 (×2)	2,30(3)	2,402(2)
Cd2-O2 (×2)	3,08(3)	2,981(3)
V1-Li2	2,67(3)	2,717(9)
V1-Cd2	2,94(4)	3,040(3)

Une représentation du modèle structural est donnée à la figure 8. Il est caractérisé par des chaînes isolées d'octaèdres $[\text{Cd1O}_6]$ partageant des arêtes communes le long de l'axe c (Figure 8).

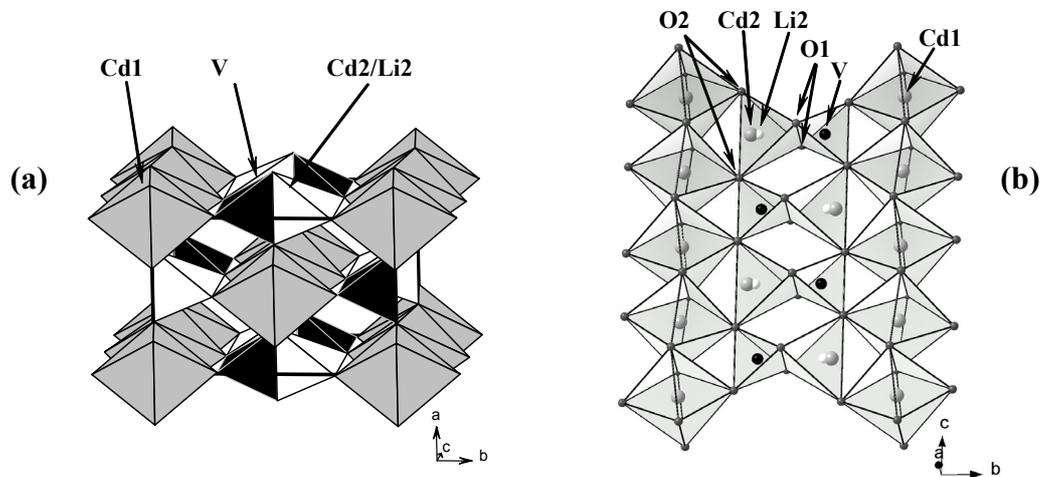


Figure 8 : Structures de LiCdVO_4 et $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$ selon les axes c (a) et a (b).

Ces chaînes sont connectées entre elles par l'intermédiaire des tétraèdres $[\text{VIO}_4]$ et $[(\text{Cd2/Li2}/\square)\text{O}_4]$ partageant les sommets (O2) (Figure 8). Ces derniers sont associés le long de l'axe a par une arête commune (O1-O1) formant des double chaînes de tétraèdres parallèles à l'axe c (Figure 8).

L'octaèdre $[\text{Cd1O}_6]$ est assez régulier dans les deux structures (Tableau 4) avec une distance moyenne Cd-O de l'ordre de 2,29 Å. Elle est en bon accord avec la distance de 2,33 Å calculée à partir des tables de Shannon [9]. Le calcul des sommes des valences de liaison pour Cd1 pour les deux structures conduit aux valeurs de 2,13 et 2,12 qui sont très proches de la valeur attendue +2 [10]. La substitution du lithium par le cadmium dans la double chaîne de tétraèdres $[\text{VIO}_4]$ et $[(\text{Cd2/Li2}/\square)\text{O}_4]$ induit une contrainte stérique qui engendre une distorsion de ces polyèdres. Afin d'augmenter les distances cation-cation, les atomes de cadmium Cd2 se déplacent des centres des tétraèdres vers l'arête (O2-O2) aboutissant ainsi à des distances V1-Cd2 égales à 2,94 Å et 3,040 Å dans LiCdVO_4 et $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$ (Tableau 4). Il en résulte des distances V1-O1 et Li2-O1 (ou Cd2-O1) supérieurs à V1-O2 et Li2-O2 (ou Cd2-O2) (Tableau 4). La distance Cd2-O2 est particulièrement courte (Tableau 4) ce qui explique la valeur élevée de 2,38 de la valence de ce cation. Le corollaire à ce résultat est l'observation d'une valeur élevée du coefficient U_{33} ($0,30 \text{ \AA}^2$) de l'oxygène O2 (annexe 2, Tableau B). L'oxygène O2 est agité afin d'augmenter la distance Cd2-O2. Des essais d'affinement en considérant une position éclatée pour cet atome n'ont pas abouti. Les calculs des sommes des valences de liaison pour le lithium et le vanadium dans ces deux structures

conduisent à des résultats satisfaisants voisins de $\approx 5,1$ pour le vanadium et $\approx 0,8$ pour le lithium.

L'une des principales remarques que l'on peut faire est qu'il apparaît dans les structures une instabilité au niveau du site tétraédrique (Li_2/Cd_2) qui pour des taux de substitution plus élevés va se traduire par l'existence de modulations structurales.

I-2-c-Structures cristallines des phases modulées $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ pour $1/2 \leq x \leq 2/3$

Les principes fondamentaux du formalisme de super-espace sont développés en annexe 1. Dans cet avant propos, nous n'en ferons qu'une synthèse en dégagant les points principaux nécessaires à la compréhension de nos résultats.

Un cristal apériodique ou une structure modulée incommensurable est une structure qui présente un ordre à grande distance mais qui n'a pas de symétrie de translation tri-périodique. C'est-à-dire que par rapport à une maille initiale les atomes sont légèrement décalés, décalage qui n'est pas statistique mais régit par ce qu'on appelle des fonctions de modulation selon le ou les axes internes. Il en résulte que les clichés de diffraction sont clairement caractérisés par des taches bien définies comme dans les structures périodiques et non pas par des traînées de diffusion, signature d'un désordre atomique. La propriété caractéristique des cristaux apériodiques est que pour indexer le réseau réciproque il faut introduire en plus des trois indices hkl , un ou plusieurs indices entiers supplémentaires auxquels sont associés des vecteurs de modulation. Ces vecteurs de modulation sont des combinaisons linéaires des paramètres réciproques dont l'une au moins des composantes est irrationnelles. La problématique est que dans l'espace 3D, il n'est pas possible à partir de plus de trois indices de définir un réseau direct associé au réseau réciproque. L'idée de De Wolff, Janner et Jansen dans les années 1970, a été d'imaginer un super-espace dans lequel la structure est périodique. Il est alors possible de calculer un facteur de structure en fonction des coordonnées atomiques dans ce super-espace. Toute la théorie est de relier ces coordonnées à la structure réelle observée dans l'espace 3D. Pour cela il est défini le ou les n axes internes du super-espace où n correspond au nombre de vecteurs de modulation. Les coordonnées atomiques sont définies par les coordonnées de la structure moyenne dans l'espace 3D auxquelles sont associées des fonctions de modulation selon le ou les axes internes. En fait, ces modulations qui peuvent être d'occupation d'un site ou de position, représentent les écarts (de position ou de d'occupation) dans les mailles successives du cristal. Le long du ou des axes internes, les fonctions de modulation forment des cordes continues qui sont généralement représentées par

des séries de Fourier.

Résoudre une structure modulée consiste donc à déterminer:

- le groupe de symétrie du super-espace
- les positions atomiques de la structure moyenne (ou de base)
- les fonctions de modulations atomiques le long du ou des axes internes.

Comme pour les structures périodiques 3D, on pourra alors calculer l'évolution des distances inter-atomiques dans le cristal entre deux limites qui sont les distances minimales et maximales ainsi que l'occupation des sites par exemple.

I-2-c-1-Affinement de $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$

Dans un premier temps, la structure moyenne de $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$ a été résolue avec le modèle structural de LiCdVO_4 en considérant le groupe de super-espace centrosymétrique $\text{Cmcm}(10\gamma)$ et en ne tenant compte que des réflexions principales. Seuls les taux d'occupation du lithium et du cadmium dans le site Li2 ont été modifiés. En utilisant des paramètres de déplacement atomique (PDA) anisotropes pour toutes les positions à l'exception de Li2, le facteur résiduel R converge vers la valeur 0,0230 avec 554 réflexions principales observées. L'analyse des résultats (annexe 2, Tableau D) a montré que certains éléments U^{ij} des tenseurs PDA ont une valeur élevée et ceci permet de prévoir les principaux paramètres structuraux affectés par la modulation. Dans un second temps, les taches satellites ont été prises en compte dans l'affinement et une modulation d'occupation a été introduite pour la position Li2/Cd2 (mêmes coordonnées). Il est alors apparu que les taux d'occupation de Li2 et Cd2 sont fortement modulés comme on peut le voir sur la figure 9.

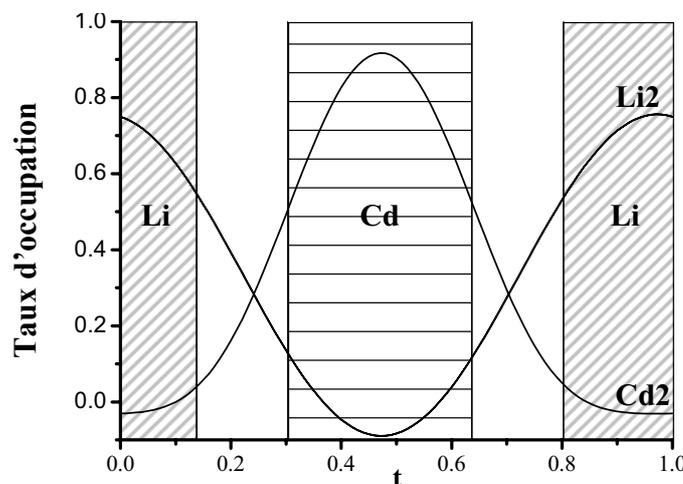


Figure 9 : Modulations d'occupations de Li2 et Cd2 en fonction de t ($t = x_4 - \mathbf{qr}^v$). \mathbf{r}^v est la position moyenne de l'atome v (Li2 ou Cd2). Les domaines atomiques où les positions sont considérées occupées sont hachurés.

Ensuite, au cours de l'affinement les positions Li2 et Cd2 ont été différenciées et un décalage significatif de la position Cd2 par rapport à Li2 a été observé (Tableau 5). Au voisinage de $t = 0,5$, la position Cd2 est presque totalement occupée par le cadmium alors que celle du lithium, Li2, est vide. L'inverse est vrai pour $t \approx 0$ et on peut observer que la concentration du cadmium à travers le cristal augmente lorsque celle du lithium diminue. La modulation d'occupation possède une forme proche d'une fonction créneau centrée à $t \approx 0,5$ pour Cd2 et à $t \approx 0$ pour Li2 (Figure 9).

Lorsqu'on introduit une modulation harmonique de position de second ordre pour les positions Cd1, V1, O1 et O2 et de premier ordre pour Li2 et Cd2, le facteur résiduel converge vers $R = 0,0502$ ($R_w(F^2) = 0,1240$). La dernière étape consiste à introduire une modulation de position de troisième ordre sur Cd1 et V1 et des modulations harmoniques de premier ordre sur les paramètres de déplacement atomique de Cd1, V1, O1 et O2. Le facteur résiduel est ainsi amélioré avec $R = 0,0364$ et $R_w(F^2) = 0,0824$ (annexe 2, Tableau C). Dans ce modèle final, les fonctions de modulations de position et d'occupation de Cd2 et Li2 sont en parfait accord avec les cartes de synthèse de Fourier (Figure 10a). Afin de mettre en évidence le décalage de position selon l'axe **b** entre le lithium et le cadmium dans le site tétraédrique une carte de Fourier différence a été calculée en fixant le taux d'occupation de la position Li2 à 0 (Figure 10b). Les paramètres finaux sont donnés dans le tableau 5, C et D (annexe 2).

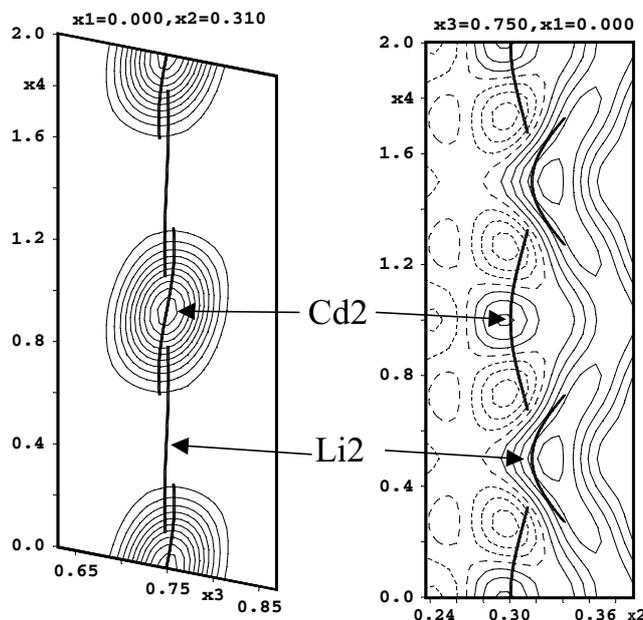


Figure 10 : (a) Section x_4 - x_3 de la carte de Fourier avec un pas de contour de 10 e. \AA^{-3} pour la position du Cd2. (b) x_4 - x_2 section de la carte de Fourier-différence avec un pas de contour de $0,75 \text{ e. \AA}^{-3}$ pour les positions de Cd2 et Li2 lorsque le taux d'occupation de Li2 est mis à 0. Dans les deux figures, les fonctions de modulations de position de Li2 et Cd2 sont représentées par des traits.

Tableau 5 : Positions atomiques, paramètres de déplacement atomique isotropes et amplitudes des fonctions^a de modulation d'occupation et de position dans Li_{1/3}Cd_{1/3}□_{1/3}CdVO₄

	Coefficients ^b	Taux d'occupation	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Cd1		1	0	0	1/2	0,01112(8)
	s,1		0	0,01518(4)	0,00382(4)	
	c,1		0	0	0	
	s,2		0	0,00547(5)	0,00190(6)	
	c,2		0	0	0	
	s,3		0	0,0009(2)	-0,0065(3)	
	c,3		0	0	0	
V1		1	0	0,64233(7)	3/4	0,0049(4)
	s,1		0	0	-0,00158(10)	
	c,1		0	-0,00197(8)	0	
	s,2		0	0	-0,00859(14)	
	c,2		0	-0,00280(10)	0	
	s,3		0	0	-0,0230(8)	
	c,3		0	0,002(2)	0	
Cd2		1/3	0	0,3101(3)	3/4	0,0218(2)
	s,1	0	0	0	0,00850(15)	
	c,1	0,474(4)	0	-0,0090(4)	0	
	s,2	0				
	c,2	0,1098(13)				
Li2		1/3	0	0,342	3/4	0,037(7)
	s,1	0	0	0	-0,003(4)	
	c,1	-0,42(6)	0	0,025(4)	0	
O1		1	0,2410(4)	0,4719(2)	1/4	0,0136(5)
	s,1		-0,0073(4)	0,0139(3)	-0,00008(2)	
	c,1		-0,00041(2)	0,00079(2)	0,0014(3)	
	s,2		0,00039(5)	-0,00001(4)	0,0010(3)	
	c,2		-0,0034(5)	0,0001(3)	0,00012(3)	
O2		1	0	0,2505(3)	0,4523(4)	0,0214(6)
	s,1		0	0,0060(3)	-0,0027(4)	
	c,1		0	0,0020(3)	0,0039(4)	
	s,2		0	0,0058(3)	0,0027(4)	
	c,2		0	0,0054(3)	0,0156(4)	

^aParamètre d'occupation pour le v^{ème} atome : $P_{\lambda}^v = P_0^v + \sum_{n=1}^k P_{s,n}^v \sin(2\pi n \bar{x}_4) + \sum_{n=1}^k P_{c,n}^v \cos(2\pi n \bar{x}_4)$

Vecteur de déplacement pour le v^{ème} atome : $U_{\lambda}^v = U_{\lambda,0}^v + \sum_{n=1}^k U_{\lambda,s,n}^v \sin(2\pi n \bar{x}_4) + \sum_{n=1}^k U_{\lambda,c,n}^v \cos(2\pi n \bar{x}_4)$

avec λ la coordonnée x, y ou z.

^bs et c pour sin et cos et n pour l'ordre de modulation. Pour chaque position la première ligne correspond aux taux d'occupation moyen p_0^v et à la position moyenne $U_{\lambda,0}^v$.

Les évolutions des amplitudes de modulation de position pour les différentes positions sont données dans l'annexe 2 (Figure Aa, Ab, Ac, Ad et Ae).

I-2-c-2-Structure de $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$

Comme dans LiCdVO_4 , les atomes de cadmium sur la position Cd1 sont en coordinence octaédrique avec des distances Cd1-O variant de 2,208(6) à 2,357(6) Å (Figure 11a). Ces valeurs sont en accord avec les rayons de Shannon [9]. Le calcul des valences de liaison donne une valence moyenne de 2,1 pour Cd1 ce qui est en accord avec la valeur +2 attendue.

Dans le tétraèdre $[\text{VIO}_4]$ la plus forte variation de distance est observée pour les distances V1-O2 qui évoluent entre les valeurs 1,536 et 1,849 Å (Figure 11b). Ces distances courtes V-O $\approx 1,6$ ont été déjà observées dans l'oxyde V_2O_5 ($d_{\text{V-O}} = 1,576$ Å) [11].

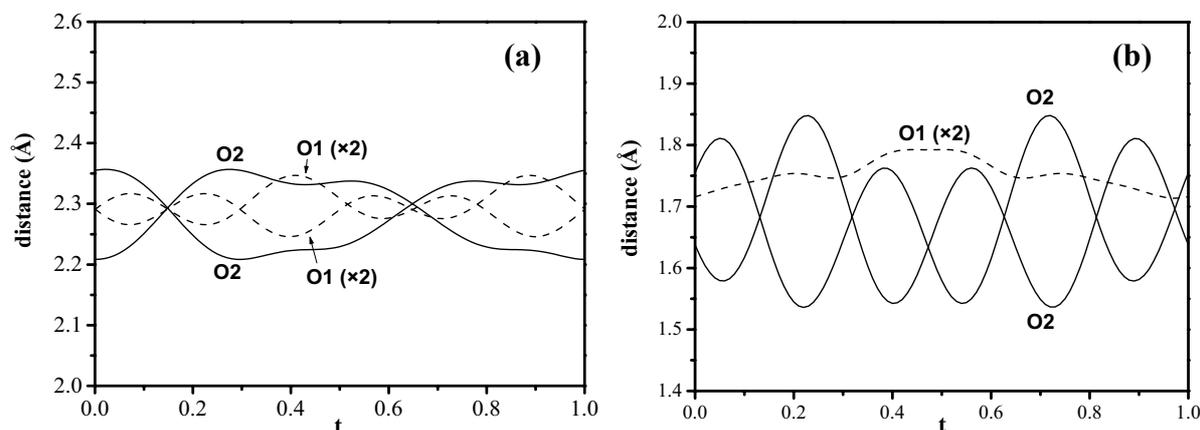


Figure 11 : (a) Variation des distances Cd1-O en fonction de t. (b) Variation des distances V1-O en fonction de t dans $[\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}]\text{CdVO}_4$.

La somme des valences de liaison calculée pour V1 est égale à 5,1 ce qui est en parfait accord avec la valeur attendue +5. Comme cela a été mentionné auparavant, l'occupation de la position de Cd2 par le cadmium est fortement anisotrope avec un maximum proche de $t \approx 0,5$ (Figure 9) tandis que pour le lithium (Li2) le maximum est centré vers $t \approx 0$ (Figure 9). Ces résultats peuvent être corrélés avec les distances V-Li2/Cd2 entre les cations qui occupent les 2 tétraèdres qui partagent l'arête O1-O1 (Figure 8). Comme le montre la figure 12a, les distances Li2-V dans les intervalles $0,14 \leq t \leq 0,3$ et $0,64 \leq t \leq 0,8$ sont trop courtes ($d \leq 2,8$ Å) pour que la position soit occupée. Dans le tétraèdre, le cadmium va se déplacer vers une nouvelle position moyenne Cd2 (Tableau 5) du fait de la différence de rayons ioniques entre Li^+ (0,59 Å for CN = 4) et Cd^{2+} (0,78 Å, CN = 4) [9]. La coordonnée y passe de $y = 0,342$ pour Li2 à $y = 0,310$ pour Cd2 (Tableau 5) ce qui permet une augmentation de la distance Cd2-V2.

Cette observation est corroborée par la variation des distances Li2-O et Cd2-O en fonction de t comme le montre les figures 12b et 12c respectivement. En effet la forte diminution de la distance Li2-O1 autour de $t \approx 0,5$ (Figure 12c) entraînerait une distance Cd2-O1 beaucoup trop courte si le cadmium occupait la même position que le lithium (distance extrapolée à 1,9 Å pour $t \approx 0,5$). Pour cette raison le cadmium dans la position Cd2 se déplace pour que la distance Cd2-O soit compatible avec un environnement tétraédrique ($2 \leq d \leq 2,5$ Å, figure 12b). Le calcul des valences de liaison pour la position Cd2 dans l'intervalle $0,3 \leq t \leq 0,64$ donne des valences comprises entre 1,8 et 2,2 ce qui est en accord avec la valeur attendue.

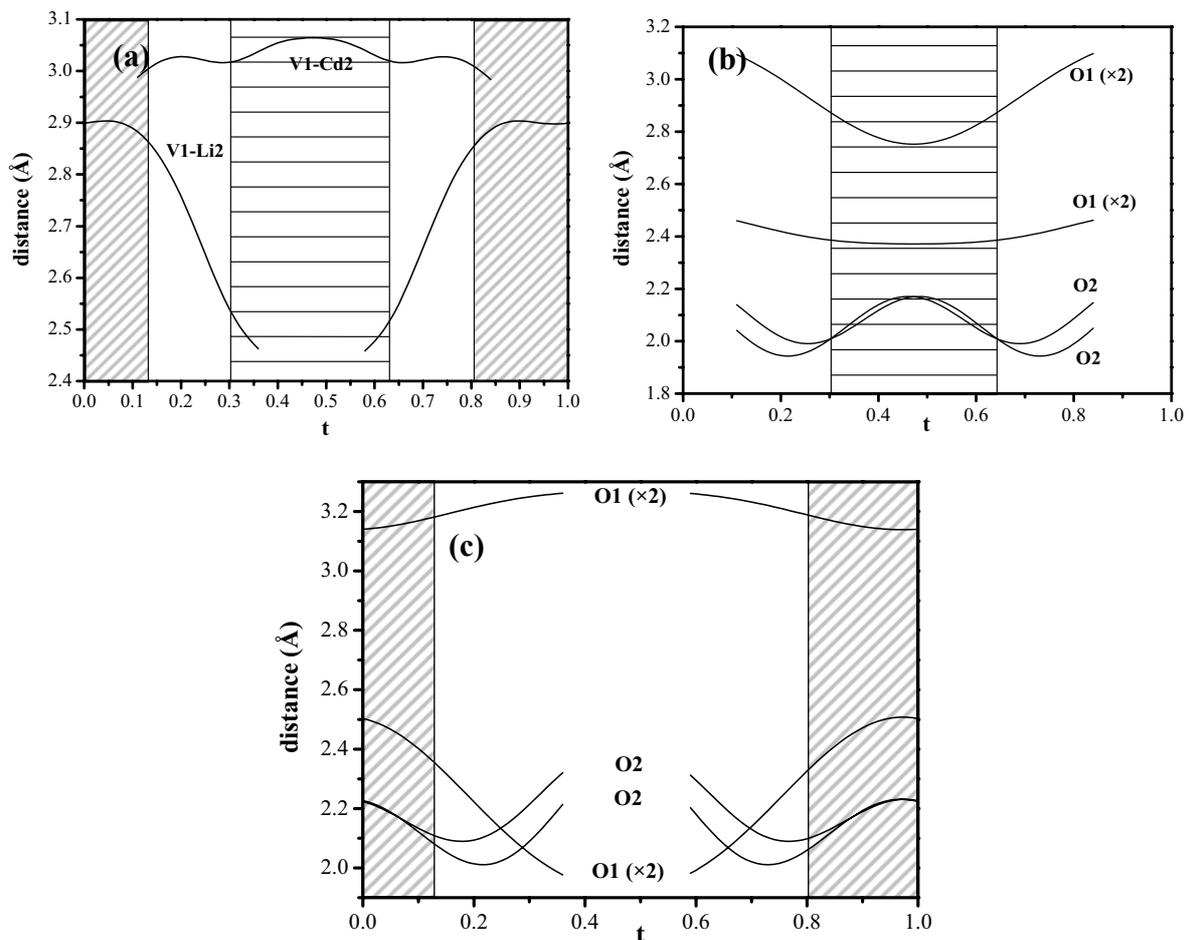


Figure 12 : (a) Variation des distances Cd2-V1 et Li2-V1 en fonction de t . (b) Variation des distances Cd2-O en fonction de t , les domaines atomiques où les positions sont considérées occupées par le cadmium sont hachurés. (c) Variation des distances Li2-O en fonction de t .

On peut conclure que le paramètre qui régit la modulation structurale est la distance V1-Li2/Cd2 entre les cations dans les deux tétraèdres qui partagent une arête. Dans certains domaines du cristal cette distance est trop courte et les positions Cd2 ou Li2 ne sont pas occupées.

I-2-c-3-Affinement de $\text{Li}_{3/7}\text{Cd}_{2/7}\square_{2/7}\text{CdVO}_4$ ($x = 4/7$) et $\text{Li}_{4/10}\text{Cd}_{3/10}\square_{3/10}\text{CdVO}_4$ ($x = 3/5$)

Les affinements des phases $x = 3/5$ et $4/7$ ont été réalisés de la même façon que précédemment. Dans un premier temps on a affiné la structure moyenne en utilisant uniquement les taches principales avec le groupe d'espace Cmcm . L'affinement avec ce modèle montre que le taux d'occupation déterminé pour la position Cd_2 est très voisin de la valeur correspondant à la stœchiométrie attendue. L'affinement du taux d'occupation du lithium sur la position Li_2 converge difficilement du fait de la différence importante de densité électronique entre le lithium et le cadmium. Pour cette raison le taux d'occupation de la position Li_2 a été fixé en accord avec la composition chimique.

Pour l'affinement dans le formalisme de super-espace les taches satellites ont été indexées en considérant le vecteur $\mathbf{q} = \gamma\mathbf{c}^*$ avec le groupe d'espace centrosymétrique $\text{Xmcm}(00\gamma)000$ et le centrage $\text{X}(1/2, 1/2, 0, 1/2)$. Cette approche permet d'éliminer la partie rationnelle dans l'expression du vecteur \mathbf{q} utilisée dans l'affinement précédent. Les résultats sont absolument équivalents sinon que les opérations de symétrie selon l'axe x_4 sont simplifiées grâce à ce changement de vecteur de modulation. On peut trouver dans les Tables Internationales de Cristallographie volume C page 906 (Second Edition 1999) les explications sur l'intérêt et la façon d'éliminer la partie rationnelle du vecteur \mathbf{q} .

L'affinement dans le formalisme de super-espace a débuté par l'affinement de la modulation d'occupation des positions Cd_2 et Li_2 à l'ordre 2 et 1 respectivement. Par la suite on a introduit pour toutes les positions une fonction de modulation de déplacement atomique avec des ordres différents selon les positions (Tableaux 6 et 7). En fin d'affinement, les paramètres de déplacement atomique anisotropes ont été introduits ainsi qu'une modulation de ces paramètres (ordre 1) pour toutes les positions. Les détails des affinements sont donnés dans le tableau C (annexe 2), les paramètres atomiques sont rassemblés dans les tableaux 6 et 7.

*I-2-c-4-Affinement de $\text{Li}_{1/2}\text{Cd}_{1/4}\square_{1/4}\text{CdVO}_4$ ($x = 1/2$)***-Modèle 4D commensurable**

Ce composé est un cas particulier dans la série $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ car la composante γ du vecteur de modulation est fractionnaire avec $\mathbf{q} = 3/4 \mathbf{c}$. Ceci implique qu'il est possible de décrire la structure de façon classique (approche 3D) en considérant une surstructure selon l'axe \mathbf{c} avec un paramètre $c = 4 \times c_0$ où c_0 est le paramètre de la structure moyenne ($c_0 = 5,8705$

Å). Ainsi sur les clichés de diffraction des RX les satellites de second ordre (h, k, l, 2) et (h, k, l +3, -2) se superposent parfaitement. Pour l'affinement 4D le groupe de super-espace $Xmcm(00\gamma)000$ a été utilisé en sélectionnant l'option commensurable dans JANA2000. Avec cette option commensurable, suivant le choix de la section t, les groupes d'espaces des structures tridimensionnelles possibles sont : Im, I2/m et Im2m. Au cours de la résolution structurale de la structure le meilleur résultat a été obtenu avec la section t = 1/16 qui correspond au groupe d'espace Im2m. L'affinement dans la grande maille (c = 4c₀) dans l'approche classique 3D a confirmé ce choix de groupe d'espace.

L'affinement a ensuite été mené de la même façon que pour les compositions précédentes, les positions atomiques et les fonctions de modulations sont données dans le tableau 8.

Tableau 6 : Positions atomiques, paramètres de déplacement atomiques isotropes et amplitudes des fonctions de modulation d'occupation et de position pour la composition $x = 3/5$.

Atomes	Taux d'occupation	x	y	z	$U_{\text{eq.}}(\text{\AA})^2$
Cd1		0	0	1/2	0,0098(4)
	s,1	0	0,01425(7)	0,00358(4)	
	c,1	0	0	0	
	s,2	0	0,00501(9)	0,00161(9)	
	c,2	0	0	0	
	s,3	0	0,0003(4)	-0,0093(6)	
	c,3	0	0	0	
	s,34	0	0,0048(15)	0,010(2)	
	c,4	0	0	0	
Cd2	0,3	0	0,3115(6)	3/4	0,0309(12)
	s,1	0	0	0,0067(2)	
	c,1	0,414(7)	0	-0,0109(7)	0
	s,2	0			
	c,2	0,098(2)			
Li2	0,4	0	0,321(9)	3/4	0,0804
	s,1	0	0	0,0065	
	c,1	-0,2(2)	0	-0,0117	0
V1		0	0,64205(9)	3/4	0,0050(6)
	s,1	0	0	-0,00180(11)	
	c,1	0	-0,00188(8)	0	
	s,2	0	0	-0,0090(2)	
	c,2	0	-0,00277(13)	0	
	s,3	0	0	-0,0234(14)	
	c,3	0	0,000(3)	0	
O1		0,2600(5)	0,0273(3)	3/4	0,0128(6)
	s,1	0	0	0,0006(3)	
	c,1	-0,0071(4)	0,0128(3)	0	
	s,2	0	0	-0,0028(3)	
	c,2	-0,0035(5)	0,0020(5)	0	
O2		0	0,2505(4)	0,4541(6)	0,0216(7)
	s,1	0	0,0054(3)	-0,0031(4)	
	c,1	0	0,0018(3)	0,0035(4)	
	s,2	0	0,0063(4)	0,0046(5)	
	c,2	0	0,0055(4)	0,0152(4)	

La fonction de modulation d'occupation : $P = P_0 + c_1 \cos(2\pi x_4) + c_2 \cos(4\pi x_4)$

La fonction de modulation de position: $U = s_n \sin(2\pi n x_4) + c_n \cos(2\pi n x_4)$

Tableau 7 : Positions atomiques, paramètres de déplacement atomiques isotropes et amplitudes des fonctions de modulation d'occupation et de position pour la composition $x = 4/7$.

Atomes	Taux d'occupation	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA})^2$
Cd1		0	0	1/2	0,01242(6)
s,1		0	0,01340(4)	0,00328(3)	
c,1		0	0	0	
s,2		0	0,00488(3)	0,00267(4)	
c,2		0	0	0	
s,3		0	0,0017(2)	-0,0044(2)	
c,3		0	0	0	
Cd2	0,2825(15)	0	0,3107(3)	3/4	0,0367(9)
s,1	0	0	0	0,0048(2)	
c,1	0,392(4)	0	-0,0103(4)	0	
s,2	0				
c,2	0,0765(11)				
Li2	0,4286	0	0,338(2)	3/4	0,001(2)
s,1	0	0	0	0,009(2)	
c,1	-0,05(5)	0	0,009(2)	0	
V1		0	0,64225(6)	3/4	0,0068(2)
s,1		0	0	-0,00134(7)	
c,1		0	-0,00199(6)	0	
s,2		0	0	-0,00995(11)	
c,2		0	-0,00304(7)	0	
s,3		0	0	-0,0220(4)	
c,3		0	-0,0008(14)	0	
O1		0,2602(3)	0,0273(2)	3/4	0,0146(3)
s,1		0	0	0,0005(2)	
c,1		-0,0066(3)	0,01241(19)	0	
s,2		0	0	-0,0034(2)	
c,2		-0,0041(3)	0,0020(2)	0	
O2		0	0,2514(2)	0,4533(3)	0,0240(4)
s,1		0	0,0052(2)	-0,0036(3)	
c,1		0	0,0015(2)	0,0030(3)	
s,2		0	0,0036(2)	0,0026(3)	
c,2		0	0,0058(2)	0,0178(3)	

Tableau 8 : Positions atomiques, paramètres de déplacement atomiques isotropes et amplitudes des fonctions de modulation d'occupation et de position pour la composition $x = 1/2$ pour une section à $t = 1/16$ (groupe d'espace $\text{Im}2\text{m}$).

Atomes	Coefficients	Taux d'occupation	x	y	z	$U_{\text{eq.}}(\text{\AA})^2$
Cd1			0	0	1/2	0,01203(10)
	s,1		0	0,01030(5)	0,00239(8)	
	c,1		0	0	0	
	s,2		0	0,00379(13)	0,00273(19)	
	c,2		0	0	0	
	s,3		0	0,0017(3)	0,0020(4)	
Cd2		0,25	0	0,316(2)	3/4	0,040(3)
	s,1	0	0	0	0,009(2)	
	c,1	0,277(2)	0	-0,020(3)	0	
	s,2	0	0	0	-0,0045(18)	
	c,2	0,045(3)	0	0,0091(17)	0	
	Li2		0,5	0	0,325	3/4
s,1		0	0	0	-0,022(10)	
c,1		-0,5	0	0,027(3)	0	
V1			0	0,64206(7)	3/4	0,0104(2)
	s,1		0	0	-0,0010(2)	
	c,1		0	-0,00128(13)	0	
	s,2		0	0	-0,0065(3)	
	c,2		0	-0,0003(2)	0	
	s,3		0	0	0,0019(10)	
O1			0,2615(4)	0,0261(2)	3/4	0,0136(5)
	s,1		0	0	0,0000(4)	
	c,1		-0,0045(4)	0,0093(3)	0	
	s,2		0	0	-0,0021(7)	
	c,2		0,0010(13)	-0,0003(6)	0	
	O2			0	0,2512(3)	0,4538(4)
s,1			0	0,0045(3)	-0,0021(5)	
c,1			0	0,0014(3)	0,0021(5)	
s,2			0	0,0011(6)	-0,0004(9)	
c,2			0	0,0037(6)	0,0105(9)	

-Modèle 3D tridimensionnel

L'affinement a été mené avec le groupe d'espace $Im2m$ en considérant les paramètres de maille $a = 5,8705(10) \text{ \AA}$, $b = 9,0278(2) \text{ \AA}$ et $c = 26,8449(10) \text{ \AA}$. Les positions de départ de l'affinement ont été calculées par le programme JANA2000 à partir d'une projection de la structure 4D pour la section $t = 1/16$. Les réflexions ont été réindexées avec les 3 paramètres h , k et l en considérant la grande maille ($c = 4c_0$). Dans cette super-maille le nombre d'unités formulaires en considérant la formule $(\text{Li}_{1/2}\text{Cd}_{1/4}\square_{1/4})\text{CdVO}_4$ est égal à 16. La position de l'atome Cd_2/Li_2 qui était unique dans la structure moyenne utilisée dans le modèle 4D (en négligeant le léger décalage selon l'axe \mathbf{b}), se répartit en 5 positions indépendantes dans la super-maille, avec deux d'entre elles de multiplicité 2 et trois de multiplicité 4. Sur ces positions on doit retrouver 8 atomes de lithium (positions Li_2) et 4 atomes de cadmium (positions Cd_2) avec des taux d'occupation qui doivent être proches de ceux calculés après projection de la structure 4D (voir discussion ci-dessous). Les autres atomes (Cd_1 , V et O) sont positionnés sans ambiguïté dans la super-maille. Partant de ce modèle de base, quelques cycles d'affinement ont permis de constater que le cadmium Cd_2 est distribué sur trois sites avec des taux d'occupation 0,502 (Cd_{21}), 0,464 (Cd_{22}) et 0,286 (Cd_{23}) ce qui correspond aux 4 atomes attendus dans la grande maille ($2 \times 0,502 + 4 \times 0,464 + 4 \times 0,286 = 4,004$). La localisation du lithium s'est révélée très difficile du fait du grand contraste de densité électronique avec le cadmium. Comme deux positions Cd_2/Li_2 se révèlent libres, les 2 sites Li_2 ont été occupés à 100% par du lithium. Ceci permet de tenir compte de 6 atomes de lithium dans la maille. Les deux atomes de lithium manquants doivent donc être dans un tétraèdre déjà occupé par du cadmium. Les différents affinements avec différentes distributions de lithium ne montrent pas de différences significatives mais dans tous les cas de larges corrélations apparaissent entre les paramètres des atomes qui partagent les mêmes sites. On a donc choisi de positionner le lithium restant dans le site Cd_2/Li_2 dans lequel le taux de cadmium est le plus faible. Ainsi la position Li_3 est occupée à 50% ce qui correspond aux 2 atomes de lithium manquant. A la fin de l'affinement on a obtenu un facteur de reliabilité de $R(F) = 3,81\%$ ($R_w(F^2) = 4,03\%$) avec des PDA anisotropes pour toutes les positions exceptées celles occupées par le lithium. Les paramètres finaux sont donnés dans le tableau 9. Un changement d'origine a été introduit afin d'utiliser le groupe d'espace standard $Im2m$.

Tableau 9 : Positions atomiques dans la super-maille du composé ($x = 1/2$) avec le groupe d'espace $\text{Im}2\text{m}$.

Atomes	Taux d'occupation	x	y	z	$U_{\text{eq.}}(\text{\AA})^2$
Cd11	1	0	0,0039(4)	0,06244(7)	0,0041(5)
Cd12	1	0	0	0,81340(10)	0,0160(5)
Cd13	1	0	0,9920(5)	0,31245(12)	0,0235(5)
Cd14	1	0	0,9871(3)	0,56155(7)	0,0103(6)
V1	1	0	0,6413(9)	0,87562(20)	0,0162(16)
V2	1	0	0,3605(8)	0,7491(2)	0,0135(15)
V3	1	0	0,6368(8)	0,37645(17)	0,0085(12)
V4	1	0	0,3481(8)	1/2	0,0033(14)
V5	1	0	0,3491(10)	0	0,017(2)
Cd21	0,502(2)	0	0,6860(9)	0	0,025(2)
Cd22	0,464(9)	0	0,2949(8)	0,37359(15)	0,0161(13)
Cd23	0,286(4)	0	0,6871(9)	0,7513(2)	0,026(2)
Li3	0,5	0	0,728(8)	0,757(3)	0,018317
Li4	1	0	0,321(3)	0,8652(10)	0,000454
Li5	1	0	0,629(5)	1/2	0,018552
O11	1	0,249(3)	0,0320(14)	0,3743(3)	0,015(3)
O12	1	1/2	0,2483(16)	0,3253(6)	0,018(4)
O13	1	1/2	0,2397(16)	0,5752(8)	0,046(6)
O21	1	0,231(2)	0,4696(15)	-0,2507(4)	0,015(3)
O22	1	0	0,2643(16)	-0,1929(5)	0,011(4)
O23	1	0	0,2576(14)	0,3085(4)	0,015(3)
O31	1	0,260(2)	0,0131(14)	0,1240(3)	0,012(3)
O32	1	1/2	0,243(2)	0,0819(8)	0,048(6)
O33	1	0	-0,2483(17)	0,3297(4)	0,020(3)
O41	1	0,233(4)	0,4648(18)	1/2	0,017(5)
O42	1	0	0,2236(17)	0,5473(5)	0,010(4)
O52	1	0	0,2450(15)	0,0541(6)	0,021(4)
O51	1	0,230(3)	0,475(2)	0	0,013(5)

-Structure de $\text{Li}_{1/2}\text{Cd}_{1/4}\square_{1/4}\text{CdVO}_4$

La structure de $\text{Li}_{1/2}\text{Cd}_{1/4}\square_{1/4}\text{CdVO}_4$ a été déterminée à la fois par une approche 4D commensurable et par une approche 3D classique. Il est donc intéressant de comparer les deux modèles structuraux afin de confirmer la validité du modèle 4D utilisé pour la série $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ ($1/2 \leq x \leq 2/3$). Nous allons focaliser cette comparaison sur la modulation d'occupation des positions Cd2 et Li2 car comme cela a été décrit précédemment la contribution principale à la modulation structurale est la modulation d'occupation sur les positions Cd2 et Li2.

Pour interpréter l'affinement 4D il faut se rappeler qu'aux différentes translations Δc d'une position le long de l'axe c est associé un décalage d'une valeur $q\Delta c$ selon la coordonnée interne x_4 . Pour une valeur irrationnelle de γ , il faut considérer une infinité de mailles pour avoir toutes les valeurs possibles de la fonction d'occupation. Lorsque la valeur de γ est rationnelle, le nombre de mailles à considérer est fini. Comme ici $\gamma = 3/4$, seulement quatre translations sont suffisantes pour calculer les différentes valeurs de x_4 qui sont donc au nombre de 4 et pour lesquelles on calcule le taux d'occupation harmonique $P(x_4)$.

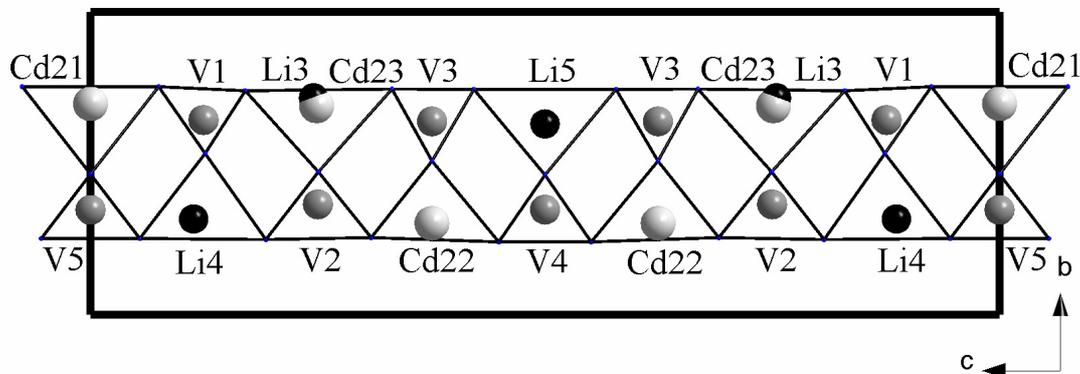


Figure 13 : Projection dans le plan (100) de la structure du composé ($x = 1/2$) résolue dans l'espace 3D avec le groupe d'espace $\text{Im}2m$. Pour simplifier seules les positions de Cd2/Li2 et le vanadium dans le site tétraédriques à $x \approx 0$ sont représentées.

On a présenté sur la figure 13 une projection de la structure réelle avec le paramètre $c = 4c_0$. Les taux d'occupation des sites Cd2/Li2 issus de l'affinement de la structure en 3D sont donnés dans le tableau 10. Afin de calculer les taux d'occupation des positions le long de l'axe c (Figure 13) avec les valeurs $P(x_4)$ le long de l'axe x_4 (Figure 14) on considérera comme point de départ la position Cd21 ($P(\text{Cd21}) = 0,502$) qui correspond à la position Cd2 dans le modèle 4D avec $x_4 = 0$. Une translation d'un vecteur de base \mathbf{c}_0 nous donne une position partagée entre Cd23 et Li3 ($P(\text{Cd23}) = 0,286$). Dans le super-espace, selon l'axe x_4 , on

applique une translation $\mathbf{qc}_0 = \gamma = 3/4$ qui donne une position Cd23 à $x_4 = 3/4$ et $P(3/4) = 0,205$. Une deuxième translation de c_0 donne un site occupé par Li5. La coordonnée x_4 qui correspond à cette position est égale à $1/2$ avec $P(1/2) = 0$, c'est à dire qu'il n'y a pas de cadmium dans cette position. En respectant cette procédure tous les taux d'occupation des positions Cd2/Li2 de long de l'axe c sont déterminés, les valeurs x_4 considérées étant égales à $0, 3/4, 1/2$ et $1/4$. Il faut considérer ensuite la position Li4 comme point de départ pour laquelle le décalage de $1/2c_0$ par rapport à Cd21 donne comme valeur de $x_4, 3/8$. Les différentes valeurs de x_4 calculées avec la même procédure que précédemment sont $3/8, 1/8, 7/8$ et $5/8$ qui correspondent respectivement aux positions Li4, Cd22, Cd22 et Li4 (Figure 14). Les taux d'occupations ainsi calculés par la projection de la structure 4D sont donnés avec ceux affinés au cours de l'affinement 3D dans le tableau 10.

Une légère différence entre les deux modèles est observé et peut être attribué à la simplicité du modèle 3D dans lequel seulement 3 positions de type Cd2 sont occupées. De plus les taux d'occupation des positions occupées par le lithium ont été fixés à des valeurs entières ou demi-entière car il n'était pas possible d'affiner proprement ces taux dans le modèle 3D. On retrouve ces taux d'occupation dans les deux approches structurales sur la figure 14.

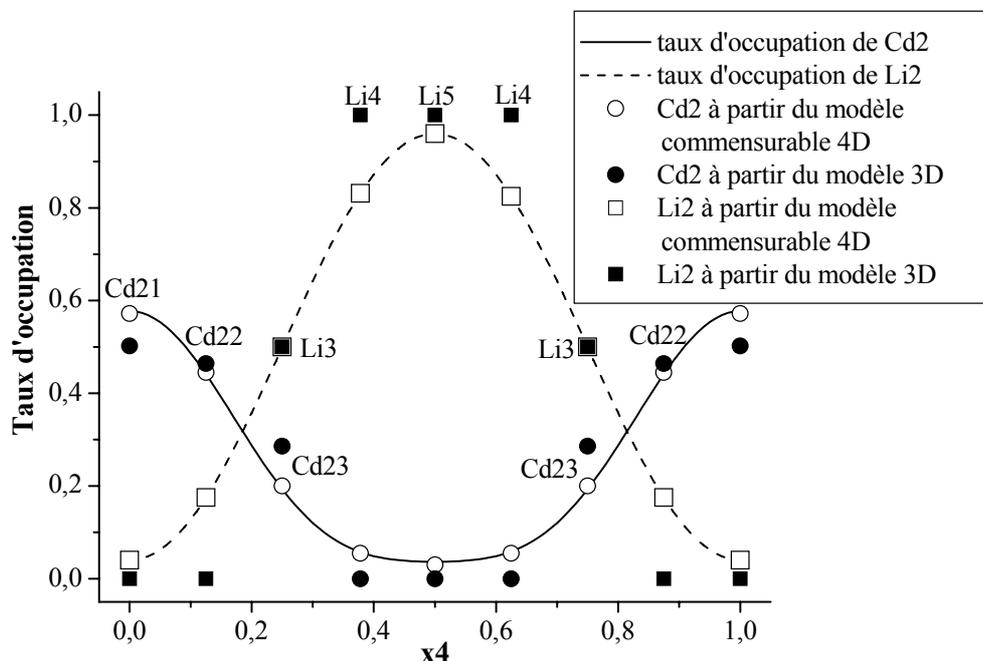


Figure 14 : Fonction d'occupation des atomes Cd2 et Li2 dans le modèle de super-espace pour $x = 1/2$. Les symboles vides (cercle et carré) représentent les valeurs obtenues pour la structure résolue avec le modèle 4D. Les symboles pleins représentent les valeurs obtenues dans la super-maille affinée par la méthode standard.

Tableau 10 : Comparaison des taux d'occupations de Cd2/Li2 entre le modèle 3D et 4D pour la composition $x = 1/2$. $P(x_4)$ est la fonction harmonique et $P(\text{Cd2})/P(\text{Li2})$ sont les taux d'occupations affinés avec le modèle 3D.

Atomes	x_4	$P(x_4)$		$P(\text{Li2})$	
		$P(\text{Cd2})$	$P(\text{Li2})$	$P(\text{Cd2})$	$P(\text{Li2})$
		Cd2		Li2	
Cd22	0,125	0,446	0,464	0,146	0
Li4	0,375	0,054	0	0,854	1
Li4	0,625	0,054	0	0,854	1
Cd22	0,875	0,446	0,464	0,146	0
Cd21	0	0,572	0,502	0,000	0
Cd23/Li3	0,25	0,205	0,286	0,500	0,5
Li5	0,5	0,018	0	1,000	1
Cd23/Li3	0,75	0,205	0,286	0,500	0,5

IV-2-c-5-Evolution structurale dans la série $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ ($x = 1/2, 4/7, 3/5$ et $2/3$)

La modulation structurale et la variation de la composante γ du vecteur de modulation sont associés à la distribution des atomes $(1-x)\text{Li}/(x)\text{Cd}$ dans le site tétraédrique $(0, 0,30, 3/4)$ de la structure de base. Cette distribution a été modélisée par deux modulations $P(x_4)$ en opposition de phase qui concentrent l'occupation du Cd2 et Li2 respectivement autour des valeurs $x_4 = 0$ et $0,5$ comme on peut le voir sur la figure 15. Cette figure représente la fonction $P(x_4) = P_0 + P_1 \cos(2\pi x_4) + P_2 \cos(4\pi x_4)$, avec P_0 , P_1 et P_2 les coefficients d'occupations donnés dans les tableaux 5, 6, 7 et 8. A partir de ces fonctions, il est facile de suivre la concentration de Cd2/Li2 le long de l'axe c du cristal pour une position donnée. L'amplitude maximale de l'occupation du Cd2 décroît d'un maximum proche de 1 pour $x = 2/3$ à 0,6 pour $x = 1/2$. Cela signifie que lorsque le taux de cadmium diminue le désordre structural augmente au sein du tétraèdre puisque le taux d'occupation maximal de la position Cd2 diminue. Cette augmentation du désordre explique la diminution de l'intensité des taches satellites quand on passe de la composition $x = 2/3$ à $x = 1/2$ (Figure 4).

En ce qui concerne l'évolution des distances, les arguments avancés au cours de la description de la structure de $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$ sont également valables pour l'ensemble des composés étudiés et ne seront donc pas développés.

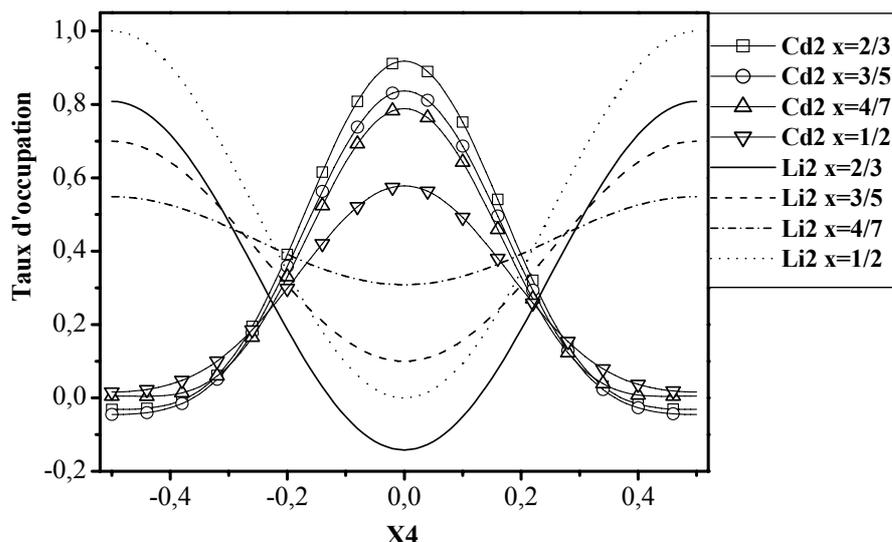


Figure 15 : Modulation d'occupation de Cd2 et Li2 pour $x = 2/3, 3/5, 4/7$ et $1/2$.

L'étude précédente du système $\text{LiCdVO}_4 - \text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$ a montré que la structure est de type Na_2CrO_4 . Cependant pour des valeurs de x comprises dans l'intervalle $1/2 \leq x \leq 2/3$ une modulation de la structure est observée. La substitution du lithium par le cadmium dans le site tétraédrique engendre un encombrement stérique qui est à l'origine de cette modulation. Au cours de l'étude de ce système il n'a pas été possible de dépasser le taux de $1/3$ d'atome de cadmium dans le site tétraédrique (composition limite $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$), les tentatives de synthèses pour $2/3 \leq x < 1$ ont échoué.

Dans le système $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{VO}_4$, les compositions $x = 0$ (NaCdVO_4) et $x = 2/3$ ($\text{Na}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$) sont connues, mais contrairement au système au lithium seul NaCdVO_4 cristallise dans la structure type Na_2CrO_4 [8]. $\text{Na}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$ cristallise avec une structure de type maricite [12]. On peut donc se poser les questions suivantes : Pourquoi y a-t-il un changement structural lors du passage de la composition $x = 0$ à $x = 2/3$? Existe-t-il des structures modulées dans ce système et enfin est-il possible d'étendre le domaine d'existence à $x > 2/3$?

II-Le système $\text{NaCdVO}_4 - \text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$, la série $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ $0 \leq x \leq 1$

II-1-Synthèse

La préparation des compositions $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ avec $0 \leq x \leq 1$ a été réalisée de deux façons différentes:

-Pour les compositions $x = 0$ et $2/3 \leq x \leq 1$ les composés ont été préparés par réaction à

l'état solide à partir de quantités stœchiométriques de Na_2CO_3 , V_2O_5 et CdO . Les échantillons ont été broyés dans un mortier en agate puis chauffés dans une nacelle en platine à 600°C pendant 12h sous courant d'oxygène afin d'éviter la volatilisation de CdO et la fusion des composés de départ. Puis les produits ont été chauffés à 800°C pendant 36h sous flux d'oxygène avec plusieurs broyages intermédiaires afin de permettre une réaction totale entre les réactifs.

Pour la composition $x = 1$, il a été impossible d'obtenir une poudre de $\text{Cd}_3(\text{VO}_4)_2$ pure même après plusieurs chauffés à 800°C . Des trempes à l'état solide à 800°C , 850°C , 870°C ont été entreprises mais sans succès. Il a été nécessaire de chauffer cette phase à 900°C et de la tremper à partir de la phase liquide pour isoler la phase.

-Pour les compositions $0 < x < 2/3$, les composés ont été préparés à partir de quantités stœchiométrique de NaCdVO_4 ($x = 0$) et $\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$ ($x = 2/3$). Les produits ont été chauffés à 800°C pendant 36h sous flux d'oxygène avec plusieurs broyages intermédiaires.

II-2-Caractérisation de la solution solide $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ $0 \leq x \leq 1$

II-2-a-Etude sur poudre

Tous les diffractogrammes des Rayons X des différents composés ont été enregistrés à température ambiante avec un diffractomètre Philips X-pert, de géométrie Bragg-Brentano, utilisant les radiations $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ et $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$. Seul le composé $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ a été mesuré avec la radiation $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$. Ces enregistrements ont été faits dans l'intervalle $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ avec un pas de $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. L'analyse globale des profils de raie des diffractogrammes des RX a été réalisée par la méthode de Le Bail [2] en utilisant le programme Jana2000 [3]. Les fonds continus ont été estimés par des polynômes de Legendre. Les profils des raies ont été décrits par la fonction Pseudo-Voigt [4]. L'asymétrie des pics a été affinée avec quatre paramètres.

Sur la figure 16 est représentée l'évolution des diffractogrammes des RX de composés $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ pour $x \in [0, 1]$. Pour $x \leq 1/6$ les composés cristallisent dans la structure-type Na_2CrO_4 , par contre on observe un changement structural pour $x > 4/15$ avec l'apparition d'une structure de type maricite. Dans le domaine correspondant à l'intervalle $1/6 < x < 4/15$ il y a coexistence des deux phases (type Na_2CrO_4 et type maricite).

L'évolution du volume en fonction de la composition est présentée sur la figure 17. Dans le domaine $x \in [0, 1/6]$ correspondant aux composés de structures type Na_2CrO_4 , l'évolution du volume est linéaire. Pour $x \in [4/15, 1]$ correspondant aux composés de structures maricite l'évolution présente deux parties linéaires avec un changement de pente

autour de la valeur $x \sim 0,8$. La discontinuité dans l'évolution des paramètres de maille observée dans l'intervalle $0,18 < x < 0,23$ correspond à une zone de démixtion entre deux phases de structure-type Na_2CrO_4 et maricite.

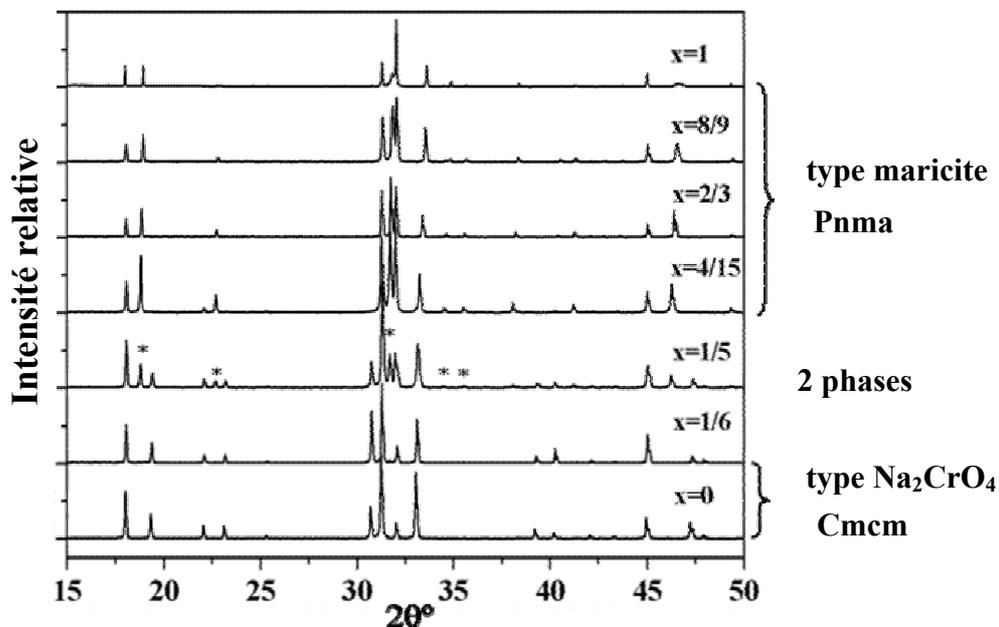


Figure 16 : Diffractogrammes des RX de la série $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

La diminution du volume en fonction de x s'explique par la substitution du sodium par le cadmium de plus petite taille (les rayons ioniques de Na^+ et Cd^{2+} sont respectivement égaux à 1,02 et 0,95 Å, pour une coordinence 6). La diminution du volume dans l'intervalle $0 < x < 0,18$ s'accompagne d'une diminution du paramètre de maille b et ceci entraîne un raccourcissement de la distance $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^+-\text{V}^{5+}$. L'évolution inverse du paramètre b a été observée pour les composés homologues au lithium. Cette différence explique la différence d'adaptation à la contrainte stérique dans ces deux systèmes. Dans les systèmes au lithium la substitution de Li^+ par Cd^{2+} engendre une modulation de la structure tandis que dans le système au sodium on observe une transition structurale vers la structure type maricite à partir de $x \approx 0,2$. La contrainte est trop forte dans ce dernier cas entre Na^+ et V^{5+} car Na^+ ne peut pas se déplacer du centre du tétraèdre comme peut le faire Cd^{2+} et la diminution du paramètre b diminue la distance $\text{Na}^+-\text{V}^{5+}$.

La transition Na_2CrO_4 -maricite entraîne principalement un réarrangement des atomes d'oxygène. En effet les réseaux cationiques des deux structures Na_2CrO_4 et maricite sont presque identiques (Figure 18) et c'est pour cette raison que les diffractogrammes des RX de la série $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ pour $0 \leq x \leq 1$ sont très similaires (Figure 16) nonobstant l'évolution des paramètres de maille.

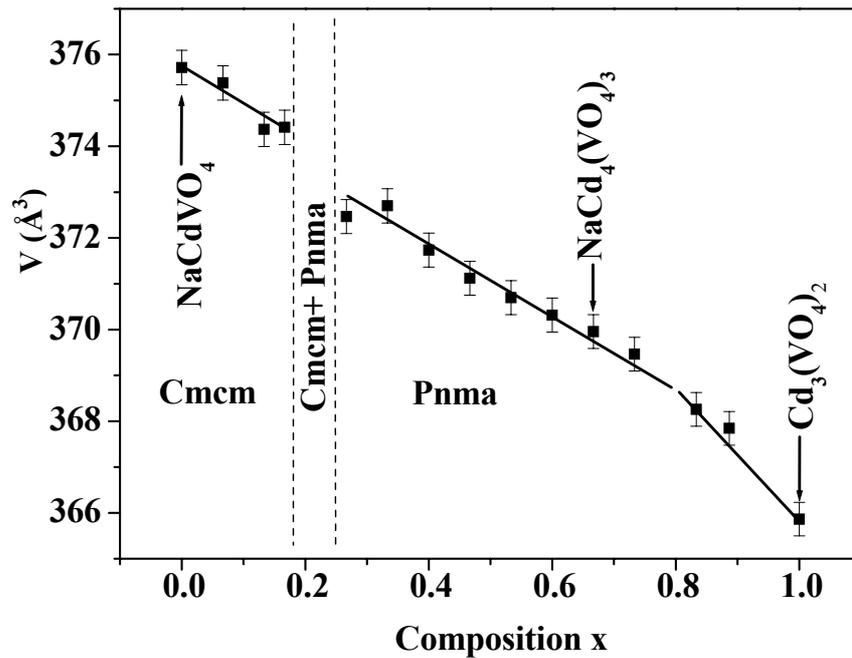


Figure 17 : Variations du volume V en fonction de la composition x de la série $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$.

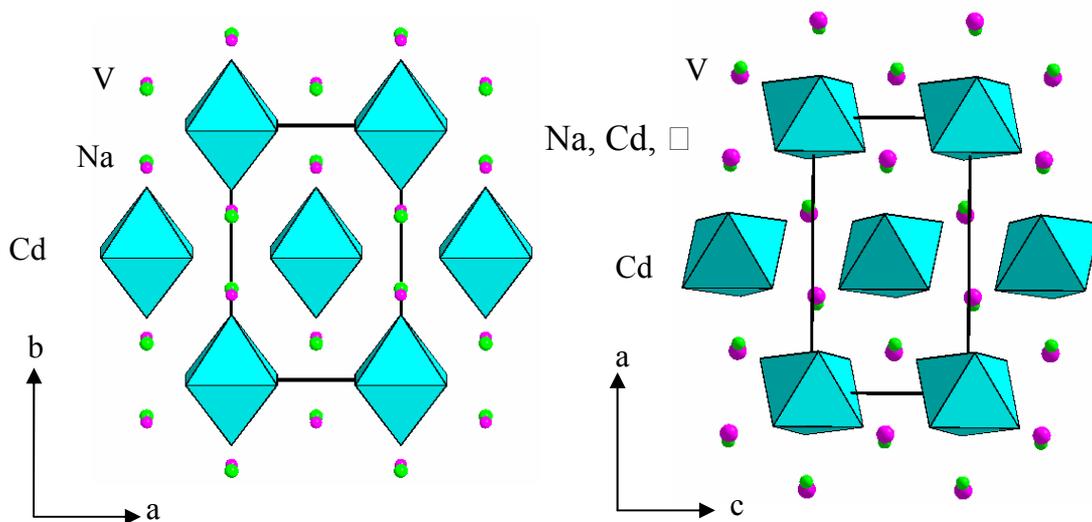


Figure 18 : Réseaux cationiques dans la structure type Na_2CrO_4 (partie gauche) et la structure maricite $\text{Na}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{VO}_4$ (partie droite).

L'évolution des diffractogrammes des RX de la série $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ pour $0 \leq x < 1$ et des paramètres de maille permet d'extrapoler ceux de la composition limite $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ qui serait de structure type maricite. Il n'a été possible d'indexer qu'une partie du diffractogramme de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ préparé à $T = 800^\circ\text{C}$ avec ou sans trempé. L'analyse à la microsonde de cette préparation indique la présence de deux phases avec des rapports atomique Cd/V de $\approx 3/2$ et ≈ 2 ce qui confirme bien l'existence de la composition

$\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$). La cristallisation de cette composition a permis d'isoler des cristaux orangés dont les paramètres de maille correspondent bien à ceux attendus. Les paramètres de la maille orthorhombique sont $a = 9,8133(10) \text{ \AA}$, $b = 6,9882(10) \text{ \AA}$ et $c = 5,3251(10) \text{ \AA}$. Le diffractogramme des RX de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ après trempe à 900°C a été entièrement indexé comme le montre la figure 19. De plus l'analyse à la microsonde électronique confirme que le produit est monophasé avec un rapport atomique Cd/V proche de 3/2. On peut donc en conclure que $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ obtenu non trempé correspond à un mélange de phases. Le diffractogramme des RX de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ non trempé est identique à celui de la fiche JCPDS n° 28-0203 donnée pour le composé $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$). Notre analyse montre la coexistence de trois phases qui sont $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (structure maricite), $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (fiche JCPDS n° 38-0250, structure connue) et $\text{Cd}_9\text{V}_4\text{O}_{19}$ qui est une nouvelle phase dont nous avons déterminé la structure mais qui ne sera pas décrite dans ce manuscrit (Figure 20). Une analyse du profil des raies a permis de confirmer ce résultat (Figure 21).

Des monocristaux de $\text{Cd}_9\text{V}_4\text{O}_{19}$ ont été obtenus par fusion d'un mélange moins riche en CdO de composition $4\text{CdO}-1\text{V}_2\text{O}_5$. La formulation chimique a été déterminée à partir de la résolution structurale sur monocristal.

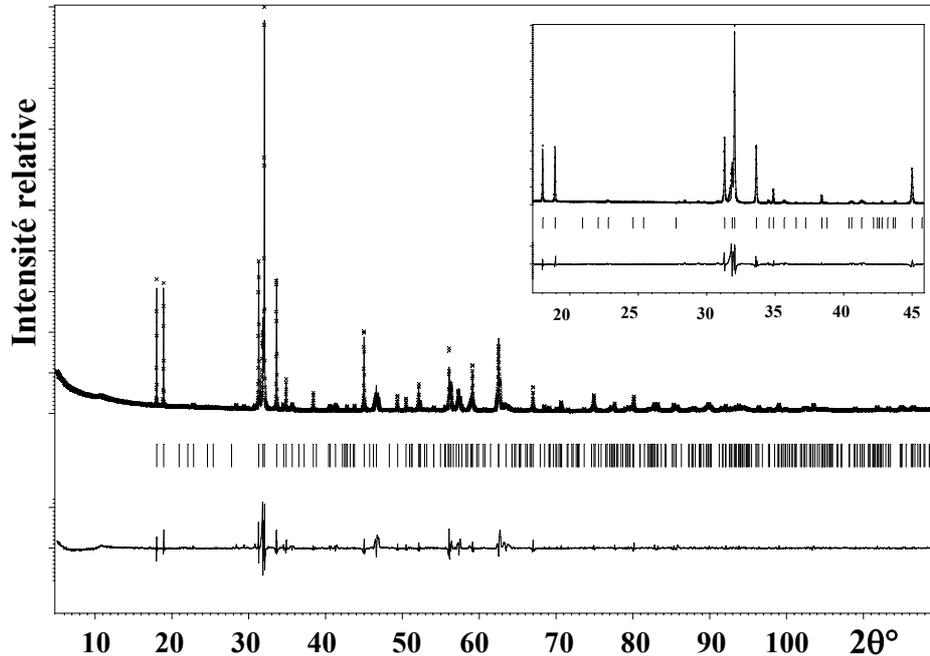


Figure 19 : Diffractogrammes des RX observé (pointillés), calculé (ligne continue) et différence ainsi qu'un zoom aux bas angles de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ trempé.

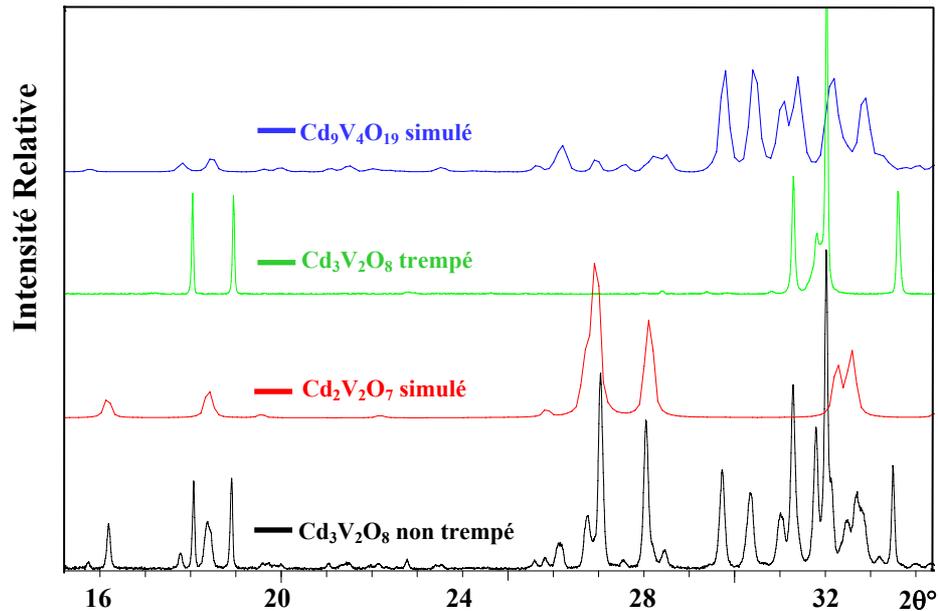


Figure 20 : Superposition des diffractogrammes des RX de $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (simulé), $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ trempé et $\text{Cd}_9\text{V}_4\text{O}_{19}$ (simulé) permettant l'identification des différentes phases du diffractogramme de $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ non trempé.

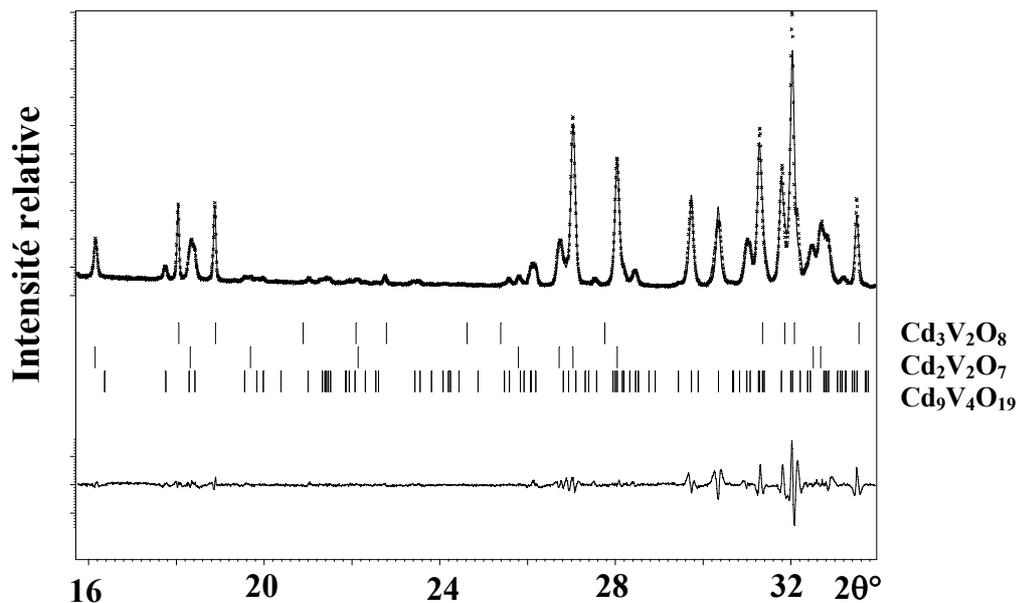


Figure 21 : Analyse et identification du profil des raies de diffraction de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ non trempé.

II-2-b-Etude sur monocristal de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ ($\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$)

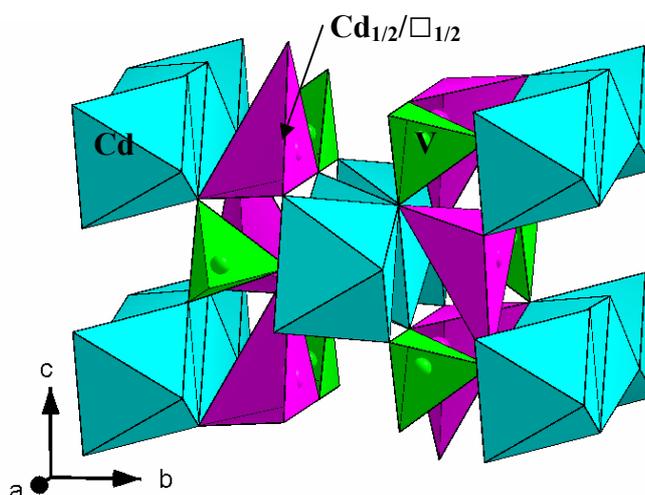
La poudre correspondant à la composition $x = 1$ ($\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$) de la solution solide $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ a été portée à la température de 950°C , maintenue 1 heure à cette température puis refroidie à la vitesse $2^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 700°C et $10^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à la température ambiante. Deux types de cristaux sont obtenus. Ceux de couleur orangée correspondent à $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ et ceux de couleur rouge à $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

II-2-b-1-Affinement de la structure

Les conditions d'extinctions observées sont en accord avec les groupes d'espace $Pnma$ et $Pna2_1$. Les positions atomiques des atomes ont été déterminées par méthode directe à l'aide du programme Shelx97 en utilisant le groupe d'espace centrosymétrique $Pnma$. Des synthèses de Fourier différence ont été nécessaires pour déterminer les positions des atomes d'oxygène. Les facteurs de reliabilité convergent vers les valeurs $R(F) = 0,0838$ et $R_w(F^2) = 0,2125$ pour 18 paramètres affinés en considérant des paramètres de déplacement atomique (PDA) isotropes. L'utilisation des PDA anisotropes pour tous les atomes, abaissent les facteurs de reliabilité aux valeurs $R(F) = 0,0277$ et $R_w(F^2) = 0,0580$ pour 40 paramètres affinés et 436 réflexions observées avec des résidus de Fourier différence compris entre $-1,35$ et $+1,02 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. Les positions atomiques et les PDA affinés sont donnés respectivement dans le tableau 11 et dans le tableau E de l'annexe 2. Les critères de collecte des données sont rassemblés au tableau F de l'annexe 2.

Tableau 11 : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomiques de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$.

Atomes	Taux d'occupation	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Cd1	1	0	0	0	0,01853(12)
Cd2	1/2	0,64660(10)	3/4	0,0047(2)	0,0254(3)
V	1	0,18166(9)	1/4	0,4935(2)	0,0109(2)
O1	1	0,1323(4)	1/4	0,8066(7)	0,0188(13)
O2	1	0,6181(3)	0,0551(5)	0,1486(6)	0,0263(11)
O3	1	0,8598(4)	1/4	0,0566(9)	0,0241(14)

II-2-b-2-Description de la structure**Figure 22** : Structure de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$.

La structure du composé Cd_{1/2}□_{1/2}CdVO₄ est isotype à celle de Na_{1/3}Cd_{1/3}□_{1/3}CdVO₄ (structure type maricite). La structure est formée de chaînes d'octaèdres Cd1O₆ partageant une arête commune. Ces chaînes sont disposées parallèlement à l'axe **a** et sont connectées entre elles par l'intermédiaire des tétraèdres VO₄ et Cd2O₄ (Figure 22).

Les distances Cd1-O varient de 2,235 Å à 2,408 Å avec une distance moyenne de 2,296 Å ce qui est en accord avec la somme des rayons ioniques données par Shannon (2,33 Å). Le tétraèdre de vanadium est assez régulier avec des distances V-O variant entre 1,678 et 1,768 Å et une distance moyenne V-O de 1,715 Å. Ces distances sont proches de celles observées dans la structure de Na_{1/3}Cd_{1/3}□_{1/3}CdVO₄. Les sommes des valences de liaison pour les positions Cd1 et V sont respectivement égales à 2,13 et 5,1 et sont en bon accord avec les degrés d'oxydation attendus, +2 et +5. L'environnement de Cd2 est un tétraèdre distordu dans lequel les distances varient de 2,283 Å à 2,392 Å. Si on considère les quatre distances Cd2-O les plus courtes, la somme des valences de liaison est égale à 1,26, valeur très éloignée de celle attendue. Même si l'on considère les dix plus petites distances Cd2-O, la valence calculée n'est égale qu'à 1,49. Dans le cas des ions d¹⁰ (Ag⁺, Cu⁺, Cd²⁺) des valences plus faibles que les valeurs attendues sont parfois calculées et ceci est attribué à du désordre local ou de la mobilité. Cette faible valeur de la valence du cadmium (site Cd2) est peut-être à l'origine de la difficulté de synthèse de Cd₃V₂O₈.

Tableau 12 : Distances inter-atomiques (en Å) et sommes des valences des liaisons dans Cd_{1/2}□_{1/2}CdVO₄.

	Distances	BV	BVS
Cd1-O1(x2)	2,408(3)	0,256	
Cd1-O2(x2)	2,235(3)	0,409	
Cd1-O3(x2)	2,244(3)	0,399	∑ = 2,128
Cd2-O1	2,392(4)	0,267	
Cd2-O2(x2)	2,283(3)	0,359	
Cd2-O2(x2)	3,044(4)	0,046	
Cd2-O3	2,386(5)	0,272	
Cd2-O3	2,940(5)	0,061	∑ (CN = 4) = 1,257
V-O1	1,737(4)	1,195	
V-O2(iii)	1,678(3)	1,402	
V-O2(xii)	1,678(3)	1,402	
V-O3(iii)	1,768(4)	1,099	∑ = 5,098

II-2-c-Conclusion

L'étude de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ $0 \leq x \leq 1$ a montré que la substitution du lithium par le cadmium induit de fortes contraintes dans les tétraèdres à arêtes communes de la structure type Na_2CrO_4 avec une modulation de la structure et une composition limite correspondant au composé $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$ ($x = 2/3$). Dans le système homologue au sodium, aucune phase modulée n'a été observée. La substitution du sodium par le cadmium déstabilise la structure type Na_2CrO_4 qui transite vers la structure maricite. Du fait de ce changement structural, l'étude des compositions pour $x > 2/3$ a été possible et a permis de prédire la structure de type maricite de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ ($x = 1$). Les différentes analyses par diffraction des RX sur poudre et sur monocristal ainsi que par microsonde électronique ont montré que la synthèse de $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ n'est pas triviale. Il a été montré que la fiche JCPDS n° 28-0203 correspond au mélange des trois phases : $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$ et $\text{Cd}_9\text{V}_4\text{O}_{19}$.

Références du chapitre 2

- [1] M. Ben Amara, thèse, Université de Bordeaux 1, (1979).
- [2] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* (1988), **23**, 447.
- [3] Petricek, V.; M. Dusek, M.: The crystallographic computing system Jana 2000, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- [4] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* (1987), **20**, 79.
- [5] J. F. Berar, G. Baldinozzi, *J. Appl. Crystallogr.* (1993), **26**, 128.
- [6] A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M Schreurs: An intensity evaluation method: EVAL-14. *J. Appl. Cryst.* (2003), **36**, 220-229.
- [7] P. M. De Wolff: The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures. *Acta Crystallogr.* (1974), **A30**, 777-775.
- [8] J. K. Nimmo: Sodium chromate(II) at 296 K (neutron). *Acta Crystallogr.* (1981), **B37**, 431-433.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* (1976), **A32**, 751.
- [10] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* (1985), **B41**, 244.
- [11] R. Enjalbert, J. Galy: A refinement of the structure of V₂O₅ *Acta Crystallogr.* (1986), **C42**, 1467-1469.
- [12] S. C. Abrahams, P. Marsh, J. Ravez, *Acta Crystallogr* (1983), **C39**, 680-683.

CHAPITRE 3

Les Phosphates et les Vanadates $A^{+I}A'^{+II}B^{+V}O_4$

(A = alkalin, Cu, Ag; A' = Mn, Cu; B = P, V)

Dans le premier chapitre qui est relatif à l'étude bibliographique des composés $AA'BO_4$, il a été noté que peu de vanadates possédant cette formulation générale avaient été mis en évidence à ce jour. Cependant il a été montré dans le chapitre précédent que certains d'entre eux ont des structures qui dérivent de celle de Na_2CrO_4 et présentent des caractéristiques structurales intéressantes avec notamment l'existence de modulations structurales commensurables ou incommensurables. L'augmentation de la taille du contre-ion A devrait entraîner des changements structuraux comme ceux observés pour les phosphates. Il a été donc entrepris de compléter l'étude des vanadates de formulation générale $AA'VO_4$ par la synthèse de la série $AMnVO_4$ ($A = Na, K, Rb, Cu, Ag$). Afin de comparer les évolutions structurales entre ces composés et leurs homologues phosphates, nous avons également complété la série $AMnPO_4$ avec les deux composés $RbMnPO_4$ et $AgMnPO_4$. Les différents membres de cette série ont pu être synthétisés à la seule condition que les préparations soient effectuées sous atmosphère inerte (argon) ou en tubes scellés et ceci afin d'éviter toute oxydation du manganèse. Diverses tentatives dans nos conditions expérimentales n'ont pas permis de remplacer Mn^{+2} par les cations Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} . Au delà de ces études structurales, nous nous sommes attachés à étudier les propriétés magnétiques de ces composés afin de les interpréter à partir de modèles magnétiques relativement simples. A côté de ces travaux, il nous a semblé intéressant d'étudier tant sur la plan structural que sur celui des propriétés magnétiques, le composé $AgCuPO_4$ qui présente deux variétés allotropiques (la transition de phase se situe vers 848 K).

La dernière partie de ce chapitre est relative à des essais de synthèse de nouveaux phosphates $LiA'PO_4$ à partir de composés $AA'PO_4$ ($A = Na, K, Ag$), par réaction d'échange principalement en milieu sel fondu. Notre but était de synthétiser de nouveaux phosphates à base de lithium avec des structures différentes de celle de l'olivine. En effet comme cela a été expliqué dans le chapitre 1, les phosphates de lithium et notamment $LiFePO_4$ font l'objet d'un grand intérêt de la part des électrochimistes du solide car ce dernier composé est un candidat prometteur comme cathode dans les batteries lithium-ion.

I-CuMnVO₄

I-1-Synthèse

CuMnVO₄ a été préparé par réaction à l'état solide à partir des produits de départ MnO, CuO, V₂O₅ et V₂O₃ dans le rapport stœchiométrique 4:4:1:1. V₂O₃ est préparé par réduction de V₂O₅ sous hydrogène à 600°C durant 6h de traitement. La réaction d'oxydoréduction qui a lieu entre V₂O₃ et CuO implique l'oxydation du vanadium qui passe du degré d'oxydation +3 à +5 et la réduction du cuivre du degré d'oxydation +2 à +1, donnant ainsi l'équilibre de charges : Cu^{+I}Mn^{+II}V^{+V}O^{-II}₄. Le mélange a été broyé dans un mortier en agate puis chauffé sous flux d'argon à 750°C durant trois jours. Plusieurs broyages intermédiaires ont été effectués afin de s'assurer de la pureté du produit réactionnel. A chacune de ces étapes un contrôle de l'évolution de la réaction a été effectué par diffraction des rayons X sur poudre. Le degré de pureté de la poudre utilisée pour les mesures magnétiques et les mesures de chaleur spécifique a été vérifié par analyse Rietveld des données de diffraction des rayons X et par analyse spectroscopique à l'aide d'une microsonde de Castaing (appareil CAMECA SX100). Une chauffe de 2 grammes de poudre de CuMnVO₄ à 950°C pendant 12 heures suivie d'un refroidissement lent (2°C h⁻¹) jusqu'à la température ambiante ont permis d'obtenir des monocristaux de dimensions suffisantes pour des études par diffraction X sur monocristal.

I-2-Determination structurale

I-2-a-Collecte des données

Un monocristal de dimensions 0,05mm × 0,031mm × 0,022mm a été sélectionné et mesuré sur un diffractomètre Enraf-Nonius Kappa CCD avec une anticathode au molybdène. Tous les traitements des données ont été faits avec le logiciel EVAL-14 [1]. Les détails de l'enregistrement sont donnés dans l'annexe 3 (Tableau A). L'affinement a été mené avec le programme JANA2000. Une correction d'absorption de type gaussienne a été appliquée à partir du faciès du cristal déterminé à l'aide de la caméra du microscope du diffractomètre.

I-2-b-Affinements

Les conditions d'extinctions observées correspondent au groupe d'espace *Cmcm* analogue à celui de LiMnVO₄ [2] de structure type Na₂CrO₄. Les positions atomiques de ce dernier composé ont été utilisées comme modèle de départ pour l'affinement. En considérant des paramètres de déplacement atomique (PDA) anisotropes les facteurs de fiabilité

convergent vers les valeurs $R(F) = 0,0356$ et $R_w(F^2) = 0,1091$ pour 25 paramètres affinés et 433 réflexions observées. Les résidus de Fourier différence sont compris dans l'intervalle $[-1,77, +2,12 \text{ e}^-/\text{\AA}^3]$. Les positions atomiques affinées ainsi que les PDA sont donnés respectivement dans le tableau 1 et dans l'annexe 3 (Tableau B). La valeur de la composante U^{11} du cuivre est relativement élevée (i.e., $0,047 \text{ \AA}^2$), ce type de comportement est fréquemment observé pour des ions d^{10} comme Ag^+ ou Cu^+ . Sur les cartes de Fourier différence aucun éclatement de position n'a été observé. Afin de décrire au mieux cette forte agitation thermique, un développement du facteur de Debye-Waller jusqu'au 4^{ème} ordre a été introduit et ceci a amené les facteurs de reliabilité aux valeurs $R(F) = 0,0309$ et $R_w(F^2) = 0,0915$ pour 34 paramètres affinés avec des résidus de Fourier différence compris entre $-1,06$ et $+1,31 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Comme les fonctions de probabilité de densité du cuivre déterminées au cours des deux affinements sont très proches, le premier affinement avec des PDA anisotropes pour toutes les positions a été choisi comme modèle final.

Tableau 1 : Positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique de CuMnVO₄.

Atomes	Sites	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Cu	4c	0	0,32230(13)	3/4	0,0291(3)
Mn	4a	0	0	1/2	0,0094(2)
V	4c	0	0,64184(10)	3/4	0,0075(2)
O1	8g	0,2473(5)	0,4748(3)	1/4	0,0115(7)
O2	8f	0	0,2438(3)	0,4625(4)	0,0131(7)

I-3-Description structurale de CuMnVO₄

La structure de CuMnVO₄ est caractérisée par des chaînes MnO₄ parallèles à l'axe **c**, constituées d'octaèdres MnO₆ qui partagent une arête commune (Figure 1). Ces chaînes sont liées entre elles, dans le plan (**b**, **c**), par une double chaîne de tétraèdres CuO₄ et VO₄. Ces dernières sont formées par une alternance de tétraèdres CuO₄ et VO₄ liés par un sommet le long de l'axe **c** (Figure 1b). La cohésion des chaînes de tétraèdres CuO₄ et VO₄ est assurée par la mise en commun d'une arête selon la direction de l'axe **a**, comme le montre la figure 2.

Les distances inter-atomiques dans les polyèdres MnO₆, VO₄ et CuO₄ sont données dans le tableau 2. Les distances moyennes Mn-O, V-O et Cu-O sont respectivement de 2,174 Å, 1,729 Å et 2,121 Å, et en parfait accord avec les valeurs estimées à partir des rayons ioniques de Mn²⁺, V⁵⁺, Cu⁺ et O²⁻ [3]. Le calcul avec la méthode de Brown, des valences de liaison [4] donne des valences égales à 2,13, 4,92 et 1,08 pour Mn²⁺, V⁵⁺ et Cu⁺, respectivement. Celles-ci confirment l'équilibre de charge attendu.

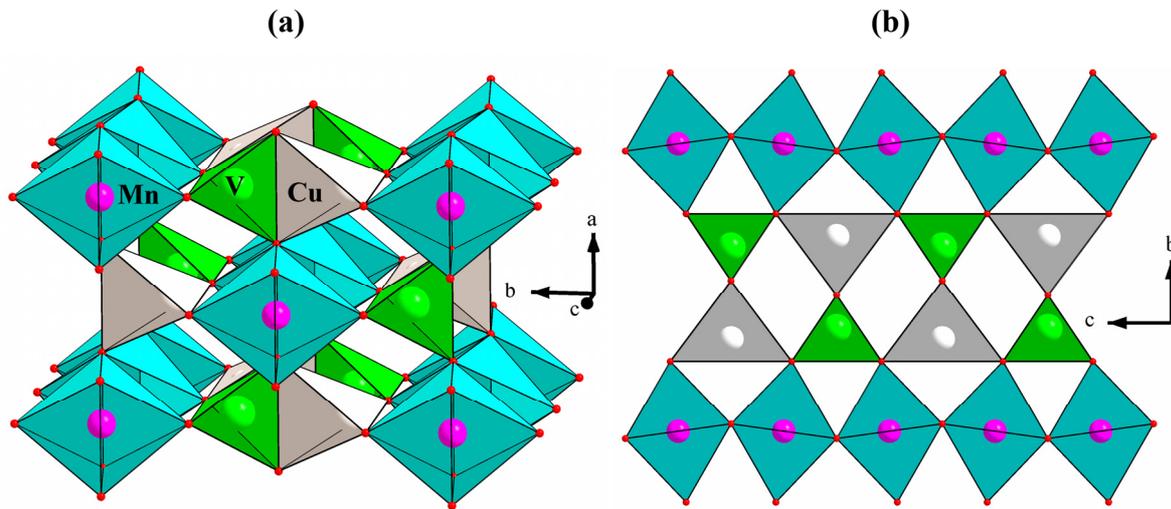


Figure 1 : Structure de CuMnVO₄ selon l'axe **c** (a) et selon l'axe **a** (b).

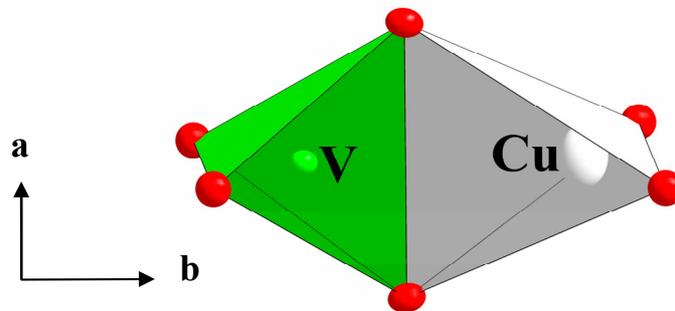


Figure 2 : Vue en perspective du dimère (CuVO₆).

Le fait qu'il existe une arête commune entre les tétraèdres CuO₄ et VO₄ entraîne une distance Cu⁺-V⁵⁺ courte. Afin que cette distance Cu⁺-V⁵⁺ soit convenable dans chaque dimère (CuVO₆), les ions Cu⁺ et V⁵⁺ se déplacent vers les arêtes extérieures des tétraèdres et se situent ainsi à une distance de 2,814Å (Figure 2). Le déplacement de l'ion Cu⁺ du centre du tétraèdre est deux fois plus important que celui observée pour V⁵⁺. Cette différence de déplacement des cations a été aussi observée dans les phases LiMnVO₄ [2], CuCdVO₄ [5] et [Li_{1/3}Cd_{1/3}□_{1/3}]CdVO₄ [6] et ceci pour deux raisons :

-La première est que le tétraèdre VO₄ est beaucoup plus petit que les tétraèdres CuO₄ compte tenu de la différence de rayon ionique et de charge de V⁵⁺ par rapport à Cu⁺. Par ailleurs, toutes les orbitales d de V⁵⁺ sont vides ce qui augmente l'interaction covalente avec les orbitales p des anions oxygène O²⁻ entourant l'ion V⁵⁺. La stabilité maximale de ces interactions est atteinte lorsque les interactions de V⁵⁺ avec les quatre ions O²⁻ sont équivalentes c'est-à-dire lorsque l'ion V⁵⁺ est au centre du tétraèdre [7].

-La seconde raison est que les ions Cu⁺ occupent des sites plus grands, qu'ils sont beaucoup moins chargés que V⁵⁺ et forment donc des liaisons moins covalentes avec les atomes d'oxygène ce qui rend leurs déplacements du centre du tétraèdre plus faciles.

Tableau 2 : Distances inter-atomiques (en Å) et angles (en degrés) dans la structure de CuMnVO₄.

	Distances		Angles	
Cu-O1 (×2)	2,289(3)	O1-Mn-O1	84,23(8)	
Cu-O2 (×2)	1,969(3)	O1-Mn-O2	88,90(9)	
Mn-O1 (×4)	2,181(2)	O1-Cu-O1	77,39(11)	
Mn-O2 (×2)	2,160(3)	O1-Cu-O2	105,92(7)	
V-O1 (×2)	1,762(3)	O2-Cu-O2	138,85(14)	
V-O2 (×2)	1,694(3)	O1-V-O1	108,63(14)	
Cu...V	2,8142(15)	O1-V-O2	110,30(7)	
		O2-V-O2	107,02(15)	

I-4-Propriétés magnétiques

I-4-a-Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique a été mesurée avec un magnétomètre Quantum Design à détecteur SQUID (voir annexe 4), dans le domaine de température 2 K-340 K sous un champ magnétique de 5 kOe. Le refroidissement de l'échantillon avec ou sans champ magnétique ne montre aucune hystérèse du comportement magnétique. Les corrections diamagnétiques ont été appliquées selon les tables de Pascal [8].

La susceptibilité magnétique χ de CuMnVO₄ en fonction de T est présentée sur la figure 3. La courbe χ^{-1} en fonction de T montre que CuMnVO₄ possède un comportement paramagnétique dans l'intervalle de température 100 K à 340 K (Figure 3).

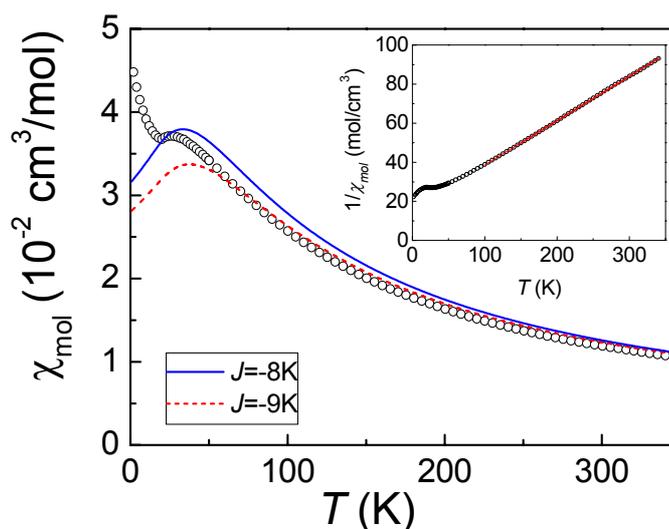


Figure 3 : Susceptibilité magnétique de CuMnVO₄ (○) et susceptibilité calculée pour une chaîne classique de Heisenberg ($S = 5/2$) avec une constante d'échange -8 K (courbe en ligne continue bleue) et une constante d'échange -9 K (courbe en pointillés rouges). La susceptibilité magnétique inverse est présentée avec un paramétrage de type Curie-Weiss (ligne continue rouge).

Au dessus de 100 K la susceptibilité suit une loi de type Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1)$$

avec $\theta = -70(1)$ K et $C = 4,41 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{K}$.

La valeur négative de θ indique que des interactions antiferromagnétiques sont prédominantes entre les ions Mn^{2+} ($S = 5/2$). Le moment magnétique effectif μ_{eff} calculé à partir de la constante de Curie est égal à $5,94(1) \mu_{\text{B}}$, ce qui est en parfait accord avec la valeur « spin seul » de $5,92 \mu_{\text{B}}$ attendue pour un ion Mn^{2+} (d^5) haut spin. L'évolution de la susceptibilité montre un maximum à environ 25 K et un minimum local à environ 20 K suivie d'une augmentation pour les basses températures.

Dans l'approximation du champ moyen, la température paramagnétique de Curie-Weiss θ est donnée par [9] :

$$\theta = \frac{zS(S+1)}{3} \frac{J}{k_{\text{B}}}, \quad (2)$$

où $S = 5/2$ pour Mn^{2+} (d^5) haut spin, J est le paramètre d'échange de spin entre deux sites magnétiques adjacents et z est le nombre de sites magnétiques les plus proches autour d'un site magnétique donné. On utilise la convention dans laquelle l'Hamiltonien d'échange entre deux centres magnétiques i et j s'écrit $\mathbf{H} : -J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$.

Si on considère que les interactions d'échange dans CuMnVO_4 sont dominées par les interactions intra-chaînes J_{intra} , alors $z = 2$. Avec $\theta = -70(1)$ K, $z = 2$ et $S = 5/2$, on obtient $J_{\text{intra}}/k_{\text{B}} \approx -12$ K à partir de l'équation (2).

I-4-b-Simulation de la susceptibilité magnétique : Modèle 1D

Si l'on considère que les interactions d'échanges intra-chaînes sont prédominantes, la susceptibilité magnétique peut être décrite par un modèle de chaîne de type Heisenberg. La susceptibilité magnétique d'une chaîne de spin classique ($S \geq 5/2$) de type Heisenberg est donnée par la relation :

$$\chi_{\text{CH}} = \left(\frac{C}{T} \right) \frac{1 + u(T)}{1 - u(T)} \quad (3)$$

avec $u(T) = \coth K - 1/K$, $K = J_{\text{intra}}S(S+1)/k_{\text{B}}T$, la constante de Curie $C = Ng^2\mu_{\text{B}}^2S(S+1)/3k_{\text{B}}$ [10,11] et $g = 2$.

La figure 3 montre la simulation de la susceptibilité magnétique à partir de l'équation (3) avec $J_{\text{intra}}/k_B = -8$ K (courbe en bleu) et -9 K (courbe en rouge). Les deux courbes simulées ne décrivent qu'approximativement l'évolution expérimentale de la susceptibilité magnétique. Ce résultat signifie que ce modèle de chaîne simple n'est pas adéquat pour décrire précisément le comportement magnétique de CuMnVO₄. Ceci implique donc l'existence de couplages inter-chaînes non négligeables.

I-4-c-Mesures de chaleur spécifique

Pour vérifier l'existence d'un tel ordre, des mesures de chaleur spécifique ont été entreprises en collaboration avec Reinhard Kremer de l'institut Max Planck de Stuttgart (Allemagne). Ces mesures ont été effectuées entre 4 K et 250 K, avec un calorimètre de type Nernst, en utilisant une méthode de chaleur pulsée dans des conditions quasi-adiabatiques [12]. La chaleur spécifique du composé CuCdVO₄ [5] a été utilisée comme référence car ce composé est isotype et ne possède pas de cations magnétiques. Sur la figure 4 est tracée la courbe de chaleur spécifique de CuMnVO₄ qui présente une anomalie de type λ vers 19,3 (3) K. Le minimum local observé sur la courbe χ vs T (Figure 3) est donc associé à une transition de phase magnétique avec des couplages antiferromagnétiques tridimensionnels.

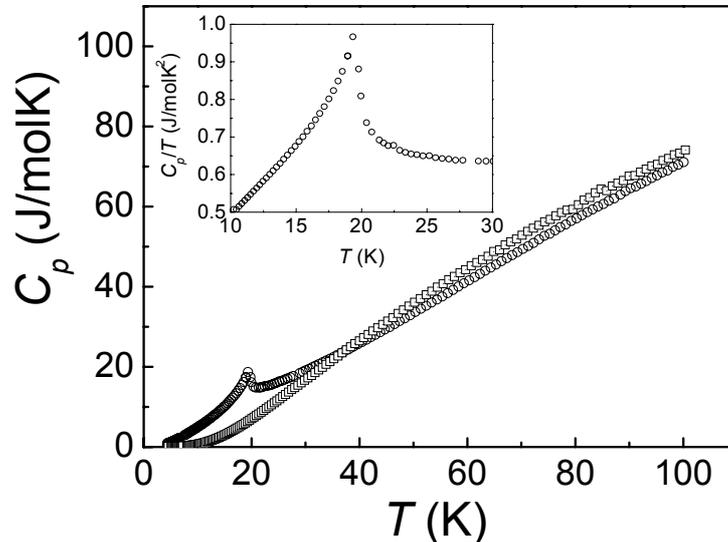


Figure 4 : Courbes de chaleurs spécifiques $C_p(T)$ de CuMnVO₄ (\circ) et de CuCdVO₄ (\square). La courbe C_p/T vs T est présentée dans l'encart au voisinage de la transition de phase ($T_N = 19,3$ K).

L'entropie magnétique obtenue après l'intégration de la courbe $C_m(T)/T$ montre que l'entropie magnétique totale par unité formulaire de CuMnVO₄, $R \ln(2S + 1) = R \ln 6$ est plus faible que la valeur attendue d'environ 30%. Ce résultat est cependant acceptable compte tenu de la difficulté à estimer de façon précise la contribution des phonons.

I-4-d-Simulation de la susceptibilité magnétique : Modèle 3D

L'ordre magnétique à longue distance peut être attribué aux interactions entre les chaînes de manganèse. On associera à ces interactions une température θ_{inter} . Pour estimer θ_{inter} , il est nécessaire d'éliminer la contribution à très basse température qui peut être attribuée soit à une impureté paramagnétique soit à des effets de bouts de chaînes. De façon pratique, cette contribution observée à basse température a été estimée sous la forme $x_{imp} \times C/T$. Le modèle théorique de la susceptibilité observée $\chi'(T)$ peut donc se mettre sous la forme :

$$\chi'(T) = (1 - x_{imp}) \frac{\chi_{CH}(T)}{1 - \theta_{inter} \left[\frac{\chi_{CH}(T)}{C} \right]} + x_{imp} C/T, \quad (4)$$

où $\chi_{CH}(T)$ est donnée par l'équation (3). Par analogie avec l'équation (2), θ_{inter} donne la constante de couplage inter-chaîne J_{inter} avec $z_{inter} = 4$. x_{imp} correspond à la fraction molaire de la contribution basse température avec $C = 4,38 \text{ cm}^3\text{K/mol}$.

A partir de l'équation (4), la susceptibilité magnétique au dessus de la température $T = 20 \text{ K}$ a été simulée avec les paramètres suivants : $x_{imp} = 0,01$, $\theta_{inter} = -22 (1) \text{ K}$, $J_{inter}/k_B = -2(1) \text{ K}$ et $J_{intra}/k_B = -7,0(3) \text{ K}$ (Figure 5). Il apparaît que le couplage inter-chaînes est à peu près quatre fois plus faible que le couplage intra-chaînes.

Cependant, le modèle utilisé n'est rigoureux que si J_{inter} est beaucoup plus faible que J_{intra} de l'ordre de 10%. Dans notre cas la valeur de J_{inter} obtenue est relativement élevée par rapport à J_{intra} .

Comme il a été montré précédemment la partie haute température suit une loi Curie-Weiss avec $\theta = -70 \text{ K}$ (Figure 3). Cette température peut être considérée comme la somme de deux contributions l'une correspondant aux interactions intra-chaînes (θ_{intra}) et l'autre aux interactions inter-chaînes (θ_{inter}). On peut donc écrire que $\chi' = \frac{C}{T - (\theta_{intra} + \theta_{inter})}$ pour $T \geq 100 \text{ K}$.

Les résultats de la simulation ont conduit à $\theta_{inter} = -22 \text{ K}$ et $J_{intra}/k_B = -7 \text{ K}$ (Figure 5). A partir de cette valeur de $J_{intra}/k_B = -7 \text{ K}$ et en utilisant l'équation (2) la valeur de θ_{intra} a été estimée à -42 K . Il en résulte une valeur calculée $\theta = \theta_{intra} + \theta_{inter} = -64 \text{ K}$ qui est très proche de la valeur observée de -70 K . On peut donc en conclure que le modèle décrit par l'équation (4) permet d'avoir une bonne estimation des différentes interactions antiferromagnétiques au sein de la phase CuMnVO₄.

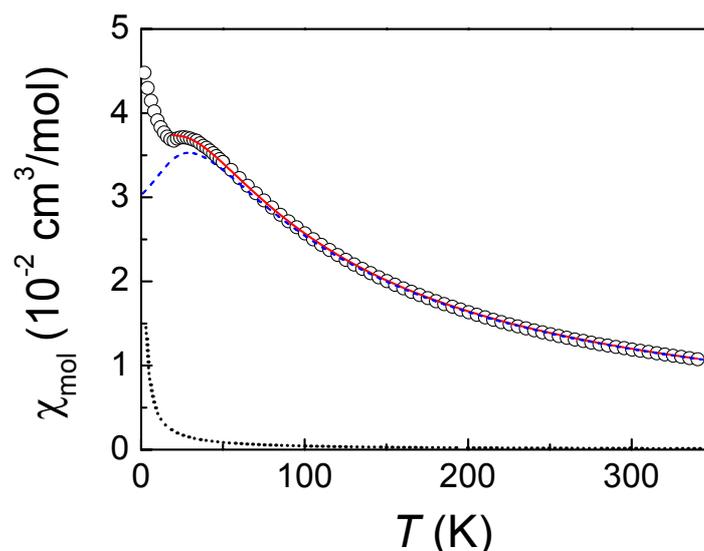


Figure 5 : Susceptibilité magnétique expérimentale de CuMnVO₄ (○) et susceptibilité modifiée tenant en compte des couplages inter-chaînes données par l'équation (3) (courbe en ligne continue rouge). La courbe en pointillés bleu représente la susceptibilité modifiée qui tient compte seulement des couplages inter-chaînes. La courbe en pointillés noirs représente la contribution à basse température ($x_{\text{imp}} = 0,01$).

I-5-Conclusion

Dans le système ternaire Cu₂O-MnO-V₂O₅ la phase CuMnVO₄ de structure type Na₂CrO₄ a été isolée. Ce nouveau composé est caractérisé par des chaînes infinies d'octaèdres à arêtes communes de composition MnO₄. Les ions Mn²⁺ au sein de ces chaînes sont couplés entre eux antiferromagnétiquement. Les mesures de chaleur spécifique montrent qu'il y a une mise en ordre 3D antiferromagnétique vers 20 K. Cette observation est en accord avec la simulation de la susceptibilité magnétique qui a montré que les interactions intra-chaînes et inter-chaînes sont antiferromagnétiques et que les interactions inter-chaînes ne sont pas négligeables par rapport aux interactions intra-chaînes.

II-NaMnVO₄ et AgMnVO₄

II-1-Synthèses

II-1-a-NaMnVO₄

NaMnVO₄ a été synthétisé à partir du vanadate NaVO₃ et de l'oxyde MnO. Le métavanadate NaVO₃ a été préparé par chauffage sous O₂ à 600°C à partir de Na₂CO₃ et V₂O₅ en quantités stœchiométriques. Les synthèses ont été effectuées en tubes d'or scellés sous

vide. NaMnVO₄ à l'état pulvérulent a été obtenu après une chauffe à 500°C durant 120h puis un traitement thermique, à 650 °C durant 24h suivi d'une trempe dans l'eau. La pureté du produit réactionnel a été suivie par diffraction des RX comme cela est montré dans l'annexe 3 (Figure A). Les cristaux de NaMnVO₄ ont été obtenus par chauffage de la poudre à 950°C pendant 5h suivi d'un refroidissement lent à la vitesse de 2°C h⁻¹ jusqu'à la température ambiante. Il a été observé par diffraction des RX une différence notable entre les diffractogrammes de la poudre obtenue avant fusion et après fusion (poudre obtenue par broyage des cristaux). Les courbes d'analyse thermique ATD (Figure 6) confirment la décomposition de la phase NaMnVO₄ à la fusion qui se traduit par deux pics supplémentaires (vers 490°C et 540°C) lors du refroidissement.

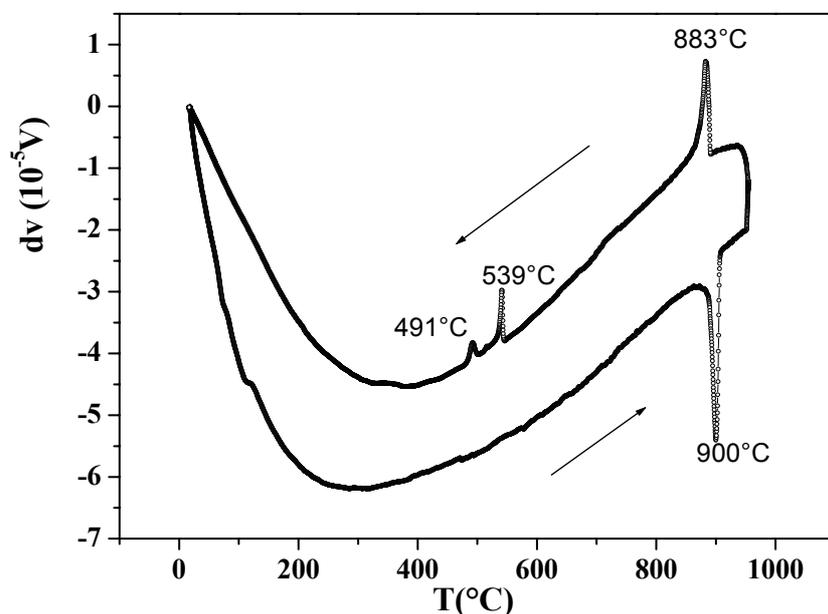


Figure 6 : Courbes d'analyse thermique ATD de la phase NaMnVO₄.

PS : L'une des phases de décomposition correspond au nouvel oxyde ternaire Na₃MnV₂O_{7,5} dont nous avons déterminé la structure mais qui ne fera pas l'objet de ce manuscrit. On peut cependant indiquer que cette phase correspond à une structure type pérovskite lacunaire en oxygène.

L'analyse à la microsonde du produit après cristallisation montre bien qu'il y a deux à trois morphologies différentes (Figure 7). La phase majoritaire est celle de NaMnVO₄ avec une composition moyenne Na_{1,18}Mn_{0,94}V_{0,99}O₄ alors que l'impureté est de composition moyenne Na_{3,08}Mn_{0,90}V_{2,02}O_{7,5}. Le pourcentage de sodium est surestimé car les intensités des raies émises par le sodium sont de faible intensité et leur détection et leur quantification relativement difficiles.

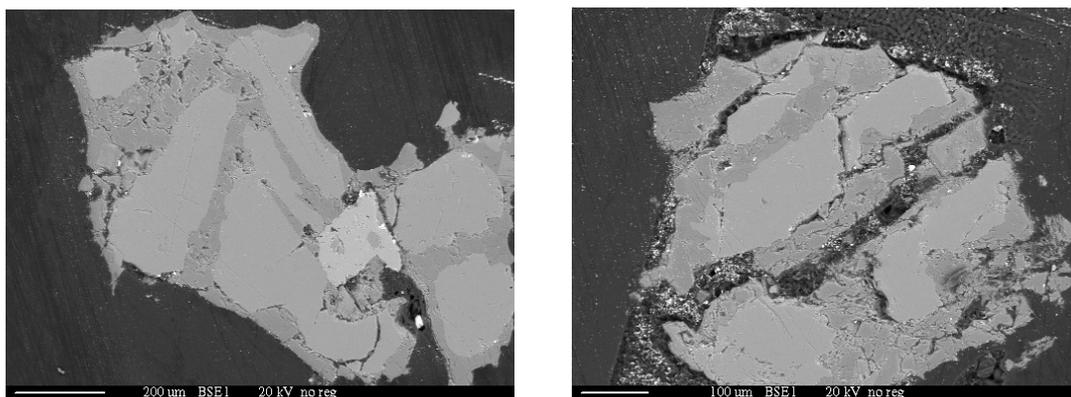


Figure 7 : Images à partir de la microsonde électronique de la poudre de NaMnVO₄ après broyage des cristaux..

II-1-b-AgMnVO₄

La phase AgMnVO₄ a été préparée par réaction à l'état solide à partir des oxydes en quantités stœchiométriques Ag₂O, MnO et V₂O₅. De nombreux essais de synthèse ont été nécessaires avant d'obtenir une poudre de pureté satisfaisante. Ainsi, des chauffes sous argon ou en tubes scellés et différents cycles de traitements thermiques (avec ou sans trempe) ont été essayés. La méthode de synthèse la plus satisfaisante s'effectue selon le processus réactionnel suivant : après une première chauffe de 24h à 500°C sous flux d'argon, la poudre est broyée, pastillée puis réchauffée à 700°C sous balayage d'argon durant 36h.

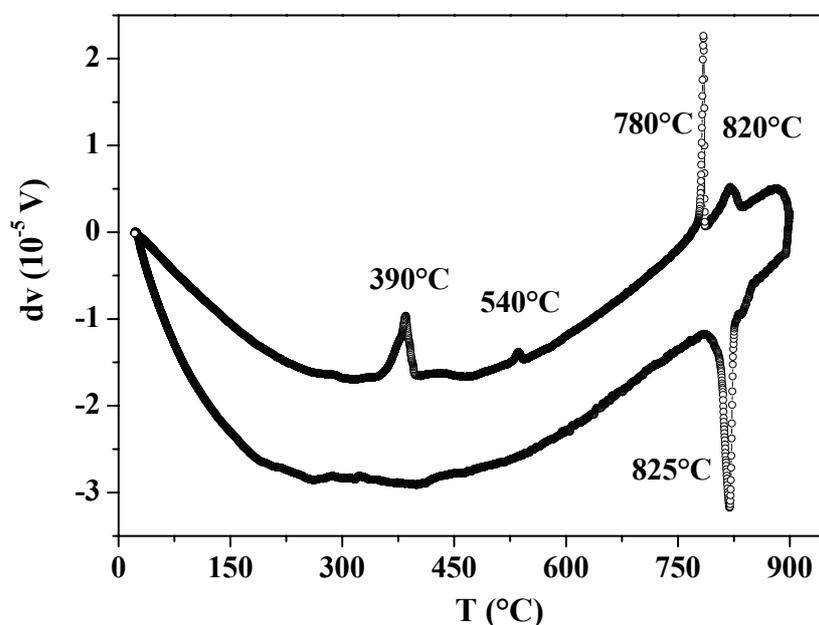


Figure 8 : Courbes d'analyse thermique ATD de AgMnVO₄.

La courbe d'analyse thermique différentielle (Figure 8) montre au cours de la montée en température un seul pic thermique à 825°C qui correspond à la fusion de AgMnVO₄. Durant

la descente en température plusieurs pics apparaissent qui sont le signe de la décomposition de la phase. En effet on n'a jamais réussi à obtenir des cristaux de AgMnVO₄. Lors de la cristallisation, AgMnVO₄ se décompose pour donner principalement Mn₂V₂O₇ [13] et d'autres phases que nous n'avons pas pu identifier pour l'instant. Les dosages à la microsonde électronique de AgMnVO₄ synthétisé à 700°C correspondent à une composition moyenne Ag_{0,95}Mn_{1,00}V_{1,01}O₄.

II-2-Détermination structurale de NaMnVO₄

Les détails de l'enregistrement sont donnés dans l'annexe 3 (Tableau C). Les conditions d'extinctions observées sont en accord avec le groupe d'espace *Pnma*. Les positions atomiques des atomes ont été trouvées par la méthode directe à l'aide du programme Sir97. Des synthèses de Fourier différence ont été nécessaires pour déterminer les positions des atomes d'oxygène. En appliquant des paramètres de déplacement atomique (PDA) anisotropes à tous les atomes, les facteurs de reliabilité convergent vers $R(F) = 0,0304$ et $R_w(F^2) = 0,0538$ pour 41 paramètres affinés et 807 réflexions observées, avec des résidus de différence de Fourier compris dans l'intervalle $[-1,41, +1,40 \text{ e.Å}^{-3}]$. Les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique (PDA) affinés sont donnés respectivement dans les Tableaux 3 et l'annexe 3 (Tableau D).

Tableau 3 : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique de NaMnVO₄.

Atomes	Sites	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Na	4c	0,14622(12)	-1/4	0,51349(15)	0,0161(2)
Mn	4a	1/2	0	1/2	0,01109(8)
V	4c	0,18090(3)	1/4	0,52042(5)	0,00618(7)
O1	4c	0,36336(15)	1/4	0,5585(3)	0,0100(3)
O2	4c	0,12308(15)	1/4	0,2112(3)	0,0121(4)
O3	8d	0,11606(11)	0,44536(16)	0,67228(18)	0,0138(3)

II-3-Détermination structurale de AgMnVO₄

La structure cristalline a été déterminée à partir d'un diaffractogramme des RX sur poudre et affinée par la méthode Rietveld en utilisant le programme Jana2000. Les paramètres de la maille orthorhombique ont été déterminés à l'aide du programme Dicvol [14] ($a = 9,5796(9) \text{ Å}$, $b = 6,8544(6) \text{ Å}$ et $c = 5,3751(5) \text{ Å}$). Ces paramètres sont très similaires à ceux

du composé AgCdVO₄ qui cristallise dans la structure maricite ($a = 9,7859(12)\text{\AA}$, $b = 6,9939(10)\text{\AA}$ et $c = 5,4391(10)\text{\AA}$) [15]. L'analyse du profil du diagramme des RX montre quelques pics de faibles intensités non indexés. Ces pics ont été attribués à des impuretés et sont indiqués par le symbole * sur le diffractogramme de la figure 9.

Les réflexions observées et les extinctions systématiques sont compatibles avec les groupes d'espaces Pnma et Pna2₁. L'affinement a été réalisé en considérant le groupe d'espace centrosymétrique Pnma. Les positions atomiques du composé AgCdVO₄ ont été utilisées comme modèle de départ pour l'affinement Rietveld. Suite à l'affinement des positions atomiques de tous les atomes (U_{iso} fixé par défaut à $0,03 \text{\AA}^2$), les facteurs de reliabilité ont convergé vers les valeurs $R_B = 8,17\%$, $R_p = 17,57\%$, $R_{wp} = 22,34\%$ et $\chi^2 = 3,31$. L'affinement des paramètres de déplacement atomique (PDA) isotropes des atomes lourds a fait diminuer les facteurs de reliabilité aux valeurs $R_B = 6,03\%$, $R_p = 13,65\%$, $R_{wp} = 18,14\%$ et $\chi^2 = 2,18$. L'affinement des PDA des atomes d'oxygène conduit à une valeur négative pour O1 et proche de zéro pour O3 avec des déviations standard supérieures ou de l'ordre des valeurs affinées. Par la suite les paramètres de déplacement atomique (PDA) des atomes d'oxygène ont été fixés à la valeur de $U_{\text{iso}} = 0,0126 \text{\AA}^2$ ($B_{\text{iso}} = 1 \text{\AA}^2$). Les affinements conduisent aux facteurs de reliabilités $R_B = 5,01\%$, $R_p = 13,29\%$, $R_{wp} = 17,78\%$ et $\chi^2 = 2,11$. Les conditions de l'enregistrement du diffractogramme ainsi que les paramètres de l'affinement Rietveld sont donnés dans l'annexe 3 (Tableau E). Les positions atomiques sont rassemblées dans le tableau 4 alors que sur la figure 9 sont présentés les diffractogrammes des RX expérimental et calculé ainsi que leur différence.

Tableau 4 : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique (PDA) de AgMnVO₄.

Atomes	Sites	x	y	z	$U_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Ag	4c	0,3493(5)	1/4	0,0020(13)	0,018(2)
Mn	4a	1/2	1/2	1/2	0,003(3)
V	4c	0,6795	1/4	0,0244	0,009(2)
O1	4c	0,857(4)	1/4	0,054(6)	0,012665
O2	4c	0,630(5)	1/4	-0,292(6)	0,012665
O3	8d	0,610(3)	0,443(3)	0,173(4)	0,012665

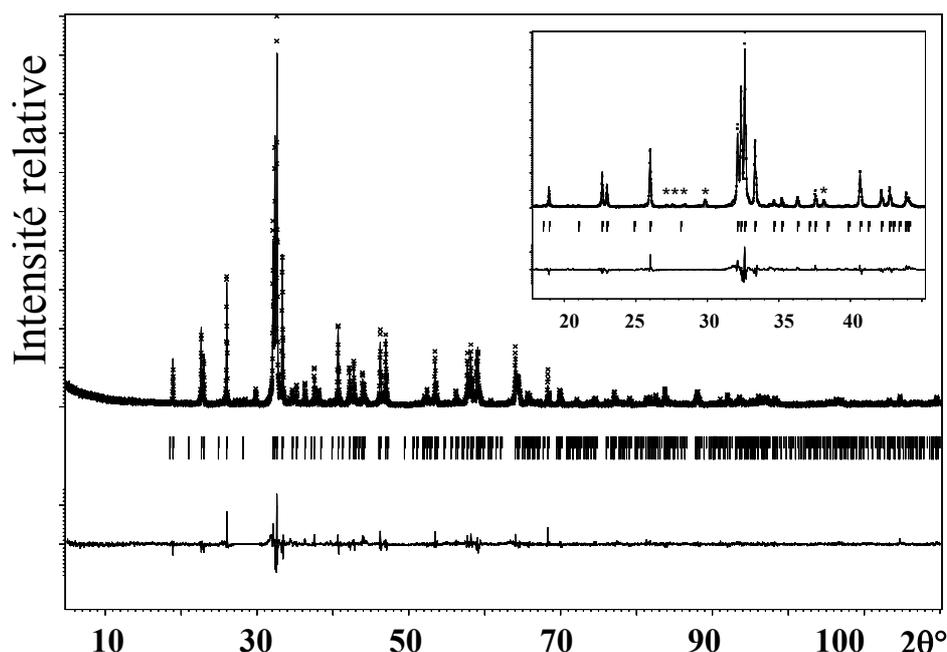


Figure 9 : Diffractogrammes des RX observé (pointillés), calculé (ligne continue) et leur différence ainsi qu'un zoom aux bas angles de AgMnVO₄. Les raies d'impuretés sont indiquées par des astérisques.

II-4-Description des structures de NaMnVO₄ et AgMnVO₄

Les structures de NaMnVO₄ et de AgMnVO₄ sont isostructurales et isotypes au type maricite (NaFePO₄) et pour cela ces structures seront décrites simultanément. Les distances inter-atomiques et les calculs de valence par la méthode de Brown [4] pour AgMnVO₄ et NaMnVO₄ sont donnés respectivement dans les tableaux 5 et 6.

Tableau 5 : Distances inter-atomiques (en Å), valences de liaison de AgMnVO₄(BV) ainsi que leurs sommes (BVS).

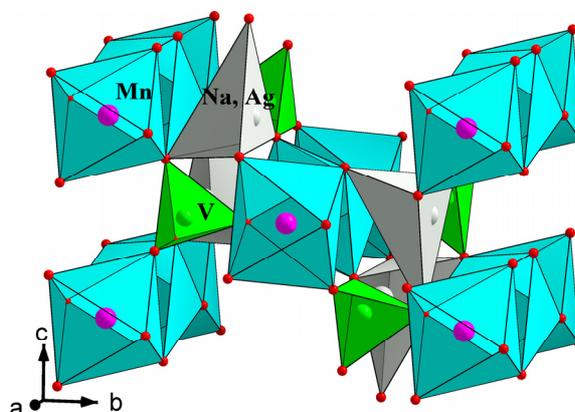
	Distances	BV	BVS
Ag-O1	2,99(3)	0,041	
Ag-O1	2,39(3)	0,206	
Ag-O2	2,38(4)	0,211	
Ag-O3×2	2,34(2)	0,236	
Ag-O3×2	2,97(3)	0,043	
			$\sum(CN = 4) = 0,89(1)$
Mn-O1×2	2,21(2)	0,321	
Mn-O2×2	2,40(3)	0,192	
Mn-O3×2	2,08(2)	0,457	
			$\sum(CN = 6) = 1,92(5)$
V-O1	1,70(4)	1,321	
V-O2	1,76(3)	1,123	
V-O3×2	1,68(2)	1,394	
			$\sum(CN = 4) = 5,2(2)$

B.V. = $e^{(r_0-r)/b}$ avec $b = 0,37$, $r_0(\text{Mn}^{\text{II}}-\text{O}) = 1,79$, $r_0(\text{V}^{\text{V}}-\text{O}) = 1,803$, $r_0(\text{Ag}^{\text{I}}-\text{O}) = 1,805$ et $r_0(\text{Na}^{\text{I}}-\text{O}) = 1,80$ [16].

Tableau 6 : Distances inter-atomiques (en Å), angles (en degré), valences de liaison (BV) ainsi que leurs sommes (BVS) dans NaMnVO₄.

	Distances	BV	BVS	Angles
Na-O1 (×1)	2,421(2)	0,189		O1-Mn-O1 180
Na-O1 (×1)	2,899(2)	0,052		O1-Mn-O2 101,98(4)
Na-O2 (×1)	2,963(2)	0,044		O1-Mn-O3 93,27(5)
Na-O2 (×1)	2,444(2)	0,177		O2-Mn-O2 180
Na-O3 (×2)	2,2784(11)	0,277 (×2)	=0,92(1) (CN=4)	O2-Mn-O3 90,04(4)
				O3-Mn-O3 180
Mn-O1 (×2)	2,1828(9)	0,346 (×2)		O1-Na-O1 176,02(7)
Mn-O2 (×2)	2,3678(10)	0,21 (×2)		O1-Na-O2 117,44(6)
Mn-O3 (×2)	2,0995(10)	1,433 (×2)	=1,97(1) (CN=6)	O1-Na-O3 111,43(3)
				O2-Na-O2 124,92(5)
V-O1 (×1)	1,7565(15)	1,132		O2-Na-O3 87,42(4)
V-O2 (×1)	1,7342(14)	1,205		O3-Na-O3 133,90(5)
V-O3 (×2)	1,6866(11)	1,372 (×2)	=5,08(1) (CN=4)	O1-V-O2 115,22(7)
				O1-V-O3 108,06(5)
				O2-V-O3 109,66(4)
				O3-V-O3 105,74(5)

La structure est formée de chaînes d'octaèdres MnO₆ partageant une arête commune. Ces chaînes sont disposées parallèlement à l'axe **b** et sont interconnectées entre elles par l'intermédiaire des tétraèdres VO₄ et AgO₄ (ou NaO₄) qui partagent des sommets (Figure 10).

**Figure 10** : Vue de la structure de NaMnVO₄ et AgMnVO₄ selon l'axe **b**.

Les distances Mn-O varient de 2,08 Å à 2,40 Å avec une distance moyenne de 2,23 Å dans AgMnVO₄ et de 2,099 Å à 2,368 Å avec une distance moyenne de 2,216 Å dans NaMnVO₄ (Tableaux 5 et 6). Ces distances sont très similaires à celles observées dans le phosphate NaMnPO₄ [17] de structure maricite et dans lequel les distances Mn-O varient de 2,077 Å à 2,397 Å avec une distance moyenne de 2,229 Å. Les tétraèdres de vanadium sont assez réguliers dans les deux structures avec des distances variant de 1,68 Å à 1,76 Å et une distance moyenne de 1,70 Å dans AgMnVO₄ et des distances variant de 1,69 Å à 1,76 Å et

une distance moyenne de 1,72 Å dans NaMnVO₄.

Dans AgMnVO₄ l'atome d'argent est lié à quatre atomes d'oxygène appartenant à quatre octaèdres MnO₆ différents formant ainsi un tétraèdre très irrégulier (Figure 11a). Les angles O-Ag-O varient de 87,5(8)° à 128,3(8)° avec une distance moyenne Ag-O de 2,36 Å. Ceci est très similaire à ce qui a été observé dans les structures de AgCdVO₄ [15] et Ag₃PO₄ [18] dans lesquelles les distances moyennes Ag-O sont respectivement égales à 2,391 Å et 2,374 Å. La somme des valences de liaison de 0,89 calculée pour l'argent est proche de la valeur attendue (Tableau 5).

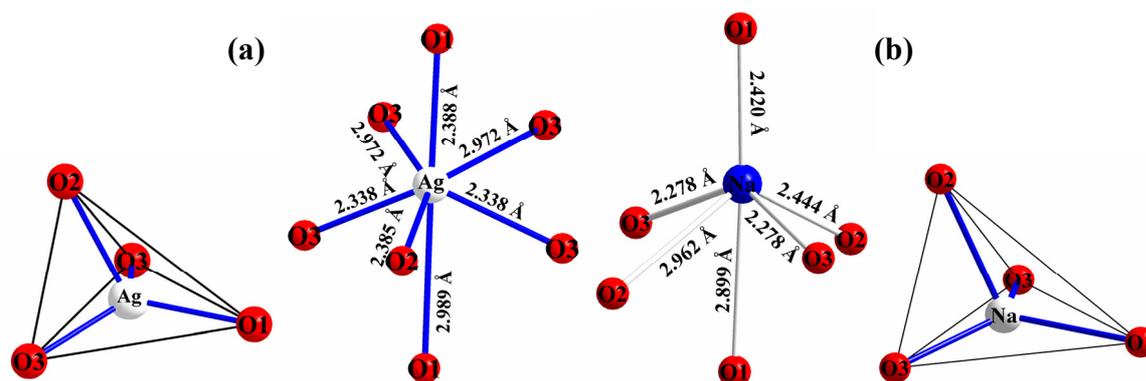


Figure 11 : Environnement de l'argent dans AgMnVO₄ (a). Environnement de Na dans NaMnVO₄ (b).

Les atomes de sodium dans la structure de NaMnVO₄ sont également dans un environnement tétraédrique assez proche (Figure 11b) de celui de l'argent avec des distances Na-O variant de 2,278 Å à 2,444 Å et une distance moyenne de 2,355 Å. Cependant il est à noter que si l'on considère les atomes d'oxygène de la deuxième sphère de coordinence, il apparaît que les environnements des atomes de sodium et d'argent sont différents comme le montre la figure 11.

II-5-Mesures magnétiques de NaMnVO₄ et AgMnVO₄

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur poudre dans les domaines de température 2 K - 340 K pour AgMnVO₄ et 2 K - 300 K pour NaMnVO₄ sous un champ de 5 kOe. Il a été vérifié que jusqu'à cette valeur la variation de l'aimantation est linéaire avec le champ magnétique appliqué. Les courbes de susceptibilité magnétique χ en fonction de la température (χ vs T) et son inverse χ^{-1} vs T sont données respectivement sur les figures 12 et 13.

Les deux composés montrent un comportement de type paramagnétique au dessus de 70 K. Au dessus de cette température la susceptibilité magnétique suit une loi de type Curie-Weiss (Figure 12) avec $\theta = -62(1)$ K et $C = 4,44 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{K}$ pour AgMnVO₄ et $\theta = -62(1)$

K et $C = 4,31 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{K}$ (Figure 13) pour NaMnVO₄. Les moments effectifs calculés μ_{eff} sont de $5,96(1) \mu_B$ et $5,87(1) \mu_B$ dans AgMnVO₄ et NaMnVO₄ respectivement. Ils sont en parfait accord avec la valeur de $5,92 \mu_B$ attendue pour un ion Mn^{2+} (d^5) haut spin.

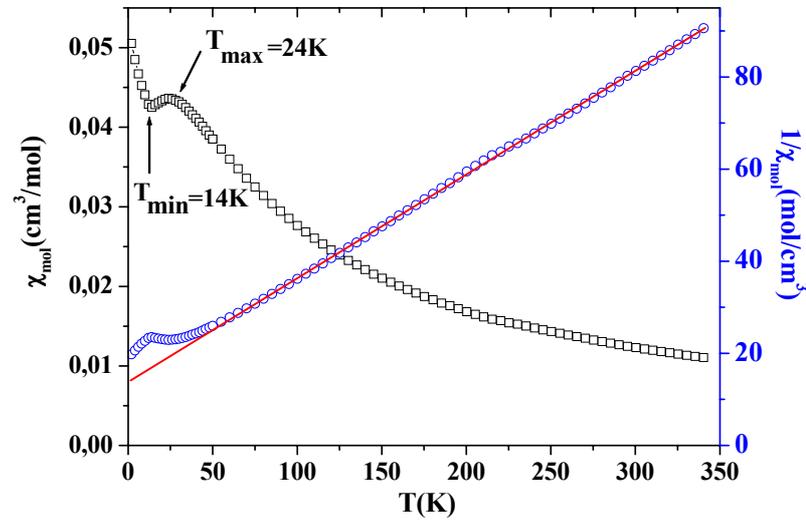


Figure 12 : Courbe de susceptibilité magnétique χ en fonction de la température et son inverse χ^{-1} vs. T de AgMnVO₄.

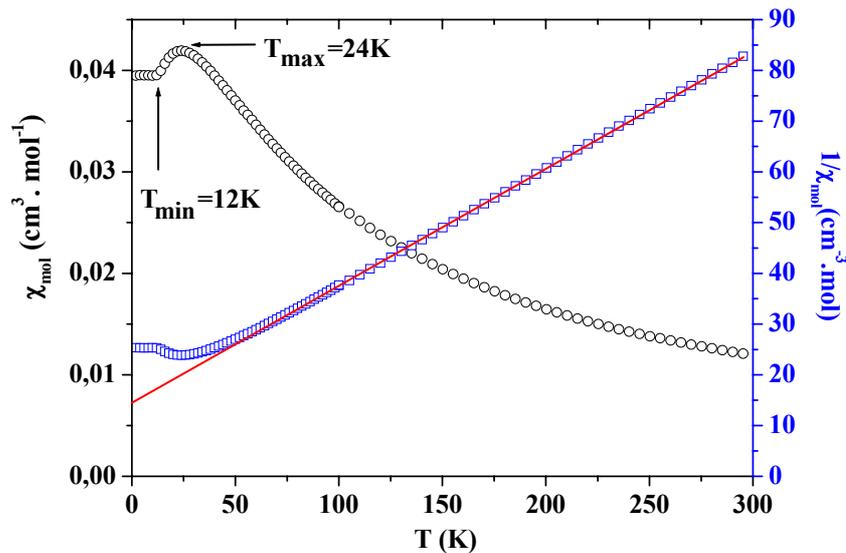


Figure 13 : Courbe de susceptibilité magnétique χ vs. Température et son inverse χ^{-1} vs. T de NaMnVO₄.

La susceptibilité magnétique de NaMnVO₄ présente un maximum vers $T_{\text{max}} = 24 \text{ K}$ et un minimum vers $T_{\text{min}} = 12 \text{ K}$. Ce minimum pourrait être associé à une mise en ordre antiferromagnétique tridimensionnelle. Afin de confirmer cette hypothèse des mesures de chaleur spécifique ont été effectuées entre 2 K et 100 K, avec un appareil PPMS Quantum Design. Comme le montre la figure 14 une anomalie de type λ est observée vers $11,8(3) \text{ K}$ qui correspond à la température de Néel. On peut donc en conclure que qualitativement la

température de $T_{\max} = 24$ K est la signature des couplages antiferromagnétiques au sein des chaînes infinies formées par les octaèdres MnO₆ de manganèse

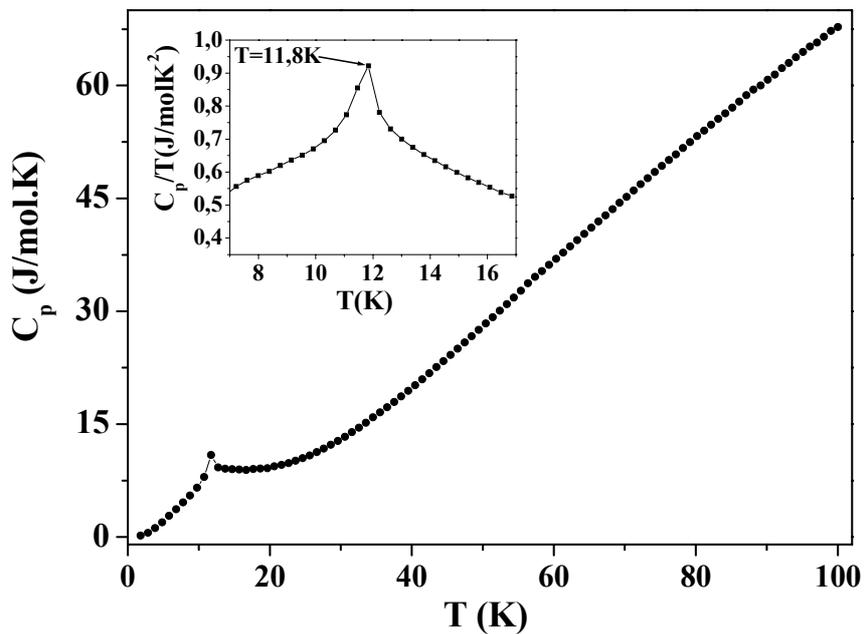


Figure 14 : Courbe de chaleur spécifique de NaMnVO₄ et zoom de C_p/T vs T (encart).

De la même façon il a été montré par les mesures de chaleur spécifique de AgMnVO₄ que la température de Néel est de 12,3 K (Figure 15). Elle est en bon accord avec le minimum de la susceptibilité magnétique observée vers $T_{\min} = 14$ K (Figure 12).

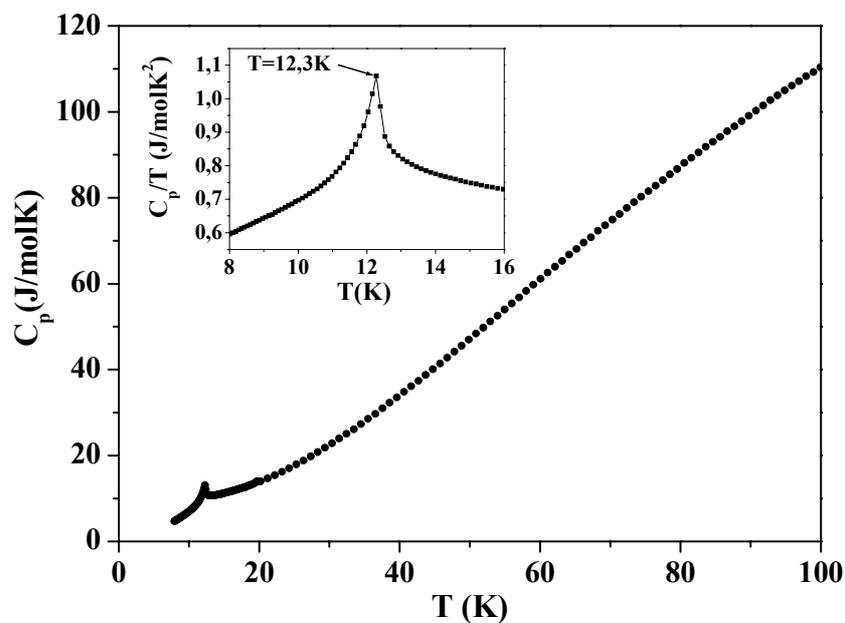


Figure 15 : Courbe de chaleur spécifique de AgMnVO₄ et zoom de C_p/T vs T (encart).

II-6-Conclusion

Les deux nouveaux vanadates NaMnVO₄ et AgMnVO₄ ont été synthétisés et présentent des structures maricite. Il n'est pas étonnant d'observer des comportements magnétiques similaires pour ces deux composés mais également proches de celui observé pour CuMnVO₄ qui est de structure type Na₂CrO₄. En effet d'un point de vue magnétique, on retrouve dans ces deux types structuraux des chaînes infinies d'octaèdres de manganèse à arêtes communes. Les modèles utilisés pour décrire l'évolution de la susceptibilité magnétique de CuMnVO₄ ont été testés pour analyser les susceptibilités magnétiques de NaMnVO₄ et AgMnVO₄. Il apparaît que le rapport des interactions inter-chaînes sur intra-chaînes J_{inter}/J_{intra} est proche de 1/2 (annexe 3, figure B1 et B2) ce qui limite très fortement la validité du modèle utilisé. On peut penser que l'agencement très différent des tétraèdres VO₄ et AO₄ entre les structures maricite et type Na₂CrO₄ joue un rôle prépondérant dans les couplages magnétiques inter-chaînes.

III-KMnVO₄

Au cours de notre étude bibliographique sur les phosphates et les vanadates de formule générale AA'BO₄ (B = P, V) (chapitre 1), Il n'a été mentionnée aucune analogie structurale entre la structure pérovskite et ces vanadates et phosphates. En effet, la formulation générale AA'BO₄ apparaît a priori très différente de celle de la pérovskite ABO₃. Cependant nous allons montrer dans ce chapitre que le nouveau vanadate KMnVO₄ présente de fortes analogies structurales avec la pérovskite.

Les oxydes ABO₃ et A₂BO₄ et leurs dérivés constituent de grandes familles dans la chimie du solide. Les pérovskites suscitent un grand intérêt depuis de très nombreuses années compte tenu de leurs très grandes flexibilités tant sur le plan de la composition que sur celui des propriétés physico-chimiques. C'est ainsi que la structure pérovskite cubique ou pseudo-cubique peut être non stœchiométrique en oxygène mais également au niveau des sites cationiques A. Une compilation relativement exhaustive des différents types de non stœchiométrie a été faite dans la référence [19]. Dans le cas des pérovskites sous stœchiométriques en oxygène la composition ABO_{3-δ} est généralement comprise entre ABO₃ et ABO_{2,5}. Cependant il est possible d'observer des phases encore plus déficitaires comme dans l'oxyde YBa₂Cu₃O_{7-δ} avec $\delta = 1$ [20-23] ou la phase LaNiO₂ [24].

Les lacunes d'atomes d'oxygène dans la structure pérovskite ABO_{3-δ} peuvent être parfaitement ordonnées. Pour $\delta = 1/2$, on peut citer pour exemple la structure du minéral

brownmillerite Ca₂FeAlO₅[25], le type Ca₂Mn₂O₅[26] et La₂Ni₂O₅[27]. D'autres pérovskites déficitaires ont été mises en évidence pour différentes valeurs de δ [28-37] et plus particulièrement pour $\delta = 1/3$ [38,39].

III-1-Synthèse

Le vanadate KMnVO₄ a été synthétisé par réaction à l'état solide à partir d'un mélange stœchiométrique de KVO₃ (V₂O₅ et K₂CO₃ à 550°C) et de MnO. Les synthèses sont effectuées en tube d'or placé dans un tube de silice scellé sous vide. Le processus thermique a consisté en une chauffe de 6 h à 450°C puis de 36 h à 700°C. Un broyage et un dernier chauffage pendant 24h à 750°C ont été nécessaires pour la synthèse finale de KMnVO₄. La chauffe de KMnVO₄ à 950°C pendant 2 heures puis un refroidissement lent (2°C h⁻¹) jusqu'à 800°C et 10°C h⁻¹ jusqu'à la température ambiante ont permis d'obtenir des monocristaux de couleur jaune (KMnVO₄) et d'autres de couleur orangé qui correspondent au nouveau vanadate ternaire K₂MnV₂O₇. *Cette dernière phase ne fera pas l'objet de ce manuscrit. Sa structure est de type melilite (Sr₂MgSi₂O₇)* [40].

III-2-Détermination structurale

Le monocristal choisi présente une forme parallélépipédique de dimensions 0,15 mm × 0,09 mm × 0,064 mm. L'ensemble des conditions de l'enregistrement est rassemblé dans l'annexe 3 (Tableau F). Les conditions d'extinctions observées correspondent au groupe d'espace $P2_1/n$. La plupart des positions atomiques a été trouvée par la méthode directe à l'aide du programme Sir97. Plusieurs synthèses de Fourier différence couplées à des cycles d'affinements ont été nécessaires pour déterminer les positions des atomes d'oxygène. En considérant des paramètres de déplacement atomique anisotropes pour l'ensemble des atomes, les facteurs de reliabilité ont convergé vers les valeurs $R(F) = 0,0304$ et $R_w(F^2) = 0,0733$ pour 254 paramètres affinés et 6818 réflexions observées avec des résidus de Fourier différence compris entre -0,72 et +1,22 e.Å⁻³. Les positions atomiques ainsi que les paramètres de déplacement atomique sont donnés respectivement dans les tableaux 7 et l'annexe 3 (Tableau G). Les principales distances inter-atomiques sont rassemblées dans le tableau 8.

Tableau 7 : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique de la structure de KMnVO₄.

Atomes	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Mn1	0,82354(2)	0,24114(4)	0,441643(12)	0,00894(6)
Mn2	0,55987(2)	0,23481(4)	0,682563(11)	0,00765(6)
V1	0,76666(3)	0,75043(5)	0,345541(13)	0,00746(7)
V2	0,13559(3)	0,27321(5)	0,463837(13)	0,00759(7)
V3	0,38596(2)	0,27248(5)	0,207757(12)	0,00632(6)
V4	0,50481(2)	0,27255(5)	0,429752(12)	0,00665(6)
Mn3	0,99521(2)	0,77983(5)	0,424076(13)	0,01036(7)
Mn4	0,38590(2)	0,25918(5)	0,561929(12)	0,01011(7)
K1	0,30508(4)	0,78492(8)	0,435752(19)	0,01744(11)
K2	0,87867(4)	0,76243(7)	0,19183(2)	0,01738(11)
K3	0,26738(4)	0,27113(7)	0,314432(18)	0,01290(10)
K4	0,94384(4)	0,28224(8)	0,31348(2)	0,02187(14)
O1	0,22459(11)	0,1180(2)	0,52017(6)	0,0125(3)
O2	0,35029(11)	0,6556(2)	0,55434(6)	0,0124(3)
O3	0,80879(12)	0,0352(2)	0,36414(6)	0,0137(4)
O4	0,00444(12)	0,1322(2)	0,45036(7)	0,0168(4)
O5	0,55846(11)	0,4996(2)	0,61322(6)	0,0127(4)
O6	0,11946(11)	0,5769(2)	0,47788(6)	0,0115(3)
O7	0,85518(11)	0,5560(2)	0,39432(6)	0,0117(3)
O8	0,45451(13)	0,2490(2)	0,49008(6)	0,0147(4)
O9	0,57138(12)	0,9704(2)	0,74905(6)	0,0127(4)
O10	0,77501(13)	0,6824(3)	0,27941(6)	0,0184(4)
O11	0,73998(11)	0,2229(2)	0,68737(6)	0,0131(3)
O12	0,56933(12)	0,4832(2)	0,75056(6)	0,0129(4)
O13	0,51778(12)	0,9893(2)	0,60871(6)	0,0133(4)
O14	0,18679(15)	0,2480(3)	0,40587(7)	0,0232(5)
O15	0,37460(11)	0,2791(2)	0,65047(6)	0,0120(3)
O16	0,05592(13)	0,7680(3)	0,35068(6)	0,0174(4)

Tableau 8 : Distances inter-atomiques (en Å) et somme des valences de liaison pour KMnVO₄.

	Distances	BVS		Distances	BVS
Mn1-O1(i)	2,3495(13)	0,220			
Mn1-O2(ii)	2,2029(13)	0,328	Mn4-O1	2,1259(11)	0,403
Mn1-O3	2,1526(14)	0,375	Mn4-O2	2,2779(12)	0,267
Mn1-O4(iii)	2,2325(12)	0,302	Mn4-O8	2,0675(15)	0,472
Mn1-O6(ii)	2,1413(13)	0,387	Mn4-O13(iv)	2,2966(12)	0,254
Mn1-O7	2,1850(13)	0,344	Mn4-O15	2,1464(15)	0,382
		$\sum = 1,957(3)$			$\sum = 1,778(3)$
Mn2-O5	2,2239(13)	0,310	K1-O2	2,8430(15)	0,146
Mn2-O9(iv)	2,1563(13)	0,372	K1-O5(ii)	2,7473(14)	0,190
Mn2-O11	2,1534(13)	0,375	K1-O6	2,9080(14)	0,123
Mn2-O12	2,1244(13)	0,405	K1-O11(ii)	2,8540(15)	0,142
Mn2-O13(iv)	2,2031(13)	0,327	K1-O13(ix)	2,8941(14)	0,127
Mn2-O15	2,2046(12)	0,326	K1-O14(v)	2,985(2)	0,100
		$\sum = 2,114(3)$			$\sum = 0,8236(14)$
V1-O3(v)	1,7129(12)	1,276	K2-O3(x)	2,6732(12)	0,232
V1-O7	1,7661(12)	1,105	K2-O9(xi)	2,7438(12)	0,191
V1-O10	1,6460(15)	1,529	K2-O10	2,709(2)	0,211
V1-O15(ii)	1,7392(13)	1,188	K2-O12(xi)	2,7968(12)	0,166
		$\sum = 5,097(9)$	K2-O15(xi)	2,7652(12)	0,181
V2-O1	1,7468(12)	1,164			$\sum = 0,9750(15)$
V2-O4	1,7354(12)	1,200	K3-O5(ii)	2,7167(12)	0,206
V2-O6	1,7659(12)	1,105	K3-O9(xii)	2,9056(12)	0,124
V2-O14	1,644(2)	1,537	K3-O11(i)	2,7901(12)	0,169
		$\sum = 5,005(11)$	K3-O11(ii)	2,8575(12)	0,141
V3-O9(ii)	1,7192(12)	1,254	K3-O11(vi)	2,9653(15)	0,105
V3-O11(vi)	1,7169(12)	1,262	K3-O12(vi)	2,8994(12)	0,126
V3-O12(ii)	1,7114(12)	1,281	K3-O14	2,586(2)	0,293
V3-O16(vii)	1,6980(15)	1,328			$\sum = 1,157(2)$
		$\sum = 5,125(9)$	K4-O3	2,6411(15)	0,253
V4-O2(ii)	1,7503(12)	1,153	K4-O7	2,8629(15)	0,139
V4-O5(ii)	1,7092(12)	1,289	K4-O9(xi)	2,7885(15)	0,170
V4-O8	1,6898(15)	1,358	K4-O12(xiii)	2,8002(15)	0,164
V4-O13(ii)	1,7266(12)	1,229			$\sum = 0,7213(15)$
		$\sum = 5,029(9)$			
Mn3-O4(viii)	2,0803(12)	0,456			
Mn3-O6(iii)	2,0766(12)	0,461			
Mn3-O7	2,0980(12)	0,435			
Mn3-O16(iii)	2,0471(15)	0,499			
		$\sum = 1,851(3)$			

La première observation qui peut être faite est que toutes les positions atomiques sont occupées à 100%. Les atomes de manganèse se répartissent dans 4 sites cristallographiques indépendants (Tableau 7). Les atomes de manganèse Mn1 et Mn2 occupent des sites

octaédriques alors que l'atome Mn3 est dans un site tétraédrique et Mn4 en site bipyramidal trigonal (Figure 16).

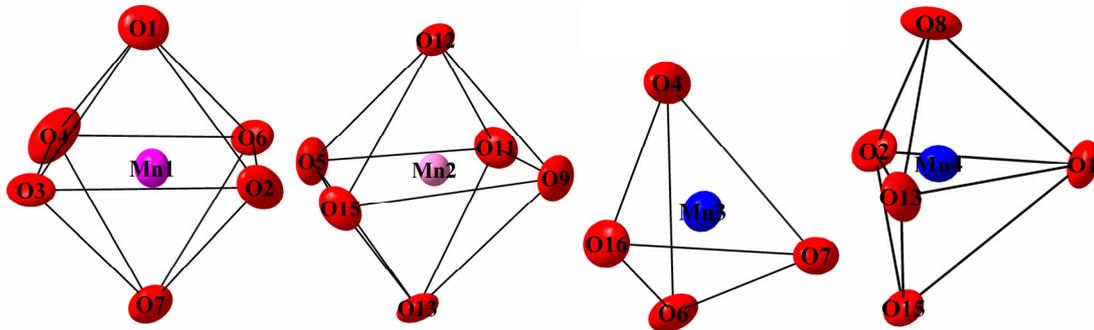


Figure 16 : Polyèdres des manganèses Mn1 et Mn2 (octaèdres), Mn3 (tétraèdre) et Mn4 (bipyramide trigonale) dans le site A de la pérovskite.

Les distances Mn-O sont en bon accord avec la somme des rayons ioniques comme le confirment les calculs des sommes des valences de liaison (Tableau 8). Les atomes de vanadium sont répartis dans quatre sites tétraédriques (Tableau 8).

III-3-Description de la structure

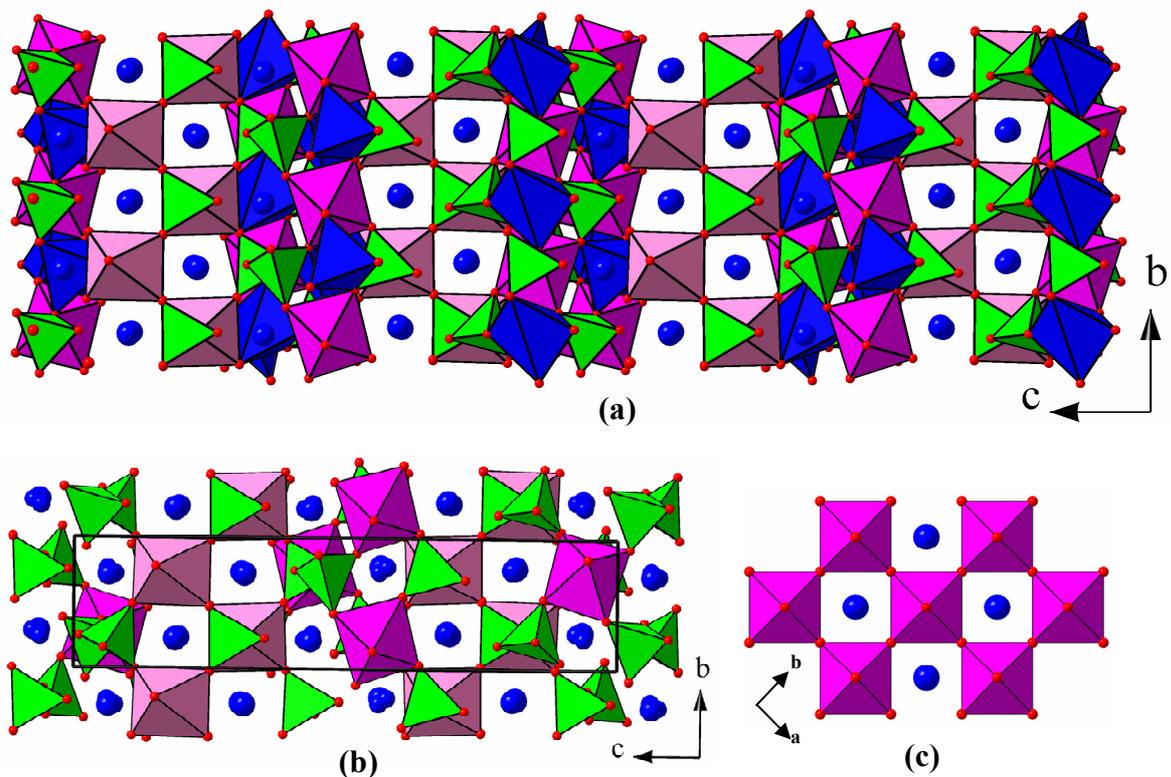


Figure 17 : Structure de KMnVO₄ projetée sur le plan (100) (a) et (b). Projection de la structure pérovskite ABO₃ (c).

La projection de la structure de KMnVO₄ sur le plan (100) est donnée à la figure 17a. Les atomes de potassium sont représentés sous la forme de sphères. La comparaison de cette projection avec celle de la structure pérovskite représentée à la figure 17c montre une forte analogie. Ceci est d'autant plus évident comme le montre la figure 17b, lorsque les atomes Mn1 et Mn2 sont également représentés sous forme de sphères.

D'un point de vue structural, la formulation KMnVO₄ peut être reformulée (K₂,Mn)[Mn,V₂]O₈□₁ dans laquelle □ est associé à une lacune d'oxygène. On retrouve sous cette forme une formulation A₃B₃O_{9-δ} avec δ = 1 c'est-à-dire ABO_{3-δ} avec δ = 1/3. On peut donc en conclure que dans la structure de KMnVO₄, le site A de la pérovskite est occupé simultanément par deux atomes de potassium et un atome de manganèse (positions Mn3 et Mn4) alors que le site B est associé à deux atomes de vanadium plus un atome de manganèse (positions Mn1 et Mn2). L'originalité de la structure réside dans le fait que les atomes de manganèse divalents occupent simultanément les sites A et B de la structure pérovskite.

III-4-Filiation entre la structure de KMnVO₄ et celle de la Pérovskite

Afin d'établir la filiation structurale entre KMnVO₄ et la pérovskite il est nécessaire de projeter la structure pérovskite cubique selon la direction $[\bar{1}10]$ (Figure 18a). On retrouve ainsi la description bien connue de la pérovskite sous la forme d'un empilement compact *cfc* de couches compactes AO₃ entre lesquelles sont insérés en sites octaédriques les cations B.

Dans cette représentation les atomes A et les atomes d'oxygène apicaux ont la même projection mais avec des côtes différentes selon la direction $[\bar{1}10]$ (Figure 18a). Si à partir de cette projection, on supprime toutes les trois couches AO₃ les atomes d'oxygène apicaux on obtient des couches de composition AO₂ avec une séquence d'empilement : (AO₃)(AO₃)(AO₂) (Figure 18b). La composition globale devient alors A₃B₃O₈ ou ABO_{3-δ} avec δ = 1/3. La structure est constituée d'octaèdres AO₆ liés par les sommets à des pyramides à base carrée BO₅. Pour obtenir la représentation idéalisée de la structure de KMnVO₄ il suffit de translater avec une période de 1/4 selon la direction $[\bar{1}10]$ les atomes d'oxygène du plan de la base des pyramides BO₅. La période selon la direction $[\bar{1}10]$ correspond à deux fois la distance O-O (≈ 5,6 Å). Cette translation est rendue possible compte tenu de l'existence des lacunes d'oxygène □. Il faut noter que cette translation n'entraîne évidemment aucun changement de la composition globale. Comme le montre la figure 18d, le réseau des atomes d'oxygène de KMnVO₄ est fortement distordu par rapport à la structure idéalisée. Ceci s'explique tout simplement par les différences des rayons ioniques des couples de cations impliqués dans les sites A (K, Mn) et les sites B (Mn, V). Cependant il est à noter que le

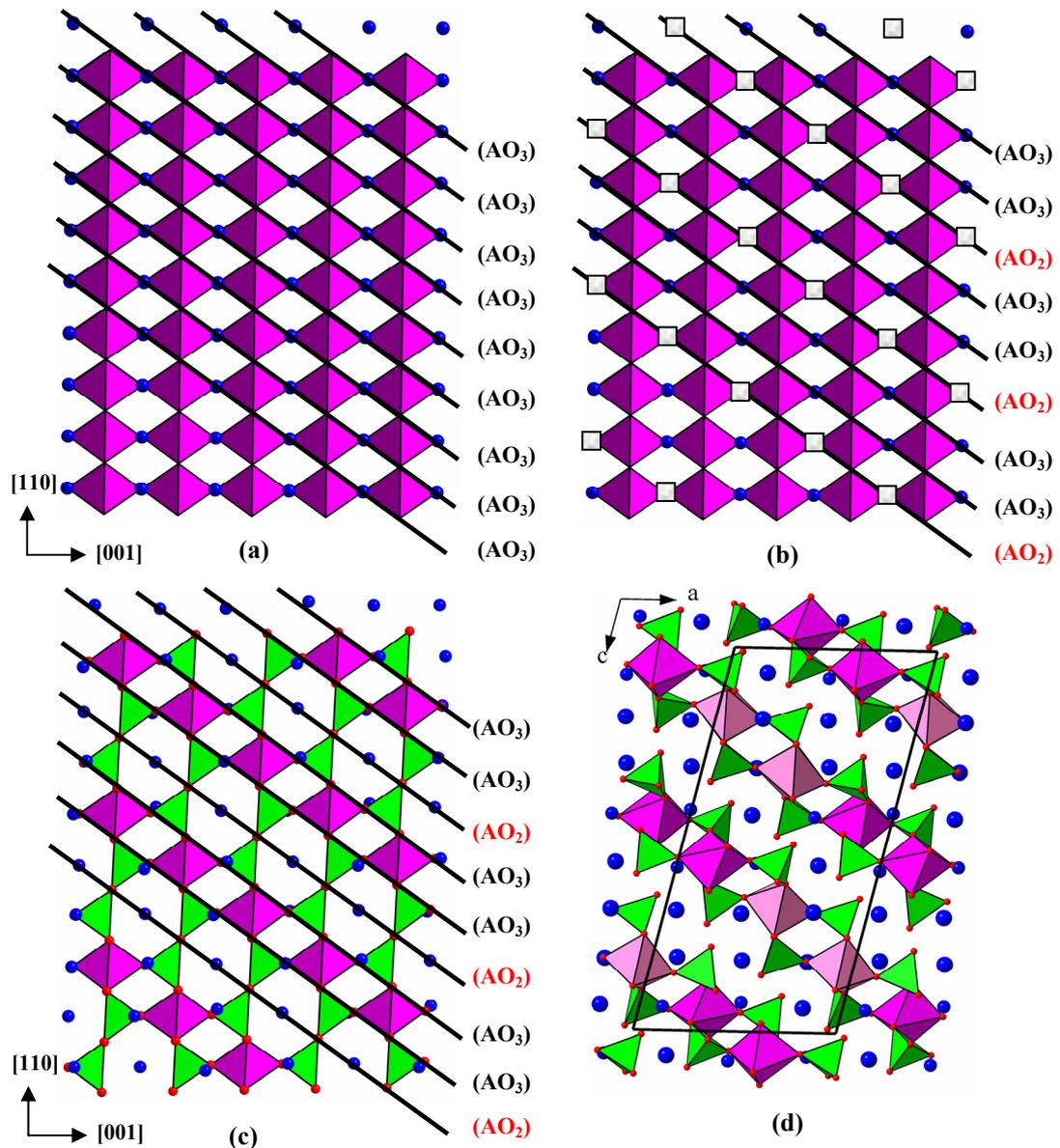


Figure 18 : Projection de la pérovskite ABO₃ le long de la direction $[\bar{1}10]$ (a). Pérovskite déficitaire hypothétique A₃B₃O₈ (b). Projection de la structure de KMnVO₄ sur le plan (010) idéalisée (c) et réelle (d). □ : lacune d'oxygène.

réseau cationique n'est pas très distordu. Il en résulte des relations simples entre la maille monoclinique de KMnVO₄ (a_m, b_m, c_m et β) et la maille cubique primitive de la pérovskite (a_p, b_p, c_p) :

$$\vec{a}_m = 3\vec{c}_p \quad \vec{b}_m = -\vec{a}_p + \vec{b}_p \quad \vec{c}_m = 4\vec{a}_p + 4\vec{b}_p - \vec{c}_p \quad \beta = 90^\circ + \arctg 1/4\sqrt{2} = 100,03^\circ$$

Pour un paramètre cubique $a_p \approx 4 \text{ \AA}$, le calcul conduit à une maille monoclinique avec $a_m = 12 \text{ \AA}$, $b_m = 5,7 \text{ \AA}$ et $c_m = 23 \text{ \AA}$ proche de la maille expérimentale ($a = 12,081(2)$, $b = 5,645(7)$ et $c = 23,804(12) \text{ \AA}$, $\beta = 103,45(2)^\circ$). Comme il a été indiqué précédemment la

particularité de la structure de KMnVO₄ est que le manganèse occupe les deux sites A et B avec des distances Mn-O voisines de 2,15 Å et évidemment très différentes des distances K-O (Tableau 8). Le réseau des atomes de manganèse est formé de différents types de polyèdre qui partagent des sommets communs à l'exception de ceux des atomes Mn2 et Mn4 qui sont liés par une arête commune (Figure 19). Ces unités forment des rubans le long de l'axe **b** (Figure 20).

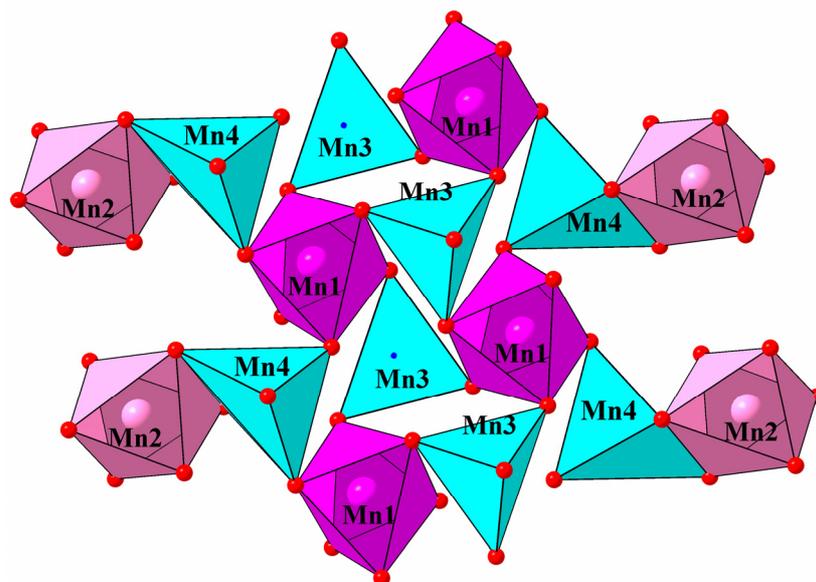


Figure 19 : Réseau cationique des atomes de manganèse.

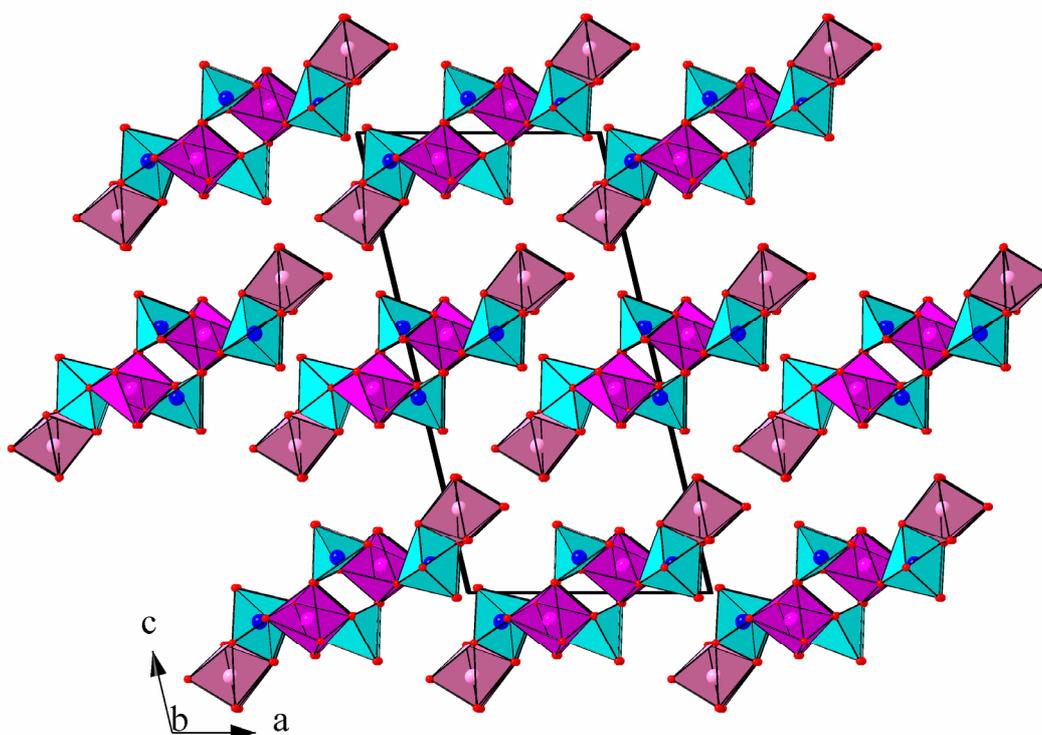


Figure 20 : Projection sur le plan (010) des rubans formés par les polyèdres des atomes de manganèse.

III-5-Propriétés magnétiques

La variation thermique de la susceptibilité magnétique χ vs. T de KMnVO₄ est représentée à la figure 21. Elle présente deux régimes différents. Au dessus de 15 K, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss avec $C = 4,28 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$ et $\theta = -75 \text{ K}$ qui correspond à un moment effectif de $5,85 \mu_B$ en parfait accord avec la valeur « spin seul » de $5,92 \mu_B$ attendue pour un ion Mn^{2+} (d^5) haut spin. Au dessous de $T = 15 \text{ K}$, la susceptibilité peut être simulée par une loi de Curie avec $C \approx 1 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$.

Bien qu'il soit observée une valeur de θ élevée ($\theta = -75 \text{ K}$) aucune signature d'une mise en ordre antiferromagnétique tridimensionnelle n'a été observée jusqu'à la température de 2 K . Une des explications qui peut être avancée est que magnétiquement le système présenterait un caractère de basse dimensionnalité comme le laisse présager l'agencement des ions Mn^{2+} sous forme de rubans isolés (Figure 20).

L'évolution du produit χT versus T montre un changement de pente pour $T = 6 \text{ K}$ (encart Figure 21). Ce changement de pente correspond à l'apparition d'une anomalie de type λ dans la variation thermique de la chaleur spécifique de KMnVO₄ (Figure 22). Des calculs théoriques des différents couplages magnétiques sont actuellement en cours (collaboration avec M. Whangbo USA) afin d'expliquer l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

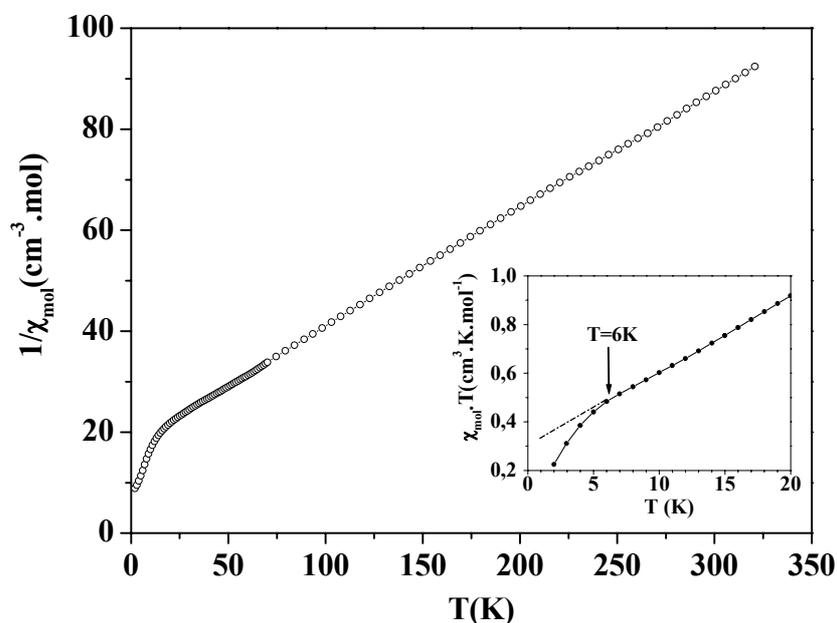


Figure 21 : Susceptibilité magnétique χ et produit χT en fonction de T de KMnVO₄ sous un champ appliqué $H = 5 \text{ kOe}$.

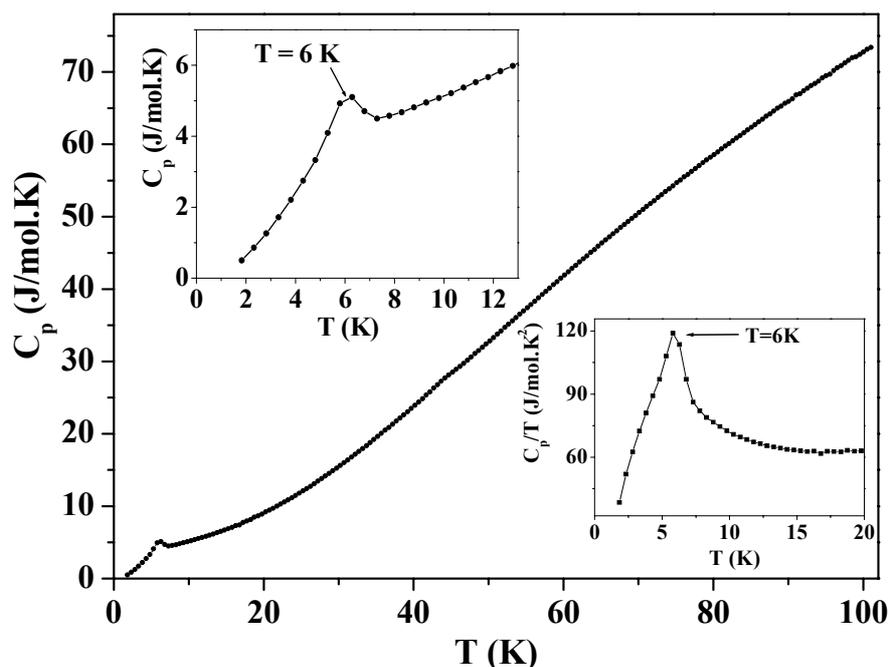


Figure 22 : Chaleur spécifique C_p de KMnVO_4 en fonction de la température.

III-6-Conclusion

Le vanadate KMnVO_4 a été synthétisé pour la première fois. Il possède une structure qui dérive de celle d'une pérovskite déficitaire en oxygène de composition $\text{ABO}_{3-\delta}$ avec $\delta = 1/3$. Il a été montré qu'il existe un ordre cationique parfait entre les ions Mn^{2+} et K^+ dans le site A et entre Mn^{2+} et V^{5+} dans le site B. C'est la première fois qu'il est observé, à notre connaissance, une répartition simultanée d'un ion de transition 3d dans les sites A et B de la pérovskite.

IV-RbMnVO₄

IV-1-Synthèse

RbMnVO_4 a été préparé par réaction à l'état solide à partir d'une quantité stœchiométrique de RbVO_3 ($\text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ chauffé à $T = 600^\circ\text{C}$) et de MnO . Dans toutes les synthèses il a été observé dans les diffractogrammes des RX, la présence d'une faible quantité de RbVO_3 qui peut être éliminé par un lavage à l'eau et des pics non identifiés de très faible intensité (Figure 23). Les meilleures conditions de synthèses ont été obtenues pour un traitement de 12 h à 500°C en tube d'or scellé suivi d'un recuit 24h à 650°C . Il n'a pas été possible de préparer des cristaux de RbMnVO_4 par une simple fusion à 950°C . On obtient des cristaux du nouveau vanadate ternaire $\text{Rb}_2\text{MnV}_2\text{O}_7$ plus MnO . En revanche la cristallisation

d'un mélange de RbMnVO₄ - RbVO₃ ayant un rapport molaire de 0,85/0,15 conduit à l'obtention de cristaux verts jaune de RbMnVO₄ à côté de ceux de RbVO₃ de couleur blanche.

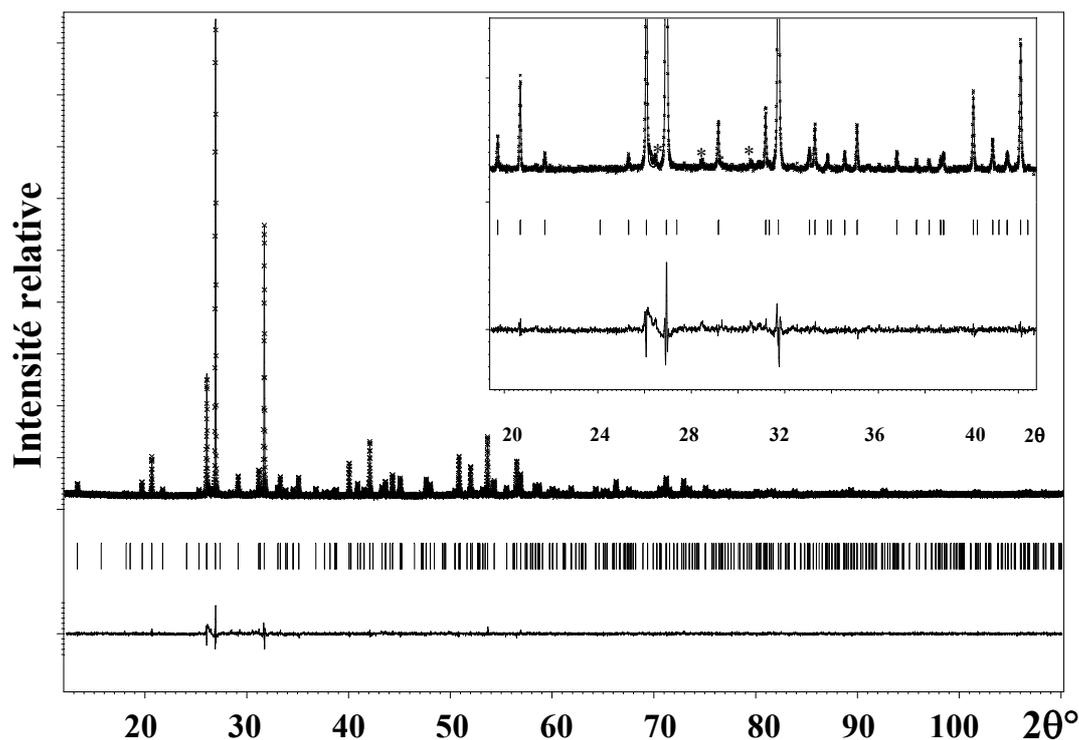


Figure 23 : Diffractogrammes des RX observé (pointillés), calculé (ligne continue) et leur différence ainsi qu'un zoom aux bas angles de RbMnVO₄. Les raies impuretés sont indiquées par des astérix.

IV-2-Structure cristalline

IV-2-a-Affinement

Les conditions de l'enregistrement, de l'affinement ainsi que les positions et paramètres de déplacement atomique sont donnés respectivement en annexe 3 (Tableaux H, I et J). Les conditions d'extinctions observées sont compatibles avec le groupe d'espace $P6_3$. La plupart des positions atomiques a été trouvée par la méthode directe à l'aide du programme Sir97. Plusieurs synthèses de Fourier différence couplées à des cycles d'affinements ont été nécessaires pour localiser les positions de l'ensemble des atomes. Après plusieurs cycles d'affinement en considérant les PDA anisotropes pour chaque atome, les facteurs de reliabilité convergent vers $R(F) = 0,0585$ et $R_w(F^2) = 0,1028$ pour 84 paramètres affinés et 1006 réflexions observées avec des résidus de différence de Fourier entre -1,19 et 2,5 e. Å⁻³. Ces résultats sont peu satisfaisants compte tenu que certains atomes d'oxygène ont des paramètres de déplacement atomiques relativement élevés (annexe 3, Tableaux I et J). Ceci est sans doute dû à des problèmes de maillage des cristaux que nous n'avons pas pu résoudre jusqu'à présent.

IV-2-b-Description de la structure

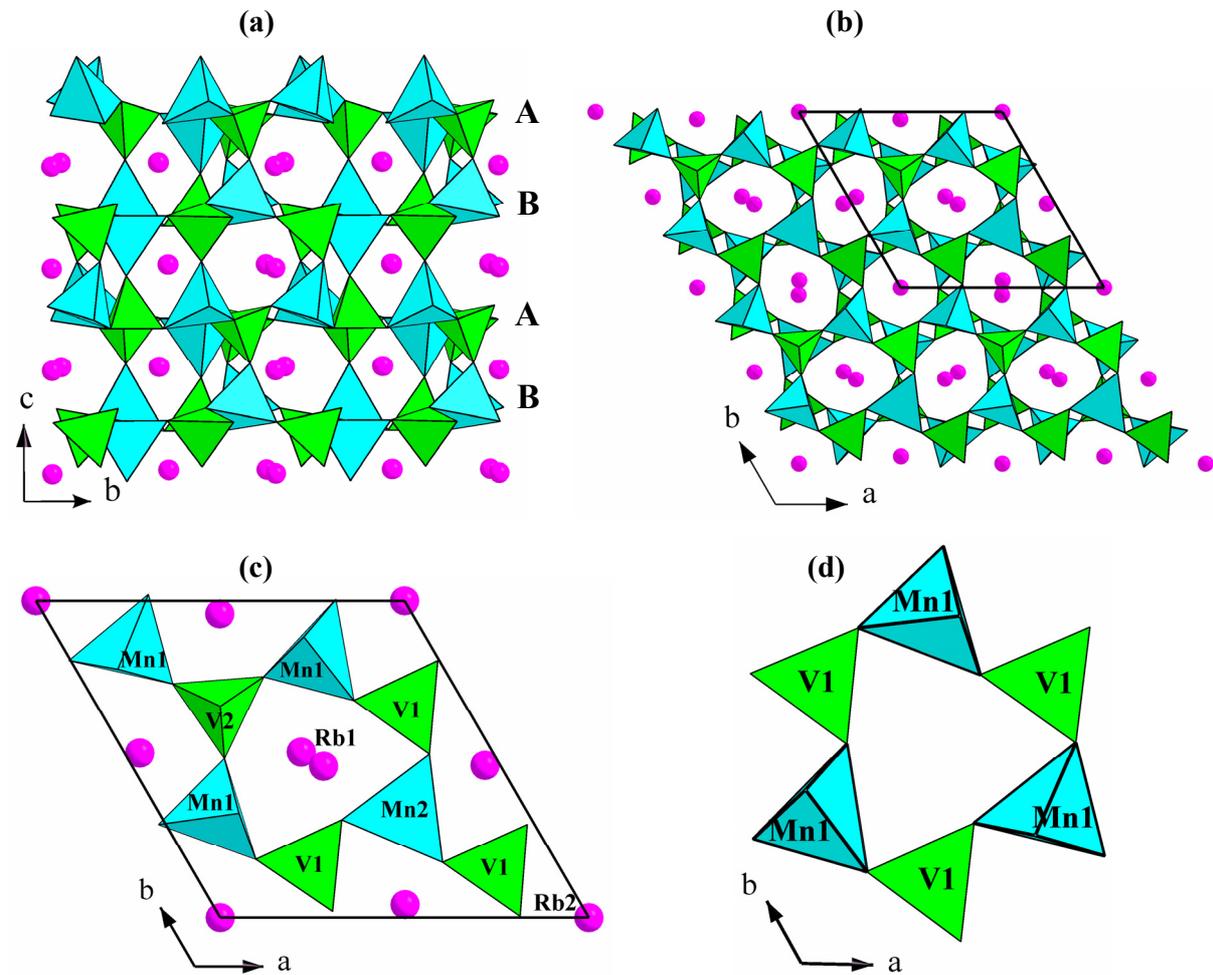


Figure 24 : Structure de RbMnVO₄. Empilement des couches d'anneaux hexagonaux A et B (a). Projection de la structure dans le plan (001) (b). Anneau formé par l'alternance de tétraèdres MnO₄ et VO₄ de topologie UUUDDD (c). Anneau formé par l'alternance de tétraèdres MnO₄ et VO₄ de topologie UDUDUD (d).

RbMnVO₄ est isotype au composé BaAl₂O₄ de structure stuffed tridymite [41]. La structure peut être décrite par la superposition, selon l'axe *c*, de deux couches A et B (Figure 24a) formées chacune d'anneaux hexagonaux à six tétraèdres créant ainsi des canaux dans lesquels viennent s'insérer les atomes de rubidium (Figure 24b). Les anneaux sont constitués d'une alternance de tétraèdres MnO₄ et VO₄ partageant des sommets. Ces anneaux présentent deux topologies selon l'axe *c* : 3/4 de topologie UUUDDD avec une alternance des tétraèdres Mn1O₄, V2O₄, Mn1O₄, V1O₄, Mn2O₄ et V1O₄ (Figure 24c) et 1/4 de topologie UDUDUD avec une alternance des tétraèdres Mn1O₄ et V1O₄ (Figure 24d) (U: up et D: down). Bien que

les facteurs de reliabilité soient relativement élevés, les distances Mn-O et V-O (Tableau 9) sont cependant acceptables. Ceci montre que le modèle structural proposé est une très bonne approximation de la structure réelle de RbMnVO₄.

Tableau 9 : Distances inter-atomiques (en Å) dans la structure de RbMnVO₄.

	Distances		Distances
Rb1-O1	2,96(2)	Mn1-O1ix	2,038(15)
Rb1-O3	3,09 (2)	Mn1-O2x	1,912(2)
Rb1-O3i	2,90(2)	Mn1-O3	1,974(14)
Rb1-O4ii	2,88(2)	Mn1-O4v	1,91(3)
Rb1-O5ii	2,93(2)		
		Mn2-O5	2,053(11)
Rb2-O2iii	3,07(2)	Mn2-O5v	2,06(12)
Rb2-O2iv	3,08(2)	Mn2-O5xi	2,05(2)
Rb2-O2v	3,07(2)	Mn2-O6	1,99(3)
Rb2-O2vi	3,09(2)		
Rb2-O2vii	3,07(2)	V2-O3	1,710(12)
Rb2-O2viii	3,089(2)	V2-O3x	1,71(2)
		V2-O3i	1,710(13)
V1-O1	1,678(15)	V2-O6xii	1,69(3)
V1-O2xi	1,78(2)		
V1-O4v	1,76(2)		
V1-O5	1,73(2)		

(i) $-x+y, 1-x, z$, (ii) $y, 1-x+y, -1/2+z$, (iii) $1+x, y, z$, (iv) $1+x-y, x, -1/2+z$, (v) $1-y, x-y, z$, (vi) $1-x, -y, -1/2+z$, (vii) $1-x+y, -x, z$, (viii) $1+y, -x+y, -1/2+z$, (ix) $y, 1-x+y, 1/2+z$, (x) $1-y, 1+x-y, z$, (xi) $1-x+y, 1-x, z$, (xii) $x-y, x, 1/2+z$, (xiii) $1-x, 1-y, -1/2+z$.

V-AgMnPO₄

Différentes conditions de synthèses de AgMnPO₄ sous forme de poudres pulvérulentes ont été testées mais n'ont pas permis d'obtenir un produit homogène. Les synthèses ont été faites par réaction à l'état solide à partir de quantités stœchiométriques des oxydes Ag₂O et MnO et (NH₄)H₂PO₄. Cependant, la cristallisation à 950°C d'un mélange réactionnel a permis d'isoler des cristaux du phosphate AgMnPO₄.

V-1-Affinement de la structure

AgMnPO₄ cristallise dans le système triclinique ($P\bar{1}$) avec les paramètres de maille $a = 9,6710(6)\text{Å}$, $b = 5,6948(18)\text{Å}$, $c = 6,629(3)\text{Å}$, $\alpha = 102,55(3)^\circ$, $\beta = 105,85(2)^\circ$ et $\gamma = 80,70(2)^\circ$. Ces paramètres sont proches de ceux de AgCoPO₄ ($a = 9,516(2)\text{Å}$, $b = 5,547(1)\text{Å}$, $c = 6,572(2)\text{Å}$, $\alpha = 102,33(17)^\circ$, $\beta = 106,27(17)^\circ$ et $\gamma = 80,13(17)^\circ$ [42]. Les positions atomiques de AgCoPO₄ ont été utilisées comme modèle de départ pour l'affinement de la structure. Les facteurs de convergence ont été abaissés jusqu'aux valeurs de $R(F) = 0,0304$ et $R_w(F^2) =$

0,0641 pour 148 paramètres affinés et 1556 réflexions observées. L'ensemble des résultats est reporté dans l'annexe 3 (Tableau K, L et M) ainsi qu'au tableau 10.

Tableau 10 : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomiques de AgMnPO₄.

Atomes	Occupations	Site	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Ag1	1	2i	0,11772(9)	0,31383(14)	0,36998(12)	0,02106(14)
Ag2	1	2i	0,24693(10)	0,83146(14)	0,48205(13)	0,02233(14)
Mn1	1	2i	0,42625(7)	0,21813(10)	0,16769(10)	0,0078(2)
Mn2	1	2i	0,21226(7)	0,66286(11)	0,93705(10)	0,0087(2)
P1	1	2i	0,46133(12)	0,31240(16)	0,70891(15)	0,0058(3)
P2	1	2i	0,08705(12)	0,18427(17)	0,84674(15)	0,0069(3)
O1	1	2i	0,4420(3)	0,1290(5)	0,8361(5)	0,0099(10)
O2	1	2i	0,6243(3)	0,3490(5)	0,7642(5)	0,0107(10)
O3	1	2i	0,4014(3)	0,2269(5)	0,4728(4)	0,0123(10)
O4	1	2i	0,3873(3)	0,5669(5)	0,7816(4)	0,0096(10)
O5	1	2i	0,1982(4)	0,2283(6)	0,0633(5)	0,0173(11)
O6	1	2i	0,9337(3)	0,2186(5)	0,8731(5)	0,0121(10)
O7	1	2i	0,1211(4)	0,9227(5)	0,7336(5)	0,0132(10)
O8	1	2i	0,1038(4)	0,3709(5)	0,7174(5)	0,0128(10)

V-2-Description de la structure

La principale caractéristique de la structure est l'existence de paire d'octaèdres distordus Mn₂O₁₀ (site Mn1) ayant une arête commune O1-O1 (Figure 25). Chaque dimère Mn₂O₁₀ est connecté à huit tétraèdres PO₄ (Figure 26a). Les atomes de manganèse Mn2 sont au centre de bipyramides à base triangulaire connectées à cinq tétraèdres PO₄ de phosphore (Figure 26b). L'ensemble des principales distances inter-atomiques est rassemblé dans le tableau 11.

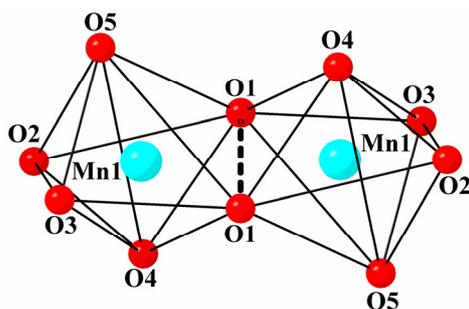


Figure 25 : Dimère Mn₂O₁₀ (site Mn1).

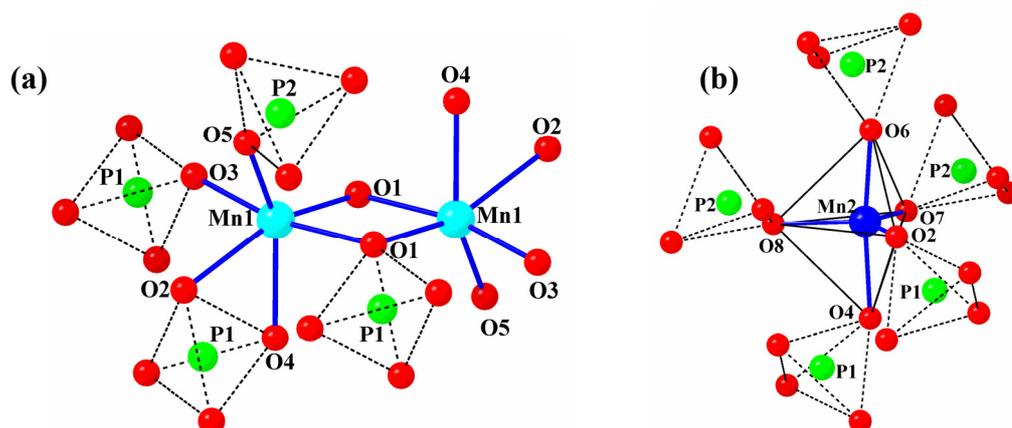


Figure 26 : Environnement du dimère Mn₂O₁₀ (seul quatre tétraèdres PO₄ ont été tracés, les autres se déduisant par le centre d'inversion) (a) et bipyramide MnO₅ (b).

Tableau 11 : Distances inter-atomiques (Å) et sommes des valences de liaison de AgMnPO₄.

	Distances	BVS		Distances	BVS
Ag1-O3	2,631(3)		Mn1-O1	2,188(3)	
Ag1-O5	2,300(4)		Mn1-O1	2,171(3)	
Ag1-O7	2,712(4)		Mn1-O2	2,401(3)	
Ag1-O8	2,293(3)		Mn1-O3	2,091(3)	
Ag1-O8	2,585(3)		Mn1-O4	2,251(3)	
		0,845	Mn1-O5	2,119(3)	
Ag2-O1	2,970(3)				2,033
Ag2-O2	2,289(3)		Mn2-O2	2,177(3)	
Ag2-O3	2,916(4)		Mn2-O4	2,153(3)	
Ag2-O4	2,688(3)		Mn2-O6	2,080(4)	
Ag2-O6	2,510(3)		Mn2-O7	2,141(3)	
Ag2-O7	2,250(4)		Mn2-O8	2,159(3)	
		0,904			2,003
			P2-O5	1,538(3)	
P1-O1	1,539(4)		P2-O6	1,517(4)	
P1-O2	1,556(3)		P2-O7	1,543(3)	
P1-O3	1,512(3)		P2-O8	1,555(4)	
P1-O4	1,548(3)				4,78
		4,78			

Les dimères Mn₂O₁₀ sont connectés entre eux par l'intermédiaire des bipyramides MnO₅ formant ainsi des rubans parallèles à l'axe **b** (Figure 27). Les tétraèdres PO₄ (site P2) connectent ces rubans pour former des couches dans le plan (001) (Figure 28). Les tétraèdres de phosphore PO₄ (site P1) connectent deux dimères Mn₂O₁₀ et forment ainsi un réseau tridimensionnel dans lesquels les canaux sont occupés par les atomes d'argent (Figure 29).

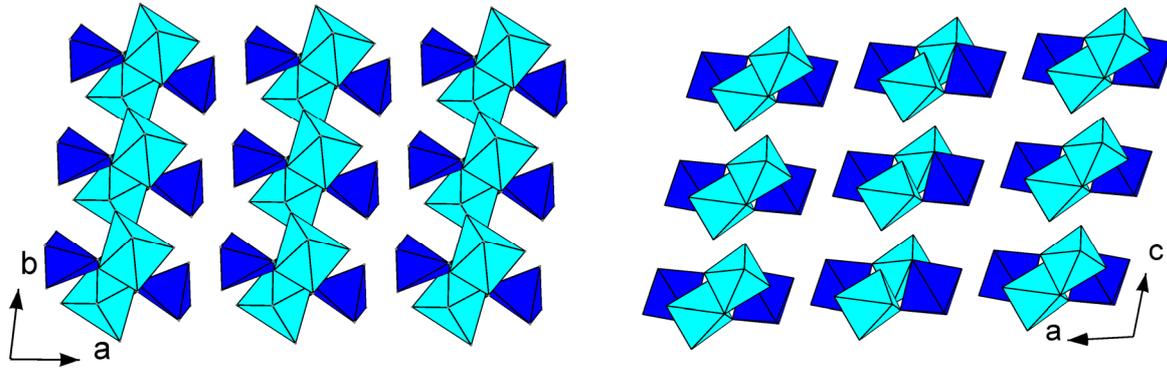


Figure 27 : Rubans formés par les dimères Mn₂O₁₀ et les bipyramides MnO₅ selon l'axe **c** et **b**.

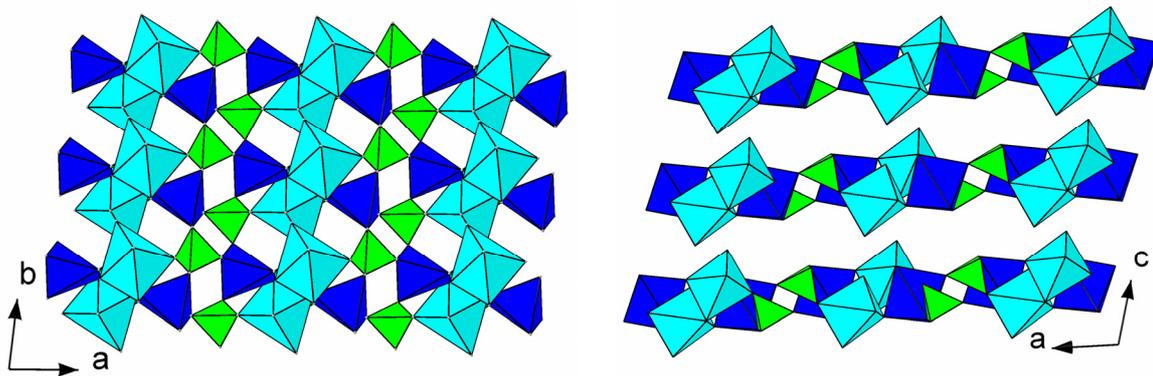


Figure 28 : Couches formées par les dimères Mn₂O₁₀ et les bipyramides MnO₅ qui sont connectés par l'intermédiaire des tétraèdres P₂O₄.

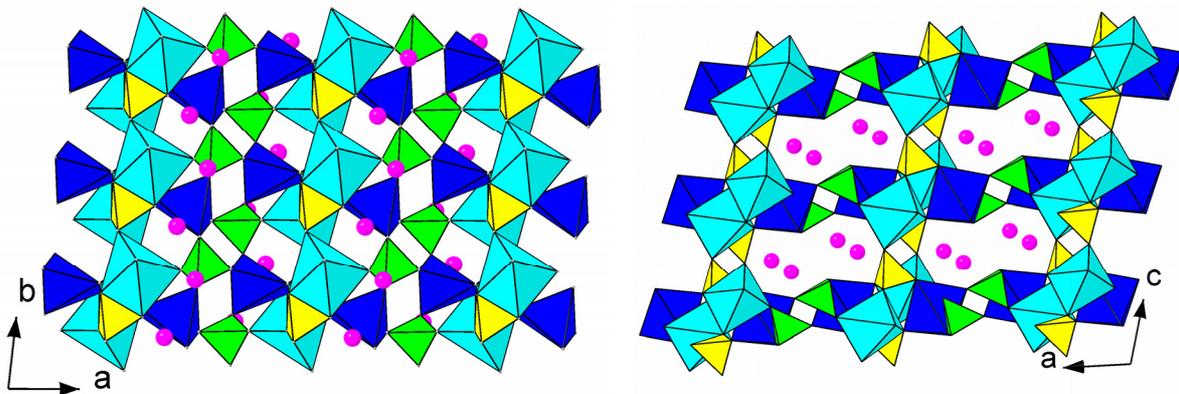


Figure 29 : Structure de AgMnPO₄ selon l'axe **c** et **b**.

VI-RbMnPO₄

VI-1-Préparation

L'optimisation des conditions de synthèse de RbMnPO₄ nous a conduit à suivre le processus réactionnel suivant : chauffe de 48h à 500°C puis 36h à 800°C et enfin pendant 2h à 1050°C. Les synthèses ont été effectuées sous argon à partir d'une quantité stœchiométrique de Rb₂CO₃, MnO et (NH₄)H₂PO₄. Les différentes étapes de la synthèse sont entrecoupées de broyages et suivies par diffraction des RX.

VI-2-Structure cristalline

Le diffractogramme des RX de RbMnPO₄ a été indexé par isotypie avec celui de RbZnPO₄ [43] (Figure 30). La symétrie de la maille est monoclinique avec les paramètres $a = 8,9476(3) \text{ \AA}$, $b = 5,4511(2) \text{ \AA}$, $c = 9,1655(3) \text{ \AA}$ et $\beta = 90,291(8)^\circ$. Ces paramètres sont proches de ceux de RbZnPO₄ [43] : $a = 8,855(3) \text{ \AA}$, $b = 5,408(1)\text{\AA}$, $c = 8,956(4)\text{\AA}$, et $\beta = 90,90(3)^\circ$.

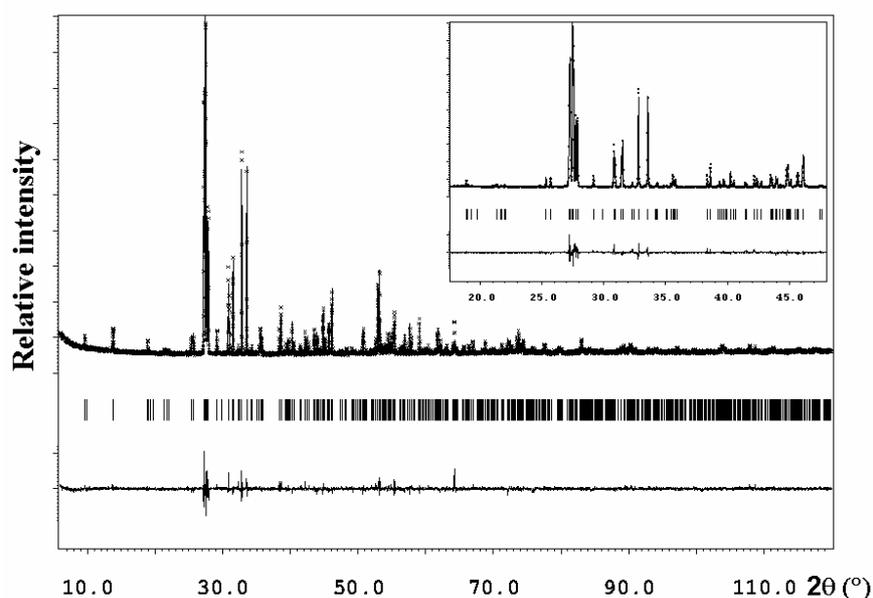


Figure 30 : Diffractogrammes des RX observé (pointillés), calculé (ligne continue) et leur différence ainsi qu'un zoom aux bas angles de RbMnPO₄.

VII-2-a-Affinement

Les positions atomiques et le groupe spatial (P2₁) de RbZnPO₄ ont été utilisés comme modèle de départ pour l'affinement Rietveld. L'affinement a été conduit en fixant chaque paramètre de déplacement atomique (PDA) des atomes d'oxygène à $U_{\text{iso}} = 0,019 \text{ \AA}^2$. Le facteur résiduel est égal à $R_B = 8,59\%$. Une amélioration très sensible de l'affinement est

observée en considérant les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour les deux atomes de rubidium. Les facteurs de reliabilité sont alors abaissés aux valeurs $R_p = 3,19\%$, $R_{wp} = 4,35\%$ et $R_B = 6,75\%$. Les positions atomiques ainsi que les paramètres de l'affinement sont reportés respectivement dans le tableau 12 et l'annexe 3 (Tableau N). Les distances inter-atomiques, sont données dans le tableau 13. Sur la figure 30 est présenté le résultat de l'affinement Rietveld.

Tableau 12 : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique (en Å²) dans RbMnPO₄.

Atomes	Occupations	Sites	x	y	z	U _{iso} ou U _{eq} [*]
Rb1	1	4a	0,0046(7)	0,1183	0,1958(7)	0,059(4) *
Rb2	1	4a	0,4935(8)	0,583(2)	0,6902(6)	0,040(3) *
Mn1	1	4a	0,8427(10)	0,648(3)	0,4340(10)	0,015(3)
Mn2	1	4a	0,3267(10)	0,601(3)	0,0945(10)	0,023(4)
P1	1	4a	0,7988(15)	0,102(5)	0,580(2)	0,037(6)
P2	1	4a	0,7001(14)	0,609(4)	0,0956(15)	0,010(5)
O1	1	4a	0,556(3)	0,565(8)	0,159(3)	0,019(4) ^b
O2	1	4a	0,735(4)	0,310(7)	0,460(4)	0,019 ^b
O3	1	4a	0,712(3)	0,765(6)	0,959(4)	0,019 ^b
O4	1	4a	0,939(3)	0,016(6)	0,512(3)	0,019 ^b
O5	1	4a	0,816(3)	0,699(7)	0,208(3)	0,019 ^b
O6	1	4a	0,808(3)	0,175(6)	0,750(3)	0,019 ^b
O7	1	4a	0,693(4)	0,856(7)	0,549(3)	0,019 ^b
O8	1	4a	0,732(4)	0,317(7)	0,072(4)	0,019 ^b
	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Rb1	0,036(5)	0,115(9)	0,026(5)	0,002(10)	0,008(5)	0,000(8)
Rb2	0,054(5)	0,052(7)	0,014(4)	-0,026(7)	0,001(4)	0,021(5)

^a U_{eq} est définie comme étant 1/3 de la trace du tenseur orthogonalisé U^{ij}. ^b les paramètres de déplacement atomiques isotropiques ADP sont les mêmes pour toutes les positions d'oxygène.

Tableau 13 : Distances inter-atomiques (en Å) dans RbMnPO₄.

	Distances		Distances
Rb1-O3	3,02(3)	Rb2-O1	3,18(4)
Rb1-O4	3,01(3)	Rb2-O1	3,00(4)
Rb1-O4	3,48(3)	Rb2-O2	3,37(4)
Rb1-O5	2,84(3)	Rb2-O2	2,75(4)
Rb1-O6	2,98(3)	Rb2-O3	3,29(3)
Rb1-O8	2,90(4)	Rb2-O7	2,66(4)
		Rb2-O7	3,01(3)
		Rb2-O8	3,24(4)
Mn1-O2	2,09(4)		
Mn1-O4	2,30(3)		
Mn1-O4	2,13(3)	Mn2-O1	2,14(3)
Mn1-O5	2,10(3)	Mn2-O3	1,93(4)
Mn1-O7	2,05(4)	Mn2-O6	1,92(3)
		Mn2-O8	1,99(4)
P1-O2	1,68(4)		
P1-O4	1,48(3)	P2-O1	1,43(3)
P1-O6	1,61(3)	P2-O3	1,52(4)
P1-O7	1,67(4)	P2-O5	1,54(3)
		P2-O8	1,63(4)

VI-2-b-Description de la structure

Les polyèdres MnO_n (n = 4, 5) et PO₄ forment des anneaux à six membres avec une alternance de polyèdres MnO₄, PO₄ et MnO₅. Ces anneaux forment des couches connectées entre elles selon l'axe **a**. L'empilement de ces couches donne naissance à des canaux selon les axes **a** (Figure 31) et **b** (Figure 32) dans lesquels sont insérés les atomes de rubidium. La structure de RbMnPO₄ dérive de celle de RbZnPO₄ de type zéolite ABW ayant la topologie UUUDDD (U : up et D : Down). La différence entre les deux structures c'est que pour RbZnPO₄ tous les atomes de zinc sont en sites tétraédriques alors que dans RbMnPO₄ la moitié des atomes de manganèse sont dans un environnement pyramide à base carrée (site Mn1) (Figure 33).

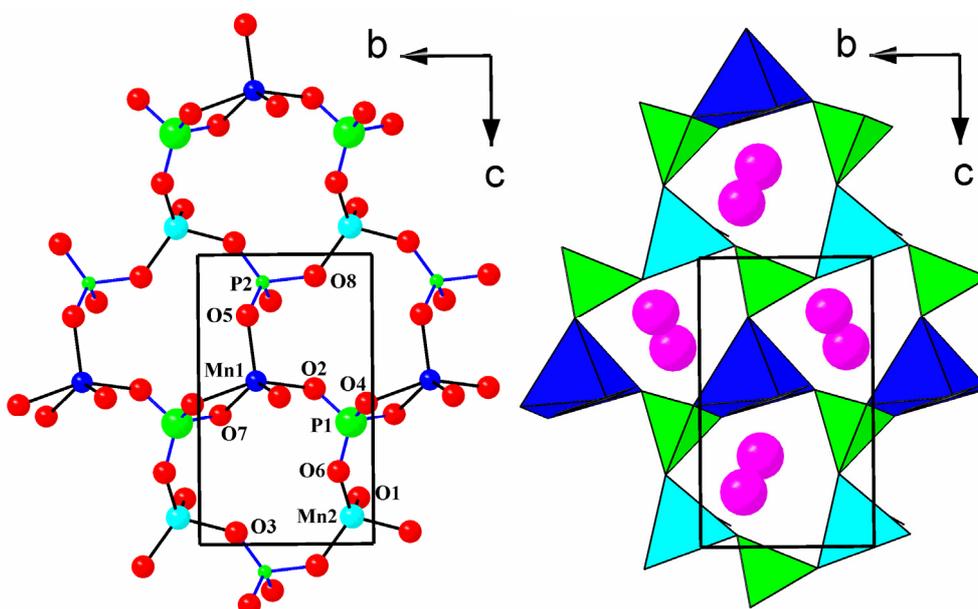


Figure 31 : Structure de RbMnPO₄ selon l'axe **a** montrant les anneaux à six membres.

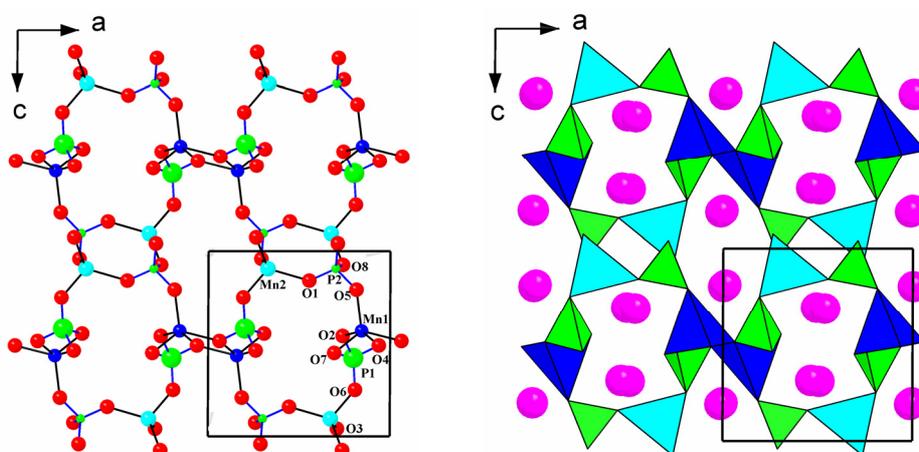


Figure 32 : Structure de RbMnPO₄ selon l'axe **b** montrant les anneaux à huit membres.

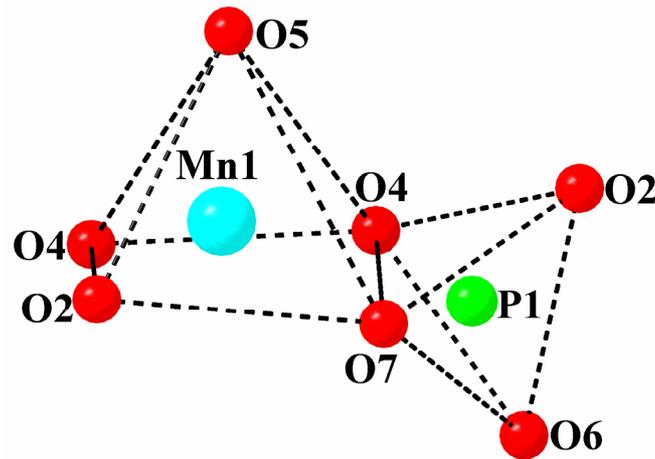


Figure 33 : Polyèdres Mn(1)O₅ et P(1)O₄ partageant l'arête O4-O7.

VI-3-Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique χ vs. T de RbMnPO₄ et χ^{-1} vs. T sont présentées sur la figure 34. La courbe χ^{-1} vs. T montre que RbMnPO₄ possède un comportement de type paramagnétique dans l'intervalle de température 50 K à 340 K. Au dessus de 50 K la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss avec $\theta = -27(1)$ K et $C = 4,16 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^3.\text{K}$. L'évolution de la susceptibilité magnétique montre un maximum au voisinage de 4 K qui correspond à la température de Néel associé à l'ordre magnétique comme le confirme les mesures de chaleur spécifique (Figure 35).

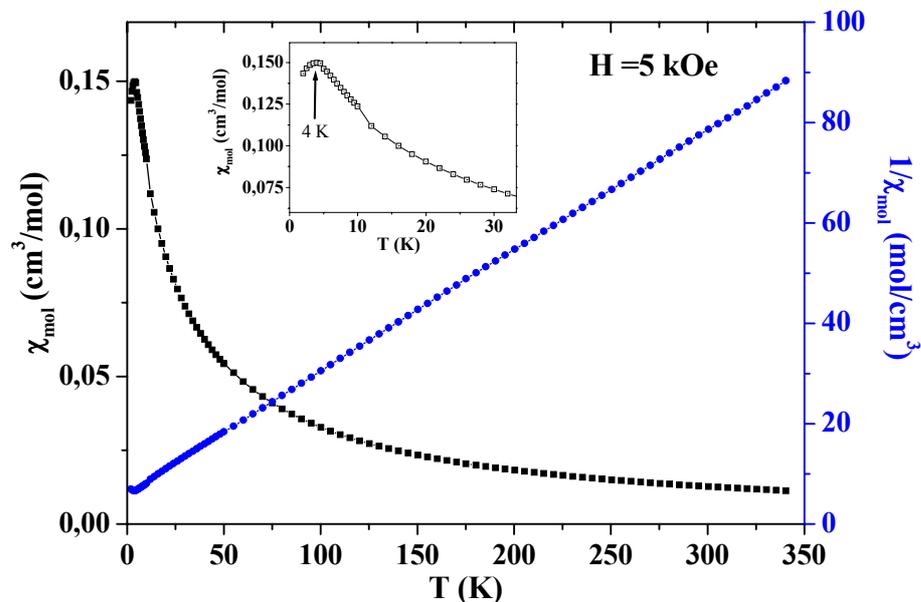


Figure 34 : Susceptibilité magnétique (χ) vs. T et χ^{-1} vs. T de RbMnPO₄.

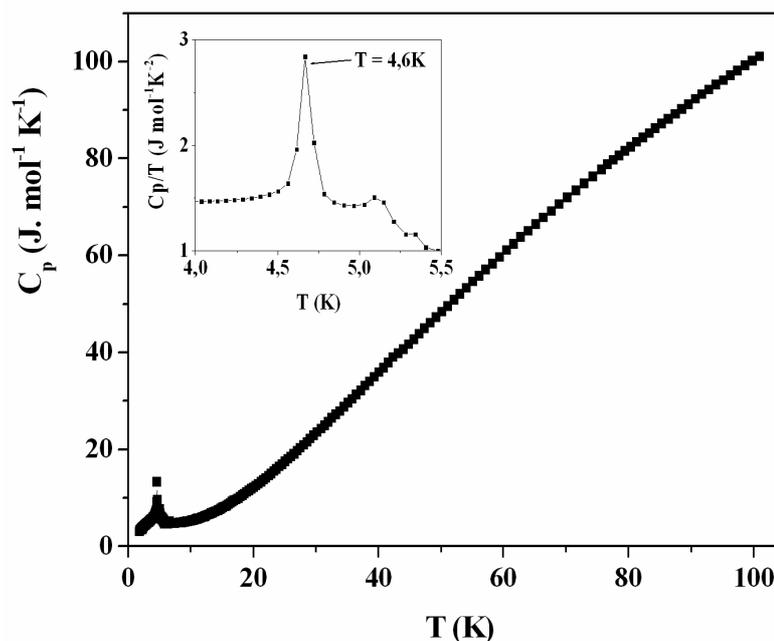


Figure 35 : Chaleur spécifique en fonction de la température de RbMnPO₄ et zoom de C_p/T vs T (encart).

VII-AgCuPO₄

Le phosphate AgCuPO₄ possède deux variétés allotropiques nommées α et β avec une transition irréversible à $T = 848 \text{ K}$ [44]. Si la variété β de haute température a fait l'objet d'une étude structurale approfondie [44] il n'en n'est pas de même de la variété α de basse température pour laquelle aucune donnée structurale n'était connue à ce jour. Il nous a donc paru intéressant d'étudier cette forme basse température afin de relier nos résultats structuraux aux propriétés magnétiques.

VII-1-Synthèse

α -AgCuPO₄ a été préparé selon le processus développé à la référence [44]. La température maximale de synthèse a été limitée à 530°C. Les réactions sont effectués à partir des oxydes Ag₂O et CuO et (NH₄)H₂PO₄ sous courant d'argon et en nacelle d'or. Le diffractogramme des RX du produit final est donné à la figure 36.

VII-2-Structure

Les paramètres de maille ont été déterminés par le programme Dicvol [14]. Le groupe d'espace $P2_1/c$ a été choisi en accord avec les extinctions observées et la structure a été résolue à partir de la carte de Patterson. Dans une première étape les positions des atomes les plus

lourds, l'argent et le cuivre ont été déterminées. Les positions des atomes d'oxygène et du phosphore ont été localisées à partir des cartes de Fourier différence. Le profil après l'affinement Rietveld est présenté à la figure 36. Les résultats de l'affinement, les distances et les angles, sont donnés respectivement dans les tableaux 14 et 15.

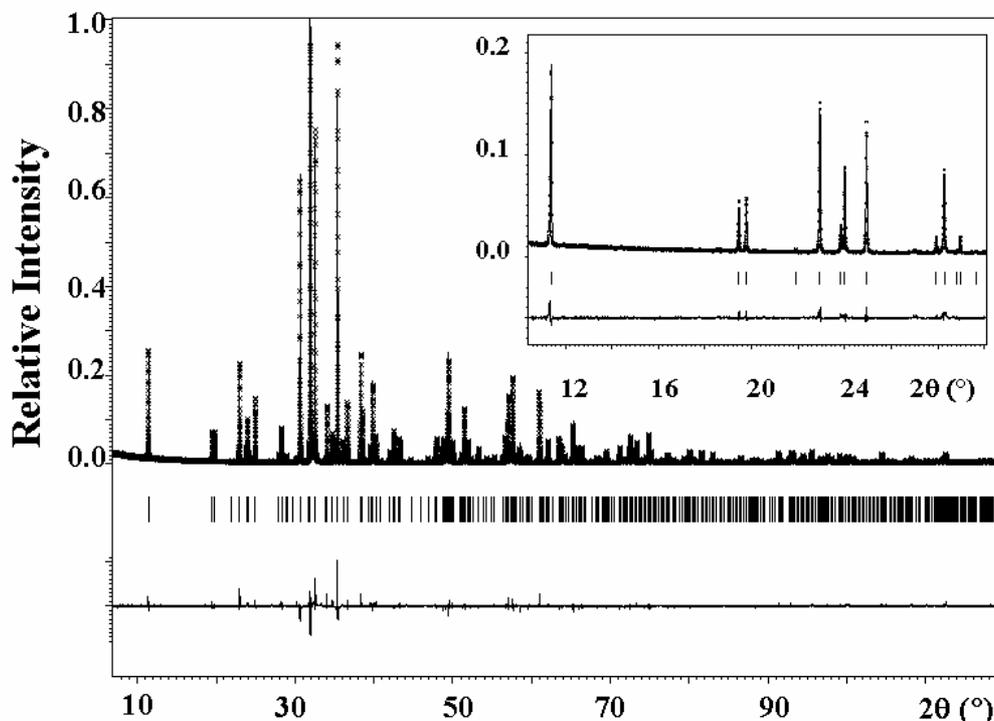


Figure 36 : Diffractogrammes des RX observé (pointillés), calculé (ligne continue) et différence ainsi qu'un zoom aux bas angles de α -AgCuPO₄.

Tableau 14 : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique (en Å²) dans α -AgCuPO₄

Atomes	Occ.	Sites	x	y	z	U _{iso} ou U _{eq} *
Ag	1	4e	0,9287(4)	0,1093(6)	0,1909(5)	0,0302(11)
Cu	1	4e	0,5834(13)	0,120(2)	0,8533(15)	0,024(3)
P	1	4e	0,2752(6)	0,1144(12)	0,4924(7)	0,0231(15)
O1	1	4e	0,315(3)	0,951(4)	0,649(3)	0,031(8)
O2	1	4e	0,276(2)	0,986(3)	0,312(3)	0,012(7)
O3	1	4e	0,099(3)	0,237(4)	0,492(3)	0,023(7)
O4	1	4e	0,428(3)	0,305(4)	0,520(3)	0,029(8)
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ag	0,0205(17)	0,0310(18)	0,040(2)	0,000(2)	0,0091(15)	-0,001(2)

$a = 7,8365(3)$ Å, $b = 5,6268(2)$ Å, $c = 7,4938(3)$ Å, $\beta = 99,07(3)^\circ$; $Z = 4$; SG : P2₁/c.

$R_B = 4,75\%$, $R_p = 9,53\%$, $R_{wp} = 12,80\%$, $\chi^2 = 2,48$.

Tableau 15 : Distances (Å), valences de liaison et angles (°) dans α -AgCuPO₄

	Distances	B.V.*		Angles
Cu-O1'	2,58(2)	0,088	O1-Cu-O1'	128,3(9)
Cu-O1	2,03(2)	0,387	O1'-Cu-O2	90,1(8)
Cu-O2	1,88(2)	0,581	O1-Cu-O2	90,8(9)
Cu-O4	2,02(2)	0,398	O1'-Cu-O4	82,2(9)
Cu-O4'	1,92(3)	0,521	O1'-Cu-O4'	85,9(9)
		$\sum(CN = 5) = 1,98$	O1-Cu-O4'	95,4(11)
P-O1	1,48(2)	1,398	O2-Cu-O4	96,0(10)
P-O2	1,53(2)	1,221	O4-Cu-O4'	78,9(10)
P-O3	1,54(3)	1,189	Cu-O4-Cu	101,1(10)
P-O4	1,60(2)	1,011		
		$\sum = 4,82$	O1-P-O2	112,2(12)
Ag-O1	2,43(3)	0,185	O1-P-O3	110,8(13)
Ag-O2	2,66 (2)	0,099	O1-P-O4	104,7(12)
Ag-O3	2,54(2)	0,137	O2-P-O3	109,7(10)
Ag-O3	2,49(2)	0,157	O2-P-O4	108,8(11)
Ag-O3	2,32(2)	0,249	O3-P-O4	110,5(12)
		$\sum(CN = 5) = 0,82$		

* B.V.(valence de liaison) = $e^{(r_0-r)/b}$ avec les paramètres suivants [16] $b = 0,37$ and $r_0(\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}) = 1,679$, $r_0(\text{P}^{\text{V}}-\text{O}) = 1,604$ and $r_0(\text{Ag}^{\text{I}}-\text{O}) = 1,805$.

VII-2-a-Description de la structure

Une projection de la structure de α -AgCuPO₄ selon l'axe **b** est donnée sur la figure 37a. La structure est formée de couches Cu₂P₂O₈ parallèles au plan (100) séparées par une double couche d'atomes d'argent. L'environnement local du Cu²⁺ est une pyramide à base carrée distordue avec des distance Cu-O_{ba} variant de 1,88 Å à 2,03Å dans le plan de base et une distance axiale Cu-O_{ax} de 2,58 Å (Figure 38a et Tableau 15). La distance moyenne des quatre distances dans la base est de 1,96 Å, ce qui est proche de la somme des rayons ioniques [3].

Deux pyramides à base carrée CuO₅ partagent une arête de la base pour former un dimère Cu₂O₈ (Figure 38a) avec une distance Cu-Cu de 3,05 Å et un angle Cu-O-Cu de 101,1°. Les dimères Cu₂O₈ partagent des arêtes avec les tétraèdres PO₄ pour former les couches Cu₂P₂O₈ parallèles au plan (100) (Figure 37a).

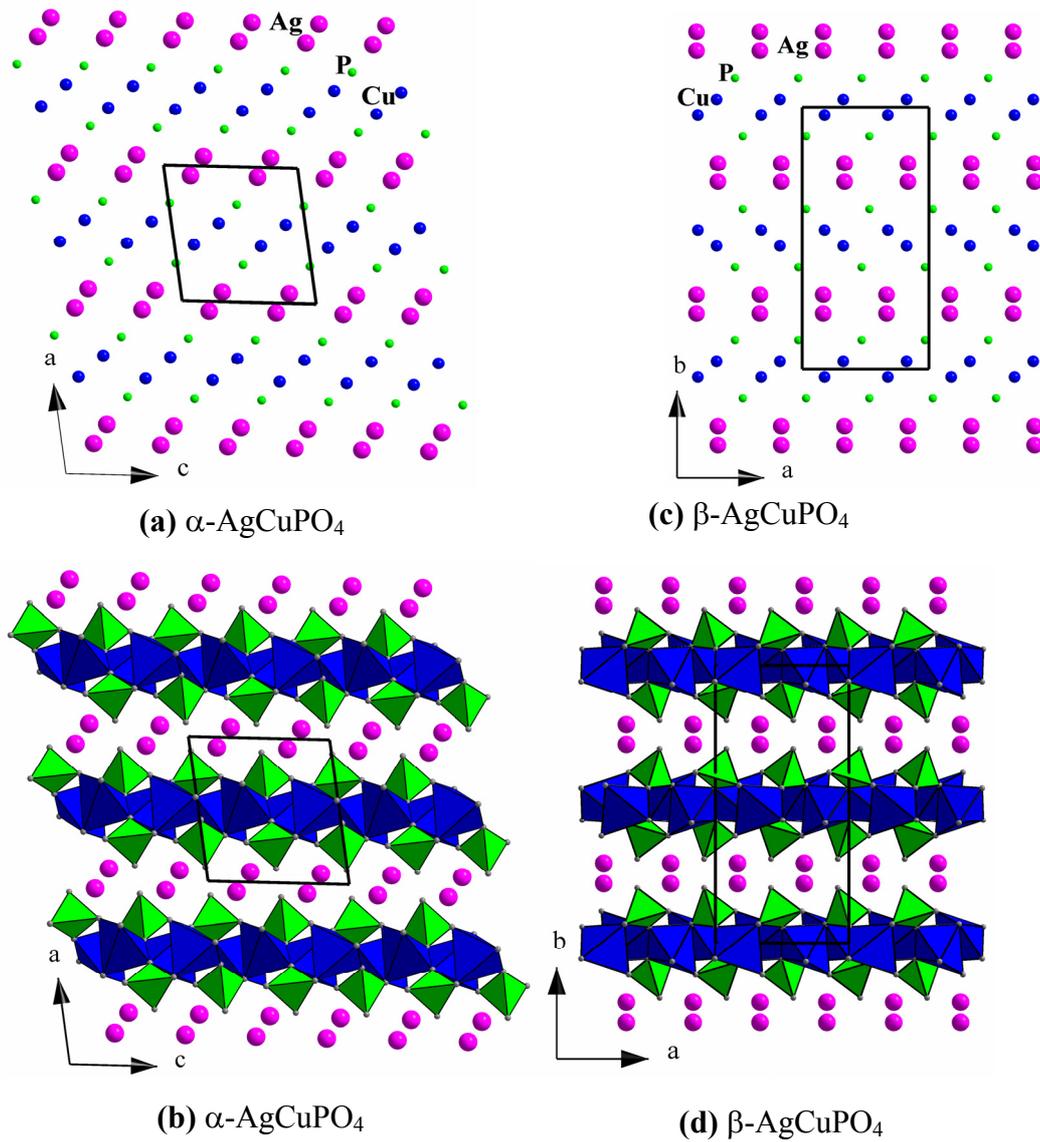


Figure 37 : Structures cristallines de α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄. (a) Projection de la structure de α -AgCuPO₄ selon **b**. (b) Projection de l'arrangement des atomes Cu, P et Ag selon **b**. (c) Projection de la structure de β -AgCuPO₄ selon **c**. (d) Projection de l'arrangement des atomes Cu, P et Ag selon **c**.

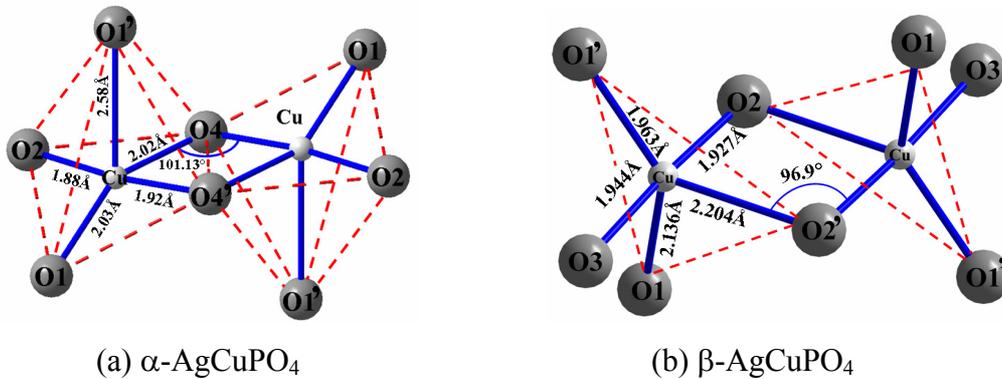


Figure 38 : Dimères Cu₂O₈ partageant une arête dans α -AgCuPO₄ (a) et β -AgCuPO₄ (b).

VII-2-b-Comparaison des structures cristallines de α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄

La forme haute température β -AgCuPO₄ est constituée d'une alternance de couches Cu₂P₂O₈ et d'une double couche d'atomes d'argent qui se développent parallèlement au plan (010) (Figure 37c). β -AgCuPO₄ cristallise avec une symétrie orthorhombique (Pbca, Z = 8) avec les paramètres $a = 7,500(1) \text{ \AA}$, $b = 15,751(2) \text{ \AA}$ et $c = 5,702(1) \text{ \AA}$ [44]. Les valeurs des paramètres c et a de la forme β sont comparables respectivement aux paramètres b et c de la forme α (Tableau 14). De plus, le paramètre b de la phase β est approximativement égal à deux fois le paramètre a de la phase α (Tableau 14). Cette différence peut s'expliquer par l'arrangement des atomes de P et de Cu dans les couches successives Cu₂P₂O₈. Dans la forme α les atomes de cuivre et phosphore sont alignés parallèlement à la rangée [101] (Figure 37a). En revanche dans la forme β , les atomes de cuivre et de phosphore sont alignés alternativement parallèlement aux directions $[\bar{1}10]$ et $[110]$ (Figure 37c). On peut assimiler ce changement d'orientation à une paroi d'antiphase sans changement de composition. Le plan d'antiphase est perpendiculaire à l'axe \mathbf{b} (Figure 37d). La conséquence est le doublement du paramètre b de la variété β par rapport au paramètre a de la forme α . L'existence de cette pseudo paroi d'antiphase entraîne le changement d'environnement du cuivre qui d'une pyramide à base carrée distordue pour la phase α (Figure 38a) est transformée en une bipyramide trigonale distordue pour la variété β (Figure 38b).

VII-3-Propriétés magnétiques

Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique χ des formes α et β de AgCuPO₄ et χ^{-1} vs T sont présentées sur la figure 39. Dans les deux cas il est observé une loi de type Curie-Weiss dans le domaine de température 150 K–320 K.

La partie paramagnétique de la courbe χ vs T de α - et β -AgCuPO₄ a été décrite à l'aide d'une loi de Curie-Weiss, $\chi = C/(T - \theta)$ en considérant un terme de paramagnétisme indépendant de la température (TIP) χ_{tip} . Cette analyse permet de remonter aux valeurs $C = 0,46 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{K}$, $\theta = -76(1) \text{ K}$ et $\chi_{\text{tip}} = 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour α -AgCuPO₄, et $C = 0,45 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ K}$, $\theta = -38(1) \text{ K}$ et $\chi_{\text{tip}} = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour β -AgCuPO₄. Le moment effectif μ_{eff} calculé à partir de la constante de Curie C est respectivement de $1,92 \mu_{\text{B}}$ et $1,90 \mu_{\text{B}}$, pour α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄. Ces valeurs sont en accord avec le fait que le moment magnétique effectif μ_{eff} doit être supérieur à la valeur "spin seul" ($1,73 \mu_{\text{B}}$) puisque l'on s'attend à ce que le facteur g de Cu²⁺ soit supérieur à 2 du fait de la très forte distorsion de son environnement.

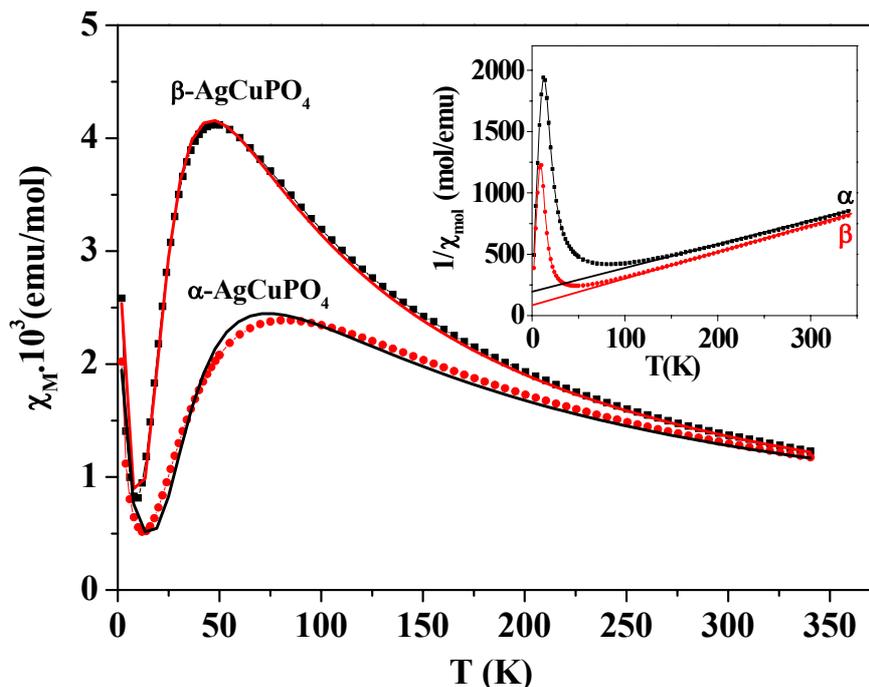


Figure 39 : Susceptibilités magnétiques de α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄ en fonction de la température.

La susceptibilité magnétique de α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄ présente un maximum respectivement vers $T_{\max} \approx 75$ et 50 K, et montre un minimum local respectivement vers $T_{\min} \approx 25$ et 10 K.

La susceptibilité magnétique augmente au dessous de T_{\min} pour les deux formes de AgCuPO₄. Cette augmentation a été attribuée à la contribution d'impuretés magnétiques qui suivent une loi de Curie-Weiss.

L'allure des courbes de susceptibilité magnétique est, dans les deux cas, caractéristique de systèmes magnétiques ayant un gap de spin c'est-à-dire qu'il existe une différence d'énergie notable entre l'état fondamental qui est un singulet et le premier état excité (triplet). Les deux principales topologies magnétiques qui donnent lieu à des systèmes magnétiques à gap sont celle de dimères isolés à couplages antiferromagnétiques et celle de chaînes alternées antiferromagnétiques. Ces deux modèles ont été testés et tout particulièrement celui de dimères isolés compte tenu de la topologie structurale des deux formes de AgCuPO₄.

VII-3-a-Modèle de dimères

Dans le cas de l'ion Cu²⁺ de spin 1/2, l'interaction d'échange au sein du dimère peut être décrit par un Hamiltonien de spin de type Heisenberg-Dirac Van Vleck (HDVV) compte tenu que le couplage spin-orbite n'intervient qu'au second ordre :

$$\hat{H}_{\text{dimer}} = -2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2, \quad (1)$$

Les états propres de cet Hamiltonien conduisent aux états d'énergie du système $S = 0$ et $S = 1$ où S est l'état de spin total du dimère. Dans notre cas l'interaction d'échange étant antiferromagnétique, l'état fondamental est $S = 0$.

A partir de la formule de Van Vleck, la susceptibilité magnétique du dimère χ_{dimer} peut être formulée selon la relation suivante [45] :

$$\chi_{\text{dimer}} = \frac{N\beta^2 g^2}{k_B T} \frac{2 \exp(2x)}{1 + 3\exp(2x)} \text{ où } x = J/k_B T \quad (2)$$

Expérimentalement et afin de tenir compte du terme de paramagnétisme indépendant de la température χ_{tip} et de la contribution de type Curie-Weiss de basse température, la susceptibilité magnétique est égale à la somme de trois termes :

$$\chi = (1 - y) \chi_{\text{dim}} + y \frac{C}{T - \theta} + \chi_{\text{tip}} \quad (3)$$

Dans le cas de faibles interactions magnétiques inter-dimères une expression modifiée de la susceptibilité a été établie dans l'approximation du champ moléculaire moyen [46] dans laquelle zJ' correspond aux interactions inter-dimères.

$$\chi_{\text{total}} = \frac{\chi}{1 - (zJ'/N\beta^2 g^2)\chi} \quad (4)$$

L'expression (3) modifiée de la susceptibilité s'écrit alors :

$$\chi_t = (1 - y) \chi_{\text{total}} + y \frac{C}{T - \theta} + \chi_{\text{tip}} \quad (5)$$

Le paramétrage des courbes de susceptibilité magnétique des deux variétés allotropiques de AgCuPO₄ à partir de l'équation (5) conduit aux résultats suivants :

-Pour α -AgCuPO₄, $J/k_B = -61,1(5)$ K, $zJ'/k_B = -45(2)$ K, $y = 0,017(1)$, $C = 0,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ K, $g = 2,215$, $\theta = -0,94(1)$ K, et $\chi_{\text{tip}} = 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et

-Pour β -AgCuPO₄, $J/k_B = -38,1(1)$ K, $zJ'/k_B = -15,4(5)$ K, $y = 0,019(1)$, $C = 0,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ K, $g = 2,18$, et $\chi_{\text{tip}} = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Le modèle proposé contient de nombreuses variables (six au total) aussi nous avons décidé dans les deux cas de réduire leur nombre afin de limiter les fortes corrélations lors des affinements. C'est la raison pour laquelle la constante C , le facteur g et le paramagnétisme indépendant de la température (χ_{tip}) ont été fixés aux valeurs déduites du paramétrage de la partie hautes températures.

Bien que l'accord entre le modèle et l'expérience soit satisfaisant (courbe en trait plein de la figure 39), le rapport zJ'/J est bien trop élevé pour considérer le modèle proposé comme

valable. En effet le rapport zJ'/J doit être inférieur à 0,1 voire 0,2 alors que l'on obtient 0,74 pour α -AgCuPO₄ et 0,41 pour β -AgCuPO₄. En conséquence le modèle à faible couplage inter-dimères n'est pas adéquat pour interpréter les propriétés magnétiques de α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄.

VII-3-b-Chaînes alternées

L'expression de la susceptibilité magnétique d'une chaîne alternée linéaire à deux types d'interaction magnétique a été déterminée pour un spin $S = 1/2$ (annexe 5, [47]) en fonction de $x = |J|/k_B T$, α le terme d'alternance des interactions magnétiques. C'est-à-dire que le long de la chaîne magnétique infinie il y a une alternance des interactions selon la séquence J- α J-J- α J-. Pour $\alpha = 0$ on retrouve le modèle de dimères isolés alors que pour $\alpha = 1$ le modèle est de type chaîne magnétique uniforme.

L'expression de la susceptibilité magnétique de la chaîne alternée est de la forme

$$\chi_{a\text{-chaîne}} = \frac{N\beta^2 g^2}{k_B T} \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3}, \quad (6)$$

où les coefficients A, B, C, D, E et F dépendent de α . De plus il existe deux jeux de coefficients A-F selon que α est supérieur ou inférieur à 0,4 (annexe 5).

Comme dans l'expression (5), la susceptibilité expérimentale s'écrit :

$$\chi_t = (1 - y) \chi_{a\text{-chaîne}} + y \frac{C}{T - \theta} + \chi_{\text{tip}}. \quad (7)$$

La modélisation des résultats expérimentaux conduit aux résultats suivants (Figure 41) :

$-\alpha$ -AgCuPO₄ $J/k_B = -146,1(3)$ K, $\alpha = 0,519(3)$, $g = 2,215$, $C = 0,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $\theta = -3,26(7)$ K, $x = 0,045(1)$, et $\chi_{\text{tip}} = 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$-\beta$ -AgCuPO₄ $J/k_B = -82,6(1)$ K, $\alpha = 0,384(3)$, $g = 2,18$, $C = 0,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $\theta = -1,74(6)$ K, $x = 0,032(1)$, et $\chi_{\text{tip}} = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Comme précédemment pour le modèle de dimère les mêmes paramètres ont été fixés arbitrairement.

La valeur du gap entre l'état fondamental singulet ($S = 0$) et le premier état excité triplet ($S = 1$) peut être calculé à partir de l'expression : $\Delta = |J| (1 - \alpha)^{3/4} (1 + \alpha)^{1/4}$ [48]. Les calculs conduisent aux valeurs $\Delta/k_B = 93,7$ K pour α -AgCuPO₄ et $\Delta/k_B = 62,3$ K pour β -AgCuPO₄.

On peut conclure que le modèle de chaînes alternées conduit à des résultats plus satisfaisants que le modèle de dimères. A ce stade on peut donc se poser la question de savoir pourquoi il en est ainsi, bien que les structures laissaient présager d'un point de vue structural à l'existence de dimères plus ou moins isolés. Pour répondre à cette question, des calculs des

interactions d'échange ont été entrepris en collaboration avec Pr. M. Whangbo de l'université de Caroline du Nord à Raleigh (USA). Ce travail fait l'objet du prochain paragraphe.

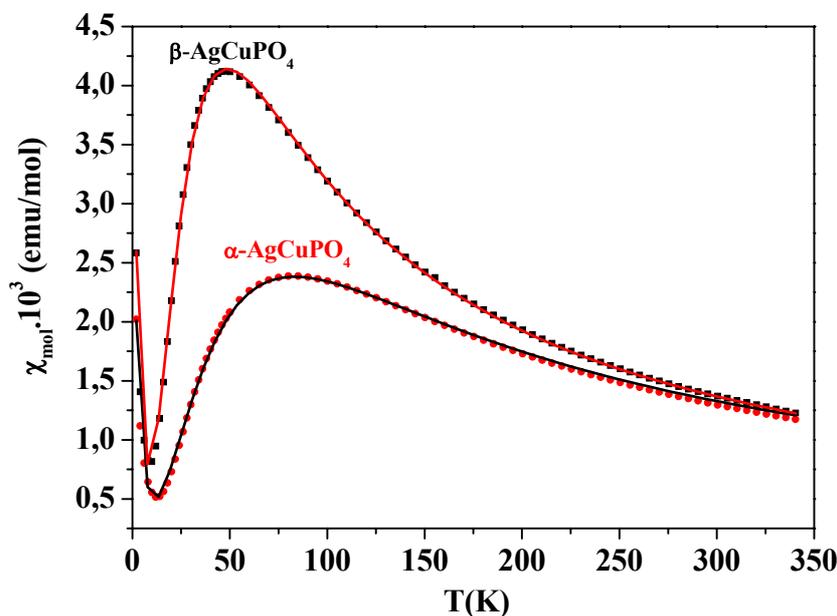


Figure 41 : Courbes de susceptibilités magnétiques de α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄ en fonction de la température. (Les carrés représentent les points expérimentaux et les lignes continues représentent les paramétrages à partir du modèle de chaînes alternées).

VII-3-c-Interactions d'échanges dans α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄

L'évaluation des interactions d'échanges entre les ions Cu²⁺ nécessite de faire l'inventaire des chemins d'échanges de type superéchange (S.E.) Cu-O-Cu et ou de type super-superéchange (S.S.E.) Cu-O...O-Cu. Cette analyse est absolument nécessaire compte tenu qu'il n'y a pas de relation étroite entre la distance inter-centres magnétiques et la valeur de l'interaction d'échange J . L'autre paramètre pertinent est celui des angles de liaison. Il en résulte dans certains cas que les interactions de super-superéchange peuvent être fortes et parfois plus fortes que les interactions de superéchange [49-52].

Les constantes d'échange représentant les différentes interactions de S.E. et de S.S.E. dans α - et β -AgCuPO₄ sont présentées sur la figure 42. Les chemins d'échanges qui sont semblables pour α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄ sont présentés sur la figure 43. Les intensités relatives des interactions SE et SSE ont été évaluées à l'aide d'une analyse de dimères de spins "spin dimer analysis" basée sur des calculs de type Hückel étendu (EHTB : "Extended Hückel Tight Binding Calculations" [50-54]. Les paramètres associés à ces chemins d'échanges de spins sont résumés dans l'annexe 3 (Tableau O).

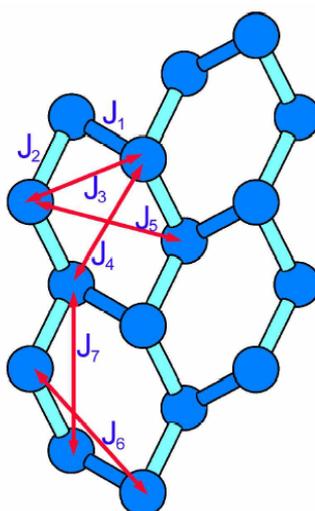


Figure 42 : Constantes d'échanges dans α - et β -AgCuPO₄. Les cylindres en bleu représentent une paire de cuivre lié par l'intermédiaire de deux ponts Cu-O-Cu. Les cylindres en bleu marine représentent une paire de cuivre lié par l'intermédiaire d'un seul pont Cu-O-Cu.

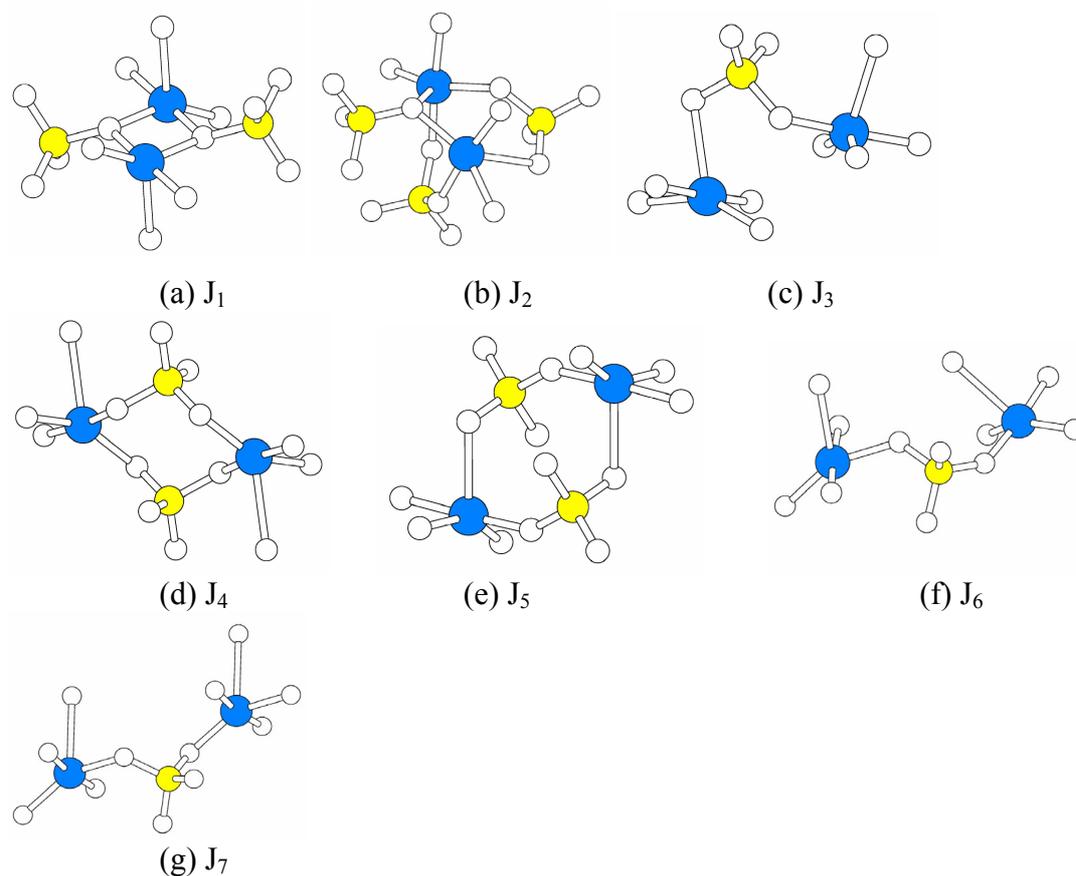


Figure 43 : Chemins d'échanges associés aux sept constantes $J_1 - J_7$ avec Cu en (bleu), P en (jaune) et O en blanc.

Dans l'approche "spin dimer analysis" il est considéré que les deux sites de spins sont chimiquement équivalents dans le dimère (c'est le cas dans α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄) et que l'interaction entre les deux orbitales magnétiques dans le dimère donne lieu à un éclatement

des niveaux d'énergie avec une différence d'énergie Δe . L'intensité d'une interaction antiferromagnétique entre ces deux spins dans l'analyse de dimère de spin basée sur les calculs EHTB, est estimée par le paramètre d'échange de spin antiferromagnétique J_{AF} [50-52] :

$$J_{AF} \approx -\frac{(\Delta e)^2}{U_{eff}}. \quad (8)$$

U_{eff} est la répulsion effective dans un site, c'est une constante pour un composé donné. Et donc la valeur de J_{AF} est directement proportionnel à $(\Delta e)^2$. Il a été observé [50-52] que les propriétés magnétiques de certains solides magnétiques sont bien décrites par les valeurs $(\Delta e)^2$ obtenues par les calculs EHTB [53,54] lorsque les orbitales d du métal de transition et les orbitales s/p des ligands qui les entourent sont décrits par des orbitales double-zeta de Slater [55]. Les paramètres atomiques utilisés dans les calculs EHTB pour déterminer les valeurs de $(\Delta e)^2$ sont résumés dans l'annexe 3 (s P). Les valeurs de $(\Delta e)^2$ et leurs valeurs relatives calculées pour les différents chemins $J_1 - J_7$ dans α - et β -AgCuPO₄ sont donnés dans le tableau 16.

Le tableau 16 montre que dans les deux formes α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄ le chemin de S.S.E. J_4 correspond à la plus forte interaction antiferromagnétique. Cette interaction est à peu près deux fois plus forte dans α -AgCuPO₄ que dans β -AgCuPO₄. Ceci est en bon accord avec les résultats de la modélisation en termes de chaînes alternées pour laquelle il a été obtenue une valeur de J/k_B à peu près deux fois plus forte dans α -AgCuPO₄ ($J/k_B = -146$ K) que dans β -AgCuPO₄ ($J/k_B = -82$ K). Ce résultat est confirmé par les paramètres associés au chemin d'échange J_4 (annexe 3 Tableau O) qui montrent que la distance O...O est plus courte et que les angles $\angle \text{Cu-O...O}$ sont plus grands dans α -AgCuPO₄ que dans β -AgCuPO₄.

Tableau 16 : Valeurs calculées de $(\Delta e)^2$ pour les différents chemins d'échanges dans α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄^a.

Chemins	α -AgCuPO ₄	β -AgCuPO ₄
J_1	185 (0,009)	1710 (0,171)
J_2	4160 (0,200)	640 (0,064)
J_3	85 (0,004)	773 (0,077)
J_4	21000 (1,000)	9980 (1,000)
J_5	306 (0,015)	1160 (0,116)
J_6	25 (0,001)	906 (0,091)
J_7	1080 (0,051)	123 (0,012)

^a Les valeurs $(\Delta e)^2$ sont en (meV)², et les forces relatives de chaque interaction sont entre parenthèses.

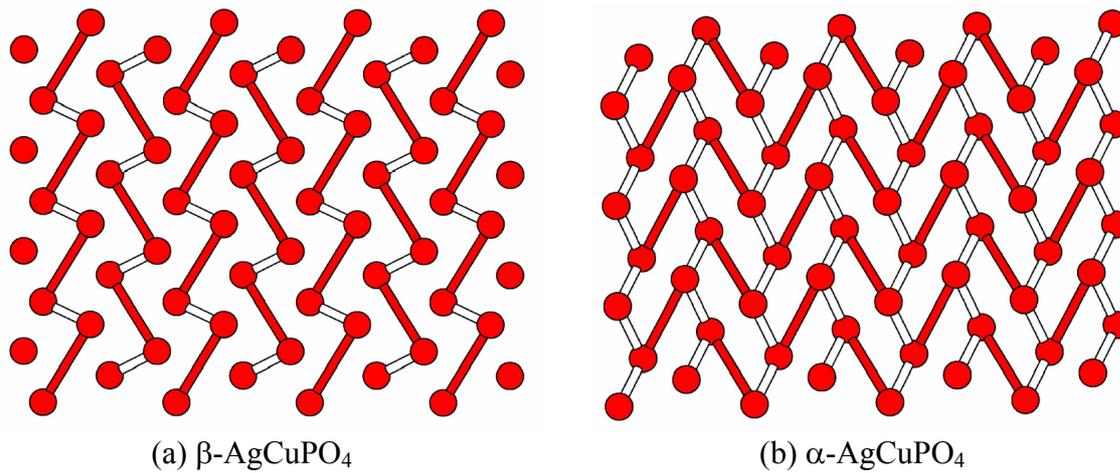


Figure 45 : Chemins où les interactions d'échanges sont les plus fortes dans β -AgCuPO₄ (a) et α -AgCuPO₄ (b). Les interactions d'échanges les plus fortes sont de couleur rouges et les moins fortes sont de couleur blanche .

La seconde interaction antiferromagnétique la plus forte dans β -AgCuPO₄ est l'interaction S.E. J_1 . Il en résulte que les deux interactions les plus fortes J_4 et J_1 dans β -AgCuPO₄ forment des chaînes alternées comme le montre la figure 45a.

En revanche, la seconde interaction antiferromagnétique la plus forte dans α -AgCuPO₄ est l'interaction J_2 qui conduit à un réseau bidimensionnel (figure 45b). A priori, Il n'est pas donc correct d'utiliser le modèle de chaînes alternées pour modéliser la susceptibilité magnétique de α -AgCuPO₄ même si son utilisation donne un excellent résultat sur le plan numérique (Figure 41).

VII-4-Conclusion

La structure cristalline de α -AgCuPO₄ est similaire à celle de la phase β -AgCuPO₄. Les deux structures présentent des couches Cu₂P₂O₈ en alternance avec une double couche d'atomes d'argent. Les deux formes de AgCuPO₄ diffèrent par l'environnement local du Cu²⁺. Dans α -AgCuPO₄, le cuivre est localisé dans une pyramide à base carrée distordue alors que dans β -AgCuPO₄ il occupe une pyramide trigonale distordue. Les susceptibilités magnétiques de α - et β -AgCuPO₄ ont été simulées selon un modèle de chaînes alternées. Le calcul des intensités des interactions d'échanges a permis de confirmer ce modèle pour β -AgCuPO₄ alors que pour α -AgCuPO₄ il n'est pas satisfaisant. Cette différence de comportement magnétique entre les deux formes de AgCuPO₄ pourrait s'expliquer par le changement de symétrie de l'environnement du cuivre.

VIII-Echange ionique

Les phosphates LiMPO_4 (M : Co, Fe, Ni, Mn) cristallisent dans la structure olivine dans laquelle les cations occupent certains sites disponibles de l'empilement hexagonal compact des atomes d'oxygène. En particulier les atomes de lithium occupent des chaînes infinies d'octaèdres à arêtes communes ce qui entraîne l'existence de colonnes infinies de lithium (Figure 46). La désintercalation du lithium dans LiFePO_4 ne montre qu'un seul plateau dans les courbes de charge-décharge électrochimique qui correspond à la coexistence des deux phases LiFePO_4 et FePO_4 [56].

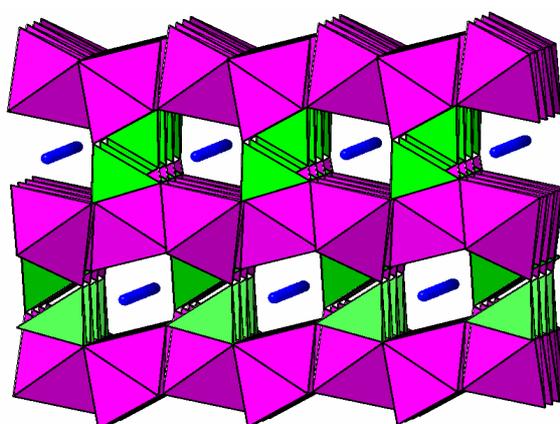


Figure 46 : Structure de LiFePO_4 , le lithium est représenté par les sphères bleues.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1 il existe une forte dépendance entre la taille du cation A et la structure adoptée par les composés $\text{AA}'\text{BO}_4$. Alors que LiFePO_4 est de structure olivine, NaFePO_4 cristallise avec une structure de type maricite dans laquelle les atomes de sodium occupent des tétraèdres fortement distordus [57].

Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre l'échange ionique entre le sodium et le lithium dans le but de conserver la structure initiale et donc d'obtenir « LiFePO_4 » de structure maricite. L'objectif étant de tester cette nouvelle phase sur le plan électrochimique. Ce type d'échange ionique a été étendu aux phosphates NaMnPO_4 , $\beta\text{-NaCoPO}_4$, KMnPO_4 , $\beta\text{-AgCuPO}_4$ et AgCoPO_4 respectivement de structure maricite, stuffed tridymite, zéolite ABW, lamellaire ou de type AgCoPO_4 (Figure 47). La plupart des échanges a été mené en milieu sel fondu.

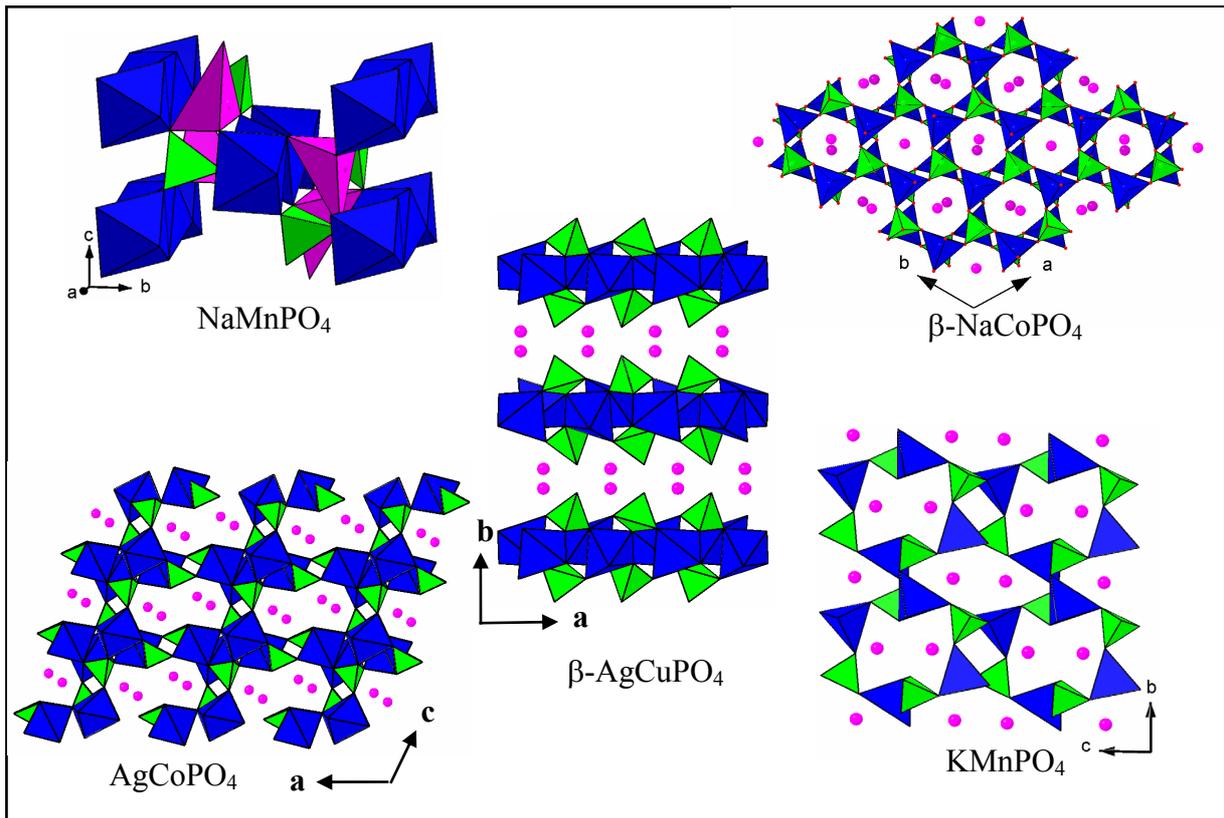


Figure 47 : Structures de divers phosphates $AA'PO_4$. Les atomes de sodium, de potassium et d'argent sont représentés sous forme de sphères roses.

VIII-1-Synthèses

$NaMnPO_4$, $\beta-NaCoPO_4$, $KMnPO_4$, $\beta-AgCuPO_4$ et $AgCoPO_4$ ont été préparés selon les processus développés respectivement dans les références [58-60, 44, 42]. Les réactions ont été effectuées en nacelle d'or à partir de quantités stœchiométriques des oxydes Ag_2O , CoO , MnO et CuO , des carbonates Na_2CO_3 et K_2CO_3 et $(NH_4)H_2PO_4$. La pureté des produits a été contrôlée par diffraction des RX.

VIII-2-Echanges

L'échange en milieu sel fondu consiste à mélanger le produit sous forme de poudre contenant les cations à échanger avec un mélange de sels de lithium dans un rapport voisin de 7/1 entre le lithium et les cations à échanger. Cet excès de lithium a pour but de favoriser l'échange. Les sels utilisés sont $LiNO_3$ et $LiCl$ dans les pourcentages respectifs de 88% et 12%. Ce rapport entre ces deux sels permet d'abaisser fortement la température de fusion du carbonate de lithium (Figure 48). Généralement l'échange dure 1 heure à la température de $280^\circ C$.

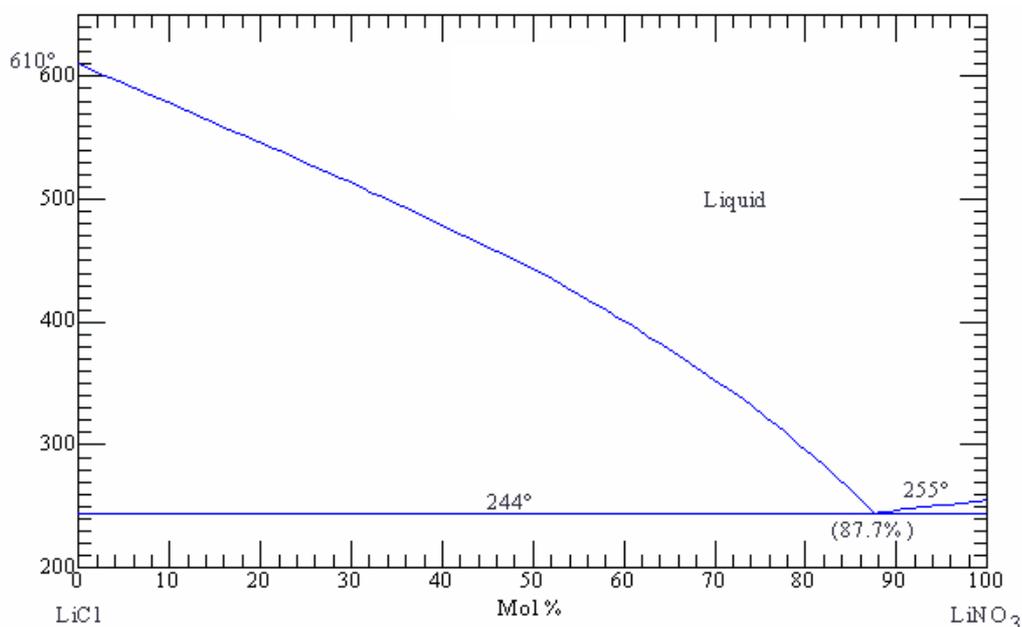


Figure 48 : Diagramme binaire LiNO₃-LiCl.

VIII-2-a-Echange de NaMnPO₄ (maricite)

Un premier échange pendant 1h à 280°C suivie d'un deuxième échange pendant une nuit à la même température a permis d'obtenir majoritairement le phosphate LiMnPO₄. Néanmoins la structure maricite n'a pu être stabilisée, La phase LiMnPO₄ synthétisée est de structure olivine (Figure 49).

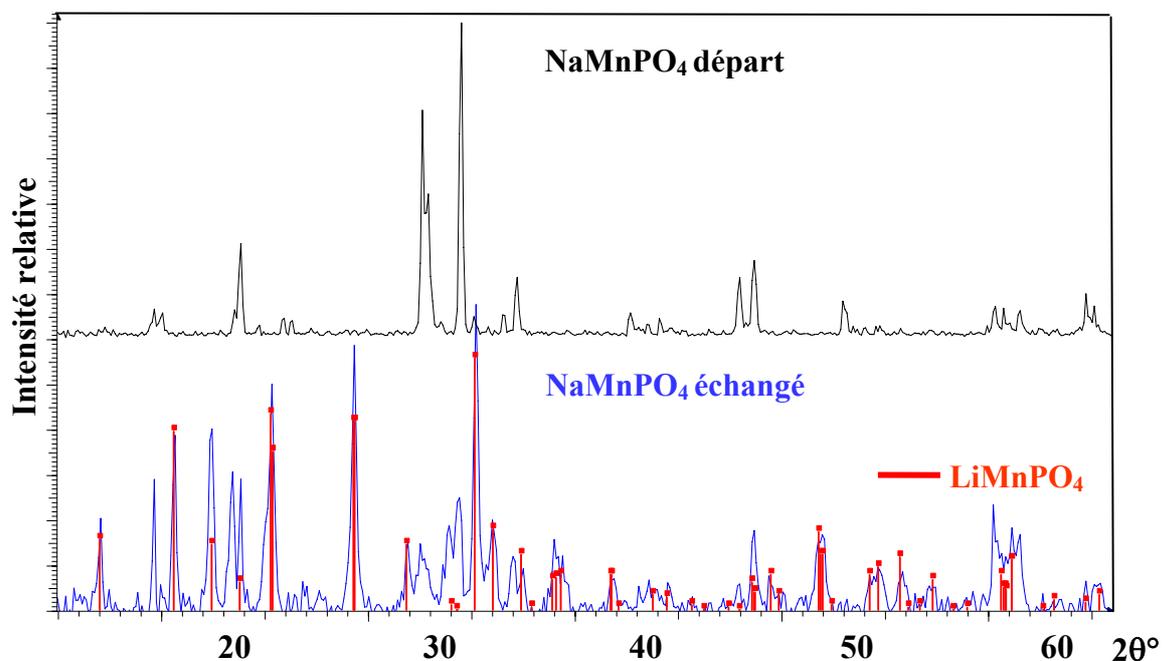


Figure 49 : Diffractogramme des RX de NaMnPO₄ avant et après échange. Les barres verticales rouge correspondent aux pics de diffraction de la fiche JCPDS n° 74-0375 du composé LiMnPO₄.

VIII-2-b-Echange de $\beta\text{-NaCoPO}_4$ (stuffed tridymite)

Le diffractogramme des RX après un premier traitement thermique de 1h à 280°C en milieu sel fondu ne montre aucun changement. Cependant le nouveau traitement dans les mêmes conditions conduit à la décomposition de $\beta\text{-NaCoPO}_4$ avec formation du phosphate Li_3PO_4 et $\text{Co}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ (Figure 50).

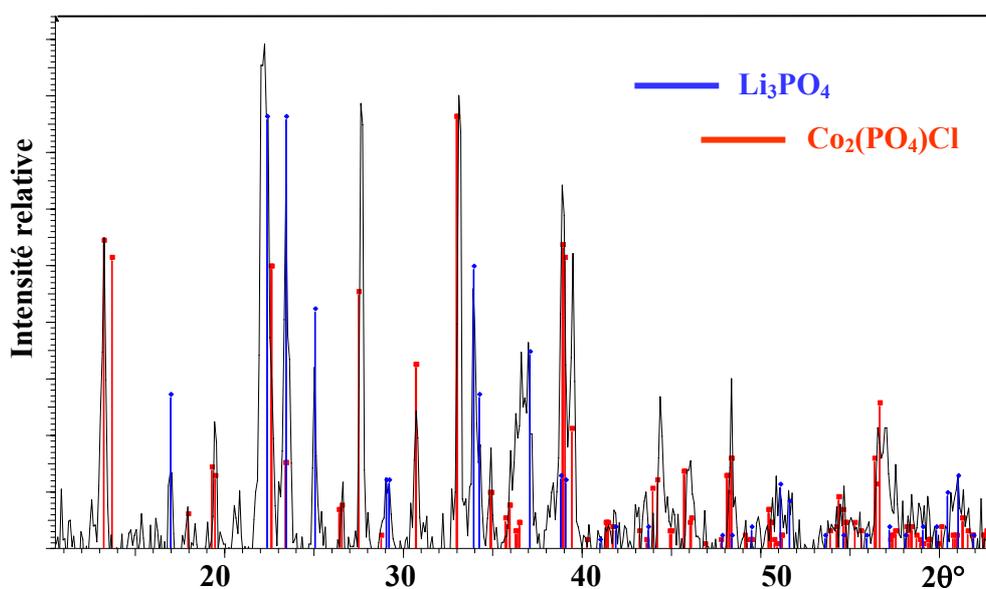


Figure 50 : Diffractogramme des RX de $\beta\text{-NaCoPO}_4$ après échange. Les barres bleu et rouge correspondent aux composés Li_3PO_4 (Fiche JCPDS n° 84-0003) et $\text{Co}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$ (Fiche JCPDS n° 47-0960).

VIII-2-c-Echange de KMnPO_4 (zéolite ABW)

Le diffractogramme des RX de KMnPO_4 après une chauffe de 1h à 300°C en milieu sel fondu révèle la formation de LiMnPO_4 (fiche JCPDS n° 74-0375) de structure olivine (Figure 51). L'échange s'est produit mais la structure à canaux de départ n'est pas stabilisée.

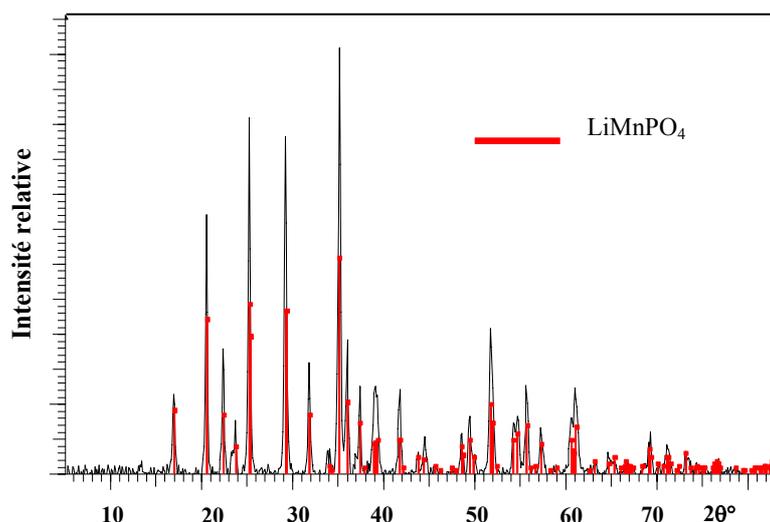


Figure 51 : Diffractogramme des RX de KMnPO_4 après échange. Les barres verticales rouge correspondent à LiMnPO_4 (fiche JCPDS n° 74-0375).

VIII-2-d-Echange de $\beta\text{-AgCuPO}_4$ (structure lamellaire)

Deux échanges successifs de 1h à 300°C ont été nécessaires pour observer un début de réaction. Les pics les plus intenses du diffractogramme correspondes à AgCl ce qui permet de conclure que l'échange s'est produit (Figure 52). L'analyse à la microsonde électronique montre l'existence de deux zones (Figure 53). La partie blanche correspond à AgCl . L'analyse de la partie grise conduit à la présence de cuivre et de phosphore dans un rapport $\text{Cu/P} = 1$. Cette phase pourrait correspondre au phosphate ' LiCuPO_4 ' amorphisé. Des études complémentaires sont absolument nécessaires afin de détecter la présence du lithium dans ce phosphate.

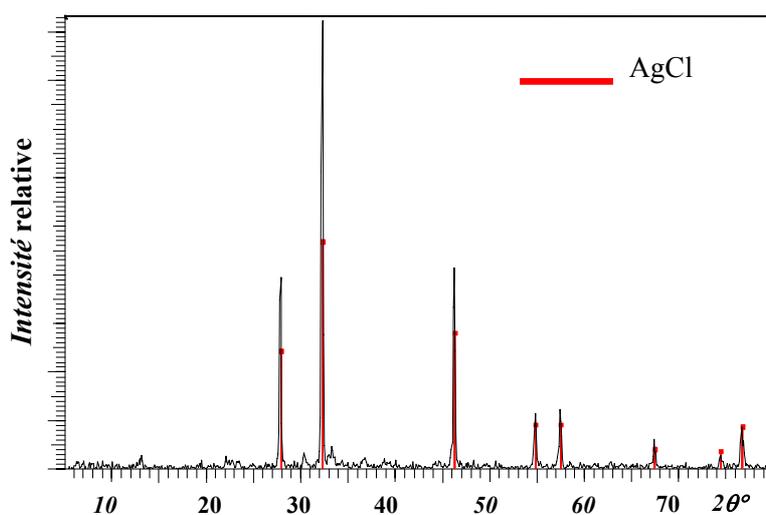


Figure 52 : Diffractogramme des RX de $\beta\text{-AgCuPO}_4$ après échange. Les barres verticales rouge correspondent à AgCl (fiche JCPDS n° 85-1355).

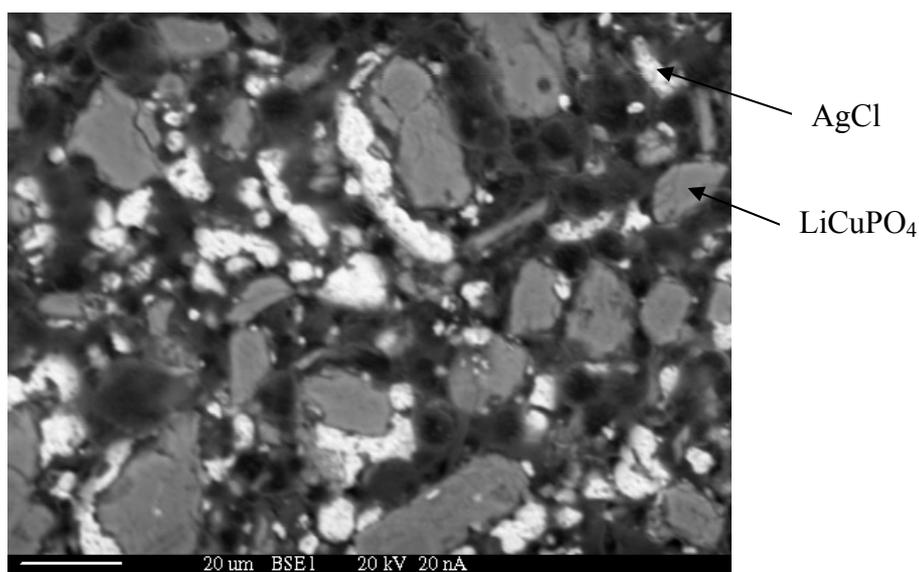


Figure 53 : Image de la microsonde électronique de β - AgCuPO_4 après échange.

VIII-2-e-Echange de AgCoPO_4

Les réactions d'échange ionique de AgCoPO_4 conduisent à des résultats similaires à ceux de β - AgCuPO_4 avec la formation de AgCl et LiCoPO_4 (Figure 54). Cependant la cinétique de la réaction d'échange ionique est plus lente compte tenu qu'il est toujours observé à la microsonde électronique le produit de départ non échangé (Figure 54).

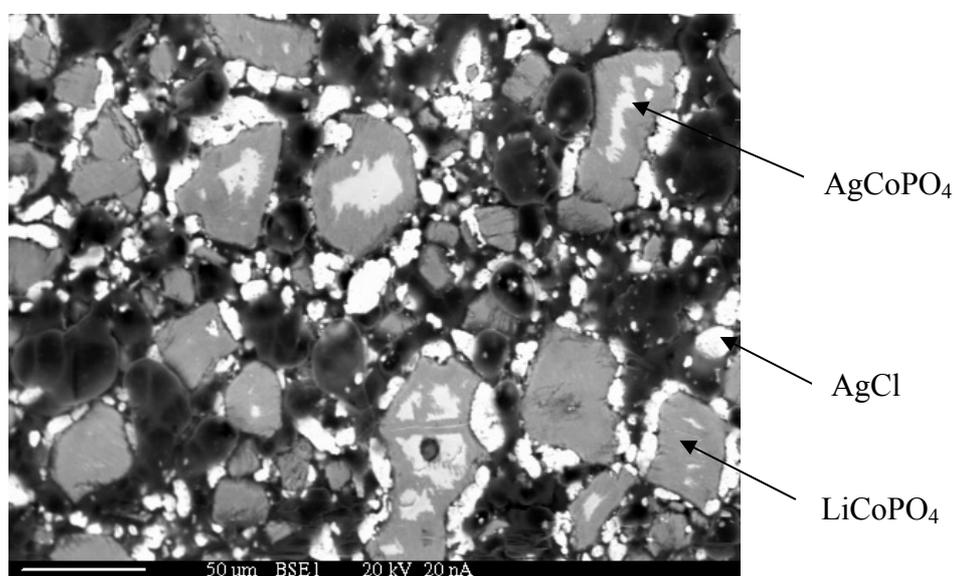


Figure 54 : Image de la microsonde électronique de AgCoPO_4 après échange.

VIII-3-Conclusion

Les échanges ioniques du sodium, du potassium et de l'argent avec le lithium sont possibles par la méthode des sels fondus dans nos conditions expérimentales. Cependant il est observé dans tous les cas une décomposition du phosphate de départ. Pour les phosphates à base de manganèse NaMnPO_4 et KMnPO_4 , l'échange ionique conduit à la formation de LiMnPO_4 de forme olivine. C'est à dire qu'aux températures de 280°C - 300°C il se produit un réarrangement du réseau anionique. Dans le cas des phosphates d'argent $\beta\text{-AgCuPO}_4$ et AgCoPO_4 il a été montré que le chlorure d'argent précipite et co-existe avec une phase amorphe dans laquelle le rapport Cu/P ou Co/P est proche de 1. Ces résultats laissent présager la formation de ' LiCuPO_4 ' et ' LiCoPO_4 '. Des études supplémentaires comme par exemple des analyses par absorption atomique sont absolument nécessaires afin de confirmer l'existence de ces phosphates.

IX-Conclusion générale

L'étude des vanadates à base de manganèse $AMnVO_4$ (A : Na, K, Rb, Cu ou Ag) a permis la synthèse des cinq phases $CuMnVO_4$, $AgMnVO_4$, $NaMnVO_4$, $KMnVO_4$ et $RbMnVO_4$ dont les structures évoluent, en fonction du rayon ionique du cation A, du type Na_2CrO_4 à celui de la stuffed tridymite en passant par la maricite et la pérovskite (Figure 55). Il n'est pas du tout surprenant d'observer pour des cations A de petites tailles des structures compactes de type Na_2CrO_4 ou maricite alors que pour de gros cations tel que le rubidium, la structure est ouverte de type stuffed tridymite (Figure 55). En revanche il est très surprenant d'observer pour la première fois dans le cas du potassium une phase dérivée de la pérovskite déficiente en oxygène dans laquelle l'ion de transition Mn^{2+} occupe de façon ordonnée simultanément les sites A et B de la pérovskite.

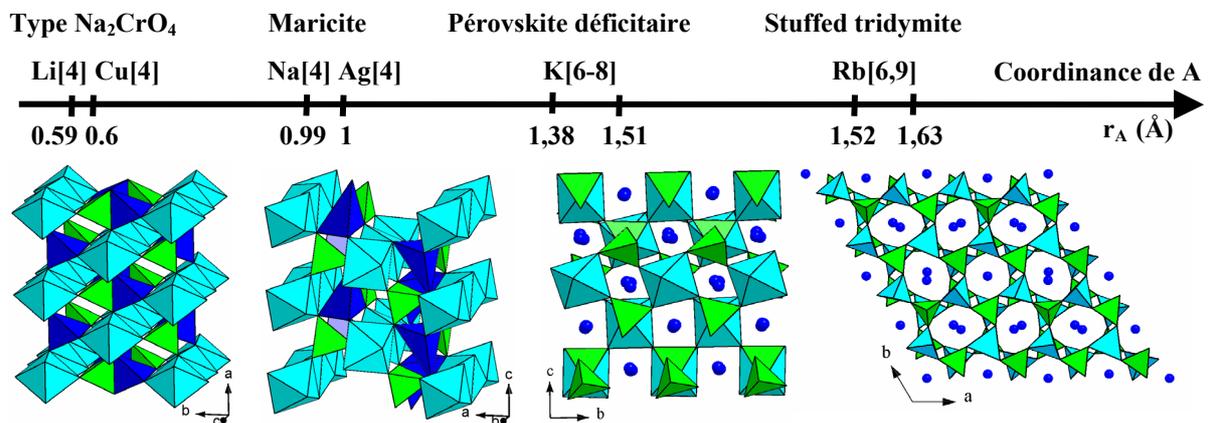


Figure 55 : Evolution structurale des vanadates $AMnVO_4$ (A : Na, K, Rb, Cu et Ag.) en fonction du rayon ionique du cation A.

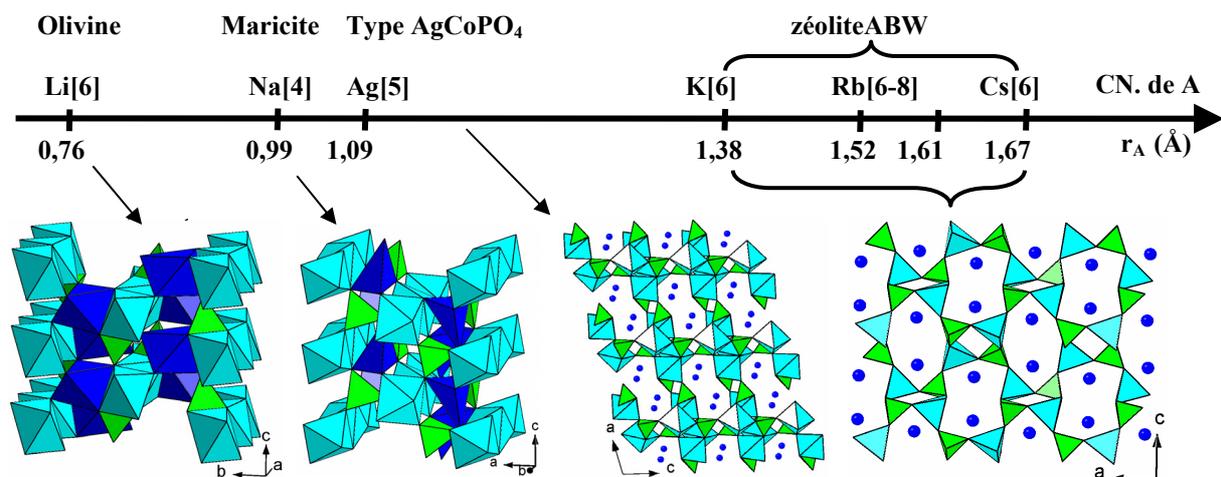


Figure 56 : Evolution structurale des phosphates $AMnPO_4$ (A : Na, K, Rb, Cs et Ag) en fonction du rayon ionique du cation A.

La série des phosphates homologues $AMnPO_4$ a été complétée par la synthèse de $AgMnPO_4$ et $RbMnPO_4$ de structure respectivement type $AgCoPO_4$ et zéolite ABW. Ces résultats sont conformes à nos attentes. L'évolution des structures des phosphates $AMnPO_4$ en fonction du rayon ionique de l'atome A est donnée à la figure 56.

Nos travaux montrent clairement l'influence des cations A et B sur l'évolution structurale dans la série $AA'BO_4$ (B : P, V). Lorsque la taille du cation A est petite il est observé des structures compactes et plus la taille du cation A augmente et plus on observe des structures ouvertes à canaux (Figures 55 et 56). Afin de noter l'influence du phosphore et du vanadium il est nécessaire de comparer les phases ayant les mêmes cations A et A'. A part $NaMnVO_4$ et $NaMnPO_4$ qui cristallisent dans la structure maricite, tous les composés homologues $AMnVO_4$ et $AMnPO_4$ présentent des structures différentes. La taille des cations A et B est déterminante pour la prédiction des structures. L'ensemble de nos résultats a permis de compléter les tableaux 2 et 3 du chapitre 1 (Tableaux 17 et 18).

Tableau 17 : Classification structurale des phosphates $AA'PO_4$.

structures	$ABePO_4$	$AMgPO_4$	$AMnPO_4$	$AFePO_4$	$ACoPO_4$	$ANiPO_4$	$ACuPO_4$	$AZnPO_4$	$ACdPO_4$
olivine		$LiMgPO_4$	$LiMnPO_4$	$LiFePO_4$	$LiCoPO_4$	$LiNiPO_4$			$LiCdPO_4$ $NaCdPO_4$
phenakite								$LiZnPO_4$	
crystalite								α - $LiZnPO_4$ δ - $LiZnPO_4$	
struvite		NH_4MgPO_4							
beryllonite	$NaBePO_4$ $AgBePO_4$							$NaZnPO_4$ β - $AgZnPO_4$	
maricite			$NaMnPO_4$	$NaFePO_4$	α - $NaCoPO_4$		β - $NaCuPO_4$		
zéoliteABW déformée					$NaCoPO_4$ $NaCoPO_4$			$NaZnPO_4$	
Stuffed tridymite					β - $NaCoPO_4$ NH_4CoPO_4 HEX α - $KCoPO_4$			NH_4ZnPO_4 α - $KZnPO_4$ α - $AgZnPO_4$	
Structure lamellaire					NH_4CoPO_4		NH_4CuPO_4 $KCuPO_4$ α - $AgCuPO_4$ β - $AgCuPO_4$ $TiCuPO_4$		NH_4CdPO_4
zéoliteABW	NH_4BePO_4 $KBePO_4$ $CsBePO_4$ $TiBePO_4$	$KMgPO_4$	$KMnPO_4$ $RbMnPO_4$ $CsMnPO_4$		NH_4CoPO_4 ABW $RbCoPO_4$ $CsCoPO_4$	$KNiPO_4$ $RbNiPO_4$	α - $NaCuPO_4$ $KCuPO_4$ $RbCuPO_4$	NH_4ZnPO_4 $KZnPO_4$ $RbZnPO_4$ $CsZnPO_4$ $TiZnPO_4$	$RbCdPO_4$
P-1			$AgMnPO_4$		$AgCoPO_4$				

Tableau 18 : Classification structurale des vanadates $AA'VO_4$.

<i>structures</i>	$ABeVO_4$	$AMgVO_4$	$AMnVO_4$	$AFeVO_4$	$ACoVO_4$	$ANiVO_4$	$ACuVO_4$	$AZnVO_4$	$ACdVO_4$
<i>spinelle</i>			LiMnVO ₄		LiCoVO ₄	LiNiVO ₄	LiCuVO ₄		
Na_2CrO_4		LiMgVO ₄ CuMgVO ₄	LiMnVO ₄ CuMnVO ₄						LiCdVO ₄ NaCdVO ₄ CuCdVO ₄
<i>Maricite</i>			NaMnVO ₄ AgMnVO ₄						AgCdVO ₄
<i>pérovskite</i>			KMnVO ₄						
<i>Stuffed tridymite</i>			RbMnVO ₄						
<i>autres</i>								LiZnVO ₄ CsZnVO ₄	KCdVO ₄

Références du chapitre 3

- [1] A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M Schreurs: An intensity evaluation method: EVAL-14. *J. Appl. Cryst.*, (2003), **36**, 220-229.
- [2] A. K. Padhi, W. B. Archibad, K. S. Najundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* (1997), **128**, 267.
- [3] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* (1976), **A32**, 751.
- [4] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* (1985), **B41**, 244.
- [5] J. Feldmann, S. Muenchau, H. Mueller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* (1995), **50b**, 871.
- [6] E. Gaudin, H. Ben Yahia, M. Shikano, M. Ben Amara, H. C. zur Loye, J. Darriet, *Z. Kristallogr.* (2004), **219**, 755.
- [7] H. Ben Yahia, E. Gaudin, J. Darriet, M. Banks, R. K. Kremer, A. Villesuzanna, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.* (2005), **44 (9)**, 3087-3093.
- [8] Pascal's table F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, (1973) Chapman and Hall, London.
- [9] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH (1993).
- [10] M. E. Fisher, *Am. J. Phys.* (1964), **32**, 343.
- [11] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1986), 170.
- [12] W. Schnelle, E. Gmelin, *Thermochim. Acta* (2002), **391**, 41.
- [13] J.-H. Liao, F. Leroux, C. Payen, D. Guyomard, Y. Piffard, *J. Solid State Chem.* (1996), **121**, 214-224.
- [14] A. Boultif, D. Louer, "Powder pattern indexing with the dichotomy method", *J. Appl. Cryst.* (2004), **37**, 724-731.
- [15] S. Muenchau, H. Z. Mueller-Buschbaum, *Naturforsch. Pt. B., Anorganische Chemie, Organische Chemie* (1995), **50**, 703-706.
- [16] N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr.* (1991), **B47**, 192.
- [17] J. Moring, E. J. Kostiner, *J. Solid State Chem.* (1986), **61**, 379-383.
- [18] Ng H.N., C. Calvo, R. Faggiani, *Acta Crystallogr.* (1978), **B34**, 898-899.
- [19] R. H. Mitchell, *Perovskites Modern and ancient* (2002), published by Almaz Press Inc, Ontario, Canada, ISBN 0-9689411-0-9.
- [20] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. C. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* (1987), **58**, 908.

- [21] M. François, A. Junod, K. Yvon, A. W. Hewat, J. J. Capponi, P. Strobel, M. Marezio, P. A. Fischer, *Solid State Comm.* (1988), **66**, 1117-1125.
- [22] D. C. Johnston, A. J. Jacobson, J. M. Newsam, J. T. Lewandowski, D. P. Goshorn, D. Xie, W. B. Yelon, in *Chemistry of High Tc. Superconducting Oxides* (ACS Symp. Ser., 351) D. L. Nelson, M. S. Whittingham, T. F. George, Eds. American Chemical Society, Washington, DC, USA, (1987), **136**.
- [23] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Cabtree, H. Claus, W. K. Kwok, *Phys. Rev.* (1990), **B41**, 1863-1877.
- [24] P. Levitz, M. Crespin, L. Gatineau, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1983), **79**, 1195-1203.
- [25] A. A. Colville, S. Geller, *Acta Crystallogr.* (1971), **B27**, 2311-2315.
- [26] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. M. Longo, *J. Solid State Chem.* (1982), **44**, 89-98.
- [27] J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, *Mat. Sci. Forum* (1996), **228**, 747-752.
- [28] V. Caignert, N. Nguyen, M. Hervieu, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* (1985), **20**, 479-484.
- [29] C. Michel, L. Er-Rhako, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* (1985), **20**, 667-671.
- [30] C. N. R. Rao, B. Raveau, *Transition Metal Oxides* (1995), VCH Publishers, N. Y., USA.
- [31] I. O. Troyanchuk, O. S. Mantyskaya, S. N. Pastushonok, E. F. Shapovalova, V. A. Virchenko, *Crystallography Reports* (1996), **41**, 797-802.
- [32] M. T. Anderson, K. R. Poeppelmeier, J. P. Zhang, H. J. Fran, L. D. Marks, *Chem. Mater.* (1992), **4**, 1305-1313.
- [33] A. Gormenazo, M. T. Weller, *J. Mater. Chem.* (1993), **3**, 771-772.
- [34] K. B. Greenwood, G. M. Searjeant, K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.* (1995), **7**, 1335-1360.
- [35] W. J. Zhu, P. H. Hor, *J. Solid State Chem.* (1995), **120**, 208-209.
- [36] M. J. Pack, A. Gormezano, M. T. Weller, *Chem. Mater.* (1997), **9**, 1547-1553.
- [37] J. M. González-Calbet, J. Sayagués, M. Vallet-Regí, *Solid State Ionics* (1989), **32/33**, 721-726.
- [38] J. C. Grenier, J. Darriet, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (1976), **11**, 1226-1229. 1360.
- [39] J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, *J. Solid State Chem.* (1987), **68**, 266-272.
- [40] M. Kimata, *Neues Jb. Miner. Monat.* (1981), 1-10.
- [41] W. Hoerkner, H. Mueller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1979), **451**, 40-44.
- [42] I. Tordjman, J. C. Guitel, A. Durif, M. T. Averbuch, R. Masse, *Mater. Res. Bull.* (1978), **13**, 983-988.

- [43] L. Elammari, B. Elouadi, *Phase Transition* (1992), **38**, 127-220.
- [44] M. Quarton, M. T. Oumba, *Mat. Res. Bull.* (1983), **18**, 967.
- [45] B. Bleany, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* (1952), **214**, 451.
- [46] A. P. Ginsberg, M. E. Lines, *Inorg. Chem.* (1972), **11**, 2289.
- [47] J. W. Hall, W. E. Marsh, R. R. Weller, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* (1981), **20**, 1033.
- [48] T. Barnes, J. Riera, D. A. Tennant, *Phys. Rev.* (1999), **B59**, 11384.
- [49] A. A. Belik, M. Azuma, M. Takano, *J. Solid State Chem.* (2004), **177**, 883.
- [50] M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, D. Dai, *J. Solid State Chem.* (2003), **176**, 417, and the references therein.
- [51] M.-H. Whangbo, D. Dai, H.-J. Koo, *Solid State Sci.* (2005), **7**, 827, and the references therein.
- [52] H.-J. Koo, D. Dai, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* (2005), **44**, 4359.
- [53] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* (1963), **39**, 1397.
- [54] Our calculations were carried out by employing the SAMOA (Structure and Molecular Orbital Analyzer) program package (D. Dai, J. Ren, W. Liang, M.-H. Whangbo, <http://chvamw.chem.ncsu.edu/>, 2002).
- [55] E. Clementi, C. Roetti, *Atomic Data Nuclear Data Tables* (1974), **14**, 177.
- [56] A. K. Pahdi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* (1997), **144**, 1188.
- [57] Y. le Page, G. Donnay, *Can. Mineral.* (1977), **15**, 518-521.
- [58] J. Moring, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* (1986), **61**, 379-383.
- [59] R. Hammond, J. Barbier, *Acta Crystallogr.* (1996), **B52**, 440-449.
- [60] M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid, *Z. Naturforsch. Pt. B., Anorganische Chemie, Organische Chemie* (1995), **50**, 1210-1214.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire nous nous sommes intéressés aux composés de formulation générale $AA'BO_4$ ($A = \text{alcalin ou Ag ou Cu}$, $A' = \text{métal de transition}$, $B = \text{P ou V}$). Cette étude s'est révélée riche en résultats aussi bien du point de vue structural que magnétique. De plus l'objectif que l'on s'était fixé au départ, étendre la famille des vanadates a été pleinement atteint pour les composés à base de manganèse. Comme on le pressentait initialement, le fait que les phases LiMnPO_4 et LiMnVO_4 ne cristallisent pas dans le même type structural (olivine et Na_2CrO_4 respectivement) est dû à l'existence de contraintes stériques au sein de la structure Na_2CrO_4 . La présence de telles contraintes explique l'existence de structures modulées dans le système $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ ($0 \leq x \leq 2/3$). Quand la taille du cation A augmente des changements structuraux sont observés aussi bien pour les phosphates que les vanadates avec une évolution des structures compactes telles que l'olivine, Na_2CrO_4 ou la maricite vers des structures ouvertes telles que la stuffed-tridymite ou la zéolite. Cependant, on notera que pour les phosphates à base de cuivre certains d'entre eux présentent des structures lamellaires comme nous l'avons observé pour AgCuPO_4 . Enfin le dernier résultat marquant est la synthèse du composé KMnVO_4 qui présente une structure de type pérovskite lacunaire en oxygène.

Les évolutions structurales des vanadates et phosphates $AA'BO_4$ ($B = \text{P}^{5+}, \text{V}^{5+}$) en fonction de la taille du contre ion A ont été détaillées dans le chapitre 1. Nos travaux ont alors été justifiés par le faible nombre de vanadates étudiés dans la littérature. De plus l'étude des filiations structurales entre les différents types de structures compactes observées, à savoir l'olivine, Na_2CrO_4 , le spinelle et la maricite a permis de mieux appréhender pourquoi les paramètres température et pression induisent des transitions d'une forme vers l'autre. On pourra conclure de cette étude que l'existence de la structure olivine pour les composés LiMPO_4 ($M = \text{métal de transition}$), et notamment LiFePO_4 qui est une cathode très prometteuse pour les batteries Li-ion, est sans doute due au plus faible rayon ionique du phosphore par rapport à celui du vanadium. En effet la contrainte stérique dans une structure type Na_2CrO_4 pour ces phosphates est trop forte. Par contre sous pression il est possible de stabiliser les composés avec cette structure comme cela avait été observé pour LiMnVO_4 (structure Na_2CrO_4) par rapport à LiMnPO_4 (structure olivine), ces phases obtenues sous pression ne sont pas de bonnes cathodes pour les batteries Li-ion.

Dans le chapitre 2, les substitutions du lithium ou du sodium par du cadmium dans les composés de départ LiCdVO_4 et NaCdVO_4 de structures type Na_2CrO_4 ont montré deux comportements différents pour les systèmes $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$ et $\text{Na}_{1-x}\text{Cd}_{x/2}\square_{x/2}\text{CdVO}_4$

respectivement. Pour le premier système, dès que le taux de cadmium dépasse 20% dans le site tétraédrique occupé par le lithium et le cadmium une modulation de la structure de base est observée. Il apparaît que le lithium et le cadmium s'ordonnent partiellement au sein du tétraèdre pour les faibles valeurs de x , pour l'être quasiment pour le composé limite $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$ ($x = 2/3$). Dans le système homologue au sodium l'augmentation de la contrainte stérique entraîne une transition structurale vers la structure maricite. Dans ce type structural il est possible de remplacer totalement le lithium par la moitié de cadmium ce qui conduit à la limite $\text{Cd}_3(\text{VO}_4)_2$ dont la structure a pu être déterminée.

Dans le dernier chapitre de nombreux composés ont été synthétisés et caractérisés avec notamment l'étude de la série AMnVO_4 ($A = \text{Cu}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}, \text{Rb}$). L'accent a été mis sur l'existence du nouveau vanadate KMnVO_4 dont la structure correspond à celle d'une pérovkite lacunaire en oxygène $\text{ABO}_{3-\delta}$ ($\delta = 1/3$) avec un ordre parfait des cations sur les sites A et B. De plus à notre connaissance c'est la première fois qu'une structure dérivant de la pérovkite possède des métaux de transition (ici le manganèse) dans les sites A et B simultanément. En ce qui concerne l'étude des phosphates, les deux nouveaux composés RbMnPO_4 et AgMnPO_4 ont été préparés, ce dernier présentant une structure à canaux originale. Pour le composé AgCuPO_4 du fait de l'effet Jahn-Teller sur le cuivre, les deux formes polymorphiques de AgCuPO_4 présentent des structures lamellaires. Ces études structurales ont permis d'expliquer les propriétés magnétiques observées pour ces composés. On a pu ainsi montrer à l'aide de modèles magnétiques assez simples que, dans les structures de type Na_2CrO_4 ou maricite dans lesquelles les ions Mn^{2+} sont localisés dans des chaînes infinies d'octaèdres à arêtes communes, il existe des interactions de type antiferromagnétique dans les chaînes et entre celles-ci. Cette dernière interaction tridimensionnelle n'est pas négligeable et a été confirmée par des mesures de chaleur spécifique. Dans le cas de AgCuPO_4 un modèle de chaîne alternée antiferromagnétique a permis de simuler parfaitement l'évolution de la susceptibilité magnétique pour les deux formes polymorphiques. Des calculs de "spin dimer analysis" ont permis de mieux appréhender les différents chemins d'interaction magnétique dans certains composés et notamment AgCuPO_4 . Enfin les essais d'échange ionique pour remplacer les cations A par du lithium dans des phosphates présentant différentes structures n'ont pas permis de synthétiser de nouveaux phosphates de lithium. Si les échanges sont possibles pour NaMnPO_4 et KMnPO_4 , ils conduisent à un réarrangement des structures avec la formation de LiMnPO_4 de structure olivine. Ceci est une confirmation supplémentaire du rôle joué par le cation A dans la stabilisation des diverses structures observées dans la série $\text{AA}'\text{BO}_4$.

ANNEXES

Annexe 1

Cristaux Apériodiques et Formalisme de Super-Espace

Introduction

Les cristaux aperiodiques peuvent être assimilés à un état de la matière cristallisée dans lequel les structures atomiques ont un ordre à grande distance mais en l'absence de symétrie de translation. Expérimentalement, les clichés de diffraction de tels cristaux sont caractérisés par des pics de Bragg bien définis comme pour les structures tridimensionnelles mais pour lesquels il est nécessaire de considérer plus de trois indices entiers pour les indexer.

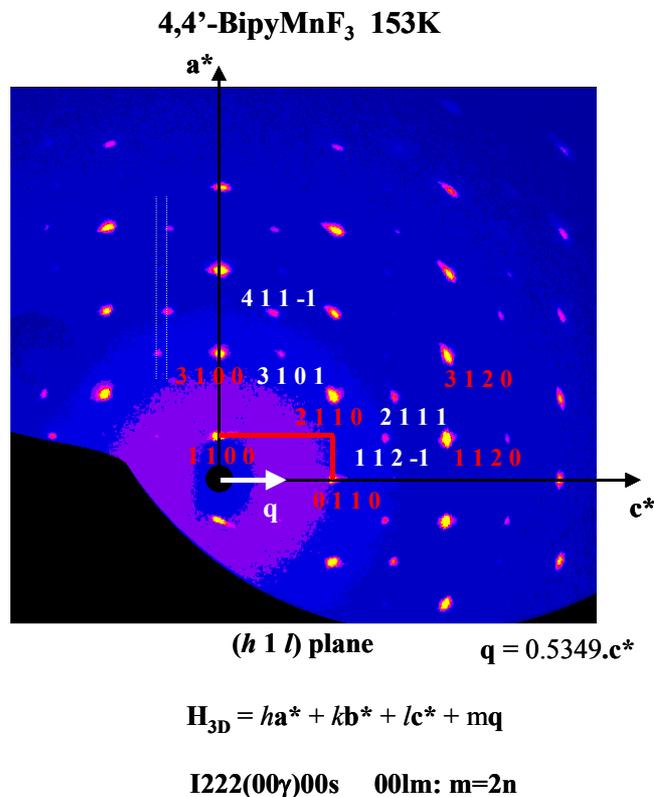


Figure 1 : Indexation des réflexions principales et satellites dans le cas d'une modulation 1D (1 seul vecteur \mathbf{q}). La structure est incommensurable du fait que les pics de Bragg $411\bar{1}$ et 3101 ne sont pas alignés verticalement. La structure n'a plus de périodicité de translation selon \mathbf{q} c'est à dire selon l'axe \mathbf{c} (d'après Darriet et al. Solid State Sci. (2002), 4, 1499).

Par extension par rapport aux cristaux tri-périodiques, tout vecteur \mathbf{H} de l'espace 3D associé à une réflexion de Bragg d'une structure incommensurable est donc défini par plus de

trois vecteurs de base selon la formule générale :

$$\mathbf{H}_{3D} = \sum_{k=1}^{3+d} h_k \mathbf{a}^*_k \quad (\text{eq.1})$$

où d est le nombre de périodicités additionnelles, h_k des indices entiers et \mathbf{a}^*_k les vecteurs de base réciproques. Par exemple, $d = 1$ correspond à un seul vecteur de modulation \mathbf{q} et par conséquent l'espace est à 4 dimensions. Il est alors nécessaire de considérer 4 indices (h_1, h_2, h_3 et h_4 , également notés h, k, l, m) pour indexer l'ensemble des pics de diffraction (Figure 1).

La formule précédente peut être prise comme une définition de l'état de la matière cristallisée. En effet, elle présente l'avantage d'inclure à la fois les structures périodiques et apériodiques et c'est la raison pour laquelle elle a été donnée comme définition dans la dernière version des Tables Internationales.

Une structure périodique est entièrement définie par des positions atomiques dans une maille élémentaire, son groupe spatial et la périodicité associée aux translations selon les vecteurs de base dans l'espace 3D. L'absence de translations tridimensionnelles dans les structures incommensurables implique que ces propriétés ne sont plus observées. En effet, à partir d'un réseau réciproque de base défini par plus de 3 vecteurs de base dans l'espace 3D (eq.1), il n'est pas possible de déterminer le réseau direct correspondant dans cet espace 3D. L'idée originale de De Wolff a été de 'restaurer' la périodicité en considérant un espace de dimensions supérieures [1, 2]. Les réflexions de Bragg de l'équation (eq.1) sont alors considérées comme la projection de 'nœuds' d'un réseau réciproque défini dans un espace à $(3 + d)$ dimensions qui est appelé le super-espace. Le concept considère donc que les vecteurs réciproques de base \mathbf{a}^*_k de l'équation (eq.1) correspondent à la projection de vecteurs de base réciproques \mathbf{a}^*_{sk} dans le super-espace de dimensions $(3 + d)$ D. Il est alors possible dans le super-espace de définir le réseau direct associé et par la même une structure périodique dans ce réseau direct. Toute la théorie consiste donc à 'relier' cette structure périodique définie dans le super-espace à la structure réelle incommensurable observée dans l'espace 3D. Comme il sera montré plus loin, l'une des clés du problème réside dans les propriétés mathématiques de la fonction Transformée de Fourier.

Trois grandes familles de cristaux apériodiques peuvent être distinguées :

-La première concerne les structures modulées incommensurables dans lesquelles il existe une structure moyenne de base périodique qui se traduit en diffraction par un très fort sous-réseau (réflexions principales). Les véritables positions atomiques résultent simplement d'écarts par rapport aux positions moyennes de la structure de base et ces écarts varient en fonction des

translations de réseau. Ceci se traduit en diffraction par des pics de diffraction supplémentaires généralement peu intenses, incommensurables par rapport au réseau de la maille de base et qui sont appelés réflexions satellites. Au contraire des écarts dus aux vibrations thermiques ou résultant d'un désordre, les déplacements atomiques dans les structures modulées suivent des règles bien définies d'où la notion de fonction de modulation. Il en résulte des structures parfaitement ordonnées à longue distance mais exemptes de symétries de translation 3D. Historiquement, ce type de cristaux a été étudié en premier dans les années 1970 avec les premiers travaux sur la structure de Na_2CO_3 [3] qui a été très récemment réexaminée [4].

-La deuxième famille concerne les cristaux composites incommensurables qui correspondent à l'inter-croissance de deux (ou plus) structures périodiques. Chaque structure périodique constitue un sous-système et au moins l'une des périodes d'un sous-système est incommensurable par rapport à l'une des périodes de (ou des) autres sous-systèmes. Chaque sous-système constitue les réflexions principales et l'interaction entre les sous-systèmes résulte dans des réflexions satellites. La périodicité d'un des sous-systèmes constitue la période de modulation de l'autre sous-système et vice versa. Ce type de cristaux se rencontre très souvent dans des structures à couches [5-11] mais également dans des structures à chaînes [12, 13].

-La troisième famille concerne les quasicristaux [14]. La propriété fondamentale des quasicristaux est 'l'existence' de symétries ponctuelles non-cristallographiques qui ne sont pas compatibles avec des symétries de translation. On ne peut pas définir une structure moyenne unique pour les quasicristaux. Il en résulte que les principes de construction ainsi que les descriptions dans des super-espaces diffèrent très nettement des deux autres familles ce qui fait que les quasicristaux constituent à eux seuls un domaine de recherche à part. On peut citer comme articles de référence sur ce sujet, les références [15 et 16].

Super-espaces réciproque et direct

Le concept du super-espace est basé sur le fait que toutes les réflexions de Bragg d'un cristal a périodique peuvent être indexées de façon unique par $(3 + d)$ entiers (eq.1). Tout vecteur de diffusion peut être défini par trois composantes par rapport à trois vecteurs de base \mathbf{a}^*_1 , \mathbf{a}^*_2 et \mathbf{a}^*_3 de l'espace réciproque 3D. La propriété que ces trois composantes correspondent à des entiers des trois vecteurs de base a pour conséquence l'existence de symétries de translation dans l'espace 3D et donc d'une structure périodique. Le fait que les

réflexions de Bragg des cristaux aperiodiques ne puissent pas être indexées par trois entiers signifie que la structure n'a plus de symétrie de translation dans l'espace 3D.

Néanmoins, les réflexions principales (les plus fortes) sont indexées par trois entiers sur la base \mathbf{a}^*_1 , \mathbf{a}^*_2 et \mathbf{a}^*_3 . Elles sont appelées les réflexions principales et elles reflètent la structure moyenne tri-périodique. Les déviations par rapport à cette structure se traduisent par des réflexions appelées réflexions satellites situées à des distances $\pm m\mathbf{q}$ des taches principales. En choisissant $\mathbf{a}^*_4 = \mathbf{q}$ on peut donc indexer toutes les réflexions avec 4 indices entiers (eq.1 avec $m = h_4$) (Figure 1). Si les modulations nécessitent plus d'un vecteur \mathbf{q} il sera alors nécessaire de considérer plus de quatre indices pour indexer l'ensemble des pics de diffraction.

Le fait que l'indexation des réflexions de Bragg est unique s'appuie sur deux propriétés des phases modulées. La première est que tout vecteur \mathbf{q}^j ($j = 1, \dots, d$) peut être défini par trois composantes des vecteurs de base \mathbf{a}^*_1 , \mathbf{a}^*_2 et \mathbf{a}^*_3 et qu'au moins une des composantes σ_{ji} est irrationnelle.

$$\mathbf{q}^j = \sum_{i=1}^3 \sigma_{ji} \mathbf{a}^*_i \quad (\text{eq.2})$$

Sinon, il serait possible de trouver une super-maille qui indexe toutes les réflexions. La seconde propriété concerne l'intensité des réflexions satellites qui diminue au fur et à mesure que $|h_4| = |m|$ augmente. Il apparaît donc un seuil $|m|_{\max}$ au dessus duquel l'intensité des réflexions satellites est nulle. Dans la plupart des cas $|m|_{\max}$ est ≤ 3 mais il existe des cas où des satellites avec $|m| > 3$ ont été observés [17]. Cette dernière propriété de la décroissance en intensité avec m résulte de la propriété mathématique de la fonction de Bessel en fonction de l'ordre m [18].

Le super-espace réciproque est défini dans un espace à $(3 + d)$ dimensions tel que les réflexions (h_1, \dots, h_{3+d}) observées dans l'espace 3D soient les projections de vecteurs réciproques de ce super-espace avec exactement les mêmes indices. Ceci est réalisé en introduisant un (ou des) axes de coordonnées supplémentaires (e_{3+j}) perpendiculaire(s) à l'espace 3D.

*Les vecteurs de base du super-espace sont donc définis par les trois vecteurs de base de l'espace 3D qui ont des composantes nulles (par construction) selon les dimensions additionnelles plus des vecteurs additionnels ayant des composantes \mathbf{q}^j dans l'espace 3D et \mathbf{e}^*_{3+j} le long des dimensions supplémentaires. Ceci peut être traduit de façon générale par les expressions :*

$$\mathbf{a}^*_{s,i} = (\mathbf{a}^*_i, 0) \text{ avec } i = 1, 2, 3 \quad \left. \vphantom{\mathbf{a}^*_{s,i}} \right\} (\text{eq.3})$$

$$\mathbf{a}_{s,3+j}^* = (\mathbf{q}^j, \mathbf{e}_{3+j}^*) \quad j = 1, \dots, d$$

Tout vecteur du réseau réciproque (\mathbf{H}_s) du super-espace est donc défini par la relation :

$$\mathbf{H}_s = \sum_{k=1}^{3+d} h_k \mathbf{a}_{s,k}^* \quad (\text{eq.4})$$

Considérons l'exemple d'un super-espace à $(3 + 1)$ D dimensions ($j = 1$) avec $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}_1^*$ (Figure 2).

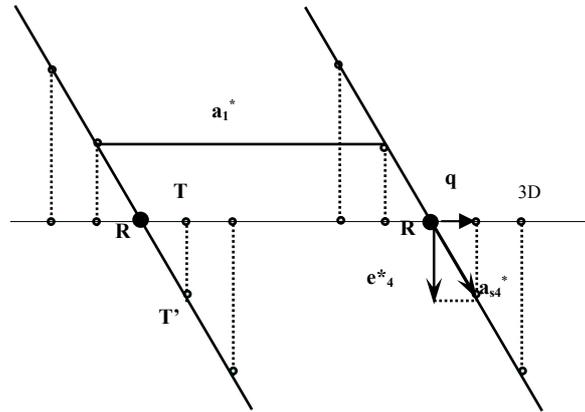


Figure 2 : Représentation du super-espace réciproque $(3 + 1)$ D associé à un vecteur de modulation $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}_1^*$.

Les points R correspondent à des réflexions principales et les points T à des réflexions satellites associées au vecteur $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}_1^*$

Dans l'espace 3D, les réflexions R et T sont indexées selon l'équation (eq.1) par :

$$\mathbf{H}_{3D} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* + h_4 \mathbf{q}$$

avec $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}_1^* + \beta \mathbf{a}_2^* + \gamma \mathbf{a}_3^*$, α, β, γ correspondent aux σ_{ji} de l'équation (eq.2) et dans l'exemple choisi, β et γ sont nuls.

Dans le concept de super-espace, chaque satellite T est considéré comme la projection orthogonale (le long de \mathbf{e}_4^* dans la figure 2) du vecteur associé T' qui a les mêmes indices que le satellite T. L'indexation des points T' est donc donnée par la relation :

$$\mathbf{H}_{4D} = h_1 \mathbf{a}_{s,1}^* + h_2 \mathbf{a}_{s,2}^* + h_3 \mathbf{a}_{s,3}^* + h_4 (\mathbf{e}_4^* + \mathbf{q}) \quad (\text{eq.5})$$

que l'on peut également écrire compte tenu que les vecteurs de base $\mathbf{a}_{s,i}^*$ avec $i = 1, 2, 3$ appartiennent à l'espace 3D sous la forme :

$$\mathbf{H}_{4D} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* + h_4 (\mathbf{e}_4^* + \mathbf{q})$$

On se trouve donc maintenant dans un système d'indexation où le nombre d'indices est égal à la dimension du système (super-espace). Il est alors possible de déterminer un réseau (maille) direct dans le super-espace direct correspondant.

Par analogie aux structures périodiques où la maille directe est définie par rapport à la maille réciproque par les relations : produit scalaire $\mathbf{a}^*_i \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij}$ avec $\delta_{ij} = 0$ pour $i \neq j$ et $\delta_{ij} = 1$ pour $i = j$ (δ_{ij} symbole de Kronecker), on peut définir une maille directe dans le super-espace à partir des mêmes conditions. C'est ainsi que pour l'exemple choisi précédemment, il vient :

$$\mathbf{a}_{s,1} = \mathbf{a}_1 - \alpha \mathbf{e}_4, \quad \mathbf{a}_{s,2} = \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{a}_{s,3} = \mathbf{a}_3 \quad \text{et} \quad \mathbf{a}_{s,4} = \mathbf{e}_4$$

La projection de la maille directe sur le plan (x_1, x_4) correspondant à $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^*_1$ avec $\alpha = 1/5$ est donnée à la figure 3. Par définition le module de \mathbf{e}_4 est égal à 1.

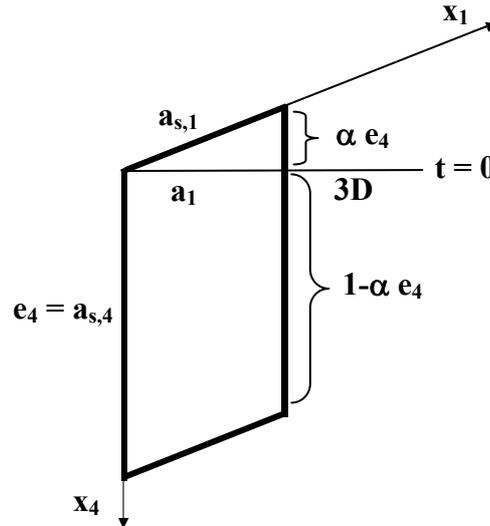


Figure 3 : Projection de la maille directe dans le super-espace direct sur le plan (x_1, x_4) pour $\alpha = 1/5$.

Sous la forme générale, les vecteurs de base du réseau direct dans le super-espace direct sont donnés par les relations :

$$\mathbf{a}_{s,i} = (\mathbf{a}^*_i, - \sum_{j=1}^d \sigma_{ij} \cdot \mathbf{e}^*_{3+j}) \quad \text{avec } i = 1 \text{ ? } 3$$

$$\mathbf{a}_{s,3+j} = (0, \mathbf{e}^*_{3+j}) \quad j = 1, \dots, d \quad \left. \begin{array}{l} \text{avec } i = 1 \text{ ? } 3 \\ \text{(eq.6)} \end{array} \right\}$$

Structure atomique et fonctions de modulation

Ayant établi les relations entre réseau direct et réseau réciproque dans le super-espace (eq.6) et la relation entre les vecteurs de diffusion des réflexions de Bragg de l'espace 3D (eq.1) et les vecteurs associés du réseau réciproque dans le super-espace à $(3+d)$ dimensions (eq.5), il est alors possible d'appliquer les lois générales de la cristallographie des cristaux périodiques. Pour cela, on attribue l'intensité des réflexions de Bragg à celle des vecteurs associés du réseau réciproque du super-espace. Par voie de conséquence on peut définir un facteur de structure ($F(\mathbf{H}_s)$) associé à chaque point du réseau réciproque du super-espace. La physique est la même que pour les structures périodiques. Les corrections géométriques

comme les facteurs de Lorentz et polarisation, les corrections d'absorption et d'extinction s'appliquent de la même façon sinon que pour les structures aperiodiques, les véritables vecteurs de diffusion sont donnés par l'équation (eq.1) et les bons angles doivent être utilisés dans les formules décrivant ces effets.

La densité électronique ($\rho_s(\mathbf{r}_s)$) dans le super-espace peut donc être développée en série de Fourier comme pour les structures périodiques, les coefficients du développement étant les facteurs de structures $F(\mathbf{H}_s)$ (au facteur constant près $1/V$) :

$$\rho_s(\mathbf{r}_s) = \sum_{(h_1, \dots, h_{3+d})} F(\mathbf{H}_s) \exp(-2\pi i \mathbf{H}_s \cdot \mathbf{r}_s) \quad (\text{eq.7})$$

où la sommation est effectuée sur toutes les réflexions observées et où \mathbf{r}_s sont les vecteurs position dans le super-espace. La densité électronique $\rho_s(\mathbf{r}_s)$ est périodique dans le super-espace et par définition elle est aussi égale à la Transformée de Fourier inverse (TF^{-1}) de $F(\mathbf{H}_s)$.

$$\rho_s(\mathbf{r}_s) = \int_{V^*} F(\mathbf{H}_s) \exp(-2\pi i \mathbf{H}_s \cdot \mathbf{r}_s) d\mathbf{H}_s \quad \rho_s(\mathbf{r}_s) = \text{TF}^{-1} [F(\mathbf{H}_s)] \quad (\text{eq.8})$$

Réciproquement, le facteur de structure correspond à la transformée de Fourier (TF) de la densité électronique :

$$F(\mathbf{H}_s) = \int_V \rho_s(\mathbf{r}_s) \exp(2\pi i \mathbf{H}_s \cdot \mathbf{r}_s) d\mathbf{r}_s \quad F(\mathbf{H}_s) = \text{TF} [\rho_s(\mathbf{r}_s)] \quad (\text{eq.9})$$

La densité électronique $\rho_s(\mathbf{r}_s)$ dans le super-espace est donc périodique avec des périodes définies par les vecteurs de base dans le super-espace (eq.6). Comme il sera montré par la suite, elle est constituée de maxima sous la forme d'ondes de densité électronique appelées également 'cordes atomiques' le long des e_{3+j} dimensions additionnelles.

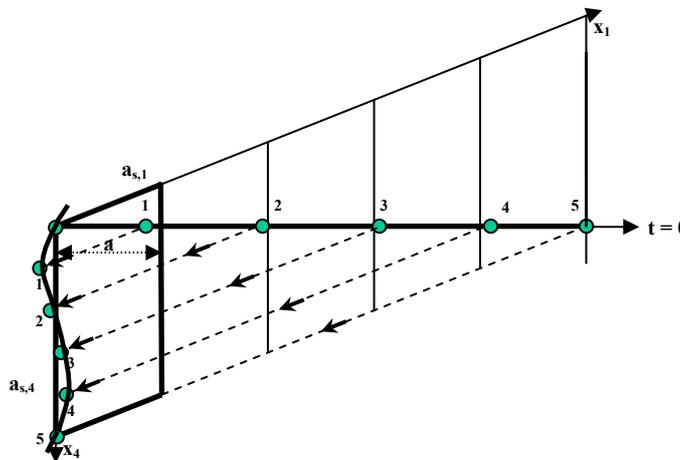


Figure 4 : Génération de la densité électronique dans le super-espace en appliquant des translations aux atomes de l'espace 3D (droite $t = 0$). Les atomes translattés dans la première maille du super-espace forment des cordes avec la forme de la fonction d'onde.

La véritable densité électronique dans l'espace 3D d'une structure aperiodique est donnée par la synthèse de Fourier des facteurs de structure $F(\mathbf{H})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{(h_1, \dots, h_{3+d})} F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{eq.10})$$

La sommation est faite sur toutes les réflexions de Bragg observées mais contrairement à l'équation (eq.7) les vecteurs de position \mathbf{r} appartiennent tous à l'espace 3D mais la sommation et les facteurs de structure sont les mêmes que dans l'équation (eq.7). La grande différence est que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est aperiodique dans l'espace 3D alors que $\rho_s(\mathbf{r}_s)$ est periodique dans le super-espace. De part de la construction du super-espace à partir de l'espace 3D et du fait que les pics satellites T correspondent à la projection orthogonale de vecteurs points T' de même amplitude le long des \mathbf{e}^*_{3+j} dimensions additionnelles (Figure 2), la Transformée de Fourier de $\rho(\mathbf{r})$ est égale à la projection de la Transformée de Fourier $\rho_s(\mathbf{r}_s)$ le long de la (ou des) directions supplémentaires \mathbf{e}^*_{3+j} :

$$\text{T F}[\rho(\mathbf{r})] = \text{projection de T F}[\rho_s(\mathbf{r}_s)] \text{ le long de (des) } \mathbf{e}^*_{3+j}$$

Une des propriétés mathématiques de la fonction Transformée de Fourier est qu'une projection dans l'espace réciproque correspond à une section dans l'espace direct. C'est à dire que la densité électronique aperiodique $\rho(\mathbf{r})$ dans l'espace 3D (eq.10) correspond à une section perpendiculaire aux dimensions additionnelles de la densité électronique periodique $\rho_s(\mathbf{r}_s)$ dans le super-espace à (3+d) dimensions (eq.7). On pourra donc, à partir du calcul de $\rho_s(\mathbf{r}_s)$ qui rappelons le est periodique, déduire par une section orthogonale la densité aperiodique dans l'espace 3D et donc la structure. Les 'atomes' sont représentés dans le super-espace par des ondes periodiques (cordes atomiques) le long des directions \mathbf{e}_{3+j} et l'intersection avec l'espace 3D donne la position des véritables atomes.

Reprenons le cas de la figure 3 où α est égal à 1/5 et considérons que la maille contient un seul atome placé à l'origine dans la maille initiale. C'est à dire qu'après 5 translations selon \mathbf{a}_1 , l'atome se retrouve translaté d'un nombre entier de maille. La structure est donc commensurable avec une super-maille $5 \times \mathbf{a}_1$. Les cinq atomes de l'espace 3D sont générés dans la maille initiale du super-espace par les translations successives d'un nombre entier de fois du vecteur $\mathbf{a}_{s,1}$ (Figure 5a). Ceci ne fait que traduire que la structure est periodique dans le super-espace. On peut noter que les cinq différentes distances inter-atomiques de la structure réelle se trouvent 'reproduites' dans le super-espace comme le montre les différentes flèches. Si maintenant on extrapole à une structure incommensurable, il existe alors une infinité de

distances inter-atomiques et par voie de conséquence une infinité de translations. La limite est donc que les atomes dans le super-espace se situent sur des *cordes périodiques* (Figure 5b). Ainsi géométriquement, on retrouve les propriétés du super-espace dans lequel la structure est périodique (Figure 5b) alors que les sections orthogonales définies par t perpendiculaires à \mathbf{e}_{3+j} ‘correspondent’ à la structure réelle observée dans l’espace 3D. On dit que la structure réelle est ‘englobée’ (embedding) dans le super-espace. On peut noter tout de suite que pour une structure commensurable, seules des valeurs particulières de la section t correspondent à la structure réelle. Dans le cas choisi où $\alpha = 1/5$ (Figure 5a), seules les sections à $t = 0, 1/5, 2/5, 3/5$ et $4/5$ correspondent à la véritable structure. En fait ces différentes valeurs de t possibles pour les sections correspondent à des changements d’origine de la super-structure. En revanche pour les structures incommensurables toute les sections de t peuvent être choisies.

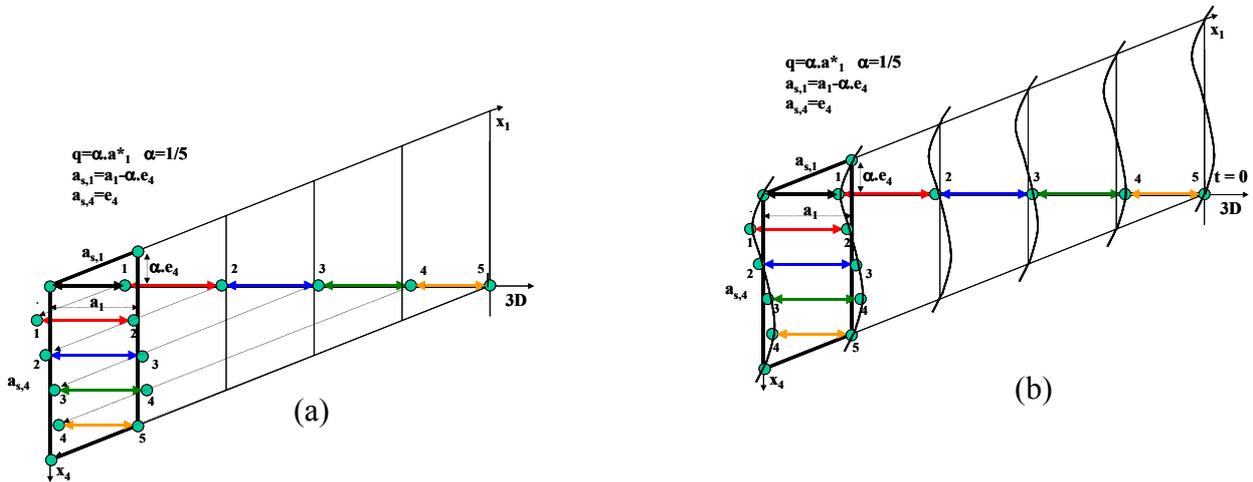


Figure 5 : Génération des atomes dans la maille du super-espace par translations de réseau (a), extrapolation à une structure incommensurable montrant les ‘cordes atomiques’ le long de \mathbf{e}_4 (b).

Les véritables positions atomiques d’une structure modulée incommensurable correspondent donc aux écarts par rapport aux positions atomiques moyennes de la structure de base. Ces écarts diffèrent d’une maille à l’autre. Si les écarts sont désordonnés statistiquement alors la structure est désordonnée. En revanche pour une structure modulée, l’ordre à grande distance implique que les écarts suivent des lois bien définies qui se traduisent par des fonctions de modulation basées sur le vecteur de modulation \mathbf{q} et qui sont de période 1 selon l’axe interne (\mathbf{e}_{3+j}), c’est à dire que $\mathbf{u}(\bar{x}_{s,4}+1) = \mathbf{u}(\bar{x}_{s,4})$.

Un atome sera donc défini dans l'espace 3D par les coordonnées fractionnelles suivantes (cas de modulations 1d) (Figure 6) :

$$\begin{aligned} x_i &= \bar{x}_i + u_i(\bar{x}_{s,4}) && \text{avec } i = 1, 2, 3 \text{ et } (\bar{x}_i) = x_i^0 + l_i \\ \bar{x}_{s,4} &= t + \mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (\text{eq.11})$$

$$\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}} = \sum_{i=1}^3 \sigma_i \bar{x}_i$$

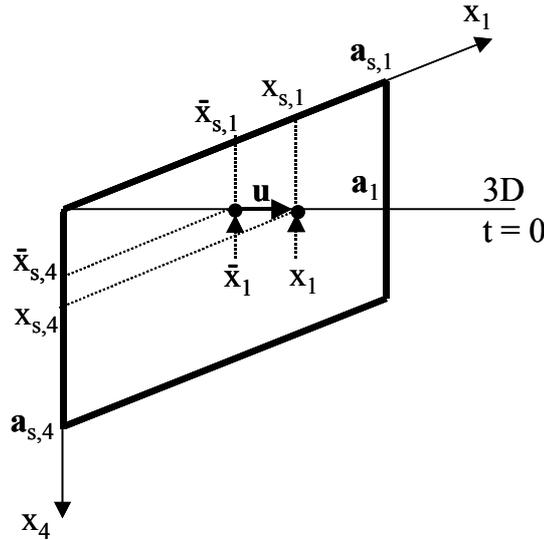


Figure 6 : Coordonnées dans le super-espace d'un point dans l'espace 3D. Les coordonnées de l'atome dans la structure de base sont dans le super-espace $(\bar{x}_{s,1}, \bar{x}_{s,4})$ et \bar{x}_1 dans l'espace 3D. La véritable position de l'atome est décalée de \mathbf{u} par rapport à la position de la structure de base. Les coordonnées de \mathbf{u} sont $(x_{s,1}, x_{s,4})$ dans le super-espace et x_1 dans l'espace 3D.

$\bar{\mathbf{r}}$ est le vecteur de coordonnées \bar{x}_i , x_i^0 sont les coordonnées fractionnelles dans la maille initiale et l_i les valeurs entières des translations le long des vecteurs de base \mathbf{a}_i avec $i = 1, 2, 3$. $\bar{x}_{s,4}$ est l'argument de la fonction de modulation et t la phase initiale de la modulation. Pour des modulations 1d (1 seul vecteur \mathbf{q}), il vient $j = 1$ dans l'expression (eq.2) des σ_{ji} et donc l'indice j a été omis dans l'expression ci-dessus. L'extrapolation à $d > 1$ est immédiate.

Chaque atome indépendant de la structure de base dans les différentes mailles \mathbf{L} sera donc repéré par les translations correspondantes de valeurs entières de l_i . A chaque valeur entière de l_i correspond une valeur de $\bar{x}_{s,4}$ qui, compte tenu de la périodicité des fonctions de modulation $\mathbf{u}(\bar{x}_{s,4})$ revient à calculer cette dernière dans tout le domaine de $\bar{x}_{s,4}$ compris entre 0 et 1, si évidemment l'une des composantes du vecteur \mathbf{q} est non rationnelle. Ceci implique

que la symétrie de translation est perdue dans la direction du vecteur \mathbf{q} mais peut être conservée dans les directions perpendiculaires à \mathbf{q} (le produit scalaire $\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}}$ est nul si \mathbf{q} et $\bar{\mathbf{r}}$ sont perpendiculaires).

Afin d'expliciter les expressions (eq.11), prenons l'exemple d'une structure modulée incommensurable avec $\mathbf{q} = \gamma \mathbf{c}^*$, de vecteurs de base \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3) et un atome de coordonnées x_0 , y_0 et z_0 (x_i^0 avec $i = 1, 2, 3$) dans la maille de base initiale. Les composantes de la fonction de modulation périodique des atomes $\mathbf{u}(\bar{x}_{s,4})$ sont exprimées par : $u_x(\bar{x}_{s,4})$, $u_y(\bar{x}_{s,4})$ et $u_z(\bar{x}_{s,4})$. L'atome dans la maille \mathbf{L} de translations $\mathbf{L} = l_1 \mathbf{a} + l_2 \mathbf{b} + l_3 \mathbf{c}$ sera caractérisé par les coordonnées fractionnelles $x_{(L)}$, $y_{(L)}$ et $z_{(L)}$ telles que :

$$x_{(L)} = x_0 + u_x(\gamma(l_3 + z_0) + t)$$

$$y_{(L)} = y_0 + u_y(\gamma(l_3 + z_0) + t)$$

$$z_{(L)} = z_0 + u_z(\gamma(l_3 + z_0) + t)$$

En effet dans cet exemple, il vient $\bar{x}_{s,4} = t + \mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}} = (\gamma(l_3 + z_0) + t)$.

Le formalisme de super-espace consiste donc à 'rajouter' à l'espace réel une ou (des) dimensions supplémentaires associées à des fonctions de modulations atomiques.

Résoudre une structure modulée consiste donc à déterminer les positions atomiques de la structure de base (x_0 , y_0 et z_0) plus les fonctions de modulation atomiques. D'autres paramètres structuraux tels que facteurs de température, occupation de sites...etc.... peuvent être introduits auxquels seront associés des fonctions de modulations correspondantes. Un problème important réside dans le choix de la forme de la fonction de modulation. Dans la plupart des cas les fonctions de modulations sont traitées sous forme de séries de Fourier, cependant il existe des cas où la forme de la modulation est différente comme par exemple de type 'dent de scie' (sawtooth) [12, 13, 19 et 20].

Dans la réalité les données expérimentales sont limitées aux intensités des réflexions principales et à celles des réflexions satellites limitées à l'ordre m . Il en résulte que dans la méthode standard où l'on utilise des séries de Fourier, celles-ci seront tronquées à l'ordre m . Les composantes de la fonction de modulation de déplacement atomique $\mathbf{u}(\bar{x}_{s,4})$ sont alors données par l'expression :

$$u_i(\bar{x}_{s,4}) = \sum_{n=1}^m A_{i,n} \sin(2\pi n \bar{x}_{s,4}) + B_{i,n} \cos(2\pi n \bar{x}_{s,4}) \text{ avec } i = 1, 2, 3 \text{ ou } (x, y, z)$$

Les six coefficients $A_{i,n}$ et $B_{i,n}$ de chaque harmonique n sont les variables à affiner afin de résoudre les structures.

De la même façon on définit la fonction de modulation d'occupation par l'expression :

$$p(\bar{x}_{s,4}) = p_0 + \sum_{n=1}^m p_{s,n} \sin(2\pi n \bar{x}_{s,4}) + p_{c,n} \cos(2\pi n \bar{x}_{s,4})$$

où $p_{s,n}$ et $p_{c,n}$ sont les coefficients 'sinus' et 'cosinus' du $n^{\text{ième}}$ harmonique de la fonction de modulation d'occupation d'un atome ayant une occupation moyenne p_0 .

Comme il a été écrit précédemment, la densité électronique dans le super-espace est périodique et possède donc (3+d) translations de symétrie. Par conséquent la symétrie d'une structure incommensurable peut être décrite par un groupe d'espace ayant (3+d) translations fondamentales dans un espace à (3+d) dimensions. Le problème important est que toutes les opérations de symétrie dans l'espace (3+d) ne sont pas nécessairement des opérations de symétrie des cristaux incommensurables. En effet, les opérations de symétrie qui engendrent un mélange des coordonnées additionnelles (espace interne) et des coordonnées de l'espace 3D n'est pas permis. Cela signifie que toute opération de symétrie doit préserver la propriété que les *cordes atomiques* se développent le long de moyennes parallèles à la (aux) dimension(s) additionnelle (s)) (\mathbf{e}_4 pour $d = 1$). Mathématiquement ceci implique que tout groupe d'espace (3+d) peut être 3-d réductible. C'est à dire que toute opération de symétrie peut être séparée en une opération de symétrie dans l'espace 3D plus une opération agissant sur la coordonnée additionnelle (cas $d = 1$). L'opération de symétrie peut être symbolisée : $\{R, \varepsilon | \mathbf{L}, \tau^d\}$ où ε est la $d \times d$ matrice définissant la rotation entre les d coordonnées additionnelles et τ^d les translations le long de ces coordonnées additionnelles. R et \mathbf{L} correspondent respectivement aux opérations de symétrie et de translation dans l'espace 3D. C'est à dire que pour $d = 1$, $\varepsilon = 1$ pour l'opération de symétrie R qui laisse le vecteur de modulation \mathbf{q} invariant et en revanche $\varepsilon = -1$ signifie que le vecteur de modulation \mathbf{q} est transformé en $-\mathbf{q}$ par l'opération R .

La propriété de symétrie importante des cristaux apériodiques est que le groupe ponctuel (3+d) dans l'espace (3+d) est isomorphe d'un groupe ponctuel de l'espace 3D. L'ensemble des (3+d) groupes d'espace qui satisfont à la règle de réductibilité 3-d ont été appelés groupes de super-espace [21]. Les 4895 groupes d'espace 4D sont réduits à 775 (3+1) D groupes de super-espace.

Les fonctions de modulation atomique pour une modulation unidimensionnelle (1d) doivent satisfaire aux règles de symétrie imposées par le groupe de super-espace considéré. Ceci implique que :

-L'opération de symétrie $\{R | \mathbf{L}\}$ appartient au groupe d'espace conventionnel de la

structure moyenne définie par les positions moyennes (x_0, y_0, z_0) et les vecteurs de translation $\mathbf{L} = l_1\mathbf{a} + l_2\mathbf{b} + l_3\mathbf{c}$

-L'opération de symétrie ponctuelle R décrite par la matrice carrée 3×3 doit laisser invariant la direction du vecteur \mathbf{q} c'est à dire que $R\mathbf{q} = \pm \mathbf{q}$.

-Si deux atomes μ et ν sont reliés par l'opération $\{R|\mathbf{L}\}$ dans la structure moyenne, leurs fonctions de modulation correspondantes doivent satisfaire aux conditions suivantes : $\mathbf{u}^\nu(\bar{x}_{s,4}) = R \mathbf{u}^\mu[\varepsilon(\bar{x}_{s,4}) - \tau]$ et $\mathbf{p}^\nu(\bar{x}_{s,4}) = R \mathbf{p}^\mu[\varepsilon(\bar{x}_{s,4}) - \tau]$. Si les deux atomes μ et ν coïncident par l'opération $\{R|\mathbf{L}\}$ alors ceci implique des contraintes de symétrie sur les fonctions d'ondes de modulation atomique, c'est à dire sur les coefficients $A_{i,n}$, $B_{i,n}$, $p_{s,n}$ et $p_{c,n}$.

Le symbole d'un groupe de super-espace (3+d) sera défini par le groupe d'espace 3D de la structure moyenne suivi des composantes du (des) vecteur(s) de modulation et des translations associées aux éléments de symétrie le long de (des) axe(s) additionnel(s). Ces dernières sont symbolisées par les lettres :

τ	0	1/2	$\pm 1/3$	$\pm 1/4$	$\pm 1/6$
symbole	0	s	t	q	h

Par exemple le groupe de super-espace (3+1) $D : R32(0,0,\gamma)t0$ signifie que le groupe d'espace de la structure moyenne est $R32$, que le vecteur de modulation $\mathbf{q} = \gamma \cdot \mathbf{c}^*$ (γ est irrationnel) et qu'une translation de $\pm 1/3$ selon \mathbf{e}_4 est associée à l'axe 3. De la même façon le groupe de super-espace $P2_1/m(\alpha,0,\gamma)0s$ (axe \mathbf{b} unique) signifie un groupe d'espace 3D $P2_1/m$, un vecteur de modulation $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$ et une translation de $1/2$ selon \mathbf{e}_4 associée au miroir m .

En résumé la symétrie du super-espace entraîne une réduction du nombre des paramètres indépendants. Le nombre d'atomes indépendants est limité à celui de la structure de base et les fonctions de modulations associées doivent satisfaire les conditions de symétrie : $\mathbf{u}^\nu(\bar{x}_{s,4}) = R \mathbf{u}^\mu[\varepsilon(\bar{x}_{s,4}) - \tau]$ pour $d = 1$. Une position particulière pourra par ailleurs impliquer des réductions supplémentaires. Considérons l'exemple d'une structure modulée avec $d = 1$, un vecteur $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}_1^*$ et l'élément de symétrie $\{m_x \bar{1} | 0, 0, 0, 0\}$ c'est à dire un miroir perpendiculaire à \mathbf{a}_1 . Les points $(0, y_0, z_0)$ sont invariants par cette opération de symétrie ce qui impliquent les restrictions sur les composantes de $\mathbf{u}(\bar{x}_{s,4})$:

$$u_1(\bar{x}_{s,4}) = -u_1(-\bar{x}_{s,4}), u_2(\bar{x}_{s,4}) = u_2(-\bar{x}_{s,4}) \text{ et } u_3(\bar{x}_{s,4}) = u_3(-\bar{x}_{s,4}).$$

Les composantes de $\mathbf{u}(\bar{x}_{s,4})$ seront donc des fonctions paires selon \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 (ou \mathbf{a} et \mathbf{b}) et une fonction impaire selon \mathbf{a}_1 (ou \mathbf{c}) (figure 7). Ceci implique que les coefficients de la série de Fourier sont de la forme : $\mathbf{A}_n = (A_{1,n}, 0, 0)$ et $\mathbf{B}_n = (0, B_{2,n}, B_{3,n})$.

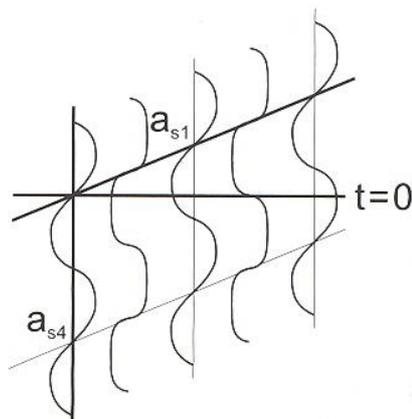


Figure 7 : Pour des atomes situés dans les miroirs à $(0, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$ et $(1/2, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$ de la structure de base, la symétrie détermine que la forme des fonctions de modulation est impaire selon x_4 .

L'analyse structurale de cristaux incommensurables sur la base du formalisme de super-espace s'est développée depuis une trentaine d'années. Depuis, le nombre de structures incommensurables est en constante augmentation dans toutes les variétés de composés chimiques et même pour des éléments simples qui sous hautes pressions ou à basses températures pour l'uranium présentent des structures incommensurables [22, 23]. Il est évident que ces études structurales n'ont été possibles que par la mise en place de programmes d'affinement performants. Il apparaît que le programme JANA2000 fasse l'unanimité actuellement [20]. L'un des problèmes crucial dans la résolution des structures incommensurables reste celui de la détermination précise des fonctions de modulation. En effet leur connaissance est une condition nécessaire à l'interprétation cristallographique des cristaux aperiodiques. La mise en place de théories explicitant la stabilité de ces structures et l'analyse de leurs propriétés physiques demeurent encore peu développées et constituent un des principaux challenges du futur.

L'ensemble de ce chapitre constitue une introduction élémentaire au formalisme de super-espace. Nous avons seulement essayé de dégager les points clés de ce concept sans entrer dans des démonstrations mathématiques approfondies. Pour ceux qui le souhaiteraient, tout un chapitre des Tables Internationales est consacré aux structures incommensurables dans lequel la théorie de la symétrie des cristaux aperiodiques est développée [24].

Références de l'annexe 1

- [1] P. M. De Wolff, T. Janssen, A. Janner, *Acta Crystallogr.* (1974), **A30**, 777-785.
- [2] P. M. De Wolff, *Acta Crystallogr.* (1977), **A33**, 493-497.
- [3] P. M. De Wolff, *Acta Crystallogr.* (1974), **A30**, 777-785.
- [4] M. Dušek, G. Chapuis, M. Meyer, V. Petříček, *Acta Crystallogr.* (2003), **B59**, 337-352.
- [5] E. Mackovicky, B. G. Hyde, *Struct. Bond.* (1981), **46**, 101-175.
- [6] G. A. Weiger, A. Meerschault, *J. Alloy. Compds.* (1992), **178**, 351.
- [7] J. Rouxel, *C. R. Acad. Sci. Paris II* (1996), **323**, 41-57.
- [8] A. Jobst, S. Van Smaalen, *Acta Crystallogr.* (2002), **B58**, 179-190.
- [9] H. Leligny, D. Grebille, O. Pérez, A. C. Masset, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau *C. R. Acad. Sci. Paris IIc* (1999), **2**, 409.
- [10] H. Leligny, D. Grebille, O. Pérez, A. C. Masset, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, *Acta Crystallogr.* (2000), **B56**, 173-182.
- [11] S. Lambert, H. Leligny, D. Grebille, *J. Solid State Chem.* (2001), **160**, 322-331.
- [12] M. Evain, F. Boucher, O. Gourdon, V. Petříček, M. Dušek, P. Bezdučka, *Chem. Mater.* (1998), **10**, 3068.
- [13] J. M. Perez-Mato, M. Zakhour-Nakhl, M. Weill, J. Darriet, *J. Mater. Chem.* (1999), **9**, 2795-2808.
- [14] Z. M. Stadnik, *Physical properties of quasicrystals* (1999), Springer, Berlin.
- [15] W. Steurer, *Z. Kristallogr.* (1990), **190**, 179-234.
- [16] A. Yamamoto, *Acta Crystallogr.* (1996), **A52**, 509-560.
- [17] J. C. Marmeggi, G. H. Lander, S. van Smaalen, T. Bruckel, C. M. E. Zeyen, *Phys. Rev.* (1990), **B42**, 9365-9376.
- [18] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, Edité par C. Giacovazzo, IUCr, Oxford Science Publications (1992), p 172.
- [19] V. Petříček, Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, *Phys. Rev.* (1990), **B42**, 387-392.
- [20] V. Petříček, M. Dušek, *Z. Kristallogr.* (2004), **219**, 692-700.
- [21] P. M. De Wolff, T. Janssen et A. Janner, *Acta Crystallogr.* (1981), **A37**, 625-636.
- [22] M. McMahon, R. Nelmes, *Z. Kristallogr.* (2004), **219**, 742-748.
- [23] K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa, M. Onoda, *Z. Kristallogr.* (2004), **219**, 749-754.
- [24] T. Janner, A. Janssen, A. Looijenga-Vos, P. M. De Wolff, Incommensurate and commensurate structures: *International Tables for Crystallography*, Vol. C (Ed. Wilson, A. J. C.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992), 797-835.

Annexe 2

Annexe du chapitre 2

Tableau A : Données cristallographiques de LiCdVO_4 et $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$.

Formules	LiCdVO_4	$\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$
Couleur du cristal		orange
MW (g mol^{-1})	234,29	245,23
Système cristallin		Orthorhombique
Groupe d'espace		Cmcm
Paramètres	5,9112(4) Å 8,9750(5) Å 6,5135(5) Å	5,9006(5) Å 9,0001(6) Å 6,5877(3) Å
$V(\text{Å}^3)$	345,56(2)	349,85(4)
Z	4	4
$D_x(\text{g.cm}^{-3})$	4,502	4,654
Forme du cristal		Plaquettes
Dimensions du cristal (mm)	0,110 × 0,050 × 0,014	0,132 × 0,121 × 0,03
Température (K)		293
Diffractomètre		Enraf-Nonius KappaCCD
Monochromateur		Graphite orienté
Radiation		MoK_α ($\lambda = 0,71069$ Å)
Mode du scan	Phi-scan + ω -scan	Phi-scan + ω -scan
Domaine h k l	-10 < h < 10 -14 < k < 16 -11 < l < 11	-10 < h < 10 -14 < k < 16 -11 < l < 11
θ_{max}		40°
Coeff. d'absorption (mm^{-1})	8,70	9,25
Correction d'absorption		Méthode Gaussienne
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0,521 / 0,889	0,346 / 0,736
Nb. de réflexions	5239	4944
R_{int}	0,0447	0,0449
Nb. de réflexions indépendantes	607	615
Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	555	586
Affinement		F^2
F(000)	424	443
Facteurs R	$R(F) = 0,0183$ $R_w(F^2) = 0,0475$	$R(F) = 0,0144$ $R_w(F^2) = 0,0423$
Nb. paramètres	28	30
g.o.f.	1,21	1,06
Schéma de pondération		$w = 1/(\sigma^2(I) + 0,0009I^2)$
Diff. Fourier résidus ($e^{-}/\text{Å}^3$)	[-1,03; +0,77]	[-0,79; +0,86]

Tableau B : Paramètres de déplacement atomiques anisotropes de $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{1/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$.

Atomes	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cd1	0,00962(8)	0,01437(9)	0,01016(9)	0	0	0,00117(3)
V1	0,00543(12)	0,00597(12)	0,01765(15)	0	0	0
Li2	0,042(5)	0,002(4)	0,019(3)	0	0	0
Cd2	0,0458(12)	0,0107(11)	0,0139(7)	0	0	0
O1	0,0091(4)	0,0167(4)	0,0130(4)	-0,0050(3)	0	0
O2	0,0148(4)	0,0131(5)	0,0305(5)	0	0	0,0095(5)

Tableau C : Données cristallographiques des phases modulées.

Formule	(Li _{1-x} Cd _{x/2} □ _{x/2})CdVO ₄			
Composition x	2/3	3/5	4/7	1/2
Couleur du cristal	Orangé			
Mw	267,13	263,85	262,44	258,93
Système cristallin	orthorhombique			
Groupe de super-espace	Xmcm(00γ)000 (X : (1/2 1/2 0 1/2))			
Paramètre a (Å)	5,8513(3) Å	5,8640(5)	5,8676(5)	5,8705(10)
b (Å)	9,027(5) Å	9,0240(10)	9,0327(8)	9,028(2)
c (Å)	6,7721(7) Å	6,7515(1)	6,7450(6)	6,7112(6)
V (Å ³)	357,70(5)	357,27(6)	357,49(5)	355,68(10)
γ (q = γc*)	0,7034	0,722	0,733	0,75
Z	4			
Dx (g.cm ⁻³)	4,9587	4,904	4,875	4,834
Forme du cristal	lamellaire	Prisme		
Taille du cristal (mm)	0,142 × 0,042 × 0,014	0,141x0,103x0,084	0,133x0,109x0,096	0,05x0,022x0,012
Température (K)	293			
Diffractomètre	Enraf-Nonius CCD	Stoe IP	Oxford Diff. CCD	Enraf-Nonius CCD
Radiation	MoK _α (λ = 0,71069Å)			
Mode du Scan	CCD scan	Phi-scan	w-scan	Phi-scan + w-scan
Nb. Images		200	1697	561
hklm	9 < h < 10 14 < k < 16 12 < l < 12 2 < m < 2	-7 < h < 7 -11 < k < 11 -9 < l < 9 -2 < m < 2	-8 < h < 11 -10 < k < 17 -13 < l < 13 -2 < m < 2	-9 < h < 9 -14 < k < 14 -11 < l < 11 -2 < m < 2
θ _{max} (°)	40°	30	45	35
Coeff. d'absorption mm ⁻¹	10,33 mm ⁻¹	10,15	10,06	9,90
Absorption correction	Gaussian			
T _{min} /T _{max}	0,389 / 0,866	0,329/0,542	0,304/0,504	0,644/0,897
Obs. criterion	I > 3σ(I)			
Nb. Réflex.(total/obs.)	20501/2978	17258/4862	22577 /11141	27370/11525
Principales (total/obs.)	631/554	311/304	804/702	879/743
Satellites 1 (total/obs.)	1191/691	581/505	1516/846	1632/625
Satellites 2 (total/obs.)	1156/338	581/349	1510/720	1418/226
R _{int} (Obs.)	0,0495	0,0533	0,0767	0,0517
F(000)	480	474	472	466
Affinement	F ²	F		
R /R _w (obs)	0,0364 / 0,0824	0,0349/0,0480	0,0419/0,0491	0,0375/0,0415
R _o (principale_obs)	0,0248 / 0,0627	0,0189/0,0276	0,0305/0,0359	0,0215/0,0276
R ₁ (sat_1_obs)	0,0426 / 0,0772	0,0303/0,0315	0,0413/0,0390	0,0678/0,0553
R ₂ (sat_2_obs)	0,1011 / 0,1738	0,1286/0,1145	0,0876/0,0988	0,1891/0,1773
Nb. parametres	83	86	89	87
Pondération	w = 1/(σ ² (I) + 0,0009I ²)	w = 1/(σ ² (I) + 0,0001I ²)	w = 1/(σ ² (I) + 0,000225I ²)	
G.o.f.	1,50	2,67	1,45	1,47
Fourier Diff. (e/Å ³)	[-3,40; +3,94]	[-1,46; 1,93]	[-3,17; 4,09]	[-4,03; 4,44]

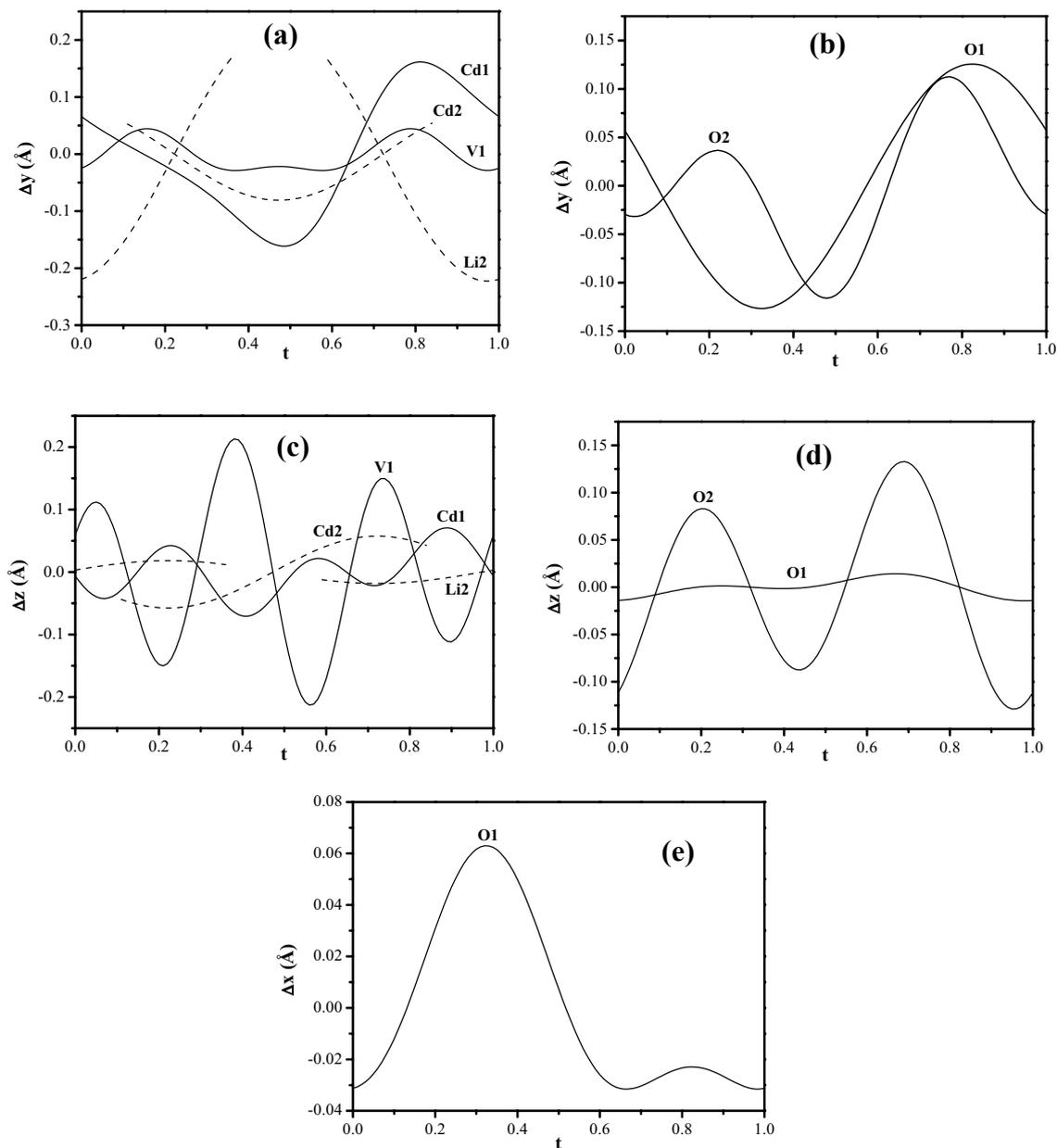


Figure A : Amplitude de la modulation des cations selon **b** (a). Amplitude de la modulation des atomes d'oxygène selon **b** (b). Amplitude de la modulation des cations selon **c** (c). Amplitude de la modulation des positions d'oxygène selon **c** (d). Amplitude de la modulation de O1 selon a dans $[Li_{1/3}Cd_{1/3}\square_{1/3}]CdVO_4$ (e).

Tableau D : Paramètres de déplacement atomique anisotropes et fonction de modulation de $\text{Li}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\square_{1/3}\text{CdVO}_4$.

Coefficients ^b	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cd1	0,01097(13)	0,01450(15)	0,0079(15)	0	0	0,00142(8)
s,1	0	0	0	0	0	0
c,1	0,00084(16)	0,0004(2)	-0,00028(12)	0	0	-0,00103(11)
V1	0,0051(2)	0,0062(5)	0,0035(10)	0	0	0
s,1	0	0	0	0	0	-0,0025(7)
c,1	0,0007(3)	0,0004(6)	-0,0042(4)	0	0	0
Cd2	0,0367(4)	0,0128(3)	0,0159(2)	0	0	0
O1	0,0104(8)	0,0182(9)	0,0123(7)	-0,0062(6)	0	0
s,1	-0,0045(10)	-0,0070(12)	0,0013(9)	0,0057(10)	0,00002(5)	0,00003(5)
c,1	-0,00026(6)	-0,00039(7)	0,00007(5)	0,00032(5)	-0,0004(8)	-0,0005(8)
O2	0,0147(9)	0,0140(9)	0,0353(10)	0	0	0,0138(9)
s,1	0,0012(12)	0,0020(12)	0,0149(14)	0	0	0,0057(11)
c,1	-0,0012(12)	0,0009(13)	0,0062(14)	0	0	0,0022(11)

Tableau E : Paramètres de déplacement atomiques anisotropes de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$.

Atomes	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cd1	0,0172(2)	0,01293(18)	0,0254(3)	0,00435(13)	-0,0092(3)	-0,0059(2)
Cd2	0,0279(5)	0,0272(5)	0,0212(5)	0	-0,0051(6)	0
V	0,0084(3)	0,0155(4)	0,0087(4)	0	-0,0009(5)	0
O1	0,025(2)	0,022(2)	0,009(2)	0	0,0076(15)	0
O2	0,028(2)	0,0322(15)	0,019(2)	-0,0132(15)	0,0058(14)	0,0026(15)
O3	0,0084(15)	0,017 (2)	0,048(3)	0	0,0007(15)	0

Tableau F : Données cristallographiques de $\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$.

Formule	$\text{Cd}_{1/2}\square_{1/2}\text{CdVO}_4$
Couleur du cristal	orangé
M (g mol^{-1})	283,6
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma
Paramètres	a = 9,8133(10)Å b = 6,9882(10)Å c = 5,3251(10)Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
V(Å ³)	365,181(93)
Z	4
Densité calc. (g.cm^{-3})	5,1558(13)
Forme du cristal	block
Température (K)	293(1)
Diffractomètre	Enraf-Nonius KappaCCD
Monochromateur	Graphite orienté
Radiation	MoK _{α} ($\lambda = 0,71069\text{Å}$)
mode Scan	CCD scan
h k l	-15 < h < 15 -11 < k < 11 -8 < l < 8
θ_{\min} , θ_{\max}	4,15°; 36,67°
Coeff. d'absorption (mm^{-1})	11,063 mm^{-1}
Correction d'absorption	Méthode Gaussienne
T _{min} /T _{max}	0,671 / 0,880
Nb. de réflexions	10119
R _{int}	0,1027
Nb. de réflexions indépendantes	916
Réflexions avec I > 3 σ (I)	436
Affinement	F ²
F(000)	508
Facteurs R	0,0277 / 0,0580
Nb. paramètres	40
g.o.f.	1,04
Schéma de pondération	w = 1/($\sigma^2(I) + 0,0009I^2$)
Diff, Fourier residus ($\text{e}^-/\text{Å}^3$)	[-1,35; +1,02]

Annexe 3

Annexe du chapitre 3

Tableau A : Données cristallographiques de CuMnVO_4 .

Formule	CuMnVO_4
Couleur du cristal	noir
MW (g mol^{-1})	233,42
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Cmcm
Paramètres	$a = 5,787(2) \text{ \AA}$, $b = 8,807(3) \text{ \AA}$, $c = 6,410(2) \text{ \AA}$
$V(\text{\AA}^3)$	326,69(19)
Z	4
Densité calc. (g.cm^{-3})	4,744(3)
Forme du cristal	block
Température (K)	293
Diffractomètre	Enraf-Nonius Kappa CCD
Monochromateur	Graphite orienté
Radiation	MoK_α ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)
Scan mode	CCD scan
Domaine h k l	$-10 < h < 10$, $-15 < k < 15$, $-11 < l < 11$
θ_{\min} , θ_{\max}	$4,21^\circ$, 40°
Coeff. absorption (mm^{-1})	$12,894 \text{ mm}^{-1}$
Correction absorption	Méthode Gaussienne
T_{\min}/T_{\max}	0,612/0,785
Nb. of réflexions	6676
R_{int}	0,1017
Nb. de réflexions indépendantes	578
Réflexions avec $I > 3\sigma(I)$	433
Affinement	F^2
$F(000)$	436
Facteurs R	$R(F)/wR(F^2) = 0,0356/0,1091$
Nb. paramètres	25
g.o.f.	1,71
Schéma de pondération	$w = 1/(\sigma^2(I) + 0,0016I^2)$
Diff. Fourier résidus ($e^{-}/\text{\AA}^3$)	$[-1,77, +2,12]$

Tableau B : Paramètres de déplacement atomiques anisotropes de CuMnVO_4 .

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu	0,0472(6)	0,0266(5)	0,0135(4)	0	0	0
Mn	0,0098(4)	0,0114(4)	0,0069(3)	0	0	-0,0001(2)
V	0,0073(4)	0,0088(4)	0,0063(3)	0	0	0
O1	0,0098(12)	0,0155(12)	0,0091(11)	-0,0012(9)	0	0
O2	0,0143(13)	0,0138(13)	0,0112(10)	0	0	0,0005(10)

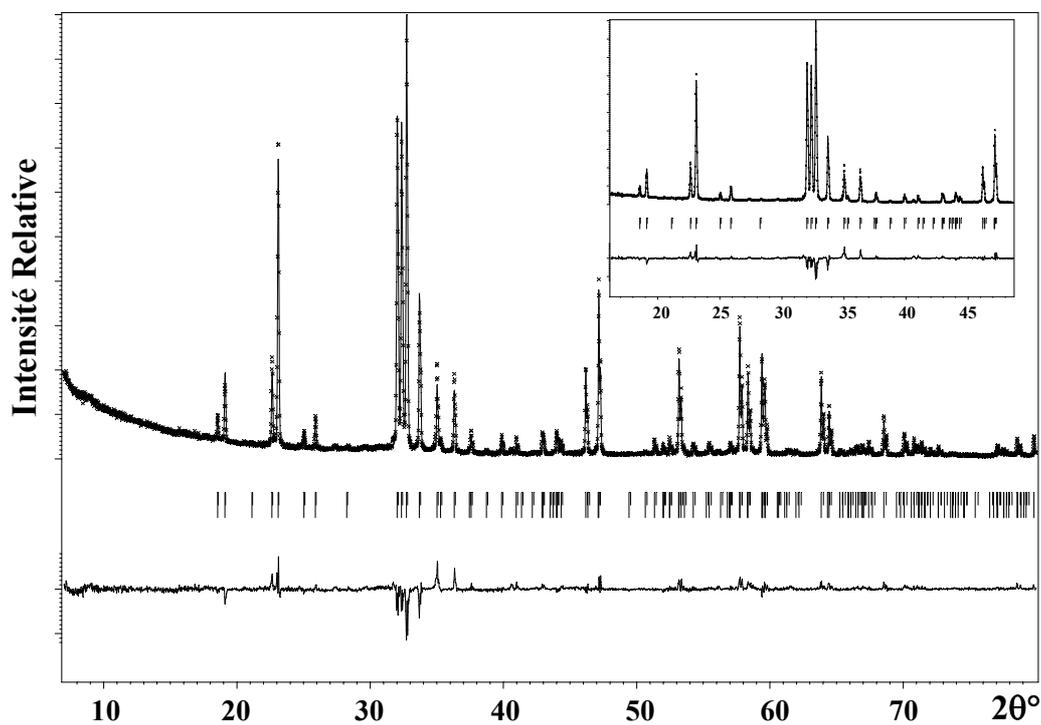
**Figure A**: Diffractogrammes des RX observé (pointillés), calculé (ligne continue), difference et zoom à bas angles de NaMnVO_4 .

Tableau C : Données cristallographiques de NaMnVO₄.

Formule	NaMnVO ₄
Couleur du cristal	orangé
MW (g mol ⁻¹)	192,9
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma
Paramètres	a = 9,563(1) Å, b = 6,882(1) Å, c = 5,316(1) Å
V(Å ³)	349,85(9)
Z	4
Densité calc. (g.cm ⁻³)	3,660(1)
Forme du cristal	block
Température (K)	298
Diffractomètre	Enraf-Nonius Kappa CCD
Monochromateur	Graphite Orienté
Radiation	MoK _α (λ = 0,71069Å)
Scan mode	CCD scan
θ _{min} , θ _{max}	11,67°, 39,98°
Coeff. absorption (mm ⁻¹)	6,249 mm ⁻¹
Correction absorption	Méthode Gaussienne
T _{min} /T _{max}	0,605/0,846
Nb. de réflexions	11788
R _{int}	0,955
Nb. de réflexions indépendantes	1114
Réflexions avec I > 2σ(I)	807
Affinement	F ²
F(000)	364
Facteurs R	R(F)/wR(F ²) = 0,0304/0,0538
Nb. paramètres	41
g.o.f.	1,04
Schéma de pondération	w = 1/(σ ² (I) + 0,000676I ²)
Diff, Fourier résidus (e ⁻ /Å ³)	[-1,41, +1,40]

Tableau D : Paramètres de déplacement atomique anisotropes de NaMnVO₄.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Na	0,0203(5)	0,0147(4)	0,0133(4)	0	-0,0016(3)	0
Mn	0,01081(14)	0,01176(14)	0,01071(13)	0,00417(9)	-0,00400(10)	-0,00392(10)
V	0,00513(13)	0,00745(13)	0,00595(13)	0	0,00037(10)	0
O1	0,0070(6)	0,0099(6)	0,0132(6)	0	0,0001(5)	0
O2	0,0112(7)	0,0154(6)	0,0096(6)	0	-0,0017(5)	0
O3	0,0165(5)	0,0121(4)	0,0127(4)	0,0033(4)	0,0054(4)	-0,0007(3)

Tableau E : Collecte et affinement de AgMnVO₄.

Données cristallographiques	
Formule	AgMnVO ₄
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma
a (Å)	9,5796(9)
b (Å)	6,8544(6)
c (Å)	5,3751(5)
V (Å ³)	352,94(9)
Z	4
MW (g mol ⁻¹)	277,74
D _x (g cm ⁻³)	5,2252
Collecte des données	
Diffractomètre	Philips X-pert
Température (C°)	25
Longueur d'onde [CuK _α] (Å)	1,54178
Monochromateur	Graphite
intervalle (°)	5 ≤ 2θ ≤ 120
Pas (°2θ)	0,02
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	93,516
Affinement Rietveld	
Programme	Jana2000
Nb. de points mesurés	5751
Nb. de paramètres indépendants	37
Fonction du fond continu	12 Polynômes de Legendre
Forme des pics	Pseudo-Voigt
R _p /R _{wp}	13,29/17,78
R _B	5,01
χ ²	2,11
S	1,45

Figure B

La simulation des susceptibilités magnétiques de NaMnVO_4 et AgMnVO_4 a été entreprise à l'aide de l'équation 4 (paragraphe I-4-d) sans tenir compte des impuretés paramagnétiques. Les résultats sont pour AgMnVO_4 $\theta_{\text{inter}} = -22$ (1) K, $J_{\text{inter}}/k_B = -2,65$ K et $J_{\text{intra}}/k_B = -5$ K dans AgMnVO_4 (Figure B1) et pour NaMnVO_4 $\theta_{\text{inter}} = -29$ (1) K, $J_{\text{inter}}/k_B = -2,5$ K et $J_{\text{intra}}/k_B = -5$ K dans NaMnVO_4 (Figure B2). Il apparaît clairement que les rapports $J_{\text{inter}}/J_{\text{intra}}$ sont trop élevés pour valider le modèle de chaînes de spins classiques.

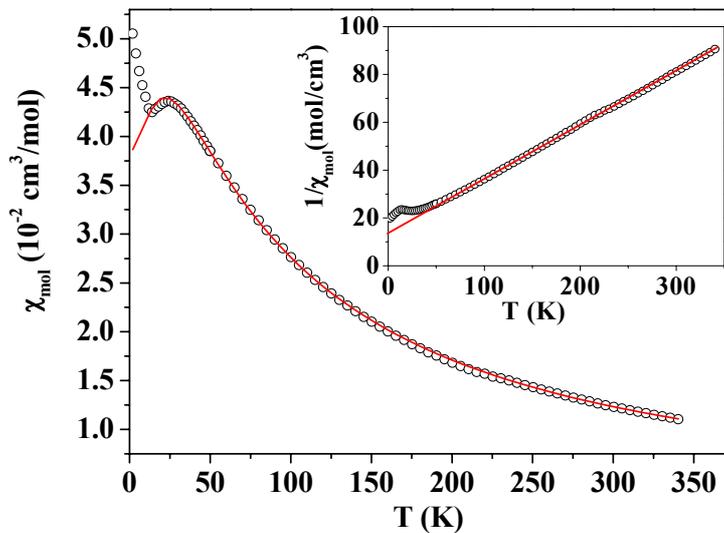


Figure B1 : Susceptibilité magnétique expérimentale de AgMnVO_4 (\circ) et calculée (courbe en trait plein).

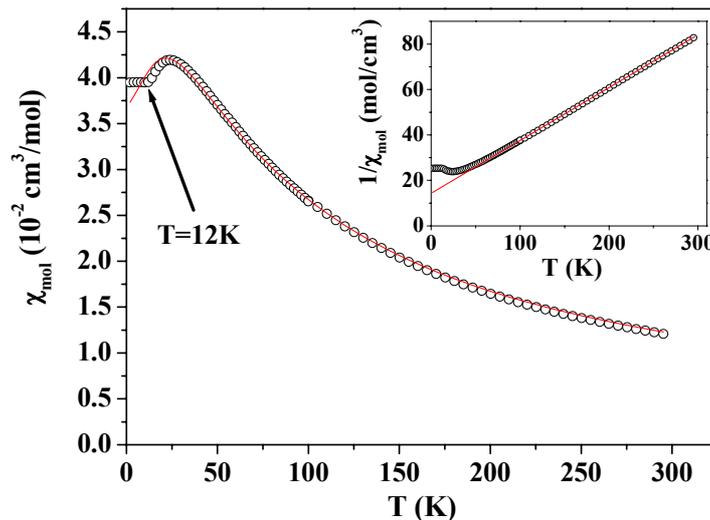


Figure B2 : Susceptibilité magnétique expérimentale de NaMnVO_4 (\circ) et calculée (courbe en trait plein).

Tableau F : Données cristallographiques de KMnVO₄.

Formule	KMnVO ₄
Couleur du cristal	jaune
MW (g mol ⁻¹)	209
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
Paramètres	a = 12,081(2) Å, b = 5,645(7) Å, c = 23,804(12) Å, β = 103,448 (18)°
V(Å ³)	1579(2)
Z	16
Densité calc. (g.cm ⁻³)	3,516(5)
Forme du cristal	block
Température (K)	293
Diffractomètre	Enraf-Nonius Kappa CCD
Monochromateur	Graphite Orienté
Radiation	MoK _α (λ = 0,71069Å)
Scan mode	CCD scan
Domaine h k l	-21 < h < 18, -10 < k < 7, -42 < l < 43
θ _{min} , θ _{max}	5°, 40°
Coeff. absorption (mm ⁻¹)	6,486 mm ⁻¹
Correction absorption	Méthode Gaussienne
T _{min} /T _{max}	0,483/0,688
Nb. de réflexions	41278
R _{int}	0,0612
Nb. de réflexions indépendantes	9753
Réflexions avec I > 3σ(I)	6818
Affinement	F ²
F(000)	6818
Facteurs R	R(F)/wR(F ²) = 0,0304/0,0733
Nb. paramètres	254
g.o.f.	1,31
Schéma de pondération	w = 1/(σ ² (I) + 0,0009I ²)
Diff. Fourier résidus (e ⁻ /Å ³)	[-0,72, +1,22]

Tableau G : Paramètres de déplacement atomique de KMnVO_4 .

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0,00954(11)	0,00904(10)	0,00803(10)	0,00015(8)	0,00165(8)	-0,00109(8)
Mn2	0,00792(10)	0,00728(9)	0,00727(10)	-0,00004(7)	0,00078(8)	-0,00023(7)
V1	0,00743(11)	0,00701(10)	0,00795(11)	-0,00041(8)	0,00183(8)	-0,00025(8)
V2	0,00818(11)	0,00707(10)	0,00755(11)	-0,00009(8)	0,00188(8)	-0,00060(8)
V3	0,00714(11)	0,00579(10)	0,00613(11)	-0,00017(8)	0,00173(8)	-0,00025(8)
V4	0,00770(11)	0,00570(10)	0,00667(11)	0,00007(8)	0,00188(8)	-0,00019(8)
Mn3	0,01100(12)	0,00972(10)	0,01045(11)	-0,00081(8)	0,00265(9)	-0,00016(8)
Mn4	0,01161(12)	0,01009(10)	0,00898(11)	-0,00075(8)	0,00310(9)	-0,00038(8)
K1	0,01651(19)	0,02343(19)	0,01354(18)	0,00275(14)	0,00586(14)	0,00182(14)
K2	0,01455(17)	0,01479(15)	0,01999(15)	-0,00160(13)	-0,00171(14)	0,00267(13)
K3	0,01524(17)	0,01169(14)	0,01209(15)	-0,00155(12)	0,00382(13)	-0,00057(12)
K4	0,0269(2)	0,01688(15)	0,0278(2)	-0,00110(15)	0,0184(2)	-0,00001(15)
O1	0,0127(6)	0,0111(5)	0,0121(6)	-0,0001(4)	-0,0008(5)	0,0021(4)
O2	0,0075(5)	0,0144(5)	0,0151(6)	-0,0001(4)	0,0020(4)	-0,0001(4)
O3	0,0207(7)	0,0094(5)	0,0108(6)	-0,0048(4)	0,0034(5)	-0,0017(4)
O4	0,0087(6)	0,0102(5)	0,0297(8)	-0,0003(4)	0,0005(5)	-0,0030(5)
O5	0,0122(6)	0,0113(5)	0,0138(6)	0,0022(4)	0,0017(5)	0,0047(4)
O6	0,0148(6)	0,0085(5)	0,0095(5)	0,0004(4)	-0,0004(4)	-0,0015(4)
O7	0,0113(6)	0,0098(5)	0,0138(6)	0,0005(4)	0,0028(5)	0,0028(4)
O8	0,0199(7)	0,0156(6)	0,0111(6)	-0,0001(5)	0,0085(5)	0,0005(4)
O9	0,0152(6)	0,0091(5)	0,0134(6)	0,0014(4)	0,0023(5)	0,0039(4)
O10	0,0232(8)	0,0219(7)	0,0108(6)	-0,0001(5)	0,0054(5)	-0,0031(5)
O11	0,0081(5)	0,0142(5)	0,0162(6)	0,0006(4)	0,0009(4)	0,0006(4)
O12	0,0160(6)	0,0089(5)	0,0127(6)	-0,0007(4)	0,0014(5)	-0,0036(4)
O13	0,0187(7)	0,0096(5)	0,0113(6)	-0,0012(4)	0,0027(5)	-0,0036(4)
O14	0,0339(9)	0,0246(7)	0,0152(7)	0,0064(6)	0,0142(7)	0,0020(5)
O15	0,0079(5)	0,0161(5)	0,0116(6)	-0,0010(4)	0,0015(4)	-0,0004(4)
O16	0,0213(7)	0,0223(6)	0,0113(6)	-0,0013(5)	0,0093(5)	-0,0002(5)

Tableau H : Données cristallographiques de RbMnVO₄.

Formule	RbMnVO ₄
Couleur du cristal	Vert-jaune
MW (g mol ⁻¹)	255,3
Système cristallin	Hexagonale
Paramètres	a = 11,257(3) Å, b = 11,257(3) Å, c = 8,9806(13) Å, β=120°
V(Å ³)	985,6(4)
Z	8
Groupe d'espace	P6 ₃
Densité calc. (g.cm ⁻³)	3,4403(14)
Forme du cristal	block
Température (K)	293
Diffractomètre	Enraf-Nonius Kappa CCD
Monochromateur	Graphite Orienté
Radiation	MoK _α (λ = 0,71069Å)
Scan mode	CCD scan
Domaine h k l	-18 < h < 14, -17 < k < 18, -14 < l < 14
θ _{min} , θ _{max}	2°, 35°
Coeff. absorption (mm ⁻¹)	14,163 mm ⁻¹
Correction absorption	Méthode Gaussienne
T _{min} /T _{max}	0,551/0,757
Nb. de réflexions	21966
R _{int}	0,2265
Nb. de réflexions indépendantes	2888
Réflexions avec I > 3σ(I)	1006
Affinement	F ²
F(000)	936
Facteurs R	R(F)/wR(F ²) = 0,0585/0,1028
Nb. paramètres	84
g.o.f.	1,25
Schéma de pondération	w = 1/(σ ² (I) + 0,0016I ²)
Diff, Fourier résidus (e ⁻ /Å ³)	[-1,19; +2,50]

Tableau I : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique de RbMnVO₄.

Atomes	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Rb1	0,48056(13)	0,52200(13)	0,2894	0,0290(6)
Rb2	0	0	0,2711(4)	0,0244(7)
Mn1	0,6705(3)	0,8336(4)	0,5904(5)	0,0202(13)
Mn2	2/3	1/3	0,4557(5)	0,0202(13)
V1	0,8295(4)	0,6679(3)	0,4839(4)	0,0154(13)
V2	1/3	2/3	0,5455(6)	0,0211(15)
O1	0,7832(15)	0,6711(15)	0,3070(14)	0,063(8)
O2	0,1894(15)	0,1839(13)	0,520(2)	0,055(8)
O3	0,4970(13)	0,7592(15)	0,4782(15)	0,054(7)
O4	0,9793(15)	0,2950(15)	0,5860(18)	0,057(8)
O5	0,8266(14)	0,5172(14)	0,5273(14)	0,041(7)
O6	2/3	1/3	0,234(3)	0,105(13)

Tableau J : Paramètres de déplacement atomique anisotrope de RbMnVO₄.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Rb1	0,0329(8)	0,0327(8)	0,0236(7)	0,0181(6)	0,0037(9)	-0,0015(10)
Rb2	0,0268(8)	0,0268(8)	0,0196(15)	0,0134(4)	0	0
Mn1	0,0236(17)	0,0199(16)	0,0205(16)	0,0133(13)	0,0014(11)	0,0036(12)
Mn2	0,0217(16)	0,0217(16)	0,017(2)	0,0109(8)	0	0
V1	0,0174(16)	0,0140(16)	0,0141(17)	0,0074(13)	0,0021(11)	0,0028(11)
V2	0,0212(18)	0,0212(18)	0,021(3)	0,0106(9)	0	0
O1	0,108(11)	0,093(10)	0,002(6)	0,061(9)	0,003(7)	0,004(6)
O2	0,062(10)	0,024(7)	0,091(13)	0,031(7)	-0,026(8)	-0,008(7)
O3	0,024(7)	0,069(10)	0,063(8)	0,019(7)	0,008(6)	0,042(7)
O4	0,063(9)	0,073(11)	0,041(8)	0,038(9)	-0,040(7)	-0,038(8)
O5	0,051(9)	0,050(9)	0,039(9)	0,039(7)	-0,027(6)	-0,024(6)
O6	0,153(19)	0,153(19)	0,010(12)	0,076(9)	0	0

Tableau K : Données cristallographiques de AgMnPO₄.

Formule	AgMnPO ₄
Couleur du cristal	jaune
MW (g mol ⁻¹)	257,8
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres	a = 9,6710(6)Å, b = 5,6948(18)Å, c = 6,629(3)Å, α = 102,55(3)°, β = 105,85(2)°, γ = 80,70(2)°
V(Å ³)	340,8(2)
Z	4
Densité calc.(g.cm ⁻³)	5,022(3)
Forme du cristal	Block
Taille du cristal (mm)	0,060 × 0,036 × 0,026
Température (K)	293
Diffractomètre	Enraf-Nonius KappaCCD
Monochromateur	Graphite orienté
Radiation	MoK _α (λ = 0,71069Å)
Scan mode	CCD scan
Domaine h k l	-8 < h < 9 -9 < k < 10 -15 < l < 13
θ _{max}	35°
Coeff. absorption (mm ⁻¹)	9,765 mm ⁻¹
Correction absorption	Méthode Gaussienne
T _{min} /T _{max}	0,655 / 0,795
Nb. de réflexions	8775
R _{int}	0,072
Nb. de réflexions indépendantes	1954
Réflexions avec I > 2σ(I)	1556
Affinement	F ²
F(000)	476
Facteurs R	R(F) / Rw (F ²) = 0,0304 / 0,0641
Nb. de paramètres	148
g.o.f.	1,03
Schéma de pondération	w = 1/(σ ² (I) + 0,0009I ²)
Diff. Fourier résidus (e ⁻ /Å ³)	[-1,46, +1,36]

Tableau L : Paramètres de déplacement atomique anisotrope de AgMnPO₄.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Ag1	0,0165(2)	0,0348(2)	0,01178(19)	0,00133(15)	0,00581(15)	0,00405(15)
Ag2	0,0188(2)	0,0352(2)	0,01237(19)	0,00383(15)	0,00844(15)	0,00213(15)
Mn1	0,0078(3)	0,0086(3)	0,0071(3)	-0,0008(2)	0,0022(2)	0,0013(2)
Mn2	0,0059(3)	0,0110(3)	0,0082(3)	0,0006(2)	0,0020(3)	0,0004(2)
P1	0,0054(5)	0,0069(4)	0,0047(5)	-0,0001(3)	0,0012(4)	0,0009(4)
P2	0,0066(5)	0,0078(4)	0,0060(5)	-0,0010(4)	0,0017(4)	0,0002(4)
O1	0,0134(15)	0,0072(12)	0,0109(14)	0,0009(11)	0,0054(13)	0,0044(11)
O2	0,0058(15)	0,0181(14)	0,0084(14)	-0,0027(11)	0,0015(12)	0,0020(12)
O3	0,0152(15)	0,0145(13)	0,0067(14)	-0,0028(12)	0,0024(12)	0,0006(11)
O4	0,0107(15)	0,0092(12)	0,0094(14)	0,0007(11)	0,0041(12)	0,0021(11)
O5	0,0083(15)	0,0342(15)	0,0073(15)	-0,0031(13)	0,0014(13)	-0,0007(13)
O6	0,0085(15)	0,0168(13)	0,0106(14)	-0,0015(11)	0,0034(12)	0,0003(11)
O7	0,0176(15)	0,0112(13)	0,0127(15)	0,0003(11)	0,0083(13)	0,0015(11)
O8	0,0177(15)	0,0104(12)	0,0122(15)	-0,0013(11)	0,0057(13)	0,0037(11)

Tableau M : Paramètres de déplacement atomiques anharmonique de AgMnPO₄.

	C _{GC} ¹¹¹	C _{GC} ¹¹²	C _{GC} ¹¹³	C _{GC} ¹²²	C _{GC} ¹²³
Ag1	-0,0003(2)	0,00007(15)	0,00017(15)	0,0027(3)	0,00016(15)
	C _{GC} ¹³³	C _{GC} ²²²	C _{GC} ²²³	C _{GC} ²³³	C _{GC} ³³³
	0,0003(2)	0,0040(10)	0,0020(5)	0,0003(4)	0,0011(6)
	C _{GC} ¹¹¹	C _{GC} ¹¹²	C _{GC} ¹¹³	C _{GC} ¹²²	C _{GC} ¹²³
Ag2	-0,0001(2)	-0,00023(15)	0,00031(15)	-0,0021(3)	0,00022(15)
	C _{GC} ¹³³	C _{GC} ²²²	C _{GC} ²²³	C _{GC} ²³³	C _{GC} ³³³
	0,0005(3)	-0,0051(10)	-0,0032(5)	0,0008(4)	0,0012(6)

Tableau N : Données expérimentales de RbMnPO₄.

Données cristallographiques	
Formule	RbMnPO ₄
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁
a (Å)	8,9476(3)
b (Å)	5,4511(2)
c (Å)	9,1655(3)
β (°)	90,2912(8)
V (Å ³)	447,04(4)
Z	4
MW (g mol ⁻¹)	235,4
D _x (g cm ⁻³)	3,4961(3)
Collecte des données	
Diffractomètre	Philips X-pert
Température (C°)	25
Longueur d'onde [CuK _α] (Å)	1,54051
Monochromateur	Germanium
intervalle (°)	6 ≤ 2θ ≤ 120
Pas (°2θ)	0,017
Affinement Rietveld	
Programme	Jana2000
Nb. points mesurés	982
Nb. paramètres indépendants	59
Fonction du fond continu	12 Polynômes de Legendre
Forme des pics	Pseudo-Voigt
R _p /R _{wp}	3,19/4,35
R _B	6,75
χ ²	1,79

Tableau O : Distances et angles pour les différents chemins d'échanges dans α -AgCuPO₄ et β -AgCuPO₄^a.

Chemins	α -AgCuPO ₄	β -AgCuPO ₄
J ₁	Cu...Cu = 3,047	Cu...Cu = 3,098
	Cu-O-Cu (×2): Cu-O = 1,923, 2,020	Cu-O-Cu (×2): Cu-O = 1,927, 2,204
	∠Cu-O-Cu = 101,2	∠Cu-O-Cu = 93,9
J ₂	Cu...Cu = 3,374	Cu...Cu = 3,374
	Cu-O-Cu: Cu-O = 2,025, 2,585	Cu-O-Cu: Cu-O = 2,136, 1,964
	∠Cu-O-Cu = 93,3	∠Cu-O-Cu = 102,4
	Cu-O...O-Cu: Cu-O = 2,020, 2,585	Cu-O...O-Cu: Cu-O = 2,204, 2,136
	O...O = 2,443	O...O = 2,556
	∠Cu-O...O = 67,6, 119,0	∠Cu-O...O = 109,2, 80,7
	Cu-O...O-Cu: Cu-O = 1,923, 1,878	Cu-O...O-Cu: Cu-O = 1,944, 1,927
	O...O = 2,547	O...O = 2,454
	∠Cu-O...O = 92,1, 111,4	∠Cu-O...O = 104,3, 96,9
J ₃	Cu...Cu = 4,021	Cu...Cu = 4,050
	Cu-O...O-Cu: Cu-O = 1,923, 2,585	Cu-O...O-Cu: Cu-O = 1,927, 2,136
	O...O = 2,443	O...O = 2,556
	∠Cu-O...O = 137,8, 67,6	∠Cu-O...O = 124,1, 80,7
J ₄	Cu...Cu = 5,069	Cu...Cu = 5,201
	Cu-O...O-Cu (×2): Cu-O = 1,923, 2,025	Cu-O...O-Cu (×2): Cu-O = 1,964, 1,927
	O...O = 2,443	O...O = 2,556
	∠Cu-O...O = 137,8, 125,3	∠Cu-O...O = 121,7, 130,4
J ₅	Cu...Cu = 5,422	Cu...Cu = 5,119
	Cu-O...O-Cu (×2): Cu-O = 2,585, 1,878	Cu-O...O-Cu (×2): Cu-O = 1,944, 2,136
	O...O = 2,505	O...O = 2,555
	∠Cu-O...O = 121,7, 130,4	∠Cu-O...O = 115,8, 132,2
J ₆	Cu...Cu = 5,605	Cu...Cu = 5,609
	Cu-O...O-Cu: Cu-O = 1,878, 2,020	Cu-O...O-Cu: Cu-O = 1,944, 2,204
	O...O = 2,547	O...O = 2,454
	∠Cu-O...O = 111,4, 148,9	∠Cu-O...O = 104,3, 166,1
J ₇	Cu...Cu = 5,627	Cu...Cu = 5,702
	Cu-O...O-Cu: Cu-O = 2,020, 2,025	Cu-O...O-Cu: Cu-O = 2,204, 1,964
	O...O = 2,443	O...O = 2,556
	∠Cu-O...O = 119,0, 125,3	∠Cu-O...O = 109,2, 141,1

^a les distances sont en Å, et les angles sont en degrés.

Tableau P : Coefficients ζ_i et potentiels d'ionisation H_{ii} des orbitales de Slater χ_i utilisées dans les calculs par la méthode Hückel étendue dans l'approximation des liaisons fortes.

Atomes	χ_i	H_{ii} (eV)	ζ_i	C^b	ζ'_i	C'^b
Cu	4s	-11,4	2,151	1,0		
Cu	4p	-6,06	1,370	1,0		
Cu	3d	-14,0	7,025	0,4473	3,004	0,6978
P	3s	-18,6	2,367	0,5846	1,499	0,5288
P	3p	-14,0	2,065	0,4908	1,227	0,5940
O	2s	-32,3	2,688	0,7076	1,675	0,3745
O	2p	-14,8	3,694	0,3322	1,866	0,7448

^a H_{ii} sont les éléments de matrice diagonaux de type $\langle \chi_i | H^{\text{eff}} | \chi_i \rangle$ où H^{eff} est l'hamiltonien effectif. Les éléments de matrice diagonale $H^{\text{eff}} = \langle \chi_i | H^{\text{eff}} | \chi_j \rangle$ ont été pondérés selon la formule de l'article : Ammeter, J.; Bürgi, H.-B.; Thibeault, J.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3686.

^b coefficients de contraction utilisés dans les orbitales de Slater de type double zeta.

Annexe 4

Magnétomètre à SQUID

Supraconductivité :

L'état supraconducteur est caractérisé par des propriétés remarquables dont les deux principales sont :

- une résistance nulle en dessous d'une température critique T_c et
- une expulsion du flux magnétique en dessous de T_c , connue sous le nom d'effet

Meissner.

Cependant ces deux propriétés ont des limites imposées par deux caractéristiques fondamentales que sont le courant critique au dessus duquel le supraconducteur transite dans un état normal et l'application d'un champ magnétique qui au dessus d'une certaine valeur H_c détruit également la supraconductivité. Pour les supraconducteurs de type I, le comportement magnétique est similaire à celui d'un diamagnétique avec une susceptibilité $\chi = M/H = -1/4\pi$ (unité CGS) en dessous de T_c . Dans le cas des supraconducteurs de type II il existe de plus un état mixte ou état vortex entre deux champs magnétiques caractéristiques H_{c1} et H_{c2} et entre lesquels la résistance est nulle mais il y a une pénétration partielle du flux magnétique. Il a été montré que chaque vortex est en fait porteur d'un flux quantique élémentaire $\phi_0 = h/2e = 2,0678 \times 10^{-7}$ gauss cm^2 ($2,0678 \times 10^{-15}$ tesla m^2). C'est à dire que dans l'état vortex le flux magnétique est quantifié en unités de ϕ_0 . La configuration est similaire à celle d'un anneau supraconducteur. D'un point de vue microscopique le courant supraconducteur résulte de paires d'électrons (paires de Cooper). Dans un conducteur normal la longueur de cohérence de l'électron de conduction est relativement courte du fait de divers processus de diffusion. La longueur de cohérence est en fait limitée au libre parcours moyen de l'électron. En revanche pour les paires de Cooper il n'en est pas de même compte tenu qu'il n'y a pas de diffusion, la longueur de cohérence de la fonction d'onde se développe donc sur une longue distance. L'une des conséquences est qu'il est possible de calculer la phase et l'amplitude de la fonction en tout point à partir d'un point référence. Cette propriété est l'une des caractéristiques pour l'observation des phénomènes d'interférence et de diffraction d'où l'abréviation de SQUID pour Superconductor Quantum Interference Device. Le principe du SQUID utilise les propriétés de cohérence de la pseudo-fonction d'onde des paires de Cooper et les propriétés des jonctions Josephson pour détecter de faibles variations de champ magnétique.

Effets Josephson :

Si deux domaines supraconducteurs sont totalement indépendants il n'y a aucune corrélation entre les phases des fonctions d'onde caractérisant les deux états fondamentaux. Si maintenant ces deux domaines sont très proches et simplement séparés par une très fine barrière isolante (l'épaisseur est inférieure à la longueur de cohérence des paires de Cooper), Josephson a prédit que par effet tunnel les paires de Cooper traversent la barrière en créant un super-courant sans perte de cohérence de la pseudo-fonction d'onde. De façon phénoménologique un électron d'un côté de la barrière peut être apparié à un électron de l'autre côté par effet tunnel (la distance entre eux est inférieure à la longueur de cohérence). *L'effet tunnel est le passage d'une particule à travers une barrière de potentiel. Cet effet est purement quantique relié au principe d'incertitude et à la dualité onde-corpuscule. L'onde associée à la particule est évanescence au contact de la barrière de potentiel, et la probabilité de trouver la particule au-delà de la barrière n'est donc pas nulle.* La couche isolante qui joue le rôle de barrière de potentiel devient transparente par effet quantique, tant que la distance entre les électrons est inférieure à la longueur de cohérence. L'électron pouvant traverser la couche isolante par effet tunnel, un courant apparaît alors, c'est l'effet d.c. Josephson pour une tension nulle. La jonction entre les deux régions supraconductrices est appelée jonction Josephson. Le super-courant crée au niveau de la jonction Josephson dépend de la densité de courant critique qui peut traverser la jonction et de la différence de phase des deux fonctions d'onde. Le courant est maximum pour une différence de phase de $\pi/2$. Si on applique une tension V_{dc} à une jonction Josephson, on obtient un courant alternatif de fréquence ν donnée par la relation $h\nu = 2 e V_{dc}$. (c'est l'effet a.c. Josephson dans lequel l'application d'un courant continu au niveau de la jonction Josephson crée un courant alternatif de grande fréquence (483 MHz pour une tension de 1microvolt).

Magnétomètre à SQUID :

L'élément de base d'un SQUID est un anneau supraconducteur avec une ou deux jonctions faibles (weak links) qui correspondent à des jonctions Josephson. Celles-ci sont en fait de simples rétrécissements de l'anneau (Figure 1a). Le courant critique au sein de la jonction est alors beaucoup plus faible que celui du reste de l'anneau.

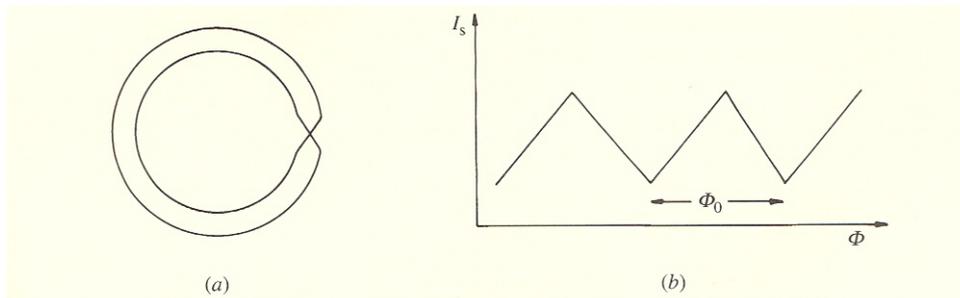


Figure 1 : Anneau supraconducteur avec une jonction Josephson (a). Courant d'écrantage en fonction du flux magnétique externe (b).

A faibles courants les paires de Cooper traversent la jonction par effet tunnel et la boucle se comporte comme un supraconducteur. Si le courant dans la boucle excède le courant critique, alors la jonction transite avec perte de cohérence de phase et retour à un état conducteur normal.

Considérons maintenant que la boucle supraconductrice renferme un flux ϕ qui est donc égal à un nombre entier de fois le flux quantique élémentaire ϕ_0 et considérons une augmentation du flux externe ϕ_{ext} . Afin que le flux à l'intérieur de l'anneau demeure constant il s'établit un courant d'écrantage I_s de façon à ce que la relation suivante soit vérifiée :

$$\phi_{\text{ext}} + L I_s = s\phi_0 \quad \text{où } L \text{ est l'inductance de l'anneau et } s \text{ un entier.}$$

Au fur et à mesure que le flux magnétique augmente, le courant d'écrantage augmente jusqu'à sa valeur critique où la jonction transite dans son état conducteur normal. Le flux pénètre alors dans l'espace délimité par l'anneau et donc le courant d'écrantage diminue en dessous de sa valeur critique et l'anneau redevient supraconducteur. Le courant d'écrantage est donc une fonction périodique du flux magnétique externe de période ϕ_0 qui est le flux quantique élémentaire $\phi_0 = h/2e = 2,0678 \times 10^{-15}$ tesla m^2 . Pour de faibles variations du flux magnétique externe, le courant d'écrantage varie linéairement et ainsi il est donc possible de mesurer de très faibles variations de flux magnétique : c'est le principe du magnétomètre à SQUID. Il existe des SQUID à une jonction Josephson les rf SQUID et à deux jonctions les dc SQUID.

Notre appareil est un appareil commercial de Quantum Design, modèle MPMS-5. La gamme de température accessible est de 2-400 K avec un champ maximum de 50 kOe. Il est possible de faire des mesures d'aimantation couplées à un éclairage de l'échantillon (photomagnétisme).

[1] B. K. Tanner, *Introduction to the physics of electrons in solids*, Cambridge University Press (1995), 213-233.

Annexe 5

Modèles magnétiques

Modèle de dimère

Lorsque les interactions magnétiques se limitent à un nombre défini de centres magnétiques, il est possible de déterminer les états d'énergie du système dus aux couplages magnétiques et par voie de conséquence les propriétés thermodynamiques comme par exemple la susceptibilité magnétique. Le cas le plus simple est celui de dimères isolés où les couplages sont limités à deux centres magnétiques. Pour des ions magnétiques à singulet orbitale les couplages magnétiques peuvent être décrits par un hamiltonien de spin phénoménologique de type Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV) :

$$H_{éch} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad \text{où } \vec{S}_i \text{ est l'opérateur de spin associé à l'atome } i \text{ de spin } S_i.$$

Si on suppose S le spin total de l'entité, on peut écrire $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$. L'hamiltonien d'échange peut être écrit sous la forme :

$$H_{éch} = -J \left(\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2 \right) \quad \text{sachant que } \vec{S}^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2.$$

Sachant que la valeur propre de \vec{S}^2 est $S(S+1)$, les états propres de $H_{éch}$ qui correspondent aux états d'énergies du système, sont définis par :

$$E_S = -J[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]$$

ce qui à une constante près donne $E_S = -J[S(S+1)]$.

La susceptibilité magnétique est alors déterminée à l'aide de l'équation générale de Van Vleck [1] :

$$\chi_M = N \frac{\sum_S \left\{ \left(E_S^{(1)} \right)^2 / kT - 2E_S^{(2)} \right\} \exp(-E_S^{(0)} / kT)}{\sum_S \exp(-E_S^{(0)} / kT)}$$

où

N est le nombre d'ions magnétiques présents dans une mole de matière (nombre d'Avogadro), k la constante de Boltzmann, $E_S^{(0)}$ sont les valeurs propres de l'Hamiltonien à champ nul et $E_S^{(i)}$ ($i=1, 2, \dots$) les coefficients du développement de l'énergie E_S perturbée par un champ magnétique H : $E_S = E_S^{(0)} + E_S^{(1)}H + E_S^{(2)}H^2 + \dots$

Si les coefficients $E_S^{(2)}$ sont nuls pour des raisons de symétrie et comme les coefficients $E_S^{(i)}$ sont de la forme $M_S g \beta$, la susceptibilité devient alors :

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{\sum_S \sum_{M_S=-S}^{+S} M_S^2 \exp(-E_S^{(0)} / kT)}{\sum_S (2S+1) \exp(-E_S^{(0)} / kT)}$$

Les diagrammes d'énergie de groupements binucléaires pour différentes valeurs des spins S_1 et S_2 sont donnés à la figure ci-dessous dans le cas d'interactions antiferromagnétiques. Pour des interactions ferromagnétiques, les niveaux d'énergie sont simplement inversés par rapport à ceux du cas antiferromagnétique.

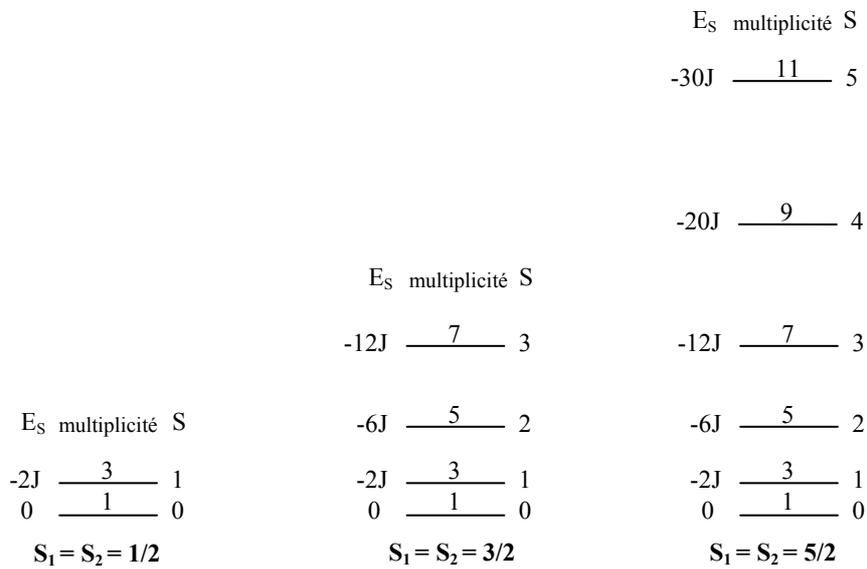


Figure 1: Etats d'énergie de groupements binucléaires ($S_1 = S_2$).

Les différentes expressions des susceptibilités magnétiques sont :

-Pour $S_1 = S_2 = 1/2$

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{2 \exp(2x)}{1 + 3 \exp(2x)} \quad \text{avec } x = J/kT$$

-Pour $S_1 = S_2 = 3/2$

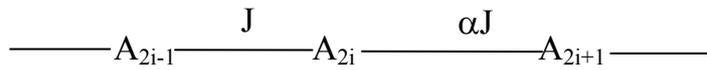
$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{2 \exp(2x) + 10 \exp(6x) + 28 \exp(12x)}{1 + 3 \exp(2x) + 5 \exp(6x) + 7 \exp(12x)}$$

- $S_1 = S_2 = 5/2$

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{2 \exp(2x) + 10 \exp(6x) + 28 \exp(12x) + 60 \exp(20x) + 110 \exp(30x)}{1 + 3 \exp(2x) + 5 \exp(6x) + 7 \exp(12x) + 9 \exp(20x) + 11 \exp(30x)}$$

Modèle de chaînes alternées

Dans le cas de chaînes alternées avec deux types d'interactions d'échanges J et αJ , l'Hamiltonien de spin à champ nul est donné par l'expression suivante :

$$H = -J \sum_{i=1}^{n/2} \vec{S}_{A_{2i}} \vec{S}_{A_{2i-1}} + \alpha \vec{S}_{A_{2i}} \vec{S}_{A_{2i+1}}$$


où J est la constante d'échange qui peut être positive ou négative selon que les interactions sont ferro ou antiferromagnétiques.

$\vec{S}_{A_{2i}}$, $\vec{S}_{A_{2i-1}}$ et $\vec{S}_{A_{2i+1}}$ sont les opérateurs de spins associés

α est un paramètre qui peut être compris entre 0 et 1. Si $\alpha = 1$ la chaîne est uniforme et si $\alpha = 0$ on se trouve dans le cas de dimères isolés.

L'expression de la susceptibilité magnétique de la chaîne alternée de spin $S = 1/2$ pour des interactions antiferromagnétiques ($J < 0$) a été établie [2]. Le principe du calcul consiste à déterminer la susceptibilité magnétique d'anneaux fermés de plus en plus grand. Il a été estimé que pour des anneaux de taille supérieure à 10 spins, la susceptibilité magnétique peut être assimilée à celle d'une chaîne infinie.

L'expression de la susceptibilité est :

$$\chi = \frac{Ng^2 \beta^2}{kT} \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} \quad \text{avec } x = |J|/kT \quad (\text{eq.1})$$

où B , C , D , E et F sont des polynômes fonction de α .

-Pour $0,4 < \alpha \leq 1$

$$A = 0,25$$

$$B = -0,068475 + 0,13194 \alpha$$

$$C = 0,0042563 - 0,03167 \alpha + 0,12278 \alpha^2 - 0,29943 \alpha^3 + 0,21181 \alpha^4$$

$$D = 0,035255 + 0,65210 \alpha$$

$$E = -0,00089418 - 0,10209 \alpha + 0,87155 \alpha^2 - 0,18472 \alpha^3$$

$$F = 0,04523 - 0,0081910 \alpha + 0,83234 \alpha^2 - 2,6181 \alpha^3 + 1,92813 \alpha^4$$

-Pour $0 \leq \alpha \leq 0,4$

$$A = 0,25$$

$$B = -0,062935 + 0,11376 \alpha$$

$$C = 0,0047778 - 0,033268 \alpha + 0,12742 \alpha^2 - 0,32918 \alpha^3 + 0,25203 \alpha^4$$

$$D = 0,05386 + 0,7096 \alpha$$

$$E = -0,00071302 - 0,10587 \alpha + 0,54883 \alpha^2 - 0,20603 \alpha^3$$

$$F = 0,047193 - 0,0083778 \alpha + 0,87256 \alpha^2 - 2,7098 \alpha^3 + 1,9798 \alpha^4$$

Les valeurs des coefficients A-F ne sont valables que pour $kT/|J| \geq 0,25$ et $J < 0$.

[1] J. H. Van Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford (1932).

[2] W. E. Hatfield, *J. Appl. Phys.* (1981), **52**, 1985-1990.