

N° d'ordre : 3165

50376
2002
137

UNIVERSITE LILLE I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIERE,
DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THESE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS

PRESENTEE PAR

Eric QUAREZ

**NOUVEAUX OXYDES DE METAUX DE TRANSITION A VALENCES
ELEVEES OBTENUS PAR ELECTROSYNTHESE :
EMPILEMENTS DE COUCHES, MACLES ET STRUCTURES COMPOSITES**

Soutenue publiquement le 10 octobre 2002

Devant la commission d'examen formée de :

MM. Président	G. FERREY	Professeur	- IREM Versailles -
Rapporteurs	J. C. CHAMPARNAUD	Professeur	- IPAM Limoges -
	J. DARRIET	Directeur de Recherche	- ICMCB Bordeaux -
Examineurs	F. ABRAHAM	Professeur	- LCPS Lille -
	O. MENTRE	Chargé de Recherche	- LCPS Lille -
	J. P. WIGNACOURT	Professeur	- LCPS Lille -

- 2002 -

SCD LILLE 1



D 030 195927 7

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (UMR CNRS 8012) dirigé par Monsieur Francis Abraham. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour avoir codirigé ce travail et pour la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années. Sa passion pour la recherche et sa rigueur scientifique ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail.

Que Monsieur Gérard Férey, Professeur à l'Université de Versailles, trouve ici toute ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements se tournent ensuite vers Messieurs Jean-Claude Champarnaud, Professeur à l'Université de Limoges, et Jacques Darriet, Directeur de Recherche à Bordeaux pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour leur participation au jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Olivier Mentré, Chargé de Recherche au CNRS, avec qui j'ai travaillé durant ces trois années de thèse. Qu'il reçoive toute ma gratitude pour m'avoir suivi et soutenu chaque instant. Il a été un véritable guide scientifique qui m'a fait progresser.

Je voudrais aussi remercier Monsieur Jean-Pierre Wignacourt, Professeur à l'Université de Lille, qui a aimablement accepté de participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Pascal Roussel, Chargé de Recherche au CNRS et à Madame Marielle Huvé, Maître de Conférences à l'Université de Lille pour m'avoir prodigué leurs conseils et leur savoir faire dans leurs domaines de compétences respectifs.

Je tiens aussi à remercier les personnes qui ont contribué à l'avancement de ce travail : Monsieur Abdelaziz Bendraoua (Université d'Oran, Algérie) et Diane (étudiante Erasmus) qui m'ont aidé dans la préparation de nouvelles phases ; M. Christophe Marin pour les mesures magnétiques au CEA Grenoble, M^{lles} Virginie Jacobson et Anne-Claire Dhaussy pour les mesures magnétiques au Japon et, enfin, l'équipe du Professeur Van Tendeloo à Anvers pour l'imagerie haute résolution.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire pour la bonne ambiance qu'ils ont fait régner. J'adresse un merci particulier à Nora, Laurence, Françoise et André pour leur aide et leur constante disponibilité.

Cette thèse est l'accomplissement d'un vrai travail d'équipe et je remercie tous ceux et celles qui ont apporté une pierre à l'édifice.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues de laboratoire, anciens et nouveaux. Je tiens à témoigner mon amitié à Edouard Capoen avec qui je poursuis mes études depuis le DEA.

Enfin, je remercie ma famille et plus particulièrement mes parents qui m'ont toujours accueilli dans une ambiance chaleureuse et paisible, propice au repos et... au travail.

SOMMAIRE

	pages
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE A	4
CHAPITRE B.....	10
CHAPITRE C	47
CHAPITRE D	174
CONCLUSION GENERALE	250
REFERENCES.....	253
LISTE DES FIGURES	261
LISTE DES TABLEAUX.....	269

CHAPITRE A. METHODES DE SYNTHESE

I. REACTIONS A L'ETAT SOLIDE.....	4
II. SYNTHESSES EN MILIEU ALCALIN FONDU	5
III. ELECTROSYNTHESSES	7
IV. CONCLUSION.....	8

CHAPITRE B. MACLE POLYSYNTHETIQUE DANS $Ba_2NaM_2^{2+}M^{3+}O_6$ (M = Ni, Cu)

I. INTRODUCTION	10
1. Valence élevée du cuivre et du nickel	10
2. Voies de synthèse.....	11
3. Problématique	12
II. MACLES	13
1. Définition et généralités.....	13
2. Classification des macles selon Friedel [Friedel 1926]	13
a) Macles par mériédrie	14
a1. Macles par mériédrie (du motif)	14
a2. Macles par mériédrie réticulaire	14
b) Macles par pseudo-mériédrie	15
b1. Macles par pseudo-mériédrie (du motif).....	15
b2. Macles par pseudo-mériédrie réticulaire.....	15
3. Classification des macles selon Donnay et Donnay [Donnay 1974]	15

a) Macles par TLS	16
b) Macles par TLQS	16
c) Indice de macle	16
4. Macles par contact et macles par pénétration [Curien 1957]	17
a) Plan de composition. Définition	17
b) Macles par contact	17
c) Macles par pénétration	18
III. LES COMPOSES $Ba_2NaM_3O_6$ (M = Ni, Cu)	18
1. Synthèses	18
2. Partie expérimentale	20
a) Diffraction X sur poudre	20
b) Diffraction X en fonction de la température	21
c) Diffraction X sur monocristaux	22
3. Description de la structure	22
IV. RESULTATS	23
1. Diffraction des rayons X	23
2. Mise en évidence de la macle	24
3. Etude par diffraction électronique (DE)	25
a) Diffraction électronique	25
a1. Axe de zone [100]	25
a2. Autres axes de zone	26
b) Imagerie haute résolution	27
b1. Axes de zone [100] et [010]	27
b2. Axe de zone [001]	31
4. Affinement des cristaux maclés	32
5. Analyses des résultats de la structure	36
6. Classification de la macle rencontrée dans $Ba_2NaM_3O_6$ (M = Ni, Cu)	37
a) Classification de la macle selon Friedel	37
b) Classification de la macle selon Donnay et Donnay	37
c) Classification morphologique de la macle	37
7. Plan de composition	38
8. Propriétés magnétiques	41
V. CONCLUSION	43
FICHE RESUMEE	44
ANNEXE B	45

CHAPITRE C. NOUVEAUX COMPOSES A EMPILEMENTS DE COUCHES

~~~~~PARTIE C1. LES PEROVSKITES : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES .....	47
I. EMPILEMENT DE COUCHES DANS LES COMPOSES SIMPLES .....	47
1. Structure des corps simples .....	47
2. Structure des oxydes .....	48
II. LES PEROVSKITES CUBIQUES .....	50
III. DOUBLES PEROVSKITES DE STRUCTURE 3C .....	52
IV. EMPILEMENT DE COUCHES DE TYPE COMPACT .....	59
V. PEROVSKITES HEXAGONALES DE TYPE 6H .....	69
VI. STRUCTURES DERIVEES DE LA PEROVSKITE HEXAGONALE .....	75
1. Empilement de couches mixtes [BaO ₃ ] et [O ₄ ] .....	76
2. Empilement avec deux couches consécutives identiques .....	77
3. Empilement de couches mixtes [BaO ₃ ] et [BaO] .....	79
4. Empilement de couches mixtes [BaO ₃ ] et [BaOCl] .....	81
5. Empilement de couches mixtes [BaO ₃ ] et [Ba ₂ O] .....	83
6. Empilement de couches mixtes [BaO ₃ ] et [Ba ₂ (O ₂ )] .....	84
7. Empilement de couches mixtes [BaO ₃ ] et [BaO ₂ ] .....	86
8. Empilement de couches mixtes [BaO ₃ ] et [BaX], X = Cl, Br .....	90
VII. CONCLUSION .....	92
~~~~~PARTIE C2. NOUVEAUX COMPOSES DANS LES SYSTEMES Ba, Na, Ru / Mn, V / As / Cr / P93	
I. INTRODUCTION	93
II. SYNTHESSES	95
1. Electrosynthèses	95
2. Synthèses solide-solide	96
3. Synthèses en flux	97
III. PARTIE EXPERIMENTALE	97
1. Diffraction X sur monocristaux	97
2. Diffraction X sur poudre	97
3. Mesures électriques	98
4. Mesures magnétiques	98
5. Etude par diffraction électronique	98
IV. LA PHASE Ba ₃ Ru ₂ NaO ₉	99
1. Affinement de la structure	99
2. Vérification du groupe d'espace par diffraction électronique	100
3. Description de la structure de Ba ₃ Ru ₂ NaO ₉	102
4. Affinement Rietveld de la phases isotype Ba ₃ (Ru _{1,88} Na _{0,12})(Na _{0,88} Ru _{0,12})O ₉	103

5. Discussion	105
6. Propriétés physiques.....	106
a) Monocristal de $Ba_3Ru_2NaO_9$	107
b) $Ba_3(Ru_{1,88}Na_{0,12})(Na_{0,88}Ru_{0,12})O_9$	109
V. NOUVEL EMPILEMENT DE COUCHES MIXTES $[BaO_3]$ et $[BaO_2]$ DE TYPE 12H :	
$Ba_6M_2Na_2X_2O_{17}$ (M = Ru, Sb, Nb, Ta ; X = V, Mn, As, Cr, P).....	111
1. Collecte des données	111
2. Affinement de la structure	111
3. Vérification du groupe d'espace par diffraction électronique.....	113
4. Description de la structure de $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ (X = V, Mn).....	113
5. Analyse des résultats.....	116
6. Préparation et caractérisation des phases isotypes.....	117
7. Occupation mixte Na / Ru des sites.....	123
8. Propriétés physiques.....	124
a) Propriétés magnétiques.....	124
a1. $Ba_6Ru_2Na_2Cr_2O_{17}$	126
a2. $Ba_6Ru_2Na_2P_2O_{17}$	126
a3. $Ba_6Ru_2Na_2Mn_2O_{17}$	127
a4. $Ba_6Ru_2Na_2V_2O_{17}$ et $Ba_6Ru_2Na_2As_2O_{17}$	128
b) Propriétés électriques	129
b1. $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ (X = Cr, P, Mn)	129
b2. $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ (X = V, As).....	129
VI. LA PHASE $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$.....	131
1. Analyse structurale à température ambiante	131
a) Symétrie orthorhombique	131
b) Groupe d'espace et macles.....	132
c) Affinement de la structure.....	134
2. Analyse structurale à 100 K.....	136
a) Collecte des intensités.....	136
b) Affinement de la structure	137
3. Transition structurale à 823 K.....	139
a) Mise en évidence d'une transition à 823 K.....	139
b) Collecte des intensités	140
c) Affinement structural	141
4. Structure de $Ba_5Ru_2^{5+}Ru^{6+}Na_2O_{14}$ et discussion	143
a) Description de la forme basse température	143
b) Analyse des résultats	145
c) Structure à 298 K.....	145
d) Structure à 823 K.....	147
e) Lacunes et mise en ordre dans des couches	148
5. Propriétés physiques de $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ à température ambiante	150

a) Propriétés magnétiques	150
b) Propriétés électriques	151
VII. ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE ET IMAGERIE HAUTE RESOLUTION	152
1. Surstructures entraînant une multiplication du plan $(11(\bar{2})0)$ par deux	152
a) $Ba_3Ru_2NaO_9$	152
b) $Ba_6Ru_2Na_2V_2O_{17}$	152
c) $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$	153
2. Imagerie haute résolution.....	154
3. Intercroissance entre structures voisines	156
VIII. LA PHASE $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$	158
1. Affinement de la structure	158
2. Description de la structure.....	159
3. Distances et valences de liaison	162
IX. CONCLUSION.....	162
FICHE RESUMEE.....	164
ANNEXE C2.....	165

CHAPITRE D. COMPOSITES DE FORMULE $A_{1+x}A'_xB_{1-x}O_3$

~~~~~ <b>PARTIE DI. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>174</b>
<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>174</b>
<b>1. La famille $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$.....</b>	<b>174</b>
<b>2. Problématique .....</b>	<b>174</b>
<b>3. Structures composites de formule $A_{1+x}(A'_xB_{1-x})O_3$ .....</b>	<b>175</b>
<b>II. EMPILEMENT DE COUCHES MIXTES $[A_3O_9]$ ET $[A_3A'O_6]$ .....</b>	<b>176</b>
<b>III. LA FAMILLE $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ .....</b>	<b>178</b>
<b>1. Membres $m = 1$ et $n = 0$. $A_3B_3O_9$.....</b>	<b>180</b>
<b>2. Membres $m = 1$ et $n = 1$. $A_6A'B_4O_{15}$ .....</b>	<b>180</b>
<b>3. Membres $m = 1$ et $n = 2$. $A_9A'_2B_5O_{21}$ .....</b>	<b>181</b>
<b>4. Membres $m = 1$ et $n = 3$. $A_4A'B_2O_9$.....</b>	<b>182</b>
<b>5. Membres $m = 0$ et $n = 1$. $A_3A'BO_6$.....</b>	<b>183</b>
<b>6. Composés du cuivre avec un déformation monoclinique ou triclinique.....</b>	<b>187</b>
<b>7. Composés $m &gt; 1, n \neq 0$ .....</b>	<b>188</b>
<b>IV. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE COMPOSITE $A_{1+x}(A'_xB_{1-x})O_3$ .....</b>	<b>189</b>
<b>1. Relation entre les deux sous-systèmes .....</b>	<b>189</b>
<b>2. Structure incommensurable et structure commensurable.....</b>	<b>189</b>

a) Structure incommensurable.....	189
b) Structure commensurable .....	189
3. Indexation des réflexions.....	190
4. Cliché de diffraction et réseaux réciproques .....	190
5. Description du super espace.....	192
6. Exemple de structure modulée.....	193
7. Réciprocité du sous-système de référence.....	195
8. Groupe de super espace.....	197
<b>V. LE SOUS-SYTEMES [A', B]O₃.....</b>	<b>199</b>
1. Fonctions de modulation d'occupation des atomes d'oxygène.....	199
2. Fonctions de modulation d'occupation des atomes A' et B.....	200
3. Séquence des octaèdres et des prismes.....	202
4. Arbre de Farey.....	204
<b>VI. CONCLUSION DE LA BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>205</b>
1. Séquences octaèdres / prismes dans les colonnes recensées dans la littérature.....	205
2. Groupe d'espace 3D pour les superstructures.....	206
<b>~~~~~PARTIE D2. APPLICATION DANS LE SYSTEME Ba-Mn-Na-O .....</b>	<b>209</b>
<b>I. PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>209</b>
1. Synthèse des monocristaux.....	209
2. Collecte des données .....	209
<b>II. LA PHASE Ba₄Mn₂NaO₉.....</b>	<b>210</b>
1. Données cristallographiques .....	210
2. Indexation dans les sous-réseaux .....	211
3. Indexation en quatre dimensions .....	211
4. Affinement de la structure 3D.....	214
5. Affinement dans le groupe d'espace P3 + contraintes .....	215
6. Description de la structure.....	217
7. Distances et valences de liaison .....	217
<b>III. LA PHASE Ba₉Mn₅Na₂O₂₁.....</b>	<b>219</b>
1. Données cristallographiques .....	219
2. Indexation .....	219
3. Affinement de la structure .....	222
4. Description de la structure.....	223
5. Distances et valences de liaison .....	224
<b>IV. LA PHASE Ba₂₂Mn₁₂Na₅O₅₁ .....</b>	<b>226</b>
1. Preuve de l'existence d'une structure composite.....	226
2. Modèle structural.....	229
3. Séquence des octaèdres et des prismes dans les colonnes .....	229
a) Fonctions de modulation d'occupation des atomes Na, Mn et O.....	229
b) Arbre de Farey.....	230

<b>4. Formalisme 4D</b> .....	230
a) Structure de base.....	231
b) Coefficients des fonctions de modulation.....	231
<b>V. DISCUSSION</b> .....	232
<b>VI. CONCLUSION</b> .....	237
<b>FICHE RESUMEE</b> .....	238
<b>ANNEXE D2</b> .....	239

# **INTRODUCTION GENERALE**

D'un point de vue structural, on divise généralement l'état solide en deux catégories distinctes : les matériaux amorphes et les matériaux cristallisés. Cette notion, basée sur l'ordre interatomique régnant dans le solide à plus ou moins longue distance est fondamentale quant aux propriétés physico-chimiques qui en découlent. En effet, si l'isotropie du milieu dans les verres leur confère des propriétés uniques, par exemple dans le domaine de l'optique non linéaire, la périodicité cristalline implique une dimensionnalité souvent différente dans les trois directions de l'espace, qui exacerbe le caractère anisotropique de certaines propriétés.

En outre, du point de vue de leur caractérisation, l'aspect cristallin ou non du matériau considéré permet de sonder, soit le cristal par interférence réseau atomique / lumière, conduisant à toutes les techniques de diffraction, soit sélectivement des énergies différentes, ce qui conduit à toutes les méthodes spectroscopiques donnant une information ciblée sur une nature chimique, une fréquence de vibration,...

Bien entendu, entre ces deux états limites, une multitude d'états intermédiaires existent, ce qui multiplie la difficulté d'analyse de ces systèmes. La taille des domaines concernés dans ces états intermédiaires évolue progressivement et nécessite donc une analyse à différents grossissements suivant le phénomène considéré :

- à partir du solide cristallisé, dont la totalité de l'information structurale est contenue dans une maille cristalline périodique dans les 3 directions de l'espace, on peut envisager une distribution statistique d'occupation ou de déplacement sur certains sites. Une surstructure est alors obtenue par mise en ordre de la structure moyenne sur plusieurs mailles consécutives ;

- la périodicité de la structure moyenne et celle des déplacements et/ou occupations de certains atomes ne sont pas forcément commensurables. On parle alors d'incommensurabilité et, en toute rigueur, la périodicité de tels systèmes (comme par exemple des phases à structure composite) implique des domaines de taille considérable. En fait, un formalisme à  $3+N$  dimensions permet alors de considérer la maille de base comme contenant l'information totale ;

- on peut également envisager des domaines parfaitement ordonnés, aléatoirement juxtaposés les uns sur les autres. Pour cela, au niveau de l'interface (ou plan de composition),

une bonne compatibilité chimique entre 2 domaines consécutifs est suffisante. On parle alors de macles polysynthétiques impliquant des domaines cohérents de taille variable et aléatoire.

Le travail présenté balaye ces différents aspects structuraux via des nouveaux matériaux préparés lors de cette thèse. Pouvoir accéder à toute cette gamme de phénomènes dans une même famille de matériaux, implique un fort caractère bidimensionnel des briques élémentaires. Cet aspect permet ainsi de les empiler de manière variable en différents blocs, de les insérer les unes entre les autres, de les tourner les unes par rapport aux autres,... Dans la chimie des oxydes, la brique élémentaire idéale est une couche, entité à la base de la formation de la vaste famille des matériaux pérovskites. Ainsi, nous avons privilégié les systèmes chimiques oxydes à base de baryum pour l'aptitude du cation  $Ba^{2+}$  à former des feuillets généralement anioniques de type  $[Ba_xO_y]^{(2y-2x)-}$ . Nous avons également privilégié tout au long de ce travail, l'électrosynthèse qui conduit souvent à la formation de phases par dépôts successifs de couches assurant ainsi le caractère bidimensionnel de l'édifice structural. L'électrolyte choisi est l'hydroxyde de sodium, à haut pouvoir oxydant, conduisant à des valences formelles élevées du métal de transition interstitiel. Les propriétés de tels composés sont remarquables et constituent à elles seules une part importante de la chimie du solide.

Le premier chapitre est consacré à la caractérisation par diffraction de rayons X d'une macle polysynthétique dans les oxydes  $Ba_2NaM_3O_6$  ( $M = Ni, Cu$ ). La voie de synthèse employée influence la mise en place des défauts mis en évidence par diffraction électronique et imagerie haute résolution. Les domaines concernés ont typiquement une taille de l'ordre de 100 nm.

Le second chapitre est articulé autour de deux parties. La première est un rappel bibliographique qui précise les structures dérivées de la pérovskite, de la forme cubique idéale, aux phases hexagonales. La seconde partie présente les nouvelles phases préparées par électrosynthèse dont la séquence d'empilement peut varier de 6 à 15 couches (d'une dizaine à une quarantaine d'angströms). Une filiation structurale a, dans tous les cas, été établie avec les phases déjà répertoriées. Un effort particulier a été fait afin de caractériser les propriétés physiques et d'établir les relations structure/propriétés :

- $Ba_3Ru_2NaO_9$  qui est une pérovskite hexagonale de type 6 H ;

- la nouvelle famille  $Ba_6M_2Na_2X_2O_{17}$  ( $M = Ru, Sb, Nb, Ta$  ;  $X = V, Mn, As, Cr, P$ ) dont la structure est dérivée de la pérovskite 12 H a été isolée et caractérisée.
- $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$  de structure type 10 H. Deux transitions structurales ont été caractérisées en fonction de la température ;
- enfin,  $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$ , à empilement 15 R.

Le troisième chapitre traite de nouvelles phases du système Ba-Mn-Na-O à structure composite. Il comprend deux parties. La première présente un bilan / rappel bibliographique sur l'ensemble des phases de formulation  $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$  (également formulée  $A_{1+x}A'_xB_{1-x}O_3$ ) dont les principes de construction ont été proposés par J. Darriet et M. A. Subramanian [Darriet 1995]. Un très large rappel théorique basé sur l'application du formalisme à 3+N dimensions dans ces phases est développé, principalement à partir des travaux de Perez-Mato [Perez-Mato 1999]. On considère alors les matériaux comme l'interpénétration de deux sous-réseaux distincts dans la structure. La seconde partie présente l'étude de trois monocristaux à valence mixte 4/5 du manganèse, obtenus par électrosynthèse :

- $Ba_4NaMn_2O_9$  ( $m = 1, n = 3, x = 1/3$ ) ;
- $Ba_9Na_2Mn_5O_{21}$  ( $m = 1, n = 2, x = 2/7$ ) ;
- $Ba_{22}Na_5Mn_{12}O_{51}$  ( $m = 7, n = 15, x = 5/17$ ).

# **CHAPITRE A**

## **METHODES DE SYNTHESE**

## CHAPITRE A : METHODES DE SYNTHESE

Afin de synthétiser de nouveaux matériaux, il est nécessaire de varier les méthodes de synthèse, ce qui peut conduire à un chemin enthalpique différent de la réaction solide-solide à haute température et donc à la stabilisation de phases métastables. On connaît, par exemple, le succès des synthèses sous pression d'eau (synthèses hydrothermales) et la diversité des structures cristallines accessibles par cette méthode par simple ajout d'une molécule template qui va conditionner la forme de l'édifice préparé. Dans le but de préparer des phases à valence élevée d'un métal de transition, nous avons privilégié l'électrosynthèse en milieu hydroxyde alcalin fondu (milieu très oxydant). Cette méthode de synthèse permet, à partir d'espèces ioniques dissoutes dans l'électrolyte et sans à priori quant à la stœchiométrie souhaitée, de former de nouvelles espèces cristallines par dépôt sur une électrode. Si la f.e.m. générée par le champ électrique joue un rôle important, elle n'est pas nécessaire dans tous les cas. Ainsi, l'utilisation des refroidissements lents en milieu hydroxyde alcalin fondu ont également été utilisés. Des monocristaux sont, en général, obtenus par ces deux méthodes.

La réaction à l'état solide, quant à elle, a été employée pour préparer les nouvelles phases élaborées par les méthodes précédentes sous forme de poudre pure ou pour les substitutions cationiques à partir d'un composé connu.

### I. REACTIONS A L'ETAT SOLIDE

La réaction à l'état solide est certainement la méthode de synthèse la plus simple et la plus couramment utilisée par les chimistes du solide. Dans notre travail, les produits de départ commerciaux (oxydes, carbonates,...) se présentent sous forme pulvérulente avec une pureté supérieure à 99,5%. Les poudres sont pesées en quantités stœchiométriques et broyées intimement dans un mortier d'agate afin d'obtenir un mélange réactionnel homogène. Les réactions chimiques sont effectuées en creuset d'alumine.

Les réactions à l'état solide étant basées sur la diffusion des ions à travers les interfaces solide-solide, il est souvent nécessaire d'utiliser des températures élevées ( $\geq 800^\circ\text{C}$ ) et des broyages intermédiaires pour augmenter la réactivité.

Les produits obtenus se présentent sous forme de poudre cristallisée.

## II. SYNTHÈSES EN MILIEU ALCALIN FONDU

La deuxième méthode est la synthèse en milieu alcalin fondu. Dans notre étude, le milieu alcalin utilisé est la soude commerciale vendue en pastilles. Cette méthode est également appelée la méthode du flux [Elwell 1980]. Un flux est, par définition, une solution portée à haute température qui solubilisent les espèces chimiques présentes. La variation de température permet de moduler la solubilité et donc, au refroidissement, de précipiter les phases souhaitées.

Des monocristaux de taille importante peuvent être obtenus par cette méthode.

Les vitesses de refroidissement typiquement utilisées dans notre étude varient de 10 à 50° C/h. Le mécanisme de réaction est également basé sur l'interdiffusion mais d'une manière plus efficace que pour la réaction à l'état solide étant donné que les réactifs se dissolvent sous forme d'ions dans le flux et peuvent donc diffuser et réagir plus facilement.

D'un point de vue théorique, nous pouvons simplement dire que :

A l'état fondu, les hydroxydes alcalins sont entièrement dissociés en cations alcalins  $\text{Na}^+$  et en anions hydroxydes  $\text{HO}^-$ . Les ions  $\text{HO}^-$  sont partiellement dissociés suivant l'équilibre :



A partir de là, deux types de propriétés peuvent être envisagés :

### *Propriétés acide base du solvant*

La basicité du milieu peut être contrôlée en ajustant la teneur en eau du mélange fondu. En effet, d'après la notion de l'acidité de Lewis, l'acide est le composé susceptible d'accepter les électrons d'un donneur (base). Dans la réaction ci-dessus,  $\text{H}_2\text{O}$  a donc le rôle d'acide et  $\text{O}^{2-}$  le rôle de base de Lewis. Les conditions acides sont donc atteintes en présence d'un milieu riche en eau (ce qui n'est jamais le cas à haute température). Lorsque la teneur en eau est faible, le milieu est fortement basique.

**Propriétés redox du solvant**

Dans les hydroxydes alcalins fondus, trois anions simples de l'oxygène peuvent exister en solution :

- l'ion oxyde  $O^{2-}$  (base la plus forte) est l'espèce la plus réductrice, on peut l'oxyder en peroxyde, puis en hyperoxyde suivant les réactions :



- l'ion peroxyde  $O_2^{2-}$  est donc relativement oxydant mais est un ampholyte (réductible en oxyde  $O^{2-}$  et oxydable à l'état d'oxygène  $O_2$ ). En présence d'eau, il se dismute selon la réaction :



NaOH étant fortement hygroscopique, la dismutation des ions peroxydes en ions hyperoxydes est la réaction chimique qui est prépondérante en milieu soude fondue.

- l'ion hyperoxyde  $O_2^-$  est très oxydant malgré son caractère amphotère (oxydant par rapport à  $O_2^{2-}$ , réducteur par rapport à l'oxygène).

Il est évident que la présence des ions oxygène à plusieurs degrés d'oxydation confère au milieu un pouvoir oxydant très grand.

D'après Goret et Trémillon [Goret 1964, Goret 1966], le milieu le plus oxydant est le milieu hydraté, qui provoque certes la dismutation du peroxyde mais rend très oxydant l'hyperoxyde qui résulte de cette dismutation. Des conditions extrêmes d'oxydation sont alors atteintes dans le flux, ce qui est favorable à la préparation de composés dans lesquels le métal de transition présente un degré d'oxydation inusuel (degré d'oxydation mixte ou élevé).

### III. ELECTROSYNTHESES

La force motrice employée par la méthode du flux est le gradient de température : en baissant celle-ci lentement, des cristaux croissent dans le mélange réactionnel.

L'électrosynthèse utilise le gradient de potentiel comme force motrice. Cette force rend possible la préparation de composés qui ne peuvent pas être obtenus par la synthèse en milieu alcalin. A l'image de cette méthode de synthèse, l'électrosynthèse permet d'obtenir des monocristaux de taille importante mais, en plus, des cristaux peuvent croître, couche par couche, sur l'anode (oxydation) et sur la cathode (réduction) et les degrés d'oxydation des métaux de transition obtenus peuvent être très variés. Cette méthode de synthèse a été appliquée avec succès pour la préparation et la stabilisation de degré d'oxydation élevé du métal de transition, par exemple, dans les composés  $\text{NaNi}^{3+}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_x\text{Co}^{2/3+}\text{O}_2$ ,  $\text{Sr}_{1,75}\text{Cu}_3^{2,25+}\text{O}_{5,13}$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaCu}_3^{2,33+}\text{O}_6$  [Nguyen 1994a] et  $\text{KBi}^{5+}\text{O}_3$  [Nguyen 1993]. La figure A.1 montre la cellule d'électrosynthèse utilisée lors de ce travail.

Les produits de départ sont broyés intimement. Le mélange ainsi que la soude sont placés dans un creuset en alumine puis introduits dans une cellule en quartz balayée par un flux d'air. L'ensemble est chauffé à haute température et maintenu à cette température. A  $320^\circ\text{C}$ , la soude fond mais, afin de baisser la viscosité et d'améliorer la conductivité du flux, une température supérieure est choisie. Lorsque le mélange réactionnel est fondu, les électrodes sont plongées dans le bain. Les électrodes, de nature variée (Ni, Zr, Pt, Cu...), sont des feuilles métalliques ( $\sim 10 \times 30 \text{ mm}^2$ ). Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant le nickel pour l'anode et le zirconium pour la cathode.

Les enregistrements  $I = f(V)$  sont réalisés à l'aide d'un potentiostat Tacussel, type PRT 500L. Un galvanomètre enregistreur Sefram permet de suivre la variation du courant en fonction du potentiel. Le potentiel de travail est choisi juste avant le commencement de la vague correspondant à l'oxydation de la soude :  $4\text{HO}^- \Rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$  c'est-à-dire approximativement 2V. L'électrodéposition est réalisée pour un maximum de deux jours. Ensuite, les électrodes sont retirées du bain et refroidies à température ambiante. Les cristaux sont trouvés sur l'anode ou sur la cathode et, parfois, même dans le creuset. Ils sont lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol.

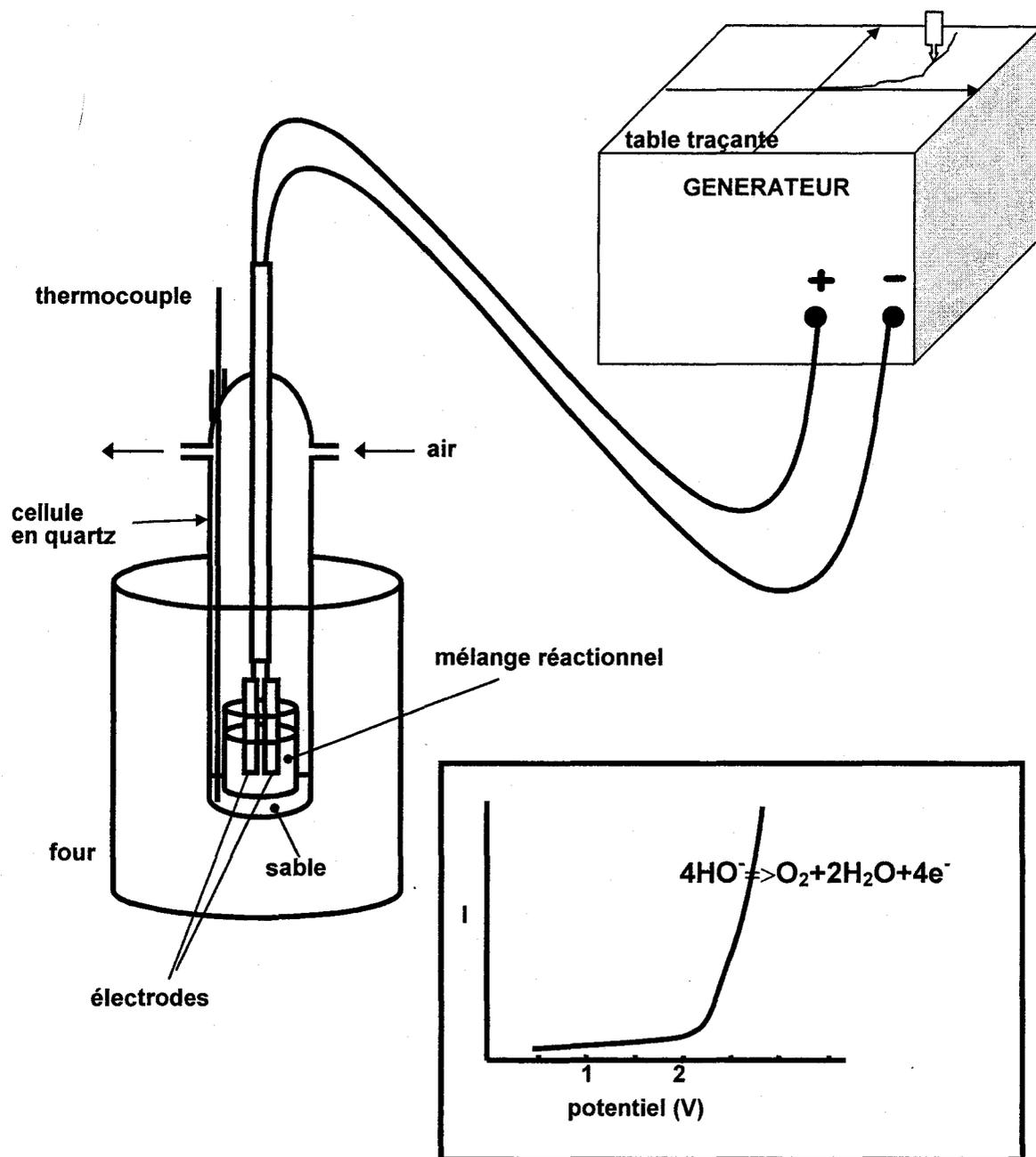


Figure A.1 Montage utilisé pour l'électrosynthèse

#### IV. CONCLUSION

L'électrosynthèse est une méthode très intéressante pour isoler de nouvelles phases sous forme de cristaux avec un degré d'oxydation du métal de transition mixte ou élevé. Expérimentalement, elle est assez simple à mettre en œuvre mais il est nécessaire de prendre en compte tous les paramètres variables dont dépend bien sûr la synthèse :

- la proportion entre les produits de départ (bien que, empiriquement, cela n'a pas trop d'importance : c'est la phase la plus stable qui se forme)
- la composition du flux (NaOH, KOH, NaOH/KOH). Pour notre cas, les essais avec KOH ou un mélange NaOH/KOH n'ont pas abouti à la préparation de nouvelles phases.
- la température du mélange réactionnel. Comme il a été signalé précédemment, plus la température est haute, plus la conductivité du flux augmente mais peut-être au détriment d'une phase ne se formant qu'à basse température.
- le choix du potentiel appliqué aux bornes de la cellule d'électrolyse. Les quelques manipulations sous courant constant n'ont pas été concluantes.
- la nature des électrodes, la surface des électrodes en contact avec le bain fondu, la distance séparant les électrodes,...
- le temps d'électrolyse. A potentiel constant, l'arrêt de l'électrolyse a lieu, en principe, lorsque le courant atteint 0 mA. En pratique, le courant n'atteint pas toujours 0 et il n'est pas toujours évident de déterminer le courant minimal pour lequel l'électrolyse est encore opérationnelle.
- le type de refroidissement des électrodes et du bain fondu (trempe ou refroidissement selon l'inertie thermique du four par arrêt de son alimentation).
- la nature du flux gazeux qui balaye la cellule. Des essais sous flux d'oxygène (milieu oxydant) ou sous flux d'azote (milieu neutre) n'ont pas donné des résultats différents de ceux obtenus sous flux d'air.
- on pourrait encore citer d'autres paramètres comme l'ajout au départ dans le mélange réactionnel d'un « catalyseur » qui n'intervient pas dans la composition chimique du produit final mais, sans lui, la préparation du composé n'est pas possible [Nguyen 1994].

Les manipulations par électrosynthèse ne sont pas toujours reproductibles. En effet, pour certaines, la repréparation de phases s'est avérée vaine tandis que pour d'autres, il nous a été possible de préparer à nouveau des phases même en grande quantité (~ 300 mg) en augmentant le temps d'électrolyse ou en augmentant la surface des électrodes.

Il semble délicat de faire varier tous ces paramètres un par un et de tirer un bilan sur les conditions optimales de préparation. Dans notre étude, nous n'avons pas essayé de comprendre l'électrochimie des réactions aux électrodes et dans le bain fondu. Rappelons que notre but premier est, avant tout, la préparation et la caractérisation de nouvelles phases d'un point de vue cristallographique et physicochimique.

# **CHAPITRE B**

**MACLE POLYSYNTHETIQUE  
DANS  $\text{Ba}_2\text{NaM}_2^{2+}\text{M}^{3+}\text{O}_6$  (M = Ni, Cu)**

## CHAPITRE B. MACLE POLYSYNTHETIQUE DANS $Ba_2NaM_2^{2+}M^{3+}O_6$ (M = Ni, Cu)

### I. INTRODUCTION

#### 1. Valence élevée du cuivre et du nickel

Ces dernières décennies, les oxydes de cuivre ( $[Ar]3d^{10}4s^1$ ) et de nickel ( $[Ar]3d^84s^2$ ) à degré d'oxydation élevé (+2 / +3, +3) ont énormément attiré l'attention des chimistes du Solide. Outre la découverte des cuprates supraconducteurs à haute  $T_c$  qui a conduit à l'engouement que l'on connaît, ces deux métaux, qui se situent à la fin de la première série des métaux de transition ont des caractéristiques bien particulières. En effet, dans de nombreux oxydes, les énergies de leurs orbitales 3d se trouvent au même niveau que les énergies des orbitales p du ligand  $O^{2-}$ . Cette caractéristique conduit à la création de trous accepteurs d'électrons dans les niveaux des oxygènes plutôt qu'à l'apparition d'électrons mobiles issus des niveaux d du métal considéré. Ce cas est rencontré, par exemple, dans les composés  $LaNiO_3$  et  $LaCuO_3$  [Zaanen 1985].

De plus, comme nous l'avons signalé, la découverte de la supraconductivité dans les oxydes à valence mixte  $Cu^{II} / Cu^{III}$  à réseau Cu / O bidimensionnel a grandement renforcé l'intérêt des chimistes / physiciens du solide pour ces composés. Dans ces matériaux, l'effet Jahn-Teller du cuivre II/III permet d'expliquer la coordination plan carré qu'il adopte et qui peut s'étendre à une coordination 5 ou 6 en considérant des ligands axiaux plus lointains.

On trouve donc le cuivre dans différents types d'environnements, par exemple :

- des plans carrés  $CuO_4$  isolés, comme, par exemple, dans  $Ba_4(Li, Na)CuO_4(CO_3)_2$  [Weakliem 1995].
- des octaèdres reliés par une face pour former des dimères  $Cu_2O_9$  dans des composés tels que  $Na_6Cu_2O_6$  [Bukovec 1988].
- des chaînes isolées de plans carrés reliés par les côtés que l'on trouve dans  $NaCuO_2$  [Hestermann 1969a] et  $Na_3CuO_3$  [Hestermann 1969b].
- des couches infinies de plans carrés comme c'est le cas pour  $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$  [Müller-Buschbaum 1991].

- dans les supraconducteurs à température critique élevée  $YBa_2Cu_3O_7$ , le cuivre adopte à la fois une coordination plan carré  $CuO_4$  et une coordination pyramide à base carrée  $CuO_5$  [Capponi 1987].
- enfin, Kipka et *al.* [Kipka 1976] ont mis en évidence dans  $Ba_9Cu_7O_{15}Cl_2$  des macro hexagones formés de six plans carrés partageant deux à deux une arête (figure B.1). Cette entité va être à la base de la structure de  $Ba_2NaM_2O_6$  (M = Ni, Cu) décrite dans ce chapitre.

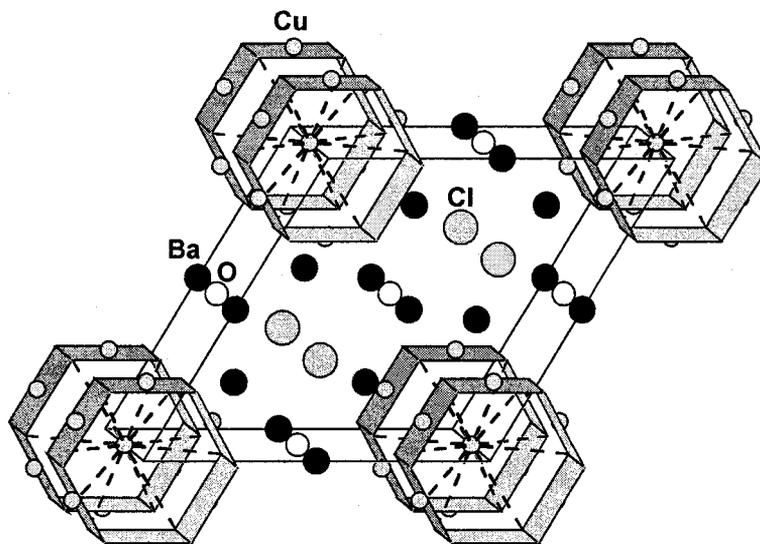


Figure B.1 Structure de  $Ba_9Cu_7O_{15}Cl_2$

Le nickel peut également adopter une variété encore plus grande d'environnements différents. Ainsi, dans  $BaNiO_2$  [Lander 1951], le nickel est en plan trigonal alors qu'il est en plan carré dans  $M_2NiO_2$  (M = Li [Rieck 1972], Na [Zentgraf 1980a]) et  $K_3Ni_2O_4$  [Zentgraf 1980b]. Le nickel occupe les sites tétraédriques dans  $K_9Ni_2O_7$  [Zentgraf 1980c] et les sites octaédriques déformés dans  $BaNiO_3$  [Takeda 1976]. Cependant, les composés au nickel forment rarement les édifices bidimensionnels propres aux cuprates.

## 2. Voies de synthèse

D'un point de vue chimique, il est nécessaire, pour accéder à une valence haute du cuivre ou du nickel (+3), de travailler dans des conditions de synthèse très oxydantes obtenues, par exemple, par l'utilisation d'une pression élevée d'oxygène ou par l'ajout d'un hydroxyde fondu alcalin dans le mélange réactionnel. Récemment, la synthèse hydrothermale sous pression en milieu KOH dilué a permis l'obtention de composés dérivés de  $Bi_2CuO_4$  dans lesquels le cuivre II est partiellement oxydé en cuivre III [Henry 2001].

En milieu oxydant  $Na_2O_2$ , par chimie du solide, Müller-Buschbaum et ses collaborateurs ont réussi à préparer la nouvelle phase  $Ba_2NaCu_3O_6$  en 1992 [Tams 1992] et son homologue au nickel [Strunk 1993]. Ces phases sont formées de polyèdres construits sur l'assemblage de six plans carrés  $MO_4$  partageant une arête deux par deux. On y retrouve les macro-hexagones du composé  $Ba_9Cu_7O_{15}Cl_2$ .

Des monocristaux de la phase au cuivre ont également été obtenus par électrosynthèse en milieu KOH / NaOH fondus en utilisant respectivement du nickel pour l'anode et du zirconium pour la cathode [Nguyen 1994a]. Dans la même étude, des monocristaux de  $NaNiO_2$  de taille importante ( $> 3$  mm) ont également été obtenus par électrodéposition.

Les essais de préparation de bronzes non stœchiométriques  $Na_xNiO_2$ , en utilisant la même méthode de synthèse, nous ont conduit à la synthèse de cristaux de  $Ba_2NaM_3O_6$  (M = Ni, Cu). Ceux-ci ont été étudiés à la fois par diffraction de rayons X et par microscopie électronique.

### 3. Problématique

La maille des oxydes  $Ba_2NaM_3O_6$  est rigoureusement hexagonale ( $a = 8,296(2)$  Å,  $c = 11,225(3)$  Å pour le composé au nickel) alors que sa symétrie est orthorhombique. En effet, la structure est formée par un empilement de blocs compacts  $[NaM_3O_6]^{4+}$  suivant l'axe c séparés par des couches d'atomes de baryum. Tous les blocs adoptent individuellement la symétrie hexagonale mais, étant décalés les uns par rapport aux autres, la symétrie d'ordre 6 disparaît à l'échelle du cristal. Cela implique l'utilisation d'une maille orthorhombique déterminée par la relation  $b = a\sqrt{3}$ . Cette coïncidence géométrique (qui rend l'analyse des cristaux maclés difficile et trompeuse) permet l'apparition de défauts favorisés par la bonne cohérence atomique au niveau des interfaces inter-domaines.

Le chapitre est consacré à la caractérisation complète des défauts d'empilements dans les phases au nickel et au cuivre. Deux méthodes de synthèse ayant été utilisées, nous allons également tenter de comprendre l'impact de la voie choisie sur la construction des défauts.

La complexité du traitement des informations d'un cristal maclé dépend du type de maclage rencontré. C'est pourquoi un rappel général sur les macles est exposé ci-dessous. Il a pour but de classer tout type de macle dans une catégorie bien spécifique.

## II. MACLES

A l'échelle du monocristal, il apparaît qu'environ 10 % des échantillons testés sur diffractomètre de rayons X sont maclés. Il est nécessaire de pouvoir caractériser ces macles qui s'avèrent être, dans la plupart des cas, un obstacle majeur à la détermination structurale.

### 1. Définition et généralités

Une macle est une association mutuelle régulière de cristaux d'une même espèce cristalline, association obtenue suivant une loi caractéristique de la macle [Kern 1961].

Deux informations sont nécessaires pour caractériser une macle : l'opérateur de symétrie qui permet de transformer un individu de la macle en un autre individu de la macle. La seconde information est le taux de macle c'est-à-dire le volume relatif de chaque individu

$$n \text{ contribuant à la macle } \% n = \frac{V_n}{\sum_i V_i}.$$

La loi de macle peut être décrite par une matrice de transformation reliant les réseaux réciproques des différents individus. On notera qu'un élément de symétrie (axe ou plan) appartenant à un cristal ne peut être un élément de macle car il n'engendrerait qu'un second individu en coïncidence avec le premier. L'élément de macle s'ajoute aux éléments de symétrie des individus et ainsi la macle génère un édifice de plus haute symétrie que celle des composants pris individuellement.

### 2. Classification des macles selon Friedel [Friedel 1926]

Il existe deux classes majeures de macles selon la superposition géométrique parfaite ou non des réseaux réciproques des différents domaines mis en jeu : les macles par méridrie et les macles par pseudo-méridrie.

Rappelons qu'on appelle méridre, un cristal dont le motif a une symétrie (caractérisée par le groupe ponctuel) inférieure à celle du réseau (caractérisé par le système).

a) Macles par mériédrie

Friedel distingue encore les macles par mériédrie (sous entendu du motif) des macles par mériédrie réticulaire (c'est-à-dire du réseau).

a1. Macles par mériédrie (du motif)

Le motif est transformé par une ou plusieurs opérations de symétrie qu'il ne possède pas mais que possède le réseau (figure B.2). Les réseaux réciproques des différents domaines se superposent rigoureusement.

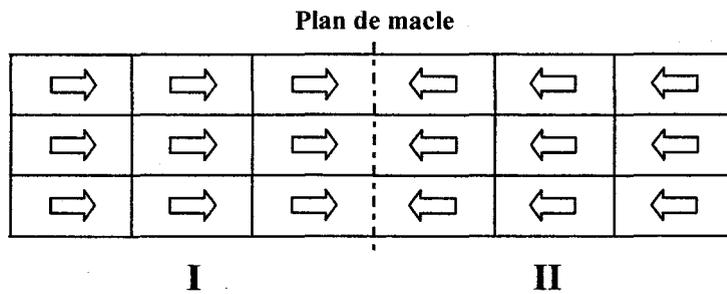


Figure B.2 Macle par mériédrie du motif

a2. Macles par mériédrie réticulaire

Il existe une maille multiple de la maille élémentaire qui est exactement la maille caractéristique d'un système de symétrie différente. Les domaines sont reliés par une des opérations de symétrie que possède le réseau multiple mais qui manque au réseau d'un domaine homogène (figure B.3). Dans ce cas, le réseau d'un domaine homogène peut être considéré comme mériédre (par extension de la notion de mériédrie définie précédemment) par rapport au réseau multiple, réseau de la macle.

On définit l'indice de macle comme étant la multiplicité de la maille commune, par référence à la maille de l'un des deux individus.

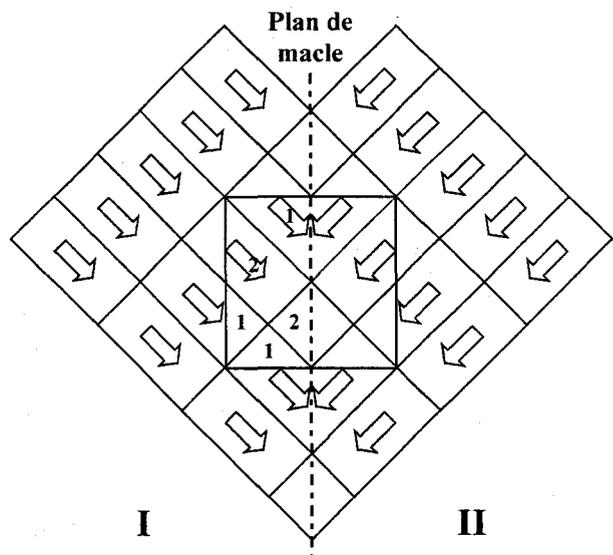


Figure B.3 Macle par mériédrie réticulaire. L'indice de macle est égal à 2

D'un point de vue figure de diffraction, les réseaux réciproques des différents domaines se superposent encore rigoureusement. Il peut cependant arriver que des réflexions systématiquement éteintes pour un domaine soient rallumées pour l'autre.

#### b) Macles par pseudo-mériédrie

Le réseau commun ne possède par rigoureusement mais seulement de manière approchée la symétrie supérieure à celle du réseau des domaines homogènes. Des opérations de pseudo-symétrie transforment ce dernier en un nouveau réseau qui ne se superpose qu'approximativement à l'autre. Cette superposition imparfaite se réalise de manière satisfaisante qu'au voisinage immédiat de l'élément de macle : les deux réseaux divergent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de cet élément de macle.

A nouveau, nous distinguons les macles par pseudo-mériédrie (du motif) des macles par pseudo-mériédrie réticulaire.

##### b1. Macles par pseudo-mériédrie (du motif)

L'élément de macle est élément de pseudo-symétrie d'une maille simple. Les individus possèdent en commun et d'une manière approchée un réseau simple. L'écart angulaire  $\omega$  dû à la pseudo-symétrie est appelée obliquité de la macle et dépasse rarement  $5^\circ$ .

##### b2. Macles par pseudo-mériédrie réticulaire

Dans ce cas, c'est une maille multiple qui possède de manière approchée une symétrie supérieure à celle de la maille élémentaire.

### 3. Classification des macles selon Donnay et Donnay [Donnay 1974]

Une autre classification plus simple des macles comportant plusieurs domaines, basée sur l'observation du cliché de diffraction, a été proposée par Donnay et Donnay en 1974 [Donnay 1974]. Selon la superposition parfaite ou non des sous-réseaux, les auteurs font une distinction entre les macles obtenues par symétrie du réseau (ou TLS, sigle de Twin-Lattice Symmetry) et les macles obtenues par pseudo-symétrie du réseau (ou TLQS, sigle de Twin-Lattice Quasi-Symmetry).

a) Macles par TLS

Dans ce cas, le cliché de diffraction montre une seule orientation du réseau réciproque avec des spots de diffraction uniques. Il n'y a pas de signe évident de la macle tel un dédoublement des spots par exemple. L'obliquité de la macle  $\omega$  définie précédemment est égale à 0.

b) Macles par TLQS

Plusieurs orientations du réseau réciproque sont observées avec des multiples spots de diffraction. L'obliquité de la macle  $\omega$  est supérieure à 0.

c) Indice de macle

Une subdivision est faite en employant un indice de macle  $n$  défini comme suit :  $n$  est le nombre de nœuds dans le réseau maclé divisé par le nombre de nœuds dans le réseau cristallin, le réseau maclé correspondant au réseau ayant la plus petite maille commune aux différents individus de la macle (= réseau multiple).

Pour  $n = 1$ , le réseau maclé coïncide avec le réseau cristallin. Un échantillon de type TLS avec  $n$  égal à un est difficile à déceler uniquement par diffraction.

Pour  $n > 1$ , le réseau maclé est un super réseau du réseau cristallin dans l'espace direct tandis qu'il représente un sous-réseau dans l'espace réciproque.

Un autre cas plus complexe a été rencontré par Friedel et classifié par Donnay et Donnay. Il s'agit du cas où le réseau simule par pseudo-symétrie la symétrie la plus élevée (appelée aussi holoédrie) d'un réseau d'un autre système cristallin. Un exemple de ce phénomène est donnée par la staurolite [Hurst 1956]. Le système cristallin est monoclinique, quasi orthorhombique avec  $\beta = 90^\circ$  aux erreurs de mesure près. La macle qui se forme a un indice de macle  $n$  égal à un et l'obliquité de la macle  $\omega$  est quasiment égale à 0. De telles macles sont assimilées dans la terminologie employée par Friedel à une macle par mériédrie d'ordre supérieur et TLS ( $\omega = 0$  et  $n = 1$ ) dans celle de Donnay et Donnay.

#### 4. Macles par contact et macles par pénétration [Curien 1957]

Nous pouvons encore classer les macles obtenues au cours de la croissance cristalline selon qu'elles sont formées par contact ou par pénétration. Cette alternative est liée à la recherche du plan de composition original de la macle sur lequel s'est produit le défaut d'empilement.

##### a) Plan de composition. Définition

Dans le cas où l'élément de macle est un plan (macles par réflexion), le plan de composition est le plan de macle. Dans le cas où l'élément de macle est un axe de rotation (macles par rotation), il y a deux possibilités :

- l'axe de rotation a la direction de la normale à une face possible du cristal ;
- l'axe de rotation est contenu dans une face possible du cristal.

Dans les deux cas, le plan de la face considérée est le plan de composition.

Le plan de composition est donc le plan de *jonction* entre deux individus de la macle.

##### b) Macles par contact

Admettons un cristal II symétrique par rapport à un plan de macle P (plan de composition) de manière à ce que son réseau soit en coïncidence rigoureuse (macles par méridrie) ou approchée (macles par pseudo-méridrie) avec le réseau I. Si P est une forme importante du faciès au cours de la croissance, la formation de couches successives sur P peut être l'objet d'une faute d'empilement correspondant à une différence d'énergie faible. Le cristal continue alors de croître en position II. L'ensemble I et II forme une macle par contact.

*Le plan de composition est unique et les deux composants de la macle sont nettement séparés par ce plan.*

Un cas particulier de la macle par contact est la macle polysynthétique [Giacovazzo 1992]. On appelle macle polysynthétique une pile d'individus monocristallins dans laquelle les éléments de type I sont disposés dans une première orientation et les éléments de rang type II dans une seconde orientation liée à la première par la loi de macle. Plusieurs exemples de macles polysynthétiques sont donnés dans la littérature, on pourra se référer aux articles

traitant des composés suivants :  $Ba_3Mo_{18}O_{28}$  [Ramlau 1999] et  $Cs_2YbNb_6Br_{18}$ . [Ramlau 1998].

### c) Macles par pénétration

Supposons maintenant que le plan de macle P ne soit pas un plan important du faciès au cours de la croissance et qu'il existe d'autres plans différents de P qui ont leur réseau rigoureusement commun à I et II. Parmi ces plans communs, il peut s'en trouver un, C, qui soit un élément important du faciès. Une faute d'empilement sur C conduira à l'initiation d'un individu II en position de macle par rapport à I. Au moment de la formation de macle, le plan de composition C peut entraîner la formation d'un deuxième individu qui peut déborder sur le premier : on a alors interpénétration des cristaux I et II. Cette macle est appelée macle par pénétration.

*La surface de séparation des composants n'est plus un plan unique mais peut avoir une forme complexe quelconque.*

## III. LES COMPOSES $Ba_2NaM_3O_6$ (M = Ni, Cu)

### 1. Synthèses

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, le groupe de Müller-Buschbaum a synthétisé par réaction solide-solide en milieu oxydant  $Na_2O_2$ , le composé  $Ba_2NaNi_3O_3$  ( $a = 8,310(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,220(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,397(6) \text{ \AA}$ , G. S. Fmmm [Strunk 1993]) et son homologue au cuivre  $Ba_2NaCu_3O_3$  ( $a = 8,423(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,442(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,406(5) \text{ \AA}$ , G. S. Fmmm [Tams 1992]). La structure déduite de cette étude nous servira de point de départ pour le travail structural décrit ci-après.

Le tableau B.1 donne les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces deux composés d'après les travaux cités plus haut.

L'utilisation du peroxyde de sodium permet de solubiliser les composés qui ne sont pas solubles dans d'autres milieux (tels que NaOH). Cependant, il requiert des conditions expérimentales particulières, par exemple, si des précautions ne sont pas prises, le peroxyde s'hydrate rapidement au contact de l'air en formant NaOH. C'est donc l'hydroxyde de soude (lui-même très oxydant) que nous avons choisi comme électrolyte dans l'espoir de préparer des phases originales.

Atome	Site	Occupation	x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
Ba1	8h	1	0 0	0,2311(1) 0,2325(1)	0 0	0,59(2) 1,01(2)
Ba2	8f	1	0,25 0,25	0,25 0,25	0,25 0,25	0,47(2) 0,80(1)
Ni1 Cu1	8g	1	0,7009(5) 0,6900(3)	0 0	0 0	0,78(5) 0,68(4)
Ni2 Cu2	16n	1	0,3510(3) 0,3488(2)	0 0	0,3552(2) 0,3514(1)	0,77(4) 0,75(3)
Na	8i	1	0 0	0 0	0,330(1) 0,3304(7)	1,17(19) 1,04(14)
O1	16m	1	0 0	0,113(1) 0,117(1)	0,185(1) 0,189(1)	0,88(20) 1,12(17)
O2	32p	1	0,209(1) 0,202(1)	0,888(1) 0,889(1)	0,4055(7) 0,408(1)	1,04(15) 1,06(11)

Tableau B.1 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope B ( $\text{\AA}^2$ ) de  $Ba_2NaM_3O_6$  avec M = Ni (normal) d'après Strunk, 1993 et M = Cu (*italique*) d'après Tams, 1992

Des monocristaux ont été préparés par deux méthodes de synthèse :

Méthode 1 :

L'électrolyse a conduit à la formation de cristaux de  $Ba_2NaM_3O_6$  (M = Ni, Cu) à partir d'un mélange de 0,15g CuO / NiO, 0,16g  $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$  dans 15 g de soude fondue à 800°C. L'anode et la cathode utilisées sont respectivement des feuilles de nickel et de zirconium. Les produits de départ sont placés dans un creuset en alumine et le tout est introduit dans une cellule en quartz balayée par un flux d'air. Le domaine d'électroactivité du mélange fondu est légèrement supérieur à 2V (limite à laquelle le solvant est oxydé à l'anode). Le potentiel de travail est choisi juste en dessous, c'est-à-dire à 2V. L'électrodéposition est réalisée pour un maximum de 48 heures. Les électrodes sont ensuite retirées du bain et refroidies à température ambiante. Les cristaux sont trouvés à la fois sur l'anode de nickel et dans le creuset. Ils sont isolés et lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol.

Méthode 2 :

Des cristaux de  $Ba_2NaNi_3O_6$  ont également été obtenus par refroidissement contrôlé ( $30^\circ\text{C} / \text{h}$ ) jusqu'à la température ambiante du mélange intime des produits de départ porté à  $750^\circ\text{C}$  en milieu NaOH. Les cristaux sont ensuite lavés à l'eau distillée.

Les essais de préparation du composé au cuivre se sont avérés infructueux par la seconde méthode. Celle-ci ne fait pas intervenir de réaction électrochimique permettant d'accéder au degré III du cuivre.

Les cristaux obtenus par les deux méthodes ont la forme de plaquettes noires hexagonales de taille et de qualité suffisantes pour une étude par DRX.

## 2. Partie expérimentale

### a. Diffraction X sur poudre

Les analyses de diffraction X sur poudre des cristaux broyés, ont été réalisées sur un diffractomètre SIEMENS D5000 (radiation Cu -  $K_\alpha$ , monochromateur arrière).

Le diagramme de diffraction X ne met pas en évidence, dans la limite de détection du diffractomètre, l'éclatement de certaines réflexions normalement observables dans une maille pseudo-hexagonale ( $b \sim a\sqrt{3}$ ) (figure B.4). Les paramètres sont affinés dans la maille hexagonale  $a = 8,296(2) \text{ \AA}$  et  $c = 11,213(2) \text{ \AA}$  avec la figure de mérite  $F(31) = 49(0,0102, 62)$  [Smith G. S. 1979]. La maille orthorhombique équivalente a les paramètres  $a, a\sqrt{3}, c$ .

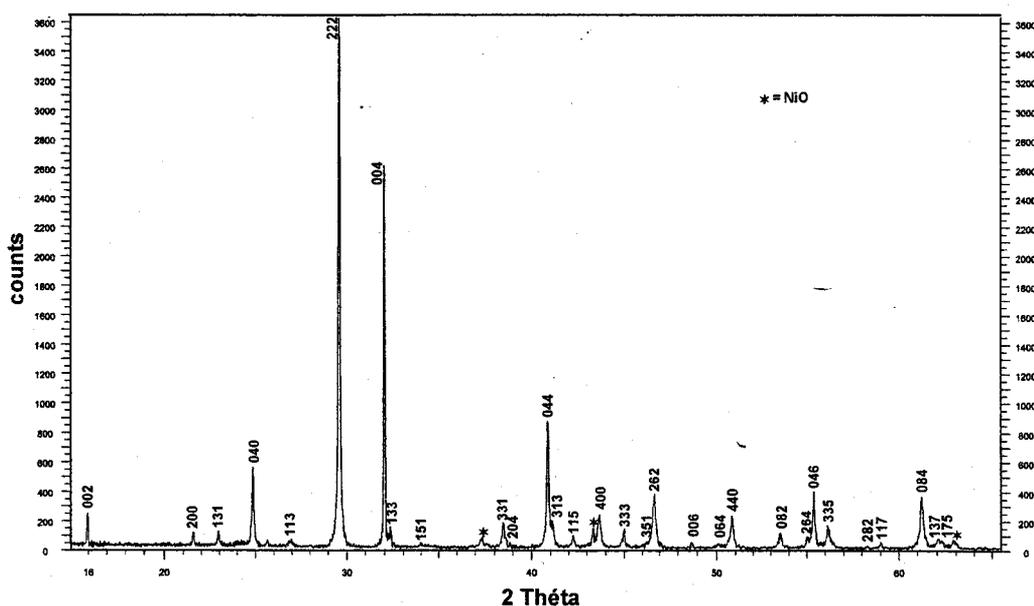


Figure B.4 Indexation du diagramme de diffraction X de  $Ba_2NaNi_3O_6$  dans la maille orthorhombique  $F$  ( $a = 8,296(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,369(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,225(3) \text{ \AA}$ )

Il y a donc parfaite coïncidence entre maille orthorhombique et maille hexagonale ! C'est cette parfaite coïncidence qui rend les défauts, caractérisés par la suite, difficiles à déceler par diffraction X sur monocristal, étant donné la parfaite superposition des réseaux réciproques déduits les uns des autres par un axe ternaire.

#### b) Diffraction X en fonction de la température

Le comportement thermique du composé a été étudié sur une chambre haute température Guinier-Lenné avec une vitesse de chauffe de  $14^\circ\text{C} / \text{h}$ .

Le diagramme de Guinier-Lenné montre que le composé commence à se décomposer à  $300^\circ\text{C}$  par apparition de nouvelles raies. La réaction est totale à  $600^\circ\text{C}$  (figure B.5). Après trempe à l'air du produit final, le diagramme montre la présence de  $\text{NiO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{BaNiO}_3$ . Le sodium peut se substituer partiellement au nickel dans ces composés. Aucune transition n'est observée avant décomposition.

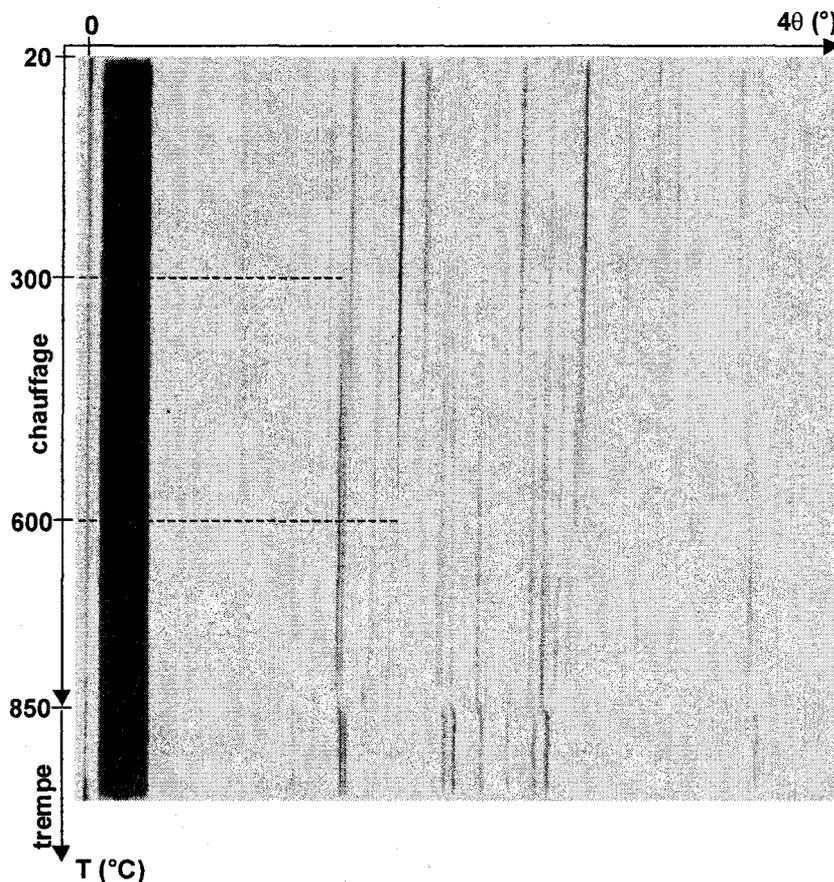


Figure B.5 Cliché de diffraction X en fonction de la température de  $\text{Ba}_2\text{NaM}_3\text{O}_6$

## c) Diffraction X sur monocristaux

Plusieurs monocristaux de couleur noire et de forme hexagonale ont été sélectionnés dans les préparations obtenues par les deux méthodes.

Les intensités diffractés ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Bruker AXS SMART CCD-1K. Les conditions d'enregistrement sont données dans le tableau B.2 (annexe B) pour deux cristaux. L'analyse des résultats obtenus est donnée dans la partie IV.

## 3. Description de la structure

La structure cristalline des composés  $Ba_2NaM_3O_6$  (M = Ni, Cu) est constituée de l'empilement suivant l'axe c de deux blocs se déduisant l'un de l'autre par une translation suivant  $a$  et séparés par des atomes de baryum (figure B.6). A l'intérieur d'un bloc, six plans carrés  $MO_4$  partagent leurs arêtes pour former un macro-hexagone parallèle au plan (001). Ceux-ci sont disposés entre eux de telle manière qu'ils partagent trois par trois une arête pour former un prisme occupé par un atome de sodium. Le bloc bidimensionnel  $[NaM_3O_6]^{4-}$  obtenu possède une symétrie hexagonale. Les axes 6 sont positionnés en  $(0, 0, z)$  et en  $(\frac{1}{2}, 0, z)$  pour les blocs centrés respectivement en  $z \sim 0$  (figure B.6a) et  $z \sim \frac{1}{2}$  (figure B.6b). La symétrie hexagonale est perdue si on considère l'empilement des deux blocs.

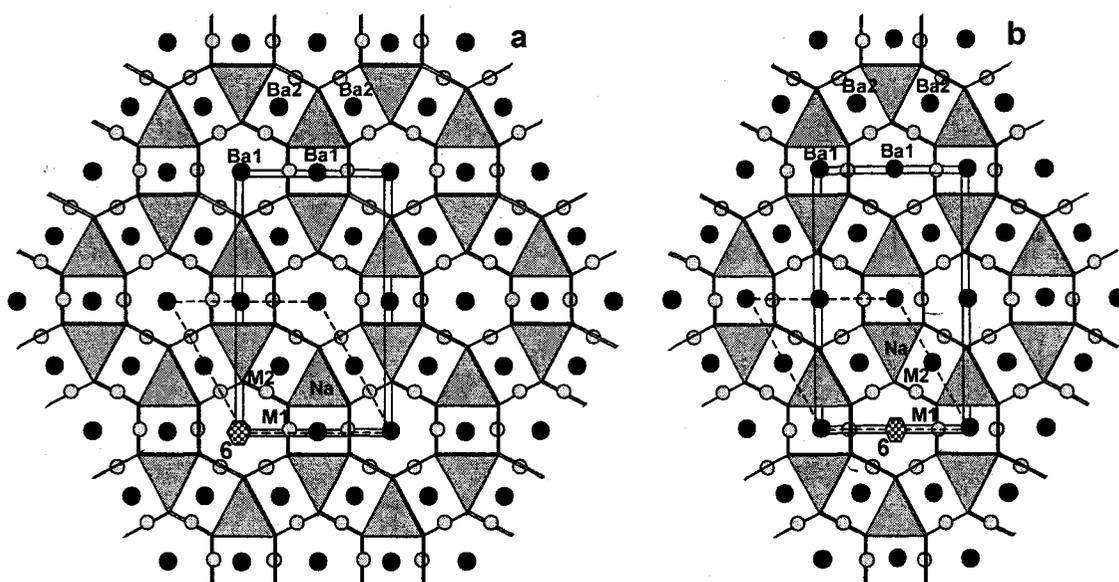


Figure B.6 Couches  $[NaM_3O_6]^{4-}$  centrées en  $z = 0$  (a) et en  $z = 1/2$  (b) illustrant le décalage de l'axe 6 d'une couche à l'autre. Les atomes de baryum sont à environ  $z \sim \frac{1}{4}$ .

La maille hexagonale est représentée en pointillés

Toutefois, comme cela est clairement observé sur la figure B.7, il est intéressant de noter que les atomes Ba(1) et Ba(2) sont images l'un de l'autre dans le plan ab par la rotation autour des axes 6 si bien que l'ensemble des atomes de baryum respectent la symétrie hexagonale même s'ils ne sont pas rigoureusement localisés à la même coordonnée z ( $z_{Ba(1)} = 0,2311(1)$ ,  $z_{Ba(2)} = 1/4$ ) (figure B.7).

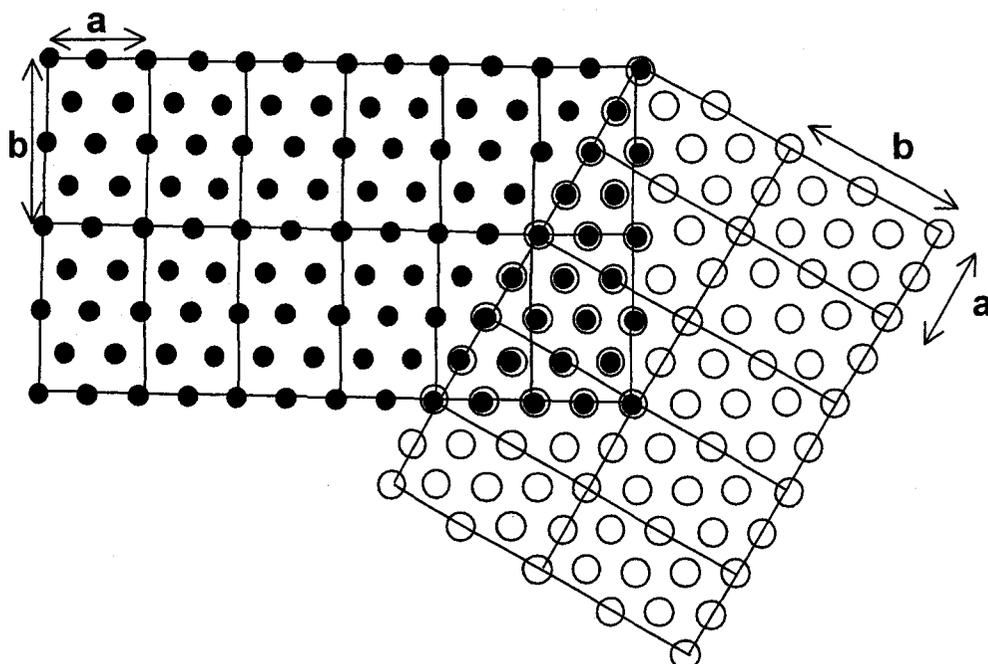


Figure B.7 Projection des atomes de baryum dans le plan (a, b) (cercles noirs pleins) et tournés de  $120^\circ$  (cercles blancs)

## IV. RESULTATS

### 1. Diffraction des rayons X

Les intensités diffractées par plusieurs cristaux ont été collectées sur le diffractomètre Bruker AXS SMART CCD-1K. Ils adoptent tous la même structure. Pour des raisons évidentes de clarté, les résultats ne sont présentés que pour un seul monocristal  $Ba_2NaNi_3O_6$  et pour un seul cristal maclé  $Ba_2NaCu_3O_6$ . Pour tous les monocristaux sélectionnés, un total de 3 x 600 photos a été collecté ( $\omega$ -scan, 10 secondes par photo, par pas de  $0,3^\circ$  pour trois valeurs différentes de  $\phi$ ) avec une distance détecteur / cristal de 45 mm.

Les intensités sont ensuite extraites des photos collectées en utilisant le programme Saint + 6.02 [Saint + 1998]. Pour chaque collecte, une correction d'absorption basée sur l'indexation des faces du cristal a été faite à l'aide du programme Xprep contenu dans le

groupe de logiciels ShelXTL [Sheldrick 1998]. Le jeu de données obtenu est ensuite recorrigé de l'absorption liée au détecteur par le programme SADABS [Saint + 1998].

Toutes les structures sont affinées dans la maille orthorhombique  $a \sim 8,31 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 14,39 \text{ \AA}$  et  $c \sim 11,22 \text{ \AA}$ . Les affinements sont effectués grâce au programme JANA 2000 [Petricek 1997] conduisant à des facteurs d'accord donnés dans le tableau B.2 (annexe B).

## 2. Mise en évidence de la macle

Pour la majorité des cristaux enregistrés, la preuve essentielle de l'existence d'une macle a été donnée par la présence d'un nombre considérable de réflexions intenses remettant en cause le réseau de Bravais F. Leur existence, sans remettre en question l'affinement précédent de  $Ba_2NaNi_3O_6$  effectué dans le groupe d'espace Fmmm [Strunk 1993], peut correspondre à une éventuelle modification de la structure cristalline. Les strates  $hk0$  et  $hk1$  sont représentées sur la figure B.8. Toutes les réflexions supplémentaires respectent le réseau de Bravais C et peuvent être pris en compte dans l'affinement structural en utilisant le groupe d'espace Cmmm. Dans ce groupe d'espace, les valeurs finales des facteurs d'accord sont de l'ordre de 8 %, valeurs peu satisfaisantes. De plus, le modèle affiné est pour le moins surprenant : des cations M doivent être dédoublés de part et d'autre de leur position centrale et il est nécessaire d'introduire des occupations partielles pour un certain nombre d'atomes, ce qui conduit à des distances inter atomiques trop courtes et à un modèle désordonné incompatible avec une telle symétrie.

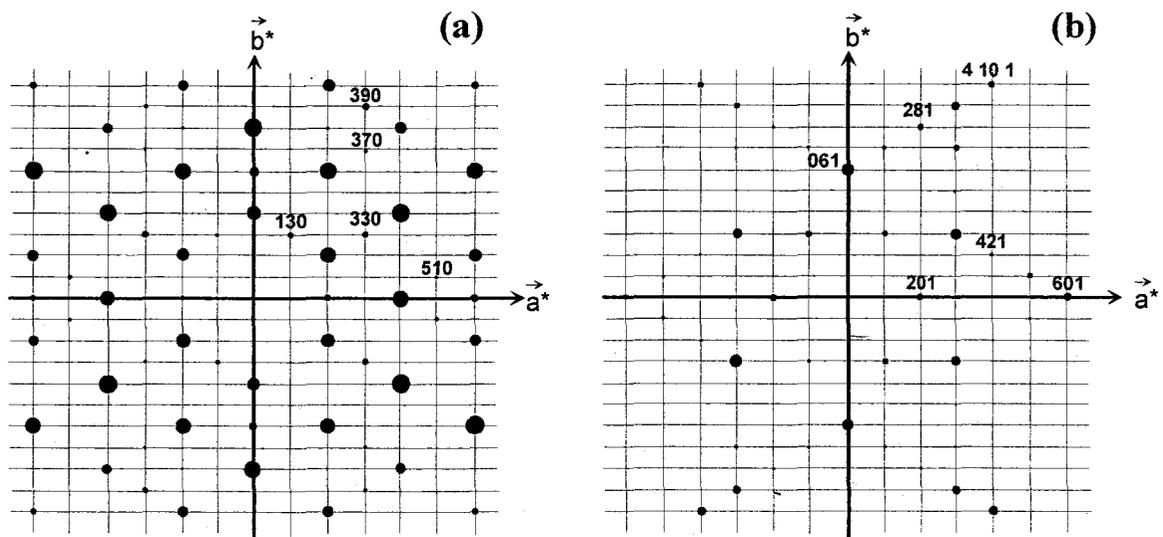


Figure B.8 Strates  $hk0$  (a) et  $hk1$  (b) observées pour la majorité des cristaux.  
Toutes les réflexions respectent la condition  $h + k = 2n$

A ce niveau, la Microscopie Electronique à Transmission (MET) s'est révélée très utile pour mettre en évidence le phénomène lié au réseau C apparent. Je remercie M. Huvé (LCPS) et l'équipe du professeur Van Tandeloo (EMAT, Anvers) pour cette étude.

### 3. Etude par diffraction électronique (DE)

Les clichés de diffraction électronique (CDE) et les images haute résolution ont été obtenus respectivement à l'aide des microscopes électroniques Jeol200CX (Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I) et Jeol4000EX dont les images ont une résolution de 1,7 Å (EMAT, Anvers).

Les cristaux sont broyés et dispersés sur un film de carbone troué déposé sur une grille de cuivre. L'ordinateur simule des images HREM qui sont calculées par la méthode multi-slice et à l'aide du logiciel EMS Electron Microscopy Simulation. Il s'agit, en fait, d'un traitement par transformée de Fourier de la figure de diffraction.

#### a) Diffraction électronique

##### a1. Axe de zone [100]

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'axe de zone [100] du fait de sa détection facile. Les CDE montrant le réseau de Bravais idéal F sont rarement observés. Pourtant certaines cristallites indiquent une telle symétrie (figure B.9a). La plupart des CDE montre des traînées de diffusion parallèles à l'axe  $c^*$  sur les rangées  $\langle 0kl \rangle$  (figure B.9b). Dans certains cas, ces traînées s'épaississent pour former un second système de réflexions qui remet en cause le réseau F (figure B.9c, d). La différence entre les deux CDE consiste principalement dans l'intensité des spots supplémentaire par rapport aux spots fondamentaux. Cette information est un bon indice de l'existence d'une macle faisant correspondre différents individus de taille variable. Il est à noter que l'ensemble des réflexions est indexable dans la maille orthorhombique de réseau de Bravais C. Ces phénomènes supplémentaires sont fréquents et très facilement observables.

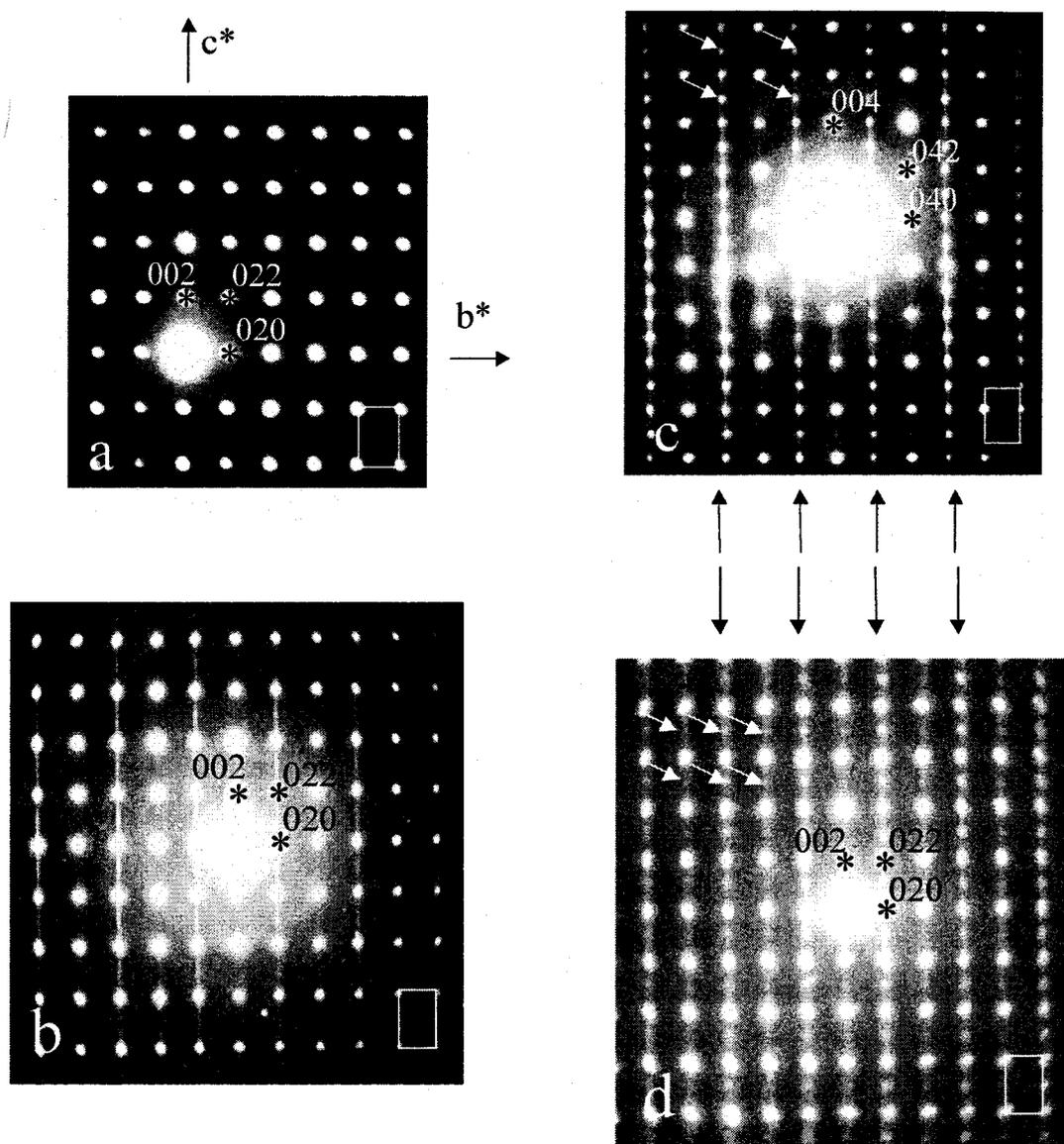


Figure B.9 CDE selon l'axe de zone [100] : (a) réseau F, (b) réseau F avec des traînées de diffusion parallèle à  $c^*$ , (c) et (d) un second système de réflexions (flèches) met en cause le réseau F

## a2. Autres axes de zone

Le CDE [110] obtenu en faisant tourner de  $60^\circ$  autour de l'axe  $c^*$  l'axe de zone [100] montre aussi des traînées de diffusion parallèles à  $c^*$  (figure B.10a). Des spots supplémentaires remettant en cause le réseau de Bravais F et des traînées de diffusion sont également observées pour les axes de zone [010] et  $[\bar{3}10]$  déduits l'un de l'autre par une rotation de  $60^\circ$  autour de l'axe  $c^*$ . Ils sont représentés respectivement sur la figure B.10b, c ; l'axe de zone [001] est montré sur la figure B.10d. Tous les spots supplémentaires sont indexables dans un réseau de Bravais C, ce qui conforte les observations précédentes obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal.

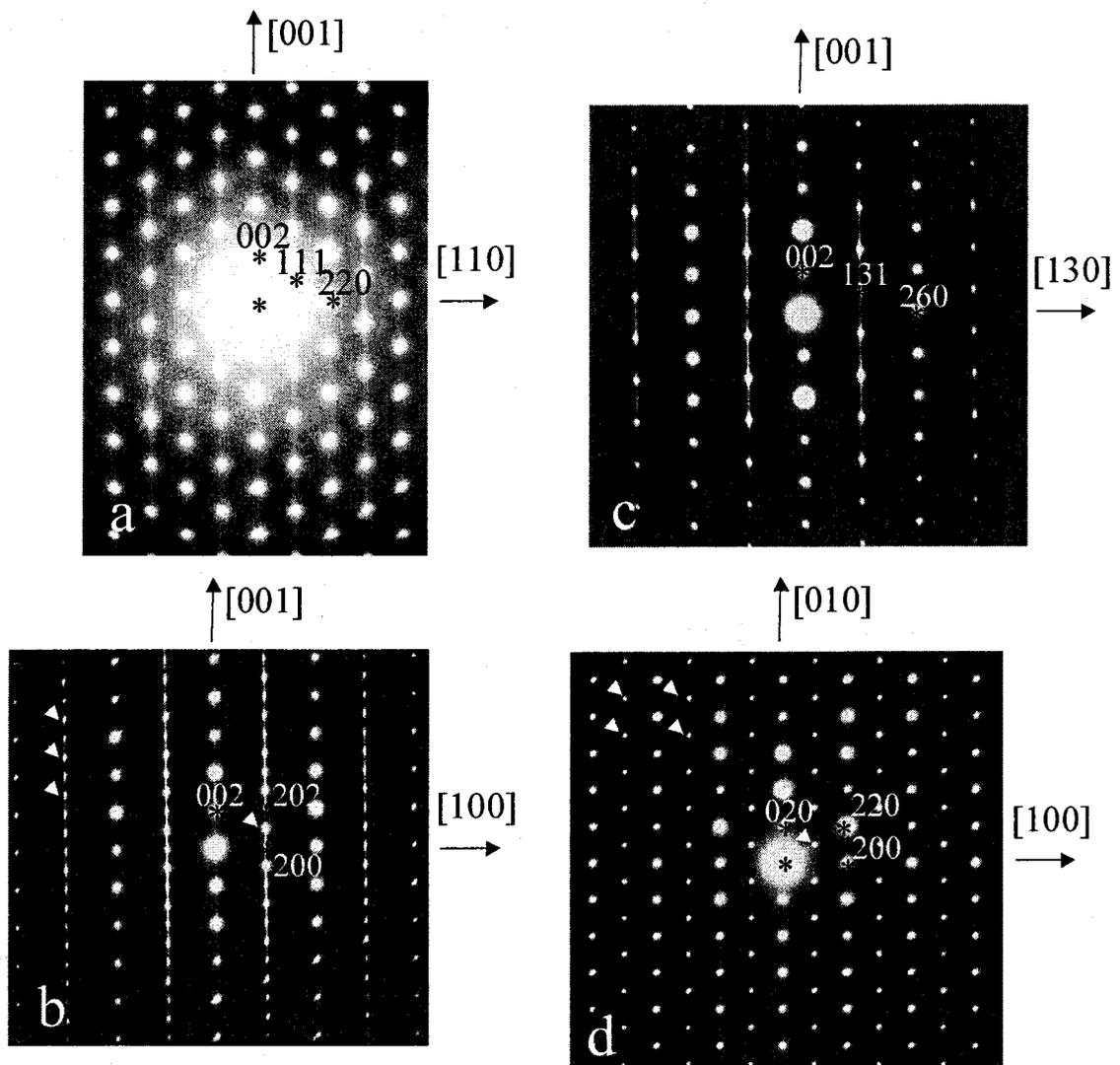


Figure B.10 CDE montrant des spots supplémentaires et des traînées de diffusion :  
 (a) [110], (b) [010], (c)  $[\bar{3}10]$  et (d) [001]

Afin d'établir le lien entre ces phénomènes observés et la possibilité d'une modification de la structure, une étude par microscopie électronique haute résolution a été entreprise.

### b) Imagerie Haute résolution

#### b1. Axes de zone [100] et [010]

L'image haute résolution correspondant à l'axe de zone [100] qui montre des traînées de diffusion et des spots supplémentaires est présentée sur la figure B.11a. On observe la coexistence de deux types de domaines distribués aléatoirement le long de l'axe c et

caractérisés par des carrés et des triangles. Une transformée de Fourier de ces zones (figure B.11b, c, respectivement) montre que les carrés et les triangles correspondent respectivement aux axes de zone [100] et [110]. La superposition aléatoire de ces domaines conduit à des traînées de diffusion suivant l'axe  $c^*$ .

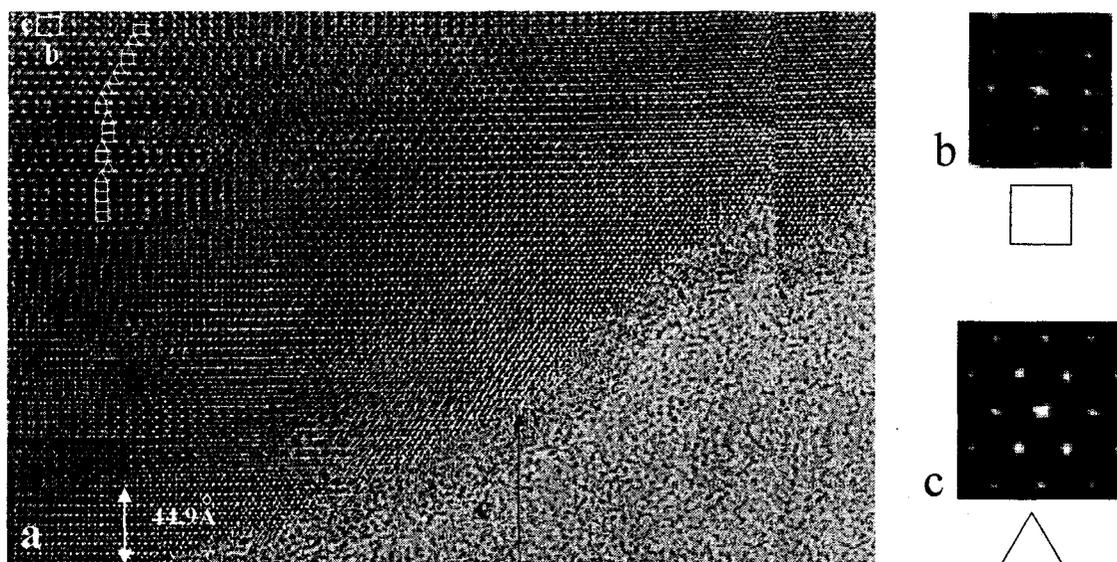


Figure B.11 (a) Image haute résolution correspondant à l'axe de zone [100] (figure B.9c) et montrant la coexistence de deux types de domaines distribués aléatoirement le long de l'axe  $c$ , caractérisés par des carrés et des triangles. Une transformée de Fourier de ces zones montrent que les domaines « carrés » et « triangles » représentent respectivement les axes de zone [100] (b) et [110] (c).

En réalité, le CDE [100] (figure B.9c) résulte de la superposition de l'axe de zone [100] (figure B.9a) et de l'axe de zone [110] (figure B.10a). Cette superposition de deux clichés déduits l'un de l'autre par une rotation de  $60^\circ$  autour de l'axe  $c^*$  est schématiquement représentée sur la figure B.12a pour le CDE [100] et sur les figures B.12.b, c respectivement pour les CDE [010] et [001]. Les clichés superposés simulent un faux réseau C observé. Ils ne montrent pas d'incohérence entre eux à cause de la parfaite coïncidence de la maille hexagonale / orthorhombique. Le rapport de domaines carrés / triangles varie d'un cristal à l'autre. L'intensité relative des spots supplémentaires signalés par des flèches (figure B.9c, d) change d'un cliché à l'autre car elle dépend de la contribution des domaines aléatoirement distribués.

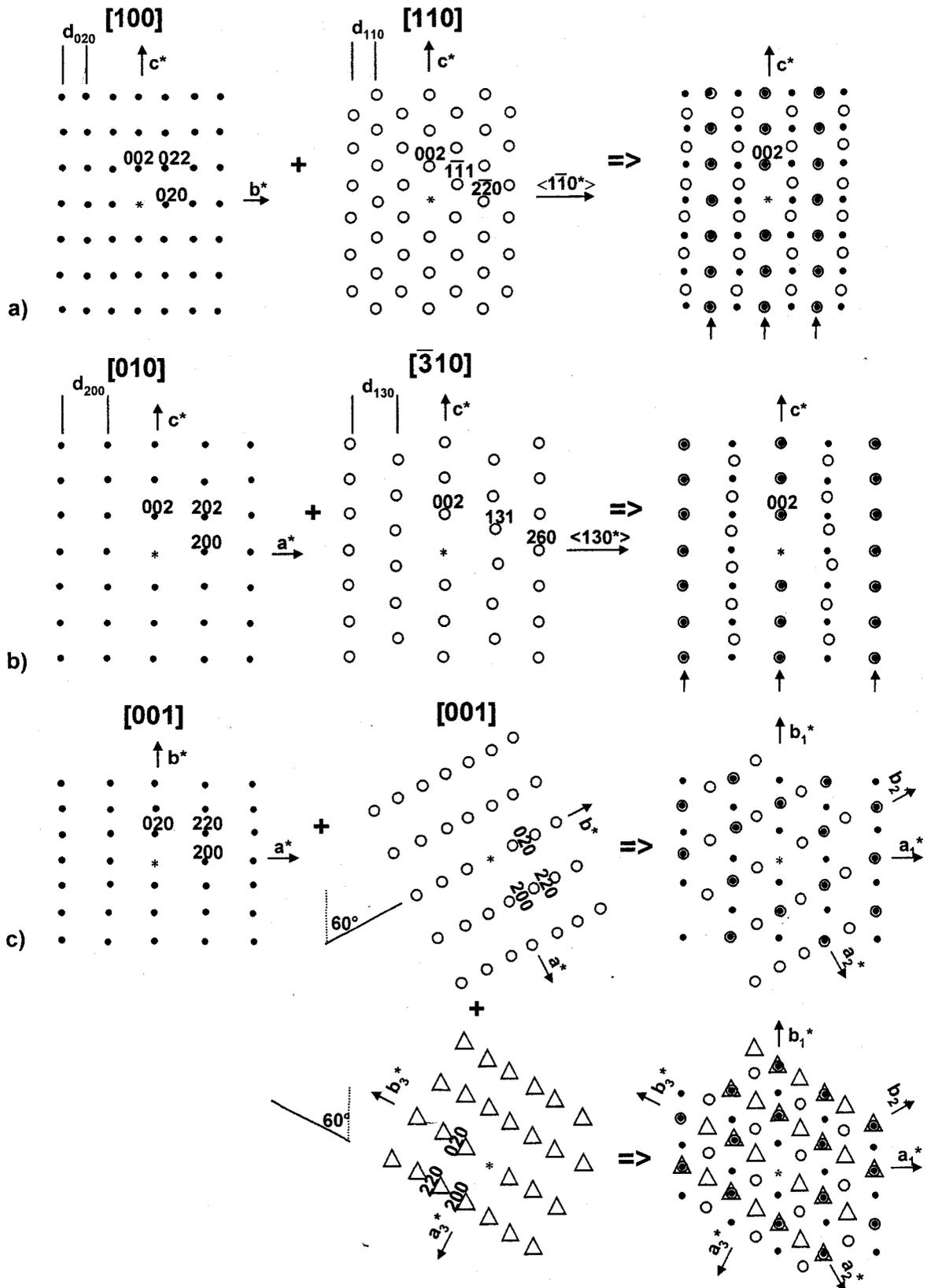


Figure B.12 Représentation schématique de la superposition des axes de zone du réseau F (a) [100] et [110], (b) [010] et  $[\bar{3}10]$  et (c) [001] et [001] après une rotation de  $\pm 60^\circ$  autour de  $c^*$  (obtention d'un réseau C)

Une simulation d'image faite à partir des données cristallographiques d'une large zone de domaines carrés, c'est-à-dire correspondant à l'axe de zone  $[100]$ , est présentée sur la figure B.13. Un bon accord entre image simulée et image expérimentale est obtenu en utilisant une défocalisation de  $-280 \text{ \AA}$  et une épaisseur de  $66 \text{ \AA}$ .

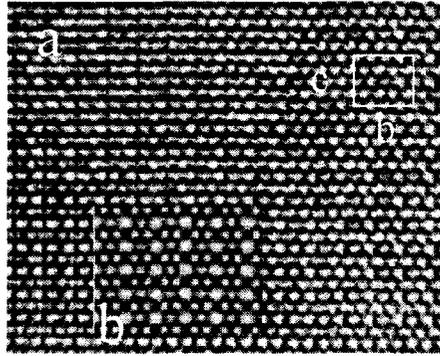


Figure B.13 (a) agrandissement d'une image d'axe de zone  $[100]$   
(b) simulation d'une image à partir des données cristallographiques

La superposition des CDE  $[010]$  et  $[\bar{3}10]$  (dédit du CDE  $[010]$  par une rotation de  $60^\circ$  autour de l'axe  $c^*$ ) est représentée schématiquement sur la figure B.12b, ce qui conduit au CDE de la figure B.10b. L'image correspondante révèle la coexistence de deux types de blocs aléatoirement distribués le long de  $c$  (figure B.14).

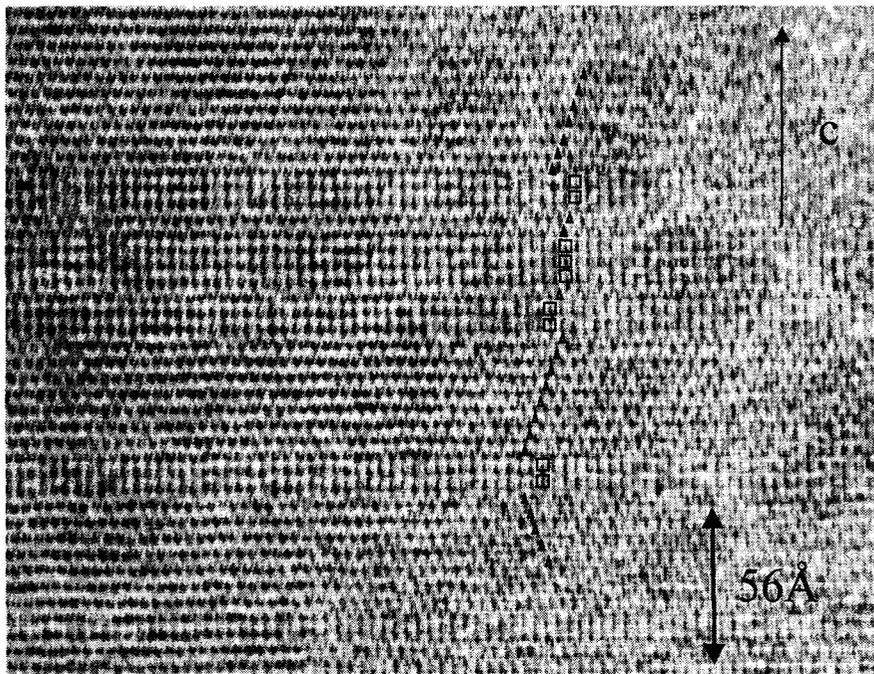


Figure B.14 Image haute résolution correspondant à l'axe de zone  $[010]$  (figure B.10b) et montrant les deux types de domaines distribués aléatoirement le long de  $z$  (représentés par des triangles et des carrés)

En résumé, les CDE [100] et [010] consistent à la juxtaposition aléatoire de plusieurs domaines : un domaine majoritaire [100] (ou [010]) et un autre obtenu par une rotation autour de l'axe c de  $120^\circ$  (dans l'espace réel). Il semble évident qu'un troisième domaine, tourné de  $240^\circ$ , puisse participer. Toutefois, il n'est pas possible de différencier les domaines tournés de  $120^\circ$  ou  $240^\circ$  en regard des spots supplémentaires observés sur les CDE [100] et [010].

### b2. Axe de zone [001]

Les mêmes raisonnements peuvent s'appliquer afin de prévoir le cliché de l'axe de zone [001]. La rotation à effectuer sur le bloc [001] pour obtenir le second bloc est toujours la même :  $60^\circ$  autour de l'axe de zone. Toutefois la comparaison du cliché attendu (figure B.12c) et des clichés expérimentaux de la figure B.10d met en exergue la participation d'un troisième domaine déduit par une rotation de  $-60^\circ$  par rapport au premier cliché. En d'autres termes, le CDE [001] contient trois orientations qui diffèrent l'une de l'autre par une rotation autour de l'axe c. Étonnamment, l'image correspondante ne montre pas de signes manifestes de défauts (figure B.15a). L'image observée est en réalité la projection dans le plan (a, b) de plusieurs domaines empilés le long de c.

Une image calculée sur la base des données structurales et obtenue pour une épaisseur de  $20 \text{ \AA}$  et une défocalisation de  $300 \text{ \AA}$  est superposée sur la photo d'une partie mince de l'échantillon (figure B.12b). Dans cette photo, seuls les atomes de baryum apparaissent en surbrillance. Comme il a déjà été signalé, les baryum occupent des positions respectant la symétrie hexagonale non affectées par la macle.

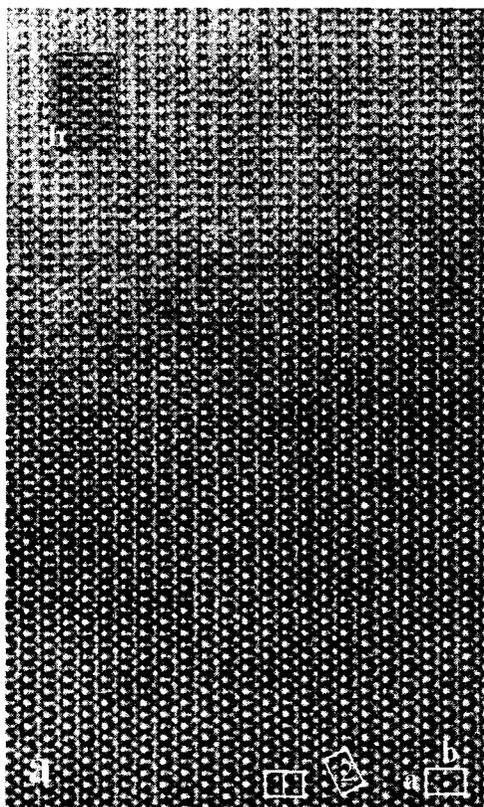


Figure B.15 (a) Image haute résolution correspondant à l'axe de zone [001] contenant trois orientations différentes suite à une rotation de  $60^\circ$  autour de l'axe  $c^*$  (figure B.10b) (b) image simulée calculée sur la base des données structurales

#### 4. Affinement des cristaux maclés

Les affinements des différents jeux de données collectées à partir de sept échantillons ont été réalisés à l'aide du logiciel d'affinement structural JANA2000 dans le groupe d'espace Fmmm. Parmi les cristaux étudiés, deux avec M = Ni et deux avec M = Cu ont été préparés par électrosynthèse (méthode 1). Trois échantillons au nickel ont été obtenus par refroidissement contrôlé (méthode 2). Quand cela est nécessaire, une matrice de macle a été introduite dans l'affinement. Pour les cristaux maclés, il y a trois fois plus de réflexions indépendantes dues à la contribution des réflexions des trois domaines.

Les coordonnées atomiques d'un monocristal  $Ba_2NaNi_3O_6$  et d'un cristal maclé  $Ba_2NaCu_3O_6$  sont rassemblées dans le tableau B.3. Elles correspondent aux coordonnées affinées par Müller-Buschbaum et *al* (tableau B.1). Les facteurs d'agitation thermique sont regroupés dans le tableau B.4 (annexe B).

Atome	Site	Occupation	x	y	z	$U_{eq}^a$ (Å ² )
Ba1	8i	1	0	0	0,2297(1)	0,0111(3)
			0	0	0,2304(1)	0,0127(6)
Ba2	8f	1	0,25	0,25	0,25	0,0099(2)
			0,25	0,25	0,25	0,0101(5)
Ni1 <i>Cu1</i>	8g	1	0,6975(2)	0	0	0,0088(5)
			0,6923(3)	0	0	0,0071(8)
Ni2 <i>Cu2</i>	16o	1	0,3488(2)	0,3561(1)	0	0,009(4)
			0,3493(2)	0,3537(1)	0	0,0096(5)
Na	8h	1	0	0,329(4)	0	0,011(2)
			0	0,3314(6)	0	0,016(2)
O1	16m	1	0	0,1845(4)	0,1128(6)	0,009(2) ^b
			0	0,1858(7)	0,1131(8)	0,016(2) ^b
O2	32p	1	0,2066(5)	0,4056(3)	0,8883(4)	0,012(2) ^b
			0,2075(7)	0,4059(5)	0,8889(5)	0,017(2) ^b

Tableau B.3 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope  $U_{eq}$  ou  $U_{iso}$  de  $Ba_2NaM_3O_6$  avec M = Ni (normal) et M = Cu (*italique*)

$${}^a U_{eq} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j) \quad {}^b U_{iso}$$

Plusieurs hypothèses ont été émises et il a été admis que les cristaux respectent les trois principes suivants :

- (i) le cristal est composé de plusieurs domaines *identiques* ; chaque domaine se comporte comme un monocristal.
- (ii) les domaines diffractent indépendamment les uns des autres c'est-à-dire qu'il n'y a pas de cohérence entre les différents domaines et que les intensités s'ajoutent (et non leur facteur de structure).
- (iii) les effets d'interface entre deux domaines sont négligeables.

La loi de la macle a été établie à l'aide du schéma ci-dessous (figure B.16).

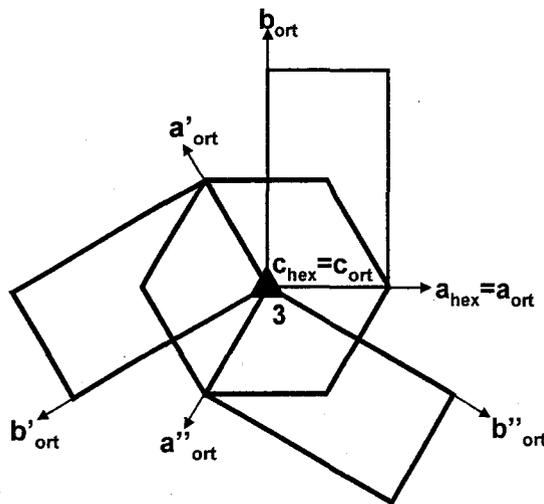


Figure B.16 Représentation schématique d'une maille orthorhombique tournée de  $120^\circ$  autour d'un axe  $C_{hex}$

D'après ce schéma, les matrices de passage des réflexions du domaine 1 vers le domaine 2 et du domaine 1 vers le domaine 3 sont respectivement :

$$(h' \ k' \ l')_{\text{domaine 2}} = (h \ k \ l)_{\text{domaine 1}} \times \begin{pmatrix} -0,5 & -1,5 & 0 \\ 0,5 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{120^\circ}$$

$$(h'' \ k'' \ l'')_{\text{domaine 3}} = (h \ k \ l)_{\text{domaine 1}} \times \begin{pmatrix} -0,5 & 1,5 & 0 \\ -0,5 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{240^\circ}$$

Les matrices sont ensuite introduites dans l'affinement des cristaux maclés.

Dans le cas d'un tel type de macle avec superposition parfaite des réseaux réciproques, le jeu de données contient des réflexions, soit totalement superposées, soit totalement non superposées. Le facteur de structure d'une superposition totale est donnée par la relation suivante :  $F^2(H) = v_1 F^2(HT_1) + v_2 F^2(HT_2) + v_3 F^2(HT_3)$  où  $v_i$  est la fraction volumique ( $v_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i}$ ) du  $i^{\text{ème}}$  domaine et  $T_i$ , la matrice de passage de la  $i^{\text{ème}}$  opération de macle. Dans

notre cas,  $T_1$  est la matrice identité,  $T_2$  et  $T_3$  les matrices écrites ci-dessus.

On peut noter que les calculs de la somme des indices ( $h' + k'$ ) et ( $h'' + k''$ ) à partir des matrices  $T_2$  et  $T_3$  correspondent, dans les deux cas, à un nombre pair, ce qui est cohérent avec le réseau de Bravais C observé précédemment.

$$h' + k' = -0,5 h + 0,5 k - 1,5 h - 0,5 k = -2 k = 2n$$

$$h'' + k'' = -0,5 h - 0,5 k + 1,5 h - 0,5 k = h - k = 2n \text{ (car h et k même parité)}$$

Les strates  $hk0$  et  $hk1$  précédemment indexées dans un réseau C peuvent désormais être indexées en considérant la superposition des trois domaines orthorhombiques F (figure B.17). La taille des spots est proportionnelle à l'intensité diffractée. Plus il y a de domaines intervenant dans un spot, plus l'intensité de celle-ci est importante. Pour les strates  $l = 2n$ , il y a deux types de réflexions : celles provenant d'un domaine unique (exemple : D1 (060)) et celles issues de la superposition de trois domaines (exemple : D1 (220) + D2 ( $0\bar{4}0$ ) + D3 ( $\bar{2}20$ )). Pour les strates  $l = 2n+1$ , trois types de spots sont présents : chaque spot est la somme de deux domaines (exemple : D1 (131) + D2 ( $1\bar{3}1$ )).

Dans tous les cas traités, l'affinement converge vers des facteurs d'accord  $R_1$  satisfaisants, donnés dans le tableau B.5. Le volume relatif de chaque domaine est affiné en utilisant les intensités d'un, deux ou trois domaines. L'examen des volumes relatifs conduit aux remarques suivantes : les cristaux préparés par la méthode du flux (méthode 2) semblent montrer un domaine prépondérant (domaine unique, 58,9(4) % et 66,7(8) %) tandis qu'une distribution plus statistique est davantage observée pour les échantillons préparés par la méthode 1 (au moins deux domaines importants sauf pour l'échantillon 4). Même si sept cristaux ne sont pas représentatifs d'une population entière, les résultats laissent suggérer que la méthode 1 (électrochimique) qui est une méthode de croissance par couches est plus

favorable à la superposition de domaines indépendants. A l'opposé, une croissance plus isotrope est obtenue par la méthode 2 (croissance de flux) qui peut générer un domaine majoritaire.

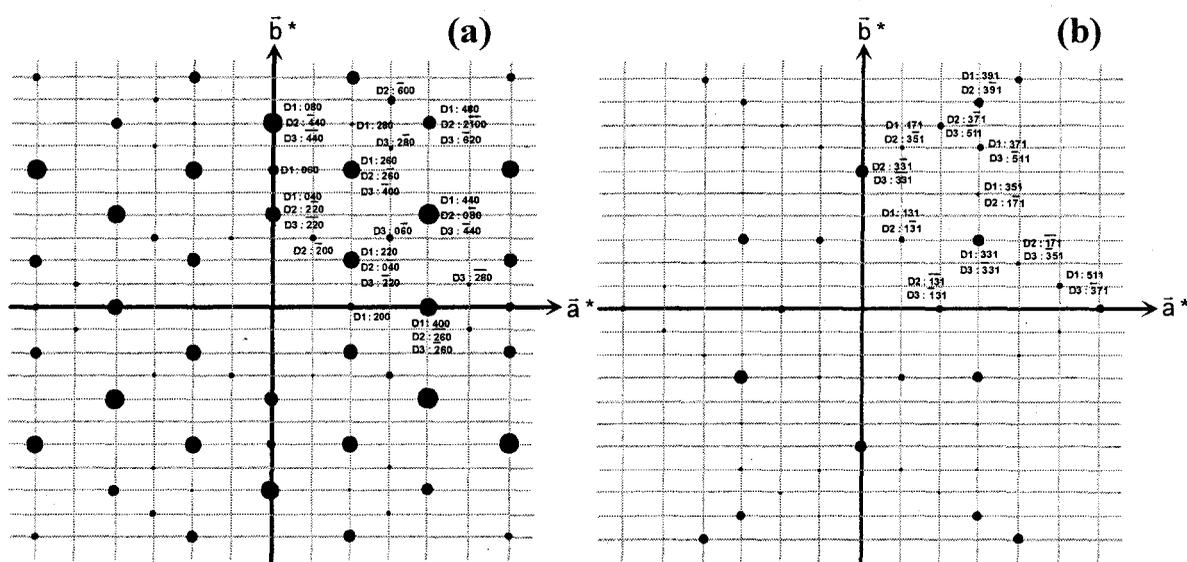


Figure B.17 Strates  $hk0$  (a) et  $hk1$  (b) du cristal maclé indexées dans les différents domaines D1, D2 et D3

échantillon	synthèse	dépôt	M	Paramètres ortho.	R(int) (nb de ref. indépendantes)	R1/R1 _{maclé}	V ratio
1	Méthode 2	-	Ni	8,296(2) 14,369(3) 11,225(3)	2,73 (289)	1,93	Pas de macle
2	Méthode 2	-	Ni	8,287(2) 14,358(4) 11,206(3)	3,94 (866)	6,31/3,03	58,9(4) / 23,8(2) / 17,3(2)
3	Méthode 2	-	Ni	8,29(1) 14,33(2) 11,24(1)	8,98 (791)	6,44/4,83	66,7(8) / 16,9(5) / 16,4(4)
4	Méthode 1	anode	Ni	8,303(8) 14,42(1) 11,24(1)	6,46 (816)	4,37/4,02	79,8(9) / 17,5(3) / 2,7(2)
5	Méthode 1	anode	Ni	8,320(3) 14,398(5) 11,252(4)	6,06 (893)	17,7/4,07	49,6(3) / 44,7(3) / 5,8(2)
6	Méthode 1	anode	Cu	8,416(3) 14,577(5) 11,418(3)	7,11 (904)	10,81/4,19	42,5(4) / 33,3(3) / 24,2(4)
7	Méthode 1	elec-trolyte	Cu	8,342(4) 14,502(7) 11,396(5)	7,32 (841)	14,85/4,53	42,3(4) / 40,9(4) / 16,8(2)
[Strunk 1993]	oxydation par $Na_2O_2$	-	Ni	8,310(8) 11,220(2) 14,397(6)	-	8,4	-
[Tams 1992]	oxydation par $Na_2O_2$	-	Cu	8,423(2) 11,442(3) 14,406(5)	-	4,4	-

Tableau B.5 Volume des trois domaines, facteurs de confiance avant et après introduction de la matrice de macle et facteurs de regroupement pour les cristaux préparés (M = Ni, Cu) par les deux méthodes

## 5. Analyses des résultats de la structure

Les principales distances sont rassemblées dans le tableau B.6. Sont également mentionnées, dans ce tableau, le calcul des valences obtenu à partir des données de Brese et O'Keefe [Brese 1991]. Pour les métaux de transition, la valence a été calculée pour les deux degrés d'oxydation possibles  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$ . Les valeurs relatives à  $Ni^{3+}$  et  $Cu^{3+}$  n'étant pas répertoriées, elles sont calculées à partir des données de  $Ba_5Fe^{4+}_2Fe^{3+}_2Ni^{3+}O_{13,5}$  [Takizawa 1996] où le Ni est en coordination 6 et de  $Ba_4NaCu^{3+}O_4(CO_3)_2$  [Vernooy 1991] qui contient des plans carrés  $CuO_4$ . Les résultats des calculs montrent que Ba1 et Ba2 ont des sommes de liaison de valence respectivement sous-estimées et surestimées tandis que M1 et M2 semblent adopter une valence mixte. Les distances obtenues pour  $Ba_2NaNi_3O_6$  sont en accord avec celles de Strunk [1993]. Cependant, nous pouvons remarquer que les distances Cu1-O et Cu2-O annoncées dans la référence [Tams 1992] sont un peu différentes des distances obtenues dans notre cas (1,848(8) Å et 1,937(9)/1,952(8) Å contre 1,873(7) Å et 1,899(7)/1,901(7) Å respectivement).

<b>Environnement de Ba1</b>				<b>Environnement de M1</b>			
Ba1—O1	×2	2,964(7)	3,02(1)	M1—O2	×4	1,851(4)	1,873(7)
Ba1—O2	×4	3,087(4)	3,130(6)	$\sum_{ij} S_{ij}(M^{2+}) =$		2,35	2,37
Ba1—O2	×4	2,821(4)	2,865(6)	$\sum_{ij} S_{ij}(M^{3+}) =$		2,64	2,82
		$\sum_{ij} S_{ij} = 1,74$	$\sum_{ij} S_{ij} = 1,54$				
<b>Environnement de Ba2</b>				<b>Environnement de M2</b>			
Ba2—O1	×4	2,75(4)	2,783(6)	M2—O1	×2	1,876(5)	1,899(7)
Ba2—O2	×4	2,75(4)	2,794(7)	M2—O2	×2	1,863(4)	1,901(7)
		$\sum_{ij} S_{ij} = 2,30$	$\sum_{ij} S_{ij} = 2,08$	$\sum_{ij} S_{ij}(M^{2+}) =$		2,23	2,20
				$\sum_{ij} S_{ij}(M^{3+}) =$		2,52	2,62
<b>Environnement de Na</b>				<b>Distances (Å) et angles (°) choisis</b>			
Na—O1	×2	2,436(8)	2,48(1)	M1—M2		2,423(2)	2,509(2)
Na—O2	×4	2,393(5)	2,416(7)	M2—M2		2,509(2)	2,537(3)
		$\sum_{ij} S_{ij} = 1,16$	$\sum_{ij} S_{ij} = 1,07$	M1—O2—M2		81,4(2)	83,3(2)
				M2—O1—M2		83,9(2)	83,8(4)

Tableau B.6 Distances inter atomiques (Å) et calcul des valences ( $\sum S_{ij}$ ) dans  $Ba_2NaM_3O_6$  avec M = Ni (normal) et M = Cu (italique)

## 6. Classification de la macle rencontrée dans $Ba_2NaM_3O_6$ (M = Ni, Cu)

A partir des rappels effectués au début du chapitre, nous pouvons désormais identifier la macle observée dans  $Ba_2NaM_3O_6$  (M = Ni, Cu) et la ranger dans une catégorie de macle à l'aide des différentes classifications trouvées dans la littérature.

### a) Classification de la macle selon Friedel

La macle est une macle par mériédrie même si la superposition des trois réseaux réciproques abaisse le réseau de Bravais de orthorhombique F à orthorhombique C. Elle implique l'utilisation de deux mailles différentes. La macle correspond donc à une macle par mériédrie réticulaire.

D'autre part, la maille orthorhombique simule parfaitement une maille hexagonale et l'élément de macle (un axe d'ordre 3) appartient à l'holoédrie du réseau (6/mmm) mais pas à la classe de Laue du cristal non maclé (mmm). La macle est donc une macle par mériédrie réticulaire d'ordre supérieur.

### b) Classement de la macle selon Donnay et Donnay

Le cliché de diffraction montre une seule orientation avec des spots uniques : il s'agit d'une macle TLS (Twin-Lattice Symmetry) avec l'indice de macle n égal à un.

### c) Classification morphologique de la macle

Les défauts rencontrés dans  $Ba_2NaM_3O_6$  (M = Ni, Cu) sont des défauts obtenus au cours de la croissance : le cristal pousse à partir d'un germe couche par couche. La macle est une macle par rotation de  $\frac{2\pi}{3}$ , l'axe de macle étant parallèle à la direction [001].

Le plan de composition (001) entre deux composants est unique : c'est donc une macle par contact.

Enfin, nous traitons le cas où de multiples interfaces entre domaines sont formées à l'échelle atomique, la macle rencontrée dans  $Ba_2NaM_3O_6$  (M = Ni, Cu) est appelée macle polysynthétique.

## 7. Plan de composition

Par définition, le plan de composition correspond à la structure de l'interface entre deux domaines.

Les domaines représentés par des carrés et des triangles sur les photos de microscopie électronique haute résolution sont caractérisés par une distance identique de 5,6 Å. Cela signifie que la séquence d'empilement des atomes de baryum (insensibles à la macle) est respectée et que les environnements des atomes de part et d'autre une interface  $D_1 - D_2$  doivent conduire à des distances anions - cations convenables. Une étude attentive de la structure du cristal nous a permis de déduire la localisation précise de l'interface entre deux domaines (figure B.18).

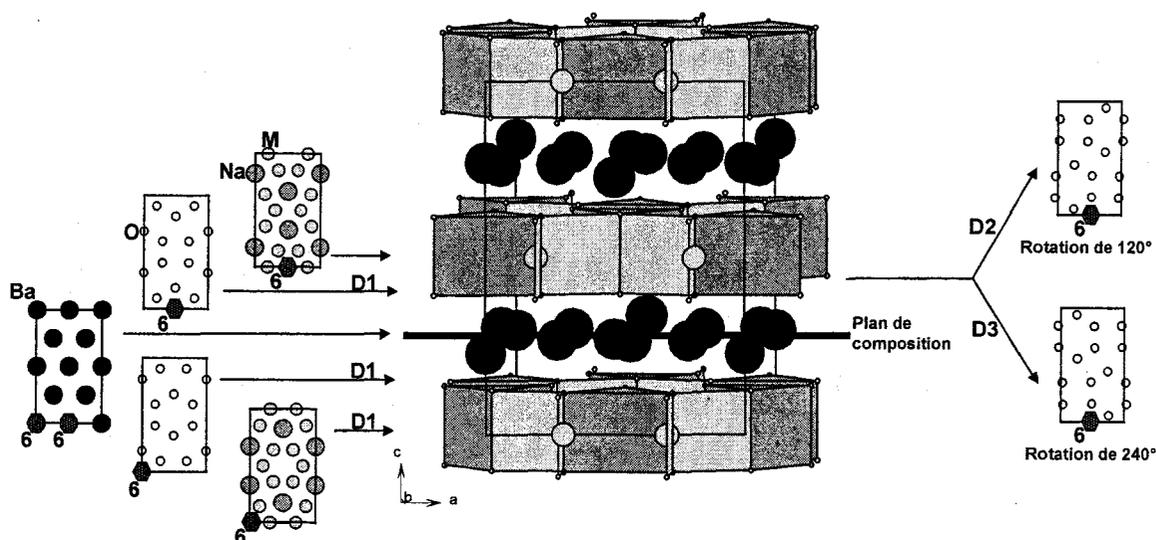


Figure B.18 Représentation de la structure de  $Ba_2NaM_3O_6$  dans le plan  $xz$  et des différentes couches  $[NaM_3]$ ,  $[O_{12}]$  et  $[Ba_8]$ . La rotation de  $120^\circ$  ou  $240^\circ$  autour de l'axe 6 ne peut avoir lieu qu'au niveau de la couche de baryum modifiant ainsi la couche d'oxygène périphérique

Dans la structure idéale, les couches  $[NaM_3]$  sont entourées de deux couches d'oxygènes identiques  $[O_{12}]$  conservant le même axe d'ordre 6. De ce fait, une simple rotation d'une couche par rapport à une autre ne modifie pas la séquence. Il apparaît que seules les couches de baryum en  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$  peuvent jouer le rôle d'interfaces entre deux domaines. En effet, c'est au niveau des deux couches périphériques d'oxygène que l'axe 6 est décalé et que la rotation de  $120^\circ$  et de  $240^\circ$  d'une couche de baryum entraîne une modification de son environnement oxygéné (figure B.18). Ainsi, les cristaux résultent d'un empilement régulier de couches d'atomes décrivant la structure idéale avec, par moment, superposition d'un bloc ayant subi une rotation de  $120^\circ / 240^\circ$  par rapport au précédent.

En considérant les résultats et la relative facilité d'apparition des zones maclées, on peut se demander ce qui favorise l'existence de larges domaines cohérents. Une réponse partielle nous est donnée en analysant les distances Ba-O aux interfaces polydomaines. Elles sont représentées sur la figure B.19 et données dans le tableau B.7 avec le calcul des valences pour les interfaces  $D_1 - D_1$ ,  $D_1 - D_2$  et  $D_1 - D_3$ . Il apparaît que les distances Ba-O et les valences de liaisons calculées sont sensiblement différentes entre la structure idéale et les structures maclées.

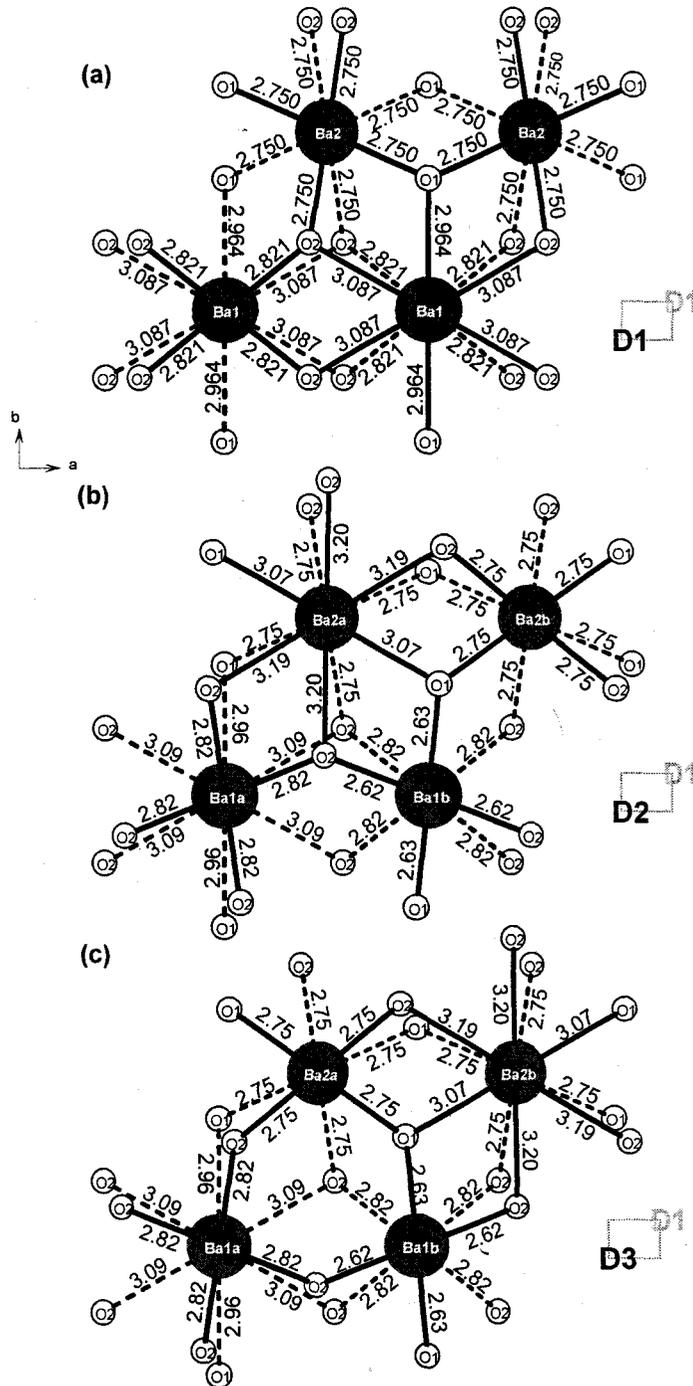


Figure B.19 Environnement du baryum à l'interface de la macle : (a) domaine unique, (b) interface D1 – D2 (distances en pointillées) – D2 (rotation de 120°) et (c) interface D1 – D3 (rotation de 240°)

Ba1 se sépare en deux atomes Ba1a et Ba1b. Il faut remarquer que les distances Ba1a – O ne changent pas en fonction des différentes interfaces ce qui est normal puisque cet atome est localisé à l'origine du centre de rotation. Ba1b a quatre distances plus courtes par rapport à Ba1 ( $2 \times Ba1b-O1 = 2,63 \text{ \AA}$ ,  $2 \times Ba1b-O2 = 2,62 \text{ \AA}$ ) ce qui conduit à une valeur de 2,55 pour  $\Sigma S_{ij}$ .

Ba2 se sépare également en deux atomes : Ba2b dont les distances sont quasiment inchangées par rapport à celles de Ba2 et Ba2a qui possède six distances différentes de celles de Ba2 supérieures à 3 Å conduisant à une valeur de  $\Sigma S_{ij}$  de 1,75.

Pour l'interface D1-D3, les mêmes phénomènes sont observés : Ba1b a une valence surestimée ( $\Sigma S_{ij} = 2,55$ ) et Ba2b a une valence sous estimée ( $\Sigma S_{ij} = 1,75$ ).

D'un point de vue électrostatique, le potentiel élevé des sites baryum (2,55 pour Ba1b) ne semble pas favoriser la formation de monodomains. En effet, sur les photos haute résolution, ceux-ci sont cohérents sur une grande largeur. L'interface D1 – D1 est donc plus stable que les interfaces D1 – D2 et D1 – D3.

Pas de rotation				Rotation de 120°				Rotation de 240°										
			$\Sigma S_{ij}$				$\Sigma S_{ij}$				$\Sigma S_{ij}$							
Ba1	-O1	2,964(7) x2	D1	1,74	Ba1a	-O1	2,96 x2	D1	1,74	Ba1a	-O1	2,96 x2	D1	1,74				
	-O2	3,087(4) x4																
	-O2	2,821(4) x4			D1						D2							D3
-----					Ba1b	-O2	2,82 x4	D1	2,55	Ba1b	-O2	2,82 x4	D1	2,55				
						-O1	2,63 x2	D2				-O1	2,63 x2		D3			
						-O2	2,62 x2	D2				-O2	2,62 x2		D3			
Ba2	-O1	2,750(4) x2	D1	2,31	Ba2a	-O1	2,75 x2	D1	1,75	Ba2a	-O1	2,75 x2	D1	2,31				
	-O2	2,750(4) x2																
	-O1	2,750(4) x2			D1						D2							D3
	-O2	2,750(4) x2	D1				-O2	3,19 x2				-O2	2,75 x2					
-----					Ba2b	-O1	2,75 x2	D1	2,31	Ba2b	-O1	2,75 x2	D1	1,75				
						-O2	2,75 x2								-O2	2,75 x2		
						-O1	2,75 x2			D2					-O1	3,07 x2		
						-O2	2,75 x2	D2			-O2	3,19 x2	D3					
						-O2	2,75 x2				-O2	3,20 x2						

Tableau B.7 Distances Ba—O à l'interface des domaines 1 et 1 (D1-D1), D1-D2 et D1-D3 et calcul des valences ( $\Sigma S_{ij}$ )

## 8. Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID Quantum Design MPMS-XL5 au NIRIM (Japon). Les mesures de susceptibilité sont réalisées sous champ de 1 KOe en chauffant dans un domaine de température compris entre 2 et 300 K. La courbe d'aimantation en fonction du champ a été mesurée à 2 K entre 60 KOe et -60 KOe.

Seule la susceptibilité magnétique du composé au nickel a été étudiée. L'évolution thermique de  $\chi$  et de  $\chi^{-1}$  est montrée sur la figure B.21. La courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  est caractéristique d'un ordre antiferromagnétique avec une température de Néel égale à 5 K. Une loi de Curie-Weiss est observée entre 300 K et 120 K. La température de Curie-Weiss est de -447 K et le moment effectif calculé à l'aide de la pente est de 6,31 magnétons de Bohr par unité formulaire. La valeur du moment effectif correspond à des cations de configuration haut spin. Les cinq orbitales moléculaires d'un métal de transition en coordination plan carré ont des niveaux d'énergie tels que  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont les plus stables et dégénérés ;  $d_{xy}$ ,  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  ont des énergies décroissantes (figure B.20). La seule configuration haut spin envisageable pour  $Ni^{2+}$  et  $Ni^{3+}$  est schématisée ci-dessous :

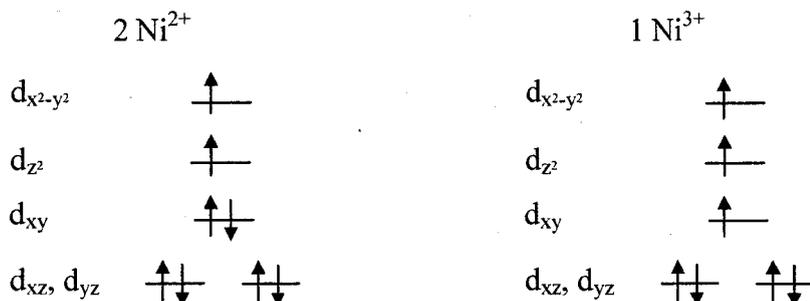
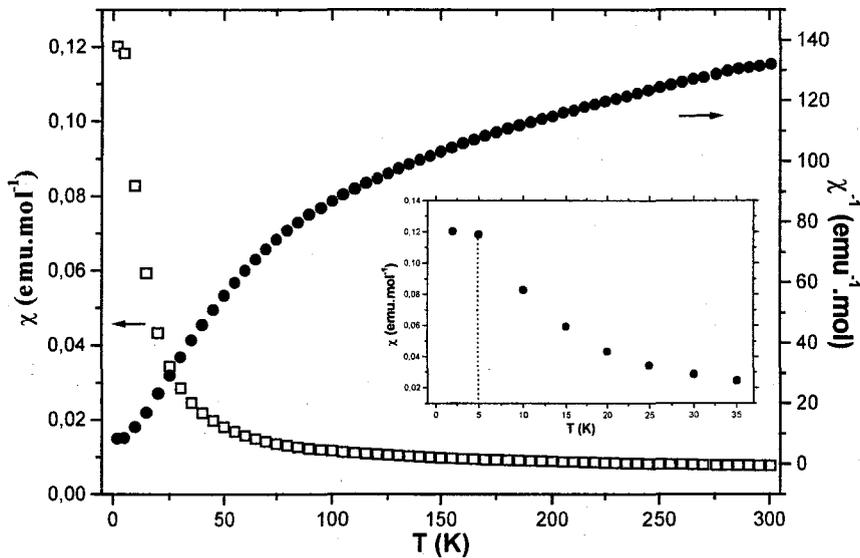


Figure B.20 Représentation des niveaux énergétiques et remplissage par les électrons des atomes de nickel 2+ et 3+ en coordination plan carré

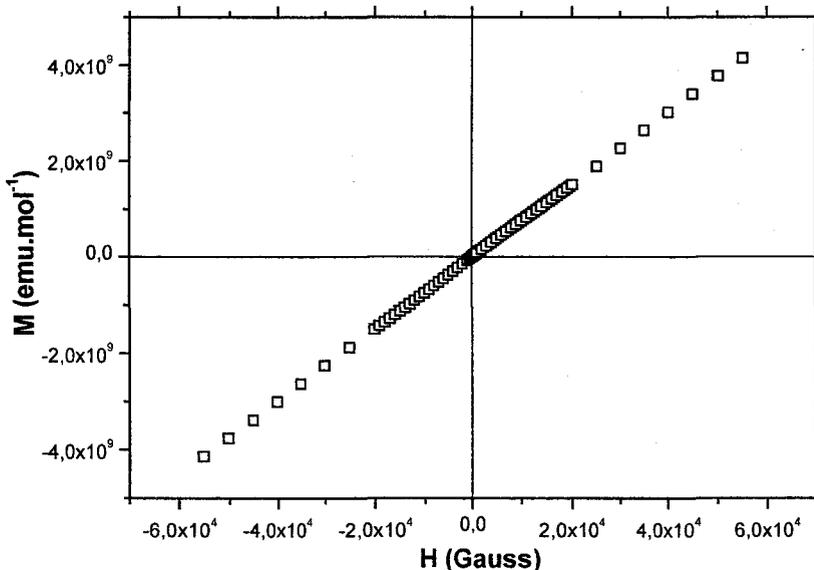
Le moment effectif est alors de 5,56 magnéton de Bohr par unité formulaire (si on considère uniquement la configuration spin seule). L'écart observé entre le moment effectif expérimental et le moment effectif calculé peut s'expliquer par un couplage spin-orbite non négligeable. D'autre part, la courbe d'aimantation en fonction du champ à 2 K est linéaire ce qui exclut l'apparition de tout moment résiduel (figure B.22).

Ces résultats ( $\theta_{CW} = -447$  K,  $p_{eff} = 6,31$   $\mu_B$ /FU) paraissent étonnants et des données à plus hautes températures semblent nécessaires pour une bonne détermination de  $p_{eff}$ . En effet, étant donné la structure, des couplages bidimensionnels sont envisageables. La courbe observée résulterait d'un régime transitoire entre paramagnétisme et établissement de ces échanges.

En considérant l'environnement des cations  $M^{2+} / M^{3+}$ , il est assez difficile de connaître les couplages entre les moments magnétiques. A l'intérieur des macro-hexagones, les distances M-M sont relativement courtes ( $\sim 2,5 \text{ \AA}$ ) mais les orbitales d sont placées de telle manière que l'angle formé par M-O-M est proche de  $90^\circ$ . Ainsi, il est possible que des phénomènes de super échange et de double échange soient mis en compétition. De plus, les distances M-M entre hexagones sont proches de  $3,3 \text{ \AA}$  et peuvent intervenir par échange direct via les orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ . Il serait intéressant d'étudier qualitativement les couplages entre les moments magnétiques.



Figures B.21 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité et de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $Ba_2NaNi_3O_6$ . L'insert met en relief le comportement à basse température



Figures B.22 Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à  $T = 2 \text{ K}$

## V. CONCLUSION

En essayant de préparer des bronzes non stœchiométriques de nickel, nous avons obtenu des cristaux de  $Ba_2NaNi_3O_6$  qui se sont révélés extrêmement intéressants au niveau structural. Les phases isotypes au cuivre ont également été préparées. L'étude de la macle polysynthétique observée dans ces composés nous a permis d'être directement confronté à des problèmes complexes et délicats de cristallographie et ainsi d'étendre nos connaissances afin de mieux appréhender les résolutions structurales à venir.

Cette étude montre également la complémentarité qui existe entre la diffraction des rayons X et la diffraction électronique / imagerie haute résolution. Dès qu'un phénomène de macle est soupçonné, l'analyse des cristaux par diffraction électronique est indispensable. Elle peut, dans tous les cas, même apparemment simples, révéler des phénomènes complexes non attendus, comme par exemple des surstructures.

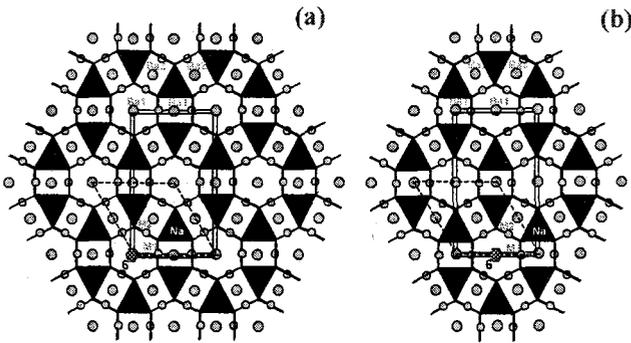
FICHE RESUMEE

**Objectif :** Caractérisation d'une macle polysynthétique dans  $Ba_2NaM_3O_6$  (M = Ni, Cu)

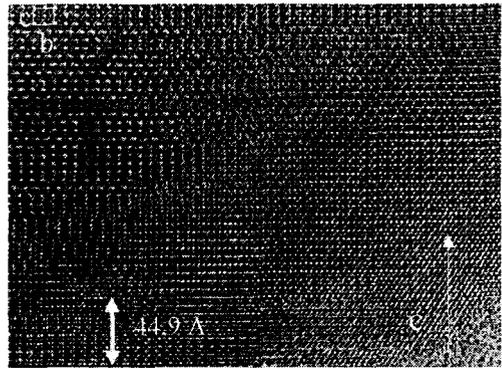
**Synthèses :** - Electrosynthèse en milieu NaOH à partir de CuO / NiO,  $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$  à  $T = 800^\circ C$   
 - Synthèse en flux NaOH à partir de CuO / NiO,  $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$  à  $T = 750^\circ C$

**Résultats :**

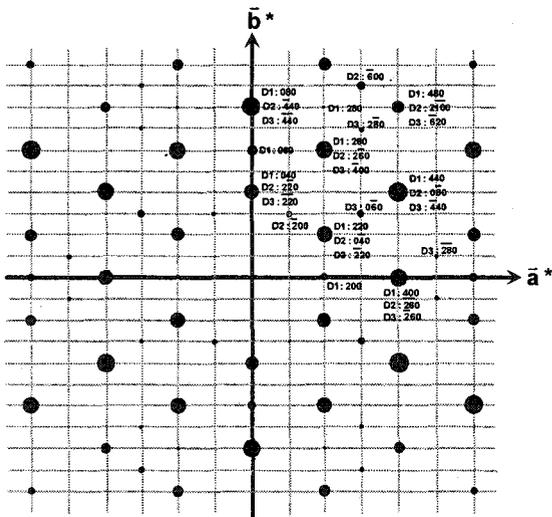
- Détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristaux
- Mise en évidence de la macle par diffraction électronique et imagerie haute résolution
- Affinement des cristaux maclés par introduction d'une matrice de macle
- Plan de composition au niveau des couches de baryum
- Propriétés magnétiques de  $Ba_2NaNi_3O_6$  : antiferromagnétique



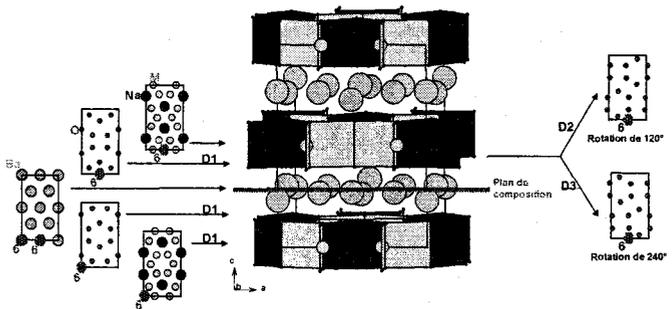
Structure. Couches  $[NaM_3O_6]^{4-}$  centrées en  $z = 0$  (a) et en  $z = 1/2$  (b). Les atomes de baryum sont à environ  $z \sim 1/4$ . La maille hexagonale est représentée en pointillés



Imagerie haute résolution. Présence de domaines « carré » et « triangle » correspondant à une rotation d'un individu à un autre de  $120^\circ$  autour de l'axe c



Affinement des cristaux maclés. Introduction d'une matrice de macle traduisant la rotation d'un individu de  $120^\circ$  par rapport à un autre autour de l'axe c générant trois individus indépendants. Les spots sont indexés en considérant la somme des intensités diffractées de chaque individu



Plan de composition. La rotation de  $120^\circ$  autour de l'axe c a lieu au niveau des couches de baryum

# **ANNEXE B**

<b>Données cristallographiques</b>	<b>M = Ni</b>	<b>M = Cu</b>
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Fmmm (n°69)	Fmmm (n°69)
Paramètres de maille (Å)	a [✓] = 8,296(2)	a = 8,416(2)
✓ paramètres affinés sur poudre	b [✓] = 14,369(3)	b = 14,577(5)
	c [✓] = 11,225(3)	c = 11,418(3)
Volume (Å ³ )	1341,4(6)	1401,1(7)
Z	8	8
Masse volumique calculée (g/cm ³ )	5,64	5,39
<b>Collecte des intensités</b>		
Diffractomètre	Bruker SMART CCD-1K	Bruker SMART CCD-1K
λ(MoKα) (Å) (monochromateur au graphite)	0,71073	0,71073
Mode de balayage	ω - scan	ω - scan
Domaine angulaire 2θ (°)	6,730 – 46,433	5,588 – 46,555
Espace réciproque exploré	-9 ≤ h ≤ 9 -15 ≤ k ≤ 15 -12 ≤ l ≤ 12	-9 ≤ h ≤ 9 -16 ≤ h ≤ 16 -12 ≤ h ≤ 12
Nombre de réflexions mesurées (I > σ(I))	2009	3609
Nbre de réflexions indépendantes (I > σ(I))	289	904
Nbre de réflexions indépendantes (I > 3σ(I))	278	843
μ (mm ⁻¹ ) (pour λ Kα = 0,71073 Å)	19,9	19,00
Faces délimitant le cristal et distances	0 0 1	0 0 1
par rapport à une origine arbitraire (mm)	0 0 $\bar{1}$	0 0 $\bar{1}$
	0 1 0	0 1 0
	0 $\bar{1}$ 0	0 $\bar{1}$ 0
	1 1 0	1 1 0
	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0
	1 $\bar{1}$ 0	1 $\bar{1}$ 0
	$\bar{1}$ 1 0	$\bar{1}$ 1 0
Facteurs de transmission Min / Max	0,13415 / 0,59804	0,13732 / 0,37085
Facteur de regroupement après correction d'absorption (R _{int} )	2,73	7,11
<b>Résultats de l'affinement</b>		
Matrice de macles	/	$\begin{pmatrix} -0,5 & -1,5 & 0 \\ 0,5 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Taux de macle	/	42,5(4) / 33,3(3) / 24,2(4)
Nombre de paramètres affinés / contraintes	30 / 0	32 / 0
R (F) [I > 3σ(I)] = $\frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	1,93	4,19
Rw (F) [I > 3σ(I)] = $\left[ \frac{\sum w(F_o - F_c)^2}{\sum w(F_o^2)} \right]^{1/2}$	2,11	4,48
Avec w = 1/σ(F _o )		
Correction de l'extinction secondaire	0,030(2)	0,006(2)
Max / Min de densité électronique Δρ e/Å ³	0,99 / -0,70	1,42 / -1,33

**Tableau B.2** Données cristallographiques, conditions de mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de Ba₂NaNi₃O₆ et Ba₂NaCu₃O₆ maculé (cristaux 1 et 6 respectivement du tableau B.5)

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba1	0,0120(5) <i>0,015(1)</i>	0,0115(5) <i>0,013(1)</i>	0,0096(5) <i>0,0104(5)</i>	0 0	0 0	0 0
Ba2	0,0104(5) <i>0,012(1)</i>	0,0102(5) <i>0,009(1)</i>	0,0095(4) <i>0,0095(5)</i>	0 0	0 0	0 0
Ni1	0,011(1)	0,0098(9)	0,0055(8)	0	0	0
<i>Cu1</i>	<i>0,011(2)</i>	<i>0,005(1)</i>	<i>0,005(1)</i>	0	0	0
Ni2	0,0094(7)	0,0116(7)	0,0061(6)	0,0017(5)	0	0
<i>Cu2</i>	<i>0,012(1)</i>	<i>0,012(1)</i>	<i>0,0051(8)</i>	<i>0,0023(7)</i>	0	0
Na	0,009(2) <i>0,023(5)</i>	0,010(2) <i>0,001(4)</i>	0,014(3) <i>0,023(3)</i>	0 0	0 0	0 0

Tableau B.4 Coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{Ba}_2\text{NaM}_3\text{O}_6$ , avec M = Ni (normal) et M = Cu (*italique*)

# **CHAPITRE C**

## **NOUVEAUX COMPOSES A EMPILEMENTS DE COUCHES**

# **PARTIE C1**

## **LES PEROVSKITES : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

## **PARTIE C1. LES PEROVSKITES : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

La structure pérovskite constitue une des structures de base de la chimie du solide, non seulement à cause des multiples substitutions possibles sur les différents sites cristallographiques de la structure et des possibilités de non stœchiométrie, mais aussi parce que de nombreux composés qu'ils s'agissent d'oxydes, d'halogénures, de chalcogénures ou de fluorures dérivent de cette structure. Les composés dont la structure dérivent de la pérovskite présentent des propriétés qui couvrent tous les domaines allant jusqu'à la supraconductivité et la magnéto-résistance géante.

D'un point de vue structural, il est nécessaire de faire la distinction entre les composés qui adoptent la structure de la pérovskite cubique de ceux qui cristallisent dans la structure pérovskite hexagonale et de ceux qui en sont dérivés. Dans tous les cas, la structure peut être décrite par un empilement de couches.

Avant de faire une description détaillée sur l'ensemble de ces composés, un bref rappel sur des composés de base (éléments, composés binaires,...) pouvant également être décrit par un empilement de couches est exposé.

### **I. EMPILEMENT DE COUCHES DANS LES COMPOSES SIMPLES**

#### **1. Structure des corps simples**

Parmi les 90 éléments stables de la classification périodique, 72 au moins possèdent une structure caractérisée par une symétrie élevée, cubique ou hexagonale. Deux types d'empilements compacts de couches d'atomes identiques sont retrouvés dans les structures des corps simples.

Sur une couche A formée d'atomes tangents entre eux, le premier atome d'une seconde couche vient se mettre en contact avec trois atomes de la couche A. Ainsi la couche B s'obtient en minimisant le volume occupé dans l'espace et en essayant d'occuper les vides créés par la première couche. La troisième couche peut s'empiler de deux façons différentes :

- en se plaçant d'une façon identique à la première couche, elle forme ainsi une seconde couche A. La quatrième couche est constituée à nouveau par une couche B et ainsi de suite. Cela engendre une succession continue de couches selon la séquence...ABABAB... La

répétition des atomes dans l'espace entraîne pour la maille une symétrie hexagonale appelée **hexagonale compacte (hc)**.

- la troisième couche peut également minimiser le volume occupé dans l'espace en se positionnant différemment de la couche B sur la couche A. Elle constitue une nouvelle couche, la couche C. La quatrième couche se trouve à nouveau être une couche A et ainsi de suite. La séquence d'empilement s'écrit cette fois...ABCABC... La répétition des atomes dans l'espace mène à une structure cubique de mode F appelée structure cubique à faces centrées (cfc) (figure C1.1).

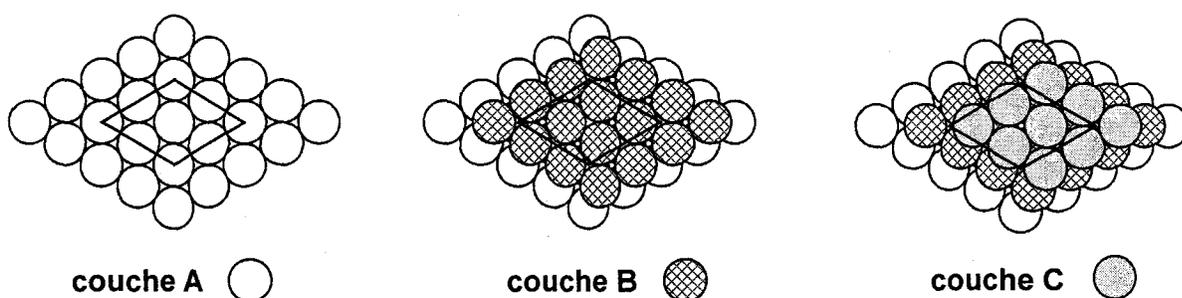


Figure C1.1 Représentation schématique des couches A, B et C

Bien que ces deux types d'empilement soient les plus souvent rencontrés, d'autres types peuvent exister tel que l'empilement ABAC pour certains lanthanides.

Entre les couches, il existe des portions vides de l'espace qui sont susceptibles d'être occupés par d'autres atomes. C'est ce que nous allons présenter en nous limitant volontairement au cas des oxydes.

## 2. Structure des oxydes

Dans le cas de certains oxydes, des couches similaires aux précédentes peuvent être constituées uniquement d'atomes d'oxygène : couche  $[O_4]$ . Les empilements possibles de ces couches  $[O_4]$  sont soit de type cfc soit de type hc. Les atomes d'oxygène ne sont plus obligatoirement tangents, d'où des empilements « de type compact ».

Les sites lacunaires créés entre deux couches  $[O_4]$  consécutives formés par les atomes d'oxygène sont de deux types : les sites octaédriques et les sites tétraédriques. Entre deux couches, par exemple A et B, il existe une couche de sites octaédriques (du type C, notée c) et deux couches de sites tétraédriques (b et a) distingués par  $T^+$  et  $T^-$  (figure C1.2). Ces sites

peuvent être occupés de façon différente. Ainsi dans la magnésite  $MgO$ , les anions  $O^{2-}$  décrivent un réseau cfc et les cations  $Mg^{2+}$  occupent les sites octaédriques. Dans des cas un peu plus complexes comme celui du spinelle  $MgAl_2O_4$ , la structure peut être décrite par un empilement de type cfc de couche  $[O_4]$  avec  $1/8$  des sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques occupés par les ions Mg et Al respectivement. Dans le cas de l'olivine  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ , la structure peut se décrire par un empilement de type hc de couches d'oxygène avec Si dans les sites tétraédriques et Mg, Fe dans les sites octaédriques. D'autres exemples sont donnés dans le tableau C1.1.

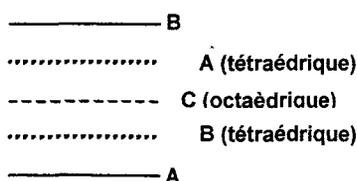


Figure C1.2 Sites octaédriques et tétraédriques entre les couches de type compact

Exemples	Empilement $O_4$	Cations			Type de structure
		$T^+$	$T^-$	O	
MgO, CaO, SrO, TiO, MnO, FeO	cfc			1	NaCl
NiAs, FeS, CoS	hc			1	Nickeline
FeCl ₂ , MgCl ₂	cfc			1/2	CdCl ₂
Mg(OH) ₂ , Ni(OH) ₂	hc			1/2	CdI ₂
ZnS	cfc	1			Blende
ZnO, BeO	hc	1			Wurtzite
Na ₂ O, K ₂ O	cfc	1	1		Antifluorine*
GeO ₂ , SnO ₂ , TiO ₂ , VO ₂ , CrO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , IrO ₂ , OsO ₂	hc			1/2	Rutile
$\alpha$ -Al ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Co ₂ O ₃	hc			2/3	Corindon
MgAl ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , Mg ₂ TiO ₄	cfc	1/8	1/8	1/2	Spinnelle
(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	hc	1/8	1/8	1/2	Olivine

Tableau C1.1 Exemples de structures décrites par un empilement cfc ou hc des couches  $[O_4]$

* Note. Dans la structure type fluorine,  $CaF_2$ , ce sont les cations qui occupent les positions d'un assemblage cfc et les anions qui occupent les sites tétraédriques. Les oxydes qui adoptent ce type de structure sont nombreux  $PbO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $UO_2$ ,  $ZrO_2$  (H.T.)

Ainsi, la structure de nombreux composés peut être décrite par un empilement de couches d'atomes d'oxygène. Il s'avère en réalité que d'autres composés peuvent également être décrits par un empilement de couches de type compact. Les couches ne sont plus constituées uniquement d'atomes d'oxygène mais sont de type  $[AO_3]$  : un oxygène est substitué par un cation A divalent de rayon ionique proche de celui de  $O^{2-}$ .

L'empilement des couches  $[AO_3]$  peut être de deux types :

- Un empilement de type ABC qui conduit à la structure bien connue de la pérovskite cubique, dans laquelle tous les sites octaédriques formés par les atomes d'oxygène sont occupés.
- Un empilement de type AB ou plus complexe (exemple : ABACA, ABACBC,...) qui conduit à la famille des pérovskites hexagonales.

## II. LES PEROVSKITES CUBIQUES

La structure de la pérovskite cubique idéale de formule générale  $ABO_3$  peut se décrire de deux manières différentes. De façon classique, elle peut être décrite à partir de la structure de type rhénite. Celle-ci est constituée d'un réseau cubique simple d'ions  $Re^{6+}$ , les ions  $O^{2-}$  se plaçant au milieu des arêtes. Dans la pérovskite cubique, les cations B remplacent les ions  $Re^{6+}$  en coordination octaédrique, les atomes d'oxygène restent localisés au milieu des arêtes et le cation A occupe le site au centre du cube en coordination 12 (figure C1.3). Les octaèdres  $BO_6$  à sommets communs forment un réseau dans les trois directions de l'espace (figure C1.4).

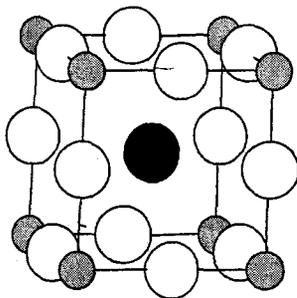


Figure C1.3 Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$

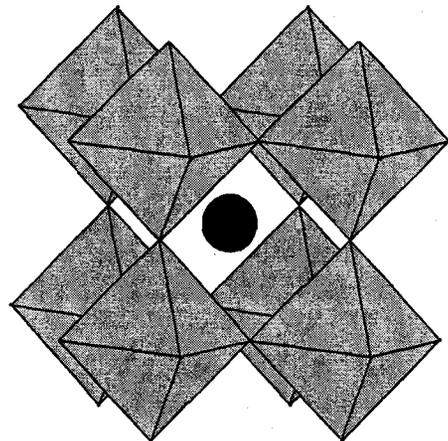


Figure C1.4 Réseau tridimensionnel d'octaèdres  $[BO_6]$  dans la pérovskite

La structure de la pérovskite cubique a une symétrie cubique ( $Pm\bar{3}m$ ). Etant donné que tous les atomes occupent des positions particulières dans le groupe d'espace : A est en position 1b (1/2,1/2,1/2), B en 1a (0,0,0) et O en 3c (1/2,0,0), les longueurs de liaison sont liées au paramètre  $a_c$  de la maille cubique par les relations suivantes :

$$d_{A-O} = \frac{a_c \sqrt{2}}{2} \quad \text{et} \quad d_{B-O} = \frac{a_c}{2}$$

Ces relations sont toujours vraies, par contre, selon les cas, il arrive que  $d_{A-O} \neq r_A + r_O$  et  $d_{B-O} \neq r_B + r_O$  ce qui entraîne des déformations structurales. La stabilité de la structure dépend du facteur de tolérance de Goldschmidt  $t$  défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Dans le cas idéal,  $t$  est égal à 1. Lorsque  $t$  est très proche de 1 (entre 0,95 à 1) la structure pérovskite reste cubique :  $\text{LaMnO}_3$ , par exemple, adopte la structure pérovskite cubique.

Lorsque  $t$  diffère légèrement de 1, plusieurs déformations peuvent être observées (tableau C1.2).

- lorsque  $t$  est supérieur à 1, le cation B est trop petit pour le site 1a, l'élément B est déplacé par rapport au centre de l'octaèdre. C'est le cas de  $\text{BaCrO}_3$ , par exemple, qui adopte une structure hexagonale.

- lorsque  $t$  est inférieur à 1, l'élément A est trop petit pour le site cuboctaédrique (site de coordination 12), le réseau  $\text{BO}_3$  se déforme pour minimiser les distances A-X grâce à une rotation coopérative des octaèdres  $\text{BO}_6$ . Ce sont ces rotations d'octaèdres qui sont à l'origine de l'abaissement de symétrie du réseau [Glazer 1972, O'Keefe 1977]. Par exemple : pour  $t \sim 0,90$  à  $0,95$ , la déformation est quadratique ( $\text{KNbO}_3$ ) et pour  $t < 0,90$ , la déformation est orthorhombique ( $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{CaRuO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{LaRuO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ).

Valeur de t	Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Groupe	Références
1	SrTiO ₃	3,905			Pm $\bar{3}$ m	Meyer 1978
~ 0,95 à 1	LaMnO ₃	3,88			Pm $\bar{3}$ m	Naray-Szabo 1943
> 1	BaCrO ₃	5,629		13,698	P6 ₃ /mmc	Chamberland 1983
< 0,90	GdFeO ₃	5,349	5,611	7,669	Pbnm	Marezio 1970
	CaRuO ₃	5,526	5,366	7,667	Pbnm	Cuffini 1996
	SrRuO ₃	5,570	5,532	7,849	Pbnm	Bouchard 1972
	LaRuO ₃	5,494	5,779	7,855	Pbnm	
	CaMnO ₃	5,282	5,266	7,455	Pbnm	Taguchi 1996
~ 0,90 à 0,95	KNbO ₃	4,063		3,997	P4mm	Hewat 1973

Tableau C1.2 Exemples de quelques pérovskites ABO₃

### III. DOUBLES PEROVSKITES DE STRUCTURE 3C

Le type de description vu précédemment est également très utile pour décrire les structures des pérovskites ABO₃ où les sites B sont occupés par deux cations différents. Ce sont des oxydes de métaux mixtes appelés aussi doubles pérovskites. La structure de ces composés est formée de l'alternance d'octaèdres BO₆ et d'octaèdres B'O₆, B' étant le deuxième cation. La formule générale est du type A₂BB'O₆. Comme pour les pérovskites cubiques simples, il peut apparaître une déformation des octaèdres qui entraîne un abaissement de la symétrie qui peut passer de cubique à orthorhombique et qui peut même aller jusque triclinique. Les cations B étant substitués par un cation B', un arrangement ordonné ou aléatoire est envisageable. La distribution ordonnée est la plus probable quand la taille ou la charge des deux cations sont suffisamment différentes. La distribution ordonnée ou aléatoire des cations B et B' dans les sites octaédriques génère des groupes d'espace différents.

Le tableau C1.3a, b présente les composés au ruthénium adoptant une structure basée sur l'enchaînement d'octaèdres reliés par les sommets dans les trois directions de l'espace. Ceux-ci sont particulièrement étudiés à cause des propriétés magnétiques induites par le ruthénium au degré d'oxydation 5+.

Quelques exemples choisis dans ce tableau sont commentés ci-dessous.

Composés $A_2B_2O_6$	SiteA[siteB] (les cations entre parenthèse occupent un site mixte)	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace	Références
BaLaMnRuO ₆	(BaLa)[(MnRu)]	a = 3,963	Pm $\bar{3}$ m	Horikubi 2000
Ba ₂ TaRu _{0,5} Na _{0,5} O ₆	Ba ₂ [(TaRu _{0,5} Na _{0,5} )]	a = 4,132	Pm $\bar{3}$ m	Almaer 1993
BaLaFeRuO ₆	(BaLa)[(FeRu)]	a = 3,973		
BaLaMgRuO ₆	(BaLa)[MgRu]	a = 7,957		
BaLaCoRuO ₆	(BaLa)[CoRu]	a = 7,970	Fm3m	Fernandez 1980
BaLaNiRuO ₆	(BaLa)[NiRu]	a = 7,935		
BaLaZnRuO ₆	(BaLa)[ZnRu]	a = 7,982		
Ba ₂ YRuO ₆	Ba ₂ [YRu]	a = 8,339	Fm3m	Battle 1989a
Ba ₂ LuRuO ₆	Ba ₂ [LuRu]	a = 8,272		
CaLaMnRuO ₆	(CaLa)[(MnRu)]	a = 5,532 b = 5,477 c = 7,753	Pbnm	Horikubi 2000
Ca ₃ MnRu ₂ O ₉ (= Ca ₂ Mn _{2/3} Ru _{4/3} O ₆ )	Ca ₂ [(Mn _{2/3} Ru _{4/3} )]	a = 5,347 b = 5,463 c = 7,610	Pbnm	Serpil Gönen 2001
SrLaCuRuO ₆	(SrLa)[(CuRu)]	a = 5,604 b = 5,581 c = 7,849	Pbnm	Attfield 1992a
SrLaMnRuO ₆	(SrLa)[(MnRu)]	a = 5,526 b = 5,567 b = 7,816	Pbnm	Horikubi 1999
La ₂ NiRuO ₆	La ₂ [(NiRu)]	a = 5,567 b = 5,595 c = 7,873	Pbnm	Battle 1987
Sr ₂ CoRuO ₆	Sr ₂ [(CoRu)]	a = 5,528 b = 5,540 c = 7,830 $\beta$ = 90,21	I2/c	
SrLaCoRuO ₆	(SrLa)[(Co ₁ Ru ₁ ) (Co ₂ Ru ₂ )]	a = 5,569 b = 5,5680 c = 7,886 $\beta$ = 90,28	P2 ₁ /n	Kim 1995
BaLaCoRuO ₆	(BaLa)[(Co ₁ Ru ₁ ) (Co ₂ Ru ₂ )]	a = 5,627 b = 5,642 c = 7,986 $\beta$ = 90,12	I2/m	
Sr ₂ LuRuO ₆	Sr ₂ [LuRu]	a = 5,740 b = 5,737 c = 8,112 $\beta$ = 90,16	P2 ₁ /n	Battle 1989a
Ba ₂ NdRuO ₆	Ba ₂ [NdRu]	a = 5,992 b = 5,976 c = 8,448 $\beta$ = 90,02	P2 ₁ /n	Izumiyama 2000
Sr ₂ YRuO ₆	Sr ₂ [YRu]	a = 5,769 b = 5,778 c = 8,159 $\beta$ = 90,23	P2 ₁ /n	Battle 1984a
Ca ₂ LaRuO ₆	(CaLa)[CaRu]	a = 5,618 b = 5,837 c = 8,068 $\beta$ = 90,24	P2 ₁ /n	Battle 1983
Sr ₂ HoRuO ₆	Sr ₂ [HoRu]	a = 5,771 b = 5,780 c = 8,164 $\beta$ = 90,20	P2 ₁ /n	Doi 2000

Tableau C1.3a Exemples de composés du ruthénium adoptant la structure de la pérovskite « cubique »

Partie C1. Les pérovskites : rappels bibliographiques

$\text{Sr}_2\text{ErRuO}_6$	$\text{Sr}_2[\text{ErRu}]$	$a = 5,763$ $b = 5,768$ $c = 8,149$ $\beta = 90,19$	$\text{P2}_1/\text{n}$	
$\text{Ca}_2\text{NdRuO}_6$	$(\text{CaNd})[\text{CaRu}]$	$a = 5,556$ $b = 5,830$ $c = 8,008$ $\beta = 90,07$	$\text{P2}_1/\text{n}$	Battle 1991
$\text{Ca}_2\text{HoRuO}_6$	$(\text{Ca}_1\text{Ho}_1)[(\text{Ca}_2\text{Ho}_2)\text{Ru}]$	$a = 5,499$ $b = 5,772$ $c = 7,938$ $\beta = 90,18$	$\text{P2}_1/\text{n}$	
$\text{Sr}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ (= $\text{Sr}_2\text{Ca}_{2/3}\text{Ru}_{4/3}\text{O}_6$ )	-	$a = 17,154$ $b = 5,689$ $c = 9,863$ $\beta = 125,0$	$\text{P2}_1/\text{c}$	Rijssenbeek 2002
$\text{Ba}_3\text{RuBi}_2\text{O}_9$ (= $\text{Ba}_2\text{Ru}_{2/3}\text{Bi}_{4/3}\text{O}_6$ )	$\text{Ba}_2[\text{Bi}(\text{Ru}_{2/3}\text{Bi}_{1/3})]$	$a = 6,037$ $b = 6,049$ $c = 8,557$ $\beta = 90,31$	$\text{I2}/\text{m}$	Darriet 1993a
$\text{Ca}_2\text{YRuO}_6$	$(\text{Ca}_1\text{Y}_1)[(\text{Ca}_2\text{Y}_2)\text{Ru}]$	$a = 5,524$ $b = 5,777$ $c = 7,964$ $\beta = 90,23$	$\text{P2}_1/\text{n}$	Battle 1984b
$\text{Sr}_2\text{FeRuO}_6$	$\text{Sr}_2[(\text{FeRu})]$	$a = 5,538$ $b = 5,543$ $c = 7,877$ $\beta = 90,11$	$\text{I2}/\text{c}$	
$\text{BaLaNiRuO}_6$	$(\text{BaLa})[(\text{NiRu})]$	$a = 5,609$ $b = 5,615$ $c = 7,957$ $\beta = 90,16$	$\text{I2}/\text{c}$	Battle 1989b
$\text{BaLaZnRuO}_6$	$(\text{BaLa})[(\text{ZnRu})]$	$a = 5,648$ $b = 5,667$ $c = 7,986$ $\beta = 90,10$	$\text{I2}/\text{c}$	
$\text{Sr}_2\text{EuRuO}_6$	$\text{Sr}_2[\text{EuRu}]$	$a = 5,805$ $b = 5,845$ $c = 8,230$ $\beta = 90,36$	$\text{P2}_1/\text{n}$	
$\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$	$\text{Sr}_2[\text{GdRu}]$	$a = 5,798$ $b = 5,832$ $c = 8,216$ $\beta = 90,32$	$\text{P2}_1/\text{n}$	
$\text{Sr}_2\text{TbRuO}_6$	$\text{Sr}_2[\text{TbRu}]$	$a = 5,788$ $b = 5,811$ $c = 8,201$ $\beta = 90,26$	$\text{P2}_1/\text{n}$	
$\text{Sr}_2\text{DyRuO}_6$	$\text{Sr}_2[\text{DyRu}]$	$a = 5,778$ $b = 5,797$ $c = 8,182$ $\beta = 90,27$	$\text{P2}_1/\text{n}$	Doi 1999
$\text{Sr}_2\text{TmRuO}_6$	$\text{Sr}_2[\text{TmRu}]$	$a = 5,752$ $b = 5,753$ $c = 8,123$ $\beta = 90,20$	$\text{P2}_1/\text{n}$	
$\text{Sr}_2\text{YbRuO}_6$	$\text{Sr}_2[\text{YbRu}]$	$a = 5,743$ $b = 5,743$ $c = 8,105$ $\beta = 90,21$	$\text{P2}_1/\text{n}$	
$\text{Sr}_2\text{LuRuO}_6$	$\text{Sr}_2[\text{LuRu}]$	$a = 5,733$ $b = 5,735$ $c = 8,097$ $\beta = 90,18$	$\text{P2}_1/\text{n}$	
$\text{Ba}_2\text{PrRuO}_6$	$\text{Ba}_2[\text{PrRu}]$	$a = 6,006$ $b = 5,986$ $c = 8,468$ $\beta = 90,04$	$\text{P2}_1/\text{n}$	Izumiyama 2001
$\text{Ba}_2\text{LaRu}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_6$	$\text{Ba}_2[\text{La}(\text{Ru}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})]$	$a = 6,074$ $b = 6,089$ $c = 8,612$ $\alpha = 89,93$ $\beta = 90,39$ $\gamma = 89,91$	$\text{I}\bar{1}$	Almaer 1993
$\text{Ba}_2\text{LaRuO}_6$	$\text{Ba}_2[\text{LaRu}]$	$a = 6,030$ $b = 6,059$ $c = 8,537$ $\alpha = 89,86$ $\beta = 90,33$ $\gamma = 90,03$	$\text{I}\bar{1}$	Battle 1983
$\text{Sr}_4\text{NaSb}_3\text{O}_{12}$ (= $\text{Sr}_2\text{Na}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ )	$\text{Sr}_2[\text{Na}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}]$	$a = 8,091$ $b = 8,087$ $c = 8,092$ $\beta = 89,95$	$\text{P2}_1/\text{n}$	Alonso 1990

Tableau C1.3b Exemples de composés du ruthénium adoptant la structure de la pérovskite « cubique »  
(suite tableau C1.3a)

$Ba_2YRuO_6$  cristallise dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , Y et Ru occupent les sites octaédriques de manière alternée et ordonnée ce qui entraîne un doublement de la maille par rapport à celle de la pérovskite cubique simple  $\sim 2 a_c \times 2 a_c \times 2 a_c$  ( $a_c$  est le paramètre de maille de la pérovskite cubique simple) (figure C1.5). Cette phase contient des octaèdres  $RuO_6$  et  $YO_6$  parfaitement réguliers [Battle 1989a].

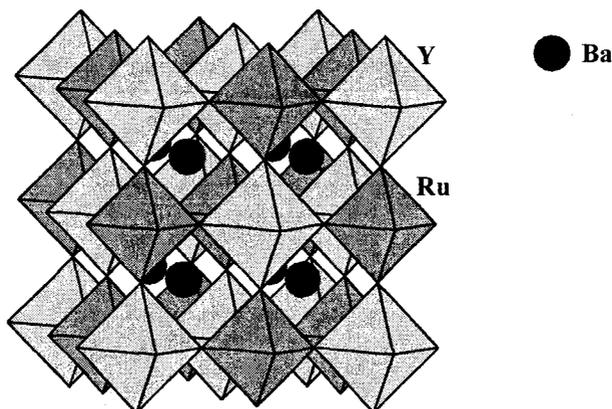


Figure C1.5 Structure des composés  $A_2BRuO_6$  adoptant une maille cubique avec des paramètres  $a, b, c$  proches de  $2a_c$ . Exemple  $Ba_2YRuO_6$

$Ca_2LaRuO_6$  est une pérovskite pseudo-cubique de groupe d'espace  $P2_1/n$  (figure C1.6). Les paramètres de maille sont proches de  $a_c\sqrt{2} \times a_c\sqrt{2} \times 2a_c$ . L'affinement de la structure conduit à placer du lanthane dans le site cuboctaédrique distribué aléatoirement avec le calcium et à considérer du ruthénium et du calcium ordonnés dans les sites de coordination 6. La formule détaillée s'écrit  $CaLa[CaRu]O_6$  où les crochets désignent les cations localisés dans les sites octaédriques [Battle 1983].

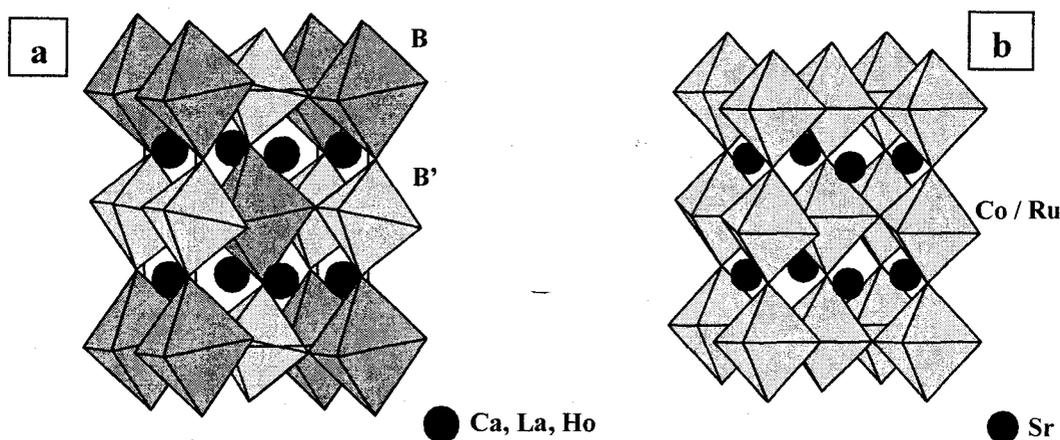


Figure C1.6 Structure des composés  $A_2B_2O_6$  adoptant une maille monoclinique avec des paramètres  $a, b, c$  proches de  $a \sim a_c\sqrt{2}$ ,  $b \sim a_c\sqrt{2}$ ,  $c \sim 2a_c$  :

- (a) sites B ordonnés, exemples  $Ca_2LaRuO_6$  et  $Ca_2HoRuO_6$   
 (b) sites B mixtes (groupe d'espace  $I2/c$ ), exemple  $Sr_2CoRuO_6$

Ainsi, il est possible de substituer l'élément alcalino-terreux au degré d'oxydation +2 par un élément au degré d'oxydation +3. C'est le cas également dans  $\text{CaLa}[\text{MnRu}]\text{O}_6$  qui a une structure type  $\text{GdFeO}_3$  (figure C1.7). Le groupe d'espace choisi  $\text{Pbnm}$  implique que les cations calcium et lanthane sont distribués aléatoirement dans les sites de coordination 12 et les cations manganèse et ruthénium sont aléatoirement distribués dans les sites de coordination 6 [Horikubi 2000].

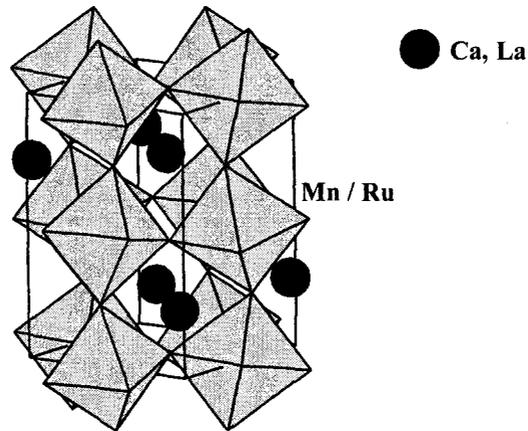


Figure C1.7 Structure des composés  $\text{A}_2\text{BRuO}_6$  adoptant une maille orthorhombique avec des paramètres proches de  $a \sim a_c \sqrt{2}$ ,  $b \sim a_c \sqrt{2}$ ,  $c \sim 2a_c$ . Exemple  $\text{CaLaMnRuO}_6$

Un autre cas intéressant est celui de  $\text{Ba}_2\text{TaRu}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{O}_6$  qui est aussi une pérovskite « cubique » où trois cations Ta, Ru et Na sont distribués aléatoirement dans les sites octaédriques, de ce fait, le paramètre de maille cubique reste proche de celui de  $a_c$  [Almaer 1993](figure C1.8).

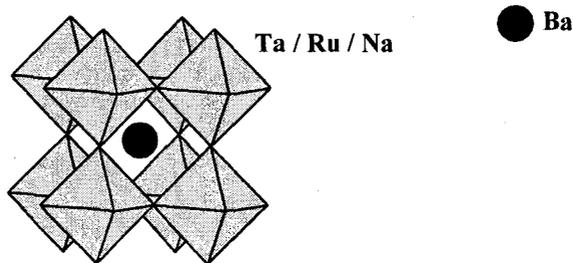


Figure C1.8 Structure des composés  $\text{A}_2\text{BRuO}_6$  adoptant une maille cubique avec un paramètre  $a$  proche de  $a_c$ . Exemple  $\text{Ba}_2\text{TaRu}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{O}_6$

Le cas de  $\text{Ba}_2\text{LaRu}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_6$  est un peu différent car le lanthane et (Ru/Sb) sont ordonnés dans le site octaédrique alors que le ruthénium et l'antimoine sont aléatoirement

distribués dans leurs propres sites. La maille est alors triclinique avec des paramètres proches de  $a_c\sqrt{2} \times a_c\sqrt{2} \times 2a_c$  et des angles proches de  $90^\circ$  [Almaer 1993].

$\text{Ca}_2\text{HoRuO}_6$  est aussi une pérovskite déformée ( $P2_1/n$ ) à 4,2 K. La distribution cationique dans les deux sites distincts peut varier mais est contrainte par le rapport 1:1, elle peut être représentée par la formule  $\text{Ca}_{1,46}\text{Ho}_{0,54}[(\text{Ca}_{0,54}\text{Ho}_{0,46})\text{Ru}]\text{O}_6$ . Il n'y a pas d'ordre entre les cations  $\text{Ca}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  dans les sites A et B mais les ions (Ca/Ho) forment un arrangement ordonné 1:1 avec les cations  $\text{Ru}^{5+}$  dans les sites B [Battle 1991].

Il existe des composés qui sont également décrits par un enchaînement d'octaèdres, cependant l'ordre entre les cations dans les sites octaédriques n'est plus 1:1 mais peut être 1:2 ou 1:3.

Pour les composés de formule  $\text{A}_2\text{B}'_{2/3}\text{B}_{4/3}\text{O}_6$  ( $= \text{A}_3\text{B}'\text{B}_2\text{O}_9$ ), la moitié des cations B est substituée par des cations B', un octaèdre  $\text{B}'\text{O}_6$  alterne avec deux octaèdres  $\text{BO}_6$ . C'est le cas de  $\text{Sr}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$ . La présence de pics non indexés dans une maille de type  $a_c\sqrt{2} \times a_c\sqrt{2} \times 2a_c$  impose l'utilisation d'une maille plus grande. Le groupe d'espace est  $P2_1/c$ , ce qui implique un arrangement aléatoire des cations calcium et ruthénium dans les sites octaédriques [Rijssenbeek 2002].

A notre connaissance, il n'existe pas de composés du ruthénium avec un ordre 1:3. A la fin du tableau C1.3b, nous présentons un composé à base d'antimoine appartenant à cette classe.  $\text{Sr}_2\text{Na}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$  ( $= \text{Sr}_4\text{NaSb}_3\text{O}_{12}$ ) est une pérovskite déformée ( $P2_1/n$ ), les cations sodium et antimoine sont ordonnés dans les sites octaédriques, un octaèdre  $\text{NaO}_6$  alterne avec trois octaèdres  $\text{SbO}_6$  [Alonso 1990].

Il existe beaucoup d'autres composés avec des éléments autres que le ruthénium qui adoptent la structure cubique déformée décrite par un enchaînement d'octaèdres reliés par les sommets. Le tableau C1.4 donne quelques exemples.

Composés	Références
$\text{SrLaFeSn}^{4+}\text{O}_6$	Attfield 1992b
$\text{BaLaMnTi}^{4+}\text{O}_6$	Kobayashi 1997
$\text{La}_2\text{CuTi}^{4+}\text{O}_{6-\delta}$ , $\text{BaLaCuTi}^{4+}\text{O}_{6-\delta}$	Sefian-Lamarti 1994
$\text{Sr}_2\text{B}'\text{Ir}^{4+}\text{O}_6$ (B' = Ce, Tb)	Harada 1999
$\text{Sr}_2\text{Bi}_{1,4}^{4,86}\text{Ca}_{0,6}\text{O}_6$	Luhrs 1998
$\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$	Cox 1979
$\text{Sr}_2\text{FeNb}^{5+}\text{O}_6$	Rodríguez 1985
$\text{Ba}_3\text{M Nb}_2^{5+}\text{O}_9$ $\text{Ba}_3\text{M Ta}_2^{5+}\text{O}_9$ (M = Mg, Ca)	Kemmler-Sack 1981a
$\text{Ba}_2\text{LnNbO}_6$ (Ln = lanthanes)	Henmi 1999
$\text{Ba}_2\text{LaSb}^{5+}\text{O}_6$	Casado 1984
$\text{Ba}_4\text{B}'\text{Sb}_3^{5+}\text{O}_{12}$ (B' = Li, Na)	Alonso 1987
$\text{Sr}_4\text{NaSb}_3^{5+}\text{O}_{12}$	Alonso 1990
$\text{Ca}_3\text{ReO}_6$	Abakumov 1997
$\text{BaLa}(\text{NaW}^{6+})\text{O}_6$	Battle 1974

**Tableau C1.4 Exemples de quelques composés adoptant la structure de la pérovskite cubique déformée**

Ces composés dont la structure est formée uniquement d'octaèdres reliés par les sommets sont très nombreux. Les tableaux C1.3 et C1.4 montrent que de nombreuses substitutions sont possibles et que des cations de degrés d'oxydation très différents tels que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ru}^{5+}$  dans  $\text{Ba}_2\text{TaRu}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{O}_6$  peuvent être situés dans le même environnement octaédrique.

Il existe d'autres « pérovskites » avec des structures différentes. Elles sont composées à la fois d'octaèdres reliés par les sommets et d'octaèdres partageant une face commune. Ces pérovskites sont appelées pérovskites hexagonales et peuvent être décrites par un empilement de couches de type compact.

#### IV. EMPILEMENT DE COUCHES DE TYPE COMPACT

La deuxième méthode pour décrire la structure pérovskite est basée sur l'empilement de couches  $[AX_3]$  de type  $AuCu_3$ . Ce type de représentation a été introduit pour la première fois par Katz et Ward [1964]. Les plans  $[AX_3]$  dérivent des plans  $X_4$  par substitution d'un atome X par un cation A de taille voisine tels que des alcalins, des alcalino-terreux ou des terres rares. Dans la maille cubique, il est possible de trouver une maille multiple hexagonale (figure C1.9) de telle manière que  $a_{\text{hex}} \sim a_{\text{cub}} \sqrt{2}$  et  $c_{\text{hex}} \sim a_{\text{cub}} \sqrt{3}$ , l'axe  $c_{\text{hex}}$  étant parallèle à la direction  $[111]_{\text{cub}}$  de la maille cubique. Le volume de la maille hexagonale est trois fois plus grand que la maille cubique et comporte trois couches  $[AX_3]$  (séquence A-B-C). Les couches  $[AX_3]$  sont perpendiculaires à la direction  $[001]_{\text{hex}}$  ou  $[111]_{\text{cub}}$ . La structure pérovskite peut être décrite par un empilement cubique de plans  $[AX_3]$  dans lesquels le cation B occupe les sites octaédriques disponibles.

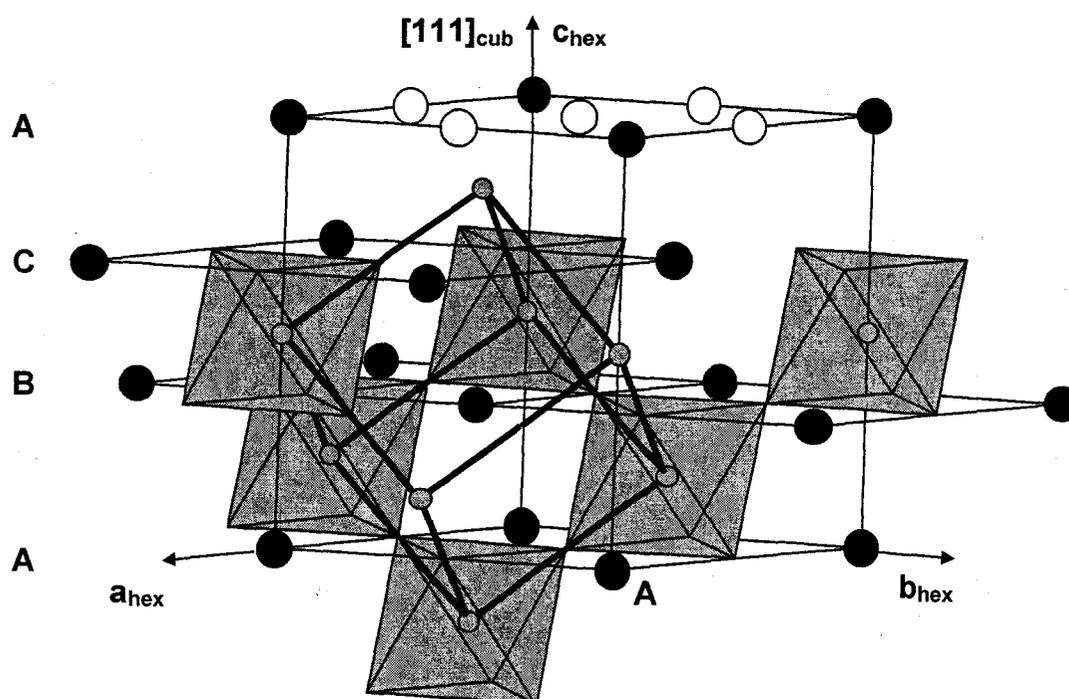


Figure C1.9 Relation entre la maille cubique (gras) et la maille hexagonale

Ce mode de représentation est très utile pour expliquer les structures des polytypes hexagonaux qui correspondent à différentes proportions d'empilements cubiques faces centrées cfc et hexagonaux compacts hc. La méthodologie qui régit la formation de ces polytypes [Patterson 1965] peut être résumée comme suit :

Dans le cas d'un empilement de type...ABCABC..., chaque couche  $[AX_3]$  est entourée de deux couches ne se projetant pas selon  $z$  aux mêmes positions,  $z$  étant la direction d'empilement (figure C1.10). Cette couche est notée  $c$ . Les octaèdres de part et d'autre une couche  $c$  sont reliés entre eux par les sommets. Dans la pérovskite cubique, la structure est composée uniquement de couches  $c$ , tous les octaèdres sont reliés par les sommets. Trois couches sont nécessaires pour décrire la maille. Cette pérovskite est appelée pérovskite cubique et notée 3C (figure C1.11).

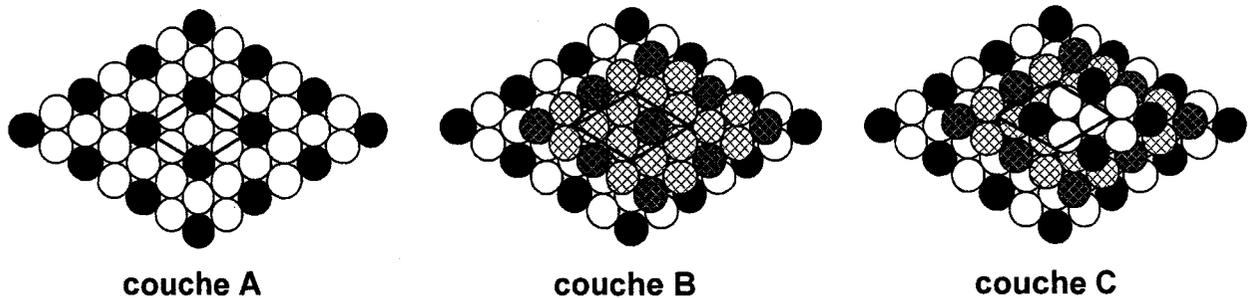


Figure C1.10 Les trois types de couches A, B et C

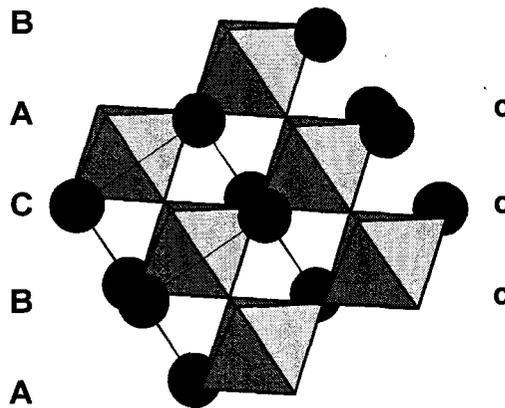


Figure C1.11 Pérovskite cubique notée 3C – séquence ccc

Dans le cas d'un empilement simple de type...ABABAB..., chaque couche  $[AX_3]$  est entourée de deux couches se projetant aux mêmes positions  $z$ . Une telle couche est notée  $h$ . Dans la pérovskite hexagonale simple, les octaèdres de part et d'autre d'une couche  $h$  partagent une face si bien qu'ils forment des colonnes infinies parallèles à  $z$ . Deux couches sont nécessaires pour décrire la maille. La pérovskite hexagonale est notée 2H (figure C1.12).

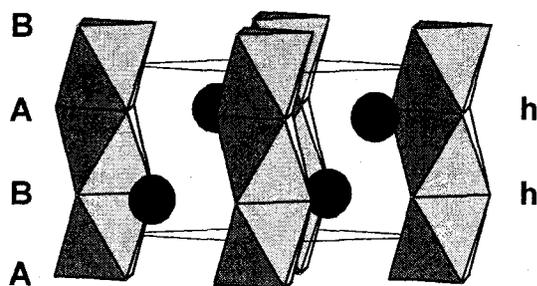


Figure C1.12 Pérovskite hexagonale notée 2H – séquence hh

Pour d'autres séquences, nous pouvons facilement concevoir que des dimères, des trimères, des tétramères...d'octaèdres reliés par une face peuvent être formés séparés par une ou plusieurs couches cubiques.

Par exemple dans  $\text{BaMnO}_3$  haute température (figure C1.13a), le manganèse occupe le centre des octaèdres. Quatre couches sont nécessaires pour décrire la maille et le groupe d'espace est  $P6_3/mmc$  : cette pérovskite hexagonale est du type 4H. La séquence est  $(ch)_2$ , elle correspond à l'alternance d'une couche h et d'une couche c et par conséquent la structure peut être décrite par des dimères  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  reliés par les sommets [Cussen 2000].

Dans  $\text{BaRuO}_3$  (figure C1.13a), le groupe d'espace est  $R\bar{3}m$  et 9 couches sont nécessaires pour décrire la maille : c'est un pérovskite hexagonale de type 9R. La séquence est  $(chh)_2$ . Deux couches h se succèdent donc des trimères  $\text{Ru}_3\text{O}_{12}$  sont formés et reliés entre eux par les sommets [Donohue 1965].

Dans  $\text{Ba}_7\text{Ta}_4\text{Zr}_2\text{O}_{21}$  (figure C1.13c), le groupe d'espace est également  $R\bar{3}m$ , 21 couches sont nécessaires pour décrire la maille : c'est une pérovskite hexagonale de type 21R. La séquence est  $(hccccch)_3$ . Les ions (Ta, Zr) occupent tous les centres d'octaèdres sauf l'octaèdre central des trimères qui reste inoccupé d'où la formulation  $\text{Ba}_7\text{Ta}_4\text{Zr}_2\text{O}_{21}$ . La structure peut également se décrire par l'empilement de blocs (cchhc) de type 5H séparés par deux couches cubiques [Abakumov 1998].

Les tableaux C1.5a-c donnent des exemples de polytypes hexagonaux, certains d'entre eux sont représentés sur les figures 13a-c. Ces structures adoptent une symétrie cubique (C), hexagonale (H) ou rhomboédrique (R) avec un paramètre a de l'ordre de  $a_c\sqrt{2}$  ( $a_c$  est le

paramètre de la pérovskite cubique simple). La valeur du paramètre  $c$  est directement reliée au nombre de couches nécessaires pour caractériser une maille complète (nombre donné avant le système cristallin). Pour un empilement de  $n$  couches  $[AO_3]$ , le paramètre  $c$  est environ  $\frac{n}{3}\sqrt{3} a_c$ . Sont également mentionnés la séquence désignée par les lettres  $h$  et  $c$  et sur les figures 13a-c, le type d'empilement à l'aide des lettres  $A$ ,  $B$  et  $C$ .

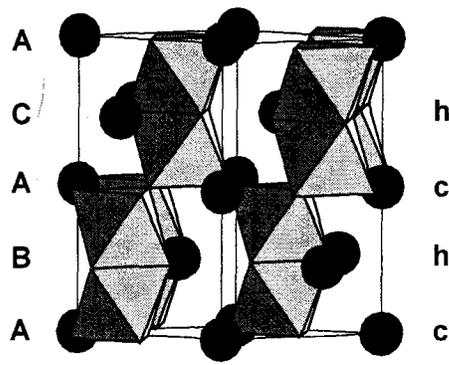
Certaines phases mentionnées dans le tableau 5 présentent des lacunes en oxygène. Celles-ci sont localisées au niveau de la couche  $h$  entre les deux couches  $c$  pour des phases telles que  $BaMnO_{2,81}$  [Negas 1971],  $Ba_5Fe_4NiO_{13,5}$  [Takizawa 1996] et  $BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,84}$  [Vente 2000]. Pour  $SrMn_{0,7}Fe_{0,3}O_{2,87}$ , les lacunes sont situées au niveau des deux couches  $c$  consécutives entourées par deux autres couches  $c$  [Battle 1996]. Il faut remarquer que la structure de la rhénite  $ReO_3$  est constituée d'un empilement  $cfc$  de couches lacunaires  $[O_3]$  (le cation  $A$  est « absent »).

$Ba_8Ta_4Ti_3O_{24}$  et  $Ba_8Ta_6NiO_{24}$  cristallisent dans les groupes d'espace  $P6_3/mcm$  et  $P6_3cm$  respectivement [Shpanchenko 1995a et Abakumov 1996]. L'étude de diffraction électronique montre l'existence d'une surstructure dans le plan  $ab$ , ce qui conduit à l'utilisation d'une maille plus grande avec  $a \sim a_c\sqrt{3}$ .

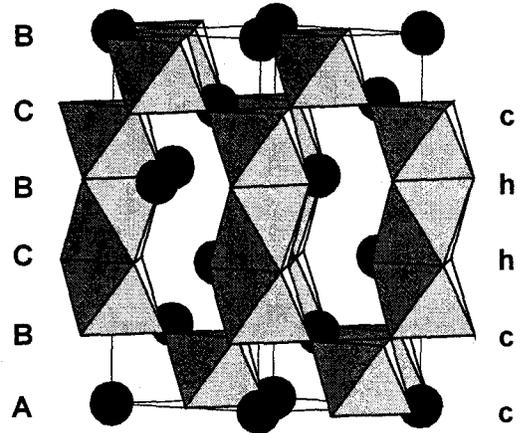
## Partie C1. Les pérovskites : rappels bibliographiques

Type structural	Séquence couches	Composés	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace	Références
2H	h ₂	BaNiO ₃	a = 5,629 c = 4,811	P6 ₃ mc	Takeda 1976
		BaCoO ₃	a = 5,645 c = 4,752	P6 ₃ /mmc	Taguchi 1977
		BaMnO ₃	a = 5,699 c = 4,815	P6 ₃ /mmc	Cussen 2000
3C	c ₃	SrTiO ₃	a = 3,905	Pm $\bar{3}$ m	Meyer 1978
4H	(ch) ₂	BaMnO ₃ HT	a = 5,669 c = 9,375	P6 ₃ /mmc	Hardy 1962
		BaRhO ₃	a = 5,744 c = 9,642	P6 ₃ /mmc	Chamberland 1981
		BaIr _{0,4} Co _{0,6} O _{3-y}	a = 5,703 c = 9,475	P6 ₃ /mmc	Schaller 1984
		SrMnO ₃	a = 5,443 c = 9,070	P6 ₃ /mmc	Battle 1988a
5H	cchhc	Ba ₅ Ta ₄ □O ₁₅	a = 5,776 c = 11,82	P $\bar{3}$ m1	Shannon 1970
		CaLa ₄ Ti ₃ Ru□O ₁₅	a = 5,533 c = 11,004		
		SrLa ₄ Ti ₃ Ru□O ₁₅	a = 5,555 c = 11,043	P $\bar{3}$ m1	Bontchev 1992
		BaLa ₄ Ti ₃ Ru□O ₁₅	a = 5,574 c = 11,225		
		CaLa ₄ Ti ₄ □O ₁₅	a = 5,532 c = 11,016	P $\bar{3}$ m1	German 1983
		La ₅ Ti ₃ Fe□O ₁₅	a = 5,561 c = 11,001	P $\bar{3}$ m1	
		SrLa ₄ Ti ₄ □O ₁₅	a = 5,550 c = 11,066	P $\bar{3}$ m1	German 1984
		La ₅ Mg _{0,5} Ti _{3,5} □O ₁₅	a = 5,563 c = 10,991	P $\bar{3}$ m1	
Ba ₅ Nb ₄ □O ₁₅	a = 5,79 c = 11,75	P $\bar{3}$ m1	Galasso 1961		
6H	(chc) ₂	BaCrO ₃	a = 5,629 c = 13,698	P6 ₃ /mmc	Chamberland 1983
8H	(cchc) ₂	Ba ₂ RuBiO ₆	a = 6,036 b = 10,353 c = 20,294	Cmcm	Darriet 1993b
		Ba ₂ CrTaO ₆	a = 5,738 c = 18,783	P6 ₃ /mmc	Choy 1993
		Ba ₂ CrNbO ₆	a = 5,740 c = 18,774	P6 ₃ /mmc	Choy 1996
		Ba ₄ Ru ₃ NaO ₁₂	a = 5,814 c = 19,264	P6 ₃ mc	Battle 1992
		Ba ₄ Ta ₃ LiO ₁₂	a = 5,802 c = 19,085	P6 ₃ mc	Negas 1973
		Ba ₄ Nb ₃ LiO ₁₂	a = 5,803 c = 19,076		
		Ba ₈ Nb ₄ Ti ₃ □O ₂₄	a = 5,791 c = 18,85	P6 ₃ /mmc	Mössner 1986a
		Ba ₈ Ta ₄ Ti ₃ □O ₂₄	a = 10,031 c = 18,869	P6 ₃ /mcm	Shpanchenko 1995a
		Ba ₈ Ta ₆ Ni□O ₂₄	a = 10,074 c = 19,012	P6 ₃ cm	Abakumov 1996
		(ccchccc) Ba ₈ Yb _{0,5} Ti ₂ Nb _{4,5} □O ₂₄	a = 5,797 c = 18,905	P $\bar{3}$ m1	Mössner 1986a

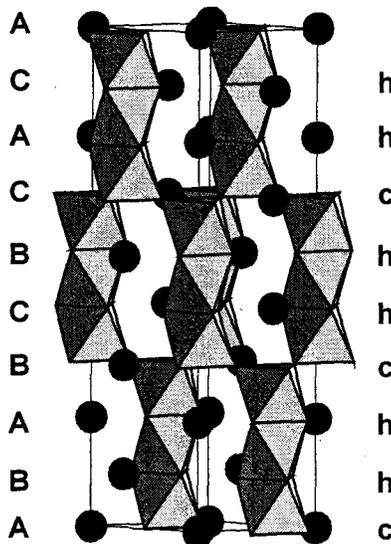
Tableau C1.5a Exemples de polytypes de la pérovskite (2H → 8H)



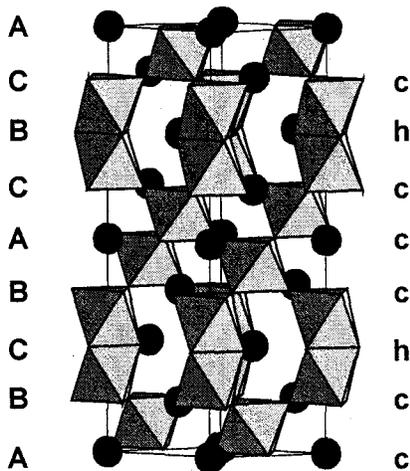
4H - (ch)₂  
BaMnO₃ H.T.



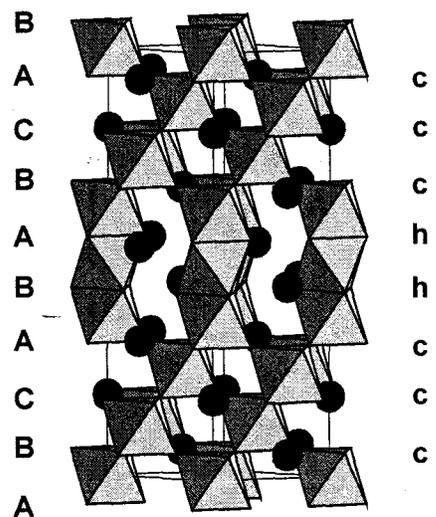
5H - (cchhc)₂  
Ba₅Ta₄O₁₅



9R - (chh)₃  
BaRuO₃



8H - (cchc)₂  
Ba₂CrTaO₆



8H - (ccchcccc)  
Ba₈Yb_{0.5}Ti₂Nb_{4.5}O₂₄

Figure C1.13a Exemples de polytypes de la pérovskite (4H → 9R)

## Partie C1. Les pérovskites : rappels bibliographiques

Type structural	Séquence couches	Composés	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace	Références	
9R	(chh) ₃	BaRuO ₃	a = 5,75 c = 21,6	R $\bar{3}$ m	Donohue 1965	
		Ba ₃ MnRu ₂ O ₉	a = 5,723 c = 21,409	R $\bar{3}$ m	Serpil Gönen 2000	
		Ba ₃ Re ₂ □O ₉	a = 5,749 c = 20,614	R $\bar{3}$ m	Chamberland 1978	
		Sr ₃ Re ₂ □O ₉	a = 5,545 c = 20,12	R $\bar{3}$ m		
		Ba ₃ RhRu ₂ O ₉	a = 5,748 c = 21,74	R $\bar{3}$ m	Schaller 1981a	
		Ba ₉ (Ru _{3,2} Mn _{5,8} )O ₂₇	a = 5,704 c = 21,255	R $\bar{3}$ m	Frenzen 1995	
10H	(cchcc) ₂	Ba ₅ W ₃ Li ₂ O ₁₅	a = 5,761 c = 23,719	P ₆ ₃ mc	Jacobson 1974 Jendrek 1975	
		SrMn _{0,7} Fe _{0,3} O _{2,87}	a = 5,450 c = 22,373	P ₆ ₃ /mmc	Battle 1996	
		Ba ₁₀ Ta _{7,04} Ti _{1,2} □ _{1,76} O ₃₀	a = 5,450 c = 23,755	P ₆ ₃ /mmc	Shpanchenko 1995a	
	(hchch) ₂	BaMnO _{2,81}	a = 5,68 c = 23,373	P ₆ ₃ /mmc	Negas 1971	
		Ba ₅ Fe ₄ NiO _{13,5}	a = 5,77 c = 24,58	P ₆ ₃ /mmc	Takizawa 1996	
		BaIr _{0,3} Co _{0,7} O _{2,84}	a = 5,707 c = 23,846	P ₆ ₃ /mmc	Vente 2000	
	(cchhc) ₂	BaLa ₄ Ti ₄ □O ₁₅	a = 5,567 c = 22,460	P $\bar{3}$ c1	Ténèze 2000a	
		La ₅ Ti ₄ □O ₁₅	a = 5,575 c = 21,994	P $\bar{3}$ c1	Bontchev 1993	
		Sr ₅ Nb ₄ □O ₁₅	a = 5,666 c = 22,968	P $\bar{3}$ c1	Ténèze 2000b	
	(chhhc) ₂	Cs ₅ Ni ₄ CdF ₁₅	a = 6,238 c = 25,362	P ₆ ₃ /mmc	Dance 1984	
	11H	h ₄ ch ₂ ch ₂ c	Ba ₁₁ Re _{7/4} Nb _{7/4} W _{7/2} □ ₄ O ₃₃	a = 5,872 c = 25,660	P $\bar{3}$ m1	Mössner 1986a
	12R	(chhc) ₃	BaIr _{0,5} Co _{0,5} O ₃	a = 5,720 c = 28,407	R $\bar{3}$ m	Vente 2000
Ba ₄ ZrRu ₃ O ₁₂			a = 5,788 c = 28,776	R $\bar{3}$ m	De Vreugd 1984	
La ₄ Ti ₃ □O ₁₂			a = 5,551 c = 26,178	R $\bar{3}$	Ténèze 2000a	
Ba ₃ LaNb ₃ □O ₁₂			a = 5,755 c = 28,13	R $\bar{3}$ m	Kemmler-Sack 1980a	
Ba ₄ Nb ₂ W□O ₁₂			a = 5,776 c = 28,055	R $\bar{3}$ m	Kemmler-Sack 1979a	
Ba ₄ Re ₂ Co□O ₁₂			a = 5,71 c = 27,7	R $\bar{3}$ m	Longo 1965	
Ba ₄ Re ₂ Ni□O ₁₂			a = 5,771 c = 28,01	R $\bar{3}$ m	Hermann 1980	
Sr ₄ NiRe ₂ □O ₁₂			a = 5,531 c = 26,7	R $\bar{3}$ m		
Ba ₄ ScReW□O ₁₂			a = 5,755 c = 27,85	R $\bar{3}$ m	Kemmler-Sack 1981b	
Ba ₄ LuReW□O ₁₂			a = 5,815 c = 28,058	R $\bar{3}$ m	Kemmler-Sack 1979b	
Cs ₄ Ni ₃ CdF ₁₂			a = 6,21 c = 30,0	R $\bar{3}$ m	Dance 1982	

Tableau C1.5b Exemples de polytypes de la pérovskite (9R → 12R)

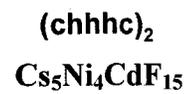
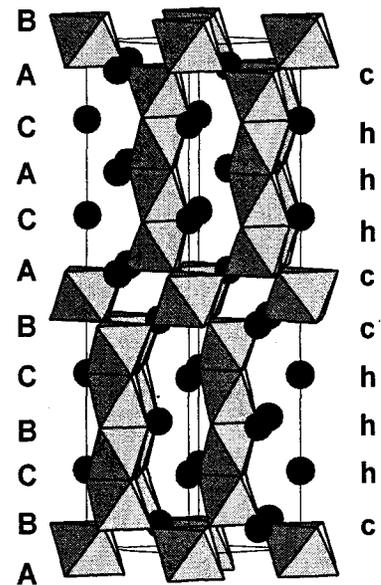
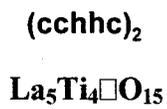
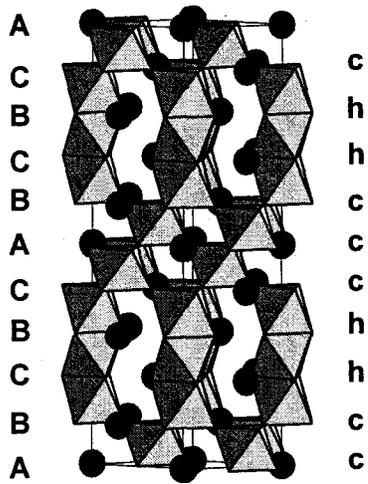
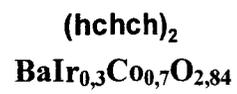
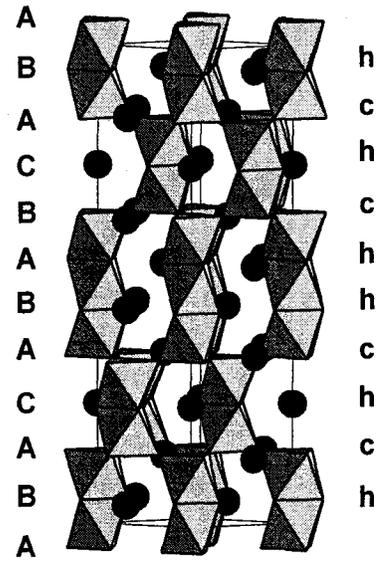
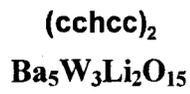
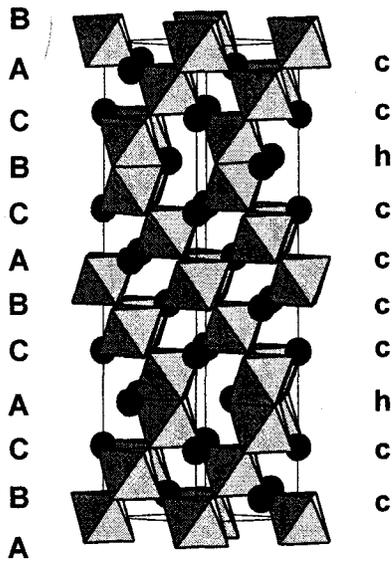
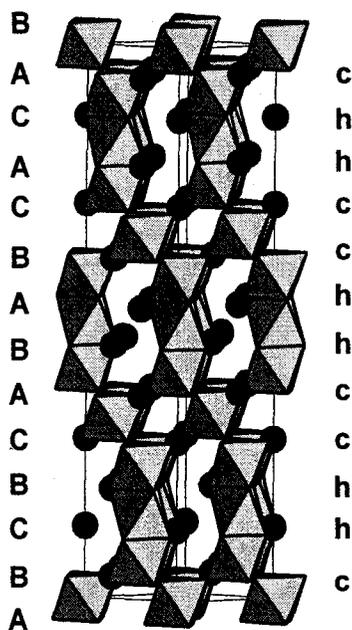


Figure C1.13b Polytypes 10H de la pérovskite

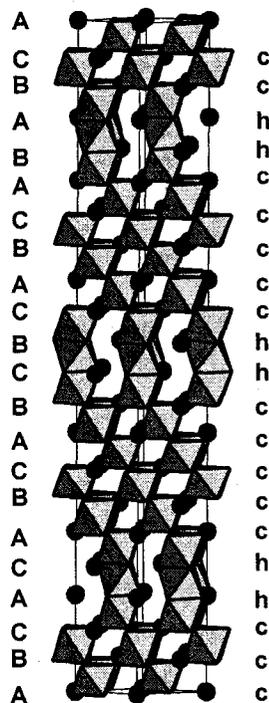
Partie C1. Les pérovskites : rappels bibliographiques

Type structural	Séquence couches	Composés	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace	Références
14H	(hchchcc) ₂	BaVO ₃	a = 5,650 b = 32,467	P6 ₃ /mmc	Chamberland 1971
15R	(chchc) ₃	SrMn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃	a = 5,449 c = 33,804	R $\bar{3}$ m	Cussen 1998
	(chhhh) ₃	BaMnO _{2,98}	a = 5,681 c = 35,377	R $\bar{3}$ m	Negas 1971
18R	(hcccc) ₃	Ba ₆ Nb ₄ Zr□O ₁₈	a = 5,821 c = 42,63	R $\bar{3}$ m	Schittenhelm 1980
		Ba ₆ Nb ₄ Ti□O ₁₈	a = 5,777 c = 42,460	R $\bar{3}$ m	Mössner 1985a
		Ba ₆ Lu _{0,5} Nb _{4,5} □O ₁₈	a = 5,822 c = 42,61	R $\bar{3}$ m	
		La ₆ Ti ₃ Fe ₂ □O ₁₈	a = 5,565 c = 37,74	R $\bar{3}$ m	German 1984
		Ba ₅ SrTa ₄ Zr□O ₁₈	a = 5,801 c = 42,535	R $\bar{3}$ m	Abakumov 1998
		Ba ₆ Ta ₄ Zr□O ₁₈	a = 5,817 c = 42,631		
		Ba ₂ La ₄ Ti ₅ □O ₁₈	a = 5,581 c = 41,056	R $\bar{3}$	Ténéze 2000a
		Ca ₂ La ₄ Ti ₅ □O ₁₈	a = 5,516 c = 39,79	R $\bar{3}$ m	German 1983
		Sr ₆ TiNb ₄ □O ₁₈	a = 5,644 c = 41,347	R3m	Drews 1997
		La ₆ Ti ₅ □O ₁₈	a = 5,569 c = 39,557	R $\bar{3}$ m	Bontchev 1993
21R	(ccchhccc) ₃	Ba ₇ Nb ₄ Ti ₂ □O ₂₁	a = 5,767 c = 49,485	R $\bar{3}$ m	Mössner 1986b
		Ba ₅ Sr ₂ Ta ₄ Zr ₂ □O ₂₁	a = 5,800 c = 49,604	R $\bar{3}$ m	Abakumov 1998
		Ba ₇ Ta ₄ Zr ₂ □O ₂₁	a = 5,821 c = 50,063		
24R	(h ₄ ch ₂ c) ₃	Ba ₈ Re ₂ W ₃ □ ₃ O ₂₄	a = 5,813 c = 55,525	R $\bar{3}$ m	Kemmler-Sack 1979c
27R	((hc) ₃ hcc) ₃	BaCrO ₃	a = 5,652 c = 62,75	R $\bar{3}$ m	Haradem 1980
	(h ₂ c ₃ h ₂ c ₂ ) ₃	Ba ₉ Nb ₆ W ₂ □O ₂₇	a = 5,793 c = 63,410	R $\bar{3}$ m	Kemmler-Sack 1980b
33R	(h ₂ c ₄ h ₂ c ₃ ) ₃	Ba ₁₁ TiNb ₈ □ ₂ O ₃₃	a = 5,786 c = 77,799	R $\bar{3}$ m	Ténéze 2001
54R	(h ₂ c ₃ h ₂ c ₂ ) ₆	La ₉ Ti ₇ □ ₂ O ₂₇	a = 5,565 c = 118,376	R $\bar{3}$ c	Bontchev 1993

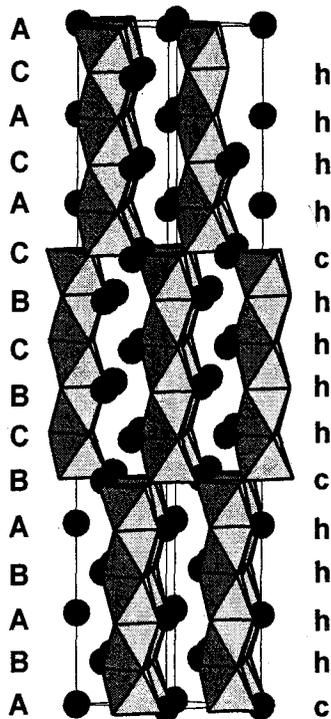
Tableau C1.5c Exemples de polytypes de la pérovskite (14H → 54R)



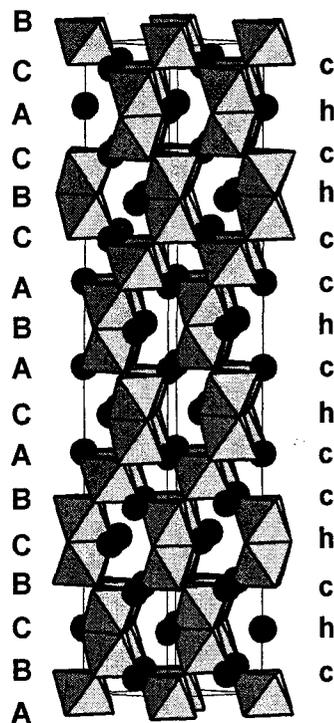
12R - (chhc)₃  
Ba₄ZrRu₃O₁₂



21R - (ccchhcc)₃  
Ba₇Ta₄Zr₂O₂₁



15R - (chhhh)₃  
BaMnO_{2.98}



15R - (chchc)₃  
SrMn_{0.9}Fe_{0.1}O₃

Figure C1.13c Exemples de polytypes R de la pérovskite

## V. PEROVSKITES HEXAGONALES DE TYPE 6H

Parmi les nouvelles phases que nous avons préparées (voir partie C2), il y a une pérovskite de type 6H au ruthénium (séquence (chc)₂). Les composés adoptant cette structure sont très nombreux. Les paramètres de maille des composés appartenant à cette classe sont de l'ordre de  $a_c\sqrt{2} \times a_c\sqrt{2} \times 2\sqrt{3} a_c$ . La formulation la plus répandue est  $A_3B'B_2O_9$ , elle correspond à la substitution du tiers des cations B par des cations B'. Cette famille dérive de la pérovskite cubique simple en intercalant toutes les deux couches c une couche h de manière à former un dimère  $B_2O_9$ . Les dimères  $B_2O_9$  sont connectés entre eux par l'intermédiaire d'un octaèdre  $B'O_6$  par mise en commun des sommets. L'ordre entre les cations B et B' est 2:1 ce qui est implicitement donné par l'arrangement des octaèdres : le cation B occupe les 2 positions dans le dimère  $B_2O_9$  et le cation B' occupe la seule position dans l'octaèdre  $B'O_6$  (figure C1.14).

Mais il arrive que les cations B et B' occupent à la fois les sites dimères et les sites octaédriques. Le composé le plus simple vérifiant cela est  $BaCrO_3$  où le cation chrome occupe tous les sites octaédriques [Chamberland 1983].  $Ba_3TiRu_2O_9$  bien qu'étant de formulation  $A_3B'B_2O_9$  est aussi un exemple montrant des sites octaédriques occupés par les deux cations titane et ruthénium [Verdoes 1985].

D'autres composés de formulation  $A_4B'B_3O_{12}$  ( $= A_3B'_{0,75} B_{2,25}O_9$ ) ou  $A_2B'BO_6$  ( $= A_3B'_{1,5} B_{1,5}O_9$ ) cristallisent dans la structure-type 6H.

Par exemple,  $Ba_4Ru_3LiO_{12}$  est une pérovskite hexagonale de paramètres de maille  $a = 5,783 \text{ \AA}$  et  $c = 14,192 \text{ \AA}$ . Elle cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Les cations ruthénium et lithium occupent les sites dimères et octaédriques. La distribution cationique entre Ru et Li est laissée libre dans ces deux sites mais contrainte par le rapport 1:1 [Battle 1992].

$Ba_2InRuO_6$  adopte la structure de la pérovskite hexagonale 6H. Les paramètres de maille sont  $a = 5,866 \text{ \AA}$  et  $c = 14,44 \text{ \AA}$ . Les atomes d'indium et de ruthénium se situent, comme dans le cas précédent, dans les sites dimères et octaédriques [Schaller 1981b].

Enfin, un dernier exemple dans lequel le ruthénium est substitué par un cation au même degré d'oxydation.  $\text{Ba}_3\text{NiRuSbO}_9$  cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Ces paramètres de maille sont  $a = 5,786 \text{ \AA}$  et  $c = 14,232 \text{ \AA}$ . Les sites dimères sont occupés à la fois par le ruthénium et l'antimoine [Lightfoot 1990b].

Le tableau C1.6a-d donne les phases au ruthénium cristallisant dans la structure type  $\text{BaCrO}_3$ . Le ruthénium constitue un élément très souvent étudié à cause des propriétés magnétiques susceptibles d'apparaître à basses températures. Dans la colonne répartition des cations dans les octaèdres est précisée la distribution des cations dans les dimères  $\text{M}_2\text{O}_9$  et les octaèdres  $\text{MO}_6$ , les sites entre parenthèses indiquent des sites mixtes. Les composés sont classés par degré d'oxydation du ruthénium.

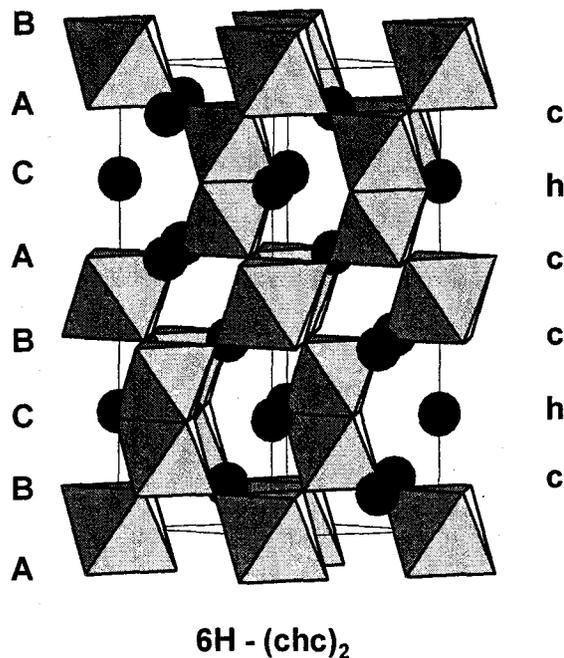


Figure C1.14 Pérovskite hexagonale 6H

Composés	Répartition des cations dans les octaèdres ; dimères (M/B)O ₆ ; (M/B) ₂ O ₉	Paramètres de maille a, b, c (Å), α, β, γ (°)	Groupe d'espace	Références
Ba ₃ TiRu ₂ O ₉	(Ti/Ru)O ₆ (Ti/Ru) ₂ O ₉	a = 5,715 b = 14,030	P6 ₃ /mmc	Verdoes 1985
Ba ₃ CeRu ₂ O ₉	CeO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,889 b = 14,648		
Ba ₃ PrRu ₂ O ₉	PrO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,885 b = 14,607	P6 ₃ /mmc	Doi 2001a
Ba ₃ TbRu ₂ O ₉	TbO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,836 b = 14,426		

 Tableau C1.6a Exemples de composés Ba₃M⁴⁺ Ru₂⁴⁺ O₉

Ba ₃ InRu ₂ O ₉	InO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,839 b = 14,34	P6 ₃ /mmc	Schaller 1981b
Ba ₃ YRu ₂ O ₉	YO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,987 b = 14,464		
Ba ₃ GdRu ₂ O ₉	GdO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,895 b = 14,592	P6 ₃ /mmc	Rath 1994
Ba ₃ YbRu ₂ O ₉	YbO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,858 b = 14,432		
Ba ₃ YPt _{0,5} Ru _{1,5} O ₉	YO ₆ (Pt/Ru) ₂ O ₉	a = 5,885 b = 14,56	P6 ₃ /mmc	Mössner 1982
Ba ₃ YPtRuO ₉	YO ₆ (Pt/Ru) ₂ O ₉	a = 5,888 b = 14,70	P6 ₃ /mmc	Kemmler-Sack 1981c
Ba ₃ BiRu ₂ O ₉	BiO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,943 b = 10,282 c = 14,745 β = 91,07	C2/c	Darriet 1993a
Ba ₃ SmRu ₂ O ₉	SmO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,914 b = 14,651		
Ba ₃ DyRu ₂ O ₉	DyO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,880 b = 14,506	P6 ₃ /mmc	Müller-Buschbaum 1996
Ba ₃ ErRu ₂ O ₉	ErO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,874 b = 14,470		
Ba ₃ SmIrRuO ₉	SmO ₆ (IrRu) ₂ O ₉	a = 5,925 b = 14,73	P6 ₃ /mmc	Thumm 1981
Ba ₃ NdRu ₂ O ₉ (>120 K)	NdO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,932 b = 14,759	P6 ₃ /mmc	Doi 2001b
Ba ₃ LaRu ₂ O ₉	LaO ₆ RuO ₆	a = 5,958 b = 15,006		
Ba ₃ EuRu ₂ O ₉	EuO ₆ RuO ₆	a = 5,913 b = 14,637	P6 ₃ /mmc	Doi 2002
Ba ₃ LuRu ₂ O ₉	LuO ₆ RuO ₆	a = 5,854 b = 14,416		

 Tableau C1.6b Exemples de composés Ba₃M³⁺ B₂^{4,5+} O₉

Ba ₄ MgRu ₃ O ₁₂	(Mg/Ru)O ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,751 b = 14,112	P6 ₃ /mmc	Battle 1992
Ba ₄ ZnRu ₃ O ₁₂	(Zn/Ru)O ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,758 b = 14,128		

 Tableau C1.6c Exemples de composés Ba₄M²⁺ Ru₃^{4,66+} O₁₂ (= Ba₃M_{3/4}²⁺ Ru_{9/4}^{4,66+} O₉)

Composés	Répartition des cations dans les octaèdres ; dimères (M/B)O ₆ ; (M/B) ₂ O ₉	Paramètres de maille a, b, c (Å), α, β, γ (°)	Groupe d'espace	Références
Ba ₃ NiRu ₂ O ₉ (5K)	NiO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,726 b = 14,060	P6 ₃ /mmc	Lighfoot 1990a
Ba ₃ ZnRu ₂ O ₉ (5K)	ZnO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,755 b = 14,133		
Ba ₃ CoRu ₂ O ₉ (5K)	CoO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,746 b = 9,918 c = 14,086	Cmcm	
Ba ₃ MgRu ₂ O ₉	MgO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,765 b = 14,13	P6 ₃ /mmc	Darriet 1976
Ba ₃ CaRu ₂ O ₉	CaO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,900 b = 14,57		
Ba ₃ CdRu ₂ O ₉	-	a = 5,875 b = 14,48		
Ba ₃ SrRu ₂ O ₉	-	a = 5,925 b = 10,26 c = 15,02 β = 91,26	C2/c	
Ba ₃ InRu ₂ O ₉	InO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,818 b = 14,306	P6 ₃ /mmc	Rijssenbeek 1999
Ba ₃ CoRu ₂ O ₉	CoO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,751 b = 14,123		
Ba ₃ NiRu ₂ O ₉	NiO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,742 b = 14,104		
Ba ₃ FeRu ₂ O ₉	(Fe/Ru)O ₆ (Fe/Ru) ₂ O ₉	a = 5,725 b = 14,065		
Ba ₃ CuRu ₂ O ₉	CuO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,672 b = 10,172 c = 14,157	Cmcm	
Ba ₃ NiSbRuO ₉	NiO ₆ (Sb/Ru) ₂ O ₉	a = 5,786 b = 14,232	P6 ₃ /mmc	Lighfoot 1990b
Ba ₃ CoIr _{0,25} Ru _{1,75} O ₉	CoO ₆ (Ir/Ru) ₂ O ₉	a = 5,753 b = 14,139	P6 ₃ /mmc	Battle 1995
Ba ₃ CoIr _{0,5} Ru _{1,5} O ₉	CoO ₆ (Ir/Ru) ₂ O ₉	a = 5,756 b = 14,161		
Ba ₃ CoIrRuO ₉	CoO ₆ (Ir/Ru) ₂ O ₉	a = 5,755 b = 14,190		
Ba ₃ CoIr _{1,5} Ru _{0,5} O ₉	CoO ₆ (Ir/Ru) ₂ O ₉	a = 5,756 b = 14,233		
Ba ₃ CoIr _{1,85} Ru _{0,15} O ₉	CoO ₆ (Ir/Ru) ₂ O ₉	a = 5,758 b = 14,269		
Ba ₃ (Ca _{0,8} Sr _{0,2} )Ru ₂ O ₉	(Ca/Sr)O ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,907 b = 14,600		
Ba ₃ Ca(Ta _{0,5} Ru _{1,5} )O ₉	CaO ₆ (Ta/Ru) ₂ O ₉	a = 5,919 b = 14,652	P6 ₃ /mmc	Scheske 1993a
Ba ₃ Ca(Ir _{1,5} Ru _{0,5} )O ₉	CaO ₆ (Ir/Ru) ₂ O ₉	a = 5,906 b = 14,688		
Ba ₃ SrRu ₂ O ₉	SrO ₆ Ru ₂ O ₉	a = 5,961 b = 10,305 c = 15,076 β = 91,18	C2/c	Zandbergen 1984
Ba ₂ InRuO ₆ (=Ba ₃ In _{3/2} Ru _{3/2} O ₉ )	(In/Ru)O ₆ (In/Ru) ₂ O ₉	a = 5,866 b = 14,44	P $\bar{3}$ m1	Schaller 1981b
Ba ₂ CoRuO ₆ (=Ba ₃ Co _{3/2} Ru _{3/2} O ₉ )	CoO ₆ (Co/Ru) ₂ O ₉	a = 5,726 b = 14,059	P6 ₃ /mmc	Kim 1995
Ba ₄ LiRu ₃ O ₁₂ (=Ba ₃ Li _{3/4} Ru _{9/4} O ₉ )	(Li/Ru)O ₆ (Li/Ru) ₂ O ₉	a = 5,783 b = 14,192	P6 ₃ /mmc	Battle 1992

Tableau C1.6d Exemples de composés contenant du ruthénium au degré d'oxydation 5+

Dans le tableau C1.7 sont reportés quelques exemples de phases ne contenant pas de ruthénium cristallisant dans la structure pérovskite de type 6H.

Composés	Paramètres de maille a, b, c (Å) et $\alpha, \beta, \gamma$ (°)	Groupe d'espace	Références				
Ba ₃ SrNb ₂ O ₉ Ba ₃ SrTa ₂ O ₉	a = 6,070 c = 15,376 a = 6,078 c = 15,336	P6 ₃ /mmc	Zandbergen 1983				
Ba ₃ ErMn ₂ O ₉	a = 5,823 b = 10,099 c = 14,409			Cmc2 ₁	Rabbow 1994		
Ba ₄ Ir ₃ LiO ₁₂ Ba ₄ Ir ₃ NaO ₁₂ Ba ₄ Ir ₃ MgO ₁₂ Ba ₄ Ir ₃ YO ₁₂ Ba ₄ Ir ₃ LuO ₁₂ Ba ₄ Ir ₃ CeO ₁₂ Ba ₄ Ir ₃ ZrO ₁₂	a = 5,805 c = 14,399 a = 5,870 c = 14,608 a = 5,785 c = 14,359 a = 5,883 c = 14,260 a = 5,858 c = 14,547 a = 5,900 c = 14,726 a = 5,808 c = 14,432	P6 ₃ /mmc	Gore 1996				
Ba ₃ Sb ₂ MgO ₉ Ba ₃ Sb ₂ MnO ₉ Ba ₃ Sb ₂ CoO ₉ Ba ₃ Sb ₂ NiO ₉ Ba ₃ Sb ₂ CuO ₉ Ba ₃ Sb ₂ ZnO ₉	a = 5,900 c = 14,726 a = 5,808 c = 14,432 a = 5,858 c = 14,465 a = 5,834 c = 14,395 a = 5,806 c = 14,320 a = 5,861 c = 14,450			P6 ₃ /mmc	Treiber 1982a		
Ba ₃ Ir ₂ CoO ₉ Ba ₃ Ir ₂ NiO ₉	a = 5,763 c = 14,30 a = 5,762 c = 14,295					P6 ₃ /mmc	Treiber 1982b
Ba ₃ Ir ₂ SmO ₉ Ba ₃ Ir ₂ YO ₉	a = 5,925 c = 14,785 a = 5,885 c = 14,627						
Ba ₃ Fe ₂ WO ₉ Ba ₃ Co ₂ WO ₉	a = 5,770 c = 14,140 a = 5,728 c = 14,05					P6 ₃ /mmc	Seveque 1969 Harari 1974

Tableau C1.7 Exemples de pérovskites de type 6H ne contenant pas de ruthénium

### *Phases de structure type 6 H non stœchiométriques*

Il existe aussi des phases qui adoptent la structure pérovskite de type BaCrO₃ mais avec des lacunes en oxygène. Ces lacunes sont désordonnées au niveau des couches [BaO₃] de type hexagonal. Plusieurs composés isostructuraux appartiennent à cette catégorie (tableau C1.8).

Composés	a (Å)	b (Å)	Groupe d'espace	Références
$\alpha$ -Ba ₂ ScAlO ₅	5,796	14,540	P6 ₃ /mmc	Rath 1992
Ba ₆ Rh ₄ Al ₂ O ₁₅	5,865	14,626		
Ba ₆ Rh _{2,33} Yb ₂ Al _{1,67} O ₁₅	5,854	14,660	P $\bar{6}$ m2	Schlüter 1993b
Ba _{5,5} Ca _{0,5} Rh ₂ Y ₂ Al ₂ O ₁₅	5,859	14,691		
Ba ₆ Al ₂ Rh ₂ Ho ₂ O ₁₅	5,872	14,694	P $\bar{6}$ m2	Schlüter 1993c

Tableau C1.8 Exemples de pérovskites de type 6H non stœchiométriques

BaFeO_{2,79} cristallise également dans la structure 6H avec une séquence d'empilement des couches (chc)₂. Les paramètres de maille sont a = 5,677 Å, c = 13,976 Å et le groupe d'espace est P6₃/mmc [Jacobson 1976]. La distribution des lacunes d'oxygène dans les couches [AO₃] a été déterminée comme suit : les couches hexagonales ont une composition BaO_{2,5} alors que les couches cubiques ont une composition BaO_{2,835}.

BaMn_{0,767}Fe_{0,233}O_{2,87} et BaMnO_{2,87} adoptent une structure type 6H également déficitaire en oxygène mais l'empilement des couches est hhhhc [Caignaert 1988] et [Negas 1970] (figure C1.15). Les paramètres de maille respectifs sont a = 5,687 Å, c = 14,167 Å et a = 5,683 Å, c = 14,096 Å. Les affinements structuraux ont été effectués dans le groupe d'espace P $\bar{6}$ m2. Les lacunes en oxygène sont localisées au niveau de la couche h séparant les deux couches c.

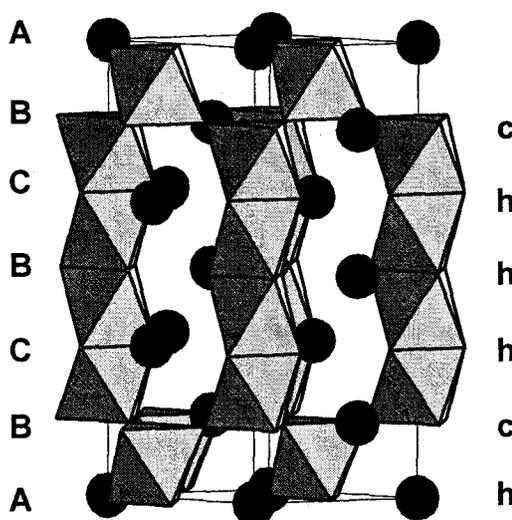


Figure C1.15 Pérovskite hexagonale 6H - hchhhc

## VI. STRUCTURE DERIVEES DE LA PEROVSKITE HEXAGONALE

*Empilement de couches mixtes  $[AX_3]$  et  $[A_nX_m]$ ,  $n+m \leq 4$* 

J. Darriet et A. Subramanyam [1995] ont décrit les phases dérivées de la pérovskite dont les structures sont formées de l'empilement de couches mixtes  $[AX_3]$  et  $[A_nX_m]$  avec  $n+m \leq 4$ . Nous allons rappeler ci-dessous leurs descriptions. Comme pour les pérovskites cubiques ou hexagonales, le paramètre  $a_{\text{hex}}$  de telles phases est reliée au paramètre  $a_{\text{cub}}$  par la relation  $a_{\text{hex}} \sim \sqrt{2} a_{\text{cub}}$  et le paramètre  $c_{\text{hex}}$  est relié directement au nombre de couches de l'empilement. Les différents types de couches mis en évidence sont représentés figure C1.16. La transformation entre deux types de couches est obtenue à partir de relations cristallographiques simples. Par exemple, partant de la couche  $[AX_3]$ , il suffit de remplacer trois atomes X par deux positions en  $1/3$ ,  $2/3$  et  $2/3$ ,  $1/3$  pour obtenir la couche  $[AX_2]$  moins compacte.

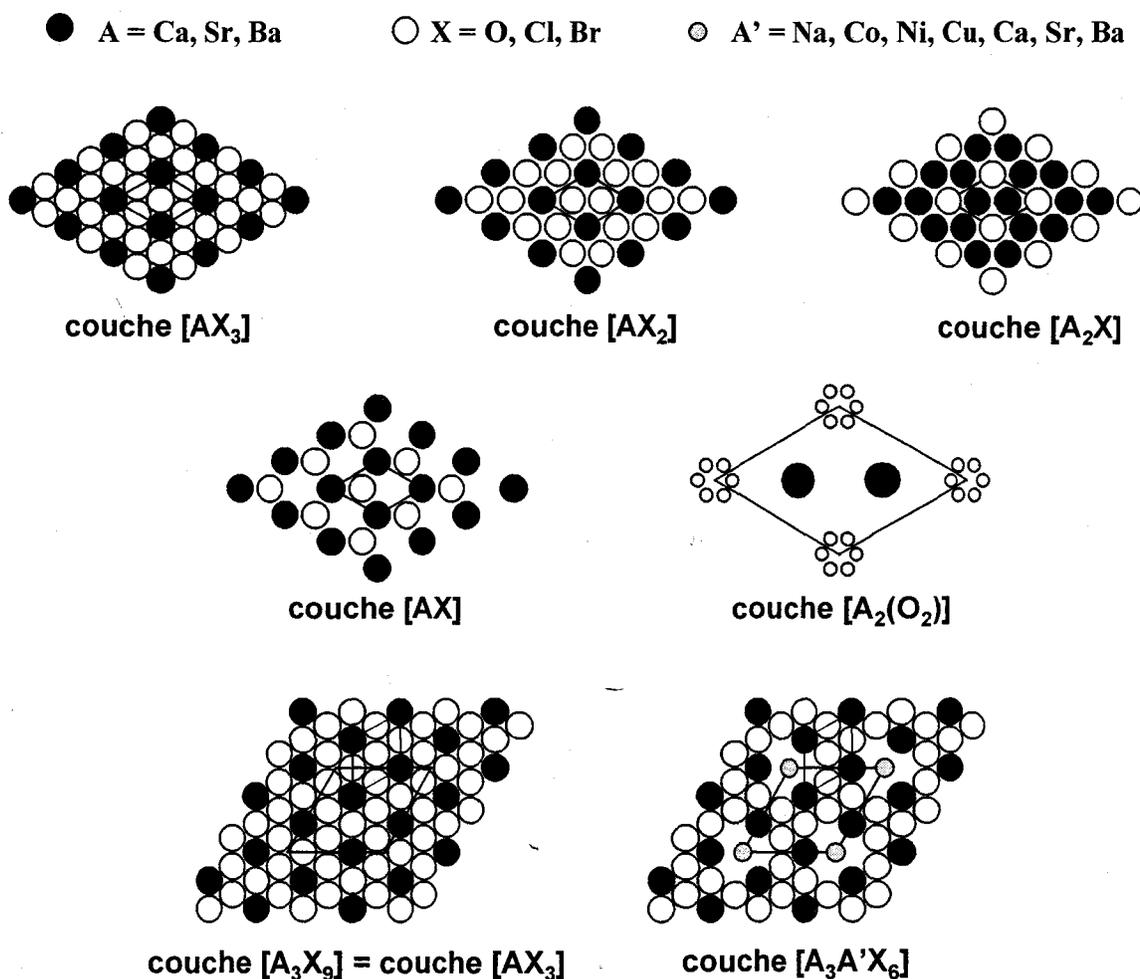


Figure C1.16 Représentation des différentes couches

Avant de donner des exemples d'empilement de couches  $[AX_3]$  et  $[A_nX_m]$ ,  $n+m \leq 4$ , nous allons présenter deux cas particuliers : le premier traite d'un composé décrit par un empilement de couches mixtes  $[O_4]$  et  $[AO_3]$ , le second montre des composés comportant un empilement où deux couches consécutives sont de même type.

### 1. Empilement de couches mixtes $[BaO_3]$ et $[O_4]$

Supposons le cas d'un dimère formé par un empilement BAB de couches  $[AO_3]$  (figure C1.17a). Si les couches  $[AO_3]$  de part et d'autre la couche h sont remplacées par des couches  $[O_4]$ , un dimère est toujours créé mais, en plus, des tétraèdres reliés entre eux par une face pour former des bipyramides à base triangulaire sont constitués. Ce type d'empilement composé de couches  $[AO_3]$  et  $[O_4]$  se retrouve dans de nombreuses phases notamment dans les ferrites hexagonaux.

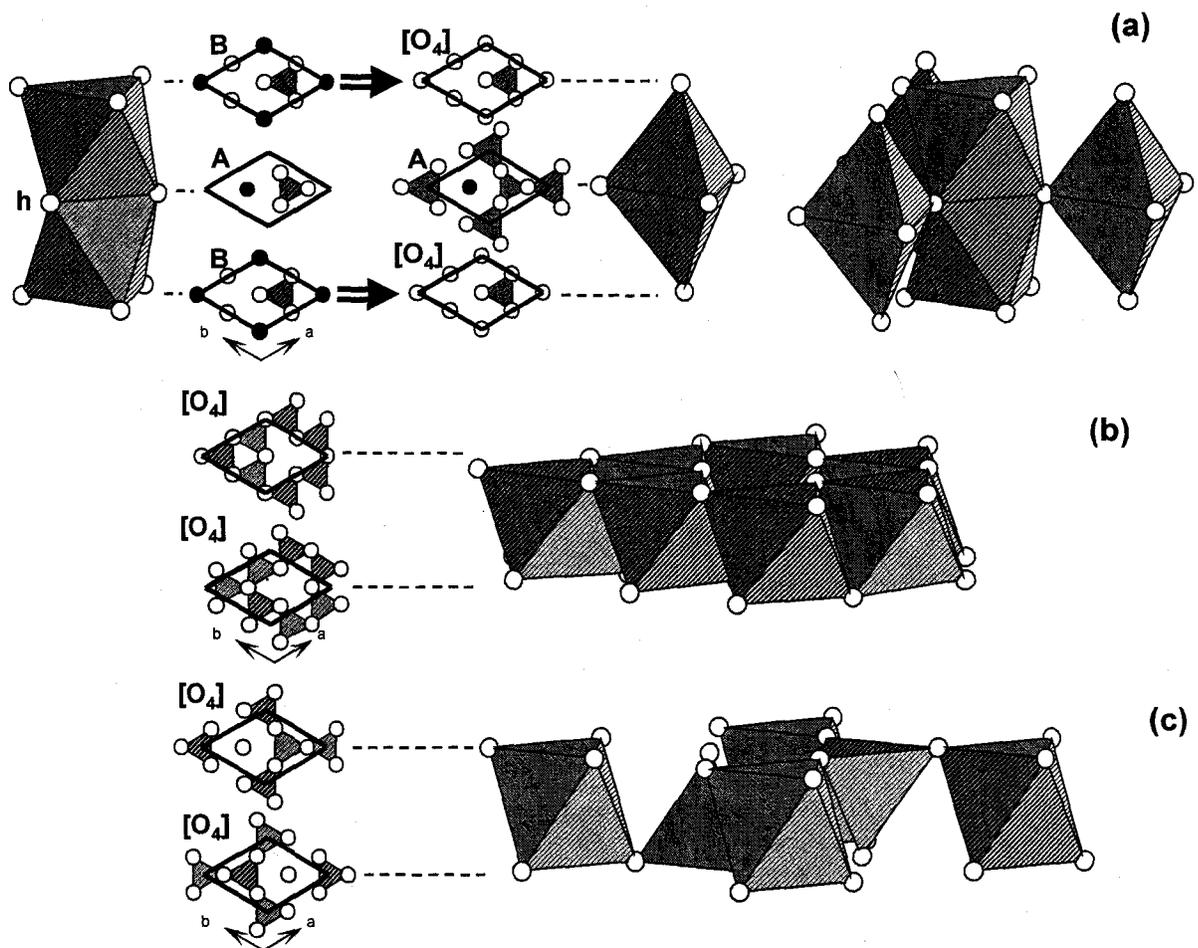


Figure C1.17 (a) Représentation schématique des polyèdres obtenus suite au remplacement de deux couches  $[BaO_3]$  par deux couches  $[O_4]$  ; (b, c) exemples de polyèdres obtenus par l'empilement de deux couches  $[O_4]$  et rencontrés dans la structure spinelle

L'exemple le plus connu est le ferrite de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (appelé magnétoplombite). Les paramètres de maille sont  $a = 5,80 \text{ \AA}$  et  $c = 23,18 \text{ \AA}$  et la structure a été affinée dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  [Aleshko-Ozhevsky 1969]. La structure résulte de l'empilement consécutif de 4 couches  $[\text{O}_4]$  et d'une couche  $[\text{BaO}_3]$  (figure C1.18).

Au sein des blocs de couches  $[\text{O}_4]$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent à la fois les sites octaédriques et les sites tétraédriques comme dans la structure spinelle (figures C1.17b, c). Entre une couche  $[\text{BaO}_3]$  et deux couches  $[\text{O}_4]$ , il y a formation d'un dimère  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  et d'une bipyramide à base triangulaire  $\text{FeO}_5$  (figure C1.17a).

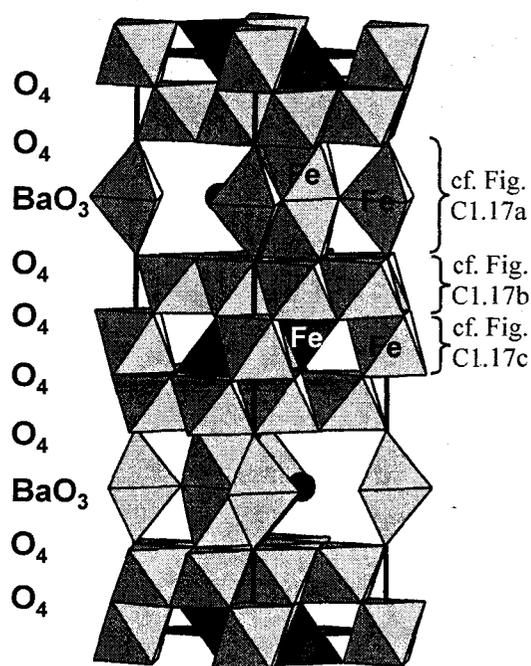


Figure C1.18 Structure de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

## 2. Empilement avec deux couches consécutives identiques

Dans les pérovskites hexagonales, l'empilement est tel que deux couches successives sont toujours de type différent. Il en résulte la création d'un seul site octaédrique pour les cations B entre les couches  $[\text{AO}_3]$ . Sur la figure C1.19, les deux couches consécutives C-A ou A-B forment un octaèdre.

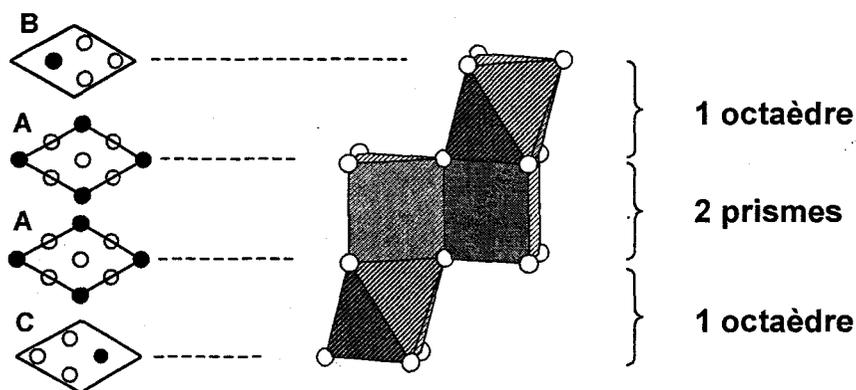
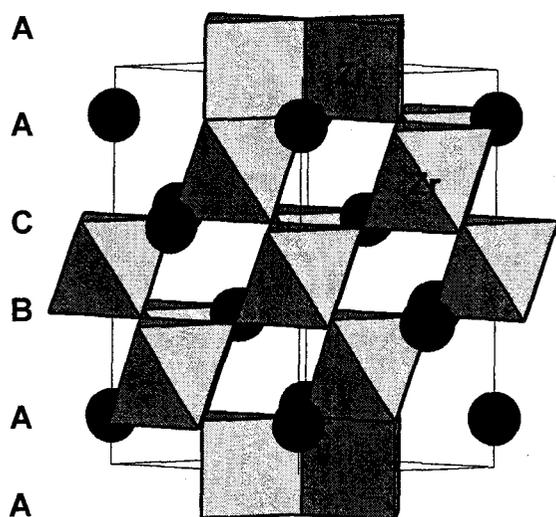
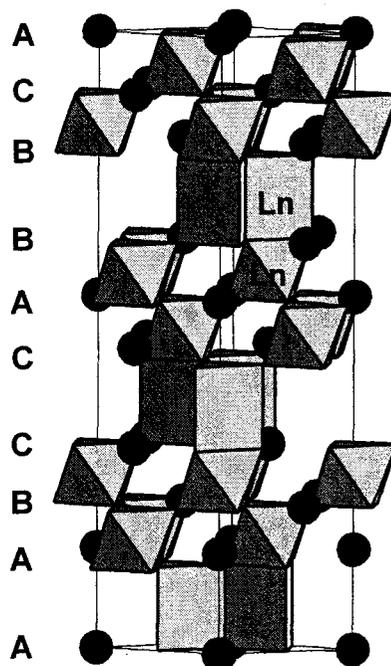


Figure C1.19 Représentation schématique des polyèdres obtenus en considérant deux couches successives identiques (ici A-A)

Dans le cas d'un empilement où deux couches successives sont de type identique et si les deux couches de part et d'autre sont de type différent, deux sites prismatiques sont créés entre les couches de même type. Les cations occupant ces sites prismatiques qui partagent une arête entre eux et une face avec un octaèdre doivent avoir une taille assez importante pour minimiser les forces coulombiennes entre les deux couches de même type.

Les phases  $K_4Zr_5O_{12}$  et  $Ba_3Ln_4O_9$  ( $Ln = Sc, Y, Dy-Lu$ ) présente ce type de particularité (tableau C1.9).  $K_4Zr_5O_{12}$  peut être décrit par un empilement de quatre couches  $[KO_3]$  avec une séquence A-A-B-C (figure C1.20). Les ions zirconium occupent à la fois les sites tétraédriques et prismatiques.  $Ba_3Ln_4O_9$  peut se décrire par un empilement de neuf couches  $[BaO_3]$  selon la séquence A-A-B-C-C-A-B-B-C. Les ions lanthanides se situent dans les sites octaédriques et prismatiques (figure C1.21).

Figure C1.20 Structure de  $K_4Zr_5O_{12}$ Figure C1.21 Structure de  $Ba_3Ln_4O_9$   
( $Ln = Sc, Y, Dy-Lu$ )

Composés	a (Å)	b (Å)	Groupe d'espace	Références
$K_4Zr_5O_{12}$	5,821	10,437	$P\bar{3}m1$	Gatehouse 1980
$Ba_3Sc_4O_9$	5,783	23,678	$R\bar{3}m$	Spitsyn 1968
$Ba_3Y_4O_9$	6,111	25,185	$R\bar{3}m$	Kovba 1983
$Ba_3Ho_4O_9$	6,097	25,136	R3	Müller-Buschbaum
$Ba_3Tm_4O_9$	6,056	24,957	R3	1990a
$Ba_3Dy_4O_9$	6,129	25,282	R3	Müller-Buschbaum 1993
$Ba_3Er_4O_9$	6,086	25,077	R3	
$Ba_3Yb_4O_9$	6,042	24,859	R3	Krüger 1983
$Ba_3Lu_4O_9$	6,03	24,753	R3	Krüger 1984

Tableau C1.9 Exemples de composés comportant des couches  $[BaO_3]$  et au moins deux couches successives identiques

### 3. Empilement de couches mixtes $[\text{BaO}_3]$ et $[\text{BaO}]$

Admettons un dimère  $[\text{M}_2\text{O}_9]$  créé par une couche  $[\text{BaO}_3]_h$  de type A entourée de deux couches  $[\text{BaO}_3]_c$  de type B (figure C1.22).

Si les trois atomes d'oxygène de la couche h sont remplacés par un seul atome situé en  $1/3, 2/3$  pour former une couche  $[\text{BaO}]$ , l'environnement des cations de part de d'autre de la couche h est maintenant constitué de quatre atomes d'oxygène, trois provenant de la couche c et un issu de la couche  $[\text{BaO}]$ . L'environnement créé est un environnement tétraédrique et les deux tétraèdres reliés par un sommet forment un groupement  $\text{M}_2\text{O}_7$ .

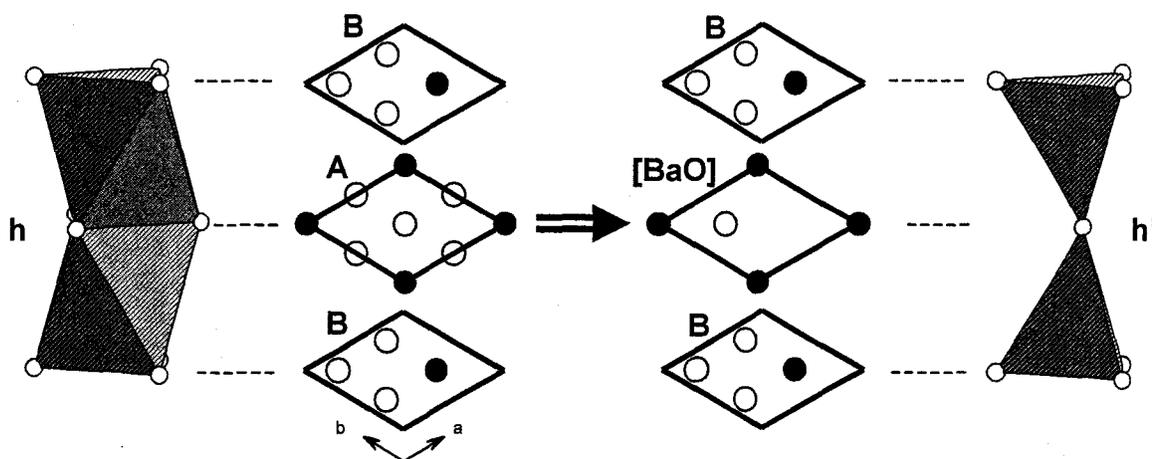


Figure C1.22 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche  $[\text{BaO}_3]$  par une couche  $[\text{BaO}]$

Cet empilement de couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaO}]$  conduisant à la formation de deux tétraèdres reliés par un sommet se retrouve dans plusieurs composés.

La variété  $\beta$  de  $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$  [Shpanchenko 1990] est la structure la plus simple ayant un empilement mixtes de couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaO}]$ . La structure dérive de la pérovskite hexagonale de type 8H. Les paramètres de maille de ces deux structures sont du même ordre de grandeur (tableau C1.10). La séquence est  $(\text{ccch}')_2$  et les sites tétraédriques sont obtenus en remplaçant la couche  $[\text{BaO}_3]_h$  par une couche  $[\text{BaO}]_{h'}$ . Ce sont les atomes d'aluminium qui occupent le centre des tétraèdres. Le scandium se situe dans les sites octaédriques entre deux couches c (figure C1.23).

$\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  [Müller-Buschbaum 1994] adopte le même type de structure, l'atome d'aluminium se situant toujours dans les sites tétraédriques (figure C1.23).

Composés	A (Å)	b (Å)	Groupe d'espace	Références
$\beta$ -Ba ₂ ScAlO ₅	5,794	19,353	P6 ₃ /mmc	Shpanchenko 1990
Ba ₂ InAlO ₅	5,781	19,625	P6 ₃ /mmc	Müller-Buschbaum 1990b
Ba ₂ CrTaO ₆ (8 H)	5,738	18,783	P6 ₃ /mmc	Choy 1993

Tableau C1.10 Paramètres de maille de composés comportant des couches [BaO₃] et [BaO] et de la pérovskite 8H associée

La structure de Ba₅In₂Al₂ZrO₁₃ [Shpanchenko 1994] et les composés Ba_{5-y}Sr_yR_{2-x}Al₂Zr_{1+x}O_{13+1/2x} avec R = Gd-Lu, Y, Sc [Shpanchenko 1995] comportent également des couches [BaO₃] et [BaO]. Elles dérivent de la pérovskite hexagonale de type 10H, la séquence est (ccc'h')₂ (figure C1.24). Les paramètres de maille de la phase obtenue à partir de l'empilement des couches [BaO₃] et [BaO] sont équivalents de ceux de la pérovskite hexagonale ayant le même nombre de couches (tableau C1.11).

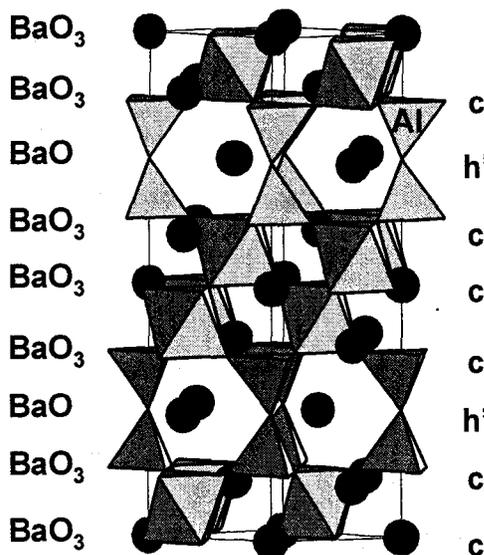


Figure C1.23 Structure de  $\beta$  Ba₂ScAlO₅ et Ba₂InAlO₅

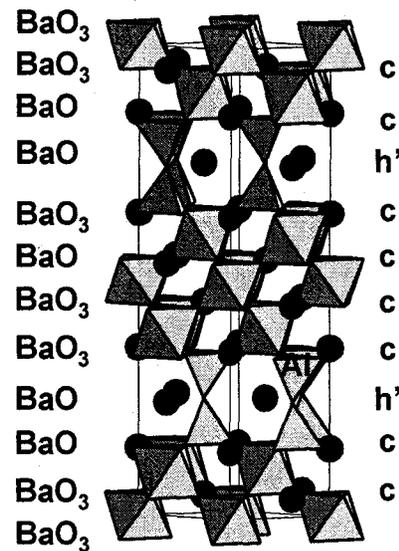


Figure C1.24 Structure de Ba₅In₂Al₂ZrO₁₃ et des composés Ba_{5-y}Sr_yR_{2-x}Al₂Zr_{1+x}O_{13+1/2x} avec R = Gd-Lu, Y, Sc

En remplaçant la couche h par une couche [BaO], des sites tétraédriques sont créés de part et d'autre cette couche. Il semble évident que ce type de raisonnement peut s'appliquer pour d'autres séquences plus grande mais à notre connaissance aucune n'a été caractérisée à ce jour.

Composés	A (Å)	b (Å)	Groupe d'espace	Références
Ba ₅ In ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5,871	24,445	P6 ₃ /mmc	Shpanchenko 1994
Ba ₅ Gd ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5,981	24,771	P6 ₃ /mmc	Shpanchenko 1995b
Ba ₅ Dy ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5,947	24,817		
Ba ₅ Ho ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5,955	24,709		
Ba ₅ Er ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5,946	24,672		
Ba ₅ Tm ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5,935	24,635		
Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5,927	24,603		
Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5,926	24,611		
Ba ₅ Y ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5,950	24,70		
Ba ₅ Sc _{1,33} Al ₂ Zr _{1,67} O _{13,33}	5,849	24,29	P6 ₃ /mmc	
Ba _{4,5} Sr _{0,5} Sc _{1,33} Al ₂ Zr _{1,67} O _{13,33}	5,798	23,755		
Ba ₅ W ₅ Li ₂ O ₁₅ (10 H)	5,761	23,719	P6 ₃ mc	Jendrek 1975 Jacobson 1974

Tableau C1.11 Paramètres de maille de composés comportant des couches [BaO₃] et [BaO] et de la pérovskite 10H associée

#### 4. Empilement de couches mixtes [BaO₃] et [BaOCl]

La couche [BaO₃] est remplacée par une couche [BaOCl]. Ce cas peut être directement rapprochée du précédent. L'atome d'oxygène de la couche [BaOCl] joue le même rôle que celui de la couche [BaO], à savoir qu'il contribue à la formation de deux tétraèdres reliés par un sommet. L'atome de chlore n'intervient pas dans l'environnement des cations (figure C1.25).

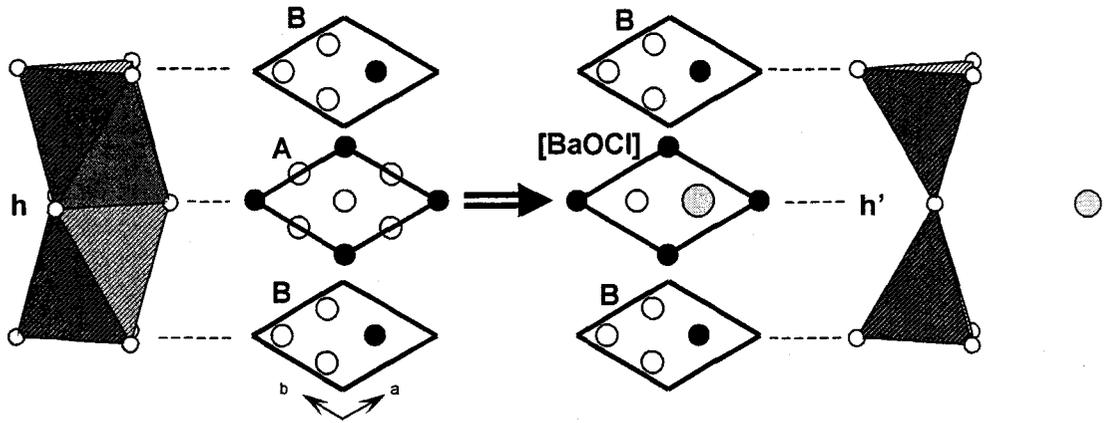


Figure C1.25 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche  $[\text{BaO}_3]$  par une couche  $[\text{BaOCl}]$

Cet empilement de couche  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaOCl}]$  est rencontré dans les structures de  $\text{Ba}_5\text{IrIn}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}$  [Neubacher 1992],  $\text{Ba}_{10}\text{Fe}_8\text{Pt}_2\text{Cl}_2\text{O}_{25}$  [Leib 1987] et  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$  [Yamaura 2001]. Ces structures dérivent de la pérovskite hexagonale 10H avec une séquence d'empilement  $(\text{hhhc})_2$ . A nombre de couches identiques, les paramètres de maille sont proches (tableau C1.12). La couche h entre les deux couches c est remplacée par une couche  $[\text{BaOCl}]$ . Les deux atomes M sont entourés chacun de quatre atomes d'oxygène formant deux tétraèdres reliés par un sommet (figure C1.26).

Composés	A (Å)	b (Å)	Groupe d'espace	Références
$\text{Ba}_5\text{IrIn}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}\text{Cl}$	5,86	25,101	$P6_3/mmc$	Neubacher 1992a
$\text{Ba}_{10}\text{Fe}_8\text{Pt}_2\text{Cl}_2\text{O}_{25}$	5,803	24,997	$P6_3/mmc$	Leib 1987
$\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$	5,6980	24,469	$P6_3/mmc$	Yamaura 2001

Tableau C1.12 Exemples de composés comportant des couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaOCl}]$

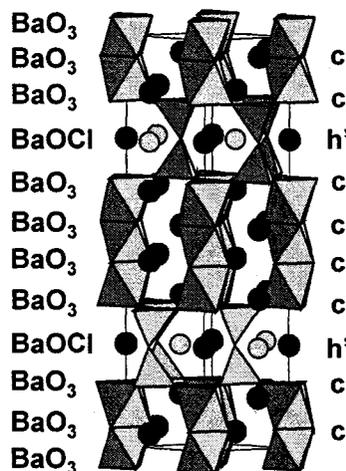


Figure C1.26 Structure de  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$

*Structure de  $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$* 

La structure de  $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$  [Shpanchenko 1991] résulte d'un empilement de couches  $[BaO_3]$  et  $[BaO]$  et également de couches consécutives de même type. Les paramètres de maille sont  $a = 5,806 \text{ \AA}$  et  $c = 35,248 \text{ \AA}$ , le groupe d'espace est  $P6_3/mmc$ . Les scandium occupent les sites octaédriques et prismatiques alors que les atomes d'aluminium se situent dans les sites tétraédriques. La structure peut se décrire à partir de deux blocs  $\beta$ - $Ba_2ScAlO_5$  séparés par un bloc de type  $Ba_3Sc_4O_9$  (figure C1.27).

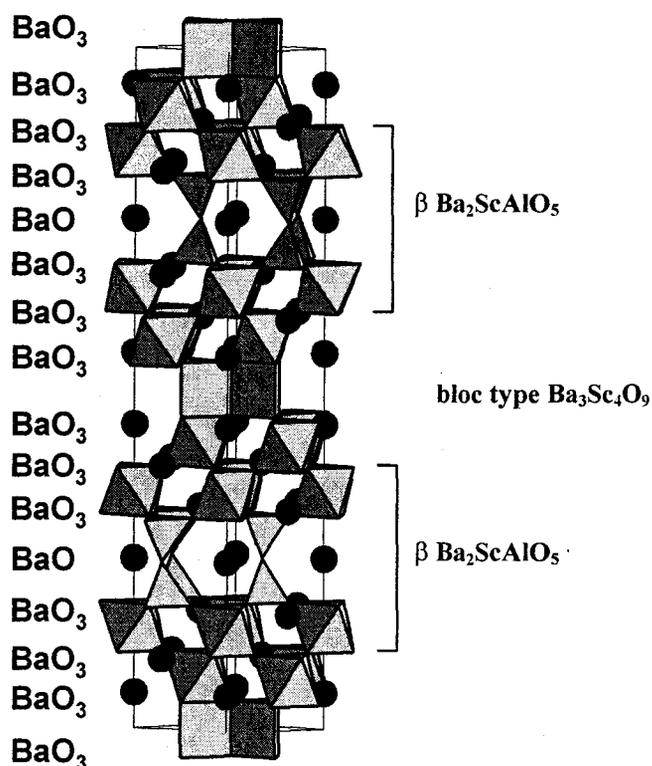


Figure C1.27 Structure de  $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$

### 5. Empilement de couches mixtes $[BaO_3]$ et $[Ba_2O]$

Considérons le cas d'une couche  $[BaO_3]$  de type C entourée de deux couches de même type qui sont entourées de deux couches différentes (figure C1.28). Si cette couche est remplacée par une couche  $[Ba_2O]$ , on retrouve le cas où deux couches de même type se succèdent (figure C1.19). L'atome d'oxygène de la couche  $[Ba_2O]$  n'intervient pas dans l'environnement des cations et les atomes de baryum occupent le centre des sites prismatiques créés par la succession de deux couches de type identique (figure C1.28).

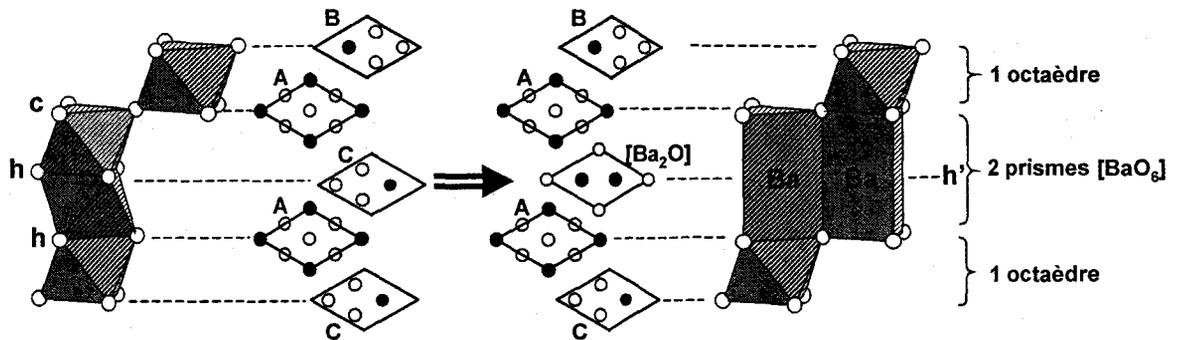


Figure C1.28 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche  $[\text{BaO}_3]$  entourée de deux couches identiques par une couche  $[\text{Ba}_2\text{O}]$

$\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$  [Dussarrat 1994] adopte ce genre de structure. Les paramètres de maille sont  $a = 5,958 \text{ \AA}$  et  $c = 18,045 \text{ \AA}$ . La structure a été affinée dans le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . Huit couches sont nécessaires pour décrire la maille. La structure peut être décrite par un empilement de trois couches  $[\text{BaO}_3]$  de séquence (chc) et d'une couche  $[\text{Ba}_2\text{O}]$ . Les dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  partagent une face avec des prismes qui sont reliés entre eux par une arête (figure C1.29).

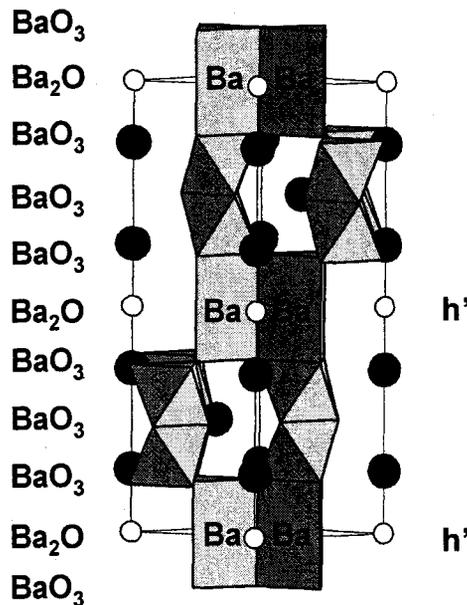


Figure C1.29 Structure de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$

## 6. Empilement de couches mixtes $[\text{BaO}_3]$ et $[\text{Ba}_2(\text{O}_2)]$

Ce cas ressemble au cas précédent, la différence est que les atomes d'oxygène de la couche  $[\text{Ba}_2\text{O}]$  sont remplacés par des ions peroxydes  $(\text{O}_2)^{2-}$  pour former la couche  $[\text{Ba}_2(\text{O}_2)]$  (figure C1.30).

Le seul oxyde connu à ce jour comportant un empilement de couches mixtes  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{Ba}_2(\text{O}_2)]$  est  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9(\text{O}_2)$  [Grasset 1997]. La structure est composée de la séquence de trois couches  $[\text{BaO}_3]$  et d'une couche  $[\text{Ba}_2(\text{O}_2)]$  (figure C1.31). Les paramètres de maille sont  $a = 5,947 \text{ \AA}$  et  $c = 18,043 \text{ \AA}$ , l'affinement de la structure a été mené dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . La couche  $[\text{Ba}_2(\text{O}_2)]$  est représentée dans le plan  $ab$  (figure C1.30). L'oxygène proche de l'origine occupe un site à 12 positions équivalentes avec un taux d'occupation de  $1/3$ . Il en résulte que ces atomes d'oxygène sont groupés par 2 et forment des ions peroxydes  $(\text{O}_2)^{2-}$ . Il existe trois possibilités d'orienter les paires  $(\text{O}_2)^{2-}$  (celles-ci sont représentées sur la figure C1.30).

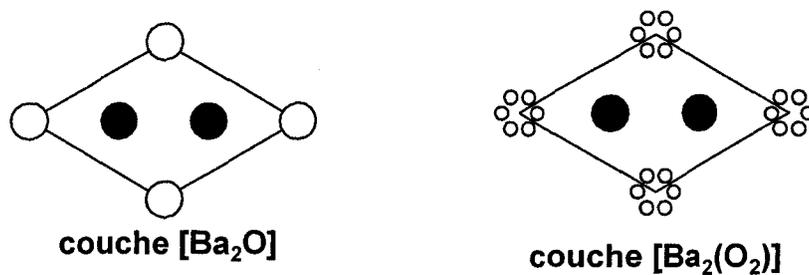


Figure C1.30 Représentation des couches  $[\text{Ba}_2\text{O}]$  et  $[\text{Ba}_2(\text{O}_2)]$

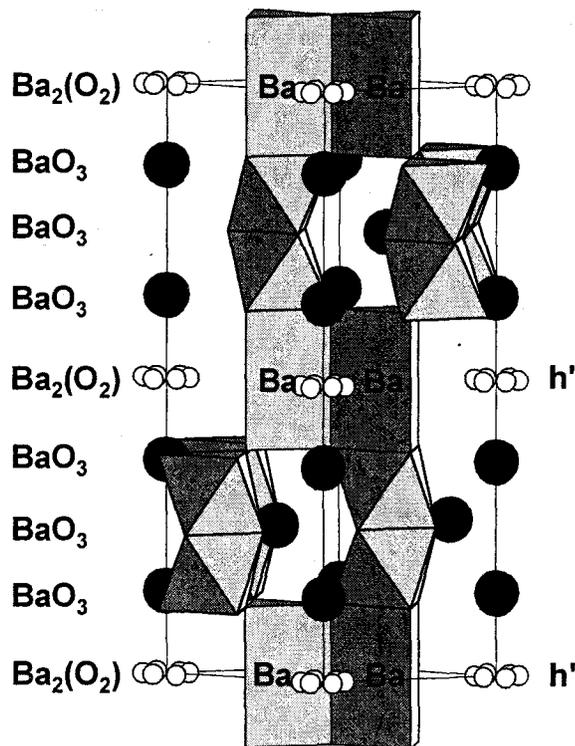


Figure C1.31 Structure de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9(\text{O}_2)$

## 7. Empilement de couches mixtes $[\text{BaO}_3]$ et $[\text{BaO}_2]$

Ce cas est sans doute le plus fréquemment rencontré dans les composés pouvant être décrits par un empilement de couches  $[\text{AX}_3]$  et  $[\text{A}_n\text{X}_m]$ ,  $n+m \leq 4$ .

Considérons deux octaèdres reliés par les sommets. La couche c (de type par exemple A) est entourée de deux couches de type différent (B et C). Si trois atomes d'oxygène de la couche c sont remplacés par deux atomes en  $1/3$ ,  $2/3$  et en  $2/3$ ,  $1/3$ , l'environnement des cations de part et d'autre la couche  $[\text{BaO}_2]$  est maintenant constitué de 4 atomes d'oxygène. L'oxygène en  $2/3$ ,  $1/3$  de la couche  $[\text{BaO}_2]$  forme avec les trois oxygène de la couche C un tétraèdre. Celui en  $1/3$ ,  $2/3$  forme avec les trois oxygène de la couche B un autre tétraèdre (figure C1.32).

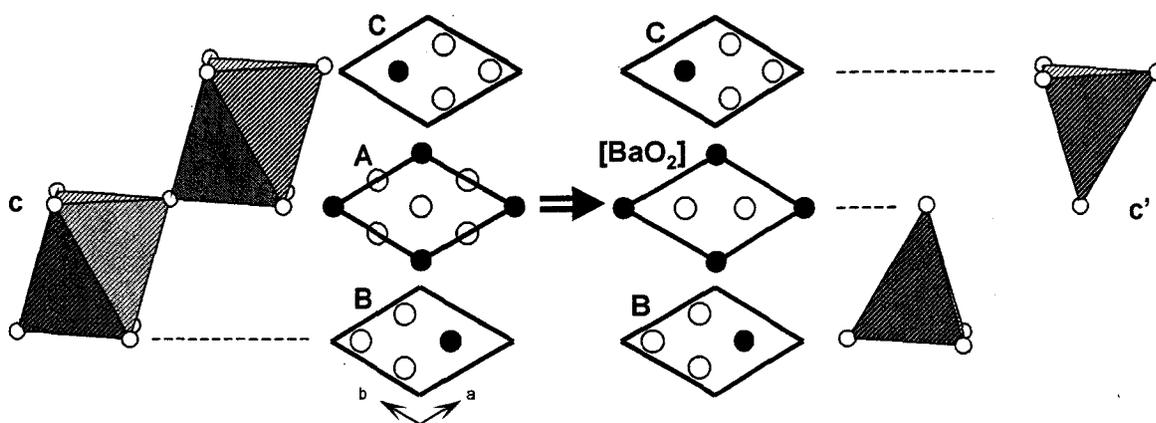


Figure C1.32 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche  $[\text{BaO}_3]$  par une couche  $[\text{BaO}_2]$

Cet empilement de couches mixtes  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaO}_2]$  générant deux tétraèdres indépendants se retrouvent dans plusieurs structures.

La structure de  $\text{BaIr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{2,83}$  [Vente 2000, Schaller 1984] est la structure la plus simple comportant un empilement de couches mixtes  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaO}_2]$ . Cette structure peut se rapprocher de la pérovskite hexagonale 5 H de séquence (hhccc). Les paramètres de maille de ces deux structures sont d'ailleurs proches (tableau C1.13). Les tétraèdres sont formés en remplaçant la couche c compris entre les deux autres couches c par une couche  $[\text{BaO}_2]$  (figure C1.33).

Composés	a (Å)	b (Å)	Groupe d'espace	Références
BaIr _{0,2} Co _{0,8} O _{2,83}	5,718	11,986	P $\bar{3}$ m1	Vente 2000 Schaller 1984
Ba ₅ Ta ₄ □O ₁₅ (5 H)	5,776	11,82	P $\bar{3}$ m1	Shannon 1970

Tableau C1.13 Paramètres de maille de BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,83} comportant des couches [BaO₃] et [BaO₂] et de la pérovskite 5H associée

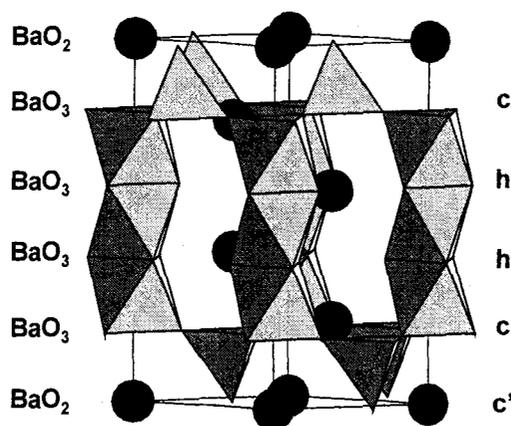


Figure C1.33 Structure de BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,83}

La structure de BaCoO_{2,6} de paramètres de maille  $a = 5,671 \text{ \AA}$  et  $c = 28,545 \text{ \AA}$  et de groupe d'espace P6₃/mmc (Jacobson 1980) dérive de la pérovskite hexagonale 12H de séquence (hhhcc)₂. A notre connaissance, aucune pérovskite hexagonale adopte une telle séquence. La couche  $\bar{c}$  située entre les deux couches c est remplacée par une couche [BaO₂] pour former deux tétraèdres isolés l'un l'autre (figure C1.34). La pérovskite 12R de séquence (chhc)₃ possède le même nombre de couches et donc un paramètre c voisin de celui de BaCoO_{2,6} (tableau C1.14).

Composés	a (Å)	b (Å)	Groupe d'espace	Références
BaCoO _{2,6}	5,671	28,545	P6 ₃ /mmc	Jacobson 1980
Ba ₄ ZrRu ₃ O ₁₂ (12 R)	5,788	28,776	R $\bar{3}$ m	De Vreugd 1984

Tableau C1.14 Paramètres de maille de BaCoO_{2,6} comportant des couches [BaO₃] et [BaO₂] et de la pérovskite 12R associée

La palmierite de formule A₃M₂□O₈ (A = Sr, Ba, M = P, V, As, Mn, Cr) appartient également à ce type structural. La structure de la palmierite peut être rapprochée des pérovskites hexagonales de type 9R telles que BaRuO₃ ou BaReO₃ avec une séquence

d'empilement (hhc)₃. Les paramètres de maille de l'une et l'autre structure sont comparables (tableau C1.15). La structure de la phase Ba₃Re₂□O₉ est constituée de trimères dont l'octaèdre central est inoccupé. La couche [BaO₂] permet la création de tétraèdres de part et d'autre cette couche. Le bloc formé par 1 couche [BaO₂] + 2 couches [BaO₃] + 1 couche [BaO₂] constitue le bloc palmierite (figure C1.35).

Composés	a (Å)	b (Å)	Groupe d'espace	Références
Ba ₃ V ₂ □O ₈	5,783	21,34	R $\bar{3}$ m	Durif 1959
Ba ₃ As ₂ □O ₈	5,753	21,18	R $\bar{3}$ m	Longo 1976
Ba ₃ MoTi ₂ O ₈	5,957	21,29	R $\bar{3}$ m	Mössner 1985b
Ba ₃ Nb ₂ □O ₈	6,045	21,27	R $\bar{3}$ m	Kemmler-Sack 1981d
Ba ₃ P ₂ □O ₈	5,604	21,5	R $\bar{3}$ m	Sugiyama 1990
Ba ₃ Mn ₂ □O ₈	5,71	21,44	R $\bar{3}$ m	Weller M. T. 1999
Ba ₃ Cr ₂ □O ₈	5,757	21,388	R $\bar{3}$ m	Mattausch 1972
BaRuO ₃ (9 R)	5,75	21,60	R $\bar{3}$ m	Donohue 1965
Ba ₃ Re ₂ □O ₉ (9 R)	5,749	20,614	R $\bar{3}$ m	Chamberland 1978

Tableau C1.15 Paramètres de maille de composés comportant des couches [BaO₃] et [BaO] et de pérovskites 9R associées

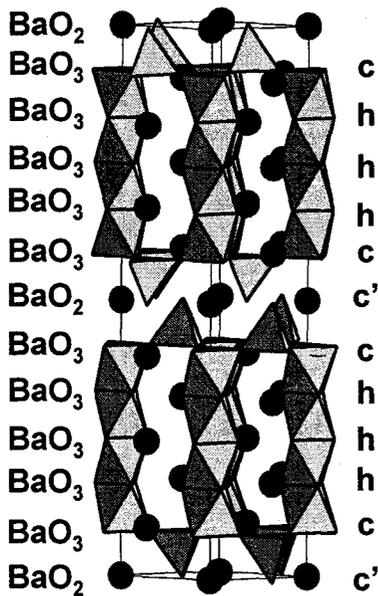


Figure C1.34 Structure de BaCoO_{2,6}

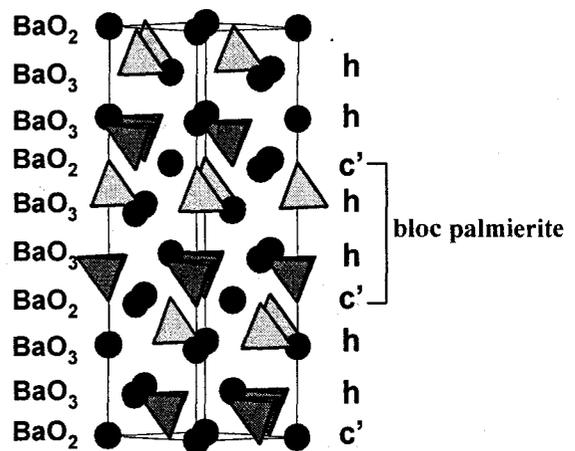


Figure C1.35 Structure de A₃M₂□O₈ (A = Sr, Ba, M = P, V, As, Mn, Cr)

La structure de  $Ba_8V_7O_{22}$  résulte d'un empilement de couches mixtes  $[BaO_3]$  et  $[BaO_2]$ . Les paramètres de maille sont  $a = 5,784 \text{ \AA}$ ,  $c = 57,074 \text{ \AA}$  et le groupe d'espace est  $R\bar{3}m$  (figure C1.36). La structure peut se décrire à partir de blocs palmierites séparés par des blocs de séquence (chhc) [Liu 1994].

La structure de  $Ba_4Ca_{0,9}Mn_{3,1}O_{11,3}$  [Floros 2000] résulte également d'un empilement de couches mixtes  $[BaO_3]$  et  $[BaO_2]$ . La séquence est  $(hhccc'cc)_2$ ,  $c'$  représentant une couche  $[BaO_2]$ . Les paramètres de maille sont  $a = 5,800 \text{ \AA}$  et  $c = 38,958 \text{ \AA}$  et le groupe d'espace est  $P\bar{6}m2$ . Une partie des atomes de manganèse occupent les sites tétraédriques, les autres atomes de manganèse et les atomes de calcium occupent les sites octaédriques.

Cette phase constitue avec  $Ba_4Ca_{0,5}Mn_3Cu_{0,5}O_{12-\gamma}$  ( $a = 5,8 \text{ \AA}$ ,  $c = 38,9 \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $P\bar{6}m2$  [Schuddinck 2001]) la première phase adoptant une structure avec un empilement de 16 couches (figure C1.37).

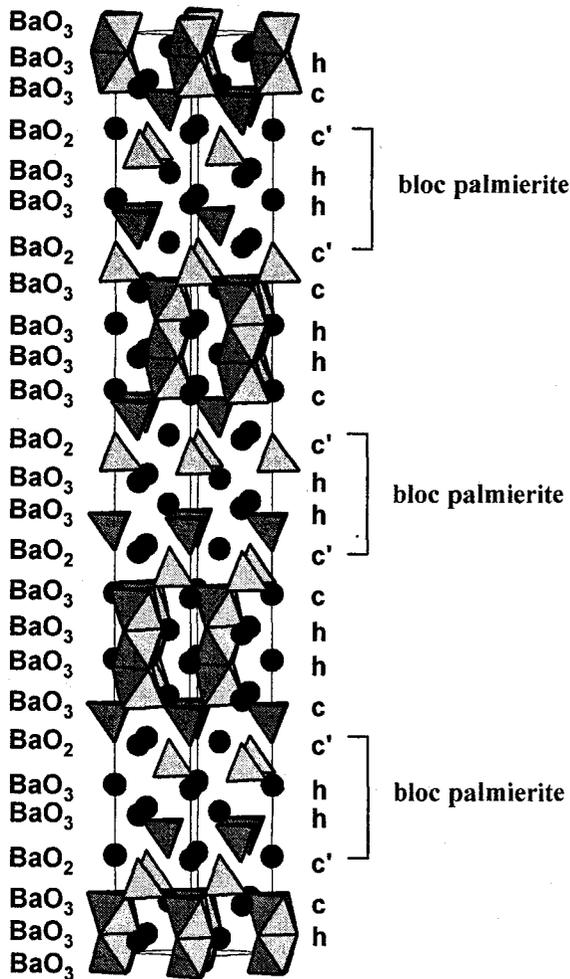


Figure C1.36 Structure de  $Ba_8V_7O_{22}$

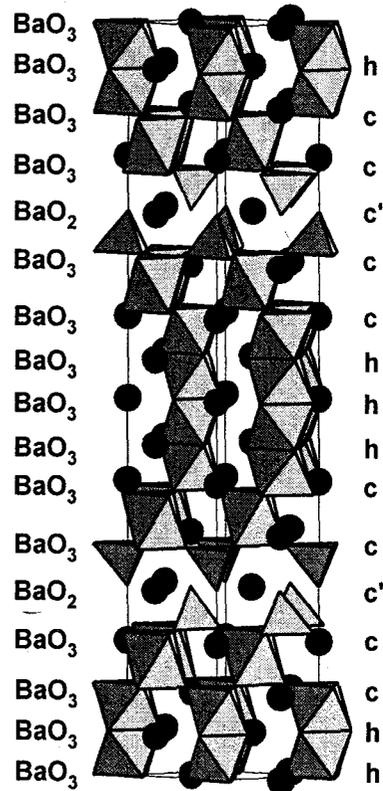


Figure C1.37 Structure de  $Ba_4Ca_{0,9}Mn_{3,1}O_{11,3}$

### 8. Empilement de couches mixtes $[\text{BaO}_3]$ et $[\text{BaX}]$ , $X = \text{Cl}, \text{Br}$

Supposons un empilement de 4 couches de type ABAB constituant un trimère d'octaèdres reliés par les faces (figure C1.38). Si les deux couches centrales sont remplacées par des couches  $[\text{BaX}]$ , il n'y a plus formation d'octaèdres entre les couches.

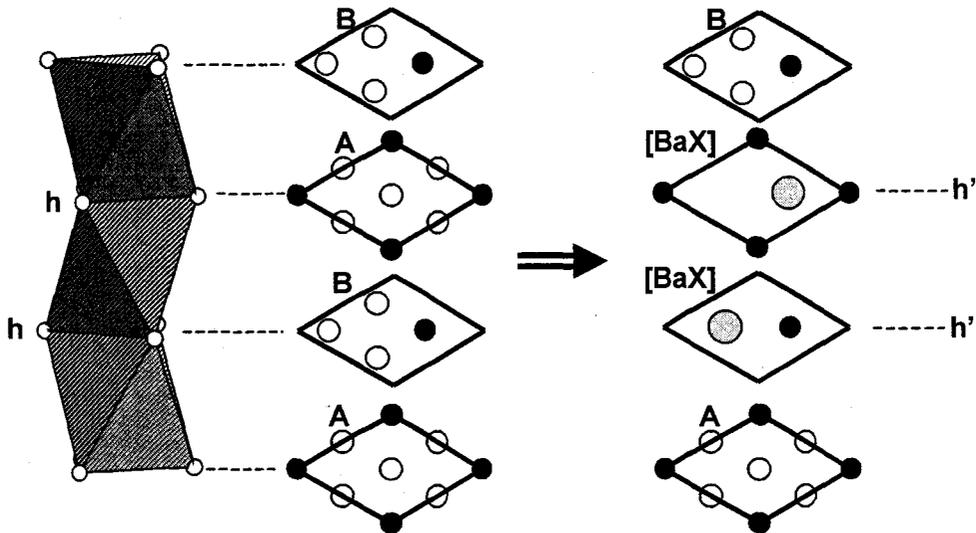


Figure C1.38 Représentation schématique des couches obtenues après le remplacement de deux couches  $[\text{BaO}_3]$  par deux couches  $[\text{BaX}]$

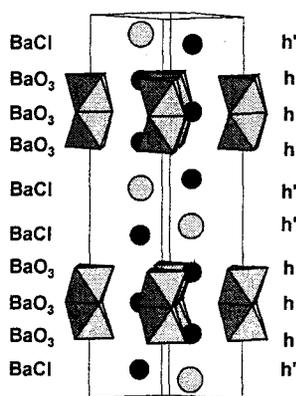
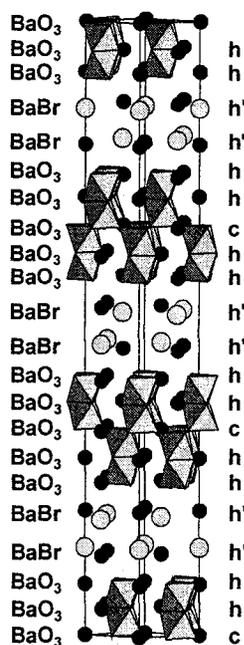
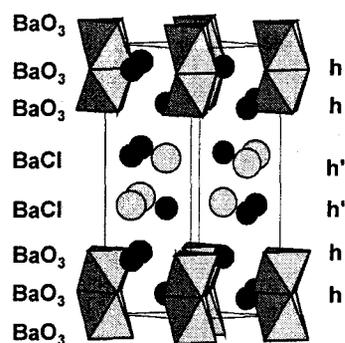
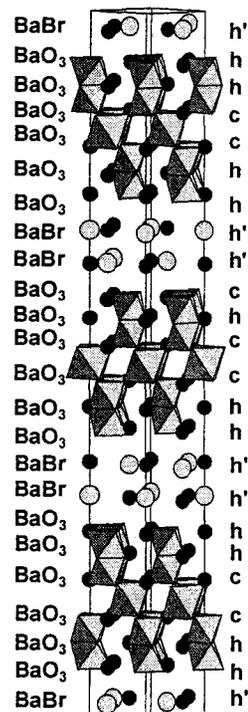
Tous les composés comportant des couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaX}]$  respectent le principe suivant : les couches  $[\text{BaX}]$  s'intercalant entre les couches  $[\text{BaO}_3]$  vont toujours par paire.

Les blocs séparés par deux couches  $[\text{BaX}]$  sont tous identiques et sont constitués de couches  $[\text{BaO}_3]_h$  et de couches  $[\text{BaO}_3]_c$  (tableau C1.16). La composition globale est donnée par la formule  $\text{Ba}_{n+2}\text{M}_{n-1}\text{O}_{3n}\text{X}_2$  où  $n$  représente le nombre de couches successives  $[\text{BaO}_3]$  dans l'empilement.

Pour les composés  $n = 2$  et  $n = 3$ , les blocs sont respectivement composés de dimères et de trimères (figures C1.39, 40).

Pour les composés  $n = 4$ , les blocs sont constitués de deux dimères reliés par les sommets (figure C1.41) et enfin pour les composés  $n = 5$ , les deux dimères sont reliés à un octaèdre par mise en commun des sommets (figure C1.42).

n	Composés $Ba_{n+2}M_{n-1}O_{3n}X_2$ (X = Cl, Br)	a (Å)	b (Å)	Groupe d'espace	Références
3	$Ba_5Ru_{1,6}W_{0,4}O_9Cl_2$	5,817	24,839	$P6_3/mmc$	Hong 1997
3	$Ba_5RuTaO_9Cl_2$	5,898	24,739	$P6_322$	Wilkens 1991a
4	$Ba_6Ru_2PtO_{12}Cl_2$	5,805	15,006	$P\bar{3}m1$	Neubacher 1992b
4	$Ba_6Nb_2IrO_{12}Cl_2$	5,890	14,906	$P\bar{3}m1$	Wilkens 1992a
4	$Ba_6Ru_{2,5}Mn_{0,5}O_{12}Cl_2$	5,799	14,853	$P\bar{3}m1$	Neubacher 1991
5	$Ba_7Ru_4O_{15}Br_2$	5,797	52,866	$R\bar{3}m$	Scheske 1993b
5	$Ba_7Ru_4O_{15}Cl_2$	5,779	51,673	$R\bar{3}m$	Wilkens 1991b
6	$Ba_8Ru_{3,33}Ta_{1,67}O_{18}Cl_2$	5,947	59,76	$R\bar{3}m$	Wilkens 1992b
6	$Ba_8Ru_3Ta_2O_{18}Br_2$	5,981	60,89	$R\bar{3}m$	Wilkens 1992c

 Tableau C1.16 Exemples de composés comportant des couches  $[BaO_3]$  et  $[BaX]$ , X = Cl, Br

 Figure C1.39 Structure de  $Ba_5RuTaO_9Cl_2$ 

 Figure C1.41 Structure de  $Ba_7Ru_4O_{15}Br_2$ 

 Figure C1.40 Structure de  $Ba_6Ru_2PtO_{12}Cl_2$ 

 Figure C1.42 Structure de  $Ba_8Ru_3Ta_2O_{18}Br_2$

## VII. CONCLUSION

L'empilement des couches mixtes  $[AO_3]$  et  $[A_nX_m]$ ,  $n + m \leq 4$  constitue un véritable jeu de construction qui s'avère passionnant. On peut, en fonction des éléments introduits dans le mélange réactionnel favoriser tel ou tel type de structure. Par exemple, à partir de la composition d'une pérovskite hexagonale, l'ajout d'un oxyde de vanadium dans les produits de départ peut conduire à la création de tétraèdres  $VO_4$ . De même, l'ajout de chlorure peut entraîner la formation de couches  $[BaOCl]$  ou  $[BaCl]$ . Evidemment, même en connaissant parfaitement le mécanisme de construction des empilements de couches, il est difficile d'obtenir le composé prévu. D'autant plus que les conditions de synthèse jouent un rôle primordial dans la préparation de telles phases. Récemment, au LCPS, un nouvel oxyde à base de Co,  $Ba_2Co_4ClO_7$ , a été synthétisé par la méthode du flux. Les paramètres de maille sont  $a = 5,72 \text{ \AA}$ ,  $c = 45,01 \text{ \AA}$  et la structure a été affinée dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . L'empilement des couches fait intervenir trois types de couches suivant la séquence  $(1 [BaO_3] + 2 [O_4] + 1 [BaO_3] + 2 [BaCl]) \times 3$ . Tous les polyèdres (tétraèdres et octaèdres) sont occupés par les atomes de cobalt.

## **PARTIE C2**

**NOUVEAUX COMPOSES DANS LES  
SYSTEMES Ba, Na, Ru / Mn, V / As / Cr / P**

## **PARTIE C2. NOUVEAUX COMPOSES DANS LES SYSTEMES Ba, Na, Ru / Mn, V / As / Cr / P**

### **I. INTRODUCTION**

Depuis des décennies, les structures de basse dimension et comportant au moins un métal de transition attirent l'attention des chimistes du Solide. En effet, il apparaît souvent des comportements magnétiques caractéristiques de ces systèmes à fort potentiel anisotropique. De tels comportements sont atteints dans de grande famille structurale où il est possible de modifier à volonté et indépendamment la structure et la composition. Pour cette raison, les pérovskites et les composés dérivés, comme nous l'avons vu dans la partie C1, sont d'excellents candidats, extrêmement flexibles.

Afin de préparer de tels composés, nous avons privilégié l'électrosynthèse en milieu soude fondue. Comme l'a démontré le chapitre B, cette méthode de synthèse est une méthode de croissance par couches, propice à la formation de composés tels que des pérovskites. Après caractérisation structurale des monocristaux préparés par électrosynthèse, des essais de synthèse solide-solide ou en flux ont été réalisés pour obtenir des phases de même composition sous forme de poudre.

Le choix du métal de transition s'est tout d'abord porté sur le ruthénium de configuration électronique  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ . C'est un élément proposant une gamme importante de valences allant dans les oxydes de 3+ à 8+. Cette grande variété implique un nombre d'électrons mobiles plus ou moins important, ce qui favorise, par exemple, la formation de couplages magnétiques ou la conduction électronique.

Les seuls composés connus dans le système A-Ru-B-O avec A un alcalino-terreux et B un alcalin sont présentés dans le tableau C2.1. Le lecteur pourra se reporter au paragraphe précisé dans la dernière colonne pour de plus amples détails sur la structure de ces phases. Le composé de formulation  $Ba_3Ru_2NaO_{10}$  a été publié [Samata 1998] mais nous montrerons que cette composition est inexacte et qu'elle correspond en fait à  $Ba_3Ru_2NaO_9$ .

Dans cette partie, les études structurales ainsi que les propriétés électriques et magnétiques des composés  $Ba_3Ru_2NaO_9$ ,  $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$  ( $X = V, Mn, As, Cr, P$ ) et  $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$  seront présentées. Les deux transitions structurales à basse et haute température de  $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$  seront également exposées. Une étude par diffraction électronique terminera l'analyse des phases du ruthénium.

Composés	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Références	cf. paragraphe
$Ba_4Ru_3NaO_{12}$	5,814	19,264	$P6_3mc$	Battle 1992	Partie C1 IV
$Ba_4RuLi_3O_{12}$	5,783	14,192	$P6_3/mmc$		Partie C1 V
$Sr_3RuNaO_6$	9,607	11,513	$R\bar{3}c$	Frenzen 1995	Partie D1 III.5
$Ba_3RuNaO_6$	10,107	11,872	$R\bar{3}c$	Frenzen 1996b	Partie D1 III.5
$Ca_3RuNaO_6$	9,244	11,202	$R\bar{3}c$	Claridge 1997	Partie D1 III.5
$Ca_3RuLiO_6$	9,230	10,763			
$Ca_3RuNaO_6$	9,230	11,169			
$Sr_3RuLiO_6$	9,63	11,130	$R\bar{3}c$	Darriet 1997	Partie D1 III.5
$Sr_3RuNaO_6$	9,620	11,527			

**Tableau C2.1 Bibliographie du système A-Ru-B-O (A = alcalino-terreux, B = alcalins)**

Suite aux succès obtenus avec le ruthénium, nos investigations se sont tournées vers un autre métal de transition dont l'oxyde est moins onéreux et également capable de proposer une large gamme de valences. Il s'agit du manganèse de configuration électronique  $[Ar]3d^5s^2$ . L'étude structurale d'un monocristal de  $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$  préparé par électrosynthèse en milieu soude fondue est présentée.

## II. SYNTHÈSES

### 1. Electrosynthèses

Des monocristaux des différents composés décrits dans cette partie ( $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ ,  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $\text{X} = \text{V}, \text{Mn}$ ),  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  et  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$ ) ont été obtenus par électrosynthèse en milieu soude fondue (voir chapitre A). Dans tous les cas, l'anode et la cathode utilisées sont respectivement des feuilles de nickel et de zirconium. Les produits de départ (tableau C2.2) sont broyés et placés avec des pastilles de soude dans un creuset en alumine. Celui-ci est descendu à l'intérieur de la cellule placée dans un four tubulaire chauffé à haute température. Quand la température est constante, un potentiel est imposé entre les deux électrodes. Le tableau C2.2 résume les conditions opératoires utilisées pour l'obtention des différents nouveaux composés isolés. L'ensemble de ces synthèses, mise à part celle permettant l'obtention de monocristaux de  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$ , est reproductible dans les conditions annoncées. L'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , qui n'intervient pas dans le produit final, s'est avéré indispensable dans la plupart des cas. Seul le composé  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$  a pu être préparé sans cet additif dont le rôle exact est mal déterminé.

Electro.	Composés	Produits de départ (masse en g)	T (°C)	$E_{\text{cst}}$ (V)	Temps	
					d'électrolyse (h)	Dépôt
1	$\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$	0,25 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,1 $\text{RuO}_2$	700	1	48	Anode
		0,5 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 NaOH				
2	$\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$	Id. Electro. 1 + 0,25 $\text{V}_2\text{O}_5$	800	1	48	Anode
	$\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$					Creuset
3	$\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_{17}$	Id. Electro. 1 + 0,25 $\text{MnO}_2$	800	1	48	Anode
4	$\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$	0,5 $\text{MnO}_2$ , 0,5 $\text{V}_2\text{O}_5$	600	2,2	24	Cathode
		0,5 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 NaOH				

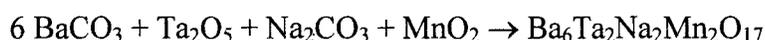
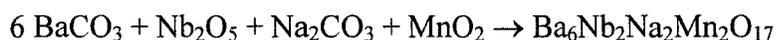
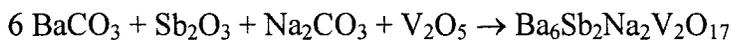
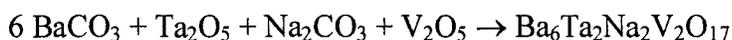
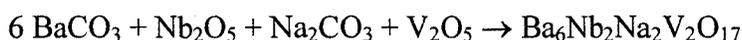
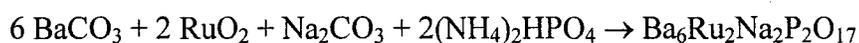
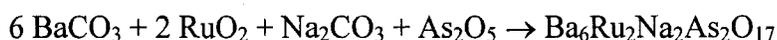
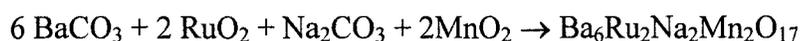
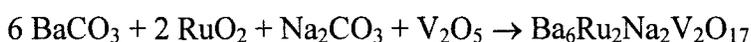
Tableau C2.2 Composés préparés par électrosynthèse et conditions opératoires utilisées

A la fin de l'électrolyse, le potentiostat est coupé et les cristaux sont récupérés sur l'anode, la cathode ou dans le creuset. Ils sont isolés puis lavés avec de l'eau distillée. Une analyse EDS confirme dans l'ensemble des préparations la présence des éléments mis en jeu.

Les cristaux adoptent souvent la forme de plaquettes hexagonales et les cristaux choisis ont une taille suffisante pour une étude par diffraction des rayons X.

## 2. Synthèses solide-solide

Des poudres polycristallines de  $Ba_3Ru_2NaO_9$ ,  $Ba_6M_2Na_2X_2O_{17}$  ( $M = Ru, Sb, Nb, Ta$  ;  $X = V, Mn, As, Cr, P$ ) ont été préparées par réaction à l'état solide en respectant la stœchiométrie des composés selon les réactions suivantes :



Le mélange stœchiométrique contenant de l'hydrogénophosphate de di-ammonium a été broyé dans un mortier en agate puis chauffé et rebroyé à 200, 400 et 800°C. Les autres mélanges, après un broyage en mortier d'agate sont chauffés dans les mêmes conditions à 800°C pendant une semaine. Plusieurs broyages intermédiaires sont nécessaires pour obtenir une réaction complète. La pureté des produits obtenus a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre. Il faut noter que des raies très faibles (mais caractéristiques par leur largeur) correspondant à  $BaCO_3$  apparaissent souvent sur le diffractogramme du produit final. Il faut également souligner que les traitements thermiques à des températures supérieures à 800°C n'ont pas été entrepris à cause de la formation de  $RuO_4$ , très volatil, qui se dégage à haute température.

### 3. Synthèses en flux

Des monocristaux de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  ont été préparés en utilisant la méthode du refroidissement lent en flux de soude fondue, la voie solide n'ayant pas donné les résultats escomptés. Les produits de départ  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont mélangés en quantité stœchiométrique et broyés dans un mortier en agate. Ils sont ensuite placés dans un creuset en alumine avec 10 g de pastilles de soude et chauffés à  $800^\circ\text{C}$ . Le refroidissement contrôlé suivant la vitesse  $1^\circ\text{C} / \text{min}$  conduit à la formation de cristaux qui sont isolés, lavés à l'eau distillée et l'éthanol.

Il faut signaler que les essais de préparation de  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$  par réaction à l'état solide et par la méthode en flux se sont avérés infructueux. Rappelons que l'électro-cristallisation qui avait permis d'obtenir ce composé n'est pas reproductible.

## III. PARTIE EXPERIMENTALE

### 1. Diffraction X sur monocristaux

Les intensités diffractées des cristaux étudiés ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Bruker AXS SMART CCD-1K. Pour chaque monocristal, un total de  $3 \times 600$  photos a été collecté ( $\omega$ -scan, 10 secondes par photo, par pas de  $0,3^\circ$  pour trois valeurs différentes de  $\phi$ ) avec une distance détecteur / cristal de 45 mm.

Les intensités sont ensuite extraites des photos collectées en utilisant le programme Saint + 6.02 [Saint + 1998]. Pour chaque enregistrement, une correction de l'absorption basée sur l'indexation des faces du cristal a été faite à l'aide du programme Xprep contenu dans le groupe de logiciels SHELXTL [Sheldrick 1998]. Le jeu de données obtenu est ensuite recorrecté de l'absorption liée au détecteur par le programme SADABS [Saint + 1998]. Les affinements sont effectués à l'aide du logiciel SHELXTL.

### 2. Diffraction X sur poudre

Une étude structurale des composés polycristallins préparés à la suite de la détermination structurale sur monocristal a également été réalisée sur poudre afin de quantifier l'occupation statistique de certains sites cristallographiques. Pour chaque échantillon, l'enregistrement des diffractogrammes a été effectué à température ambiante à

l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 en utilisant la radiation  $\text{Cu}_{K\alpha}$  isolé par un monochromateur arrière sur un large domaine angulaire, typiquement  $5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ . Les affinements structuraux à partir des diagrammes de diffraction X ont été réalisés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof 2000.

### **3. Mesures électriques**

Les mesures électriques ont été réalisées par la méthode des 4 pointes, soit sur des barreaux compactés et frittés, soit sur monocristal. Les poudres polycristallines ont été pressées selon les conditions suivantes : après avoir été compactés sous forme de pastilles de 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse uniaxiale, les échantillons sont pressés à 1700 bars en utilisant une presse isostatique. Les pastilles sont ensuite frittées à 500°C pour augmenter la compacité.

Les mesures de conductivité sont réalisées entre 280 et 5 K à l'aide d'un instrument Maglab EXA-DC 4 pointes. Les contacts sont réalisés à l'aide de peinture d'argent et de fils d'or de diamètre 50  $\mu\text{m}$  collés sur les contacts grâce à une colle époxy saturée à l'argent. Le courant DC imposé entre les contacts extérieurs est variable suivant la résistance du composé à température ambiante (de 10 nA à 100nA).

### **4. Mesures magnétiques**

Les mesures magnétiques ont été effectuées soit à l'aide d'un magnétomètre SQUID Quantum Design MPMS-XL5 au NIRIM, Japon ou au CEA Grenoble, soit à l'aide de l'appareil Maglab EXA-DC (LCPS).

### **3. Etude par diffraction électronique**

Les clichés de diffraction électronique (CDE) et les images haute résolution ont été obtenus respectivement à l'aide des microscopes électroniques Jeol200CX (Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I) et Jeol4000EX dont les images ont une résolution de 1,7 Å (EMAT, Anvers).

#### IV. LA PHASE Ba₃Ru₂NaO₉

Un monocristal de taille suffisante de la préparation électrosynthèse 1 (tableau C2.2) a permis la collecte de 4246 réflexions ( $I > 1/2\sigma(I)$ ) à l'aide d'un diffractomètre Bruker SMART CCD-1K. Les paramètres de maille affinés de la maille hexagonale sont  $a = 5,8645(6)$  Å et  $c = 14,440(2)$  Å. Les 4246 réflexions sont regroupées en 302 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue 6/mmm conduisant à un facteur de regroupement de 3,73 % après correction d'absorption. Le tableau C2.3 en annexe rassemble les données cristallographiques, les conditions de mesure des intensités et les résultats de l'affinement structural.

##### 1. Affinement de la structure

L'affinement a été réalisé dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . La fonction de Patterson conduit à la localisation des atomes de baryum dans deux sites différents. L'un est en  $4f$  ( $1/3, 2/3, z \sim 0,59$ ) et l'autre en  $2b$  ( $0, 0, 1/4$ ). Les coordonnées ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope sont affinés, conduisant à  $R = 52,19$  % ( $R_w = 88,13$  %). La synthèse de Fourier différence révèle deux maxima : le premier en  $1/3, 2/3, z \sim 0,15$  avec une densité de 106,34, le second en  $0, 0, 0$  avec une densité 71,18. Etant donné ces intensités, le premier pic est attribué au ruthénium et le second au sodium. Ces atomes sont introduits dans le modèle structural et leurs coordonnées sont affinées. L'affinement converge jusqu'à  $R = 13,90$  % ( $R_w = 49,87$  %). La synthèse de Fourier différence suivante permet de localiser l'ensemble des atomes d'oxygène dans les sites  $12k$  ( $x \sim 0,18, y = 1-x, z \sim 0,09$ ) et  $6h$  ( $x \sim 0,48, y = 2x, z = 1/4$ ). Ils sont introduits dans le processus d'affinement, ce qui aboutit à  $R = 8,07$  % ( $R_w = 23,89$  %). Tous les atomes sont ensuite affectés d'une agitation thermique anisotrope. L'introduction d'un schéma de pondération optimisé et l'affinement du coefficient d'extinction secondaire conduit aux valeurs finales  $R = 1,84$  % et  $R_w = 3,91$  %. Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont présentées dans le tableau C2.4 et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont regroupés dans le tableau C2.5 en annexe. La stœchiométrie déduite de l'étude structurale est Ba₃Ru₂NaO₉. Précisons enfin que l'affinement du taux d'occupation des différents sites Na et Ru conduit à des occupations exclusives. Les principales distances inter atomiques sont regroupées dans le tableau C2.6.



Atome	Site	Occupation	x	y	z	$U_{eq}^a$ (Å ² )
Ba1	4f	1	1/3	2/3	0,59236(3)	0,0176(2)
Ba2	2b	1	0	0	1/4	0,0122(2)
Ru	4f	1	1/3	2/3	0,15495(3)	0,0089(2)
Na	2a	1	0	0	0	0,0069(6)
O1	12k	1	0,1774(3)	0,8226(3)	0,0897(2)	0,0188(6)
O2	6h	1	0,4825(4)	0,9650(7)	1/4	0,0128(7)

Tableau C2.4 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes  $U_{eq}$  de  $Ba_3Ru_2NaO_9$  ( $a = 5,8645(6)$  Å,  $c = 14,440(2)$  Å, G. S.  $P6_3/mmc$ )

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j)$$

Environnement de Ba1			Environnement de Ba2		
Ba1—O1 ^{i/iii/iv/v/vi}	×6	2,934(2)	Ba2—O1 ^{xi/xiii/xiv/xv/xvi/xvii}	×6	2,933(2)
Ba1—O1 ^{x/xi/xii}	×3	3,069(3)	Ba2—O2 ^{xiii/xv/xvii/xviii/xix/xx}	×6	2,938(3)
Ba1—O2 ^{vii/viii/ix}	×3	2,946(2)			
Environnement de Ru ^{5,5+}			Environnement de Na ⁺		
Ru—O1 ^{/xvii/xviii}	×3	1,843(2)	Na—O1 ^{xiii/xv/xvii/xxv/xxvii/xxviii}	×6	$\frac{2,219(2)}{\sum_{ij} S_{ij} = 1,93}$
Ru—O2 ^{/xvii/xviii}	×3	2,044(3)			
	$\sum_{ij} S_{ij}$ (Ru ⁵⁺ ) =	5,46			
	$\sum_{ij} S_{ij}$ (Ru ⁶⁺ ) =	6,25			
Ru—Ru ^x		2,745(1)			

Tableau C2.6 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison ( $\sum S_{ij}$ ) dans  $Ba_3Ru_2NaO_9$

### Cartes de symétrie :

- (i) 1+x-y, 1+x, 0,5+z; (ii) -x, 1-y, 0,5+z; (iii) 1-x, 2-y, 0,5+z; (iv) -1+y, -x+y, 0,5+z;  
 (v) y, -x+y, 0,5+z; (vi) 1+x-y, x, 0,5+z; (vii) 1-x, 2-y, 1-z; (viii) -1+y, -x+y, 1-z;  
 (ix) 1+x-y, x, 1-z; (x) x, y, 0,5-z; (xi) 1-y, 1+x-y, 0,5-z; (xii) -x+y, 1-x, 0,5-z;  
 (xiii) -1-x+y, -x, z; (xiv) x, -1+y, 0,5-z; (xv) x, -1+y, z; (xvi) -1-x+y, -x, 0,5-z;  
 (xvii) 1-y, 1+x-y, z; (xviii) -x+y, 1-x, z; (xix) 1-y, x-y, z; (xx) -1+x, -1+y, z;  
 (xxi) -x, 1-y, -0,5+z; (xxii) 1-x, 2-y, -0,5+z; (xxiii) 1-x, 1-y, -0,5+z; (xxiv) x, 1+y, z;  
 (xxv) -1+y, -1-x+y, -z; (xxvi) 1+x-y, x, -z; (xxvii) -x, 1-y, -z; (xxviii) -x, -y, -z;  
 (xxix) -1+x, -1+y, 0,5-z; (xxx) 1+x, 1+y, z

## 2. Vérification du groupe d'espace par diffraction électronique

Une étude en microscopie électronique en transmission (MET) a été menée, dans un premier temps, pour confirmer le groupe d'espace. Intéressons nous d'abord aux spots

intenses. Ils confirment les paramètres trouvés à partir des données de diffraction X. Par comparaison des zones de Laue 0 et 1 et notamment par mise en évidence d'un décalage entre ces zones et/ou une différence de périodicité, il est possible d'obtenir, d'après les tables [Morniroli 1992], un symbole partiel d'extinction identifiant le réseau de Bravais ainsi que la présence ou l'absence de plans de glissement. La figure C2.1 montrent les principaux axes de zone. On remarque la présence de spots moins intenses (indiqués par des flèches blanches sur la figure C2.1) sur lesquels nous reviendrons plus tard. Le symbole partiel obtenu est (un trait « - » indique l'absence de plans de glissement, un point « . » indique l'absence d'information) : P.-c.

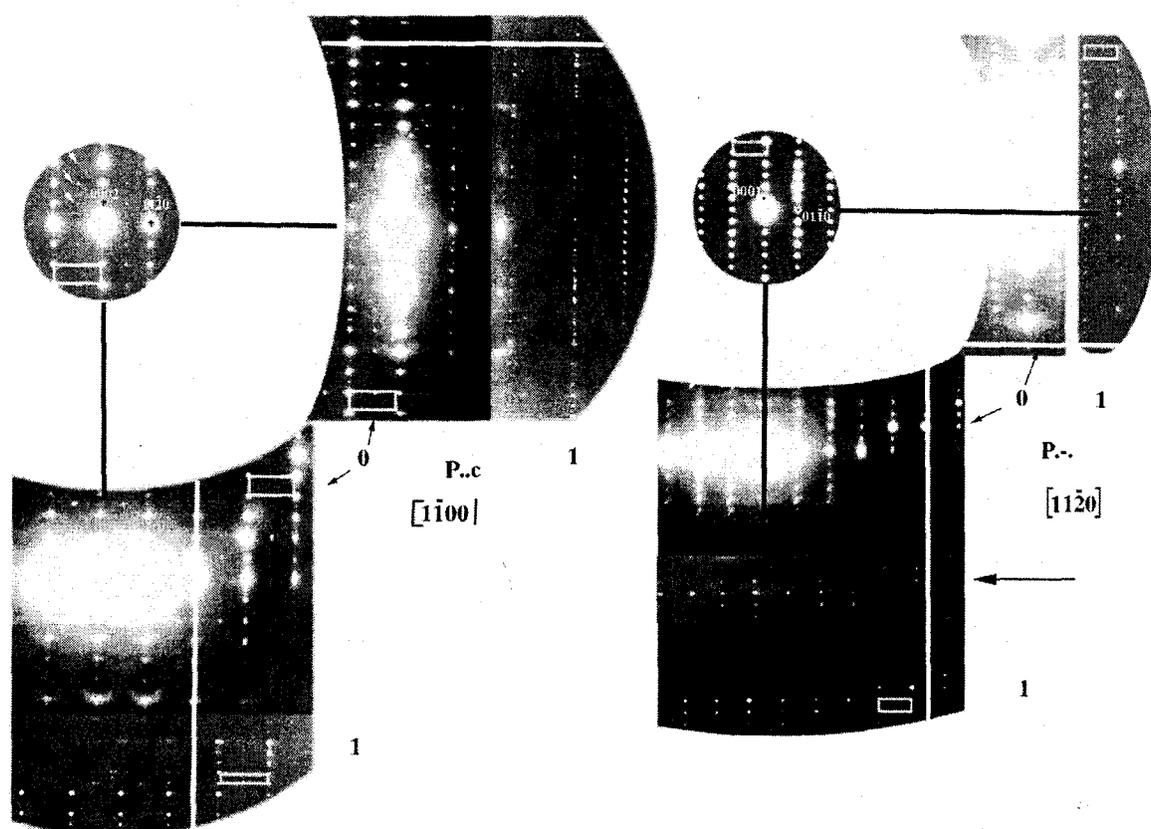


Figure C2.1 Axes de zones  $[1\bar{1}00]$  et  $[11\bar{2}0]$  permettant d'établir le symbole partiel d'extinction (P.-c). « - » indique qu'il n'y a pas de plans de glissement et « . » indique qu'il n'y a pas d'information. Les flèches montrent des phénomènes de surstructures

Ce symbole est en accord avec le groupe d'espace utilisé lors de l'affinement structural ( $P6_3/mmc$ ). Les spots  $00l$  avec  $l=2n+1$  apparaissent dans les clichés  $[11\bar{2}0]$  et sont absents des clichés  $[1\bar{1}00]$ , ce qui indique que ces spots sont générés par double diffraction. Par conséquent, le plan de glissement  $c$  n'est pas remis en cause. Les flèches indiquent des phénomènes supplémentaires.

### 3. Description de la structure de $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$

La phase  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  est une pérovskite hexagonale de type 6H très répandue (voir partie C1.V). La structure de  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  peut être décrite par un empilement le long de  $c$  de 6 couches  $[\text{BaO}_3]$  de type compact selon la séquence ABACBC. Les couches de type cubique et de type hexagonale s'empilent suivant la séquence  $(\text{hc})_2$ .

De part et d'autre une couche  $h$ , les atomes de ruthénium occupent les centres d'octaèdres reliés par une face pour former un dimère  $\text{Ru}_2\text{O}_9$ . Les dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  sont reliés entre eux par des octaèdres  $\text{NaO}_6$  par mise en commun des sommets (figure C2.2).

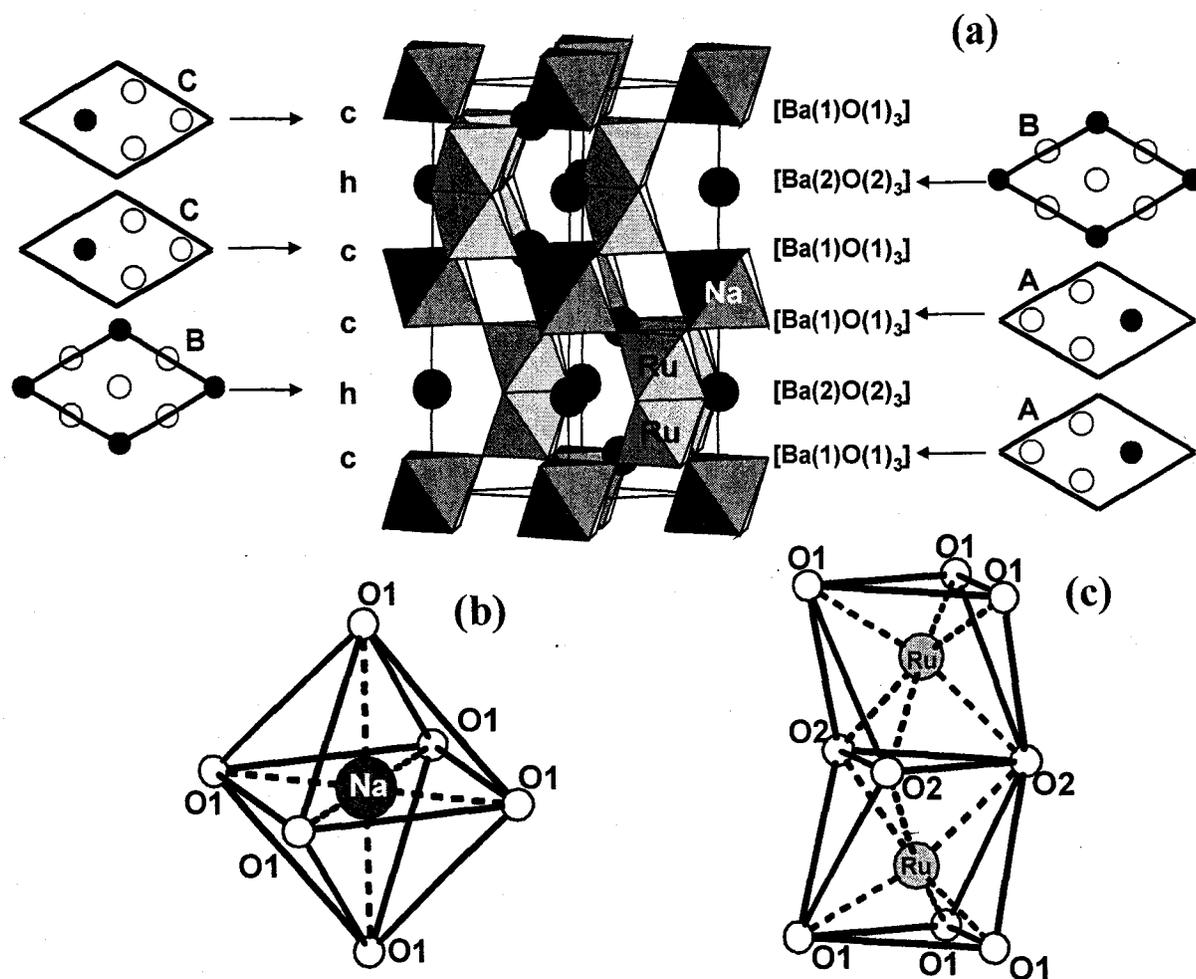


Figure C2.2 Structure de  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ , et représentation des couches  $[\text{BaO}_3]$  (a) ; environnement de Na (b) et Ru (c)

#### 4. Affinement Rietveld de la phase isotype $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$

A partir de la stœchiométrie déduite de l'étude structurale, une poudre de composition  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  a été préparée par réaction à l'état solide. Le diffractogramme met en évidence la présence de raies d'intensité faible correspondant au carbonate de baryum.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats de l'affinement Rietveld sont récapitulés dans le tableau C2.7 en annexe.

La structure de départ est celle déduite de la structure du monocristal. L'affinement des paramètres et, en particulier, des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit à un  $B_{\text{iso}}$  élevé pour le site 4f occupé par Ru1 et négatifs pour le site 2a occupé par Na2 (tableau C2.8). Ces résultats nous amènent à considérer des sites mixtes ruthénium / sodium dans les sites 4f et 2a. Les taux d'occupation de ces deux sites sont affinés en maintenant le nombre total d'atomes de ruthénium égal à 4 et le nombre total d'atomes de sodium égal à 2 conformément à la stœchiométrie du mélange de départ. Cette introduction de sites mixtes nous sera confirmée par l'étude des propriétés électriques. Les coefficients d'agitation thermique des atomes d'oxygène sont contraints à la même valeur. Les facteurs d'accord finaux sont  $R_{\text{Bragg}} = 6,15\%$  et  $R_{\text{F}} = 4,75\%$ . La figure C2.3 représente les diagrammes de diffraction X calculé et observé et leur différence. Les principales distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau C2.9.

Atome	Site	Occupation	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Ba1	4f	1	1/3	2/3	0,5891(1)	1,17(5)
Ba2	2b	1	0	0	1/4	0,70(6)
Ru1/Na1	4f	0,94(1)/0,06	1/3	2/3	0,1564(2)	1,99(6) ^a
Na2/Ru2	2a	0,88(1)/0,12	0	0	0	1,99(6) ^a
O1	12k	1	0,178(1)	0,822(6)	0,0887(7)	3,3(2) ^b
O2	6h	1	0,497(2)	0,993(2)	1/4	3,3(2) ^b

Tableau C2.8 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope  $B_{\text{iso}}$  de  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$  ( $a = 5,8303(2)\text{Å}$ ,  $c = 14,4803(4)\text{Å}$ , G. S.  $P6_3/mmc$ )

$${}^a B_{\text{iso}} (\text{Ru1/Na1}) = B_{\text{iso}} (\text{Na2/Ru2}) \quad {}^b B_{\text{iso}} (\text{O1}) = B_{\text{iso}} (\text{O2})$$

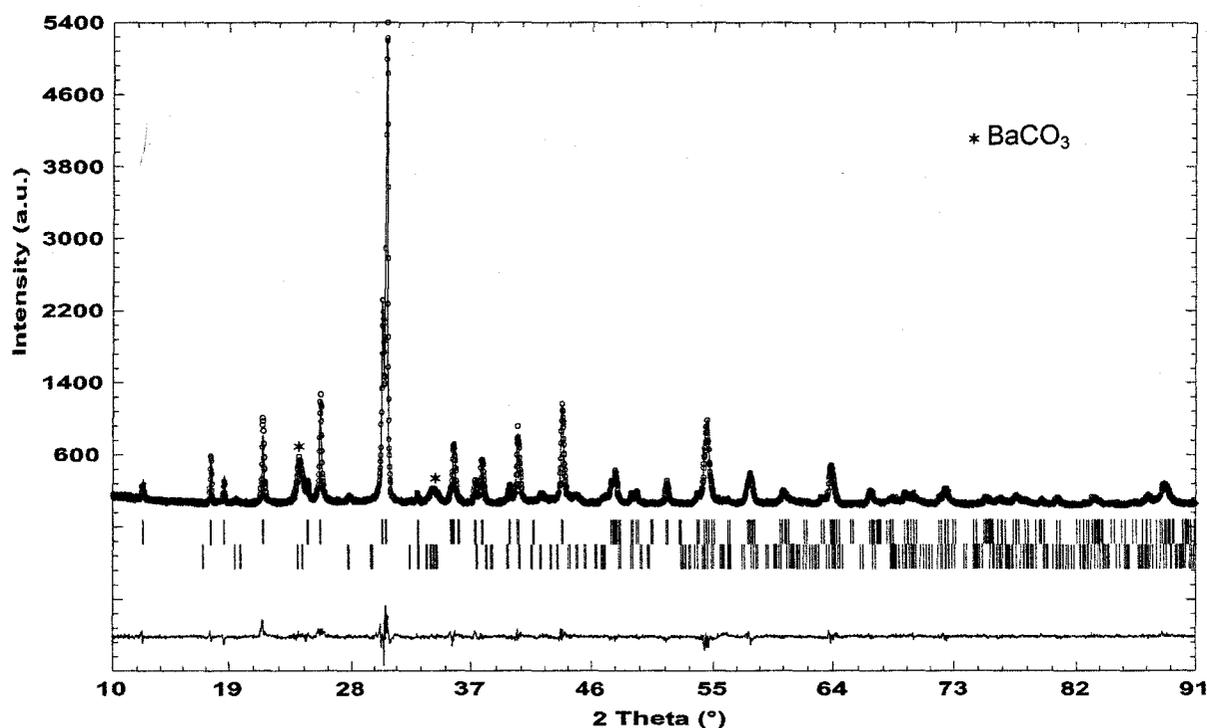


Figure C2.3. Diagrammes de diffraction X observé (ronds) et calculé (trait plein) et leur différence du composé  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$

<b>Environnement de Ba1</b>			<b>Environnement de Ba2</b>		
Ba1—O1 ^{i/ii/iii/iv/v/vi}	×6	2,917(5)	Ba2—O1 ^{xi/xiii/xiv/xv/xvi/xvii}	×6	2,948(9)
Ba1—O1 ^{x/xi/xii}	×3	3,01(1)	Ba2—O2 ^{xiii/xv/xvii/xviii/xix/xx}	×6	2,91(1)
Ba1—O2 ^{vii/viii/ix}	×3	2,89(1)			
<b>Environnement de Ru1 / Na1</b>			<b>Environnement de Na2 / Ru2</b>		
Ru—O1 ^{/xvii/xviii}	×3	1,847(8)	Na—O1 ^{xiii/xv/xvii/xxv/xxvi/xxvii}	×6	2,210(9)
Ru—O2 ^{/xvii/xviii}	×3	2,14(1)			$\sum_{ij} S_{ij} = 1,98$
		$\sum_{ij} S_{ij} (\text{Ru}^{5+}) =$			4,96
		$\sum_{ij} S_{ij} (\text{Ru}^{6+}) =$			5,68
Ru—Ru ^x		2,713(3)			

Tableau C2.9 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison ( $\sum S_{ij}$ ) dans  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$

**Cartes de symétrie :**

- (i) 1+x-y, 1+x, 0,5+z; (ii) -x, 1-y, 0,5+z; (iii) 1-x, 2-y, 0,5+z; (iv) -1+y, -x+y, 0,5+z;  
(v) y, -x+y, 0,5+z; (vi) 1+x-y, x, 0,5+z; (vii) 1-x, 2-y, 1-z; (viii) -1+y, -x+y, 1-z;  
(ix) 1+x-y, x, 1-z; (x) x, y, 0,5-z; (xi) 1-y, 1+x-y, 0,5-z; (xii) -x+y, 1-x, 0,5-z;  
(xiii) -1-x+y, -x, z; (xiv) x, -1+y, 0,5-z; (xv) x, -1+y, z; (xvi) -1-x+y, -x, 0,5-z;  
(xvii) 1-y, 1+x-y, z; (xviii) -x+y, 1-x, z; (xix) 1-y, x-y, z; (xx) -1+x, -1+y, z;  
(xxi) -x, 1-y, -0,5+z; (xxii) 1-x, 2-y, -0,5+z; (xxiii) 1-x, 1-y, -0,5+z; (xxiv) x, 1+y, z;  
(xxv) -1+y, -1-x+y, -z; (xxvi) 1+x-y, x, -z; (xxvii) -x, 1-y, -z; (xxviii) -x, -y, -z;  
(xxix) -1+x, -1+y, 0,5-z; (xxx) 1+x, 1+y, z

## 5. Discussion

La structure perovskite 6H est la plus rencontrée dans la famille des pérovskites hexagonales. Dans le cas des systèmes à base de ruthénium, les composés répertoriés sont nombreux (tableaux C1.6a-d), pourtant le composé  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  est inédit et intéressant à plus d'un titre. En effet, dans ces phases, la littérature ne répertorie que des composés à valence formelle du ruthénium des centres  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  comprise entre +4 et +5 (exemples : +4 dans  $\text{Ba}_3\text{TiRu}_2\text{O}_9$  [Verdoes 1985], +4,5 dans  $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$  (Ln = La, Eu, Lu) [Doi 2002], +4,66 dans  $\text{Ba}_4\text{MgRu}_3\text{O}_{12}$  [Battle 1992] ou 5+ dans  $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$  (M= Mg, Ca, Cd, Sr) [Darriet 1976]. Dans le composé  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ , la valence formelle du ruthénium est +5,5, ce qui signifie soit un centre  $\text{Ru}^{6+}$  ( $d^2$ ) et un centre  $\text{Ru}^{5+}$  ( $d^3$ ) désordonnés sur le même site cristallographique, soit une valence mixte avec électrons délocalisés au sein des dimères via, par exemple, une liaison métal - métal. En fait, préalablement à notre étude, des cristaux préparés par une équipe Japonaise dans des conditions de synthèse proches des nôtres ont été décrits par la formule  $\text{Ba}_3\text{NaRu}_2\text{O}_{10}$  [Samata 1998], ce qui correspond à un degré d'oxydation du ruthénium de 6,5+. Après vérification, la structure annoncée est inacceptable et les paramètres de maille suggèrent qu'il s'agit du composé  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ . La distance Ru - Ru vaut 2,745(1) Å, valeur relativement grande mais incluse dans la gamme généralement observée pour  $\text{Ru}^{\text{V}} - \text{Ru}^{\text{V}}$  (entre 2,63 Å dans  $\text{Ba}_3(\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{Ru}_2\text{O}_9$  [Schlüter 1993a] et 2,78 Å dans  $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$  [Dussarat 1995]. Cette distance traduit une répulsion électrostatique  $\text{Ru}^{\text{VI}} - \text{Ru}^{\text{V}}$  plus grande. Cependant le calcul de la valence appliqué au site ruthénium conduit à 5,46 en utilisant les données du  $\text{Ru}^{\text{V}}$  [Santoro 2000], en bon accord avec une valence mixte. Citons également les composés  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  [Renard 1999a] et  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,05}\text{O}_{12}$  [Renard 1999b] préparés sous haute pression (1800-2100 bars) et qui possèdent une valence formelle du ruthénium 5,24 et 5,33 respectivement. Dans  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ , les distances  $\text{Ru}^{\text{V}}-\text{O}$  et  $\text{Ru}^{\text{VI}}-\text{O}$  diffèrent sensiblement. Les données tirées de l'environnement du Ru(VI) ( $r_0 = 1,945$  Å) et appliquées à notre cas conduisent à  $\sum S_{ij} = 6,25$  semblant indiquer une valence six du ruthénium.

Le pouvoir oxydant de la soude peut justifier l'accès à une telle valence. Cependant, les synthèses de la poudre isotype ont été réalisées à l'air et le ruthénium semble présent aux deux degrés d'oxydation +5 et +6 dans des sites cristallographiques différents. En fait, le seul exemple que nous avons trouvé dans la littérature de pérovskite 6H d'un système Ba-alcalin-Ru-O à haut degré d'oxydation du ruthénium est formulé  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,95}\text{Li}_{0,05})(\text{Li}_{0,7}\text{Ru}_{0,3})\text{O}_9$ , ce qui conduit à du  $\text{Ru}^{5+}$  [Battle 1992]. La question du degré d'oxydation réel  $\text{Ru}^{x+}$  de la poudre  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$  est conditionnée par les taux d'occupation des sites mixtes Ru / Na. Est-il raisonnable de considérer une occupation des dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  par du sodium ?

Dans le travail de Battle et *al.* [Battle 1992], il est indiqué qu'un cation de cette taille ( $r_{\text{Na}^+} = 0,99 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ru}^{5+}} = 0,56 \text{ \AA}$ ) introduirait des contraintes trop importantes dans un dimère  $\text{Ru}_2\text{O}_9$ , déjà stabilisé par l'existence d'une liaison métal métal. Cependant, dans le même travail, le lithium occupe les sites dimères avec le ruthénium dans le composé formulé  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,95}\text{Li}_{0,5})(\text{Li}_{0,7}\text{Ru}_{0,3})\text{O}_9$  ( $r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$ ). Il est vrai aussi que dans les phases de type  $\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$ , un cation  $\text{Na}^+$  substitue deux ruthénium d'un dimère  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  pour conduire à un prisme de large volume (voir partie D). Cependant une faible occupation reste envisageable d'autant que :

- i- L'affinement Rietveld convergeait spontanément vers un rapport Na/Ru encore plus grand dans les dimères. Une contrainte de composition a été introduite pour respecter la stoechiométrie du mélange de départ.
- ii- Les distances Ru/Na - O sont légèrement supérieures dans le composé polycristallin ( $3 \times 1,847(8)$  et  $3 \times 2,14(1)$ ) que dans le monocristal ( $3 \times 1,843(2)$  et  $3 \times 2,044(3)$ ) en bon accord avec l'introduction de  $\text{Na}^+$  dans ce site.

#### Valence de liaison du sodium

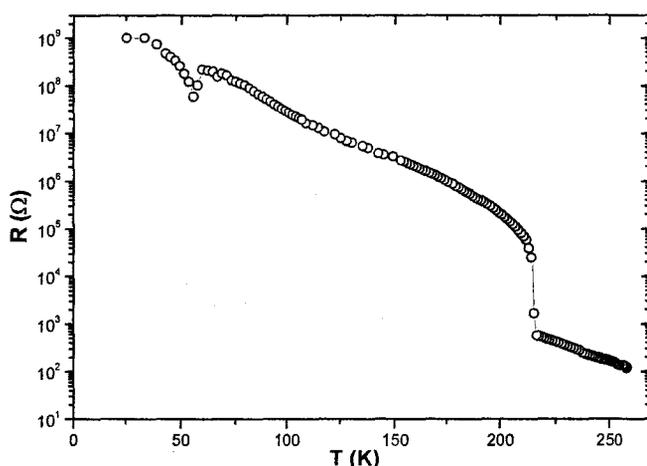
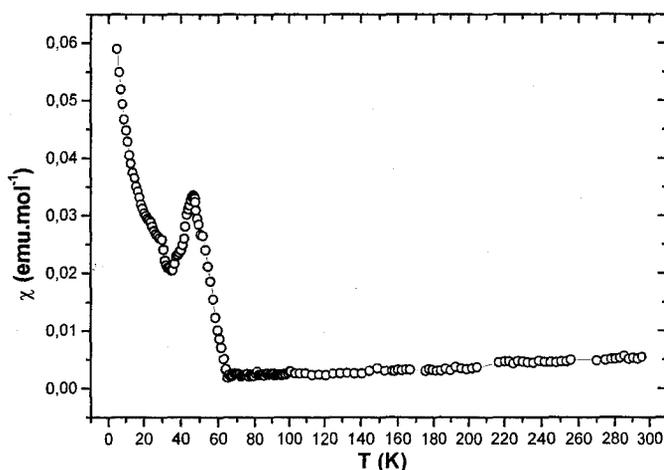
Pour les structures sur monocristal et sur poudre, les  $\Sigma S_{ij}$  calculés en utilisant les données de Brese et O'Keeffe [Brese 1991] dans le cas du Na ( $r_0 = 1,800$ ) conduisent à des valeurs nettement supérieures à celle attendue +1 (1,93 pour  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  et 1,98 pour  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$ ). Il faut souligner qu'une valeur élevée de  $\Sigma S_{ij}(\text{Na})$  ( $= 1,85$ ) est également calculée pour  $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{NaO}_{12}$  [Battle 1992]. Ce dernier est jusqu'à présent le seul composé répertorié dans la littérature à adopter une structure de type pérovskite et contenant des octaèdres de Na (distances Na-O de l'ordre de  $2,25 \text{ \AA}$ ) et des octaèdres de Ru. Il apparaît, en fait, que le Na préfère adopter une coordination prismatique telle que celle rencontrée dans  $\text{Sr}_3\text{RuNaO}_6$  [Frenzen 1995],  $\text{Ba}_3\text{RuNaO}_6$  [Frenzen 1996b] et  $\text{Ca}_3\text{RuNaO}_6$  [Claridge 1997] avec des distances Na-O plus longues (de l'ordre de  $2,35 \text{ \AA}$ ). En fait, en utilisant la valeur de  $r_0$  déduite de  $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{NaO}_{12}$  ( $r_0 = 1,572$ ), les valences obtenues correspondent à celles attendues ( $\Sigma S_{ij} = 1,04$  pour  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  et  $\Sigma S_{ij} = 1,07$  pour  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$ ).

## 6. Propriétés physiques

A ce stade il nous faut clairement distinguer « l'objet monocristal » de « l'objet polycristallin » puisque, comme nous allons le constater, les propriétés rencontrées sont différentes.

a) Monocristal de  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ 

La courbe de résistance électrique en fonction de la température mesurée suivant l'axe  $c$  d'un monocristal est présentée sur la figure C2.4. Elle montre une transition électrique à 215 K ( $= T_1$ ) qui sépare deux domaines semi-conducteurs. Le premier (260 - 215 K) voit la résistance mesurée évoluer de 100 à 600  $\Omega$ . Une large augmentation de  $R$  est alors mesurée, conduisant à une évolution de 26 k $\Omega$  à 275 M $\Omega$  dans un domaine thermique compris entre 215 et 60 K. Une légère discontinuité est observée à 56 K marquant une transition  $T_2$ . A plus basse température, la saturation de la mesure laisse présager l'évolution progressive vers un état isolant.

Figure C2.4 Variation de la résistance électrique en fonction de la température de  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ Figure C2.5 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité magnétique de  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ 

Aucune évidence de la transition  $T_1$  n'a pu être observée en regard de la courbe de susceptibilité mesurée sur des monocristaux issus de la même préparation. L'évolution thermique de  $\chi$  est présentée sur la figure C2.5.  $\chi$  décroît linéairement de 300 à 60 K et montre un maximum très net à 50 K. Cette transition magnétique est associée à la transition

électrique  $T_2$ . Aux basses températures, la remontée de la susceptibilité est probablement associée à du paramagnétisme d'impuretés magnétiques intrinsèques à l'échantillon qui, rappelons-le, est composé uniquement de monocristaux. Comme le montre la courbe d'aimantation à 50 K,  $T_2$  est associée à l'apparition d'un moment magnétique très faible estimé à  $3,6 \cdot 10^{-4} \mu\text{B}/\text{mole}$  (figure C2.6). En considérant la structure cristalline, trois raisons principales peuvent être évoquées pour l'existence de ce faible ferromagnétisme :

- i- L'apparition de « spin canting » perturbant un ordre antiferromagnétique. Dans ce cas, les moments magnétiques des dimères (couplage AF fort intradimère dans le cas  $\text{Ru}^{\text{V}} - \text{Ru}^{\text{V}}$ ... mais dans notre cas valence  $\text{Ru}^{5,5+}$  !) ne sont pas colinéaires mais presque, ce qui génère un moment magnétique total faible.
- ii- Deux réseaux AF l'un par rapport à l'autre ne sont pas compensés magnétiquement conduisant à un moment résiduel. Cette hypothèse n'est pas privilégiée considérant le caractère dimère des centres magnétiques.
- iii- Malgré l'affinement structural, les sites ne sont pas exclusivement de nature distincte Ru et Na, une occupation mixte très faible est envisageable. Dans ce cas, le couplage entre les dimères et les sites octaédriques voisins occupés faiblement par Ru s'effectue via les atomes d'oxygène O(1) ( $\text{Ru} - \text{O1} - \text{Ru} = 175^\circ$ ), ce qui peut conduire à des couplages positifs dans  $\text{Ru}^{\text{VI}}(\text{d}^2) - \text{O} - \text{Ru}^{\text{V}}(\text{d}^3)$  [Goodenough 1963]. Cette hypothèse est à retenir, en effet, la résistance mesurée sur monocristal ( $100 \Omega$  à température ambiante), rend compte de l'existence de chemins de conduction envisageables uniquement par substitution de certains  $\text{Na}^+$  par du ruthénium.

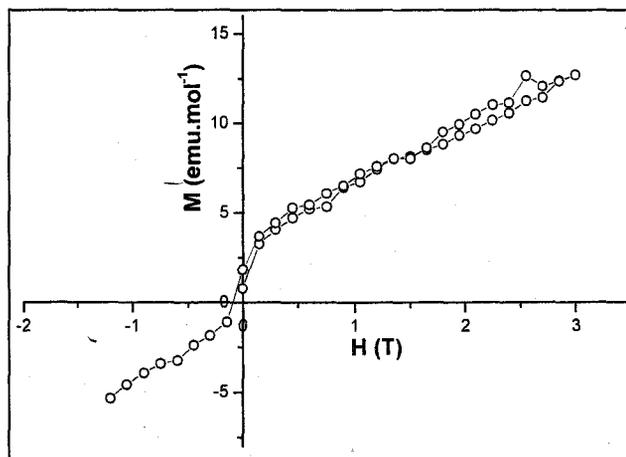


Figure C2.6 Variation de l'aimantation en fonction du champ à  $T = 50 \text{ K}$  pour  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ ,

b)  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$ 

La résistance électrique mesurée sur un barreau recuit de la phase de composition  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$  est présentée sur la figure C2.7. Elle augmente progressivement de quelques  $\Omega$  à température ambiante (état métallique ou semi-conducteur à faible gap) à quelques dizaines de  $M\Omega$  à 30 K). L'évolution de  $\text{Log}(1/R)$  en fonction de  $1/T$  (figure C2.8) est presque linéaire indiquant un processus de transport thermiquement activé de type Arrhenius. Il est difficile de corréler les propriétés électriques de cet échantillon à la courbe de susceptibilité mesurée sur un échantillon pulvérulent provenant de la même préparation (mais n'ayant pas subi de recuit).

L'évolution thermique de  $\chi$  et  $\chi^{-1}$  est présentée sur la figure C2.9. On note dès 150 K l'apparition progressive d'un moment magnétique. A plus haute température,  $\chi$  suit une loi de type Curie-Weiss qui conduit à  $p_{\text{eff}} = 1,07 \mu\text{B} / \text{mol}$  et  $\theta_{\text{CW}} = 111 \text{ K}$ , ce qui signifie qu'un couplage ferromagnétique des cations intervient à basse température. Nous pouvons supposer que les dimères ne participent pas à ce dernier puisqu'ils sont déjà couplés de manière A.F. à température ambiante comme cela est rencontré dans de nombreux composés de ce type [Darriet 1976].

En tenant compte uniquement des atomes Ru qui occupent les sites Na, le calcul du  $p_{\text{eff}}$  théorique ( $S = 3/2$  pour  $\text{Ru}^{\text{V}}$ ), en considérant une contribution de spin seul, conduit à  $p_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)} = 3,87 \mu\text{B} / \text{Ru}^{\text{V}}$ . Pour atteindre la valeur de  $p_{\text{eff}}$  observée, il faudrait que 0,08 Ru par unité formulaire participent. Cette valeur est relativement proche des 0,12  $\text{Ru}^{\text{V}}$  en sites  $\text{Na}^+$  affinis sur poudre. Le couplage spin orbite ne peut pas intervenir ici puisque pour un cation tel que  $\text{Ru}^{5+}$  ( $4d^3$ , terme spectral  $^4A_{2g}$ ), le couplage spin orbite est bloqué. On peut donc suggérer l'hypothèse d'un couplage ferromagnétique des Ru en site Na comme plausible.

Les résultats obtenus sur monocristal et sur poudre sont différents, ce qui signifie que les températures de transition dépendent fortement des taux d'occupation des sites mixtes.

Le comportement magnétique particulier (forte divergence ZFC/FC  $\rightarrow$  faible moment magnétique à basse température) du composé  $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{LiO}_{12}$  de structure 6H avait également été interprété par le rôle ambigu joué par  $\text{Ru}^{\text{V}}$  situé dans des sites partageant un sommet avec les dimères [Battle 92].

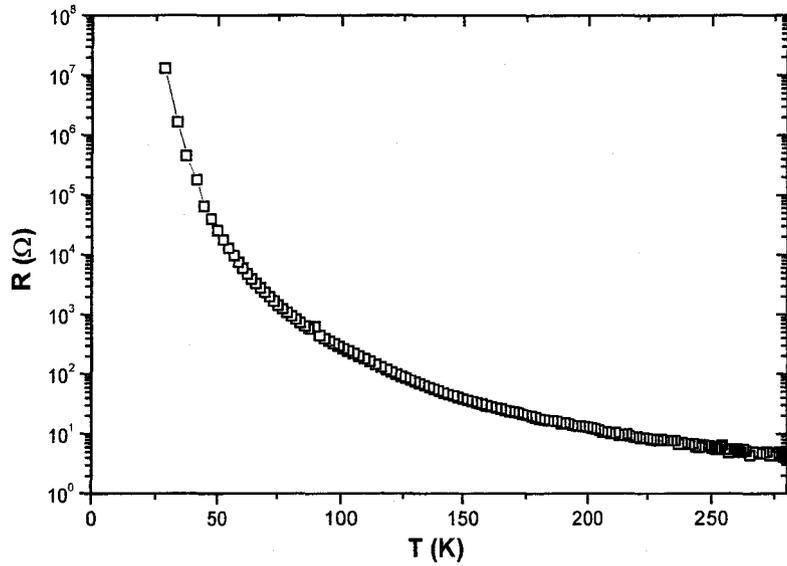


Figure C2.7 Variation de la résistance en fonction de la température de  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$

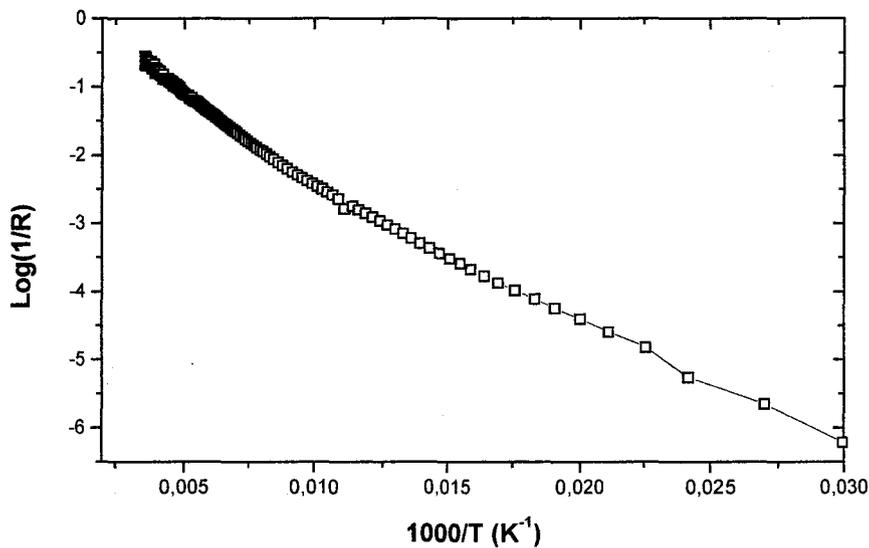


Figure C2.8 Variation du logarithmique  $1/R$  en fonction de  $1000/T$  de  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$

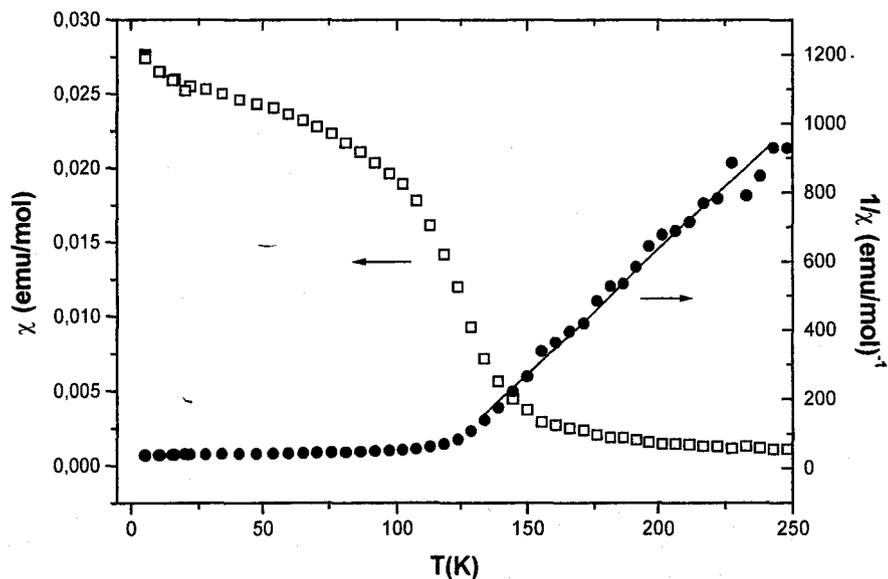


Figure C2.9 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité et de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$

## V. NOUVEL EMPILEMENT DANS LES PEROVSKITES $12 \text{ H Ba}_6\text{M}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$ (M = Ru, Sb, Nb, Ta ; X = V, Mn, As, Cr, P)

### 1. Collecte des données

Les intensités diffractées par des monocristaux des préparations électrosynthèse 2 et électrosynthèse 3 récupérés sur l'anode de nickel (tableau C2.2) ont été collectés à l'aide d'un diffractomètre Bruker SMART CCD-1K. Les structures étant identiques pour les deux monocristaux, seul l'affinement structural du monocristal provenant de l'électrosynthèse 2 est présenté ci-dessous. Les paramètres affinés de la maille hexagonale sont  $a = 5,8506(1) \text{ \AA}$  et  $c = 29,6241(4) \text{ \AA}$ . Les 8103 réflexions mesurées sont regroupées en 593 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue 6/mmm conduisant à un facteur de regroupement de 3,32 %. Le tableau C2.10 en annexe rassemble les données cristallographiques, les conditions de mesure des intensités et les résultats des affinements structuraux.

### 2. Affinement de la structure

L'affinement a été conduit dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . La fonction de Patterson conduit à la localisation des atomes de baryum dans quatre sites différents. Deux sont en 4f ( $1/3, 2/3, z \sim 0,18$  ;  $1/3, 2/3, z \sim 0,59$ ), un en 2a (0, 0, 0) et le dernier en 2b (0, 0,  $1/4$ ). Les coordonnées ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope sont affinés, conduisant à  $R = 44,39 \%$  ( $R_w = 81,25 \%$ ). La synthèse de Fourier différence révèle trois maxima : le premier en  $1/3, 2/3, z \sim 0,70$  avec une densité de 96,77, le second en  $1/3, 2/3, z \sim 0,05$  avec une densité 48,3, le troisième en 0, 0,  $z \sim 0,12$  avec une densité 46,7. Etant donné ces intensités, le premier pic est attribué au ruthénium, le second au vanadium et le troisième au sodium. Les coordonnées de ces atomes sont introduits dans la structure et affinés avec les facteurs d'agitation thermique isotrope. Le facteur d'accord devient  $R = 15,93 \%$  ( $R_w = 53,67 \%$ ). La synthèse de Fourier différence suivante permet de localiser l'ensemble des atomes d'oxygène. Ils sont introduits dans le processus d'affinement ce qui conduit à  $R = 7,41 \%$  ( $R_w = 36,50 \%$ ). Tous les atomes sont ensuite affectés d'une agitation thermique anisotrope. L'utilisation d'un schéma de pondération optimisé et l'affinement du coefficient d'extinction secondaire conduit aux valeurs finales  $R = 4,76 \%$  et  $R_w = 8,29 \%$ . La structure du manganate est déterminée de manière similaire. Les facteurs d'accord finaux sont  $R = 3,48 \%$  et  $R_w = 5,28 \%$ . Les coordonnées atomiques à la fin des affinements sont présentés dans le tableau

C2.11 et les coefficients d'agitation thermiques anisotropes sont regroupés dans le tableau C2.12 en annexe. Les stœchiométries déduites des études structurales sont Ba₆Ru₂Na₂V₂O₁₇ et Ba₆Ru₂Na₂Mn₂O₁₇.

Atome	Site	Occupation	x	y	z	U _{eq} ^a (Å ² )
Ba1	4f	1	1/3	2/3	0,17907(4)	0,0128(2)
			1/3	2/3	0,17820(3)	0,0123(2)
Ba2	4f	1	1/3	2/3	0,59261(3)	0,0128(2)
			1/3	2/3	0,59238(2)	0,0117(2)
Ba3	2a	1	0	0	0	0,0251(4)
			0	0	0	0,0264(3)
Ba4	2b	1	0	0	¼	0,0121(3)
			0	0	¼	0,0121(2)
Ru	4f	1	1/3	2/3	0,70468(4)	0,0082(3)
			1/3	2/3	0,70477(3)	0,0078(2)
V	4f	1	1/3	2/3	0,05247(9)	0,0089(5)
Mn	4f	1	1/3	2/3	0,05253(6)	0,0085(3)
Na	4e	1	0	0	0,1245(3)	0,010(1)
			0	0	0,1250(2)	0,0078(8)
O1	12k	1	0,177(1)	0,354(2)	0,4268(3)	0,021(2)
			0,1761(7)	0,352(1)	0,4263(2)	0,020(1)
O2	12k	1	0,1773(9)	0,355(2)	0,8297(2)	0,014(1)
			0,1775(7)	0,355(1)	0,8299(1)	0,013(1)
O3	6h	1	0,512(1)	0,025(2)	¼	0,009(2)
			0,5125(8)	0,025(1)	¼	0,010(1)
O4	4f	1	1/3	2/3	0,5054(5)	0,033(4)
			1/3	2/3	0,5033(4)	0,035(3)

Tableau C2.11 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope U_{eq} de Ba₆Ru₂Na₂X₂O₁₇ avec X = V (normal), Mn (*italique*)

$${}^a U_{eq} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j)$$

### 3. Vérification du groupe d'espace par diffraction électronique

De la même façon que pour  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ , la comparaison des zones de Laue 0 et 1 des axes de zone principaux a conduit à un symbole partiel d'extinction P.-c en accord avec le groupe d'espace utilisé lors de l'affinement structural (figure C2.10). Les taches  $00l$   $l=2n+1$  sont générés par double diffraction comme dans le composé précédent. Les flèches indiquent des spots supplémentaires.

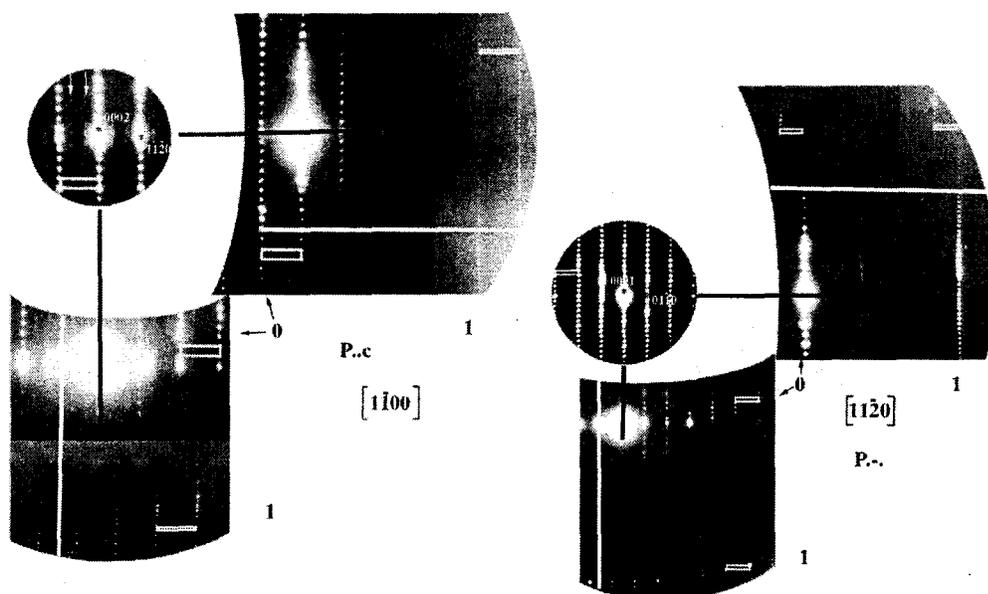


Figure C2.10 Axes de zones  $[1\bar{1}00]$  et  $[11\bar{2}0]$  permettant d'établir le symbole partiel d'extinction (P.-c). « - » indique qu'il n'y a pas de plans de glissement et « . » indique qu'il n'y a pas d'information. Les flèches montrent des phénomènes de surstructure

### 4. Description de la structure de $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$ ( $X = \text{V}, \text{Mn}$ )

Les phases  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $X = \text{V}, \text{Mn}$ ) peuvent être décrites par un empilement de couches mixtes  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaO}_2]$ . L'édifice tridimensionnel est formé de deux blocs de couches  $[\text{BaO}_3]$  de type compact avec une séquence BCACB. Les deux blocs sont isolés par des couches  $[\text{BaO}_2]$  moins compactes. Le bloc résultant est constitué de 12 couches empilées le long de  $c$  suivant la séquence  $(c'cchcc)_2$ , où  $h$  et  $c$  représentent respectivement une couche hexagonale et cubique et  $c'$  représente une couche cubique  $[\text{BaO}_2]$  qui remplace une couche cubique  $[\text{BaO}_3]$ . Elle est considérée comme cubique du fait de la position des atomes de baryum dans les deux couches l'entourant immédiatement (figure C2.11). Cela conduit à la formation de deux couches de tétraèdres isolés pointant vers la couche centrale. Ce type

d'entité est observé, par exemple, dans les composés  $\text{BaIr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{2,83}$  [Vente 2000],  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  [Durif 1959] (voir Partie C1 VI 7).

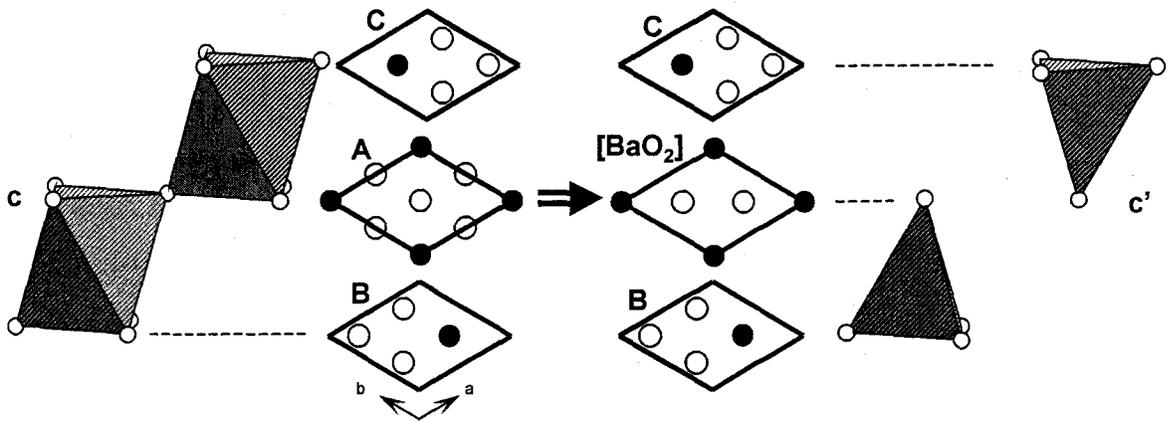


Figure C2.11 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche  $[\text{BaO}_3]$  par une couche  $[\text{BaO}_2]$

De manière analogue, une couche  $h'$  résulterait de la substitution d'une couche hexagonale  $[\text{BaO}_3]$  par une couche moins compacte  $[\text{BaO}]$ . Comme le montre la figure C2.12, cela conduit à la création de tétraèdres partageant un sommet, (exemples :  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  [Müller-Buschbaum 1990],  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [Shpanchenko 1994] (voir Partie C1 VI 3) et aussi  $\text{Pb}_3\text{Mn}_5\text{V}_2\text{O}_{16}$  [Henry 2002]).

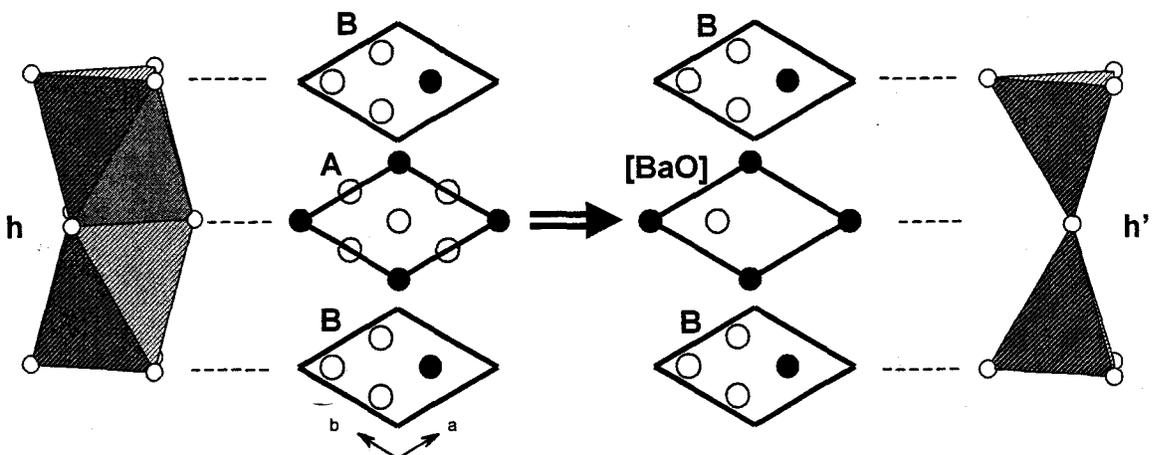


Figure C2.12 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche  $[\text{BaO}_3]$  par une couche  $[\text{BaO}]$

Le ruthénium occupe les centres des sites octaédriques interstitiels des blocs  $chc$  formant ainsi les dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  déjà observés dans le cas des pérovskites  $6H$ . Entre deux couches  $c$ , les octaèdres sont occupés par les atomes de sodium. Les dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  sont donc

entourés d'octaèdres  $\text{NaO}_6$  par mise en commun des sommets. De part et d'autre une couche  $c'$ , les sites tétraédriques décrits plus haut accueillent les cations  $\text{V}^{5+}$  (figure C2.13).

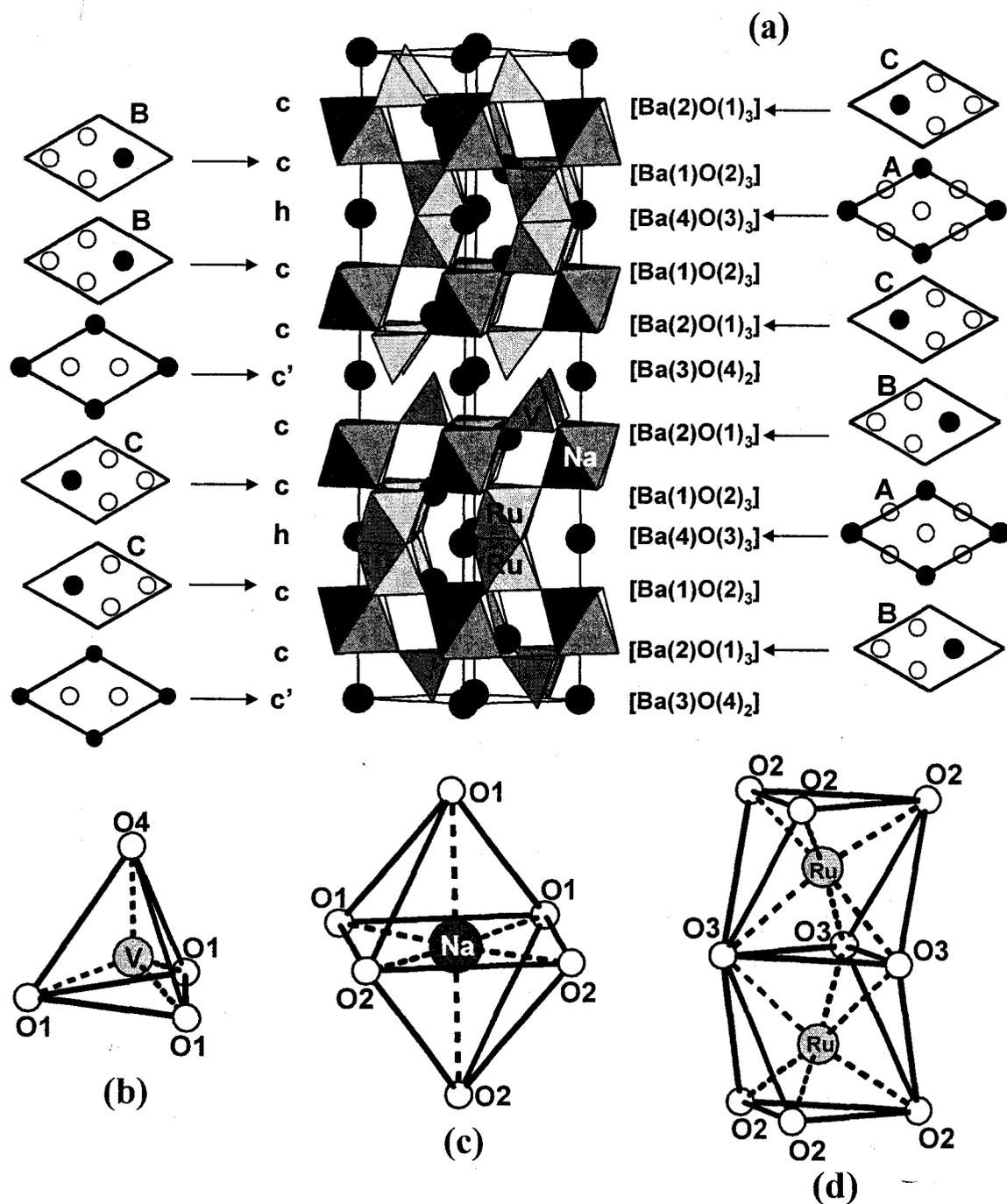
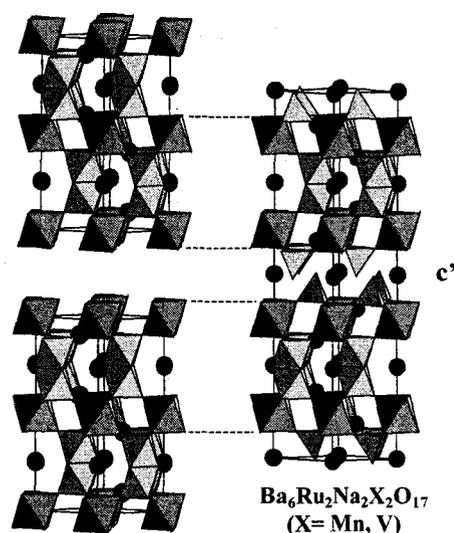


Figure C2.13 Structure de  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $X = \text{V}, \text{Mn}$ ) et représentation des couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaO}_2]$  (a) ; environnement de V (b), Na (c) et Ru (d)

Une autre approche de la structure consiste à considérer la structure de  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  (6H) décrite précédemment dans laquelle l'insertion d'une couche  $c'$  viendrait isoler les blocs (cchcc), figure C2.14.



6H

Figure C2.14 Filiation structurale (blocs de 4 octaédres en commun) entre la pérovskite 6H et la structure de  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  (X= Mn, V)

### 5. Analyse des résultats

Les principales distances interatomiques associées au calcul des valences de liaison sont présentées dans le tableau C2.13 pour  $\text{Ba}_6\text{RuNa}_2\text{M}_2\text{O}_{17}$  (M=V, Mn). La stœchiométrie déduite de l'affinement structural implique une valence 5+ du ruthénium en bon accord avec les valeurs calculées ( $\Sigma S_{ij} = 5,04$  et  $5,11$  pour le vanadate et le manganate respectivement, en utilisant la valeur  $r_0 = 1,895 \text{ \AA}$  [Santoro 2000]). La valence du Mn a été calculée à l'aide des données déduites de l'étude sur  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  ( $r_0 = 1,779 \text{ \AA}$ ) où le manganèse 5+ est en coordination tétraédrique [Weller 1999]. Pour le vanadium 5+, la valeur utilisée est  $r_0 = 1,7877 \text{ \AA}$  [Zocchi 2002]. Les calculs de valences indiquent sans ambiguïté un état pentavalent pour ces cations. Dans le cas de  $\text{Mn}^{5+}$  ( $d^2$ ), le remplissage électronique est en faveur d'une configuration  $e_g^2 t_{2g}^0$  propre à un champ cristallin tétraédrique. Les premiers exemples de cations  $\text{Mn}^{5+}$  dans un solide ont été présentés par Olazcuaga et *al.* [Olazcuaga 1976] dans les composés  $\text{A}_3\text{MnO}_4$  (A = Na, K) et  $\text{ABMnO}_4$  (A = Na, K ; B = Sr, Ba). En ce qui concerne les cations  $\text{Na}^+$ , les calculs de somme de valence de liaisons ( $1,56$  et  $1,63$  pour les deux composés étudiés) indiquent des contraintes dans le site cristallographique. De la même manière que pour  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  et  $\text{Ba}_3(\text{Ru}_{1,88}\text{Na}_{0,12})(\text{Na}_{0,88}\text{Ru}_{0,12})\text{O}_9$  (Partie C2.IV), les calculs de  $\Sigma S_{ij}(\text{Na})$  en utilisant la valeur de  $r_0 = 1,572$  déduite des distances Na-O dans  $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{NaO}_{12}$  [Battle 1992] conduisent à des valences de liaison voisines de celles attendues ( $\Sigma S_{ij} = 0,84$  pour  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  et  $\Sigma S_{ij} = 0,88$  pour  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_{17}$ ).

<b>Environnement de Ru⁵⁺</b>			
	<b>X =</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>
Ru—O ₂ ^{xiii/xiv/xv}	×3	1,881(6)	1,877(5)
Ru—O ₃ ^{vii/xiii/ix}	×3	2,060(6)	2,052(4)
		$\sum_{ij} S_{ij} = 5,04$	$\sum_{ij} S_{ij} = 5,11$
Ru—Ru ^{xv}		2,685(2)	2,671(1)

<b>Environnement de M⁵⁺</b>			
		<b>V</b>	<b>Mn</b>
M—O ₁ ^{xvii/xxxii/xxxiii}	×3	1,699(7)	1,707(5)
M—O ₄ ^{xvii}		1,71(1)	1,65(1)
		$\sum_{ij} S_{ij} = 5,04$	$\sum_{ij} S_{ij} = 5,05$

<b>Environnement de Na⁺</b>			
	<b>X =</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>
Na—O ₁ ^{xvii/xix/xxi}	×3	2,35(1)	2,337(7)
Na—O ₂ ^{vi/viii/xxix}	×3	2,251(8)	2,234(5)
		$\sum_{ij} S_{ij} = 1,56$	$\sum_{ij} S_{ij} = 1,63$

Tableau C2.13 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison ( $\sum S_{ij}$ ) dans Ba₆Ru₂Na₂X₂O₁₇ avec X = V, Mn

### Cartes de symétrie :

(i) x, 1+y, z; (ii) -y, x-y, z; (iii) 1-x+y, 1-x, z; (iv) -x, 1-y, 1-z;  
 (v) 1+x-y, 1+x, 1-z; (vi) y, -x+y, 1-z; (vii) y, 1-x+y, 1-z; (viii) x-y, x, 1-z;  
 (ix) 1-x, 1-y, 1-z; (x) 1-x, 2-y, -0.5+z; (xi) -x, 1-y, -0.5+z; (xii) 1-x, 1-y, -0.5+z;  
 (xiii) -x+y, 1-x, 1.5-z; (xiv) 1-y, 1+x-y, 1.5-z; (xv) x, y, 1.5-z; (xvi) -x, 1-y, 0.5+z;  
 (xvii) x, y, 0.5-z; (xviii) -x, -y, -0.5+z; (xix) -x+y, -x, 0.5-z; (xx) x-y, x, -0.5+z;  
 (xxi) -y, x-y, 0.5-z; (xxii) y, -x+y, -0.5+z; (xxiii) -x, -y, -z; (xxiv) x, -1+y, z;  
 (xxv) -x, 1-y, -z; (xxvi) -x+y, -x, z; (xxvii) -1+x, y, z; (xxviii) -y, -1+x-y, z;  
 (xxix) -x, -y, 1-z; (xxx) 1-x, 2-y, 0.5+z; (xxxi) 1-x, 1-y, 0.5+z; (xxxii) -x+y, 1-x, 0.5-z;  
 (xxxiii) 1-y, 1+x-y, 0.5-z; (xxxiv) 1+x, 1+y, z; (xxxv) -x, -y, 0.5+z; (xxxvi) x, -1+y, 0.5-z;  
 (xxxvii) 1+x, y, z.

## 6. Préparation et caractérisation des phases isotypes

A partir de la stoechiométrie déduite des études structurales, deux poudres de composition Ba₆Ru₂Na₂V₂O₁₇ et Ba₆Ru₂Na₂Mn₂O₁₇ ont été préparées par réaction à l'état solide. Plusieurs composés ont également été préparés avec succès par réaction solide-solide en substituant le vanadium ou le manganèse par un cation au degré d'oxydation 5+ acceptant un environnement tétraédrique. Ainsi, Ba₆Ru₂Na₂As₂O₁₇, Ba₆Ru₂Na₂Cr₂O₁₇ et Ba₆Ru₂Na₂P₂O₁₇ ont été préparés par réaction à l'état solide comme indiqué dans la partie C2 I.2.

L'affinement Rietveld a été conduit à partir des coordonnées issues de l'étude sur monocristal. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats des affinements Rietveld des composés  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $\text{X} = \text{V}, \text{Mn}, \text{As}, \text{Cr}, \text{P}$ ) sont récapitulés dans le tableau C2.14 en annexe. Il faut noter que de faibles traces d'impuretés identifiées dans le tableau C2.17 ont été relevées dans l'ensemble des diagrammes, excepté pour  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_{17}$  qui semble pur à la limite de détection des rayons X.

L'affinement des paramètres et en particulier des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit à des coefficients d'agitation thermique plus ou moins satisfaisants pour les sites 4f occupés par les atomes Ru1 et les sites 4e occupés par Na2. D'autre part, les résultats obtenus en conductivité électronique (voir Propriétés physiques C2.V8) ainsi que les résultats de l'étude structurale de  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  nous incitent à considérer des sites mixtes ruthénium / sodium dans les sites 4f et 4e. Les taux d'occupation de ces deux sites sont affinés en maintenant le nombre total d'atomes de ruthénium et de sodium dans la maille égal à 4, respectant ainsi la stœchiométrie de départ. Les facteurs d'agitation thermique s'affinent alors de manière plus convenable.

Les facteurs d'accord des 5 composés traités sont regroupés dans le tableau C2.14 en annexe. Les coordonnées atomiques à la fin des affinements Rietveld sont présentées dans le tableau C2.15. Les figures C2.15a-e représentent les diagrammes de diffraction X calculé, observé et leur différence.

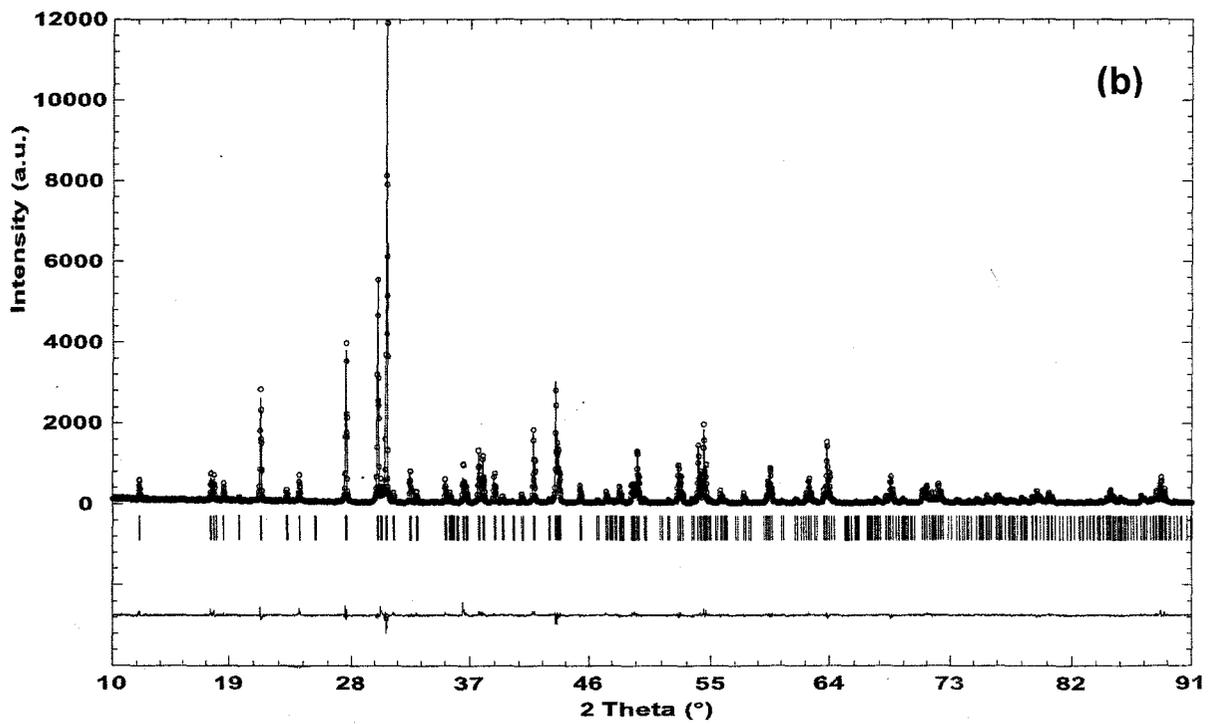
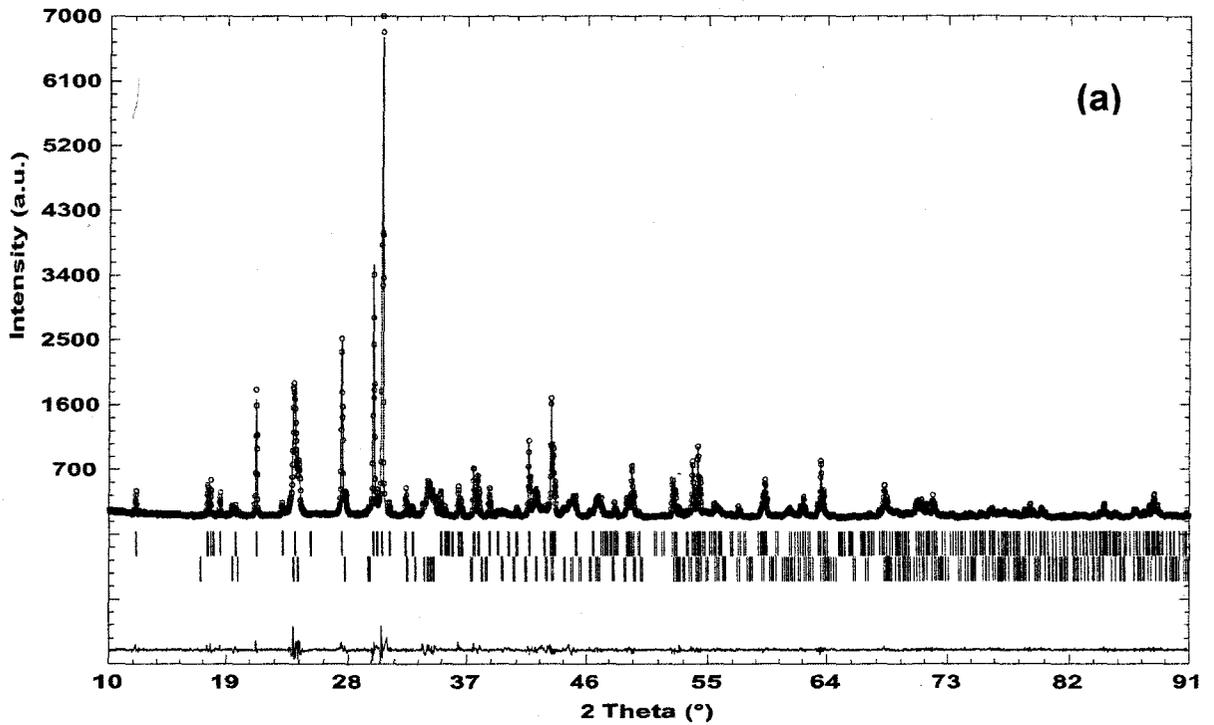
Les principales distances interatomiques sont reportées dans le tableau C2.16. Les calculs de valences sont également présentés. Les données utilisées sont les mêmes que celles des monocristaux  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $\text{X} = \text{V}, \text{Mn}$ ). Pour les atomes As, Cr et P en coordination tétraédrique, les valeurs de  $r_0$  sont tirées de différentes études : pour  $\text{As}^{5+}$ , la valeur de  $r_0$  ( $= 1,767 \text{ \AA}$ ) est répertoriée dans la publication de Brese et O'Keefe [Brese 1991], pour  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $r_0$  ( $= 1,882 \text{ \AA}$ ) est calculé à partir des distances observées dans  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$  [Mattausch 1972], enfin, pour  $\text{P}^{5+}$ ,  $r_0 = 1,6154 \text{ \AA}$  [Zocchi 2002].

**Partie C2. Nouveaux composés dans les systèmes Ba, Na, Ru / Mn, V / As / Cr / P**

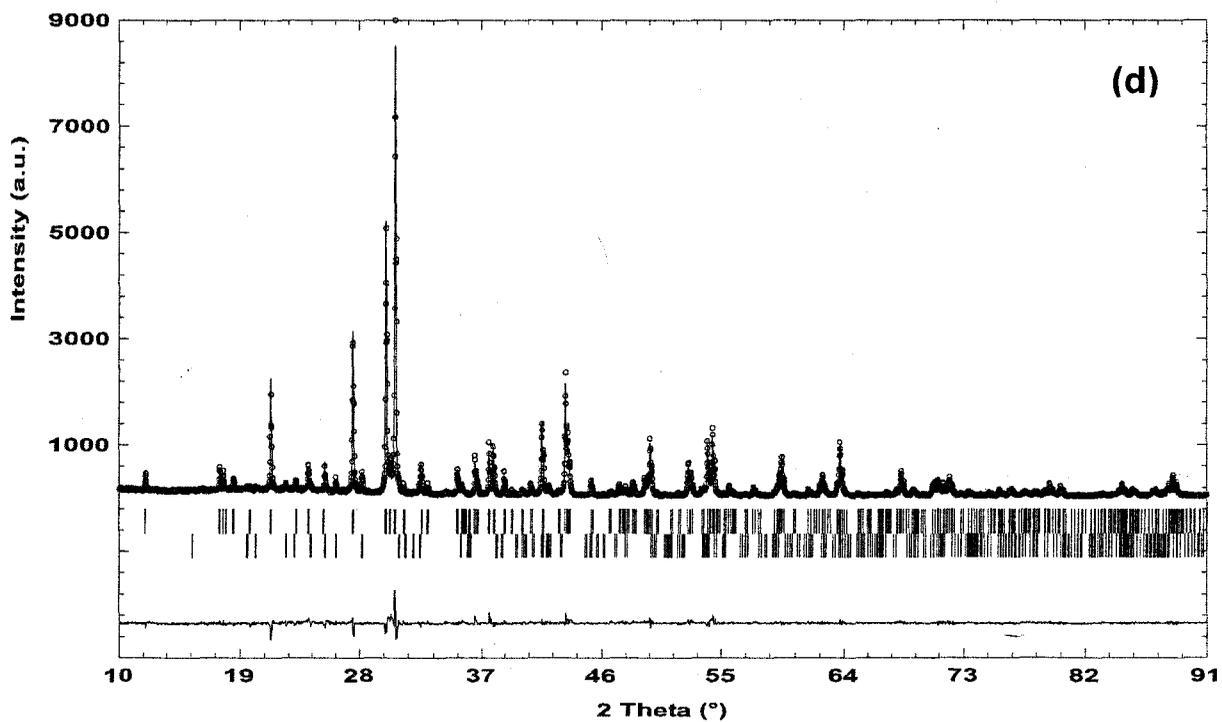
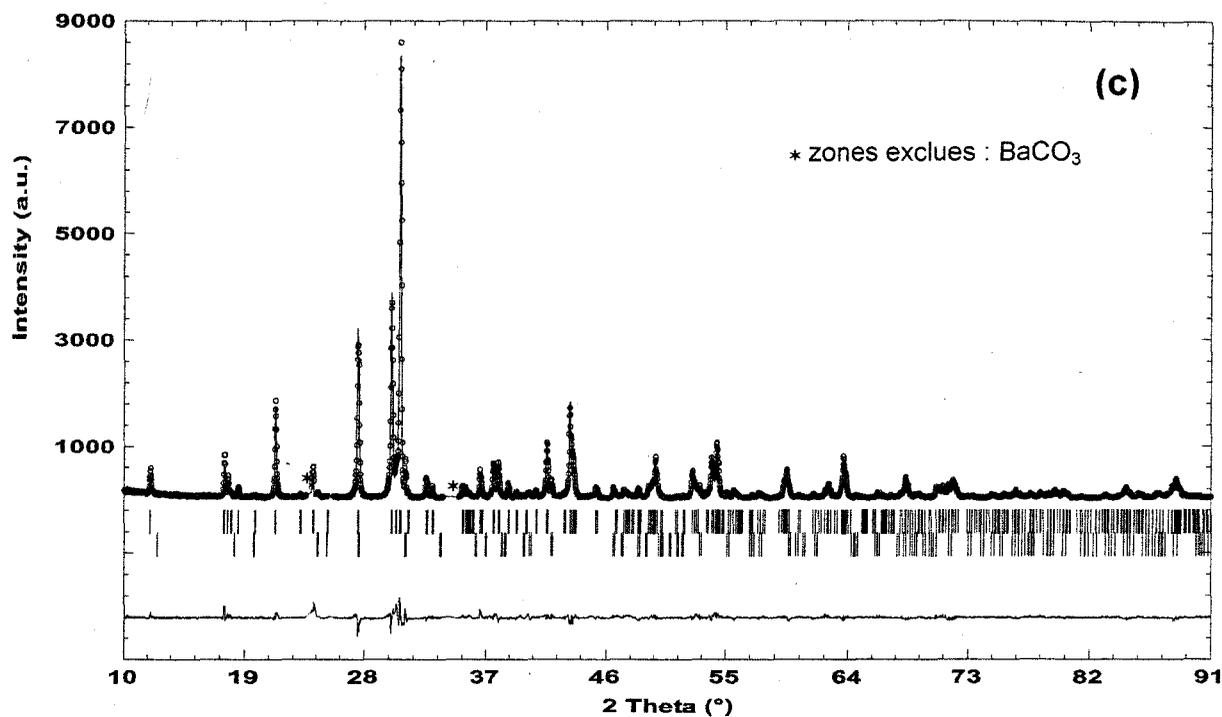
Atome	Site	Occupation	x	y	Z	B _{iso} (Å ² )
Ba1	4f	1	1/3	2/3	0,17903(8)	1,24 (7)
			<i>1/3</i>	<i>2/3</i>	<i>0,17790(6)</i>	<i>0,57(4)</i>
			<u>1/3</u>	<u>2/3</u>	<u>0,17893(9)</u>	<u>1,68(8)</u>
			<b>1/3</b>	<b>2/3</b>	<b>0,17897(6)</b>	<b>1,09(6)</b>
			<b>1/3</b>	<b>2/3</b>	<b>0,17666(9)</b>	<b>2,0(1)</b>
Ba2	4f	1	1/3	2/3	0,59274(8)	1,32(7)
			<i>1/3</i>	<i>2/3</i>	<i>0,59208(6)</i>	<i>0,65(5)</i>
			<u>1/3</u>	<u>2/3</u>	<u>0,59191(8)</u>	<u>0,97(6)</u>
			<b>1/3</b>	<b>2/3</b>	<b>0,56249(6)</b>	<b>1,07(6)</b>
			<b>1/3</b>	<b>2/3</b>	<b>0,58859(9)</b>	<b>1,52(7)</b>
Ba3	2a	1	0	0	0	2,2(1)
			<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>1,54(7)</i>
			<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>2,1(1)</u>
			<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1,48(9)</b>
			<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1,7(1)</b>
Ba4	2b	1	0	0	¼	0,7(1)
			<i>0</i>	<i>0</i>	<i>¼</i>	<i>0,52(7)</i>
			<u>0</u>	<u>0</u>	<u>¼</u>	<u>0,506(3)</u>
			<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0¼</b>	<b>1,09(9)</b>
			<b>0</b>	<b>0</b>	<b>¼</b>	<b>1,8(1)</b>
Ru1/Na1	4f	0,96(2)/0,04	1/3	2/3	0,7051(1)	0,53(8)
		<i>0,96(2)/0,04</i>	<i>1/3</i>	<i>2/3</i>	<i>0,70435(8)</i>	<i>0,05(5)</i>
		<u>0,95(2)/0,05</u>	<u>1/3</u>	<u>2/3</u>	<u>0,7043(1)</u>	<u>0,53(9)</u>
		<b>0,95(2)/0,05</b>	<b>1/3</b>	<b>2/3</b>	<b>0,70409(9)</b>	<b>0,26(7)</b>
		<b>0,93(2)/0,07</b>	<b>1/3</b>	<b>2/3</b>	<b>0,7029(1)</b>	<b>1,6(1)</b>
V	4f	1	1/3	2/3	0,0530(2)	0,9(2)
Mn	4f		1/3	2/3	0,0523(1)	0,4(1)
As			<u>1/3</u>	<u>2/3</u>	<u>0,0532(1)</u>	<u>0,5(1)</u>
Cr			<b>1/3</b>	<b>2/3</b>	<b>0,0525(2)</b>	<b>0,6(1)</b>
P			<i>1/3</i>	<i>2/3</i>	<i>0,0545(5)</i>	<i>0,7(3)</i>
Na2/Ru2	4e	0,96(2)/0,04	0	0	0,1203(6)	2,7(4)
		<i>0,96(2)/0,04</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0,1210(4)</i>	<i>3,2(3)</i>
		<u>0,95(2)/0,05</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0,1143(5)</u>	<u>3,0(4)</u>
		<b>0,95(2)/0,05</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,124(4)</b>	<b>0,7(3)</b>
		<b>0,93(2)/0,07</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,124(5)</b>	<b>0,1(1)</b>
O1	12k	1	0,180(3)	0,361(3)	0,4305(4)	1,5(2) ^a
			<i>0,176(2)</i>	<i>0,351(2)</i>	<i>0,4300(3)</i>	<i>0,3(1)^b</i>
			<u>0,182(3)</u>	<u>0,365(3)</u>	<u>0,431(4)</u>	<u>1,0(2)^c</u>
			<b>0,180(3)</b>	<b>0,360(3)</b>	<b>0,4235(4)</b>	<b>1,4(2)^d</b>
			<b>0,199(2)</b>	<b>0,399(2)</b>	<b>0,428(4)</b>	<b>0,7(2)^e</b>
O2	12k	1	0,181(3)	0,362(3)	0,8297(4)	1,5(2) ^a
			<i>0,176(2)</i>	<i>0,351(2)</i>	<i>0,8300(3)</i>	<i>0,3(1)^b</i>
			<u>0,176(3)</u>	<u>0,353(3)</u>	<u>0,828(4)</u>	<u>1,0(2)^c</u>
			<b>0,161(3)</b>	<b>0,323(3)</b>	<b>0,8289(4)</b>	<b>1,4(2)^d</b>
			<b>0,167(3)</b>	<b>0,333(3)</b>	<b>0,831(4)</b>	<b>0,7(2)^e</b>
O3	6h	1	0,519(4)	0,039(4)	¼	1,5(2) ^a
			<i>0,515(3)</i>	<i>0,030(3)</i>	<i>¼</i>	<i>0,3(1)^b</i>
			<u>0,517(4)</u>	<u>0,034(4)</u>	<u>¼</u>	<u>1,0(2)^c</u>
			<b>0,501(3)</b>	<b>0,001(3)</b>	<b>¼</b>	<b>1,4(2)^d</b>
			<b>0,503(3)</b>	<b>0,006(3)</b>	<b>¼</b>	<b>0,7(2)^e</b>
O4	4f	1	1/3	2/3	0,5004(8)	1,5(2) ^a
			<i>1/3</i>	<i>2/3</i>	<i>0,5034(6)</i>	<i>0,3(1)^b</i>
			<u>1/3</u>	<u>2/3</u>	<u>0,506(8)</u>	<u>1,0(2)^c</u>
			<b>1/3</b>	<b>2/3</b>	<b>0,5056(7)</b>	<b>1,4(2)^d</b>
			<b>1/3</b>	<b>2/3</b>	<b>0,4980(7)</b>	<b>0,7(2)^e</b>

**Tableau C2.15 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope B_{iso} de Ba₆Ru₂Na₂X₂O₁₇ avec X = V (normal), Mn (*italique*), As (souligné), Cr (**gras normal**), P (*gras italique*)**

^{a, b, c, d et e} B_{iso} (O₁) = B_{iso} (O₂) = B_{iso} (O₃) = B_{iso} (O₄)



Figures C2.15a, b Diagrammes de diffraction X observé (ronds) et calculé (trait plein) et leur différence des composés  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  (a) et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_{17}$  (b)



Figures C2.15c, d Diagrammes de diffraction X observé (ronds) et calculé (trait plein) et leur différence des composés Ba₆Ru₂Na₇As₂O₁₇ (c) et Ba₆Ru₂Na₂Cr₂O₁₇ (d)

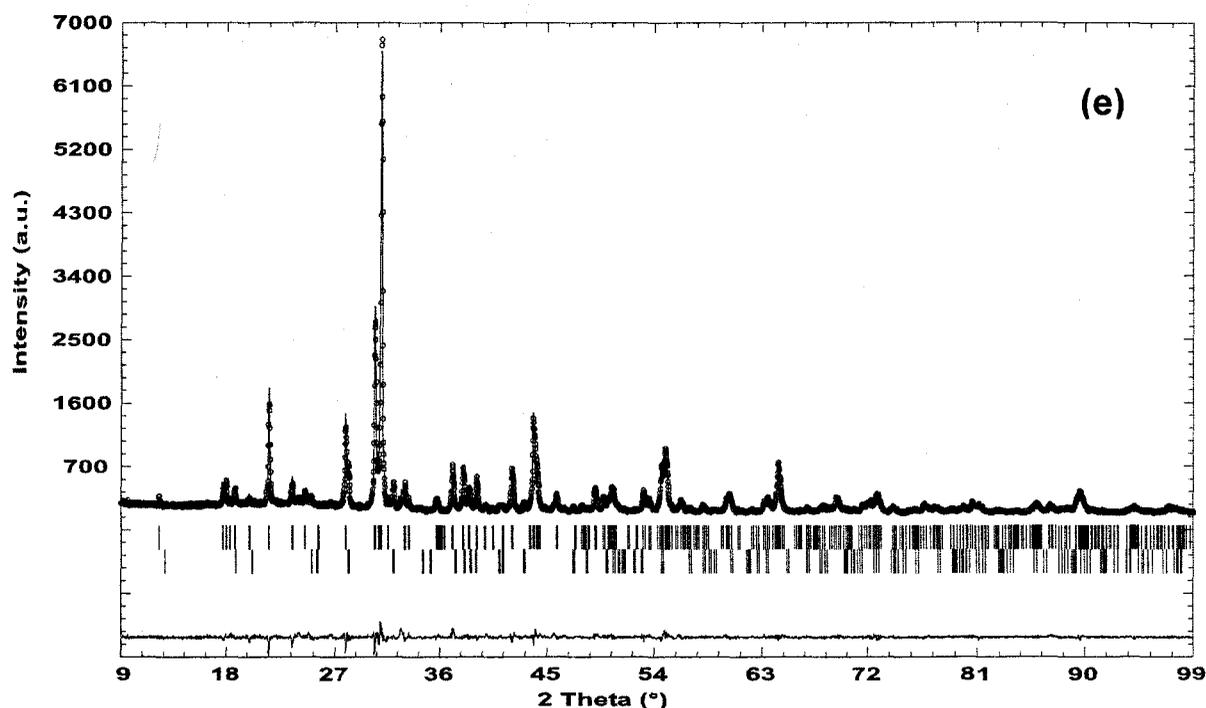


Figure C2.15e Diagrammes de diffraction X observé (ronds) et calculé (trait plein) et leur différence du composé  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$

#### Environnement de $\text{Ru}^{5+}/\text{Na}$

	X =	V	Mn	As	Cr	P
Ru—O ₂ ^{xiii/xiv/xv}	×3	1,86(1)	1,89(1)	1,86(1)	1,99(1)	1,94(1)
Ru—O ₃ ^{vii/viii/ix}	×3	2,00(1)	2,04(1)	2,02(1)	2,16(1)	2,14(1)
		$\sum_{ij} s_{ij} = 5,56$	$\sum_{ij} s_{ij} = 5,07$	$\sum_{ij} s_{ij} = 5,44$	$\sum_{ij} s_{ij} = 3,79$	$\sum_{ij} s_{ij} = 4,20$
Ru—Ru ^{xv}		2,657(5)	2,696(4)	2,694(5)	2,713(4)	2,741(6)

#### Environnement de $\text{X}^{5+}$

		V	Mn	As	Cr	P
M—						
O ₁ ^{xvii/xxii/xxxiii}	×3	1,62(1)	1,68(1)	1,59(1)	1,71(1)	1,44(1)
M—O ₄ ^{xvii}		1,58(2)	1,65(2)	1,74(3)	1,72(2)	1,53(2)
		$\sum_{ij} s_{ij} = 6,41$	$\sum_{ij} s_{ij} = 5,39$	$\sum_{ij} s_{ij} = 5,86$	$\sum_{ij} s_{ij} = 6,32$	$\sum_{ij} s_{ij} = 6,08$

#### Environnement de $\text{Na}^+/\text{Ru}$

	X =	V	Mn	As	Cr	P
Na—O ₁ ^{xvii/xix/xxi}	×3	2,37(2)	2,33(1)	2,28(2)	2,29(1)	2,50(1)
Na—O ₂ ^{vi/viii/xxix}	×3	2,36(2)	2,29(1)	2,46(2)	2,15(1)	2,12(2)
		$\sum_{ij} s_{ij} = 1,30$	$\sum_{ij} s_{ij} = 1,51$	$\sum_{ij} s_{ij} = 1,32$	$\sum_{ij} s_{ij} = 1,96$	$\sum_{ij} s_{ij} = 1,71$

Tableau C2.16 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison ( $\sum S_{ij}$ ) dans  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  avec X = V, Mn, As, Cr et P

## 7. Occupation mixte Na/Ru des sites

Encore une fois, la structure de la poudre préparée par voie solide diffère de celle des monocristaux obtenus par électrosynthèse par l'occupation relative des sites dimères et des sites octaédriques reliés aux dimères par les sommets. En tenant compte de l'aspect structural, les composés pulvérulents peuvent être formulés  $Ba_6(Ru_{0,96}Na_{0,04})_2(Na_{0,96}Ru_{0,04})_2V_2O_{17}$ ,  $Ba_6(Ru_{0,96}Na_{0,04})_2(Na_{0,96}Ru_{0,04})_2Mn_2O_{17}$ ,  $Ba_6(Ru_{0,95}Na_{0,05})_2(Na_{0,95}Ru_{0,05})_2As_2O_{17}$ ,  $Ba_6(Ru_{0,95}Na_{0,05})_2(Na_{0,95}Ru_{0,05})_2Cr_2O_{17}$  et  $Ba_6(Ru_{0,93}Na_{0,07})_2(Na_{0,93}Ru_{0,07})_2P_2O_{17}$ . Bien entendu, en regard des faibles déviations par rapport à des occupations exclusives, il est très délicat de spéculer sur la valence du ruthénium dans chacun des sites cristallographiques. Au mieux, pouvons nous annoncer une valence globale 5+ du ruthénium déduite de l'étude sur monocristal. Les distances Ru-Ru restent quasiment inchangées par rapport aux résultats sur monocristal. On peut cependant noter une évolution de 2,657(5) Å à 2,741(6)Å du vanadate au phosphate indiquant une évolution  $d(Ru-Ru)$  inversement proportionnelle à la taille du cation  $X^{5+}$ , ce qui signifie que l'expansion du volume des dimères est liée à la taille des groupements tétraédriques. De plus, pour l'ensemble des composés à sites mixtes, on note une très nette tendance des cations tétraédriques à former des distances légèrement trop courtes avec leurs voisins oxygénés qui se traduit par une contrainte sur ces sites indiquée par la forte valence calculée, de 6,41 pour le vanadate à 5,39 pour le manganate. Bien entendu, les affinements Rietveld présentés ont une précision moindre que les affinements sur monocristal, mais le fort contraste Na/Ru accessible par DRX ainsi que le caractère systématique des modifications engendrées par la substitution  $Na \rightarrow Ru$  suggèrent une bonne fiabilité des résultats structuraux obtenus.

La relative facilité de préparation des composés présentés et l'examen des nombreux composés déjà répertoriés dans la large famille des pérovskites hexagonales nous ont conduit à envisager également la substitution du ruthénium par des cations de taille semblable, adoptant un environnement octaédrique et ayant un degré d'oxydation égal à 5. Les phases  $Ba_6M_2Na_2V_2O_{17}$  ( $M = Nb, Ta, Sb$ ) et  $Ba_6M_2Na_2Mn_2O_{17}$  ( $M = Nb, Ta$ ) ont ainsi pu être préparées par réaction à l'état solide. Le tableau C2.17 récapitule les phases  $Ba_6M_2Na_2X_2O_{17}$  ( $M = Ru, Nb, Ta, Sb$  ;  $X = V, Mn, As, Cr, P$ ) préparées par réaction à l'état solide. A ce stade de notre étude, seuls la diffraction des rayons X et l'affinement des paramètres de maille ont été réalisés conduisant aux paramètres de maille affinés sur poudre ainsi qu'à l'identification des impuretés présentes à l'état de traces.

Composés	a (Å)	c (Å)	Impuretés (traces)
Ba ₆ Ru ₂ Na ₂ V ₂ O ₁₇	5,8506(1)	29,6241(4)	BaCO ₃
Ba ₆ Ru ₂ Na ₂ Mn ₂ O ₁₇	5,8323(1)	29,5299(3)	/
Ba ₆ Ru ₂ Na ₂ As ₂ O ₁₇	5,8449(1)	29,5079(8)	Ba ₃ (AsO ₄ ) ₂ / BaCO ₃
Ba ₆ Ru ₂ Na ₂ Cr ₂ O ₁₇	5,8407(1)	29,5525(2)	BaCrO ₄
Ba ₆ Ru ₂ Na ₂ P ₂ O ₁₇	5,7861(1)	29,0945(7)	Ba ₃ (PO ₄ ) ₂
Ba ₆ Nb ₂ Na ₂ V ₂ O ₁₇	5,866(2)	29,557(8)	/
Ba ₆ Ta ₂ Na ₂ V ₂ O ₁₇	5,867(1)	29,533(8)	Ba ₃ (VO ₄ ) ₂
Ba ₆ Sb ₂ Na ₂ V ₂ O ₁₇	5,925(2)	29,89(1)	Ba ₃ (VO ₄ ) ₂ + Ba ₄ NaSb ₃ O ₁₂
Ba ₆ Nb ₂ Na ₂ Mn ₂ O ₁₇	5,872(3)	29,52(1)	/
Ba ₆ Ta ₂ Na ₂ Mn ₂ O ₁₇	5,856(3)	29,537(2)	Ba ₃ (TaO ₄ ) ₂

Tableau C2.17 Paramètres de maille des composés Ba₆M₂Na₂X₂O₁₇  
(M = Ru, Nb, Ta, Sb ; X = V, Mn, As, Cr, P) et impuretés identifiées sur les diffractogrammes

## 8. Propriétés physiques

### a) Propriétés magnétiques

Les susceptibilités magnétiques des phases Ba₆Ru₂Na₂X₂O₁₇ (X = P, As, Cr, Mn, V) ont été mesurées par extraction DC. L'allure des courbes obtenues étant très « bruitée », un champ relativement intense (jusqu'à 1 T pour le composé de l'arsenic) a été utilisé mais, dans ce cas, des informations sont masquées par la saturation de certains phénomènes. Des études complémentaires ont donc été réalisées sur un SQUID (NIRIM, Japon, CEA Grenoble) pour les composés du manganèse (H = 0,01 T), du vanadium et de l'arsenic (H = 0,1 T). De plus, afin d'observer des phénomènes de faibles intensités magnétiques, nous avons mesuré les susceptibilités des composés Ba₆Ru₂Na₂X₂O₁₇ (X = P, As, Cr, V) sous champ magnétique AC.

Les mesures de susceptibilité AC, ne révèlent pas directement le moment magnétique de l'échantillon. Ici, l'appareil ajoute un petit champ magnétique alternatif de la forme  $A \cdot \sin \omega t$ , où A est l'amplitude du champ et  $\omega$  la fréquence, en supplément du champ principal appliqué par l'aimant supraconducteur de l'appareil puis mesure la réponse du moment magnétique du matériau en question. La réponse est de la forme  $M \cdot \sin(\omega t + \varphi)$ , où M est l'amplitude du moment définie par  $M^2 = (M'^2 + M''^2)$  et  $\varphi$  la phase telle que  $\varphi = \tan^{-1}(M'' /$

$M'$ ),  $M'$  et  $M''$  étant respectivement les composantes en phase et en quadrature de phase. Donc, à la fois l'amplitude de la variation du moment  $dM$  et la phase sont reportées. Ainsi, il est possible de déduire la susceptibilité AC en divisant l'amplitude de cette variation du moment par l'amplitude du champ alternatif  $dH$  :  $\chi_{ac} = dM / dH$ . Autrement dit, la mesure donne la pente locale de la courbe d'aimantation pour une valeur de champ donnée avec une sensibilité de mesure de  $10^{-8}$  u.e.m.

Lors de nos manipulations, l'amplitude du petit champ magnétique alternatif est généralement de 40 Oe, la fréquence de 1000 Hz pour une durée d'acquisition par point de 3 s. D'après le constructeur, dans ce type d'expérience, la sensibilité optimale est obtenue par une mesure sur une seule bobine secondaire, l'inconvénient étant qu'on ne peut pas corriger les données de certains effets, les fichiers de calibrage étant définis pour une mesure successive sur les deux bobines secondaires. Les résultats sont donc qualitativement significatifs mais seront données en unités arbitraires.

Les résultats des mesures AC à 1000 Hz sont présentés sur la figure C2.16.

Globalement, deux types de comportement se distinguent. Pour  $Ba_6Ru_2Na_2Cr_2O_{17}$  et  $Ba_6Ru_2Na_2P_2O_{17}$ , un pic est observé autour de 30K. Pour  $Ba_6Ru_2Na_2V_2O_{17}$  et  $Ba_6Ru_2Na_2As_2O_{17}$ , ce phénomène n'est pas observé. Nous ne tiendrons pas compte ici des phénomènes observés près de la température ambiante.

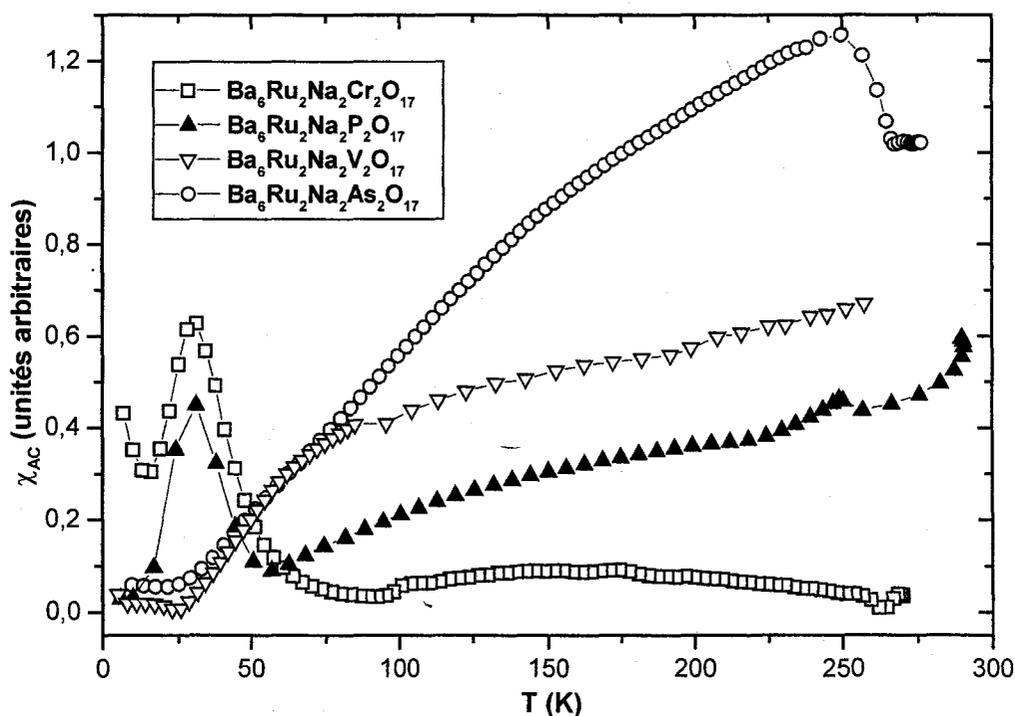


Figure C2.16 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité de  $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$  ( $X = As, V, P, Cr$ ) sous champ magnétique AC.

a1.  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{17}$ 

La courbe de susceptibilité DC ( $H = 0,2 \text{ T}$ ) est présentée sur la figure C2.17. Elle rend compte à basse température de l'existence d'une contribution paramagnétique dont le moment effectif  $p_{\text{eff}} = \sqrt{8C} \left( = \sqrt{\frac{8}{p}}, p \text{ pente de la droite} \right)$  calculé dans le domaine  $20 - 90 \text{ K}$  conduit à la valeur  $p_{\text{eff}} = 2,32 \mu\text{B} / \text{unité formulaire}$  en bon accord avec la valeur théorique  $p_{\text{eff}} = 2\sqrt{2S(S+1)} = 2,45 \mu\text{B} / \text{U.F.}$  pour  $2 \text{ Cr}^{5+} (d^1)$  par unité formulaire. On peut donc suggérer pour ce composé, un couplage AF ordonné dès la température ambiante dans les dimères. A  $30 \text{ K}$ , les  $\text{Ru}^{5+}$  occupant partiellement les sites sodium viennent interagir avec les dimères via les liaisons  $\text{Ru} - \text{O} - \text{Ru}$  (O étant le sommet commun entre l'octaèdre et le dimère) conduisant au pic  $\chi_{\text{AC}}$  observé. Les entités  $\text{Cr}^{5+}$  tétraédriques restent non couplés magnétiquement dans tout le domaine de température.

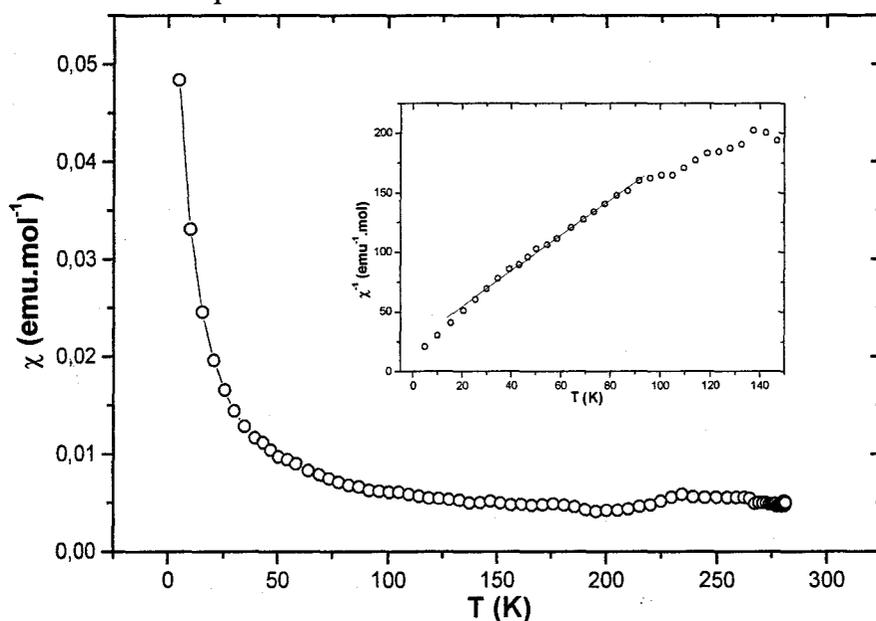


Figure C2.17 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité de  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{17}$   
En insert, la courbe fittée de  $\chi^{-1} = f(T)$

a2.  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$ 

La courbe  $\chi = f(T)$  mesurée par extraction DC ( $H = 0,5 \text{ T}$ ) est présentée sur la figure C2.18. Cette courbe, très bruitée, n'indique pas de contribution paramagnétique majoritaire. De ce fait, nous suggérons que  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$  se comporte comme  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{17}$ : couplage AF fort des dimères  $\text{Ru}^{5+} - \text{Ru}^{5+}$  et interaction magnétique dimères /  $\text{Ru}^{5+}$  isolés autour de  $30 \text{ K}$ .

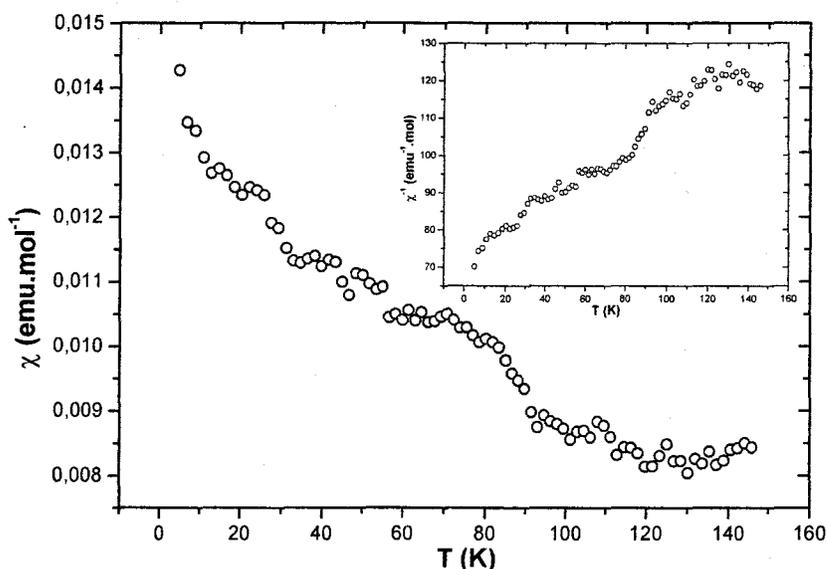


Figure C2.18 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité de  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$   
En insert, la courbe de  $\chi^{-1} = f(T)$

a3.  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_{17}$

L'évolution de  $\chi$  et  $\chi^{-1}$  en fonction de  $T$  mesurée sur un Squid ( $H = 0,01 \text{ T}$ ) indique une contribution paramagnétique dominante (figure C2.19). La valeur de  $p_{\text{eff}}$  déduite du domaine 5 – 85 K est  $4,15 \mu\text{B} / \text{U.F.}$  Elle correspond relativement bien à la valeur attendue pour  $2 \text{ Mn}^{5+} (d^2)$  par unité formulaire. La valeur théorique, dans une contribution de spin seul, est  $p_{\text{eff}} = 2\sqrt{2S(S+1)} = 4 \mu\text{B} / \text{U.F.}$  La contribution au paramagnétisme des  $\text{Ru}^{5+}$  isolés, dont l'interaction avec les Ru des dimères est caractérisée par le pic  $\chi_{\text{AC}}$ , est donc vraisemblablement très faible. Par conséquent, les atomes de Ru participent, aux températures supérieures, à un couplage AF au sein des dimères, de la même manière que pour  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{17}$  et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$ .

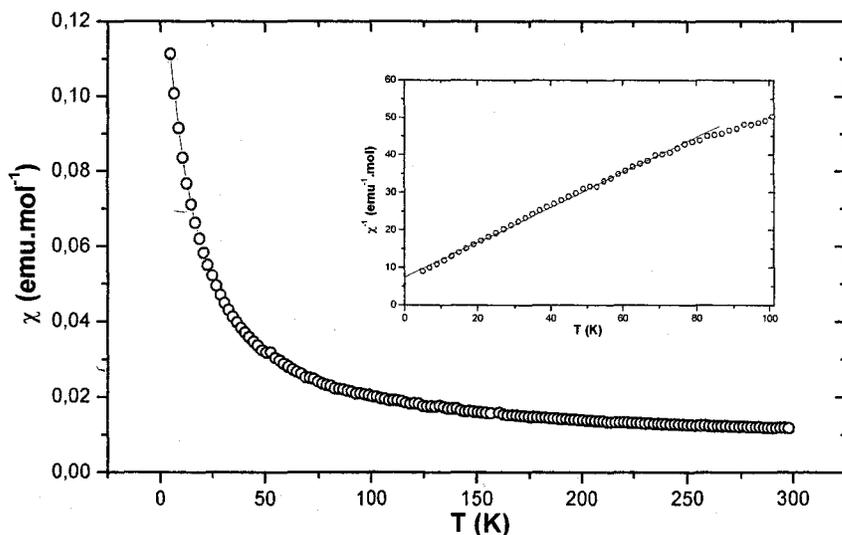


Figure C2.19 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité de  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_{17}$   
En insert, la courbe fittée de  $\chi^{-1} = f(T)$

a3.  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$ 

Ces deux composés ont la particularité de ne pas montrer de phénomènes sur la courbe  $\chi_{AC} = f(T)$  à basse température. Les courbes de  $\chi$  et du produit  $\chi \cdot T$  sont représentées sur les figures C2.20 et C2.21 pour les composés  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$ , mesurés sur un SQUID ( $H = 0,1 \text{ T}$  pour les deux).

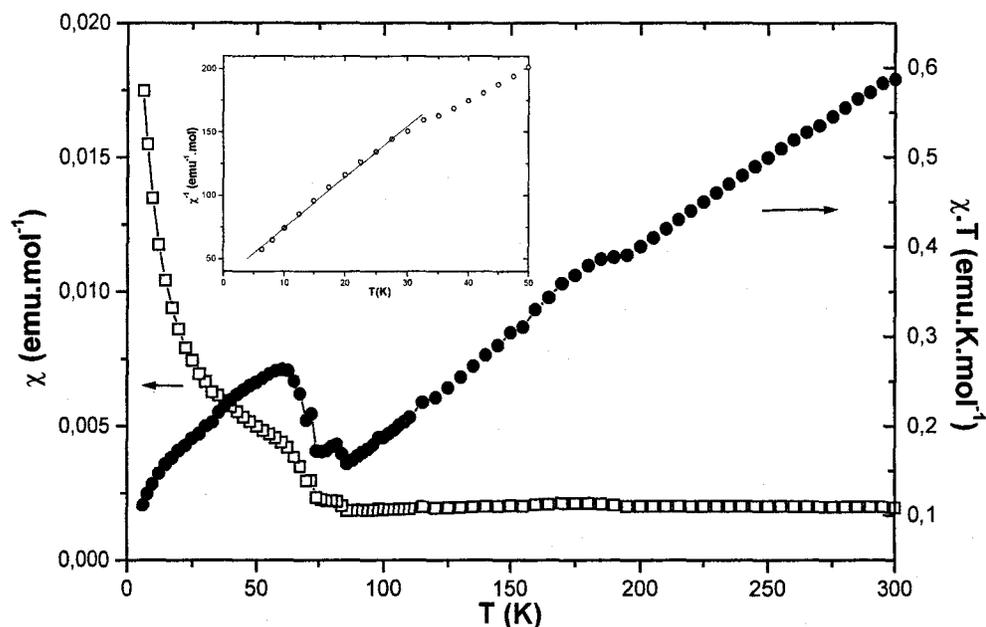


Figure C2.20 Variation thermique expérimentale de  $\chi$  et  $\chi \cdot T$  de  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$   
En insert, la courbe fittée de  $\chi^{-1} = f(T)$

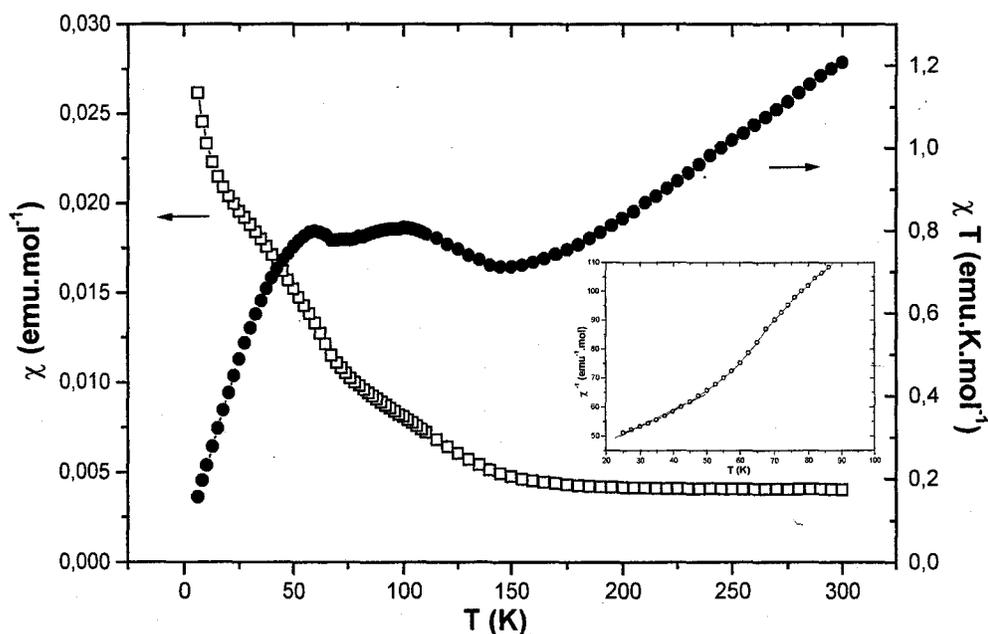


Figure C2.21 Variation thermique expérimentale de  $\chi$  et  $\chi \cdot T$  de  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$   
En insert, la courbe fittée de  $\chi^{-1} = f(T)$

Dans les deux cas, une contribution paramagnétique à basse température semble se superposer à un phénomène faible qui n'est pas observé sur  $\chi_{AC} = f(T)$  et centré autour de 50 K. Les données déduites des courbes  $\chi^{-1} = f(T)$  aux basses températures conduisent aux valeurs non négligeables  $p_{\text{eff}} = 1,41 \mu\text{B} / \text{U.F.}$  pour le composé  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  et  $3,79 \mu\text{B} / \text{U.F.}$  pour le composé  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$  (figure C2.21), soit respectivement 0,13 et 0,96 cations Ru par unité formulaire contribuant au paramagnétisme.

Ces composés se comportent donc différemment des précédents. En effet, on peut suggérer qu'une grande partie des ions  $\text{Ru}^{5+}$  ne sont pas couplés aux autres et ce dans tout le domaine de température conduisant ainsi à une contribution paramagnétique relativement forte. L'allure des courbes  $\chi T = f(T)$  montrent néanmoins des couplages AF dominants (figures C2.20, 21). Aucune distinction structurale ne permet de rendre compte de ce comportement particulier.

#### b) Propriétés électriques

##### b1. $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$ (X = Cr, P, Mn)

Les résistances électriques mesurées à température ambiante par la méthode des quatre pointes sont supérieures à  $10^8 \Omega$ , les mesures étant saturées dès cette température. Les composés  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  (X = Cr, P, Mn) se comportent donc comme des isolants dans le domaine de températures 5 – 280 K.

##### b2. $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$ (X = V, As)

Les courbes de la résistance électrique en fonction de la température des composés  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$  sont présentées sur la figure C2.22. Elles montrent une évolution progressive d'un état semi-conducteur vers un état isolant. La résistance varie de la température ambiante jusqu'à 5 K de  $16000 \Omega$  à  $90 \text{ M}\Omega$  pour le composé du vanadium et de  $3800 \Omega$  à  $170 \text{ M}\Omega$  pour le composé de l'arsenic. On note, dans l'état isolant, une transition à  $T = 103 \text{ K}$  et  $T = 50 \text{ K}$  pour les composés  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$  respectivement. Ces transitions peuvent être associées aux phénomènes A.F. constatés sur les courbes  $\chi T = f(T)$  aux mêmes températures (figures C2.20, 21). Elles correspondent à

l'intervention des Ru^V des sites Na dans les couplages et également dans les chemins de conduction.

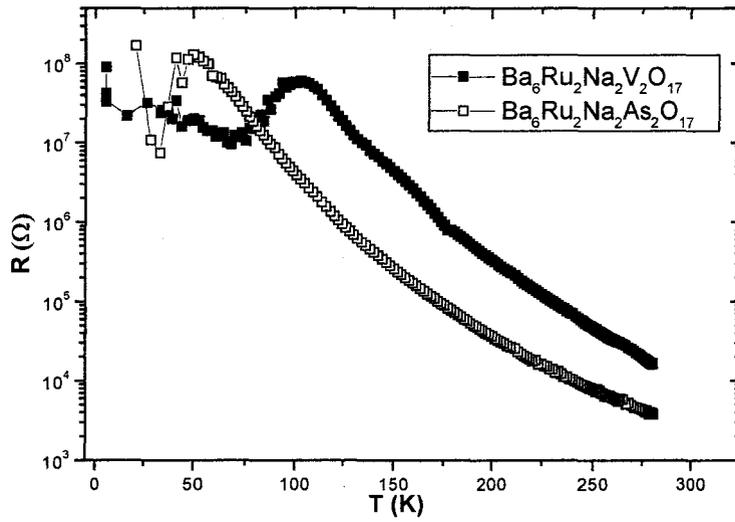


Figure C2.22 Variation de la résistance en fonction de la température de  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$

Les différences de comportement entre les deux « types » d'échantillons confirment le rôle important des atomes de ruthénium dans les propriétés électriques et magnétiques.

## VI. LA PHASE $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$

Plusieurs monocristaux de taille suffisante pour une étude en diffraction X ont été isolés de la préparation électrosynthèse 2 (tableau C2.2). Ils sont récupérés dans le creuset et se distinguent des cristaux  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  obtenus sur l'anode par une morphologie différente. L'étude structurale de cette phase à température ambiante a demandé des analyses complémentaires (examen rigoureux du diffractogramme de poudre, des clichés de diffraction électronique et de diffraction en température) puisque, comme nous allons le voir, la symétrie, bien que très proche de la symétrie hexagonale, est en fait orthorhombique. De plus, les cristaux, dans leur totalité, présentent une macle capable de masquer des extinctions systématiques. Il faut préciser que, depuis l'étude des phases  $\text{Ba}_2\text{NaM}_3\text{O}_6$ ,  $M = \text{Ni}, \text{Cu}$  (Partie B), nous étions particulièrement sensibilisés aux fautes d'empilement et aux macles.

Le caractère légèrement désordonné de la structure, responsable d'une symétrie plus élevée, nous a également conduit à collecter les données expérimentales de diffraction des rayons X à plusieurs températures conduisant à la mise en évidence de 2 transitions structurales.

### 1. Analyse structurale à température ambiante

#### a) Symétrie orthorhombique

La recherche de maille suivie de la collecte sur le diffractomètre Bruker SMART CCD-1K n'ont pas permis d'estimer de manière significative un écart par rapport à la maille hexagonale  $a = 5,81 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,17 \text{ \AA}$ . Cependant l'analyse structurale dans plusieurs groupes d'espace, a conduit à un désordre sur certaines positions d'atomes d'oxygène caractéristique d'un mauvais choix de symétrie.

En fait, l'examen attentif du diagramme de DRX des monocristaux broyés (figure C2.23) montre clairement une symétrie orthorhombique avec un éclatement de certaines réflexions caractéristique d'un abaissement de la symétrie hexagonale. Les paramètres de maille affinés sont :  $a_{\text{orth}} = a_{\text{hex}} = 5,8146(4) \text{ \AA}$ ,  $b_{\text{orth}} \sim \sqrt{3} a_{\text{hex}} = 10,2812(7) \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{orth}} = c_{\text{hex}} = 24,173(2) \text{ \AA}$ .

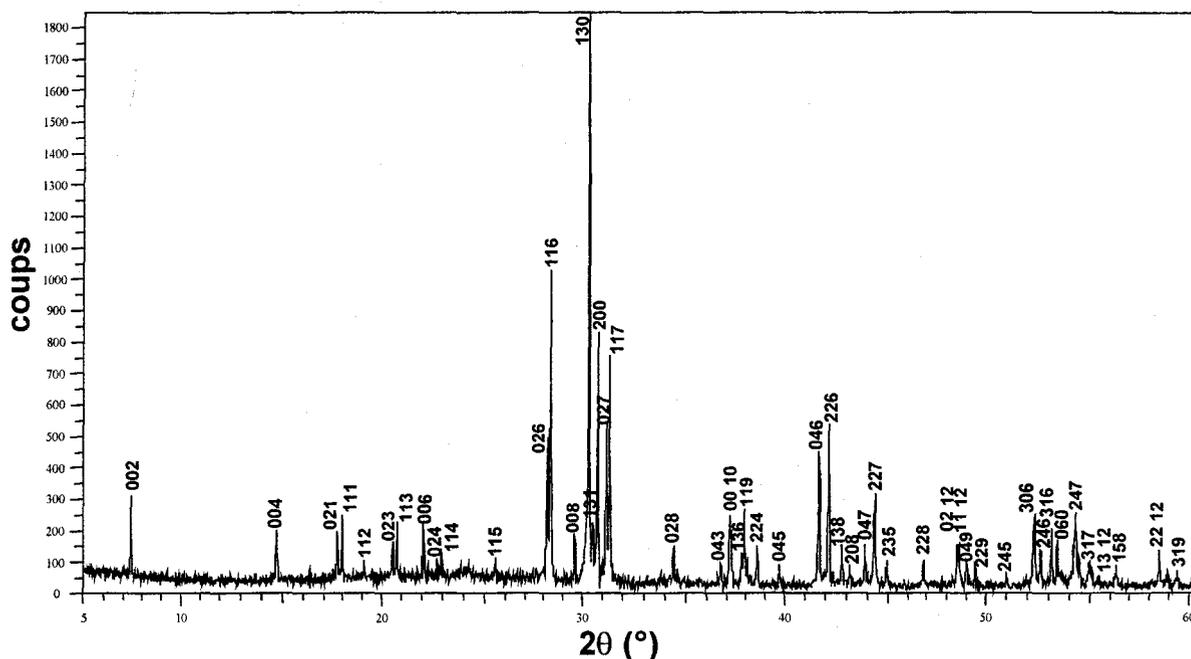


Figure C2.23 Indexation du diagramme de diffraction X de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  dans la maille orthorhombique  $a = 5,8146(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,2812(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 24,173(2) \text{ \AA}$

#### b) Groupe d'espace et macle

Le traitement des 7878 réflexions ( $I > 1/2\sigma(I)$ ) collectées dans les conditions regroupées dans le tableau C2.18 en annexe conduit à la déduction d'un réseau de Bravais C et à l'existence d'un axe hélicoïdal  $2_1$  parallèle à  $c$ . Cependant, l'examen des clichés de diffraction électronique pris à température ambiante indique également l'existence d'un plan de glissement  $c$  supplémentaire, perpendiculaire à l'axe  $b$ . En effet, le symbole partiel d'extinction obtenu par comparaison des zones de Laue 0 et 1 des axes de zones principaux (figure C2.24) est C-c-. De plus, les spots  $00l \ l = 2n+1$  sont générés par double diffraction puisqu'ils sont présents dans le plan  $[100]$  et absents dans le plan  $[010]$ . L'axe  $2_1$  n'est donc pas remis en cause.

En fait, la différence existant entre les éléments de symétrie observés par les 2 techniques résulte de la superposition de 3 types de domaines (tournés les uns des autres de  $120^\circ$ ) dans le cas du monocristal. D'un point de vue cristallographique, cette macle a rigoureusement les mêmes caractéristiques que celle décrite dans la partie B de ce travail. Elle est générée par la symétrie pseudo hexagonale de la structure de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  alors que dans  $\text{Ba}_2\text{NaM}_3\text{O}_6$  ( $M=\text{Cu}, \text{Ni}$ ) seule la symétrie pseudo hexagonale du sous réseau baryum en était responsable. Elle est décrite par les deux matrices :

$$(h' \ k' \ l')_{\text{domaine 2}} = (h \ k \ l)_{\text{domaine 1}} \times \begin{pmatrix} -0,5 & -1,5 & 0 \\ 0,5 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{120^\circ}$$

$$(h'' \ k'' \ l'')_{\text{domaine 3}} = (h \ k \ l)_{\text{domaine 1}} \times \begin{pmatrix} -0,5 & 1,5 & 0 \\ -0,5 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{240^\circ}$$

On peut donc vérifier, par exemple, que sur la réflexion 203 du domaine A, interdite par le symbole  $-c-$ , se superposent les contributions  $\bar{1}\bar{3}3$  du domaine 2 et  $\bar{1}33$  du domaine 3. Les deux dernières contributions sont non nulles, ce qui masque le plan de glissement c.

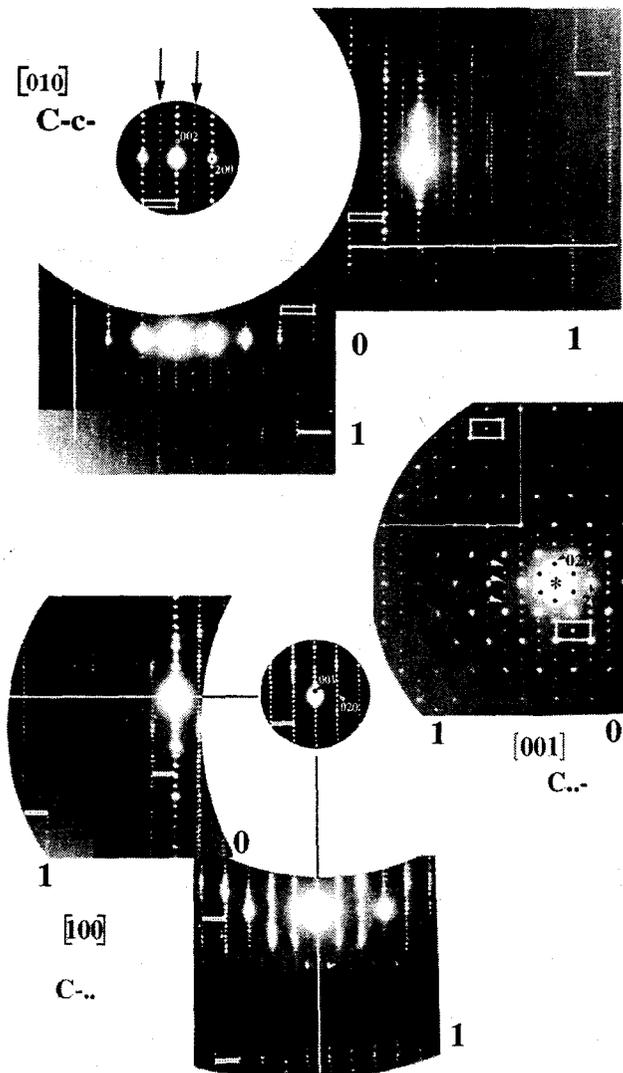


Figure C2.24 Axes de zones [100], [001] et [100] permettant d'établir le symbole partiel d'extinction C-c-. « - » indique qu'il n'y a pas de plans de glissement et « . » indique qu'il n'y a pas d'information. Les flèches montrent des phénomènes de surstructure

## c) Affinement de la structure

Les 7878 réflexions sont regroupées en 2352 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue mmm conduisant à un facteur de regroupement de 6,09 %. Le tableau C2.18 en annexe rassemble les données cristallographiques, les conditions de mesure des intensités et les résultats de l'affinement structural (colonne T = 298 K).

L'affinement a été réalisé dans le groupe d'espace Cmc2₁. La fonction de Patterson conduit à la localisation des cinq atomes de baryum dans les sites 4a ( $x = 0, y \sim 0,33, z \sim 0,06$  ;  $x = 0, y \sim 0,99, z \sim 0,17$  ;  $x = 0, y \sim 0,66, z \sim 0,26$  ;  $x = 0, y \sim 0,99, z \sim 0,34$  ;  $x = 0, y \sim 0,32, z \sim 0,45$ ). Les coordonnées ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope sont affinés, conduisant à  $R = 43,46 \%$  ( $R_w = 76,82 \%$ ). La synthèse de Fourier différence révèle trois maxima : le premier en  $x = 0, y \sim 0,32, z \sim 0,20$  avec une densité de 112,15, le second en  $x = 0, y \sim 0,33, z \sim 0,31$  avec une densité 89,79 et le troisième en  $x = 0, y \sim 0,00, z \sim 0,01$  avec une densité de 85,08. Ces pics sont attribués au ruthénium. Les coordonnées de ces atomes sont introduits dans la structure et affinés avec les facteurs d'agitation isotrope, ce qui conduit à  $R = 18,82 \%$  ( $R_w = 53,79 \%$ ). La synthèse de Fourier différence suivante permet de localiser les atomes de sodium qui occupent deux sites 4a. Après affinement des coordonnées et des facteurs de température, le facteur d'accord devient  $R = 16,33 \%$  ( $R_w = 49,23\%$ ). Suite à l'introduction dans le processus d'affinement de neuf atomes d'oxygène localisés par Fourier différence, le facteur d'accord devient  $R = 12,13 \%$  ( $R_w = 42,27 \%$ ). L'introduction d'une matrice de macle entraîne un facteur d'accord  $R = 7,41 \%$  ( $R_w = 22,64 \%$ ). Tous les atomes, exceptés les atomes de sodium et d'oxygène, sont ensuite affectés d'une agitation thermique anisotrope. L'introduction d'un schéma de pondération optimisé et l'affinement du coefficient d'extinction secondaire conduisent aux valeurs finales  $R = 4,18 \%$  et  $R_w = 11,08 \%$ .

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont présentés dans le tableau C2.19 et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont regroupés en annexe dans le tableau C2.20. Les principales distances interatomiques sont présentées dans le tableau C2.21. La stœchiométrie déduite de l'étude structurale est Ba₅Ru₃Na₂O₁₄.

Atome	Site	Occupation	x	y	z	$U_{eq}^a$ (Å ² )
Ba(1)a	4a	1	0	0,3290(3)	0,0648(1)	0,0359(9)
Ba(1)b	4a	1	0	0,3245(3)	0,4520(1)	0,0308(7)
Ba(2)a	4a	1	0	0,9926(2)	0,17140(9)	0,0179(5)
Ba(2)b	4a	1	0	0,9921(2)	0,34599(9)	0,0175(5)
Ba3	4a	1	0	0,6595(1)	0,2591(2)	0,0143(2)
Ru(1)a	4a	1	0	0,3258(3)	0,2024(1)	0,0107(6)
Ru(1)b	4a	1	0	0,3264(3)	0,3138(1)	0,0109(6)
Ru2	4a	1	0	0,0025(4)	0,0080(2)	0,0204(2)
Na(a)	4a	1	0	0,660(1)	0,4065(5)	0,009(2) ^b
Na(b)	4a	1	0	0,342(1)	0,6039(5)	0,013(3) ^b
O(1)a	8b	1	0,747(3)	0,419(2)	0,542(1)	0,067(7) ^b
O(1)b	8b	1	0,697(4)	0,549(3)	0,450(1)	0,087(7) ^b
O(1)c	4a	1	0	0,166(1)	0,5482(8)	0,009(3) ^b
O(2)a	8b	1	0,229(2)	0,247(2)	0,1617(7)	0,015(4) ^b
O(2)b	8b	1	0,234(2)	0,249(2)	0,3555(9)	0,023(5) ^b
O(2)c	4a	1	0	0,491(2)	0,165(1)	0,016(6) ^b
O(2)d	4a	1	0	0,475(2)	0,3588(9)	0,012(4) ^b
O(3)a	8b	1	0,230(1)	0,4043(8)	0,2566(9)	0,014(2) ^b
O(3)b	4a	1	0	0,172(1)	0,255(1)	0,013(3) ^b

Tableau C2.19 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope  $U_{eq}$  ou  $U_{iso}$  de  $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$  à  $T = 298$  K ( $a = 5,8146(4)$  Å,  $b = 10,2812(7)$  Å,  $c = 24,173(2)$  Å, G. S. Cmc2₁)

$${}^a U_{eq} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j) \quad {}^b U_{iso}$$

L'affinement final est donc réalisé sur 19 atomes indépendants soit 90 paramètres affinés. La structure proposée est totalement ordonnée puisque les taux d'occupation de tous les sites sont égaux à 1. Les différents domaines sont distribués de manière statistique avec des fractions volumiques de 25, 27 et 48 %. Avant de décrire la structure, nous présentons les résultats des affinements structuraux à des températures différentes.

<b>Environnement de Ru(1)a</b>			<b>Environnement de Ru(1)b</b>		
Ru(1)a—O(2)a ^{/i}	×2	1,84(1)	Ru(1)b—O(2)b ^{/i}	×2	1,87(2)
Ru(1)a—O(3)a ^{/i}	×2	2,04(1)	Ru(1)b—O(3)a ^{/i}	×2	2,08(2)
Ru(1)a—O(2)c		1,92(2)	Ru(1)b—O(2)d		1,88(2)
Ru(1)a—O(3)b		2,02(2)	Ru(1)b—O(3)b		2,13(2)
	$\Sigma S_{ij}(\text{Ru}^{5+})=$	5,32		$\Sigma S_{ij}(\text{Ru}^{5+})=$	4,92
Ru(1)a—Ru(1)b		2,693(4)			
<b>Environnement de Ru2</b>					
Ru2—O(1)a ^{xv/xvi}	×2	1,84(2)			
Ru2—O(1)b ^{xv/xvi}	×2	1,89(3)			
Ru2—O(1)c		1,98(1)			
	$\Sigma S_{ij}(\text{Ru}^{6+})=$	5,89			
<b>Environnement de Na(a)</b>			<b>Environnement de Na(b)</b>		
Na(a)—O(2)b ^{ix/x}	×2	2,18(2)	Na(b)—O(1)a ^{xiii/xiv}	×2	2,24(2)
Na(a)—O(1)b ^{xiii/xiv}	×2	2,35(3)	Na(b)—O(2)a ^{xx/xxiii}	×2	2,30(2)
Na(a)—O(2)d		2,23(2)	Na(b)—O(1)c		2,26(2)
			Na(b)—O(2)c ^{xxii}		2,27(3)
	$\Sigma S_{ij} =$	1,48		$\Sigma S_{ij} =$	1,69

Tableau C2.21 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison ( $\Sigma S_{ij}$ ) de Ba₅Ru₃Na₂O₁₄ à T = 298 K**Cartes de symétrie :**

(i) -x, y, z; (ii) -0,5-x, 0,5-y, -0,5+z; (iii) 0,5-x, 0,5-y, -0,5+z; (iv) -0,5+x, 0,5-y, -0,5+z;  
(v) 1-x, 1-y, -0,5+z; (vi) -1+x, 1-y, -0,5+z; (vii) -x, 1-y, -0,5+z; (viii) x, 1+y, z;  
(ix) 0,5-x, 0,5+y, z; (x) -0,5+x, 0,5+y, z; (xi) -x, 1+y, z; (xii) 0,5+x, 0,5+y, z;  
(xiii) 1-x, y, z; (xiv) -1+x, y, z; (xv) 0,5-x, -0,5+y, z; (xvi) -0,5+x, -0,5+y, z;  
(xvii) 0,5+x, -0,5+y, z; (xviii) x, -1+y, z; (xix) -x, -y, 0,5+z; (xx) 0,5-x, 0,5-y, 0,5+z;  
(xxi) -0,5-x, 0,5-y, 0,5+z; (xxii) -x, 1-y, 0,5+z; (xxiii) -0,5+x, 0,5-y, 0,5+z; (xxiv) 0,5-x, 1,5-y, 0,5+z;  
(xxv) -0,5-x, 1,5-y, 0,5+z; (xxvi) 1+x, y, z; (xxvii) 1-x, 1-y, 0,5+z

**2. Analyse structurale à 100 K**

## a) Collecte des intensités

Afin de diminuer l'agitation thermique de certains sites oxygénés qui apparaît assez haute à température ambiante (O(1)a et O(1)b), nous avons collecté les données de DRX d'un monocristal de Ba₅Ru₃Na₂O₁₄ à 100 K. Pour cela, nous disposions d'un dispositif basse

température (par soufflage d'azote gazeux) Oxford Instrument, Kryojet adapté au diffractomètre Bruker SMART CCD-1K.

A 100 K, les paramètres de maille affinés de la maille orthorhombique sont  $a = 5,845(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,145(2) \text{ \AA}$  et  $c = 24,163(5) \text{ \AA}$ . Les 6511 réflexions sont corrigées de l'absorption, comme précédemment puis regroupées en 1588 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue mmm conduisant à un facteur de regroupement de 6,67 %. Les données cristallographiques, les conditions de mesure des intensités et les résultats de l'affinement structural sont rassemblés dans le tableau C2.18 (colonne T = 100 K).

#### b) Affinement de la structure

La macle mise en évidence à température ambiante a été prise en compte. L'affinement a tout d'abord été réalisé dans le groupe d'espace  $Cmc2_1$  mais n'a pas conduit à des résultats convaincants. En effet, sur 9 atomes d'oxygène indépendants, 4 présentent une agitation thermique négative (non définie) conduisant à  $R = 4,62\%$  et  $R_w = 9,79\%$  pour 19 atomes indépendants et 78 paramètres affinés. En revanche, l'affinement réalisé dans le groupe d'espace  $C222_1$ , également non centrosymétrique, s'est révélé plus satisfaisant. Il est conduit, étape par étape, de la même manière que dans le cas de la température ambiante. L'atome d'oxygène O(1)c est très proche d'une position 4(a)  $x, 0, 0$  avec  $x \sim 0,29$ . Cet atome placé dans ce site est associé à un  $U_{iso}$  très grand de l'ordre de  $0,14 \text{ \AA}^2$ . La considération de cet atome de part et d'autre de ce site avec une occupation moitié réduit cette valeur à  $U_{iso} = 0,04 \text{ \AA}^2$ , valeur plus convenable. De plus, son occupation affinée conduit à 0,43, valeur très proche de 0,5. Il faut noter une agitation négative pour les atomes O(2)a et O(3)b, celle-ci est donc fixée égale à  $0,01 \text{ \AA}^2$ . Notons que l'agitation thermique de Ru1 n'est pas passée en anisotropie. Ce problème est également présent dans le cas de l'affinement dans le groupe  $Cmc2_1$  et est probablement lié à un problème d'ombrage du détecteur bidimensionnel par la soufflette de froid. Les facteurs d'accord finaux sont  $R = 4,45\%$  et  $R_w = 9,31\%$  pour 14 atomes indépendants et 69 paramètres affinés. Les coordonnées atomiques sont présentées dans le tableau C2.22 et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont donnés dans le tableau C2.23 en annexe. Les principales distances interatomiques sont regroupées dans le tableau C2.24.

Atome	Site	Occupation	x	y	z	$U_{eq}^a$ (Å ² )
Ba1	8c	1	0,0075(9)	0,3247(2)	0,05651(4)	0,0236(3)
Ba2	8c	1	0,9983(7)	0,9893(1)	0,16238(3)	0,0101(2)
Ba3	4b	1	0	0,6563(2)	1/4	0,0074(3)
Ru1	8c	1	0,9991(9)	0,3234(1)	0,19462(3)	0,0064(2) ^b
Ru2	4a	1	0,005(2)	0	0	0,0161(4)
Na	8c	1	0,015(3)	0,6582(9)	0,0983(2)	0,002(1) ^b
O(1)a	8c	1	1,001(9)	0,834(1)	0,0373(6)	0,014(3) ^b
O(1)b	8c	1	0,810(4)	0,069(3)	0,0544(9)	0,053(6) ^b
O(1)c	8c	0,5	0,297(6)	0,043(4)	0,017(2)	0,04(1) ^b
O(2)a	8c	1	0,780(5)	0,242(3)	0,153(1)	0,01 ^c
O(2)b	8c	1	0,010(8)	0,476(1)	0,1522(8)	0,013(3) ^b
O(2)c	8c	1	0,250(4)	0,251(2)	0,154(1)	0,004(4) ^b
O(3)a	8c	1	0,767(2)	0,399(1)	0,246(1)	0,004(2) ^b
O(3)b	4b	1	0	0,172(2)	1/4	0,01 ^c

Tableau C2.22 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope  $U_{eq}$  ou  $U_{iso}$  de  $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$  à  $T = 100$  K ( $a = 5,845(1)$  Å,  $b = 10,145(2)$  Å,  $c = 24,163(5)$  Å, G. S. C222₁)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j) \quad ^b U_{iso} \quad ^c U_{iso}(O3) = U_{iso}(O8) = 0,01 \text{ Å}^2$$

<b>Environnement de Ru1</b>		<b>Environnement de Na</b>	
Ru1—O(2)a	1,83(3)	Na—O(2)a ⁱⁱ	2,20(3)
Ru1—O(2)b ^{xv}	1,86(2)	Na—O(1)b ⁱⁱ	2,22(3)
Ru1—O(2)c ^{xv}	1,92(2)	Na—O(2)b	2,26(2)
Ru1—O(3)a	2,00(2)	Na—O(2)c ⁱⁱ	2,25(3)
Ru1—O(3)b ^{xv}	2,03(1)	Na—O(1)a ^{iv}	2,31(1)
Ru1—O(3)a ^{xvi}	2,12(2)	Na—O(1)c ⁱⁱ	2,62(4)
$\Sigma S_{ij}(Ru^{5+}) =$	5,22	Na—O(1)c ⁱ	3,68(4)
Ru1—Ru1 ^{xvi}	2,676(1)	$\Sigma S_{ij} =$	1,61
<b>Environnement de Ru2</b>			
Ru2—O(1)c ^{i/xix}	$\times 1$ ( $t_{occ} = 1/2$ )		
Ru2—O(1)b ^{iv/xx}	$\times 2$		
Ru2—O(1)a ^{iii/xxi}	$\times 2$		
$\Sigma S_{ij}(Ru^{6+}) =$	6,02		
O(1)c—O(1)c ^{xix}	1,19(6)		

Tableau C2.24 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison ( $\Sigma S_{ij}$ ) de  $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$  à  $T = 100$  K

**Cartes de symétrie :**

- (i) -0,5+x, 0,5-y, -z; (ii) -0,5+x, 0,5+y, z; (iii) -1+x, y, z; (iv) -1+x, 1-y, -z;  
 (v) -0,5+x, -0,5+y, z; (vi) -1,5+x, -0,5+y, z; (vii) 1,5-x, 0,5+y, 0,5-z; (viii) 0,5+x, 0,5+y, z;  
 (ix) 1+x, 1+y, z; (x) x, 1+y, z; (xi) 1,5+x, 0,5+y, z; (xii) 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z;  
 (xiii) 1-x, y, 0,5-z; (xiv) -x, y, 0,5-z; (xv) 1+x, y, z; (xvi) 2-x, y, 0,5-z;  
 (xvii) 0,5+x, -0,5+y, z; (xviii) x, -1+y, z; (xix) x, -y, -z; (xx) -1+x, -y, -z;  
 (xxi) -1+x, -1+y, z; (xxii) 0,5+x, 0,5-y, -z; (xxiii) 1+x, 1-y, -z; (xxiv) 1,5-x, -0,5+y, 0,5-z;  
 (xxv) 1-x, -1+y, 0,5-z

### 3. Transition structurale à 823 K

#### a) Mise en évidence d'une transition à 823 K

Dans un cas comme celui-ci, la température peut souvent conduire à des modifications structurales de type ordre/désordre. La figure C2.25 montre le diffractogramme de rayons X sur chambre de Guinier-Lenné en fonction de la température. La coalescence de certaines réflexions observée dès 723 K indique une transition orthorhombique  $\rightarrow$  hexagonal. Cette transition est réversible puisqu'au refroidissement, nous retrouvons le diagramme caractéristique de la maille orthorhombique. Cette transition réversible a également été confirmée en collectant les intensités diffractées d'un monocristal issu de la préparation électrosynthèse 2 ayant subi un traitement thermique. Après vérification des paramètres de maille ( $a \sim 5,8 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 10,3 \text{ \AA}$  et  $c \sim 24,2 \text{ \AA}$ ), le monocristal est chauffé jusqu'à 823 K puis refroidi lentement. La collecte des intensités à température ambiante et le traitement des données ont été menés de la même manière que pour le monocristal de la colonne  $T = 298 \text{ K}$  du tableau C2.18 en annexe. L'affinement réalisé dans le groupe d'espace  $Cmc2_1$  conduit à une structure identique.

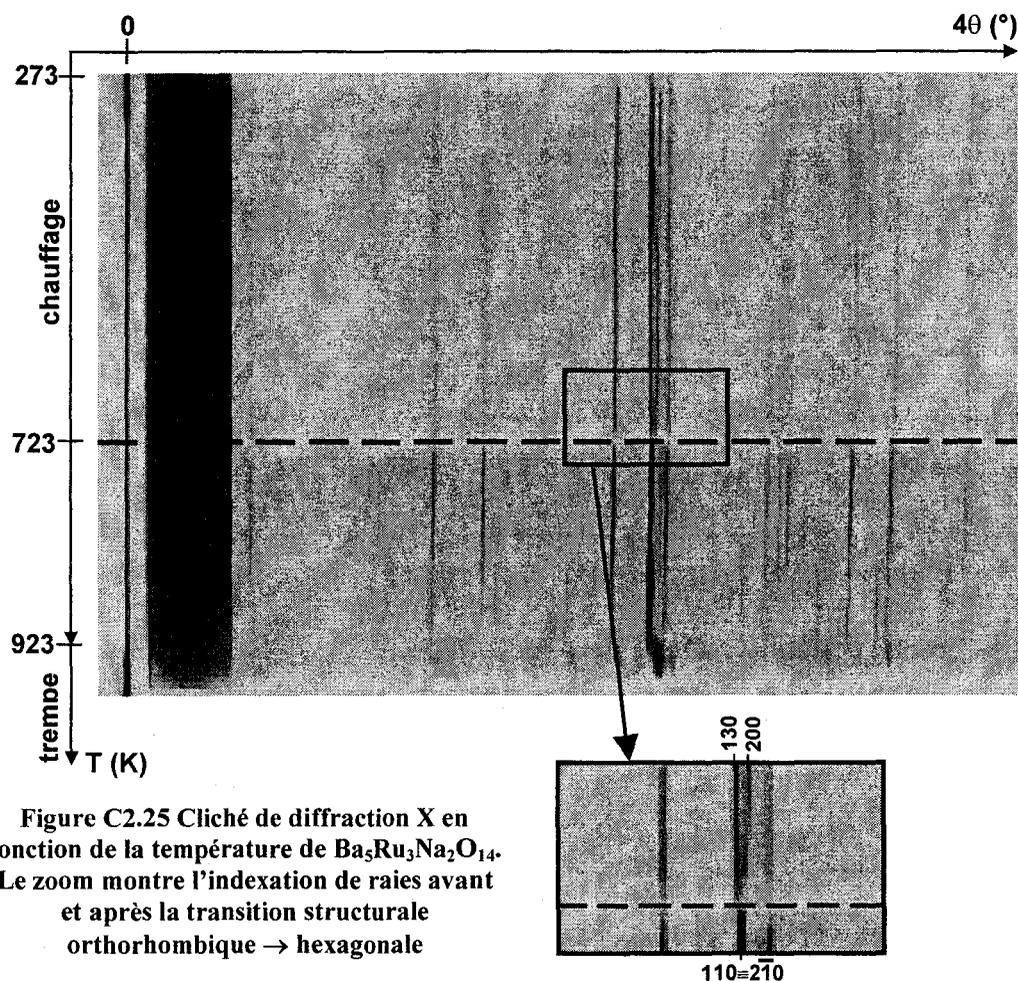


Figure C2.25 Cliché de diffraction X en fonction de la température de  $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ . Le zoom montre l'indexation de raies avant et après la transition structurale orthorhombique  $\rightarrow$  hexagonale

Nous avons donc entrepris une résolution structurale à haute température.

Un monocristal a été monté dans un capillaire de quartz sur un diffractomètre PHILIPS PW1100 équipé d'une soufflette à air chaud à température contrôlée. Les paramètres de maille ont été affinés pour différentes températures entre 298 et 823 K. Une collecte a été effectuée à cette dernière température. Les conditions sont données dans le tableau C2.18 en annexe (colonne T = 823 K). L'évolution thermique des paramètres de maille est représentée sur la figure C2.26. On observe que, dès 725 K, les valeurs de b et de  $a\sqrt{3}$  se confondent.

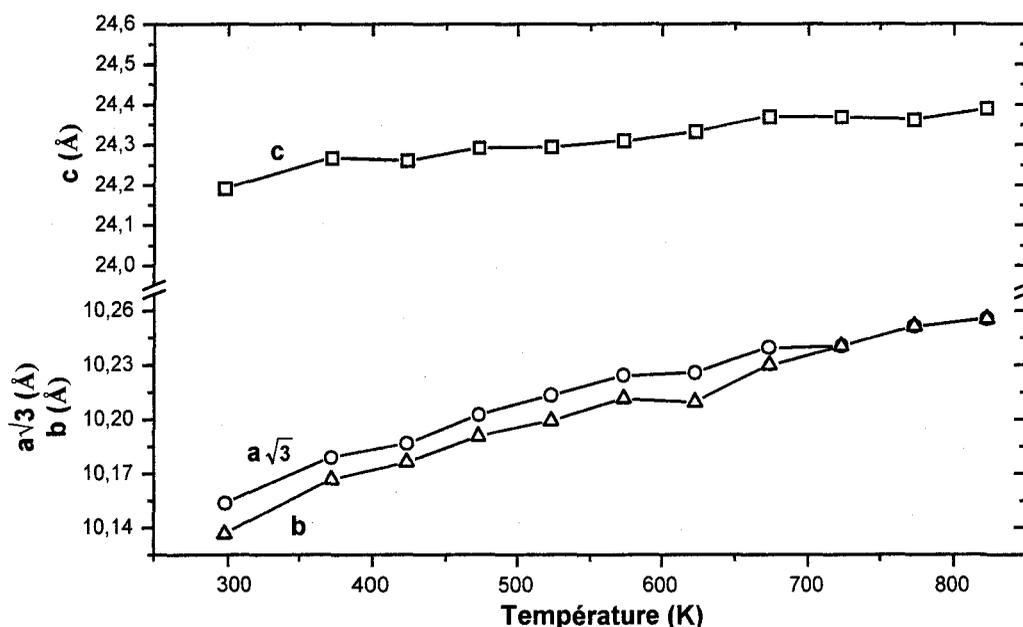


Figure C2.26 Evolution des paramètres de la maille orthorhombique  $a_{\text{orth}}\sqrt{3}$ ,  $b_{\text{orth}}$ ,  $c_{\text{orth}}$  en fonction de la température

#### b) Collecte des intensités

La collecte sur un diffractomètre 4 cercles étant différente de la collecte sur un diffractomètre à détecteur bidimensionnel utilisé jusqu'à présent, nous développons l'aspect expérimental dans cette section. L'exploration d'une sphère réciproque limitée par un domaine angulaire en  $2\theta$  compris entre  $6,68$  et  $65,12^\circ$  et correspondant à des valeurs minimum et maximum des indices de Miller  $-8 \leq h \leq 8$ ,  $-8 \leq k \leq 8$  et  $0 \leq l \leq 36$  a permis, à  $T = 823$  K, la collecte de 4983 réflexions ( $I > \sigma(I)$ ). Les paramètres affinés à cette température à partir de 25 réflexions sont  $a = 5,9261(8)$  Å et  $c = 24,400(5)$  Å. Les faces du monocristal ont été indexées dans une étape ultérieure à l'aide du diffractomètre Bruker SMART CCD-1K. Les intensités de l'ensemble des réflexions sont corrigées des phénomènes d'absorption à l'aide du programme Xprep.

Les 4218 réflexions corrigées sont regroupées en 1003 réflexions indépendantes dans le groupe de Laüe 6/mmm conduisant à un facteur de regroupement  $R_{int} = 5,96 \%$ . Le tableau C2.18 en annexe rassemble les données cristallographiques, les conditions de mesure des intensités et les résultats de l'affinement structural.

c) Affinement structural

L'affinement a été réalisé dans les 3 groupes d'espace compatibles avec les extinctions systématiques observées à savoir  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{6}2c$  et  $P6_3mc$ . En fait, les 3 modèles obtenus conduisent à la même structure avec des atomes différemment liés entre eux par les opérations de symétrie du groupe. Par contre, la qualité de l'affinement change d'un cas à l'autre. Le tableau C2.25 permet de comparer les résultats obtenus.

<b>Groupes d'espace</b>	<b>N_{atomes}</b>	<b>N_{paramètres}</b>	<b>Site, coord. et occup. des oxygènes lacunaires</b>	<b>R, Rw</b>
$P6_3/mmc$	9	27	12(k) : 0,15, 2x, 0,04, occ = 5/6	7,10%, 14,38%
$P\bar{6}2c$	9	29	12(i) : 0,18, 0,31, 0,04, occ = 5/6	<b>6,45%, 13,40%</b>
$P6_3mc$	15	47	6(c) : 0,17, 2x, 0,03, occ = 5/6 6(c) : -0,13, 2x, -0,05, occ = 5/6	5,89%, 19,04%

**Tableau C2.25 Comparaison des résultats après affinement dans 3 groupes d'espace différents**

Sans passer par l'estimation du facteur de Hamilton [International Tables for X-Ray Crystallography, 1969], on peut intuitivement éliminer le groupe spatial  $P6_3/mmc$  qui conduit à des facteurs d'accord relativement élevés. Le groupe d'espace  $P6_3mc$  est également à rejeter car même s'il conduit à des facteurs d'accord meilleurs, 47 paramètres y sont affinés contre 29 en  $P\bar{6}2c$ . D'ailleurs, il ne permet pas de différencier les atomes d'oxygène lacunaires qui s'affinent spontanément avec une occupation statistique sur 2 sites (6c), équivalents en  $P\bar{6}2c$ . Ce dernier est choisi comme rendant le mieux compte de la structure à cette température.

Dans ce groupe, les différentes étapes de la détermination structurale peuvent être décrits comme suit : la fonction de Patterson conduit à la localisation des atomes de baryum dans trois sites différents. Le premier est en 4f (1/3, 2/3, z ~ 0,56), le second en 4e (0, 0, z ~ 0,16) et le troisième en 2c (1/3, 2/3, 1/4). Les coordonnées ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope sont affinés, conduisant à R = 52,68 % (Rw = 80,69 %). La synthèse de

Fourier différence révèle trois maxima : le premier en  $1/3, 2/3, z \sim 0,69$  avec une densité de 90,39, le second en  $0, 0, 0$  avec une densité de 72,54, le troisième en  $1/3, 2/3, 0,099$  avec une densité 71,03. Les deux premiers pics sont attribués au ruthénium, le troisième au sodium. Les coordonnées de ces atomes sont introduits dans la structure et affinés avec les facteurs d'agitation thermique isotrope. Le facteur d'accord devient  $R = 15,00 \%$  ( $R_w = 30,82 \%$ ). La synthèse de Fourier différence suivante permet de localiser l'ensemble des atomes d'oxygène dans trois sites : les atomes d'oxygène  $O_1$  et  $O_2$  se situent dans les sites 12i ( $x \sim 0,18, y \sim 0,31, z \sim 0,04$  et  $x \sim 0,02, y \sim 0,53, z \sim 0,65$ ) et les atomes  $O_3$  dans les sites 6h ( $x \sim 0,63, y \sim 0,79, z = 3/4$ ). Après introduction dans le processus d'affinement des atomes d'oxygène, le facteur d'accord devient  $R = 10,47 \%$  ( $R_w = 19,67 \%$ ). Le facteur d'agitation thermique de l'atome  $O_1$  étant nettement supérieur à celui des atomes  $O_2$  et  $O_3$  ( $0,12$  contre  $0,030$  et  $0,018 \text{ \AA}^2$ ), son taux d'occupation est affiné conduisant à un taux de  $0,72$  proche de  $5/6$ . Le taux d'occupation de  $O_1$  est donc fixé à  $5/6$ ,  $U(O_1)$  passe alors à  $0,085 \text{ \AA}^2$  et le facteur d'accord devient  $R = 10,43 \%$  ( $R_w = 19,44 \%$ ). Tous les atomes, sont ensuite affectés d'une agitation thermique anisotrope. Un schéma de pondération optimisé est introduit et l'affinement du coefficient d'extinction secondaire conduit aux valeurs finales  $R = 6,45 \%$  et  $R_w = 13,40 \%$ . Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont présentés dans le tableau C2.26 et les coefficients d'agitation thermiques anisotropes sont regroupés en annexe (tableau C2.27). La stœchiométrie déduite de l'étude structurale est  $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ . Les principales distances interatomiques sont regroupées dans le tableau C2.28.

Atome	Site	Occupation	x	y	z	$U_{eq}^a (\text{\AA}^2)$
Ba1	4f	1	1/3	2/3	0,55607(5)	0,0453(3)
Ba2	4e	1	0	0	0,16286(4)	0,0314(2)
Ba3	2c	1	1/3	2/3	1/4	0,0275(3)
Ru1	4f	1	1/3	2/3	0,69420(4)	0,0159(2)
Ru2	2a	1	0	0	0	0,0283(3)
Na	4f	1	1/3	2/3	0,0995(3)	0,031(1)
O1	12i	5/6	0,177(7)	0,307(3)	0,0414(7)	0,085(6) ^b
O2	12i	1	0,025(1)	0,532(2)	0,6531(3)	0,030(2) ^b
O3	6h	1	0,632(1)	0,795(3)	3/4	0,018(2) ^b

Tableau C2.26 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes  $U_{eq}$  ou  $U_{iso}$  de  $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$  à  $T = 823 \text{ K}$  ( $a = 5,9261(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 24,400(5) \text{ \AA}$  G.S.  $P \bar{6} 2c$ )

$${}^a U_{eq} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j) \quad {}^b U_{iso}$$

<b>Environnement de Ru1</b>			<b>Environnement de Na</b>		
Ru1—O2 ^{/iv/v}	×3	1,877(7)	Na—O2 ^{xv/xix/xxiii}	×3	2,26(1)
Ru1—O3 ^{/iv/v}	×3	2,054(6)	Na—O1 ^{/iv/v}	×2,5	2,33(2)
	$\Sigma S_{ij}$ (Ru ⁵⁺ )=	5,10		$\Sigma S_{ij}$ =	1,46
Ru1—Ru1 ^{xxvii}		2,723(1)			
<b>Environnement de Ru2</b>					
Ru2—O1 ^{/xxx} xxxii/xxxiii/xxxiii	×5	1,88(2)			
	$\Sigma S_{ij}$ (Ru ⁶⁺ )=	5,96			

Tableau C2.28 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison ( $\Sigma S_{ij}$ ) de Ba₅Ru₃Na₂O₁₄ à T = 823 K

#### Cartes de symétrie :

(i) x-y, 1-y, 0,5+z; (ii) 1-x, 1-x+y, 0,5+z; (iii) y, x, 0,5+z; (iv) -x+y, 1-x, z;  
 (v) 1-y, 1+x-y, z; (vi) -x+y, 1-x, 0,5-z; (vii) x, y, 0,5-z; (viii) 1-y, 1+x-y, 0,5-z;  
 (ix) y, 1+x, 0,5+z; (x) -x, -x+y, 0,5+z; (xi) 1+x-y, 1-y, 0,5+z; (xii) 1-x, -x+y, -0,5+z;  
 (xiii) x-y, 1-y, -0,5+z; (xiv) -1+y, -1+x, -0,5+z; (xv) 1+x-y, 1-y, -0,5+z; (xvi) -1+y, x, -0,5+z;  
 (xvii) -x, -1-x+y, -0,5+z; (xviii) x-y, -y, -0,5+z; (xix) -x, -x+y, -0,5+z; (xx) y, x, -0,5+z;  
 (xxi) 1-x, 1-x+y, -0,5+z; (xxii) y, 1+x, 1-z; (xxiii) y, 1+x, -0,5+z; (xxiv) -x, -x+y, 1-z;  
 (xxv) 1+x-y, 1-y, 1-z; (xxvi) 1+x-y, 2-y, -0,5+z; (xxvii) x, y, 1,5-z; (xxviii) 1+y, 1+x, 0,5+z;  
 (xxix) x-y, -y, -z; (xxx) y, x, -z; (xxxi) -y, x-y, z; (xxxii) -x, -x+y, -z;  
 (xxxiii) -x+y, -x, z; (xxxiv) x, -1+y, 0,5-z; (xxxv) -1+x, -1+y, 0,5-z; (xxxvi) x, 1+y, z;  
 (xxxvii) 1+x, 1+y, z; (xxxviii) -1+y, x, 0,5+z; (xxxix) 1+y, 1+x, 1-z

#### 4. Structure de Ba₅Ru₂⁵⁺Ru⁶⁺Na₂O₁₄ et discussion

##### a) Description de la forme basse température

La phase Ba₅Ru₃Na₂O₁₄ peut être décrite par un empilement de couches compactes mixtes [BaO₃] et [BaO_{2,5}□_{0,5}] lacunaires en oxygène suivant une séquence de type 10H. Sa structure est représentée sur la figure C2.27 et dérive de celle des composés Ba₅W₃Li₂O₁₅ [Jendrek 1975], SrMn_{0,7}Fe_{0,3}O_{2,87} [Battle 1996] et Ba₁₀Ta_{7,04}Ti_{1,2}□_{1,76}O₃₀ [Shpanchenko 1995a] (voir partie C1.IV). Les couches lacunaires en oxygène introduisent des environnements différents pour les cations situés de part et d'autre ces couches. La séquence d'empilement est de type A'BCBA'C'BABC' ou (c'chcc')₂. A' et C' indiquent tout d'abord le caractère lacunaire des couches et également la mauvaise planéité de ces couches avec des atomes Ba(1), O(1)a, O(1)b et O(1)c qui n'ont pas la même côte en z (elle varie de 0,017(2) à 0,05651(4)). Comme pour les structures précédentes, les sites interstitiels des blocs (chc) sont occupés par le ruthénium qui forme des dimères.

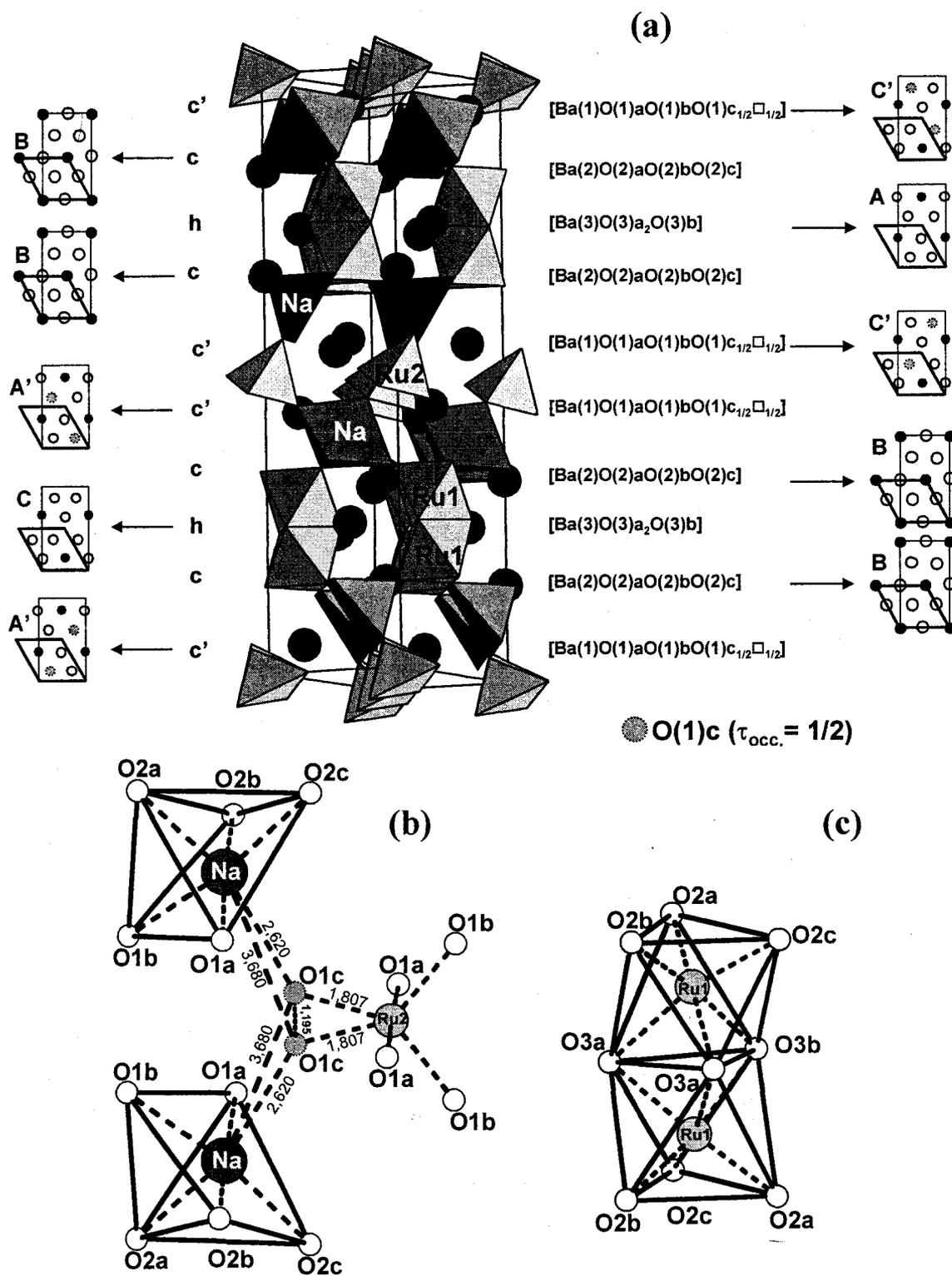


Figure C2.27 Structure de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  à  $T = 100$  K et représentation des couches (a) ; environnement de Na, Ru2 (b) et Ru1 (c)

L'occupation des blocs centraux ( $cc'c'c$ ) est plus complexe de par l'occupation moitié de l'oxygène O(1)c. En limitant les distances des environnements du sodium à  $2,31(1)$  Å, on peut considérer des pyramides à base carrée  $\text{NaO}_5$  qui viennent border les dimères. En fait, la

moitié du temps, un voisin compléterait cet édifice pour conduire à un octaèdre très déformé ( $\text{Na} - \text{O}(1)c = 2,62(4) \text{ \AA}$ ). L'atome  $\text{O}(1)c$  fait, dans tous les cas, partie du polyèdre de coordination de  $\text{Ru}_2$  de type bipyramide à base triangulaire. On est en présence d'un désordre statistique mettant en jeu deux configurations énantiomères  $\text{Ru}(2)\text{O}_5$  avec l'atome  $\text{O}(1)c$  présent une fois sur deux (figure C2.27b).

#### b) Analyse des résultats

La valence +5,33 déduite de la formule  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{O}_{14}$  est en faveur d'une valence +5 dans les dimères  $\text{Ru}(1)_2\text{O}_9$  et +6 dans les bipyramides  $\text{Ru}(2)\text{O}_5$ . Les calculs de la somme de liaison de valence sont relativement en bon accord avec cette distribution. En effet, en utilisant les données déduites de l'environnement du  $\text{Ru}^{6+}$  dans  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  ( $r_0 = 1,945 \text{ \AA}$ ) et appliquées au  $\text{Ru}_2$ , le calcul de la somme de liaison de valence conduit à  $\Sigma\text{Sij} = 6,02$ . De plus, la distance  $\text{Ru}1 - \text{Ru}1$  ( $2,676(1) \text{ \AA}$ ) au sein des dimères est tout à fait de l'ordre de grandeur des distances  $\text{Ru}^{5+} - \text{Ru}^{5+}$  déjà présentées. Le calcul de  $\Sigma\text{Sij}$  confirme le degré d'oxydation 5+ pour ces sites ( $\Sigma\text{Sij} = 5,22$ ). En ce qui concerne le sodium,  $\Sigma\text{Sij}$  est égale à 1,61, ce qui indique une légère contrainte dans ce site.

#### c) Structure à 298 K

Elle est représentée sur la figure C2.28. L'édifice n'est pas fondamentalement modifié par rapport à la forme basse température. La séquence d'empilement reste la même, cependant deux phénomènes viennent modifier le sous-bloc ( $c'c'$ ). Tout d'abord, la lacune en oxygène, auparavant désordonnée sur les deux couches consécutives (2 couches  $[\text{BaO}_{2,5}\square_{0,5}]$ ), est maintenant localisée sur une seule des deux couches (une couche  $[\text{BaO}_2\square]$  + une couche  $[\text{BaO}_3]$  formant un bloc  $c'c$ ). De plus, cette mise en ordre s'accompagne d'un déplacement de l'ensemble des atomes d'oxygène à la même altitude que les atomes de baryum assurant ainsi une bonne planéité des couches anioniques et des polyèdres plus réguliers autour des différents cations. La réorganisation  $2[\text{BaO}_{2,5}\square_{0,5}] \rightarrow [\text{BaO}_3] + [\text{BaO}_2\square]$  conduit à deux cations  $\text{Na}^+$  indépendants :  $\text{Na}(a)$  possède un environnement de type pyramide à base carrée alors que  $\text{Na}(b)$  est octaédrique (figure C2.28). On assiste aussi à une modification du polyèdre oxygéné de  $\text{Ru}_2$  qui est maintenant de type pyramidal à base carrée  $\text{Ru}(2)\text{O}(1)a_2\text{O}(1)b_2\text{O}(1)c$ . En ce qui concerne les dimères, les atomes  $\text{Ru}(1)a$  et  $\text{Ru}(1)b$  sont

indépendants par raison de symétrie mais leur environnement est similaire. La distance  $Ru(1)a-Ru(1)b = 2,693(4)\text{\AA}$  ne change pas de manière significative par rapport à  $T = 100\text{ K}$ . Les valences calculées pour  $Ru(1)a$  et  $Ru(1)b$  sont relativement en bon accord avec un état  $5+$  ( $\sum S_{ij} Ru(1)a^{5+} = 5,39$  et  $\sum S_{ij} Ru(1)b^{5+} = 4,92$ ) alors que  $Ru2$  semble s'accommoder d'un état  $6+$  ( $\sum S_{ij} Ru2^{6+} = 5,89$ ). La transition observée entre les formes basse température et température ambiante ne peut pas rigoureusement être associée à une transition ordre  $\rightarrow$  désordre. Pourtant les groupes d'espace respectifs  $C222_1$  et  $Cmc2_1$  respectent bien une transition vers un groupe de plus haute symétrie.

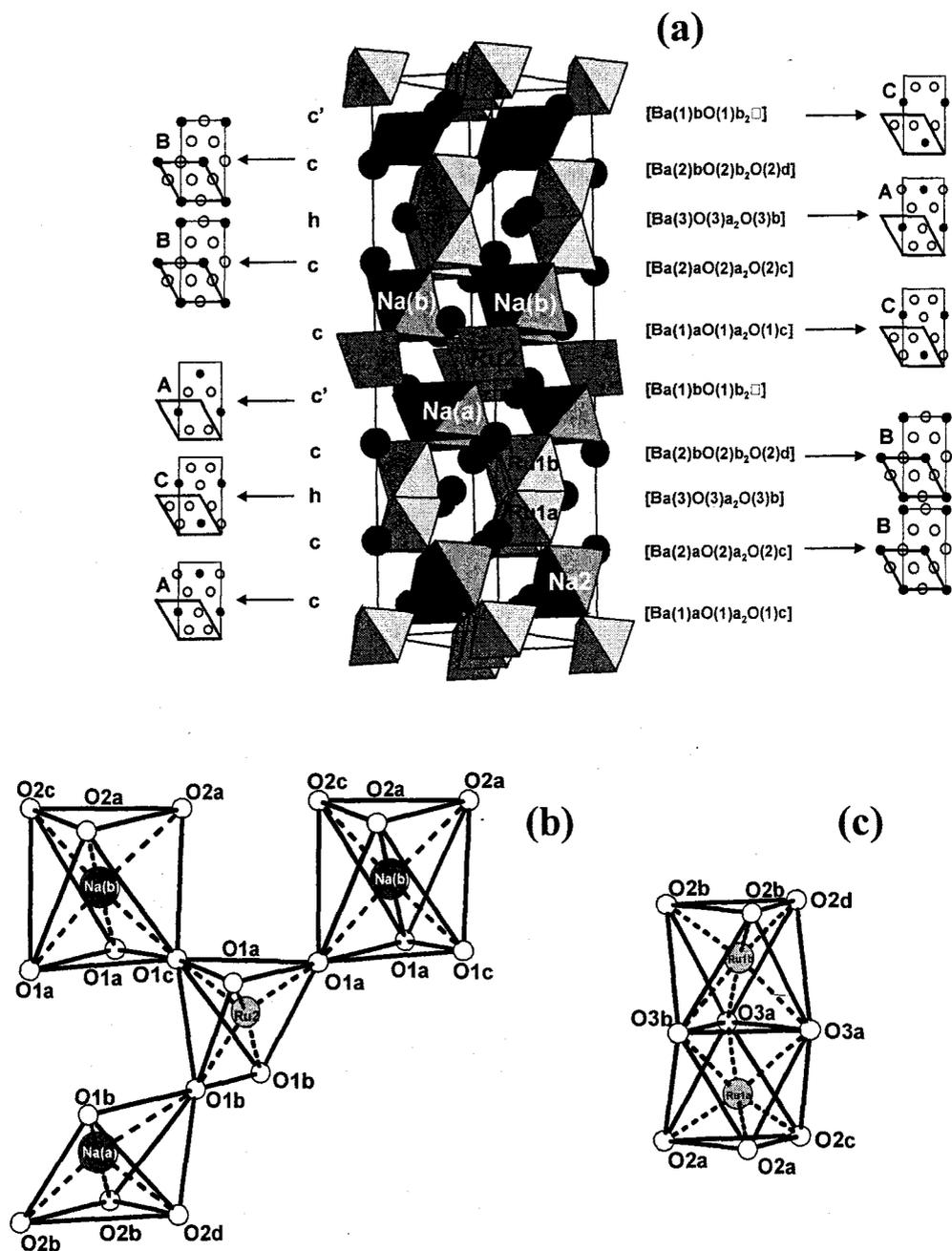


Figure C2.28 Structure de  $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$  à  $T = 298\text{ K}$  et représentation des couches (a) ; environnement de  $Na1$ ,  $Na2$ ,  $Ru3$  (b),  $Ru1$  et  $Ru2$  (c)

## d) Structure à 823 K

Là encore, seul le bloc (c'c') est modifié (figure C2.29). La symétrie hexagonale implique maintenant une bonne planéité des couches anioniques. Les lacunes sont maintenant désordonnées sur le seul site O1 rempli aux 5/6 de sa capacité. L'atome Ru2 interstitiel entre deux couches  $[\text{Ba}(1)(\text{O}(1)_{5/6}\square_{1/6})_3]$  a donc un environnement octaédrique parfait, mais lacunaire  $\text{RuO}(1)_{5/6}$ . Il en va de même pour le cation sodium qui possède un environnement  $\text{NaO}(2)_3\text{O}(1)_{5/2}$ . Malgré l'effet de dilatation thermique, l'ensemble des distances cations-anions n'est pas modifiée de manière sensible. On peut cependant noter la distance Ru1-Ru1 de 2,723(1) Å, plus importante qu'aux températures inférieures. Encore une fois, la distribution 5+ et 6+ du ruthénium dans la maille semble confirmée par le calcul des sommes des valences de liaison ( $\sum \text{Sij Ru1}^{5+} = 5,10$  et  $\sum \text{Sij Ru2}^{6+} = 5,96$ ), alors que des contraintes au niveau du site sodium est mis en évidence par la valeur calculée de 1,46.

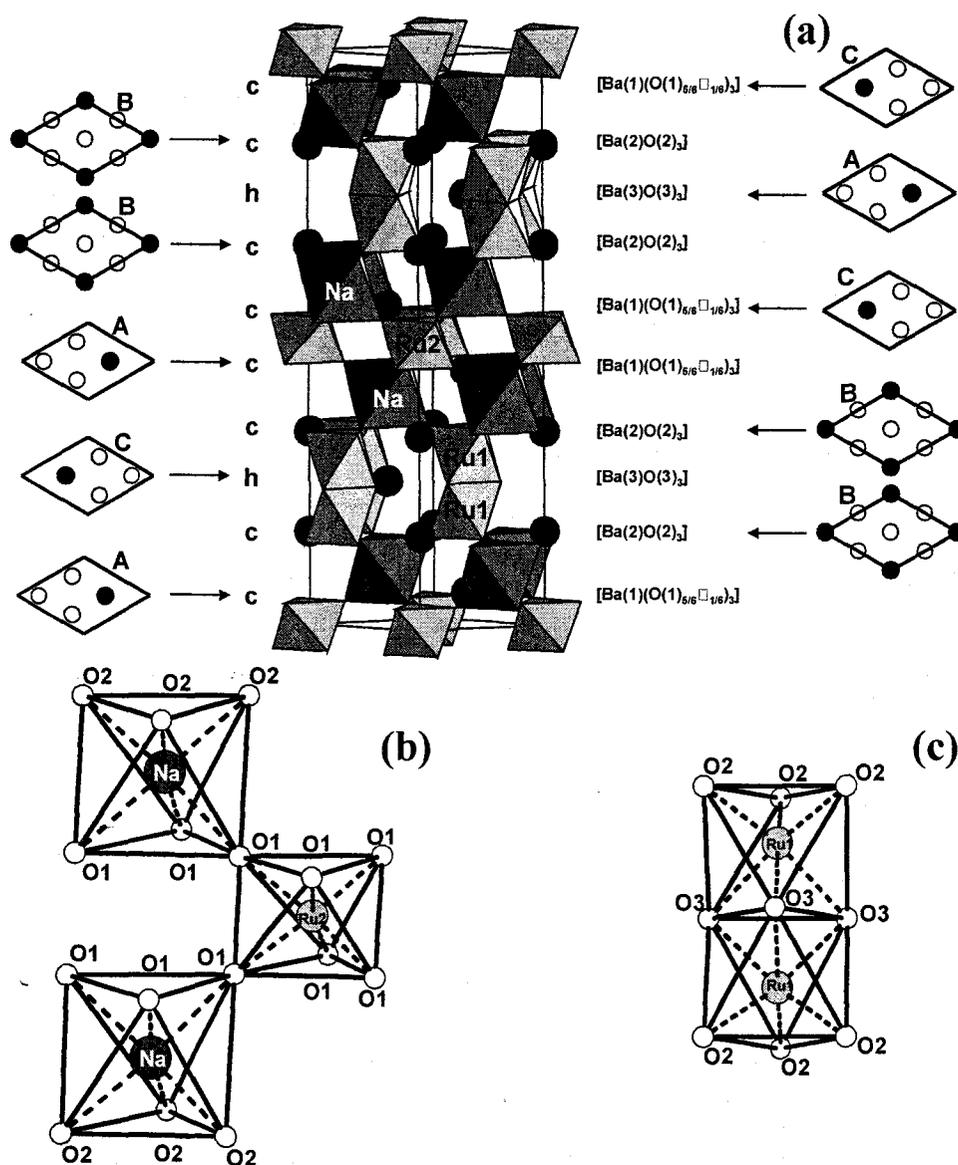


Figure C2.29 Structure de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  à  $T = 823 \text{ K}$  et représentation des couches (a) ; environnement de Na, Ru2 (b) et Ru1 (c)

La transition  $Cmc2_1 \rightarrow P\bar{6}2c$  possède toutes les caractéristiques d'une transition ordre / désordre avec le passage d'une lacune localisée à une occupation statistique sur 6 positions équivalentes. L'absence de centre de symétrie est conservée avec la transition et il semble possible qu'un chauffage à haute température ( $> 823$  K) permette un léger déplacement des atomes dans des plans miroirs conduisant à la symétrie  $P6_3/mmc$ .

e) Lacunes et mise en ordre dans des couches

L'évolution structurale de  $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$  basée sur une mise en ordre est un phénomène assez répandu dans la chimie des composés de ce type. Le composé  $Sr_2Mn_2O_5$  cristallise dans le groupe d'espace  $Pbam$ . Les paramètres de maille sont  $a = 5,517$  Å,  $b = 10,767$  Å et  $c = 3,809$  Å et peuvent être rapprochés du paramètre  $a_c$  de la pérovskite cubique par  $a \sim \sqrt{2} a_c$ ,  $b \sim 2\sqrt{2} a_c$  et  $c \sim a_c$  [Caignaert 1997]. La structure est formée d'un empilement ABC de couches  $[SrO_{2,5}\square_{0,5}]$  lacunaires et ordonnées. L'édifice tridimensionnel est constitué de pyramides à base carrée reliées par les sommets. Les lacunes forment des colonnes régulières et espacées (figure C2.30).

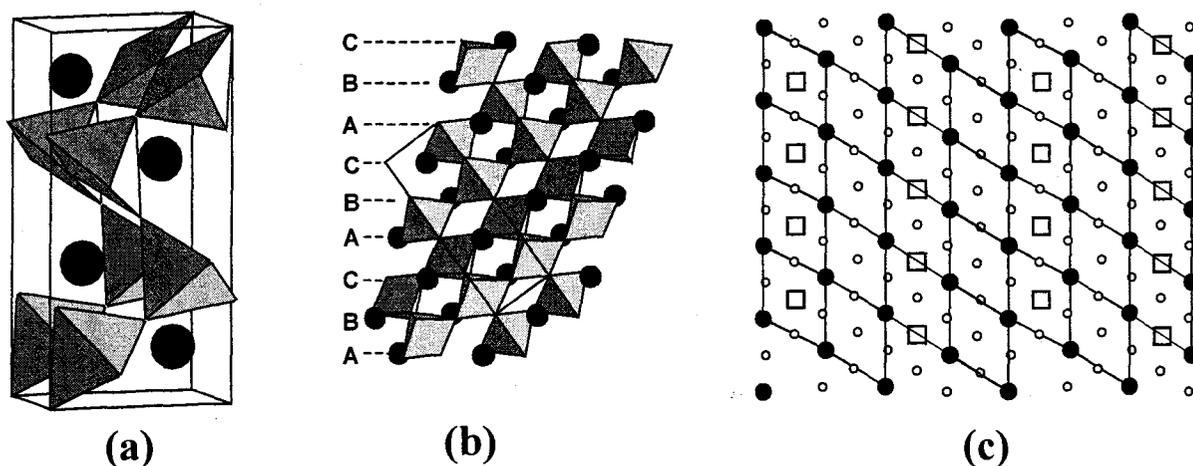


Figure C2.30  $Sr_2Mn_2O_5$  : (a) structure, (b) empilement de couches  $[SrO_{2,5}\square_{0,5}]$  identiques suivant la séquence ABC, (c) couche  $[SrO_{2,5}\square_{0,5}]$  et visualisation des lacunes à l'aide d'une maille hexagonale fictive

Une légère déviation des atomes d'oxygène par rapport à leur position centrale, tout en conservant le même caractère lacunaire ordonné conduit à la Brownmillerite de formule  $Ba_2In_2O_5$  [Berastegui 2002]. La structure a été affinée dans le groupe d'espace  $Icmm$  et les paramètres de maille sont  $a = 6,099$  Å,  $b = 16,736$  Å et  $c = 5,962$  Å. Comme pour  $Sr_2Mn_2O_5$ , les paramètres de la maille orthorhombique peuvent être donnés en fonction du paramètre  $a_c$

de la maille cubique :  $a \sim \sqrt{2} a_c$ ,  $b \sim 4 a_c$  et  $c \sim \sqrt{2} a_c$ . Dans ce composé, l'assemblage tridimensionnel est formé d'octaèdres et de tétraèdres partageant des sommets (figure C2.31). La mauvaise planéité des couches est alors du même ordre de grandeur que celle rencontrée dans le bloc (c'c') de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  basse température. Au chauffage, les lacunes se désordonnent sur toutes les positions oxygénées des couches  $[\text{Ba}(\text{O}_{5/6}\square_{1/6})_3]$ , ce qui conduit à une structure de type pérovskite cubique (octaèdres uniquement) mais lacunaire (figure C2.32). Le groupe d'espace est alors  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  et le paramètre de maille est  $a = 4,279 \text{ \AA}$ . Cette transition est tout à fait comparable à celle observée à 823 K dans  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ .

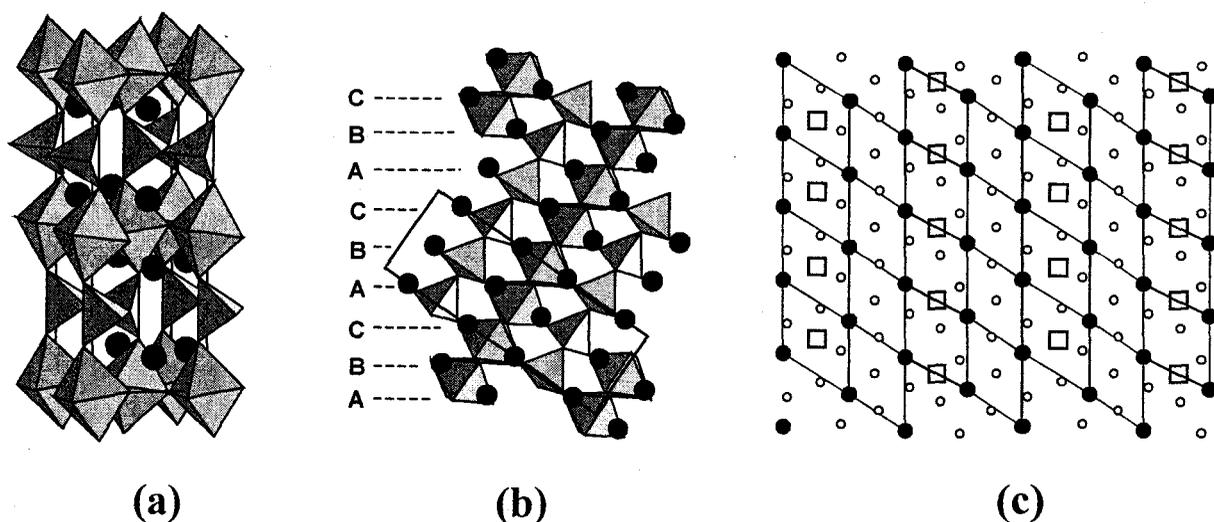


Figure C2.31  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  : (a) structure, (b) empilement de couches  $[\text{BaO}_{2,5}\square_{0,5}]$  identiques suivant la séquence ABC, (c) couche  $[\text{BaO}_{2,5}\square_{0,5}]$  et visualisation des lacunes à l'aide d'une maille hexagonale fictive

Quelques phases répertoriées de structure type 10 H sont caractérisées par la séquence d'empilement  $(\text{cchcc})_2$ . Par exemple, la phase  $\text{Ba}_5\text{W}_3\text{Li}_2\text{O}_{15}$  [Jendrek 1975] correspond à la forme haute température de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  mais ne présente pas de lacunes en oxygène. La phase  $\text{Ba}_5\text{Ta}_{3,52}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{15}$  [Spanchenko 1995a] qui cristallise à température ambiante dans le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  n'est pas lacunaire en oxygène mais se distingue par une occupation mixte Ta/Ti de tous les sites cationiques. Les sites octaédriques reliés par les sommets correspondant aux blocs de 3 octaèdres Na-Ru-Na sont pleins (90 % Ta, 10 % Ti) alors que, de manière surprenante, les dimères (73 % Ta, 27 % Ti) sont occupés à 56 %. Nous reviendrons sur ce composé dans le paragraphe traitant de l'étude en imagerie haute résolution. Au contraire, le composé isotype  $\text{Sr}_5\text{Mn}_{3,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_{14,35}$  [Battle 1996], un membre de la série  $\text{SrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-8}$ , a tous ses sites cationiques pleins mais possède des lacunes en oxygène au niveau du bloc cc situé entre deux couches c, comme pour la forme haute température de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ .

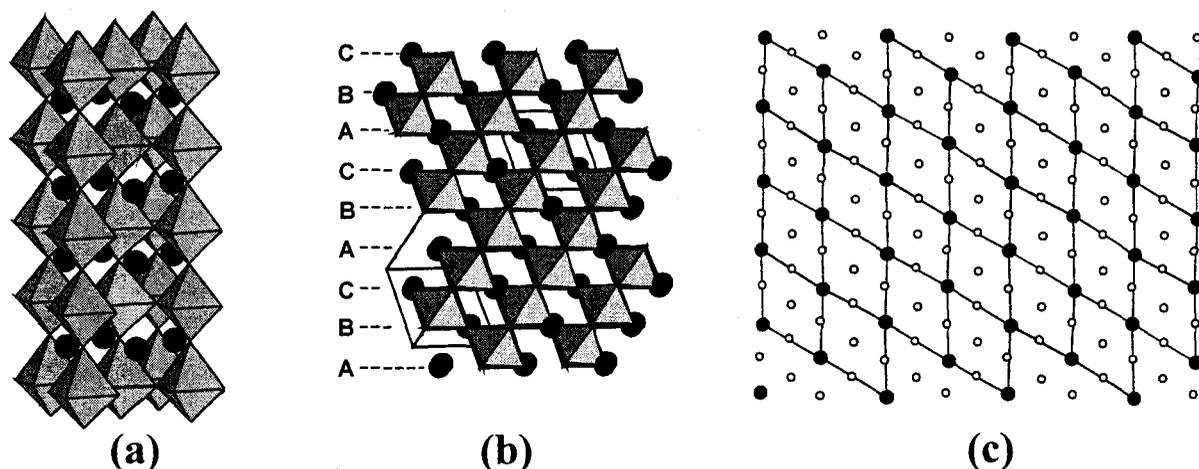


Figure C2.32  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  HT : (a) structure, (b) empilement de couches  $[\text{BaO}_{2,5}\square_{0,5}]$  identiques suivant la séquence ABC, (c) couche  $[\text{BaO}_{2,5}\square_{0,5}]$  et visualisation des lacunes à l'aide d'une maille hexagonale fictive

## 5. Propriétés physiques de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ à température ambiante

### a) Propriétés magnétiques

Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux broyés et compactés sous presse uniaxiale. Le faible moment porté par l'échantillon n'a pas permis, par extraction DC, dans un champ relativement important (0,5 T), d'obtenir une courbe de susceptibilité en fonction de la température significative. Elle a donc été mesurée sous champ faible alternatif ( $H = 40$  Oe) à 1000 Hz comme précédemment décrit (figure C2.33).

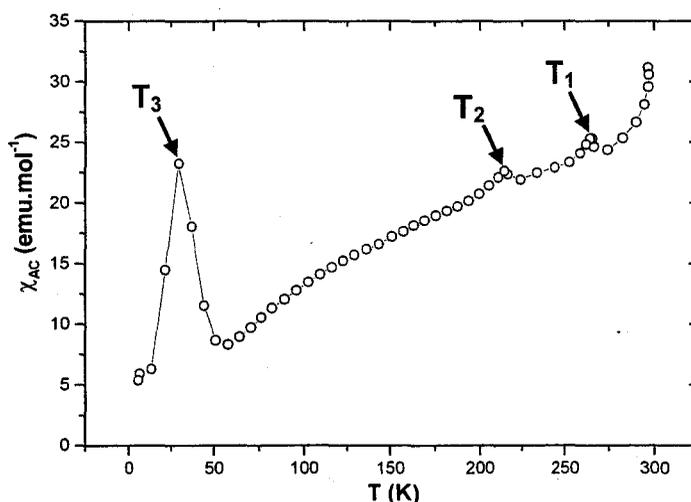


Figure C2.33 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$

A haute température, deux accidents sont mesurés à  $T_1$  ( $= 265$  K) et  $T_2$  ( $= 214$  K) qui peuvent correspondre à l'influence sur les sites  $\text{Ru}^{5+}$  et  $\text{Ru}^{6+}$  de la transition structurale  $\text{Cmc}2_1 \rightarrow \text{C}222_1$ . Un phénomène beaucoup plus important est observé à  $T_3 = 29$  K qui semble tout à fait similaire aux phénomènes rencontrés aux basses températures pour la série  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $X = \text{V}, \text{Mn}, \text{As}, \text{Cr}, \text{P}$ ). Il est donc tentant de lui attribuer les mêmes raisons. On peut donc envisager le couplage d'une petite quantité d'atomes de ruthénium

occupant les sites  $\text{Na}^+$  avec les dimères conduisant à l'apparition d'une faible contribution ferromagnétique dans l'échantillon. Celle-ci est vérifiée à 5 K par la mauvaise linéarité de la courbe d'aimantation en fonction du champ et l'existence d'un champ rémanent très faible (figure C2.34).

Le  $\text{Ru}^{6+}$  isolé par les couches octaédriques de sodium reste vraisemblablement dans un état paramagnétique. En effet, étant donné sa faible concentration dans la phase, son interaction avec les dimères de  $\text{Ru}^{5+}$  conduirait à un phénomène (ferro ou antiferro) observable en extraction DC sur la courbe  $M = f(H)$ .

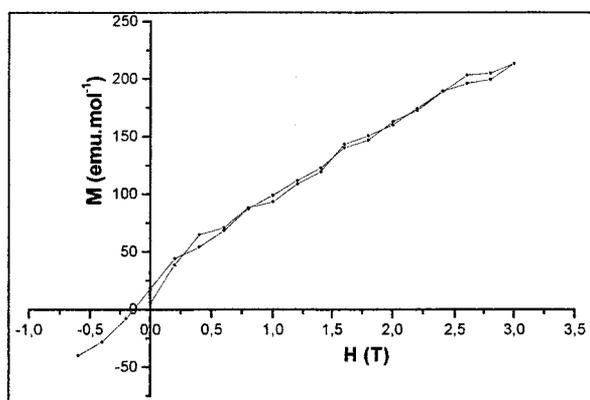


Figure C2.34 Variation de l'aimantation en fonction du champ à  $T = 5 \text{ K}$  pour  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$

#### b) Propriétés électriques

Elles ont été mesurées sur un barreau réalisé à partir de cristaux broyés et compactés sous presse isostatique. La courbe de la résistance en fonction de la température est présentée sur la figure C2.35. De la température ambiante à 50 K, la résistance mesurée passe progressivement d'une centaine à quelques milliers d'ohms. Ensuite une transition semi-conducteur / isolant est observée à  $T = 40 \text{ K}$ , très proche de  $T_3$ , température à laquelle on assiste à une mise en ordre magnétique. Ces deux phénomènes sont certainement reliés. En effet, étant donné les règles de Hund, un électron associé à un spin, voit sa mobilité réduite lorsque son chemin de conduction est magnétiquement ordonné.

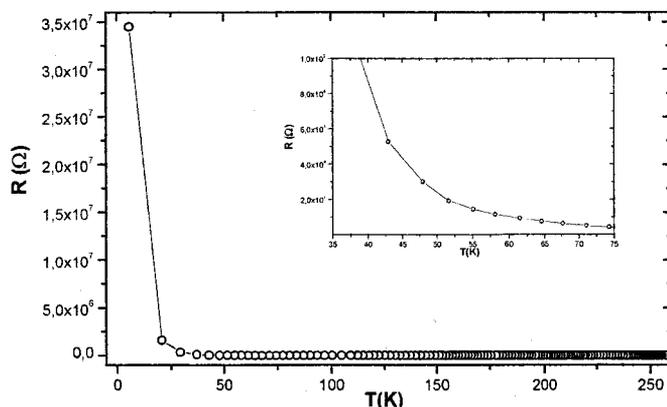


Figure C2.35 Variation de la résistance en fonction de la température de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$

## VII. ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE ET IMAGERIE HAUTE RESOLUTION

Après l'analyse des zones de Laue des composés  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  ( $a = 5,8645(6)$  Å  $c = 14,440(2)$  Å  $P6_3/mmc$ ),  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  ( $a = 5,8146(4)$  Å  $b = 10,2812(7)$  Å  $c = 24,173(2)$  Å  $Cmc2_1$ ) et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  ( $a = 5,8506(1)$  Å  $c = 29,6241(4)$  Å  $P6_3/mmc$ ), une étude complémentaire en microscopie électronique en transmission a été réalisée afin de détecter l'existence éventuelle de surstructures, souvent rencontrées dans les pérovskites hexagonales [Shpanchenko 1995a, Abakumov 1996 et Abakumov 1998]. Il faut signaler que les monocristaux utilisés pour l'étude par diffraction électronique ont des tailles plus importantes et un faciès moins bien défini que les monocristaux dont les intensités ont été collectées sur le diffractomètre Bruker.

### 1. Surstructures entraînant une multiplication du plan $(11\bar{2}0)$ par deux

La figure C2.36 présente les clichés relatifs aux axes de zone  $[11\bar{2}0]$  et  $[1\bar{1}00]$  (CDE  $[11\bar{2}0]$  et  $[1\bar{1}00]$ ) pour les trois échantillons. Les flèches blanches indiquent des phénomènes supplémentaires par rapport à la structure affinée.

#### a) $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$

Aucun phénomène de surstructure n'est constaté sur le CDE  $[11\bar{2}0]$  (figure C2.36a) tandis que sur le CDE  $[1\bar{1}00]$  des spots supplémentaires impliquant une multiplication de la distance entre les plans  $(11\bar{2}0)$  par 2 sont observés (figure C2.36b).

#### b) $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$

Sur les CDE  $[11\bar{2}0]$ , en général, aucun spot supplémentaire n'est observé (figure C2.36c) excepté pour quelques rares cristaux pour lesquels des traînées diffuses impliquent un désordre suivant  $c$  (figure C2.36d). De la même manière que pour  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ , les CDE  $[1\bar{1}00]$  montrent des spots supplémentaires conduisant à une multiplication de la distance entre les plans  $(11\bar{2}0)$  ( $\times 3$  sur la figure C2.36e et  $\times 2$  sur la figure C2.36f). Sur la figure C2.36f, des traînées diffuses sont également présentes indiquant un désordre suivant  $c$ .

c)  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ 

Sur les CDE  $[100]$  (correspondants aux CDE  $[11\bar{2}0]$  dans la maille hexagonale), aucun spot de surstructure n'apparaît (figure C2.36g) excepté pour un cristal dont le CDE montre des spots supplémentaires multipliant la distance  $(010)$  par 3 (figure C2.36h).

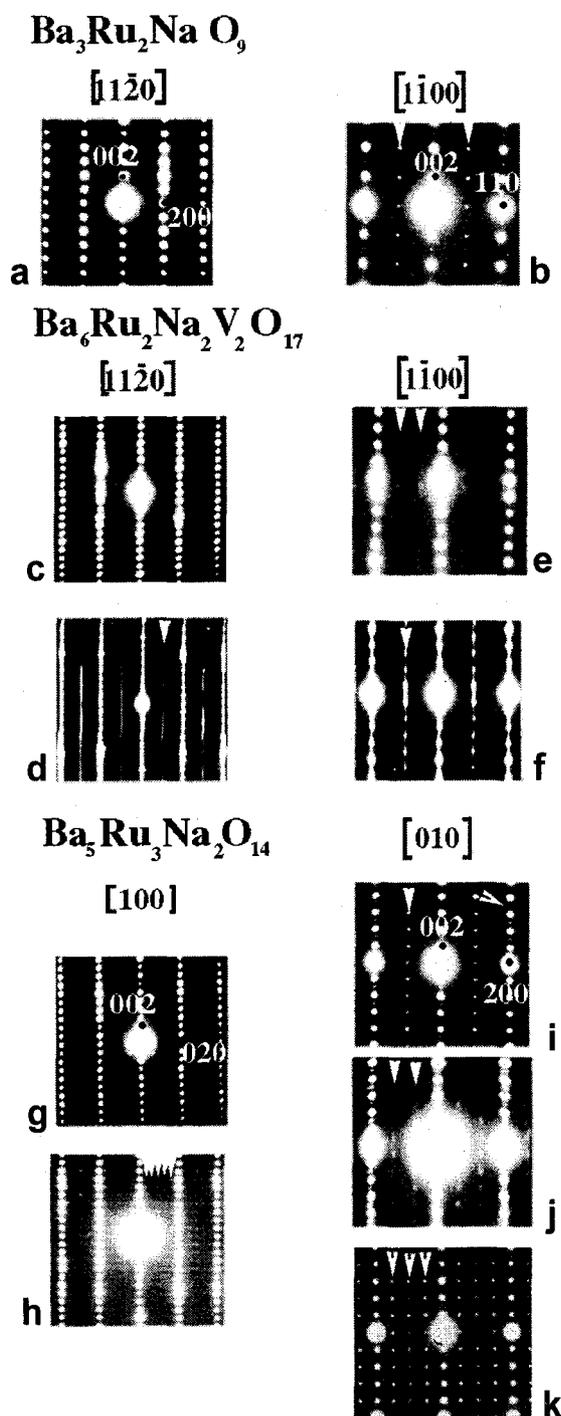


Figure C2.36 CDE  $[11\bar{2}0]$  et  $[1\bar{1}00]$  obtenus pour différents cristaux des 3 compositions :  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  (a) CDE  $[11\bar{2}0]$ , (b)  $[1\bar{1}00]$  ;  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  (c-d) CDE  $[11\bar{2}0]$ , (e-f)  $[1\bar{1}00]$  ;  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  (g-h)  $[100]$ , (i-k)  $[010]$ . Les surstructures sont indiquées par des flèches blanches

Sur les CDE [010] (équivalents aux CDE [1 $\bar{1}$ 00] dans la maille hexagonale), différents phénomènes de surstructures peuvent être observés suivant le cristal considéré : des spots supplémentaires remettant en cause le réseau C (figure C2.36i), une multiplication de  $a$  par 3 (figure C2.36j) ou par 2 (figure C2.36k).

En résumé, l'existence de surstructures ne fait aucun doute. Elles sont essentiellement visibles sur les CDE [1 $\bar{1}$ 00] de la maille hexagonale ou le CDE [010] de la maille orthorhombique. De plus, les caractéristiques de la surstructure varient, pour une même composition, d'un cristal à l'autre impliquant plusieurs possibilités de mise en ordre dans ces matériaux.

Dans les phases  $\text{Ba}_8\text{Ta}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ ,  $\text{Ba}_{10}\text{Ta}_{7,04}\text{Ti}_{1,2}\text{O}_{30}$  [Shpanchenko 1995a],  $\text{Ba}_8\text{Ta}_6\text{NiO}_{24}$  [Abakumov 1996] et  $\text{Ba}_5\text{SrTa}_4\text{ZrO}_{18}$ ,  $\text{Ba}_5\text{Sr}_2\text{Ta}_4\text{ZrO}_{21}$  [Abakumov 1998] adoptant la structure de type pérovskite hexagonale, des phénomènes comparables systématiquement observés dans les plans (11 $\bar{2}$ 0), ont été attribués à une mise en ordre des sites dimères. Rappelons que dans ces composés, les dimères sont partiellement vides et occupés statistiquement de cations  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$ . Même si les études Rietveld ont montré dans les phases au ruthénium présentées dans ce travail la possibilité, dans ces mêmes sites d'une occupation mixte Na / Ru, les échantillons sont des monocristaux dont les affinements structuraux semblent montrer des structures totalement ordonnées. On ne peut pas totalement exclure l'hypothèse d'ordre Na / Ru dans les différents sites mais elle est cependant peu probable. De plus, comme nous allons le voir, les phénomènes de surstructures disparaissent dès l'utilisation d'un faisceau d'électrons plus intense. On peut en déduire des phénomènes très faibles comme, par exemple, un léger déplacement atomique ordonné des espèces cationiques dans leur polyèdre ou l'existence d'un ordre de charge électronique dans les dimères... Des études complémentaires sont nécessaires.

## 2. Imagerie haute résolution

Afin de préciser l'origine de ces modulations, une étude haute résolution a été menée. Malheureusement, le faisceau électronique condensé nécessaire à l'obtention d'images haute résolution induit une disparition quasi instantanée des spots de surstructure.

Néanmoins, les images correspondant au clichés  $[11\bar{2}0]$  pour les 3 composés (figure C2.37) sont en accord avec les simulations calculées à partir des données de diffraction X et confirment donc les structures établies. Le bon accord entre les images calculées et expérimentales est obtenu pour des épaisseurs de 60 Å et les défocalisations de -600 Å pour  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ , -300 Å pour  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  et -350 Å pour  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$ .

Ce plan révèle l'empilement des couches  $[\text{BaO}_3]$ . La caractéristique principale de ces images est la configuration en arête de poisson de points blancs. Le nombre de rangées de points blancs parallèles à l'interface de macle correspond au nombre de couches  $[\text{BaO}_3]$ . Il est de 3 pour  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ , de 5 pour  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  et de 6 pour  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$ . Les paramètres  $c$  sont clairement déterminés par la période de ces images.

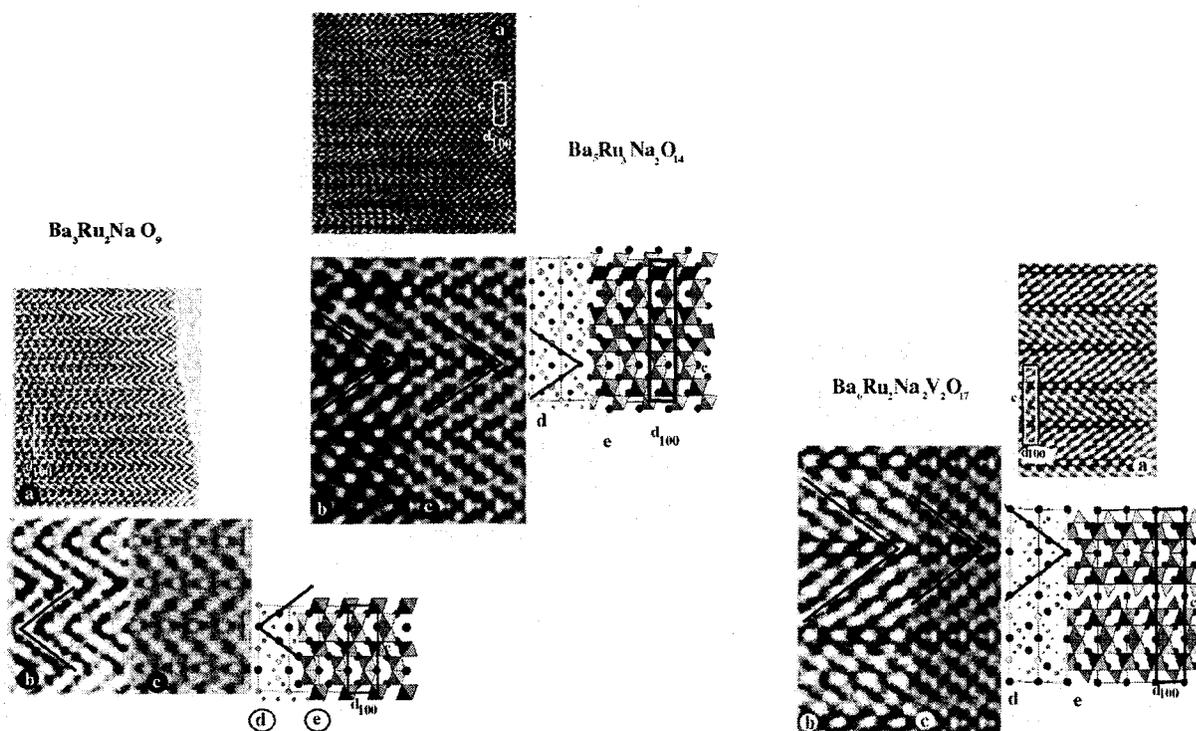


Figure C2.37 Images correspondant aux CDE  $[11\bar{2}0]$  des trois compositions  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ ,  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$  : (a) image expérimentale, (b) agrandissement d'une zone de l'image expérimentale, (c) image simulée à partir des données de diffraction X ; projection correspondante à la structure : (d) sans les polyèdres, (e) avec les polyèdres.

### 3. Intercroissance entre structures voisines

Les images correspondants aux clichés  $[1\bar{1}00]$  ne montrent, en général, aucune particularité puisque, comme il a été précédemment indiqué, les spots de surstructures disparaissent sous le faisceau électronique condensé. Néanmoins, pour le composé  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$ , quelques défauts ont été observés. Certains cristaux montrent la coexistence de 2 domaines (figure C2.38a). A côté d'un domaine défini par une périodicité à 29,6 Å, correspondant à la structure 12H, il existe un domaine de période 23,9 Å. Le contraste de la zone à 29,6 Å (figure C2.38b) peut être décrit par l'alternance suivant  $c$  de 4 rangées de points blancs intenses et une ligne de points blancs d'intensité plus faible. Cette ligne de points blancs moins intenses se retrouve dans la zone à 23,9 Å : elle sépare les rangées de 3 points blancs intenses.

D'après la simulation d'images effectuée à partir des résultats de l'affinement structural (pour une épaisseur de 60 Å et une défocalisation de  $-150$  Å), les points noirs se trouvant entre deux traits verticaux de 4 points blancs intenses correspondent aux atomes de Na et V (figure C2.38 c, d). La ligne de points blancs moins intenses correspond aux sites dimères occupés par les atomes de ruthénium. Le domaine à 23,9 Å se différencie donc de celui à 29,6 Å par la présence de trois points blancs intenses au lieu de 4, et peut donc être décrit par une structure à 10 couches au lieu de 12 couches.

Dans les domaines à 23,9 Å, il existent des défauts (figure C2.39a). Au lieu d'avoir 3 lignes de points blancs intenses, une seule (figure C2.39c) ou quatre lignes (figure C2.39b), sont observées suivant la zone visualisée. Localement, on a donc, respectivement une intercroissance entre une structure 10 et 6 couches et une intercroissance entre une structure 10 et 12 couches. L'existence de ces défauts montre la grande flexibilité de ces structures.

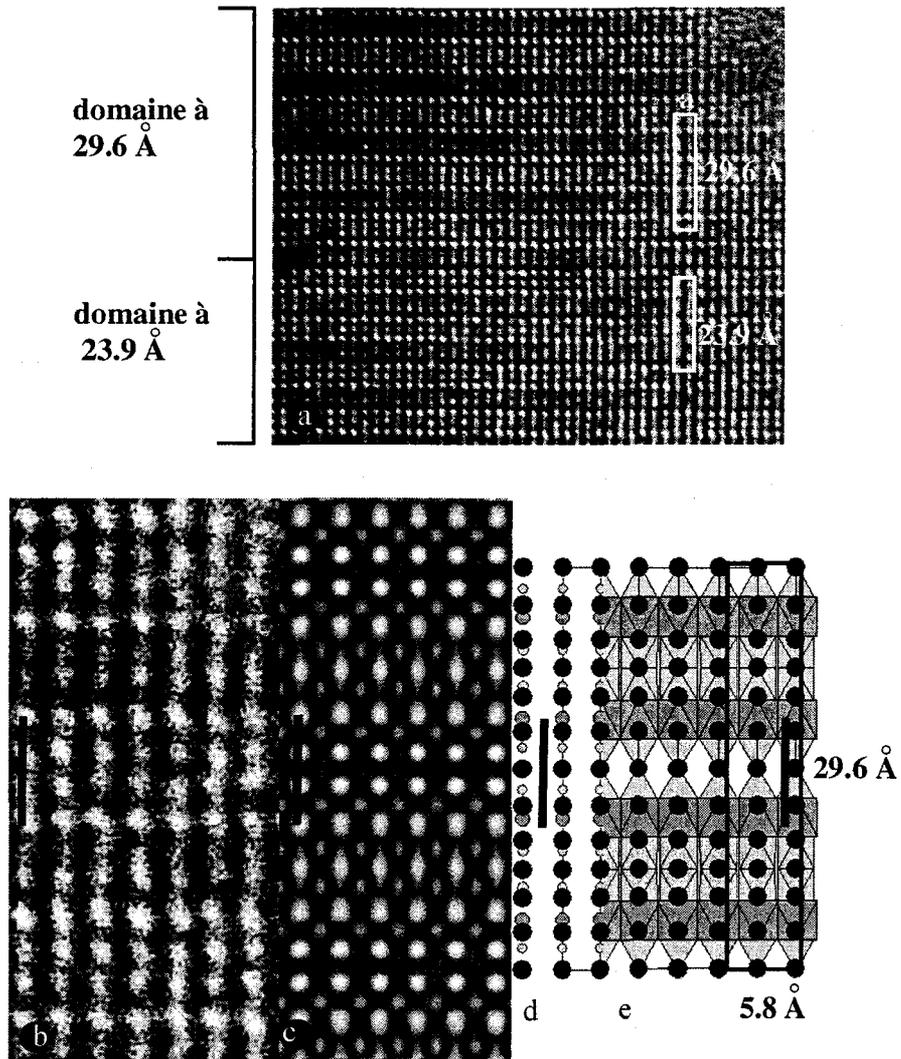


Figure C2.38 (a) Image correspondant au CDE  $[1\bar{1}00]$  d'un cristal montrant l'intercroissance de 2 domaines de périodicité différente : 29,6 Å (structure 12H) et 23,9 Å (structure 10H), (b) agrandissement d'une partie du domaine à 29,6 Å, (c) image simulée ; projection de la structure à l'échelle de l'image : (d) sans les polyèdres de coordination, (e) avec les polyèdres de coordination.

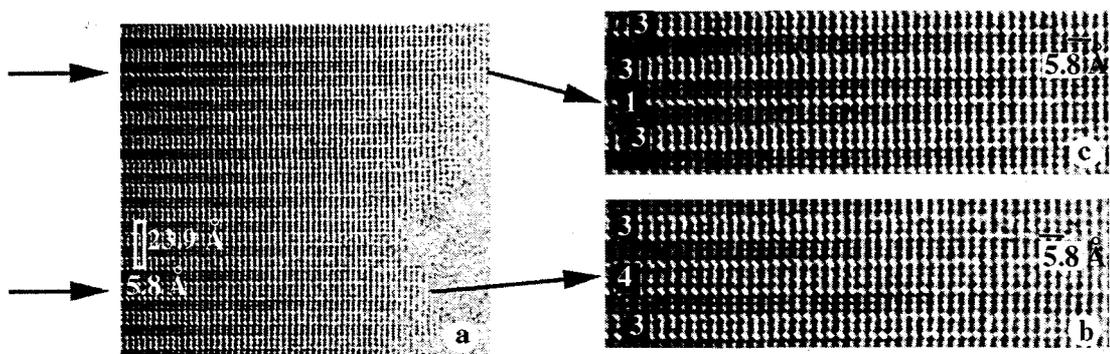


Figure C2.39 (a) Défauts observés dans une zone à 23,9 Å : au lieu d'une périodicité à 3 points blancs, une période à 4 points blancs (b) ou 1 point blanc (c) est localement observée.

## VIII. LA PHASE $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$

Le monocristal récupéré sur la cathode à partir de la préparation électrosynthèse 4 (tableau C2.2) est unique. Il faut noter également que l'électrosynthèse permettant la préparation de ce composé n'est pas reproductible. De plus, les essais en solide-solide et en flux se sont avérés infructueux. Nous présentons ici que l'aspect structural de cette nouvelle phase.

Les intensités diffractées du monocristal ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Bruker SMART CCD-1K. Les paramètres de maille affinés de la maille hexagonale sont  $a = 5,8690(6)$  Å et  $c = 36,856(5)$  Å. Les 2394 réflexions sont regroupées en 339 réflexions indépendantes ( $I > 2\sigma(I)$ ) dans le groupe de Laue  $R\bar{3}$  conduisant à un facteur de regroupement de 4,52 % après correction d'absorption. Le tableau C2.29 en annexe rassemble les données cristallographiques, les conditions de mesure des intensités et les résultats de l'affinement structural.

### 1. Affinement de la structure

L'affinement a été mené dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . La fonction de Patterson conduit à la localisation des atomes de baryum dans trois sites (Ba1 est en (6c) :  $0, 0, z \sim 0,09$  ; Ba2 également en (6c) :  $0, 0, z \sim 0,30$  et Ba3 en 3b :  $0, 0, 0,5$ ). Les coordonnées ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope sont affinés, conduisant à  $R = 31,91$  % ( $R_w = 68,81$  %). La synthèse de Fourier différence révèle trois maxima : le premier en 3a ( $0, 0, 0$ ) a une densité de 59,84, le second en 6c ( $0, 0, z \sim 0,21$ ) a une densité 56,58 et le troisième en 6c ( $0, 0, z \sim 0,60$ ) a une densité de 47,02. Ces pics sont respectivement attribués au manganèse, au vanadium et au sodium. Ces atomes sont introduits dans la structure et leurs coordonnées sont affinées. L'affinement converge jusqu'à  $R = 18,76$  % ( $R_w = 49,52$  %). La synthèse de Fourier différence suivante permet de localiser l'ensemble des atomes d'oxygène dans trois sites : deux en 18h ( $x \sim 0,15, y = 2x, z \sim 0,03$  et  $x \sim 0,16, y = 2x, z \sim 0,22$ ) et un en 6c ( $0, 0, 0,16$ ). Ils sont introduits dans le processus d'affinement, ce qui aboutit à  $R = 12,86$  % ( $R_w = 38,11$  %). Les facteurs de température affinés des différents atomes ne révèlent pas de taux d'occupation anormalement élevés. Toutefois, en considérant l'ensemble des sites oxygénés

pleins, la valence du manganèse obtenue serait 6+, ce qui semble très peu probable. L'affinement des différents sites occupés par les atomes d'oxygène conduit à deux sites totalement occupés (O2 et O3) et un site (O1) dont le taux d'occupation s'affine spontanément à 0,411. Ce taux d'occupation est fixé à 0,4167 et le facteur d'accord devient  $R = 12,69 \%$  ( $R_w = 37,84 \%$ ). Tous les atomes sont ensuite affectés d'une agitation thermique anisotrope. L'introduction d'un schéma de pondération optimisé conduit aux valeurs finales  $R = 5,80 \%$  et  $R_w = 12,13 \%$ . Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont présentées dans le tableau C2.30 et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont regroupés dans le tableau C2.31 en annexe. La stœchiométrie déduite de l'étude structurale est  $Ba_5Mn^{4+}Na_2V_2O_{13}$ . Les principales distances inter atomiques sont regroupées dans le tableau C2.32.

Atome	Site	Occupation	x	y	z	$U_{eq}^a$ (Å ² )
Ba1	6c	1	0	0	0,09127(4)	0,0180(5)
Ba2	6c	1	0	0	0,30575(5)	0,0484(8)
Ba3	3b	1	0	0	1/2	0,0272(7)
Mn	3a	1	0	0	0	0,017(1)
V	6c	1	0	0	0,2086(1)	0,0089(8)
Na	6c	1	0	0	0,5990(3)	0,0203(2)
O1	18h	5/6	0,153(1)	0,306(3)	0,0301(3)	0,028(3)
O2	18h	1	0,156(1)	0,312(2)	0,2252(3)	0,022(2)
O3	6c	1	0	0	0,1631(5)	0,034(5)

Tableau C2.30 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope  $U_{eq}$  de  $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$  ( $a = 5,8490(6)$ ,  $c = 36,856(5)$ , G. S. R  $\bar{3}m$ )

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j)$$

## 2. Description de la structure

La phase  $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$  peut être décrite par un empilement de couches mixtes  $[BaO_3]$  et  $[BaO_2]$  moins compactes.

La structure de  $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$  est constituée de 3 blocs de couches  $[BaO_3]$  de type cubique avec une séquence ABCA (figure C2.40). Les couches B et C représentent des couches  $[BaO_3]$  où les atomes d'oxygène sont présents d'une manière aléatoire 5 fois sur 6. La

structure résultante est formée de 15 couches empilées le long de  $c$  suivant la séquence  $(ccc'cc)_3$ , où  $c$  représente une couche  $[\text{BaO}_3]$  et  $c'$  une couche  $[\text{BaO}_2]$ .

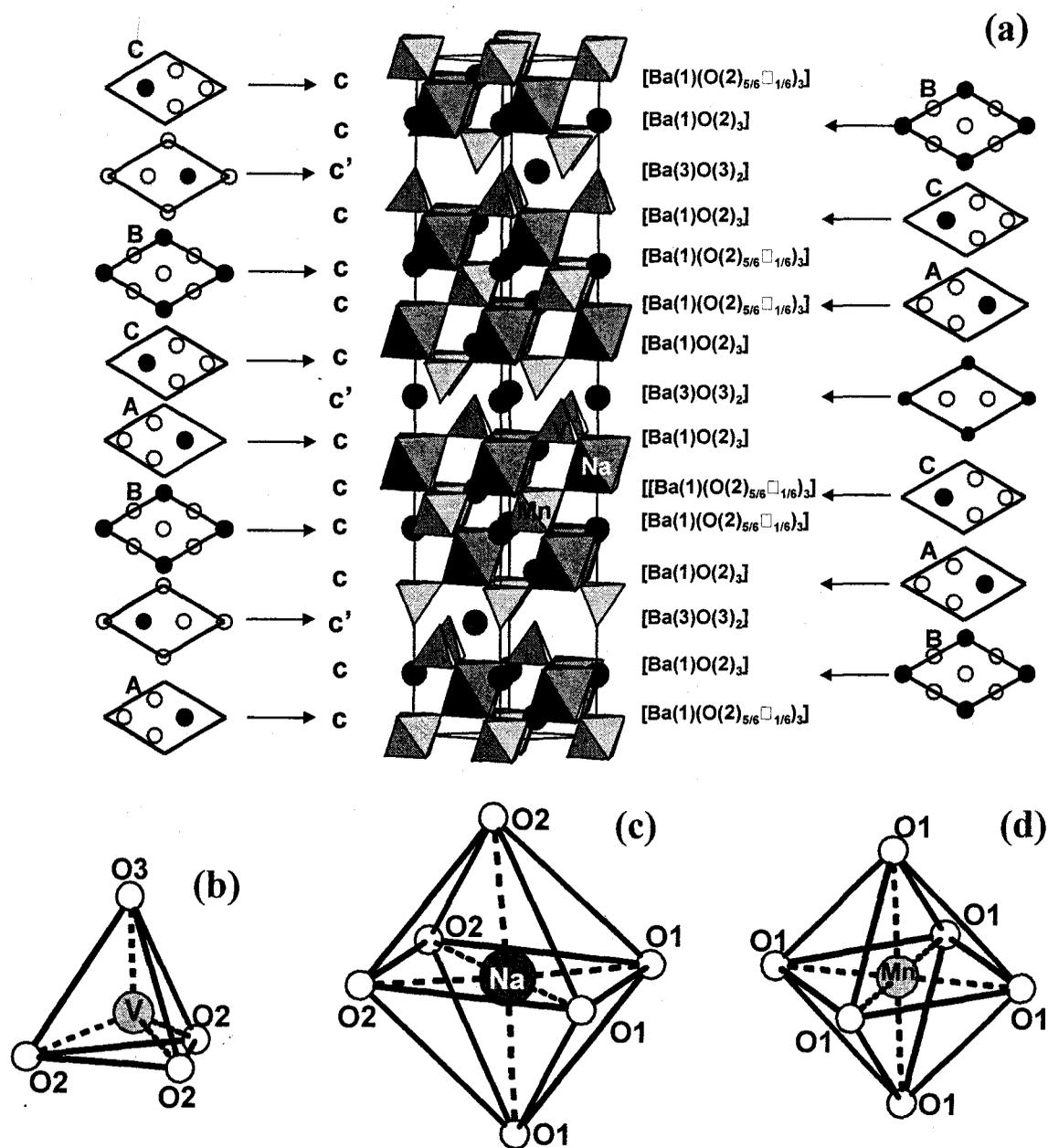


Figure C2.40 Structure de  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$  et représentation des couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaO}_2]$  (a) ; environnement de V (b), Na (c) et Mn (d)

Comme pour  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$ , la structure est formée de blocs de type pérovskite hexagonale (ici, les blocs sont constitués uniquement de couches cubiques) limités par deux couches de tétraèdres (figure C2.41). Ces tétraèdres, occupés par des atomes de vanadium, sont créés suite à l'introduction d'une couche  $[\text{BaO}_2]$ .

Les octaèdres occupés par les atomes de manganèse sont entourés d'octaèdres de sodium par mise en commun des sommets.

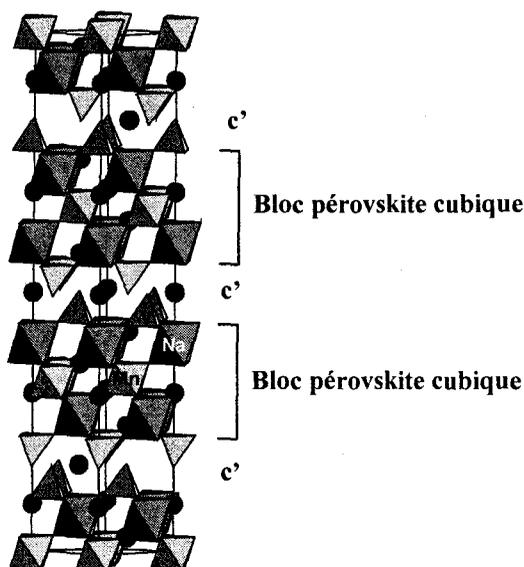


Figure C2.41 Mise en évidence des blocs de type pérovskite cubique (séquence cccc) limités par deux couches de tétraèdres

<b>Environnement de $Mn^{4+}$</b>		<b>Environnement de $V^{5+}$</b>	
Mn—O1 ^{i/ii/viii/xix/xx}	×5 1,90(1)	V—O3	1,67(2)
	$\sum_{ij} S_{ij} = 3,36$	V—O2 ^{i/ii}	×3 1,69(1)
			$\sum_{ij} S_{ij} = 5,27$
<b>Environnement de $Na^+$</b>			
Na—O1 ^{xv/xvi/xvii}	×2,5 2,29(1)		
Na—O2 ^{x/xi/xii}	×3 2,33(1)		
	$\sum_{ij} S_{ij} = 1,38$		

Tableau C2.32 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison ( $\sum S_{ij}$ ) dans  $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$

**Cartes de symétrie:**

- (i) -y, x-y, z; (ii) -x+y, -x, z; (iii) 2/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z; (iv) 2/3-x, 1/3-y, 1/3-z;  
 (v) 2/3+x-y, 1/3+x, 1/3-z; (vi) 2/3+x-y, 1/3+x, 1/3-z; (vii) 2/3-x, 1/3-y, 1/3-z; (viii) 2/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z;  
 (ix) 1/3-x, 2/3-y, 2/3-z; (x) 2/3-y, 1/3+x-y, 1/3+z; (xi) 2/3+x, 1/3+y, 1/3+z; (xii) 2/3-x+y, 1/3-x, 1/3+z;  
 (xiii) -x, -y, 1-z; (xiv) 2/3+x, 1/3+y, 1/3+z; (xv) 1/3+y, 2/3-x+y, 2/3-z; (xvi) 1/3-x, 2/3-y, 2/3-z;  
 (xvii) 1/3+x-y, 2/3+x, 2/3-z; (xviii) -x, -y, -z; (xix) x-y, x, -z; (xx) y, -x+y, -z;  
 (xxi) 1/3+x, 2/3+y, 2/3+z; (xxii) 2/3-x, 1/3-y, 1/3-z; (xxiii) 1/3+x, 2/3+y, 2/3+z; (xxiv) 1/3+x, 2/3+y, 2/3+z;  
 (xxv) 1/3-x, 2/3-y, 2/3-z

### 3. Distances et valences de liaison

Avec un taux d'occupation 5/6 pour le site oxygéné O1, l'environnement de l'atome de manganèse est constitué de 5 voisins et celui du sodium est de 5,5 voisins. Le calcul de  $\Sigma S_{ij}$ , en considérant le manganèse au degré d'oxydation 4+, conduit à une valence plus faible que prévue ( $\Sigma S_{ij} = 3,36$ ) alors que pour le sodium, la valence est supérieure à celle attendue ( $\Sigma S_{ij} = 1,38$ ). Ces écarts traduisent une légère relaxation dans le site occupé par le manganèse et une légère contrainte dans le site occupé par le sodium. Le calcul de la valence du vanadium en environnement tétraédrique confirme bien le degré d'oxydation 5+ attendu ( $\Sigma S_{ij} = 5,27$ ).

## IX. CONCLUSION

Ce travail a permis de synthétiser et de caractériser 4 nouveaux composés à base de Ru / Mn et Na et construits à partir de l'empilement de couches  $[\text{BaO}_n]$  :

- $\text{Ba}_3\text{Ru}_2^{5,5+}\text{NaO}_9$  est une pérovskite hexagonale 6H de séquence (chc)₂.
- La famille  $\text{Ba}_6\text{M}_2^{5+}\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  (M = Ru, Nb, Ta, Sb ; X = V, M, P, As, Cr) dont la structure peut être décrite par un empilement de 12 couches. Celle-ci est composée de blocs de type pérovskite hexagonale (séquence cchcc) limités par deux couches de tétraèdres.
- $\text{Ba}_5\text{Ru}_2^{5+}\text{Ru}^{6+}\text{Na}_2\text{O}_{14}$  résulte d'un empilement de 10 couches. Deux transitions structurales ont été caractérisées à basse et haute température. Les structures peuvent être décrites par des blocs de séquence (chc), communs aux trois, séparés par des blocs (c'c') différents selon la température considérée.

Le point commun entre ces structures est le bloc de séquence (chc). Les sites interstitiels entre les couches c et h sont occupés par les atomes de ruthénium pour former un dimère  $\text{Ru}_2\text{O}_9$ . Les dimères sont isolés par des octaèdres de sodium reliés par les sommets. Les affinements Rietveld des poudres préparées à partir des mêmes compositions ( $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  avec X = V, M, P, As, Cr) ont montré que les sites Na sont également occupés, faiblement, par des atomes de Ru.

L'étude des propriétés électriques montrent que les composés (excepté  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $\text{X} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{P}$ ), isolants dès la température ambiante) évoluent d'un état semi-conducteur à température ambiante vers un état isolant à basse température. Cela semble indiquer une possible occupation des sites Na par les atomes de Ru créant ainsi des chemins de conduction tridimensionnels. Il s'avère que même les monocristaux de  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$  et de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  montrent une conduction électronique non négligeable à température ambiante. Cela ne peut s'expliquer que si on considère, en dépit des affinements structuraux, la présence de quantités infimes de Ru dans les sites Na.

L'analyse des mesures magnétiques met en évidence plusieurs phénomènes. D'abord,  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ ,  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $\text{X} = \text{V}, \text{M}, \text{P}, \text{As}, \text{Cr}$ ) montrent un paramagnétisme parasite auquel vient s'ajouter dans les cas du  $\text{Mn}^{5+}$  et du  $\text{Cr}^{5+}$  le paramagnétisme du cation tétraédrique. Dans tout le domaine de températures, les dimères  $\text{Ru}_2^{5+}\text{O}_9$  sont couplés antiferromagnétiquement. Des phénomènes supplémentaires, vraisemblablement dus aux interactions des sites partiellement occupés, sont également observés.

L'étude par diffraction électronique et imagerie haute résolution confirme les structures déduites par diffraction des rayons X. Comme pour  $\text{Ba}_2\text{NaM}_2\text{O}_6$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) (Chapitre B), elles mettent en évidence la présence de défauts et de surstructures qui ne sont pas forcément observables par diffraction des rayons X. Cela montre encore une fois la complémentarité de ces deux techniques.

La dernière phase préparée par électrosynthèse est  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$ . La structure résulte d'un empilement de 15 couches et peut se décrire par des blocs pérovskite cubique (séquence cccc) séparés par deux couches de tétraèdres. Des essais sont en cours pour préparer cette nouvelle phase (ou des phases isotypes avec d'autres métaux) par voie solide.

## FICHE RESUMEE

**Objectif :** Synthèses et caractérisations de nouveaux oxydes à empilements de couches  $[\text{BaO}_n]$  dans les systèmes Na, Ru / Mn, V / As / Cr / P

**Synthèses :**  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ ,  $\text{Ba}_6\text{M}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $\text{M} = \text{Ru, Nb, Ta, Sb}$  ;  $\text{X} = \text{V, Mn, As, Cr, P}$ ),  
 $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$

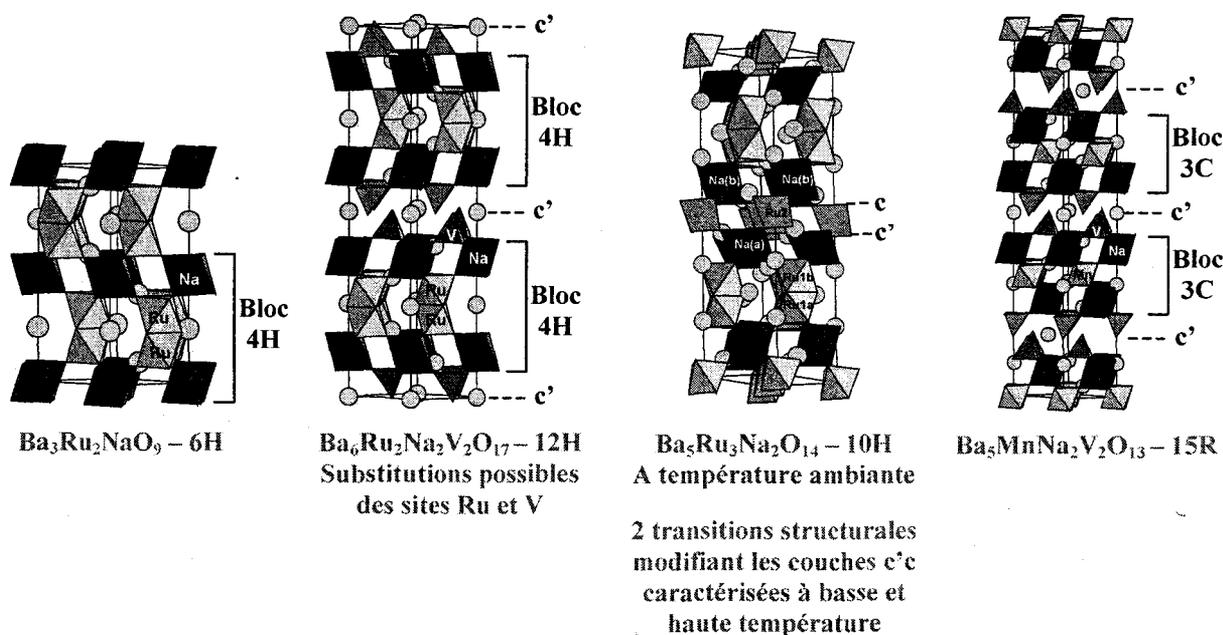
- Electrosynthèses en milieu NaOH
- Réactions à l'état solide à partir de la stœchiométrie du composé (sauf  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  et  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$ )
- Synthèse sous flux NaOH pour  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$

**Résultats :**

- Caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre. Structures pérovskite hexagonale (couches  $[\text{BaO}_3]_c$  et  $[\text{BaO}_3]_h$ ) ou dérivées (introduction de couches  $[\text{BaO}_2]_c$  ou  $[\text{BaO}_2\Box]_c$ ). Possibilité d'occupation statistique des sites oxygénés.

Pour les composés du ruthénium :

- Les structures des poudres obtenues présentent des sites mixtes Ru / Na dans les dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  et les octaèdres  $\text{NaO}_6$ .
- Mesures électriques : semi-conducteurs à température ambiante, isolants à basse température, excepté  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $\text{X} = \text{Mn, Cr, P}$ ), isolants dès la température ambiante.
- Mesures magnétiques : paramagnétisme parasite et paramagnétisme du cation tétraédrique dans les cas  $\text{X} = \text{Mn, Cr}$ . Dans tout le domaine de températures, couplages antiferromagnétique des dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_9$  + phénomènes dus probablement aux interactions des sites mixtes.
- Diffraction électronique : confirmation des structures ; mise en évidence de surstructures et de phénomènes d'intercroissance entre structures voisines.



**Perspectives :** Préparation de  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$  et mise au point d'une méthode de synthèse permettant de s'affranchir des impuretés et notamment du  $\text{BaCO}_3$ .

# **ANNEXE C2**

<b>Données cristallographiques</b>		
Symétrie	Hexagonale	
Groupe d'espace	P6 ₃ /mmc (n°194)	
Paramètres de maille (Å)	a = 5,8645(6) c = 14,440(2)	
Volume (Å ³ )	430,09(9)	
Z	2	
Masse volumique calculée (g/cm ³ )	6,032	
<b>Collecte des intensités</b>		
Diffractomètre	Bruker SMART CCD-1K	
λ(MoKα) (Å) (monochromateur au graphite)	0,71073	
Mode de balayage	ω - scan	
Domaine angulaire 2θ (°)	5,64 - 63,04	
Espace réciproque exploré	-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 8 -21 ≤ l ≤ 20	
Nombre de réflexions mesurées (I > 1/2σ(I))	4246	
Nbre de réflexions indépendantes (I > 1/2σ(I))	312	
Nbre de réflexions indépendantes (I > 2σ(I))	302	
μ (mm ⁻¹ ) (pour λ Kα = 0,71073 Å)	17,04	
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (mm)	0 0 1	0,100
	0 0 $\bar{1}$	0,090
	$\bar{1}$ 0 1	0,053
	2 0 1	0,070
	0 $\bar{1}$ 1	0,055
	$\bar{1}$ 1 1	0,048
	2 $\bar{2}$ 1	0,050
	$\bar{1}$ 6 3	0,070
Facteurs de transmission Min / Max	0,12545 / 0,22143	
Facteur de regroupement (R _{int} ) après correction d'absorption	3,73	
<b>Résultats de l'affinement</b>		
Nombre de paramètres affinés / contraints	22 / 0	
R (F) [I > 2σ(I)] = $\sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	1,84	
Rw (F ² ) [I > 2σ(I)] = $\left[ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2) \right]^{1/2}$	3,91	
w = 1 / [σ ² (F _o ² ) + (0,0141 x P) ² + 0,59 x P] avec P = [max(F _o ² , 0) + 2 F _c ² ] / 3		
Correction de l'extinction secondaire	0,00006 (3)	
Max / Min de densité électronique Δρ e/Å ³	1,14 / -0,57	

Tableau C2.3 Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de Ba₃Ru₂NaO₉

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba1	0,0144(2)	0,0144(2)	0,0239(2)	0,00724(8)	0,00000	0,00000
Ba2	0,0121(2)	0,0121(2)	0,0123(3)	0,00608(9)	0,00000	0,00000
Ru	0,0085(2)	0,0085(2)	0,0098(2)	0,00429(9)	0,00000	0,00000
Na	0,0064(8)	0,0064(8)	0,008(2)	0,0032(4)	0,00000	0,00000
O1	0,019(1)	0,019(1)	0,020(2)	0,011(1)	-0,0045(6)	0,0045(6)
O2	0,0137(1)	0,008(2)	0,014(2)	0,0044(8)	0,00000	0,00000

Tableau C2.5 Coefficients d'agitation thermique anisotrope (Å²) de Ba₃Ru₂NaO₉**Données cristallographiques**

Symétrie	Hexagonale
Groupe d'espace	P6 ₃ /mmc (n°194)
Paramètres de maille (Å)	a = 5,8303(2) c = 14,4803(4)
Volume (Å ³ )	426,28 (2)
Z	2

**Collecte des intensités**

Diffractomètre	Siemens D5000
Longueur d'onde	CuK _{α1} , CuK _{α2}
Température (K)	300
Pas de comptage (°)	0,02
Temps de comptage (s)	40

**Résultats de l'affinement**

Type de fonction de profil	Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt
Domaine angulaire (2θ)	5 – 110
Nombre de paramètres affinés	29
Nombre de réflexions	276
Décalage de zéro	0,050(3)
Paramètres de profil	X = 0,350(9) Y = 0,017(4) GauSiz = 0,0030(2)
Paramètres d'assymétrie	Pas1 = -0,065(9) Pas2 = -0,019(2)
Orientation préférentielle (fonction de March)	G ₁ = 1,106(3)

**Facteurs de confiance**

$R_{WP} = [\sum_i W_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2 / \sum_i W_i y_{iobs}^2]^{1/2}$	18,7
$R_P = \sum_i  y_{iobs} - y_{icalc}  / \sum_i y_{iobs}$	16,4
$R_{Bragg} = \sum_k  l_{kobs} - l_{kcalc}  / \sum_k l_{kobs}$	6,15
$R_F = \sum   F_{obs}  -  F_{calc}   / \sum  F_{obs} $	4,75
$\chi^2 = [R_{wp} / R_{exp}]^2$	1,85

Tableau C2.7 Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement Rietveld de Ba₃(Ru_{1,88}Na_{0,12})(Na_{0,88}Ru_{0,12})O₉

<b>Données cristallographiques</b>	<b>X = V</b>	<b>X = Mn</b>	
Symétrie	Hexagonale	Hexagonale	
Groupe d'espace	P6 ₃ /mmc (n°194)	P6 ₃ /mmc (n°194)	
Paramètres de maille (Å)	a ^v = 5,8506(1)	a ^v = 5,8323(1)	
✓ paramètres affinés sur poudre	c ^v = 29,6241(4)	c ^v = 29,5299(3)	
Volume (Å ³ )	878,17(2)	869,91(2)	
Z	2	2	
Masse volumique calculée (g/cm ³ )	5,468	5,550	
Masse volumique mesurée (g/cm ³ )	/	5,41(2)	
<b>Collecte des intensités</b>			
Diffractomètre	Bruker SMART CCD-1K	Bruker SMART CCD-1K	
λ(MoKα) (Å) (monochromateur au graphite)	0,71073	0,71073	
Mode de balayage	ω - scan	ω - scan	
Domaine angulaire 2θ (°)	2,74 – 62,72	2,76 – 62,76	
Espace réciproque exploré	-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 8 -43 ≤ l ≤ 42	-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 8 -42 ≤ l ≤ 42	
Nombre de réflexions mesurées (I > 1/2σ(I))	8103	7285	
Nbre de réflexions indépendantes (I > 1/2σ(I))	612	591	
Nbre de réflexions indépendantes (I > 2σ(I))	593	512	
μ (mm ⁻¹ ) (pour λ Kα = 0,71073 Å)	15,99	16,54	
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (mm)	0 0 1    0,027 0 0 $\bar{1}$ 0,033 0 1 2    0,031 2 0 2    0,047 0 $\bar{1}$ 1    0,050 $\bar{1}$ 0 1    0,050 3 $\bar{3}$ 4    0,049 $\bar{1}$ 1 2    0,040	0 0 1    0,002 0 0 $\bar{1}$ 0,038 $\bar{4}$ 0 1    0,012 5 0 $\bar{1}$ 0,031 3 2 0    0,029 $\bar{2}$ 3 3    0,043 1 $\bar{3}$ $\bar{2}$ 0,041	
Facteurs de transmission Min / Max	0,28243 / 0,43468	0,29478 / 0,60626	
Facteur de regroupement (R _{int} ) après correction d'absorption	3,32	5,53	
<b>Résultats de l'affinement</b>			
Nombre de paramètres affinés / contraintes	40 / 0	40 / 0	
R (F) [I > 2σ(I)] = $\sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	4,76	3,48	
Rw (F ² ) [I > 2σ(I)] = $\left[ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2) \right]^{1/2}$	8,29	5,28	
w = 1 / [σ ² (F _o ² ) + (A x P) ² + B x P]	A = 0,0000	A = 0,0103	
avec P = [max(F _o ² , 0) + 2 F _c ² ] / 3	B = 27,5694	B = 9,5652	
Correction de l'extinction secondaire	0,00015(5)	0,00092(9)	
Max / Min de densité électronique Δρ e/Å ³	2,39 / -1,45	1,52 / -1,98	

Tableau C2.10 Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats des affinements structuraux de Ba₆Ru₂Na₂X₂O₁₇ (X = V, Mn)

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba1	0,0126(3) <i>0,0116(2)</i>	0,0126(3) <i>0,0116(2)</i>	0,0132(5) <i>0,0138(3)</i>	0,0063(2) <i>0,0058(1)</i>	0,00000 <i>0,00000</i>	0,00000 <i>0,00000</i>
Ba2	0,0144(3) <i>0,0128(2)</i>	0,0144(3) <i>0,0128(2)</i>	0,0096(4) <i>0,0095(3)</i>	0,0072(2) <i>0,0064(1)</i>	0,00000 <i>0,00000</i>	0,00000 <i>0,00000</i>
Ba3	0,0329(7) <i>0,0342(5)</i>	0,0329(7) <i>0,0342(5)</i>	0,0094(7) <i>0,0107(5)</i>	0,0165(3) <i>0,0171(3)</i>	0,00000 <i>0,00000</i>	0,00000 <i>0,00000</i>
Ba4	0,0109(4) <i>0,0109(3)</i>	0,0109(4) <i>0,0109(3)</i>	0,0145(7) <i>0,0145(5)</i>	0,0055(2) <i>0,0055(2)</i>	0,00000 <i>0,00000</i>	0,00000 <i>0,00000</i>
Ru	0,0081(4) <i>0,0078(3)</i>	0,0081(4) <i>0,0078(3)</i>	0,0085(5) <i>0,0077(4)</i>	0,0040(2) <i>0,0039(1)</i>	0,00000 <i>0,00000</i>	0,00000 <i>0,00000</i>
V <i>Mn</i>	0,0098(8) <i>0,0083(5)</i>	0,0098(8) <i>0,0083(5)</i>	0,0070(11) <i>0,0089(8)</i>	0,0049(4) <i>0,0041(3)</i>	0,00000 <i>0,00000</i>	0,00000 <i>0,00000</i>
Na	0,007(2) <i>0,005(1)</i>	0,007(2) <i>0,005(1)</i>	0,017(3) <i>0,014(2)</i>	0,0035(9) <i>0,0024(6)</i>	0,00000 <i>0,00000</i>	0,00000 <i>0,00000</i>
O1	0,022(3) <i>0,019(2)</i>	0,015(4) <i>0,013(3)</i>	0,024(3) <i>0,026(3)</i>	0,008(2) <i>0,007(1)</i>	-0,004(2) <i>-0,004(1)</i>	-0,008(4) <i>-0,008(3)</i>
O2	0,017(3) <i>0,015(2)</i>	0,012(4) <i>0,011(3)</i>	0,011(3) <i>0,012(2)</i>	0,006(2) <i>0,005(1)</i>	0,000(2) <i>0,002(1)</i>	0,001(3) <i>0,003(2)</i>
O3	0,012(3) <i>0,012(3)</i>	0,006(5) <i>0,007(4)</i>	0,006(4) <i>0,009(3)</i>	0,003(2) <i>0,004(2)</i>	0,00000 <i>0,00000</i>	0,00000 <i>0,00000</i>
O4	0,046(7) <i>0,045(5)</i>	0,046(7) <i>0,045(5)</i>	0,008(6) <i>0,015(5)</i>	0,023(3) <i>0,022(2)</i>	0,00000 <i>0,00000</i>	0,00000 <i>0,00000</i>

Tableau C2.12 Coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) Ba₆Ru₂Na₂X₂O₁₇ avec X = V (normal), Mn (*italique*)

<b>Données cristallographiques</b>	<b>X = V</b>	<b>X = Mn</b>	<b>X = As</b>	<b>X = Cr</b>	<b>X = P</b>
Symétrie	Hexagonale	Hexagonale	Hexagonale	Hexagonale	Hexagonale
Groupe d'espace	P6 ₃ /mmc (n°194)				
Paramètres de maille (Å)	a = 5,8506(1) c = 29,6241(4)	a = 5,8323(1) c = 29,5299(3)	a = 5,8449(1) c = 29,5079(8)	a = 5,8407(1) c = 29,5525(2)	a = 5,7861(1) c = 29,0945(7)
Volume (Å ³ )	878,17(2)	869,91(2)	873,02(3)	873,08(2)	843,55(3)
Z	2	2	2	2	2

**Collecte des intensités**

Diffractionnaire	Siemens D5000				
Longueur d'onde	CuK _{α1} , CuK _{α2}				
Température (K)	300	300	300	300	300
Pas de comptage (°)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Temps de comptage (s)	40	40	40	40	40

**Résultats de l'affinement**

Type de fonction de profil	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt	Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt
Domaine angulaire (2θ)	5 – 110	5 – 110	5 – 110	5 – 110	5 – 110
Nombre de paramètres affinés	39	32	32	33	32
Nombre de réflexions	582	564	608	578	592
Décalage de zéro	0,0955(5)	0,0076(4)	0,015(1)	-0,0055(9)	-0,018(2)
Paramètres de profil	η = 1,00000 U = 0,040(1) V = -0,019(1) W = 0,0056(2) X = -0,0083(3)	η = 0,74(2) U = 0,0281(9) V = -0,0163(7) W = 0,0051(1) X = -0,0002(1)	η = 1,00000 U = 0,119(5) V = -0,053(4) W = 0,0141(7) X = -0,0042(3)	X = 0,070(3) Y = 0,033(1) GauSiz = 0,00053(3)	X = 0,194(6) Y = 0,055(2) GauSiz = 0,0022(2)
Paramètres d'asymétrie	Pas 1 = 0,041(2) Pas 2 = 0,0117(8)	Pas 1 = 0,054(2) Pas 2 = 0,0149(7)	Pas 1 = 0,021(3) Pas 2 = 0,008(1)	Pas 1 = 0,026(6) Pas 2 = 0,005(1)	Pas 1 = -0,029(7) Pas 2 = -0,006(1)
Orientation préférentielle (fonction de March)	G ₁ = 0,971(2)	G ₁ = 0,971(2)	G ₁ = 0,983(2)	G ₁ = 0,899(2)	G ₁ = 1,060(1)

**Facteurs de confiance**

R _{WP}	16,7	16,5	17,8	17,3	16,6
R _P	14,3	13,5	14,7	16,1	14,4
R _{Bragg}	3,61	6,09	4,52	5,80	3,85
R _F	3,58	4,84	3,41	5,39	2,98
χ ²	1,66	2,03	2,40	1,82	1,80

**Tableau C2.14 Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement Rietveld de Ba₆Ru₂Na₂X₂O₁₇ avec X = V, Mn, As, Cr et P**

$$R_{WP} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2}$$

$$R_P = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}}$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}}$$

$$R_F = \frac{\sum \left| |F_{obs}| - |F_{calc}| \right|}{\sum |F_{obs}|}$$

$$\chi^2 = [R_{WP}/R_{exp}]^2$$

Données cristallographiques	T = 100 K	T = 298 K	T = 823 K	
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique	Hexagonale	
Groupe d'espace	C 2 2 2 ₁ (n° 20)	C m c 2 ₁ (n° 36)	P $\bar{6}$ 2 c (n° 190)	
Paramètres de maille (Å)	a = 5,845(1)	a $\checkmark$ = 5,8146(4)	a = 5,9261(8)	
✓ paramètres affinés sur poudre	b = 10,145(2)	b $\checkmark$ = 10,2812(7)	c = 24,400(5)	
	c = 24,163(5)	c $\checkmark$ = 24,173(2)		
Volume (Å ³ )	1432,8(5)	1445,1(2)	742,1(2)	
Z	4	4	2	
Masse volumique calculée (g/cm ³ )	5,840	5,791	11,276	
<b>Collecte des intensités</b>				
Diffractomètre	Bruker SMART CCD-1K	Bruker SMART CCD-1K	Philips PW1100	
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) (Å) (monochromateur au graphite)	0,71073	0,71073	0,71073	
Mode de balayage	$\omega$ - scan	$\omega$ - scan	$\omega$ - 2 $\theta$	
Domaine angulaire 2 $\theta$ (°)	3,38 – 62,60	3,36 – 62,70	6,68 – 65,12	
Espace réciproque exploré	-8 ≤ h ≤ 8 -14 ≤ k ≤ 14 -33 ≤ l ≤ 34	-8 ≤ h ≤ 8 -14 ≤ k ≤ 14 -35 ≤ l ≤ 34	-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 8 0 ≤ l ≤ 36	
Nombre de réflexions mesurées	6511 (I > 1/2 $\sigma$ (I))	7878 (I > 1/2 $\sigma$ (I))	4983 (I > $\sigma$ (I))	
Nbre de réflexions indépendantes	1968 (I > 1/2 $\sigma$ (I))	2451 (I > 1/2 $\sigma$ (I))	1090 (I > $\sigma$ (I))	
Nbre de réflexions indépendantes (I > 2 $\sigma$ (I))	1588	2352	1003	
$\mu$ (mm ⁻¹ ) (pour $\lambda$ K $\alpha$ = 0,71073 Å)	16,71	16,53	16,13	
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (mm)	0 0 1 0 0 $\bar{1}$ 3 2 0 0 1 0 $\bar{1}$ 1 0 $\bar{1}$ $\bar{3}$ 0 1 $\bar{1}$ 0	0,015 0,015 0,038 0,055 0,046 0,047 0,048	0 0 1 0,054 0,077 0,085 0,067 0,082 0,122 0,121	0 0 1 0,033 0,103 0,137 0,147 0,121 0,135 0,127 0,120 0,110
Facteurs de transmission Min / Max	0,24380 / 0,60955	0,11138 / 0,26564	0,067057 / 0,33949	
Facteur de regroupement après correction d'absorption (R _{int} )	6,67	6,09	5,96	
<b>Résultats de l'affinement</b>				
Matrice de macles	$\begin{pmatrix} -0,5 & -1,5 & 0 \\ 0,5 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,5 & -1,5 & 0 \\ 0,5 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	/	
Taux de macle	27(5) / 27 / 46	25(5) / 27 / 48	/	
Nombre de paramètres affinés / contraints	69 / 2	90 / 0	29 / 0	
R (F) [I > 2 $\sigma$ (I)]	4,45	4,18	6,45	
Rw (F ² ) [I > 2 $\sigma$ (I)]	9,31	11,08	13,40	
w = 1 / [ $\sigma^2$ (F _o ² ) + (A x P) ² + B x P]	A = 0,0402	A = 0,0714	A = 0,0461	
avec P = [max(F _o ² , 0) + 2 F _c ² ] / 3	B = 0,0	B = 19,6825	B = 8,0793	
Correction de l'extinction secondaire	/	0,00010(4)	0,0025(5)	
Max / Min de densité électronique $\Delta\rho$ e/Å ³	3,48 / -3,30	2,16 / -3,58	3,29 / -3,59	

**Tableau C2.18 Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de Ba₂Ru₃Na₂O₁₄ à T = 100, 298 et 823 K**

$$R(F) = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$Rw(F^2) = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)} \right]^{1/2}$$

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba1	0,049(2)	0,044(2)	0,015(1)	0,00000	0,00000	-0,015(1)
Ba2	0,023(1)	0,018(1)	0,013(1)	0,00000	0,00000	-0,0016(8)
Ba3	0,0172(5)	0,0140(5)	0,0117(3)	0,00000	0,00000	-0,0057(8)
Ba4	0,014(1)	0,015(1)	0,024(1)	0,00000	0,00000	-0,0019(8)
Ba5	0,042(2)	0,037(2)	0,013(1)	0,00000	0,00000	-0,0053(8)
Ru1	0,018(2)	0,009(2)	0,005(1)	0,00000	0,00000	-0,0005(8)
Ru2	0,011(1)	0,011(2)	0,011(1)	0,00000	0,00000	0,0005(8)
Ru3	0,0221(9)	0,022(1)	0,0171(5)	0,00000	0,00000	-0,0012(6)

Tableau C2.20 Coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ )  
de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  à  $T = 298 \text{ K}$

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba1	0,031(1)	0,0298(9)	0,0098(4)	0,010(2)	-0,009(2)	-0,0053(8)
Ba2	0,0076(6)	0,0105(7)	0,0122(4)	-0,004(1)	-0,001(2)	0,0006(5)
Ba3	0,0090(9)	0,0086(9)	0,0048(4)	0,00000	-0,006(2)	0,00000
Ru2	0,012(2)	0,021(2)	0,0148(7)	0,00000	0,00000	0,003(1)

Tableau C2.23 Coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ )  
de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  à  $T = 100 \text{ K}$

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba1	0,0529(4)	0,0529(4)	0,0295(5)	0,0265(2)	0,00000	0,00000
Ba2	0,0271(3)	0,0271(3)	0,0397(6)	0,0135(1)	0,00000	0,00000
Ba3	0,0241(3)	0,0241(3)	0,0341(6)	0,0120(2)	0,00000	0,00000
Ru1	0,0148(2)	0,0148(2)	0,0182(4)	0,0074(1)	0,00000	0,00000
Ru2	0,0291(5)	0,0291(5)	0,0269(8)	0,0146(2)	0,00000	0,00000
Na	0,031(2)	0,031(2)	0,029(3)	0,0157(9)	0,00000	0,00000

Tableau C2.27 Coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ )  
de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$  à  $T = 823 \text{ K}$

**Données cristallographiques**

Symétrie	Trigonale
Groupe d'espace	$R\bar{3}m$ (n°166)
Paramètres de maille (Å)	a = 5,8490(6) c = 36,856(5)
Volume (Å ³ )	1091,95(20)
Z	3
Masse volumique calculée (g/cm ³ )	5,007

**Collecte des intensités**

Diffractomètre	Bruker SMART CCD-1K
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) (Å) (monochromateur au graphite)	0,71073
Mode de balayage	$\omega$ - scan
Domaine angulaire 2 $\theta$ (°)	3,32 - 65,68
Espace réciproque exploré	$-8 \leq h \leq 4$ $-6 \leq k \leq 8$ $-52 \leq l \leq 52$
Nombre de réflexions mesurées ( $I > 1/2\sigma(I)$ )	2394
Nbre de réflexions indépendantes ( $I > 1/2\sigma(I)$ )	388
Nbre de réflexions indépendantes ( $I > 2\sigma(I)$ )	339
$\mu$ (mm ⁻¹ ) (pour $\lambda$ K $\alpha$ = 0,71073 Å)	15,47
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (mm)	0 0 1    0,005 0 0 $\bar{1}$ 0,028 0 2 $\bar{3}$ 0,060 0 $\bar{1}$ 1    0,057 $\bar{5}$ 4 2    0,014 3 $\bar{2}$ $\bar{1}$ 0,005
Facteurs de transmission Min / Max	0,39429 / 0,70192
Facteur de regroupement ( $R_{int}$ ) après correction d'absorption	4,52

**Résultats de l'affinement**

Nombre de paramètres affinés / contraints	33 / 0
R (F) [ $I > 2\sigma(I)$ ] = $\sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	5,80
Rw (F ² ) [ $I > 2\sigma(I)$ ] = $\left[ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2) \right]^{1/2}$	12,13
w = 1 / [ $\sigma^2(F_o^2) + (0,0530 \times P)^2 + 47,0677 \times P$ ] avec P = [ $\max(F_o^2, 0) + 2 F_c^2$ ] / 3	
Correction de l'extinction secondaire	/
Max / Min de densité électronique $\Delta\rho$ e/Å ³	4,61 / -3,18

Tableau C2.29 Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de Ba₅MnNa₂V₂O₁₃

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba1	0,0166(6)	0,0166(6)	0,0209(9)	0,0083(3)	0,00000	0,00000
Ba2	0,064(1)	0,064(1)	0,0161(9)	0,0323(6)	0,00000	0,00000
Ba3	0,036(1)	0,036(1)	0,008(1)	0,0182(5)	0,00000	0,00000
Mn	0,022(2)	0,022(2)	0,008(2)	0,010(1)	0,00000	0,00000
V	0,010(1)	0,010(1)	0,005(2)	0,0054(6)	0,00000	0,00000
Na	0,020(4)	0,020(4)	0,022(5)	0,009(2)	0,00000	0,00000
O1	0,040(7)	0,028(8)	0,013(5)	0,014(4)	-0,003(3)	-0,007(5)
O2	0,020(4)	0,012(6)	0,032(5)	0,006(3)	-0,002(2)	-0,005(4)
O3	0,044(9)	0,044(9)	0,013(8)	0,022(5)	0,00000	0,00000

Tableau C2.31 Coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$

# CHAPITRE D

## CRISTAUX COMPOSITES DE FORMULE $A_{1+x}A'_xB_{1-x}O_3$

# **PARTIE D1**

## **RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

## PARTIE D1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

### I. INTRODUCTION

#### 1. La famille $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$

Depuis une dizaine d'années, de nombreuses études se sont portées sur les propriétés structurales et physiques d'un vaste groupe d'oxydes dérivés de la pérovskite hexagonale et formulés  $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$  ( $n$  et  $m$  entiers,  $A$  = alcalino-terreux,  $A'$  et  $B$  = métaux alcalins, alcalino-terreux, de transition, de terres rares). Les membres de cette famille présentent une structure formée de colonnes 1D parallèles à  $c$  de la maille hexagonale d'octaèdres et de prismes reliés par les faces. Une classification générale de ces composés a été développée par Darriet et Subramanian [Darriet 1995]. Elle est basée sur l'empilement de couches mixtes  $[A_3O_9]$  et  $[A_3A'O_6]$  et sur le remplissage par les atomes  $A'$  et  $B$  des sites prismatiques et octaédriques ainsi créés. Selon l'agencement des couches, les colonnes comportent des séquences octaèdres / prismes différentes. Ainsi, les deux cas limites caractéristiques sont  $BaNiO_3$  dont la structure, formée uniquement de couches  $[A_3O_9]$ , résulte de colonnes infinies d'octaèdres, les atomes de Ba occupant l'espace inter colonnes et  $Sr_4PtO_6$  dont la structure, constituée uniquement de couches  $[A_3A'O_6]$ , est décrite par des colonnes où alternent un octaèdre  $PtO_6$  et un prisme  $SrO_6$ , les cations Sr restant se situant entre les colonnes.

#### 2. Problématique

De nombreuses études structurales sur monocristaux ont été menées sur des composés appartenant à cette famille. Les résolutions 3D aboutissent, dans certains cas, à des formulations erronées :

- la non stœchiométrie annoncée en nickel dans  $Sr_9Ni_{6,64}O_{21}$  [Campa 1996] s'est révélée incorrecte. Il s'agit en réalité du composé  $Sr_9Ni_7O_{21}$  [Evain 1998] ;
- $Sr_6Co_5O_{15}$  [Harrison 1995] avait été considérée soit comme une pérovskite déficitaire en cobalt  $SrCo_{1-u}O_x$  [Takeda 1986] soit comme une pérovskite déficitaire en oxygène  $SrCoO_{3-x}$  [Rodriguez 1986, Battle 1988b, Bezducka 1993] ;

- enfin, un autre exemple est donné par  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  [Abraham 1994] qui avait été précédemment publié avec une formule de composition  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{11}$  [Lee 1991].

Une manière simple d'expliquer l'origine de ces erreurs est de considérer le modèle de couches idéale. Celui-ci implique que la hauteur des prismes ( $D_p = c_{2H}$ ) est double de la hauteur des octaèdres ( $D_o = \frac{1}{2} c_{2H}$ ). En réalité, ces composés adoptent une structure qui dévie considérablement de ce modèle idéal. En effet, la valeur de  $D_p$  est généralement de l'ordre de  $1,5 D_o$ . Par conséquent, les colonnes  $[\text{A}', \text{B}]\text{O}_3$  ont leur propre réseau. On a alors affaire à deux sous réseaux distincts. Les colonnes  $[\text{A}', \text{B}]\text{O}_3$  (paramètres  $a, c_1$ ) et les cations  $[\text{A}]$  (paramètres  $a, c_2$ ) forment deux sous réseaux imbriqués l'un dans l'autre, de manière commensurable ou non.

### 3. Structures composites de formule $\text{A}_{1+x}(\text{A}'_x\text{B}_{1-x})\text{O}_3$

Un moyen de résoudre ces structures est de les décrire en terme de composites modulés. Une autre formulation est alors utilisée. Celle-ci s'exprime en fonction de la composition  $x$  par  $\text{A}_{1+x}(\text{A}'_x\text{B}_{1-x})\text{O}_3$ ,  $x$  étant relié à  $n$  et  $m$  par la relation  $x = \frac{n}{3m + 2n}$  et est délimité par les bornes  $x = 0$  ( $\text{ABO}_3$  formé uniquement d'octaèdres) et  $x = \frac{1}{2}$  ( $\text{A}_{3/2}\text{A}'_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$  constitué de la séquence 1 prisme / 1 octaèdre).

Evain [Evain 1998] et Perez-Mato [Perez-Mato 1999] ont proposé un modèle, basé sur cette formulation, permettant de décrire ces structures en utilisant le formalisme de super espace. Les auteurs introduisent dans ce modèle des fonctions de modulation atomique (FMA) d'occupation (fonctions créneaux) et de déplacement (fonctions dents de scie) des atomes A, A', B et O.

Nous nous intéresserons essentiellement aux fonctions de modulation d'occupation. En effet, la connaissance de celles-ci permet d'établir avec précision, à partir de la composition  $x$ , la séquence des prismes / octaèdres rencontrée dans les colonnes. En ce qui concerne les modulations de déplacement, elles correspondent dans un formalisme 4D à un déplacement atomique défini par une fonction mathématique périodique. Elles peuvent être simulées grossièrement dans un formalisme 3D par un affinement indépendant des coordonnées de plusieurs atomes dans une super maille.

Le chapitre est articulé autour de deux parties D1 et D2.

La première partie fait un rappel bibliographique sur l'ensemble des phases constituées de couches mixtes  $[A_3A'O_6]$  et  $[A_3O_9]$ . Elle se poursuit par une description de la structure composite  $A_{1+x}(A_x'B_{1-x})O_3$  et du super espace. Elle fait également mention de la méthode, déduite du modèle de Perez-Mato et basée sur les fonctions de modulation d'occupation des atomes A', B et O, permettant de déterminer la séquence des octaèdres et des prismes à l'aide de la composition x. Enfin, elle se termine par un bilan sur les séquences recensées dans la littérature et sur la possibilité de traiter ces structures par un traitement classique en 3D.

La deuxième partie expose les travaux effectués sur les monocristaux  $Ba_{1+x}Na_xMn_{1-x}O_3$  préparés par électrosynthèse avec  $x = 1/3, 2/7$  et  $5/17$ . Nous avons pu confronter structure idéale déduite à partir du modèle de Perez-Mato et structure réelle en réalisant un traitement classique en 3D. La structure obtenue correspond bien à celle attendue. Toutefois, les affinements ne sont pas entièrement satisfaisants du fait des facteurs d'accord encore élevés. De plus, de nombreux pics de Fourier différence ne sont pas pris en compte car ils conduisent à des distances cations - oxygène trop courtes s'ils sont introduits dans l'affinement. Pour le troisième monocristal ( $x = 5/17$ ), nous avons également déterminé la séquence idéale des octaèdres et des prismes dans les colonnes mais sans vérifier la structure par un affinement classique (qui serait « lourd », en regard du nombre d'atomes indépendants à prendre en considération). La fin de la partie présente les paramètres nécessaires pour débiter un affinement 4D en précisant les coefficients des fonctions de modulation dont les explications relatives à leur obtention sont données en annexe.

La plupart des empilements mixtes de couches ont déjà fait l'objet d'un rappel bibliographique dans la partie C2.VI. Seul l'empilement faisant intervenir des couches  $[AO_3]$  et  $[A_3A'O_6]$  a été volontairement omis pour être traité en détail ci-dessous.

## II. EMPILEMENT DE COUCHES MIXTES $[A_3O_9]$ ET $[A_3A'O_6]$

Considérons la pérovskite hexagonale de type 2 H (figure D1.1). La structure peut être décrite par un empilement ABAB de couches  $[AO_3]$  dans lequel les atomes B occupent le centre des octaèdres qui sont reliés par des faces. Supposons qu'un atome d'oxygène soit supprimé dans certaines couches  $[AO_3]$  sans modifier la position des atomes adjacents. La

couche obtenue est toujours de type compact mais lacunaire en oxygène. Dans le plan  $ab$ , pour décrire l'ensemble des atomes suite à la suppression de l'atome d'oxygène, la composition de la couche doit être triplée par rapport à celle de la couche élémentaire  $[AO_3]$ . Les couches de composition  $[A_3O_6]$  se déduisent donc des couches  $[A_3O_9]$  en éliminant trois atomes d'oxygène. L'espace laissé vacant par le retrait des trois atomes d'oxygène peut être comblé par des atomes tels que des alcalins, des alcalino-terreux ou des éléments de transition ; la composition de la couche s'écrit alors  $[A_3A'O_6]$  (figure D1.2). Il existe trois possibilités de substitution du fait des trois axes ternaires en  $(0, 0, z)$ ,  $(2/3, 1/3, z)$  et  $(1/3, 2/3, z)$  (1, 2 et 3 sur la figure D1.2). En raison des répulsions électrostatiques, la substitution se fait toujours de manière ordonnée. L'atome  $A'$  occupe un prisme à base triangulaire. En effet, l'empilement des couches étant du type ABAB, une couche  $[A_3A'O_6]$  est entourée de deux couches identiques ; le cation  $A'$  est donc dans un environnement où les atomes d'oxygène sont à l'aplomb les uns les autres, ce qui correspond à un site prismatique.

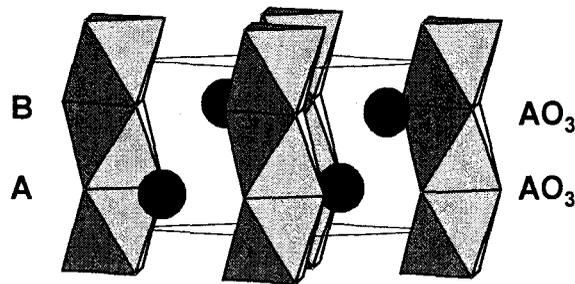
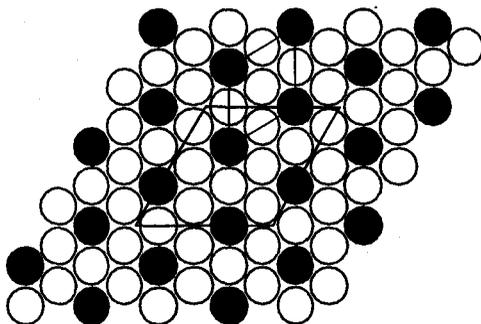
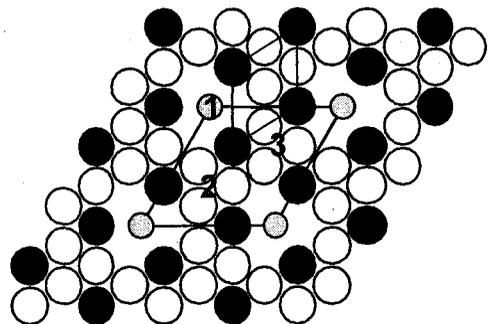


Figure D1.1 Pérovskite hexagonale 2 H

couche  $[A_3O_9]$ couche  $[A_3A'O_6]$ Figure D1.2 Représentation des couches  $[A_3O_9]$  et  $[A_3A'O_6]$

### III. LA FAMILLE $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$

De nombreux travaux, parmi lesquels ceux de Darriet [Darriet 1995], Evain [Evain 1998] et Perez-Mato [Perez-Mato 1999], traitent de structures résultant d'un empilement le long de  $c$  de couches mixtes  $[A_3O_9]$  et  $[A_3A'O_6]$ .

Les structures décrites par un empilement de telles couches appartiennent à la famille de formulation  $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$  où  $n/m$  représente le rapport du nombre de couches  $[A_3A'O_6]$  sur le nombre de couches  $[A_3O_9]$ .

Ces structures sont formées le long de l'axe  $c$  de chaînes parallèles constituées d'octaèdres et de prismes trigonaux. Les cations  $B$  occupent le centre des octaèdres et les cations  $A'$  occupent les sites prismatiques, les atomes  $A$  assurant la cohésion de la structure.

Etant donné que la composition de la couche de base est triple par rapport à une couche élémentaire  $[AO_3]$ , le paramètre de maille  $a$  des phases de cette famille est proche de  $10 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire de l'ordre de  $a_{\text{hex}}\sqrt{3}$  avec  $a_{\text{hex}}$  représentant le paramètre  $a$  de la maille hexagonale des polytypes hexagonaux. Le paramètre  $c$ , direction de l'empilement, dépend directement de la valeur des entiers  $n$  et  $m$ .

La suppression d'atomes d'oxygène au sein des couches  $[A_3O_9]$ , qui conduit à des couches  $[A_3A'O_6]$ , impose un nombre fixe de sites octaédriques pour les cations  $B$ , selon la composition de deux couches successives. Ainsi, deux couches  $[A_3A'O_6]$  superposées entraînent la formation d'un site octaédrique et de deux sites prismatiques (dans la maille  $a = b = a_{\text{hex}}\sqrt{3}$ ). Deux couches  $[A_3O_9]$  conduisent à la création de trois sites octaédriques (cf. les pérovskites hexagonales). Enfin, une couche  $[A_3O_9]$  et une couche  $[A_3A'O_6]$  mènent à deux sites octaédriques et un site prismatique.

Il est possible d'estimer la valeur du paramètre  $c$  à partir du nombre de couches  $n$  et  $m$  dans la maille élémentaire et de la valeur de l'épaisseur inter-couche  $e$ . A partir d'une couche  $[A_3O_9]$ , il y a trois possibilités de substituer des atomes d'oxygène par un atome  $A'$ , le nombre total de couches doit être un multiple de 3. De plus, l'empilement des couches étant de type hexagonal (ABAB), le nombre total de couches doit être pair.

Quatre cas peuvent ainsi être distingués [Perez-Mato 1999]:

Si  $n + m$  est pair et  $n$  est un multiple de 3 alors  $c = (n + m) e$  ;

Si  $n + m$  est pair et  $n$  n'est pas un multiple de 3 alors  $c = 3(n + m)e$  ;

Si  $n + m$  est impair et  $n$  est un multiple de 3 alors  $c = 2(n + m)e$  ;

Si  $n + m$  est impair et  $n$  n'est pas un multiple de 3 alors  $c = 6(n + m)e$ .

Les nombreuses études structurales effectuées sur ces composés permettent de tirer plusieurs principes généraux concernant la structure de ces phases [Perez-Mato 1999] :

- (i) Les phases sont composées de groupements  $[A'B]O_3$  formant un réseau hexagonal de colonnes le long de l'axe  $c$  et les cations  $A$  s'empilent en chaînes parallèles à  $c$  entre les colonnes  $[A'B]O_3$ .
- (ii) A la place d'avoir seulement des octaèdres reliés par les faces comme c'est le cas dans la pérovskite 2H, les groupements  $[A'B]O_3$  forment des colonnes avec une certaine séquence d'octaèdres et de prismes. Les atomes  $B$  sont situés au centre des octaèdres tandis que les cations  $A'$  sont, soit localisés au centre d'un prisme, soit déplacés vers le centre des faces rectangulaires [Stitzer 2002].
- (iii) La séquence des octaèdres et des prismes peut être très variée. Toutefois, deux prismes ne sont jamais consécutifs le long de  $z$  dans une colonne et les colonnes voisines ont la même séquence, mais sont décalées les unes par rapport aux autres.
- (iv) La géométrie des octaèdres et des prismes dans une colonne est presque rigide. On peut noter des distorsions dues à des rotations légères des triangles  $O_3$  dans le plan  $xy$  et également de légères fluctuations de la hauteur des octaèdres ( $D_O$ ) et des prismes ( $D_P$ ) par rapport à leurs valeurs moyennes. Cependant, la hauteur moyenne  $D_P$  des prismes est significativement plus petite que la valeur  $2D_O$  attendue par le modèle idéal de couches.
- (v) Pour les phases de composition  $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ , les atomes  $A$  dans les chaînes sont localisés soit à la hauteur du centre d'un prisme s'il existe au niveau des trois colonnes voisines  $[A'B]O_3$  (couche  $A_3A'O_6$ ), soit au niveau d'un triangle formé par trois atomes d'oxygène d'une colonne voisine (couche  $A_3O_9$ ).

Les membres de cette famille sont regroupés ci-dessous en fonction de la valeur des entiers  $n$  et  $m$ .

### 1. Membres $m = 1$ et $n = 0$ . $A_3B_3O_9$

Ce cas correspond à la formulation  $3 \times ABO_3$  c'est-à-dire au polytype 2 H des pérovskites hexagonales. Il n'y a pas de couches  $[A_3A'O_6]$ ; les chaînes sont formées uniquement d'octaèdres reliés par les faces (figure D1.3).

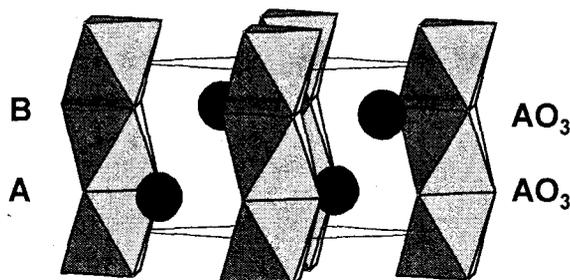


Figure D1.3 Structure du membre  $m = 1$   $n = 0$  ( $A_3B_3O_9$ )

### 2. Membres $m = 1$ et $n = 1$ . $A_6A'B_4O_{15}$

Les composés qui correspondent à cette formulation sont reportés dans le tableau D1.1. Six couches sont nécessaires pour décrire la maille de tels composés qui cristallisent dans le groupe d'espace  $R32$ . L'empilement des couches est formée de l'alternance d'une couche  $[A_3O_9]$  et d'une couche  $[A_3A'O_6]$ . Les chaînes le long de la direction  $c$  sont constituées de tétramères d'octaèdres reliés par les faces et séparés par des prismes trigonaux indépendants (figure D1.4).

Pour ce type de structure pouvant être décrite par un empilement de couches, il s'avère que la microscopie électronique et l'imagerie haute résolution permettent de montrer l'empilement des couches; les paramètres de maille peuvent être donnés de manière approximative [Boulahya 1999].

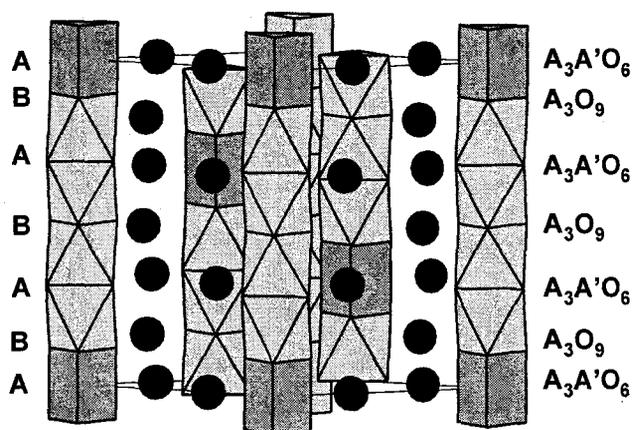
Deux cas de figure peuvent se présenter pour ces composés. Le cas où  $A' \neq B$  et celui où  $A' = B$  ( $A' = Ni, Co, Rh$ ). Dans ce dernier cas, le cation  $B$  présente au moins deux degrés d'oxydation différents et occupe à la fois les sites prismatiques et les sites octaédriques. Le nickel dans  $Ba_6Ni_5O_{15}$  présente trois degrés d'oxydation  $Ni^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$  et  $Ni^{4+}$  [Campa 1994].

Composés	A'	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Références
Ba ₆ Ni ₅ O ₁₅	Ni	9,889	12,867	R32	Campa 1994
Sr ₆ Co ₅ O ₁₅	Co	9,504	12,397	R32	Harrison 1995
Sr ₆ Rh ₅ O ₁₅	Rh	9,652	13,048	R32	Stitzer 2001a
Ba ₆ CuIr ₄ O ₁₅	Cu	10,120	13,410	R32	Battle 1997
Ba ₆ ZnIr ₄ O ₁₅	Zn	10,123	13,491*	-	
Ba ₆ CuMn ₄ O ₁₅	Cu/Mn	10,047	12,847	R32	Cussen 1999
Ba ₆ ZnMn ₄ O ₁₅	Zn/Mn	10,050	12,830	R32	
Ba ₆ PdMn ₄ O ₁₅	Pd	10,020	13,080*	-	Battle 1998
(Ba _{0,25} Sr _{0,75} ) ₆ Co ₅ O ₁₅	Co	9,58**	12,49**	R32	Boulahya 1999a

Tableau D1.1 Composés de formulation générale A₆A'B₄O₁₅

* paramètre calculé à partir du concept de cristal composite

** paramètres de maille déduits de l'imagerie haute résolution

Figure D1.4 Structure du membre  $m = 1$   $n = 1$  (A₆A'B₄O₁₅)

### 3. Membre $m = 1$ et $n = 2$ . A₉A'₂B₅O₂₁

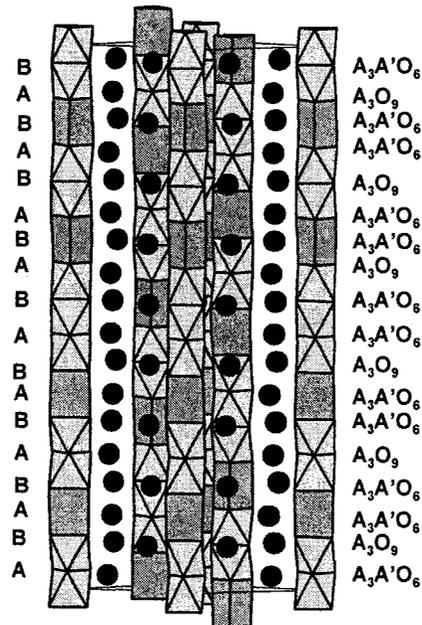
La première phase correspondant à ce cas a été préparée par une équipe espagnole en 1996 [Campa 1996]. A l'origine, la stœchiométrie de ce composé était supposée être Sr₉Ni_{6,64}O₂₁ mais Evain et *al.* ont montré que la composition réelle était Sr₉Ni₇O₂₁ [Evain 1998]. La maille est rhomboédrique ( $R\bar{3}c$ ), de paramètres  $a = 9,524$  Å et  $c = 36,008$  Å, ce qui correspond à l'empilement de 18 couches selon la séquence une couche [Sr₃O₉] pour deux

couches  $[\text{Sr}_3\text{NiO}_6]$ . Les chaînes sont formées de dimères et de trimères d'octaèdres séparés par un prisme à base triangulaire (figure D1.5). D'autres composés adoptent ce modèle structural (tableau D1.2).

Composés	A'	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Références
$\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$	Ni	9,524	36,008	$R\bar{3}c$	Evain 1998 Campa 1996
$\text{Ba}_9\text{Cu}_2\text{Ir}_5\text{O}_{21}$	Cu/Ir	10,144	38,245	R32	Blake 1998
$(\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{0,6})_9\text{Co}_7\text{O}_{21}$	Co	9,3*	36,3*	$R\bar{3}c$	Boulahya 2000

Tableau D1.2 Composés de formulation générale  $\text{A}_9\text{A}'_2\text{B}_5\text{O}_{21}$ 

* paramètres de maille déduits de l'imagerie haute résolution

Figure D1.5 Structure du membre  $m = 1$   $n = 2$  ( $\text{A}_9\text{A}'_2\text{B}_5\text{O}_{21}$ )

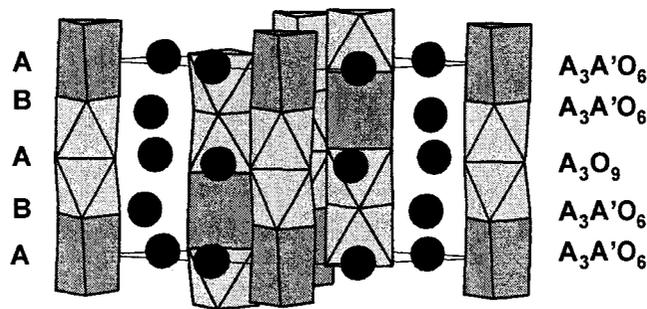
#### 4. Membres $m = 1$ et $n = 3$ . $\text{A}_4\text{A}'\text{B}_2\text{O}_9$

La succession d'une couche  $[\text{A}_3\text{O}_9]$  et de trois couches  $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$  conduit à la formation de dimères d'octaèdres séparés par des prismes trigonaux (figure D1.6). Le site prismatique peut être occupé par des cations de taille très différente tels que des métaux de transition 3d ou 5d, des alcalins ou des alcalino-terreux mais il peut aussi être vacant comme c'est le cas pour la phase  $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$  (tableau D1.3).

Composés	A'	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Références
$\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_9$	Cr	9,618	7,874	P3	Cuno 1989
$\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$	□	9,642	8,104	$P\bar{6}2c$	Dussarrat 1995
$\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$	Ni	9,477	7,826	P321	Abraham 1994 Huvé 1998
$\text{Sr}_4\text{CuIr}_2\text{O}_9$	Cu	9,685	8,047	P321	Battle 1998
$\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$	Ni	9,601	7,765	P321	El Abed 2001a
$\text{Ba}_{12}(\text{Ba}_x\text{Pt}_{3-x})\text{Pt}_6\text{O}_{27}$	Pt → Ba $0 \leq x \leq 3$	10,098 → 10,156	8,618 → 8,830	P321 (x = 3)	Grasset 1998
$\text{Ba}_{1,317}(\text{Cu,Pt})\text{O}_3$	Cu/Pt	10,075	8,361*	-	Ukei 1993 Shishido 1996
$(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})_4\text{Co}_3\text{O}_9$	Co	9,28	8,06	P321	Boulaya 1999a

Tableau D1.3 Composés de formulation générale  $A_4A'B_2O_9$ 

* paramètre calculé à partir du concept de cristal composite

Figure D1.6 Structure du membre  $m = 1$   $n = 3$  ( $A_4A'B_2O_9$ )

### 5. Membres $m = 0$ et $n = 1$ . $A_3A'BO_6$

De nombreux oxydes ternaires ou quaternaires adoptent cette structure (tableau D1.4). Les couches ont toutes la même composition  $[A_3A'O_6]$ . L'empilement hexagonal de ces couches entraîne la formation de chaînes parallèles à l'axe  $c$  dans lesquelles un prisme alterne avec un octaèdre (figure D1.7).

La première phase décrite, en adoptant ce type d'empilement, est  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$  [Bergerhoff 1956]. Le premier oxyde isolé est  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$  [Randall 1959].

La structure de  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$  est constituée de chaînes  $[\text{SrPtO}_6]$  parallèles à l'axe  $c$  et séparées par des atomes de strontium. A l'intérieur des chaînes, les octaèdres  $\text{PtO}_6$  sont reliés par les faces à des prismes occupés par des atomes de strontium.

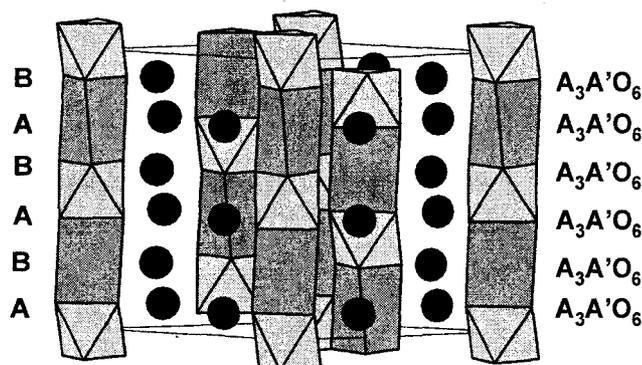


Figure D1.7 Structure du membre  $m = 0$   $n = 1$  ( $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$ )

Composés	A'	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Références
$\text{Sr}_4\text{PtO}_6$	Sr	9,740	11,900	$R\bar{3}c$	Randall 1959
$\text{Ca}_4\text{PtO}_6$	Ca	9,260	11,260	$R\bar{3}c$	Shaplygin 1975
$\text{Ba}_4\text{PtO}_6$	Ba	10,210	12,617	$R\bar{3}c$	Wilkinson 1989
$\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6$	Ni	9,583	11,196	$R\bar{3}c$	Nguyen 1994b
$\text{Sr}_{3,67}\text{Na}_{0,33}\text{PtO}_6$	Na	9,662	11,658	$R\bar{3}c$	Tams 1994
$\text{Sr}_3\text{ZnPtO}_6$	Zn	9,619	11,217	$R\bar{3}c$	Lampe-Onnerud 1996a
$\text{Sr}_3\text{MgPtO}_6$	Mg	9,648	11,117	$R\bar{3}c$	Nunez 1997a
$\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6$	Ni	9,583	11,196	$R\bar{3}c$	Claridge 1999
$\text{Sr}_3\text{ZnPtO}_6$	Zn	9,627	11,229	$R\bar{3}c$	Smith 2001
$\text{Sr}_3\text{CdPtO}_6$	Cd	9,641	11,593	$R\bar{3}c$	
$\text{Ca}_4\text{IrO}_6$	Ca	9,314	11,204	$R\bar{3}c$	Sarkozy 1974
$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$	Sr	9,734	11,892	$R\bar{3}c$	Powell 1993
$\text{Sr}_3\text{NiIrO}_6$	Ni	9,581	11,132	$R\bar{3}c$	Nguyen 1995
$\text{Sr}_3\text{ZnIrO}_6$	Zn	9,633	11,202		
$\text{Sr}_3\text{NaIrO}_6$	Na	9,636	11,556	$R\bar{3}c$	Frenzen 1996a
$\text{Ba}_3\text{NaIrO}_6$	Na	10,128	11,905	$R\bar{3}c$	Frenzen 1996b
$\text{Sr}_3\text{ZnIrO}_6$	Zn	9,639	11,215	$R\bar{3}c$	Lampe-Onnerud 1996b

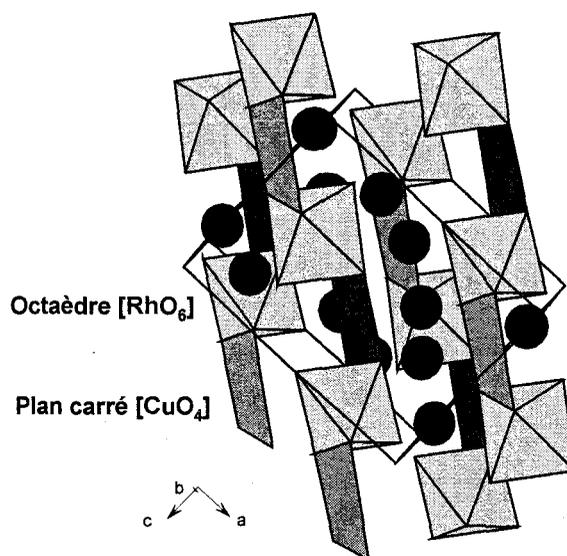
$\text{Ca}_4\text{IrO}_6$	Ca	9,332	11,229		
$\text{Ca}_3\text{SrIrO}_6$	Sr	9,476	11,332		
$\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{IrO}_6$	Ca/Sr	9,606	11,419		
$\text{Sr}_3\text{CaIrO}_6$	Ca	9,732	11,522		
$\text{Sr}_{3,5}\text{Ca}_{0,5}\text{IrO}_6$	Ca/Sr	9,730	11,695	$R\bar{3}c$	Segal 1996
$\text{Sr}_3\text{ZnIrO}_6$	Zn	9,633	11,203		
$\text{Sr}_3\text{CdIrO}_6$	Cd	9,657	11,605		
$\text{Sr}_3\text{LiIrO}_6$	Li	9,642	11,147		
$\text{Sr}_3\text{NaIrO}_6$	Na	9,638	11,585		
$\text{Ca}_3\text{NaIrO}_6$	Na	9,272	11,274	$R\bar{3}c$	Claridge 1997
$\text{Sr}_3\text{MgIrO}_6$	Mg	9,666	11,103	$R\bar{3}c$	Nunez 1997a
$\text{Ca}_{3,75}\text{Ni}_{0,25}\text{IrO}_6$	Ca/Ni	9,301	11,155	$R\bar{3}c$	Claridge 1998
$\text{Ca}_{3,5}\text{Ni}_{0,5}\text{IrO}_6$	Ca/Ni	9,272	11,082		
$\text{Ca}_3\text{CoIrO}_6$	Co	9,181	10,823	$R\bar{3}c$	Kageyama 1998
$\text{Ca}_{3,9}\text{Ni}_{0,1}\text{IrO}_6$	Ca/Ni	9,320	11,199		
$\text{Ca}_{3,8}\text{Ni}_{0,2}\text{IrO}_6$	Ca/Ni	9,308	11,169	$R\bar{3}c$	Layland 2001
$\text{Ca}_{3,7}\text{Ni}_{0,3}\text{IrO}_6$	Ca/Ni	9,301	11,151		
$\text{Ca}_{3,6}\text{Ni}_{0,4}\text{IrO}_6$	Ca/Ni	9,290	11,121		
$\text{Ca}_4\text{IrO}_6$	Ca	9,303	11,086		
$\text{Ca}_3\text{MgIrO}_6$	Mg	9,288	11,020	$R\bar{3}c$	Davis 2001
$\text{Ca}_3\text{ZnIrO}_6$	Zn	9,264	11,030		
$\text{Sr}_3\text{NaBiO}_6$	Na	10,020	11,446	$R\bar{3}c$	Carlson 1992
$\text{Ba}_3\text{NaBiO}_6$	Na	10,377	12,119		
$\text{Ba}_3\text{NaNbO}_6$	Na	10,266	11,953	$R\bar{3}c$	Wehrum 1992
$\text{Ba}_3\text{NaTaO}_6$	Na	10,276	11,960		
$\text{Sr}_3\text{YbNiO}_6$	Yb	9,685	11,096	$R\bar{3}c$	James 1994
$\text{Sr}_3\text{PbNiO}_6$	Pb	9,704	11,313	$R\bar{3}c$	Smith 1999
$\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$	Na	9,607	11,513	$R\bar{3}c$	Frenzen 1995
$\text{Ba}_3\text{NaRuO}_6$	Na	10,107	11,872	$R\bar{3}c$	Frenzen 1996b
$\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6$	Na	9,244	11,202	$R\bar{3}c$	Claridge 1997
$\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$	Li	9,230	10,763		
$\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6$	Na	9,230	11,169	$R\bar{3}c$	Darriet 1997
$\text{Sr}_3\text{LiRuO}_6$	Li	9,63	11,130		
$\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$	Na	9,620	11,527		
$\text{Ca}_3\text{CoRuO}_6$	Co	9,192	10,778	$R\bar{3}c$	Kageyama 1998
$\text{Sr}_4\text{RhO}_6$	Sr	9,715	11,828	$R\bar{3}c$	Vente 1995
$\text{Sr}_3\text{CaRhO}_6$	Ca	9,701	11,469		
$\text{Sr}_3\text{MgRhO}_6$	Mg	9,653	11,018	$R\bar{3}c$	Nunez 1997a

$\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$	Gd	9,784	11,420	$R\bar{3}c$	Nunez 1997b
$\text{Sr}_3\text{YRhO}_6$	Y	9,760	11,315		
$\text{Sr}_3\text{ScRhO}_6$	Sc	9,683	11,048	$R\bar{3}c$	Layland 1998
$\text{Sr}_3\text{InRhO}_6$	In	9,647	11,360		
$\text{Sr}_3\text{SmRhO}_6$	Sm	9,786	11,481		
$\text{Sr}_3\text{EuRhO}_6$	Eu	9,784	11,442		
$\text{Sr}_3\text{TbRhO}_6$	Tb	9,766	11,381		
$\text{Sr}_3\text{DyRhO}_6$	Dy	9,763	11,345	$R\bar{3}c$	Layland 1998
$\text{Sr}_3\text{HoRhO}_6$	Ho	9,759	11,316		
$\text{Sr}_3\text{ErRhO}_6$	Er	9,756	11,292		
$\text{Sr}_3\text{YbRhO}_6$	Yb	9,739	11,250		
$\text{Sr}_3\text{LiRhO}_6$	Li	9,622	11,154	$R\bar{3}c$	Reisner 1998
$\text{Sr}_3\text{NaRhO}_6$	Na	9,604	11,554		
$\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$	Co	9,202	10,730	$R\bar{3}c$	Niitaka 1999
$\text{Ca}_3\text{FeRhO}_6$	Fe	9,196	10,786		
$\text{Sr}_3\text{ZnRhO}_6$	Zn	9,619	11,106	$R\bar{3}c$	Layland 2000
$\text{Sr}_3\text{NiRhO}_6$	Ni	9,595	11,062	$R\bar{3}c$	Stitzer 2002
$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	Co	9,070	10,380	$R\bar{3}c$	Fjellvag 1996 Aasland 1997
$\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$	Ni	9,125	10,582	$R\bar{3}c$	Kawasaki 1999
$\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$	Zn	9,149	10,632		
$\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$	Ni	9,123	10,581	$R\bar{3}c$	Bazuev 1999
$\text{Ca}_3\text{Co}_{1,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_6$	Co	9,126	10,552		
$\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$	Co	9,131	10,582	$R\bar{3}c$	Zubkov 2001
$\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$	Co	9,144	10,632		
$\text{Sr}_3\text{ScCrO}_6$	Sc	9,700	10,925		
$\text{Sr}_3\text{InCrO}_6$	In	9,695	11,131		
$\text{Sr}_3\text{LuCrO}_6$	Lu	9,743	11,172		
$\text{Sr}_3\text{YbCrO}_6$	Yb	9,744	11,198	$R\bar{3}c$	Smith 2000
$\text{Sr}_3\text{TmCrO}_6$	Tm	9,742	11,215		
$\text{Sr}_3\text{ErCrO}_6$	Er	9,752	11,247		
$\text{Sr}_3\text{HoCrO}_6$	Ho	9,752	11,267		
$\text{Sr}_3\text{YCrO}_6$	Y	9,756	11,275		
$\text{Sr}_3\text{NaSbO}_6$	Na	9,758	11,596	$R\bar{3}c$	Battle 2001

Tableau D1.4 Composés de formulation générale  $A_3A'BO_6$

## 6. Composés du cuivre avec un déformation monoclinique ou triclinique

Dans le cas de phases contenant du cuivre comme  $\text{Sr}_3\text{CuRhO}_6$  récemment préparée par Stitzer [Stitzer 2002], l'effet Jahn-Teller de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) entraîne une déformation monoclinique de la maille (tableau D1.5). Du centre du prisme trigonal, l'atome de cuivre est déplacé vers une des faces afin d'adopter un environnement type plan carré (figure D1.8). La déformation peut être triclinique comme c'est le cas pour  $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$  [Zubkov 2001].

Figure D1.8 Structure du membre  $m = 0$   $n = 1$  ( $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$ ) avec une distorsion monoclinique

Composés	A'	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Groupe d'espace	Références
$\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$	Cu	9,324	9,729	6,697	91,92	C2/c	Wilkinson 1991
$\text{Ca}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{PtO}_6$	Ca/Cu	9,074	9,253	6,484	91,45	C2/m	Tomaszewska 1992
$\text{Sr}_3\text{CuIrO}_6$	Cu	9,300	9,717	6,697	92,15	C2/c	Neubacher 1992
$\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$	Cu	9,317	9,720	6,685	91,95	C2/c	Hodeau 1992
$\text{Ca}_3\text{CuIrO}_6$	Ca	9,032	9,295	6,466	91,35	C2/c	Tomaszewska 1993
$\text{Ca}_{3,1}\text{Cu}_{0,9}\text{RuO}_6$	Ca/Cu	8,998	9,258	6,474	91,63	C2/c	Moore 2000
$\text{Sr}_3\text{CuRhO}_6$	Cu	9,223	9,688	6,693	92,440	C2/c	Stitzer 2002
$\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$	Cu	8,824	9,156	6,363	$\alpha = 90,203$ $\beta = 92,899$ $\gamma = 90,156$	$\text{P}\bar{1}$	Zubkov 2001

Tableau D1.5 Composés de formulation générale  $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$  avec une distorsion monoclinique ou triclinique

7. Composés  $m > 1, n \neq 0$ 

D'autres composés pour lesquels  $m$  est supérieur à 1 ont également été reportés (tableau D1.6). Pour ces composés, la séquence octaèdres/prismes peut être très variée.

<b>m</b>	<b>n</b>	<b>Composés</b>	<b>Références</b>
2	1	Ba ₉ Co ₈ O ₂₄	Boulahya 1999b
2	1	Ba ₉ Rh ₈ O ₂₄	Stitzer 2001b
2	3	Ba ₅ Mn ₃ PdO ₁₂	Battle 1999
2	3	Ba ₅ CuIr ₃ O ₁₂	Blake 1998 Blake 1999
2	3	Sr ₅ Co ₄ O ₁₂	Boulahya 1999a
3	2	Ba ₁₅ Co ₁₃ O ₃₉	Boulahya 2000
3	4	Sr ₂₁ Co ₁₇ O ₅₁	
3	5	Sr ₂₄ Co ₁₉ O ₅₇	Gourdon 1999
4	3	(Ba _{0,5} Sr _{0,5} ) ₇ Co ₆ O ₁₈	Boulahya 1999b
4	3	Ba ₇ Mn ₅ PdO ₁₈	Battle 1999
4	3	Ba ₇ Rh ₅ CuO ₁₈	Zakhour-Nakhl 2000a
5	3	Ba ₈ Co ₇ O ₂₁	Boulahya 1999b
5	3	Ba ₈ CoRh ₆ O ₂₁	Zur Loye 2001
5	9	Sr ₁₄ Co ₁₁ O ₃₃	Gourdon 1999 Boulahya 2000
5	9	Ba ₁₄ Cu ₃ Ir ₈ O ₃₃	Blake 1998 Zakhour-Nakhl 2000b
7	3	Ba ₁₀ Co ₉ O ₂₇	El Abed 2001b
7	9	Ba ₁₆ Cu ₃ Ir ₁₀ O ₃₉	Blake 1998 Blake 1999
8	9	Ba ₁₇ Ni ₃ (Ni _{0,51} Pt _{0,49} ) ₁₁ O ₄₂	Zakhour-Nakhl 2000c
15	7	Ba ₆₆ Co ₅₉ O ₁₇₇	Boulahya 2000

Tableau D1.6 Composés de formulation générale  $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$  avec  $m > 1$

Nous présentons maintenant la théorie relative au formalisme 4D appliquée aux phases  $A_{1+x}(A_x'B_{1-x})O_3$  essentiellement basée sur les travaux de Perez-Mato [Perez-Mato 1999].

#### IV. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE COMPOSITE $A_{1+x}(A_x'B_{1-x})O_3$

La structure composite de formule  $A_{1+x}(A_x'B_{1-x})O_3$  est décrite par deux sous-systèmes modulés le long de z.

Le sous-système 1 est formé par les colonnes  $[A', B]O_3$  et possède un paramètre  $c_1$  voisin de  $c_{2H}/2$  alors que le sous-système 2 constitué des atomes A est caractérisé par un paramètre  $c_2$  proche de  $c_{2H}$ .

##### 1. Relation entre les deux sous-systèmes

La composition d'un composé donné peut-être directement reliée au rapport des paramètres c de chacun des sous-systèmes. Une composition de rapport 1:1 entre les deux sous-systèmes implique que  $\frac{c_2/2}{c_1} = 1$  tandis que la composition plus générale 1:1+x conduit à

$\frac{c_2/2}{c_1} = \frac{1}{1+x}$ . Le rapport  $\gamma = \frac{c_2^*}{c_1^*} = \frac{c_1}{c_2}$  est donc égal à  $\frac{1+x}{2}$  et, étant donné les valeurs limites

de x,  $\gamma$  peut varier entre  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{4}$ .

$$\gamma = \frac{c_1}{c_2} = \frac{1+x}{2}$$

##### 2. Structure incommensurable et structure commensurable

###### a) Structure incommensurable

La structure d'un composite de formule  $A_{1+x}[A', B]O_3$  est formellement incommensurable si x a une valeur irrationnelle.

###### b) Structure commensurable

Si x est donné par le rapport de deux entiers, la structure est commensurable. Dans ce cas, étant donné que  $\gamma = \frac{1+x}{2}$ ,  $\gamma$  est également un nombre rationnel, soit  $\gamma = \frac{p}{k}$  avec p et k des entiers. Le paramètre de maille de la superstructure est alors  $c_s = k c_1 = p c_2$ .

Il est évident que la valeur de  $\gamma$  étant une valeur expérimentale liée à la résolution, cette valeur sera toujours une valeur approchée d'une valeur rationnelle. Cependant, dans le cas de la description des structures composites utilisant le formalisme de super espace, la distinction entre cas commensurable et incommensurable n'est pas essentielle pour faire une analyse structurale précise. La définition du facteur de structure pour le cas commensurable est toujours valable et peut être utilisée dans tous les cas.

### 3. Indexation des réflexions

Dans les systèmes composites de cette famille, les deux sous-réseaux sont modulés le long de l'axe  $z$  avec une période de modulation donnée par le paramètre  $c$  de l'autre sous-système. Ainsi, le vecteur de modulation du sous-système 1 est  $c_2^*$ , celui du sous-système 2,  $c_1^*$ . Dans la plupart des cas, les deux sous-systèmes peuvent être analysés séparément dans l'espace direct comme deux structures modulées indépendantes. Dans l'espace de Fourier, cependant, leurs diagrammes de diffraction se superposent de façon cohérente. Une indexation avec quatre indices est utilisée si bien que chaque réflexion de Bragg  $H$  peut s'exprimer de la façon suivante  $H = h a^* + k b^* + l c_1^* + m c_2^* = (h, k, l, m)$ .

Les réflexions  $(h, k, l, 0)$  avec  $l \neq 0$  sont les réflexions de Bragg fondamentales produites uniquement par le sous-système 1 alors que les réflexions  $(h, k, 0, m)$  avec  $m \neq 0$  sont celles produites exclusivement par le sous-système 2. Les « vraies » réflexions satellites  $(h, k, l, m)$  avec  $m$  et  $l \neq 0$  sont dues à l'interaction des deux sous-systèmes entre eux.

### 4. Cliché de diffraction et réseaux réciproques

Prenons l'exemple simple d'un composé  $A_4A'B_2O_9$  ( $A_{4/3}A'_{1/3}B_{2/3}O_3$ ) dont la structure serait constituée de colonnes formées de l'alternance d'un dimère  $B_2O_9$  et d'un prisme  $A'O_6$ .

On a  $x = \frac{1}{3}$  d'où  $\gamma = \frac{2}{3}$ . Les paramètres  $c$  des deux sous-systèmes  $[A', B]O_3$ ,  $[A]$  et de la superstructure sont reliés par  $c_s = 3 c_1 = 2 c_2$ .

Le cliché de diffraction suivant montre deux réseaux réciproques de périodicité différente le long de l'axe  $z$  (figure D1.9). Un réseau de tâches intenses relatives au sous-système  $[A]$  et décrit par  $c_2^*$  (plus intenses car dans les cas à venir  $A = Ba$ ). Un réseau de

tâches plus faibles correspondant au sous-système  $[A', B]O_3$  est représenté par  $c_1^*$ . Les réflexions sont indexées en utilisant 3 indices (cas de la superstructure) ou avec 4 indices (cas de la structure composite).

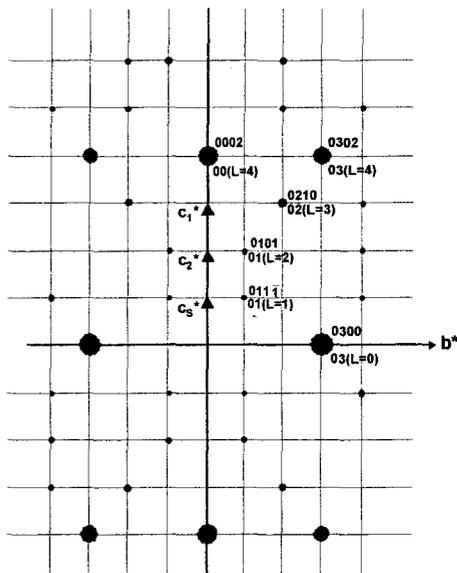


Figure D1.9 Cliché de diffraction d'un cristal composite  $A_4A'B_2O_9$  dans le plan  $yz$

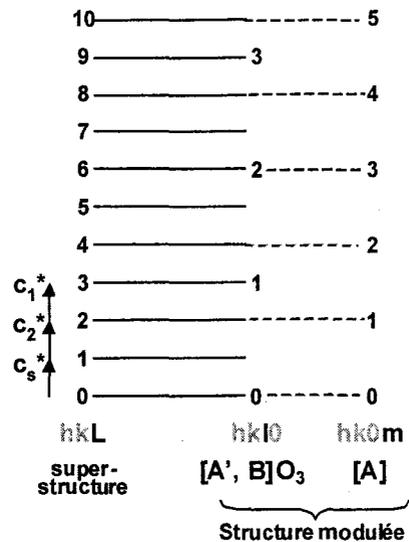


Figure D1.10 Représentation schématique des différents réseaux réciproques

La figure D1.10 schématise l'indexation des réseaux réciproques des deux sous-systèmes suivant  $c^*$  et également de la superstructure définie par trois indices ( $h, k, L$ ).

Les strates  $hk(L=0), hk(L=6), \dots$  comportent des réflexions provenant des deux sous-systèmes.

Les strates  $hk(L=3), hk(L=9), \dots$  sont constituées des réflexions fondamentales  $hk10, hk30, \dots$  du sous-système 1,  $[A', B]O_3$ .

Les strates  $hk(L=2), hk(L=4), hk(L=8), hk(L=10), \dots$  sont, quant à elles, constituées des réflexions fondamentales  $hk01, hk02, hk04, hk05, \dots$  du sous-système 2,  $[A]$ .

Les réflexions satellites  $hkL$  peuvent être indexées en considérant les quatre indices non nuls et tel que  $3l + 2m = L$ . Cette équation a de multiples solutions mais seule une conduira à des valeurs de  $l$  et  $m$  entiers et raisonnables. Ainsi, l'indexation des réflexions satellites  $hk(L=1), hk(L=5)$  et  $hk(L=7)$  est donnée par  $hk1\bar{1}$  (ou  $hk3\bar{4}$ ...),  $hk11$  (ou  $hk3\bar{2}$ ...) et  $hk12$  (ou  $hk3\bar{1}$ ...).

## 5. Description du super espace

Le formalisme de super espace a été introduit dans les années 1970 pour la description des cristaux appelés aperiodiques tels que les structures modulées et les quasicristaux [De Wolf 1974, Janner 1983, Yamamoto 1985, Perez-Mato 1987, Van Smaalen 1995, Withers 1998].

Nous aborderons ici uniquement le cas des systèmes modulés avec un seul vecteur de modulation ( $q = \gamma c^*$ ).

Comme nous venons de le voir, une structure modulée se caractérise par une figure de diffraction particulière. Aux tâches principales intenses du réseau de base s'ajoutent des réflexions supplémentaires appelées satellites. Un vecteur de base supplémentaire (= vecteur de modulation) est nécessaire pour rendre compte de ces réflexions supplémentaires. Par extension, l'ensemble des nœuds du réseau réciproque se décrit à partir d'une base comportant quatre vecteurs.

Le problème est qu'on ne peut pas trouver quatre vecteurs réciproques dans l'espace à trois dimensions. Le formalisme de super espace explique les réflexions satellites en considérant que les nœuds d'un réseau de dimension 4 (symbolisé par le vecteur  $x_4$ ) se projettent orthogonalement sur un espace à trois dimensions  $R_3^*$  (figure D1.11). L'avantage d'introduire une dimension supplémentaire est que, d'une structure non périodique en 3D, on passe à une structure périodique en 4D.

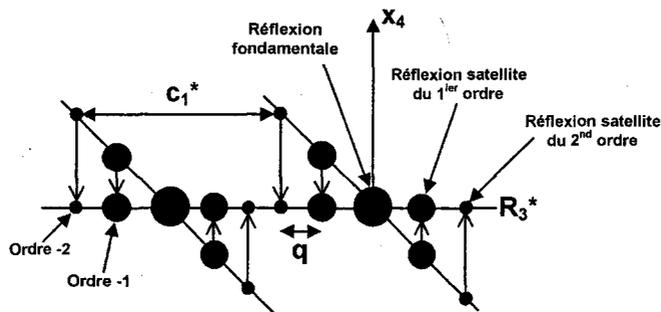


Figure D1.11 Représentation symbolique de la quatrième dimension

Décrivons maintenant la position de l'atome  $j$  de coordonnées  $(x, y, \bar{z})$  dans la structure de base, dans la maille repérée par le vecteur de réseau  $n$ , par :

$$r_0(n, j) = n + r_j$$

La position du même atome dans la structure modulée est donnée par :

$$r(n, j) = \underbrace{n + r_j}_{r_0(n, j)} + U_j \sin [2 \pi q (n + r_j)]$$

où  $U_j$ , vecteur à trois composantes, est le vecteur polarisation pour la modulation du  $j^{\text{ième}}$  atome. Il définit la fonction de modulation atomique, que l'on notera FMA par la suite. Les FMAs peuvent être de déplacement et / ou d'occupation. La figure D1.12 présente un exemple simple de structure avec et sans modulation de déplacement. Le terme superspace à 4 dimensions représente finalement une perturbation périodique (généralement faible) par rapport à une structure de base.

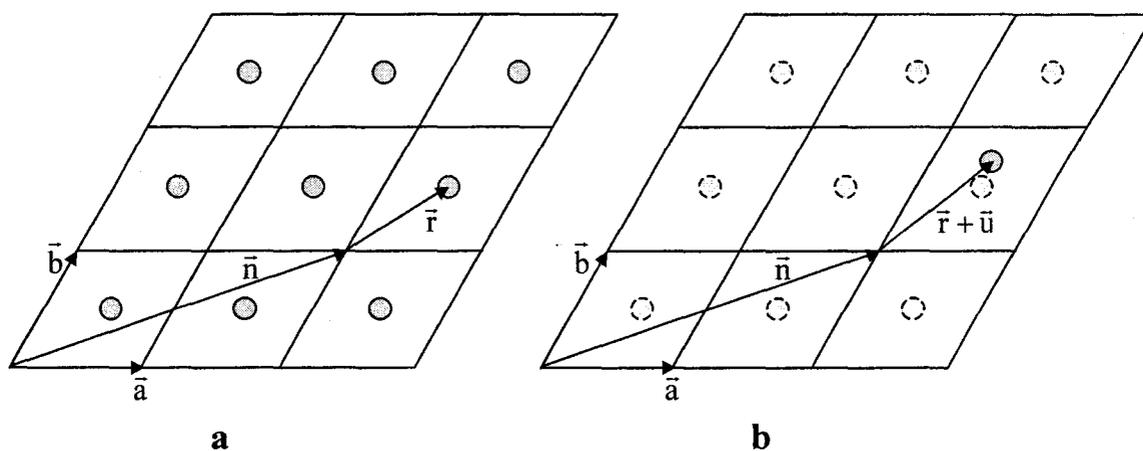


Figure D1.12 Représentation schématique d'une structure non modulée (a) et modulée (b)

### 6. Exemple de structure modulée

Supposons le cas d'une structure modulée hypothétique avec un vecteur de modulation  $q = 3/5 c^*$ , contenant deux atomes par maille unitaire, de coordonnées moyennes  $z = 0$  et  $z = 1/2$ . La projection dans le plan  $(z, x_4)$  est représentée sur la figure D1.13. Le premier atome, de position moyenne  $z = 0$ , est affecté par une modulation de déplacement (symbolisée par une corde ondulée) tandis que le second en  $z = 1/2$ , subit une modulation d'occupation. Cette modulation d'occupation, dans le présent exemple, étant une fonction de type créneau, implique une occupation tantôt pleine (représentée par un intervalle plein) tantôt vide (représentée par une absence d'intervalle) (figure D1.13).

La variable continue  $x_4$  est représentée par l'axe vertical alors que l'axe horizontal décrit la projection de l'espace réel le long de la direction  $z$ . Des schémas similaires peuvent être tracés pour les équations correspondantes aux coordonnées  $x$  et  $y$ .

L'information totale est contenue dans la maille  $(x_1, x_2, x_3, x_4)$  à 4 dimensions représentée sur la figure D1.13. Elle est sujette à l'effet des FMAs des deux atomes considérés. La périodicité de cette maille conduit à différentes intersections des FMAs avec l'axe  $z$ .

De par cette construction, les positions de la structure réelle peuvent être retrouvées en considérant l'intersection de l'axe  $z$  et des FMAs périodiques suivant  $x_4$ . Les intersections choisies dépendent de la valeur initiale de la variable  $x_4$ . Cette valeur est définie par la phase  $\Phi$ .

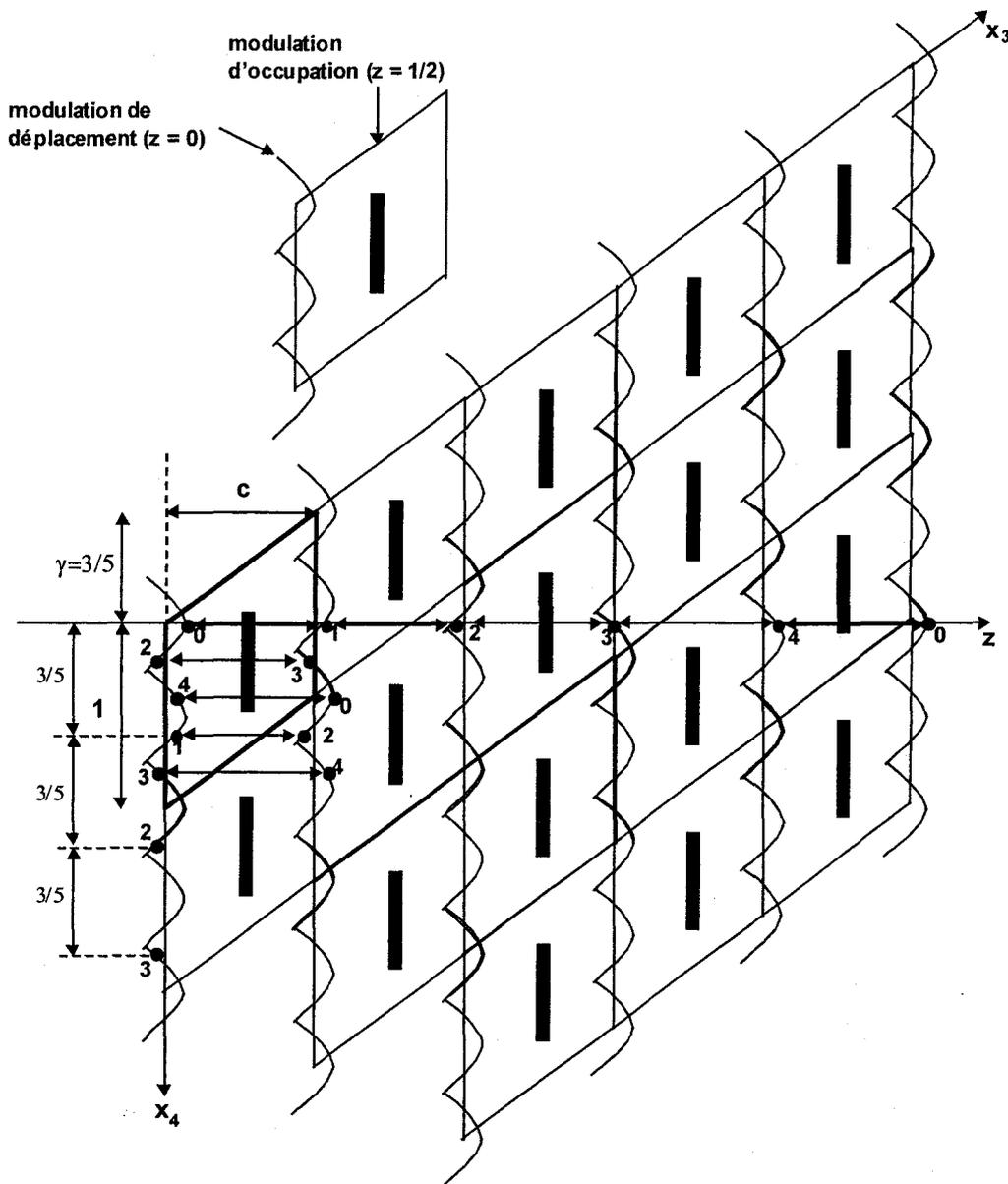


Figure D1.13 Projection dans le plan  $x_3-x_4$  d'une hypothétique structure modulée avec  $q = 3/5 c^*$

La valeur du vecteur de modulation étant  $q = 3/5 c^*$  (période de  $1/5 c^*$ ), cinq valeurs particulières des FMAs vont donc périodiquement intercepter l'axe  $z$ . Le paramètre  $c_s$  de la surstructure vaut alors  $c_s = 5 c$ . Dans la maille élémentaire, ces 5 valeurs particulières se retrouvent le long de  $x_4$  : point 1 en  $3/5$ , point 2 en  $3/5 + 3/5 = 6/5 \rightarrow 1/5$ , point 3 en  $1/5 + 3/5 = 4/5$ , point 4 en  $4/5 + 3/5 = 7/5 \rightarrow 2/5$  et point 5 en  $2/5 + 3/5 \rightarrow 1$ . La connaissance de  $\Phi$  et

des FMAs impliquent la connaissance de l'ensemble des intersections. Les FMA peuvent donc être considérées, dans la description du superspace, comme une sorte de fichier algébrique de toutes les positions atomiques (et des occupations) dans le cristal.

Une caractéristique importante de la description de super espace est que l'ensemble des distances interatomiques autour d'un atome donné est aussi répertorié le long de la quatrième coordonnée et facilement retrouvé en regardant toutes les différentes sections horizontales de la construction du super espace. Les différentes distances entre atomes situés en moyenne en  $z = 0$  sont indiquées par des flèches doubles sur la figure D1.13.

### 7. Réciprocité du sous-système de référence

Le travail de Perez-Mato [1999] montre que le choix du sous-système de référence n'influence pas le résultat. Ainsi, dans la plupart des travaux, la référence est le sous-système  $[A_x', B_{1-x}]O_3$  mais le sous-système  $[A]$  pourrait convenir.

Considérons maintenant l'exemple d'un composite hypothétique de formule  $X_{1+x}Y$  formé par deux sous-systèmes  $[X]$  et  $[Y]$ .

Supposons que le premier sous-système  $[Y]$  possède une structure moyenne monoatomique de paramètre de maille  $c_1$ . L'atome Y a une coordonnée moyenne  $z = 0$  et subit une modulation de déplacement.

Le second  $[X]$ , de paramètre de maille  $c_2$  possède deux atomes par maille ( $X_1$  et  $X_2$ ), de coordonnées moyennes respectives  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$ . Les deux atomes sont également affectés par une modulation de déplacement.

Dans la figure D1.14, le sous-système  $[Y]$  sert de référence ( $q = \frac{1+x}{2} c_1^*$ ) et est donc affecté par une FMA de déplacement suivant  $x_4$ . La FMA relative au sous-système 2 (affectant donc  $X_1$  et  $X_2$ ) s'observe alors suivant la direction  $x_3$  de l'espace 4D. La structure est donc décrite par l'intersection des FMAs de Y et X avec l'axe  $z$ .

En utilisant le même exemple mais avec le sous-système [X] comme référence ( $q = \frac{2}{1+x} c_2^*$ ), la modulation de déplacement de [X] est cette fois parallèle à  $x_4$  et la modulation relative de [Y] est suivant  $x_3$  (figure D1.15). Cette représentation conduit alors aux mêmes intersections suivant  $z$  et donc à la même structure physique.

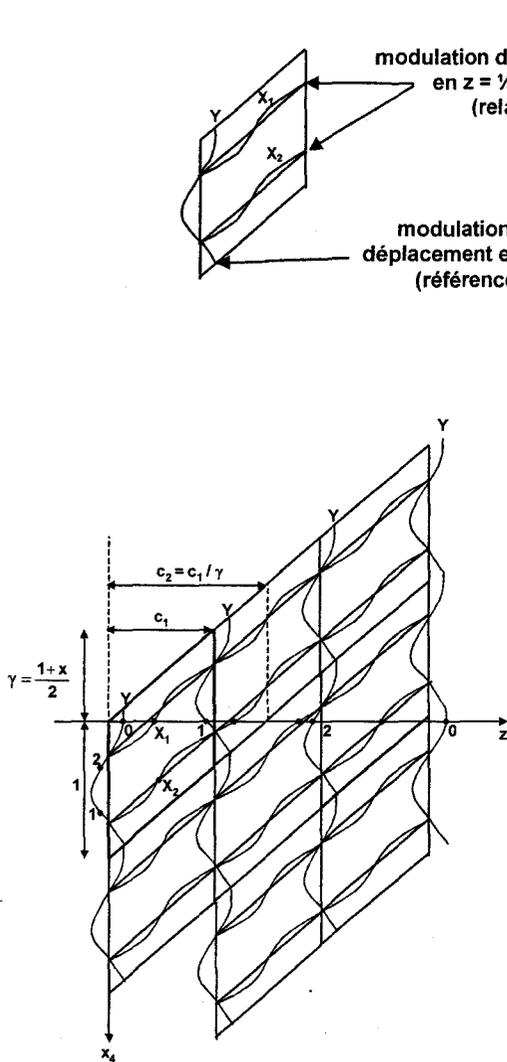


Figure D1.14 Projection dans le plan  $zx_4$  d'un hypothétique composite  $X_{1+x}Y$  modulé le long de l'axe  $z$  avec  $x = 1/3$  avec le sous système [Y] comme référence

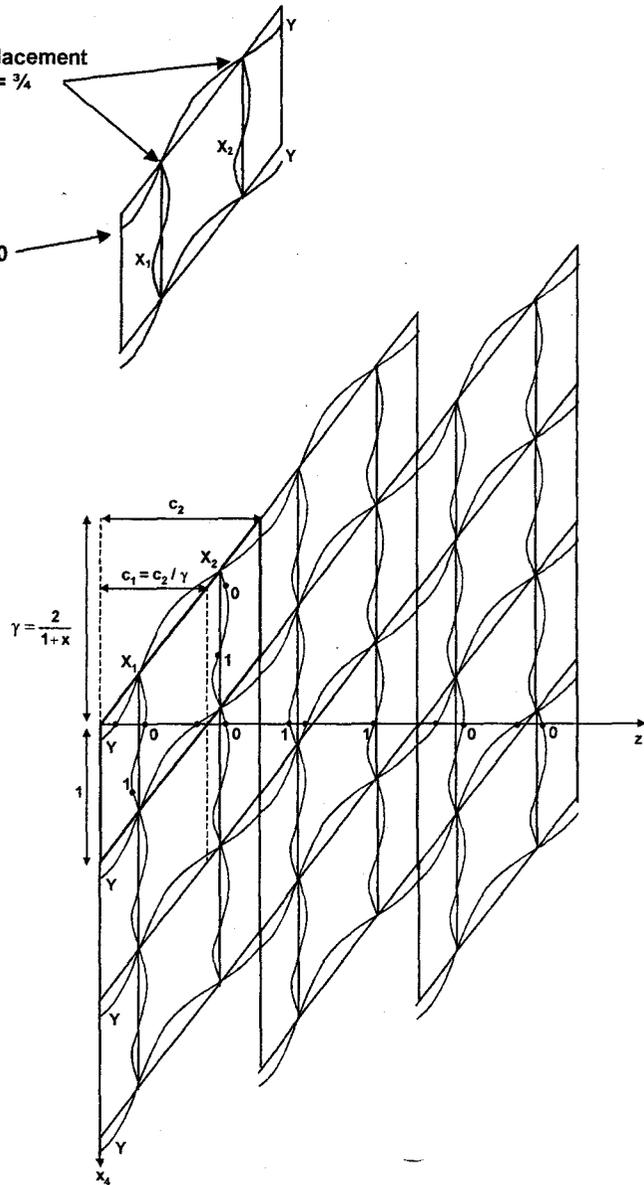


Figure D1.15 Projection dans le plan  $zx_4$  du même composite  $X_{1+x}Y$  mais avec le sous système [X] comme référence

## 8. Groupe de super espace

Les nombreuses études traitant d'un composé incommensurable appartenant à la famille  $A_{1+x}A_x'B_{1-x}O_3$  proposent, en accord avec les conditions d'extinctions observées, le groupe de super espace centrosymétrique  $R\bar{3}m(00\gamma)0s$  ( $Z = 3$ ) avec le sous-système  $[A', B]O_3$  pris comme référence [Evain 1998, Gourdon 1999, Zakhour-Nakhl 2000a, b et c, Zur Loye 2001, Stitzer 2001a, El Abed 2001b].

**Remarque sur le groupe de super espace  $R\bar{3}m(00\gamma)0s$ .**

La première partie correspond aux composantes externes du groupe de super espace formant le groupe tridimensionnel  $R\bar{3}m$ .

La deuxième partie donne les composantes du vecteur de modulation  $q = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^*$  (ici,  $\alpha = \beta = 0$ ).

Enfin, la troisième partie renseigne sur les translations dans  $R_4$  des éléments de symétrie  $\bar{3}$  et  $m$ . Le chiffre 0 indique qu'il n'y a pas de composante translatrice associée à l'axe hélicoïdal  $\bar{3}$  ; la lettre  $s$  signifie que le miroir  $m$  subit une translation de  $000\frac{1}{2}$  : la quatrième coordonnée  $x_4$  est translatée de  $\frac{1}{2}$ .

Les opérations de symétrie relatives au groupe de super espace  $R\bar{3}m(00\gamma)0s$  sont données dans le tableau 7.

$(E, 1   n_1 n_2 n_3 n_4)$	$(i, \bar{1}   0000)$
$(3_2^+, 1   0000)$	$(3_2^+, \bar{1}   0000)$
$(3_2^-, 1   0000)$	$(3_2^-, \bar{1}   0000)$
$(m_x, 1   000\frac{1}{2})$	$(2_x, \bar{1}   000\frac{1}{2})$
$(m_y, 1   000\frac{1}{2})$	$(2_y, \bar{1}   000\frac{1}{2})$
$(m_{xy}, 1   000\frac{1}{2})$	$(2_{xy}, \bar{1}   000\frac{1}{2})$
$+(E, 1   \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$	$+(E, 1   \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} 0)$

Tableau D1.7 Opérations de symétrie du groupe de superespace  $R\bar{3}m(00\gamma)0s$

La super opération de symétrie  $(3_2^+, 1 | 0000)$  signifie qu'il y a un axe d'ordre 3 parallèle à  $z$  dont la rotation est suivant le sens trigonométrique. Cet axe 3 est parallèle au

vecteur de modulation  $\bar{q}$  et donc ne le retourne pas (ce qui est symbolisé par le chiffre 1). Enfin, aucune translation n'est appliquée à cette opération de symétrie (cela est désigné par les 4 zéros).

La super opération de symétrie  $(2_{xy}, \bar{1} | 000 \frac{1}{2})$  signifie qu'il y a un axe d'ordre 2 parallèle à la direction  $[110]$  et antiparallèle à  $\bar{q}$  ( $\bar{1}$ ). Cet axe 2 est associé à une translation de  $\frac{1}{2}$  suivant  $x_4$ .

Le groupe de superspace  $R\bar{3}m(00\gamma)0s$  (avec  $[A', B]O_3$  comme sous-système de référence) conduit à une structure moyenne dans la maille  $(a, a, c_1)$  de groupe d'espace  $R\bar{3}m$ .

Les atomes  $A'$  et  $B$  sont localisés à l'origine tandis que les trois oxygènes sont distribués sur six positions  $(x \times \frac{1}{2})$  à moitié occupées dans le plan  $z = \frac{1}{2}$  formant un hexagone. Ces six positions moyennes d'oxygène peuvent être séparées en deux types : les oxygènes  $O_a$  et  $O_b$  constituant deux triangles équilatéraux qui correspondent aux deux orientations possibles des triangles  $O_3$  dans les colonnes  $[A'B]O_3$  (figure D1.16).

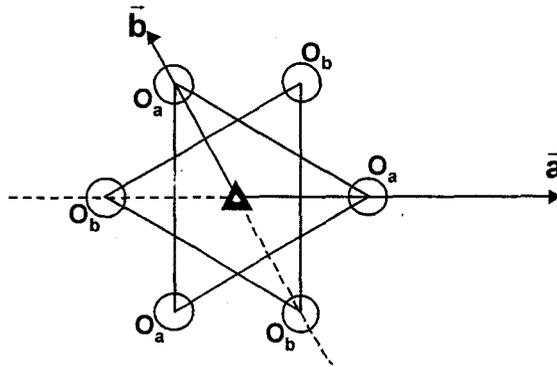


Figure D1.16 Représentation des positions atomiques des atomes d'oxygène de coordonnées  $x, x, \frac{1}{2}$

Le paragraphe ci-dessous expose, à partir des fonctions de modulation d'occupation des atomes  $A'$ ,  $B$  et  $O$ , le moyen de déterminer la séquence des octaèdres et des prismes au sein des colonnes uniquement en connaissant la valeur rationnelle de la composition  $x$ .

## V. LE SOUS-SYSTEME [A', B]O₃

### 1. Fonctions de modulation d'occupation des atomes d'oxygène

Les positions moyennes des atomes d'oxygène peuvent être décrites par une FMA d'occupation simple, se traduisant par une fonction de  $x$  qui est directement reliée à la séquence des octaèdres et des prismes le long de la colonne [A', B]O₃.

L'oxygène de type O_a de position moyenne ( $x, x, \frac{1}{2}$ ) est invariant par l'application de l'opération de symétrie  $(2_{xy}|000)$  et, par conséquent, sa FMA doit être invariante par l'opération du groupe de super espace  $(2_{xy}, \bar{1}|000\frac{1}{2})$ . On peut en déduire une relation entre les probabilités d'occupation de ces sites et la coordonnée interne  $x_4$  :

$$p^{O_a}(x_4) = p^{O_a}\left(-x_4 + \frac{1}{2}\right) \quad (1)$$

Cette relation implique que la fonction doit être symétrique par rapport à  $x_4 = \frac{1}{4}$  et  $x_4 = \frac{3}{4}$ .

La FMA d'occupation de l'atome O_b est traduite de  $\frac{1}{2}$  suivant  $x_4$  par rapport à O_a [Perez-Mato 1999] :

$$p^{O_b}(x_4) = p^{O_a}\left(x_4 - \frac{1}{2}\right)$$

D'après les caractéristiques structurales des phases  $A_{1+x}A'_xB_{1-x}O_3$ , l'occupation des sites O_a et O_b est exclusive c'est-à-dire que les sites sont soit totalement occupés soit totalement vides. De ce principe, il est facile d'imaginer une FMA simple de l'occupation des atomes d'oxygène O_a ( $p^{O_a}(x_4)$ ) compatible à la fois avec (1) et avec la condition que la moitié des sites oxygène est occupée par O_a  $\langle p^{O_a} \rangle = \frac{1}{2}$ .

Celle-ci est  $p^{O_a}(x_4) = 1$  lorsque  $0 < x_4 < \frac{1}{2}$

$p^{O_a}(x_4) = 0$  lorsque  $\frac{1}{2} < x_4 < 1$

Cette modulation d'occupation des sites oxygène est une fonction de type créneau. Celle-ci est caractérisée par deux paramètres : son centre  $\hat{x}_4$  et sa largeur  $\Delta$ . La figure D1-17 propose une représentation schématique de cette FMA d'occupation dans le plan ( $z, x_4$ ). Le schéma a été construit pour une composition  $x = \frac{1}{3}$  ( $\gamma = \frac{2}{3}$ ).



La distribution des oxygènes  $O_a$  et  $O_b$  le long de  $z$  est telle que la séquence peut être formée de deux type de polyèdres :

- Si elle comporte des triangles consécutifs  $O_a-O_b$  ou  $O_b-O_a$ , un octaèdre avec deux orientations possibles est créé.
- Si elle est constituée de triangles successifs  $O_a-O_a$  ou  $O_b-O_b$ , un prisme avec deux orientations différentes est formé.

## 2. Fonctions de modulation d'occupation des atomes A' et B

Sachant que tous les octaèdres sont occupés par les atomes B et que tous les atomes A' sont localisés dans les prismes, la FMA d'occupation pour les atomes A' et B peut-être déterminée (figure D1.17) :

Le long de la coordonnée interne  $x_4$ , la proportion de chaque type de polyèdres peut-être estimée en accord avec la composition. Nous avons une fraction  $\frac{1-x}{2}$  d'atomes B à l'intérieur d'un octaèdre  $O_a-O_b$  et la même fraction pour les octaèdres  $O_b-O_a$ . Les atomes A' à l'intérieur des prismes  $O_a-O_a$  et  $O_b-O_b$  ont une fraction de  $\frac{x}{2}$  dans chaque situation. Les conditions de symétrie du groupe de super espace implique que les intervalles respectifs  $\frac{1-x}{2}$  et  $\frac{x}{2}$  des octaèdres et des prismes doivent être à la fois de périodicité  $\frac{1}{2}$  et doivent être symétrique par rapport à  $x_4 = 0$  et  $x_4 = \frac{1}{2}$ . La distribution le long de  $x_4$  des différents types de coordination est également représentée sur la figure D1.17. Le nombre discret de points correspond aux valeurs de  $x_4$  données par  $x_4 = \frac{2}{3}n + \phi$  avec  $n = 0, 1, 2$ , ces valeurs étant associées aux mailles moyennes consécutives le long de  $z$ .

Remarque. La valeur  $x = \frac{1}{3}$  est une valeur particulière car les intervalles prismes de deux mailles consécutives ne se chevauchent pas. On rencontre cette caractéristique lorsque la largeur de la région octaédrique  $\left(\frac{1-x}{2}\right)$  est multiple de la largeur de la région prisme  $\left(\frac{x}{2}\right)$  qui se traduit par  $x = \frac{1}{n}$  avec  $n$  un entier.

A partir de ce schéma, il est possible de déterminer la séquence des octaèdres et des prismes.

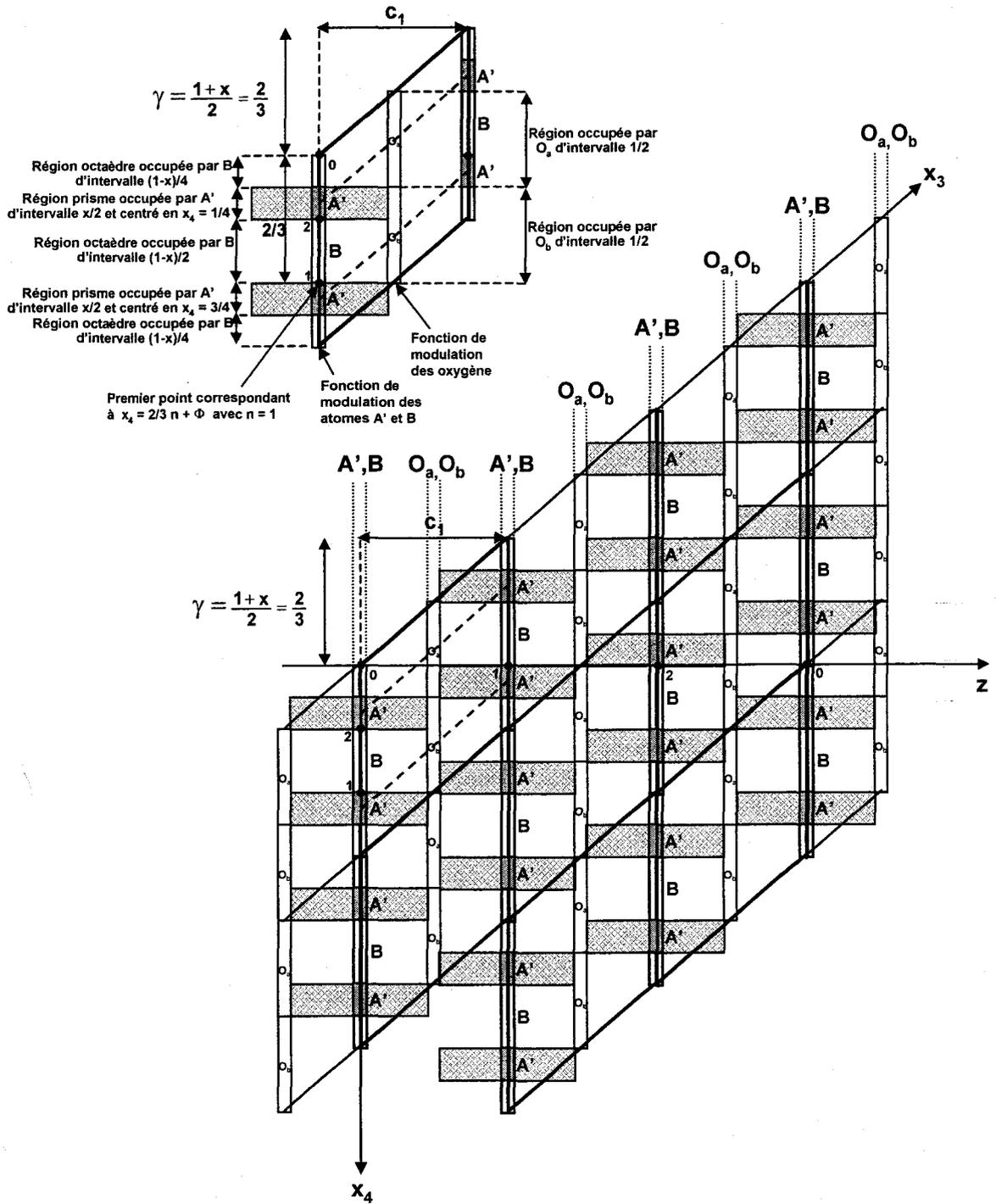


Figure D1.17 Projection dans le plan  $zx_4$  ( $x = 1/3, \gamma = 2/3$ ) des fonctions de modulation du sous-système  $[A', B]O_3$ . En encart, une maille élémentaire est présentée avec le détail des fonctions de modulation d'occupation

### 3. Séquence des octaèdres et des prismes

Considérons le cas commensurable  $x = \frac{1}{3}$  ( $\gamma = \frac{2}{3}$ ) de la figure D1.17. Les valeurs des FMAs des atomes A' et B à considérer dans la structure physique tridimensionnelle sont celles à  $x_4 = \left(\frac{2}{3}\right)n + \Phi$  avec  $n = 0, 1, 2$ .

Du jeu des fonctions créneau décrites dans la figure D1.17 et reprise dans la figure D1.18, il est facile de déduire la séquence des octaèdres et des prismes dans la colonne : 2 octaèdres – 1 prisme. En fonction de la phase initiale, la séquence est soit Oct_{b-a} - Pr_{a-a} - Oct_{a-b} soit Oct_{b-a} - Oct_{a-b} - Pr_{b-b}. Ces deux séquences sont équivalentes.

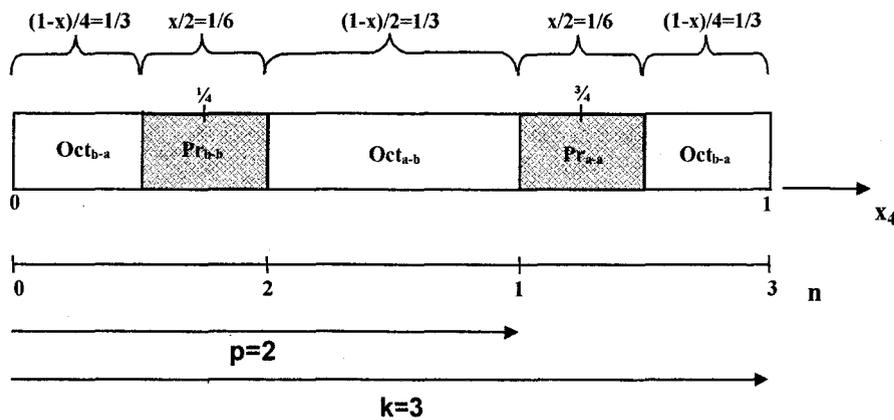


Figure D1.18 Représentation schématique des régions prismes et octaèdres formées des atomes d'oxygène O_a et O_b le long de la coordonnée  $x_4$  d'une colonne [A', B]O₃ pour  $x = 1/3$

Si  $x$  n'est pas exactement égal à  $\frac{1}{3}$  mais très proche de cette valeur, d'après la construction du super espace, nous pouvons remarquer que la séquence le long de la colonne ne sera pas fondamentalement différente.

Considérons un autre cas, par exemple  $x = \frac{1}{4}$  ( $\gamma = \frac{5}{8}$ ), la séquence dans la colonne à partir des FMAs d'occupation dans le super espace est 3oct – 1pr, la période étant deux fois cette séquence : (Oct_{b-a} - Oct_{a-b} - Pr_{b-b} - Oct_{b-a})-( Oct_{a-b} - Oct_{b-a} - Pr_{a-a} - Oct_{a-b}) (figure D1.19).

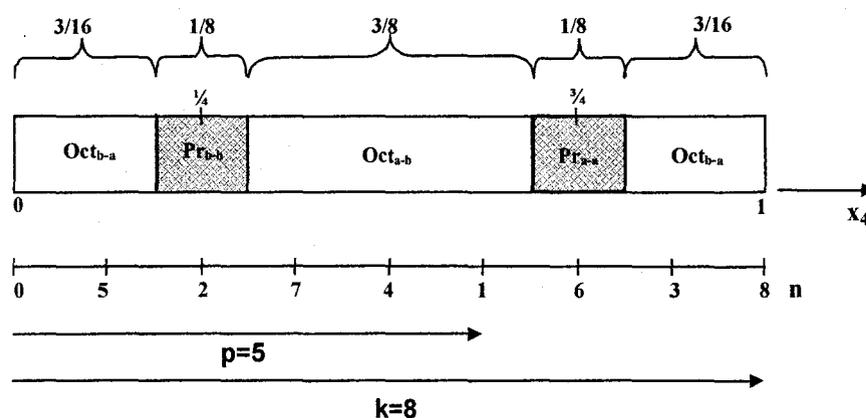


Figure D1.19 Représentation schématique des régions prismes et octaèdres formées des atomes d'oxygène  $O_a$  et  $O_b$  le long de la coordonnée  $x_4$  d'une colonne  $[A', B]O_3$  pour  $x = 1/4$

La règle suivante est toujours respectée : pour les valeurs de  $\gamma$  avec un dénominateur pair, la période contient deux unités de séquence équivalentes tandis que pour les valeurs de  $k$  impairs, la période coïncide avec une unité de séquence unique.

Si on considère maintenant le cas  $x = \frac{2}{7}$  ( $\gamma = \frac{9}{14}$ ) et la succession des points  $(\frac{9}{14})n + \Phi$  ( $n=0, 1, \dots, 13$ ), la séquence est alors (3oct 1pr 2oct 1pr)  $\times 2$ , la période contenant deux unités de séquence ( $k$  pair) (figure D1.20).

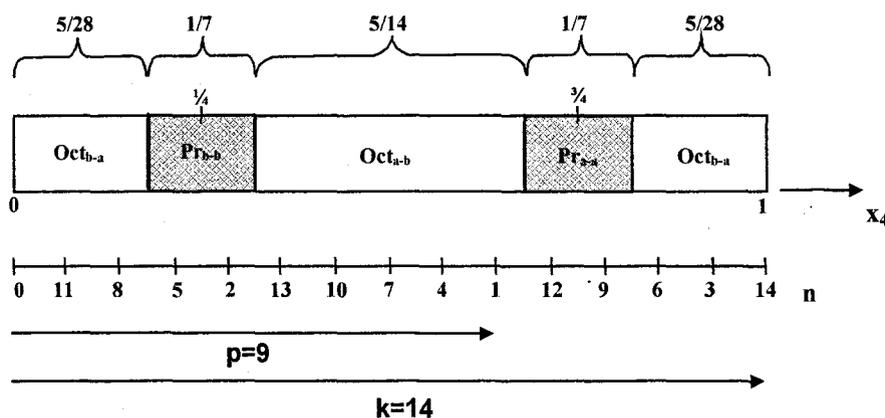


Figure D1.20 Représentation schématique des régions prismes et octaèdres formées des atomes d'oxygène  $O_a$  et  $O_b$  le long de la coordonnée  $x_4$  d'une colonne  $[A', B]O_3$  pour  $x = 2/7$

Cette séquence est en fait la juxtaposition des unités de séquence correspondant à  $x = \frac{1}{3}$  et  $x = \frac{1}{4}$  que l'on symbolisera par la suite  $\frac{1}{3} \oplus \frac{1}{4}$  et que l'on peut déterminer à l'aide de l'arbre de Farey.

#### 4. Arbre de Farey

Ce concept permet de déterminer avec précision la séquence octaèdres/prismes si on considère que le cas rencontré est un cas commensurable. Elle permet en effet de se rapprocher le plus possible d'une valeur irrationnelle à l'aide d'une séquence de plusieurs rationnels plus simples.

Les FMA d'occupation des oxygènes peuvent être ainsi retrouvées en utilisant l'arbre de Farey (figure D1.21) [The Farey series 1950].

Si la composante du vecteur de modulation  $\gamma$  est égale à  $\frac{n}{m}$  ( $n$  et  $m$  entiers), celle-ci

peut-être déduite de deux fractions  $\frac{n_1}{m_1}$  et  $\frac{n_2}{m_2}$  directement situées au niveau inférieur dans

l'arbre de Farey de telle manière que  $\frac{n}{m} = \frac{n_1 + n_2}{m_1 + m_2}$  ; la séquence des octaèdres et des prismes

dans les colonnes sera simplement la juxtaposition des séquences correspondant aux valeurs

de  $x = \frac{n_1}{m_1}$  et  $x = \frac{n_2}{m_2}$ . Pour des valeurs irrationnelles de  $x$ , la séquence aperiodique

correspondante peut-être approchée à travers des fractions successives de plus en plus proches de la valeur de  $x$  jusqu'à la précision voulue.

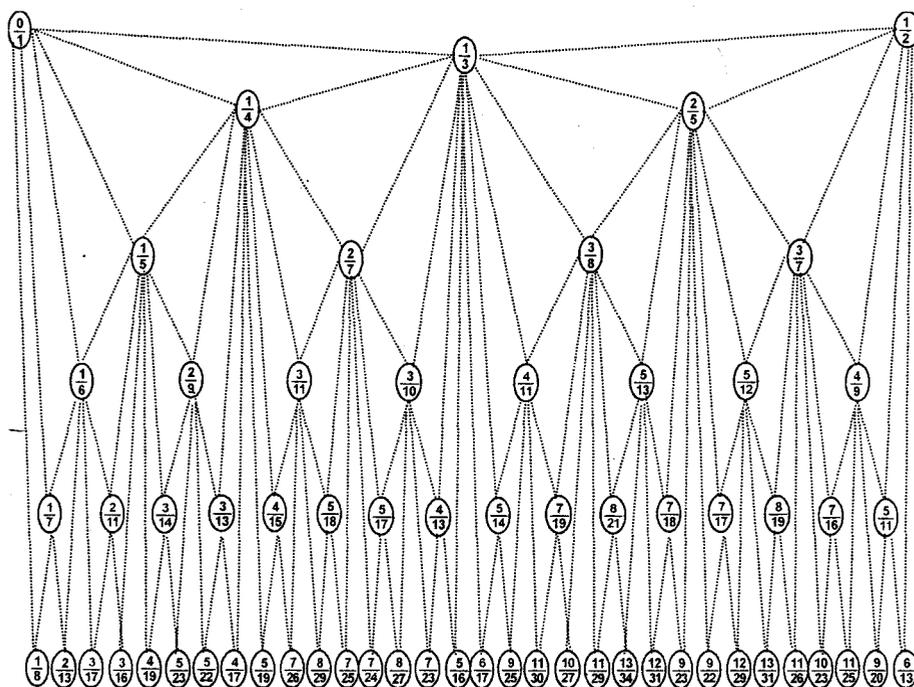


Figure D1.21 Représentation de l'arbre de Farey dans l'intervalle  $[x = 0, \frac{1}{2}]$

**Exemple**

Considérons une structure composite dont le rapport  $c_1 / c_2$  est égal à  $\gamma = 0,6310$ , ce qui correspond à  $x = 0,2620$ . La valeur rationnelle la plus proche est  $x = 5/19 (= 0,2631)$ .

Cette séquence est la juxtaposition des séquences  $\frac{1}{4} \oplus \frac{1}{4} \oplus \frac{1}{4} \oplus \frac{1}{4} \oplus \frac{1}{3}$  déduite de l'arbre de Farey et représentée schématiquement ci-dessous.

$$\begin{array}{c} \frac{5}{19} = \frac{1}{4} \oplus \frac{4}{15} \\ \quad \downarrow \\ \quad \frac{1}{4} \oplus \frac{3}{11} \\ \quad \quad \downarrow \\ \quad \quad \frac{1}{4} \oplus \frac{2}{7} \\ \quad \quad \quad \downarrow \\ \quad \quad \quad \frac{1}{4} \oplus \frac{1}{3} \end{array}$$

**VI. CONCLUSION DE LA BIBLIOGRAPHIE****1. Séquences octaèdres / prismes dans les colonnes recensées dans la littérature**

A l'aide des séquences de même type que celles des figures D1.18, 19 ou 20 et de l'arbre de Farey (figure D1.21), on peut désormais déterminer n'importe quelle séquence connaissant la composition  $x$  ( $x = p / k$ ) du composite en considérant la structure commensurable avec  $\gamma = c_1 / c_2$  (tableau D1.8). L'entier  $p$  correspond au nombre de prismes et la différence  $k-p$  représente le nombre d'octaèdres. De plus, si le dénominateur de  $\gamma$  est pair, la séquence est doublée, sinon elle est unique. Pour connaître facilement la séquence des octaèdres et des prismes dans les cas où  $p$  est différent de 1, la colonne «  $\Sigma 1/k_n$  » donne la somme des fractions en  $1/k$  déduite de l'arbre de Farey.

m	n	Composés	x	$\gamma$	« $\Sigma 1/k_n$ »	Séquence	Références
1	0	Ba ₃ Ni ₃ O ₉	0	1/2		$\infty$ Oct	Takeda 1976
0	1	Sr ₃ NiRhO ₆	1/2	3/4		(1Oct-1Pr) $\times$ 2	Stitzer 2002
1	1	Sr ₆ Rh ₅ O ₁₅	1/5	3/5		4Oct-1Pr	Stitzer 2001a
1	2	Sr ₉ Ni ₇ O ₂₁	2/7	9/14	1/4 $\oplus$ 1/3	(3Oct-1Pr-2Oct-1Pr) $\times$ 2	Evain 1998
1	3	Sr ₄ Mn ₂ NiO ₉	1/3	2/3		2Oct-1Pr	El Abed 2001a
2	1	Ba ₉ Co ₈ O ₂₄	1/8	9/16		(7Oct-1Pr) $\times$ 2	Boulahya 1999b
2	1	Ba ₉ Rh ₈ O ₂₄	1/8	9/16		(7Oct-1Pr) $\times$ 2	Stitzer 2001b
2	3	Ba ₅ Mn ₃ PdO ₁₂	1/4	5/8		(3Oct-1Pr) $\times$ 2	Battle 1999
2	3	Ba ₅ CuIr ₃ O ₁₂	1/4	5/8		(3Oct-1Pr) $\times$ 2	Blake 1998 Blake 1999
2	3	Sr ₅ Co ₄ O ₁₂	1/4	5/8		(3Oct-1Pr) $\times$ 2	Boulahya 1999a
3	2	Ba ₁₅ Co ₁₃ O ₃₉	2/13	15/26	1/7 $\oplus$ 1/6	(6Oct-1Pr-5Oct-1Pr) $\times$ 2	
3	4	Sr ₂₁ Co ₁₇ O ₅₁	4/17	21/34	1/5 $\oplus$ 1/4 $\oplus$ 1/4 $\oplus$ 1/4	(4Oct-1Pr-3Oct-1Pr-3Oct-1Pr-3Oct-1Pr) $\times$ 2	Boulahya 2000
3	5	Sr ₂₄ Co ₁₉ O ₅₇	5/19	12/19	1/4 $\oplus$ 1/4 $\oplus$ 1/4 $\oplus$ 1/4 $\oplus$ 1/3	3Oct-1Pr-3Oct-1Pr-3Oct-1Pr-3Oct-1Pr-2Oct-1Pr	Gourdon 1999
4	3	(Ba _{0.5} Sr _{0.5} ) ₇ Co ₆ O ₁₈	1/6	7/12		(5Oct-1Pr) $\times$ 2	Boulahya 1999b
4	3	Ba ₇ Mn ₃ PdO ₁₈	1/6	7/12		(5Oct-1Pr) $\times$ 2	Battle 1999
4	3	Ba ₇ Rh ₅ CuO ₁₈	1/6	7/12		(5Oct-1Pr) $\times$ 2	Zakhour-Nakhl 2000a
5	3	Ba ₈ Co ₇ O ₂₁	1/7	4/7		6Oct-1Pr	Boulahya 1999b
5	3	Ba ₈ CoRh ₆ O ₂₁	1/7	4/7		6Oct-1Pr	Zur Loye 2001
5	9	Sr ₁₄ Co ₁₁ O ₃₃	3/11	7/11	1/4 $\oplus$ 1/4 $\oplus$ 1/3	3Oct-1Pr-3Oct-1Pr-2Oct-1Pr	Gourdon 1999 Boulahya 2000
5	9	Ba ₁₄ Cu ₃ Ir ₈ O ₃₃	3/11	7/11	1/4 $\oplus$ 1/4 $\oplus$ 1/3	3Oct-1Pr-3Oct-1Pr-2Oct-1Pr	Blake 1998 Zakhour-Nakhl 2000b
7	3	Ba ₁₀ Co ₉ O ₂₇	1/9	5/9		8Oct-1Pr	El Abed 2001b
7	9	Ba ₁₆ Cu ₃ Ir ₁₀ O ₃₉	3/13	8/13	1/5 $\oplus$ 1/4 $\oplus$ 1/4	4Oct-1Pr-3Oct-1Pr-3Oct-1Pr	Blake 1998 Blake 1999
8	9	Ba ₁₇ Ni ₃ (Ni _{0.51} Pt _{0.49} ) ₁₁ O ₄₂	3/14	17/28	1/5 $\oplus$ 1/5 $\oplus$ 1/4	(4Oct-1Pr-4Oct-1Pr-3Oct-1Pr) $\times$ 2	Zakhour-Nakhl 2000c
15	7	Ba ₆₆ Co ₅₉ O ₁₇₇	7/59	33/59			Boulahya 2000

Tableau D1.8 Séquences octaèdres/prismes des composés de formulation générale A_{1+x}A'_xB_{1-x}O₃ définis par  $\gamma = (1+x)/2$

## 2. Groupe d'espace 3D pour les superstructures

Quelle que soit la structure composite A_{1+x}A'_xB_{1-x}O₃ considérée avec comme système de référence le sous-système [A', B]O₃, le super groupe d'espace choisi (R $\bar{3}$ m(00 $\gamma$ )0s) est toujours le même et est indépendant de la valeur de  $\gamma$ .

La façon élégante de traiter des systèmes de ce type est d'utiliser le formalisme 4D qui permet de travailler dans une maille de base perturbée périodiquement par les FMAs (fonctions créneaux et dents de scie). Le programme JANA 2000 permet ce type d'affinement mais, faute de temps, nous n'avons pas pu approfondir dans cette direction. En revanche, la connaissance de la séquence octaèdres/prismes permet, sans problème majeur, de réaliser une approche structurale en 3D.

Dans ce cas, l'affinement de la surstructure s'effectue dans la grande maille de paramètres  $a = b \sim 10 \text{ \AA}$  et  $c_s = k c_1 = p c_2$ . Les groupes d'espace 3D possibles pour les structures commensurables peuvent être déduits à partir du super groupe d'espace ainsi que de la phase initiale  $\Phi$  [Perez-Mato 1999]. Rappelons que  $\Phi$  correspond à l'origine de la FMA et que le choix de plusieurs valeurs de  $\Phi$  est comparable à un changement d'origine de ces fonctions. Ces groupes sont indiqués dans le tableau D1.9 en fonction de la valeur de  $\gamma$  (ou  $x$ ).

$\gamma = p / k$	$\Phi$	G. S.	$\Phi$	G. S.
$p = 3n, k \text{ pair}$	0 [1/k]	$R\bar{3}c$	1/2k [1/k]	$R\bar{3}c$
$p = 3n, k \text{ impair}$	0 [1/2k]	$R\bar{3}$	1/4 [1/2k]	R32
$p \neq 3n, k \text{ pair}$	0 [1/3k]	$P\bar{3}c$	1/6k [1/3k]	$P\bar{3}c$
$p \neq 3n, k \text{ impair}$	0 [1/6k]	$P\bar{3}$	1/4 [1/6k]	P321

**Tableau D1.9** Groupes d'espace 3D pour les structures commensurables ( $q = \gamma c^*$ ) déduits du super groupe d'espace  $R\bar{3}m(00\gamma)0s$  et fonction de la phase initiale  $\Phi$

Les structures de  $Sr_6Rh_5O_{15}$  ( $x = 1/5$ ) et  $Sr_9Ni_7O_{21}$  ( $x = 2/7$ ) ont été résolues à la fois en 3D et 4D [Stitzer 2001a et Evain 1998 respectivement]. Les résultats obtenus sont équivalents.  $Sr_4Mn_2NiO_9$  ( $x = 1/3$ ) n'a été affiné qu'en 3D [El Abed 2001a]. Il est important de noter qu'une résolution 3D n'est possible que si le nombre d'atomes indépendants, c'est-à-dire le nombre de paramètres à affiner en 3D, reste raisonnable (afin de conserver un rapport nombre de réflexions indépendantes divisées par le nombre de paramètres affinés, au moins, supérieur à 10). Ceci est respecté si la structure est composée d'un nombre de couches relativement peu élevé (paramètre  $c_s$  faible) ou si le groupe d'espace 3D déduit du tableau D1.9 est un groupe de symétrie R qui limite le nombre de paramètres à affiner. Dans certains cas, des contraintes géométriques déduites de la connaissance des deux sous-systèmes

indépendants peuvent limiter le nombre de paramètres à affiner. Si le nombre de paramètres à affiner est trop grand, une résolution en 4D s'impose puisque, quelle que soit la valeur du vecteur de modulation, le nombre d'atomes indépendants reste constant.

Nous présentons dans la partie suivante les trois monocristaux préparés par électrosynthèse et appartenant à la famille  $\text{Ba}_{1+x}\text{Mn}_x\text{Na}_{1-x}\text{O}_3$ .

# **PARTIE D2**

## **APPLICATION DANS LE SYSTEME Ba-Mn-Na-O**

## PARTIE D2. APPLICATION DANS LE SYSTEME Ba-Mn-Na-O

### I. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 1. Synthèse des monocristaux

Par électrolyse d'un mélange de  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnO}_2$  dans 10 g de soude fondue à  $800^\circ\text{C}$ , des monocristaux ont pu être préparés. Une feuille de nickel et une feuille de platine jouent respectivement le rôle d'anode et de cathode. Les produits de départ sont broyés et placés avec des pastilles de soude dans un creuset en alumine. Celui-ci est descendu à l'intérieur d'un four et chauffé à  $800^\circ\text{C}$ . Quand la consigne est atteinte, elle est maintenue constante et les électrodes sont plongées dans le bain fondu. L'électrolyse est effectuée à potentiel constant (2,2 V) correspondant à un courant de 20 mA. 24 heures plus tard, le potentiostat est coupé, les électrodes sont retirées du bain et refroidies à température ambiante. Les cristaux, récupérés sur la cathode, sont isolés puis lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol.

Une analyse EDS sur plusieurs monocristaux confirme la présence de sodium, de baryum et de manganèse dans ces phases.

Trois monocristaux de couleur noire et de forme assez mal définie, sont sélectionnés pour effectuer une étude structurale.

#### 2. Collecte des données

Pour les trois monocristaux, la maille obtenue est hexagonale mais les paramètres sont différents :  $a = 10,006(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,210(3) \text{ \AA}$  ;  $a = 9,990(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 37,74(1) \text{ \AA}$  ;  $a = 10,020(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 46,01(2) \text{ \AA}$ .

Les intensités des trois monocristaux ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Bruker AXS SMART CCD-1K. Pour les deux premiers monocristaux, un total de 3 x 600 photos a été collecté ( $\omega$ -scan, 20 secondes par photos, par pas de  $0,3^\circ$  pour trois valeurs

différentes de  $\varphi$ ) avec une distance détecteur / cristal de 45 mm. Seule une recherche de maille a été effectuée pour le troisième monocristal.

Les intensités sont extraites des photos collectées en utilisant le programme Saint + 6,02 [Saint + 1998]. Pour chaque enregistrement, une correction d'absorption basée sur la morphologie du cristal a été réalisée à l'aide du programme Xprep contenu dans la chaîne de logiciels ShelXTL [Sheldrick 1998]. Le jeu de données obtenu est ensuite recorrecté de l'absorption liée au détecteur à l'aide du programme SADABS [Saint + 1998]. L'affinement est effectué à l'aide du logiciel JANA2000.

## II. LA PHASE $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$

### 1. Données cristallographiques

La phase  $\text{Ba}_4\text{NaMn}_2\text{O}_9$  de paramètres de maille hexagonaux  $a = 10,006(2)$  Å et  $c = 8,210(3)$  Å correspond au membre  $m = 1$  et  $n = 3$  de la famille  $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$  (tableau D1.3) et au terme  $x = 1/3$  de la famille  $A_{1+x}A'_xB_{1-x}O_3$  avec  $A = \text{Ba}$ ,  $A' = \text{Na}$  et  $B = \text{Mn}$ .

La structure peut être décrite en terme de structure composite avec deux sous-systèmes ayant le même paramètre  $a$  mais un paramètre  $c$  différent. Le premier  $c_1$  correspond au sous-système  $[\text{Na}, \text{Mn}]O_3$  et le second  $c_2$  correspond au sous-système  $[\text{Ba}]$ . Ces deux sous-systèmes interagissent l'un avec l'autre conduisant à un vecteur de modulation  $00\gamma$  avec  $\gamma = c_1/c_2 = (1+x)/2$  si le sous-système  $[\text{Na}, \text{Mn}]O_3$  est choisi comme référence. Les paramètres  $c_1$  et  $c_2$  sont affinés à partir du logiciel RLatt [RLatt 2000] qui permet d'isoler les réflexions  $00(L=3n)$  (correspondant au sous-système  $[\text{Na}, \text{Mn}]O_3$ ) et  $00(L=2n)$  (correspondant au sous-système  $[\text{Ba}]$ ), ce qui conduit à  $c_1 = 2,758(9)$  et  $c_2 = 4,129(4)$ . La valeur expérimentale de  $\gamma$  est 0,6680 qui est très proche de  $\gamma = 2/3$  (0,6667).

Le paramètre de maille de la surstructure correspondante est  $c_s = 3 c_1 = 2 c_2$ .

La relation entre les indices de Miller de la surstructure  $(hkL)$  et les quatre indices de Miller de la structure composite  $(hk/m)$  est  $L = 3 l + 2 m$ .

## 2. Indexation dans les sous-réseaux

Les figures D2.1a-d montrent les strates  $hk(L=0)$ ,  $hk(L=1)$ ,  $hk(L=2)$  et  $hk(L=3)$  reconstruites à partir des intensités après intégration.

Sur les strates  $hk(L=3n$  avec  $n \neq 0$ ), qui sont les strates  $hk1$  dans la maille de paramètre  $c_1$ , toutes les réflexions peuvent s'indexer dans un réseau R de type soit obverse ( $-h+k+l = 3n$ ) soit reverse ( $h-k+l = 3n$ ) (exemple :  $2\ 1\ 1$   $-h+k+l = 0$ ,  $1\ 2\ 1$   $h-k+l = 0$ ). Par conséquent, le réseau du sous-système  $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$  est R mais avec une macle de type obverse / reverse.

Sur les strates  $hk(L=2n)$  qui sont les strates  $hk1$  dans la maille de paramètre  $c_2$ , les réflexions les plus intenses (générées par le réseau baryum) sont P (exemple :  $111$   $h-k+l = 1 \neq 3n$  et  $-h+k+l = 1 \neq 3n$ ). Le réseau du sous-système  $[\text{Ba}]$  est P.

Dans la maille  $(a, c_s)$ , l'ensemble des réflexions montre un réseau primitif.

## 3. Indexation en 4 dimensions

La strate  $hk(L=0)$  contient des réflexions fondamentales des sous-systèmes  $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$  et  $[\text{Ba}]$ , voire des réflexions satellites  $hk\bar{2}3$  ou  $hk2\bar{3}$  du troisième ordre ( $|m|=3$ ). Les réflexions les plus intenses appartiennent au sous-système  $[\text{Ba}]$  de par le facteur de diffusion du baryum par rapport à celui du manganèse ou de l'oxygène.

La strate  $hk(L=1)$  est composée de réflexions satellites  $hk1\bar{1}$  du premier ordre.

La strate  $hk(L=2)$  est formée de réflexions fondamentales du sous-système  $[\text{Ba}]$   $hk01$  mais aussi de réflexions satellites d'intensité plus faible du deuxième ordre  $hk2\bar{2}$ .

La strate  $hk(L=3)$  comporte des réflexions fondamentales du sous-système  $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$   $hk10$ .

La construction des réseaux réciproques est donnée sur la figure D1.10.

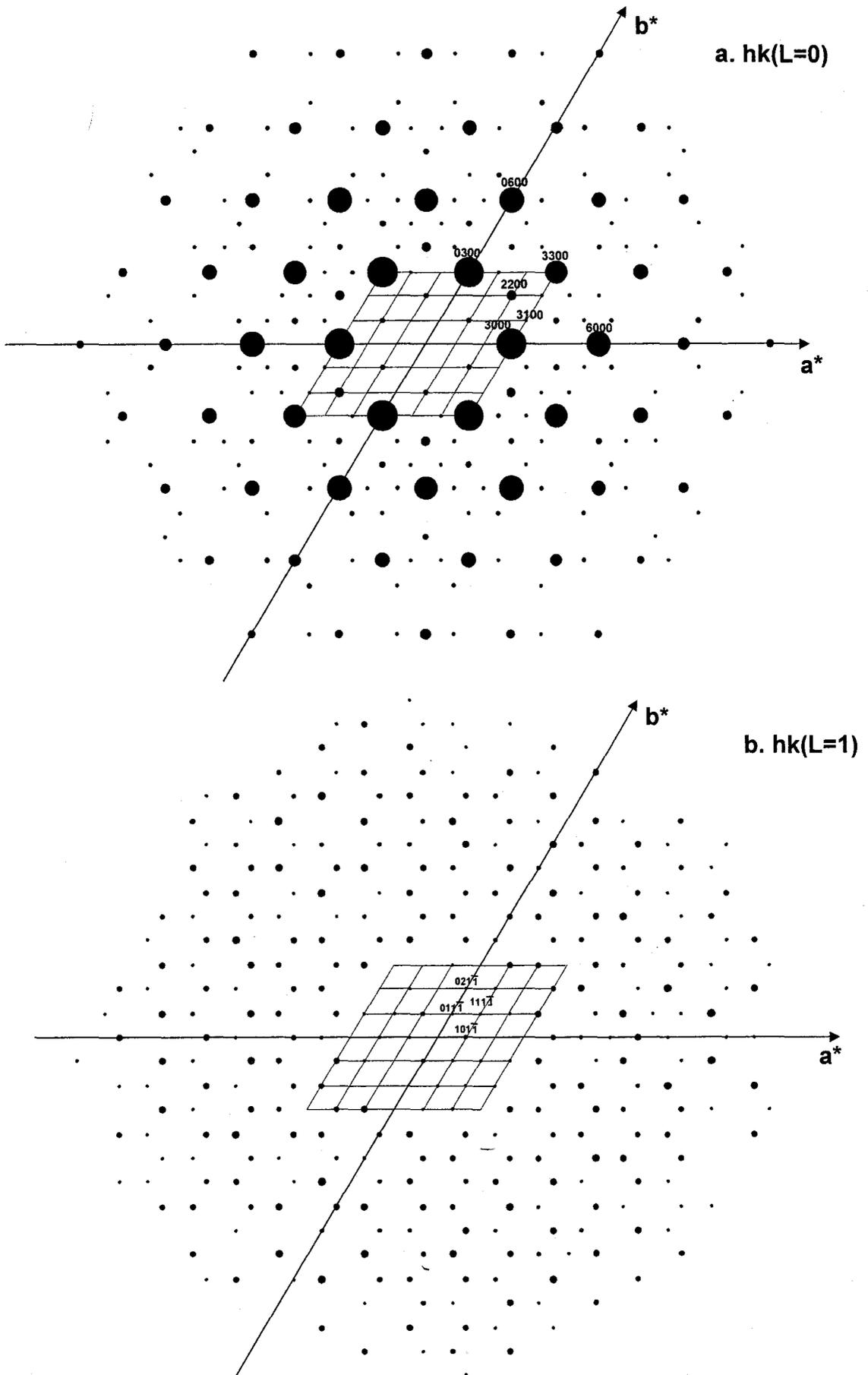


Figure D2.1a, b Strate  $hk(L=0)$  (a) et strate  $hk(L=1)$  (b) dans la maille  $a = b = 10,006 \text{ \AA}$

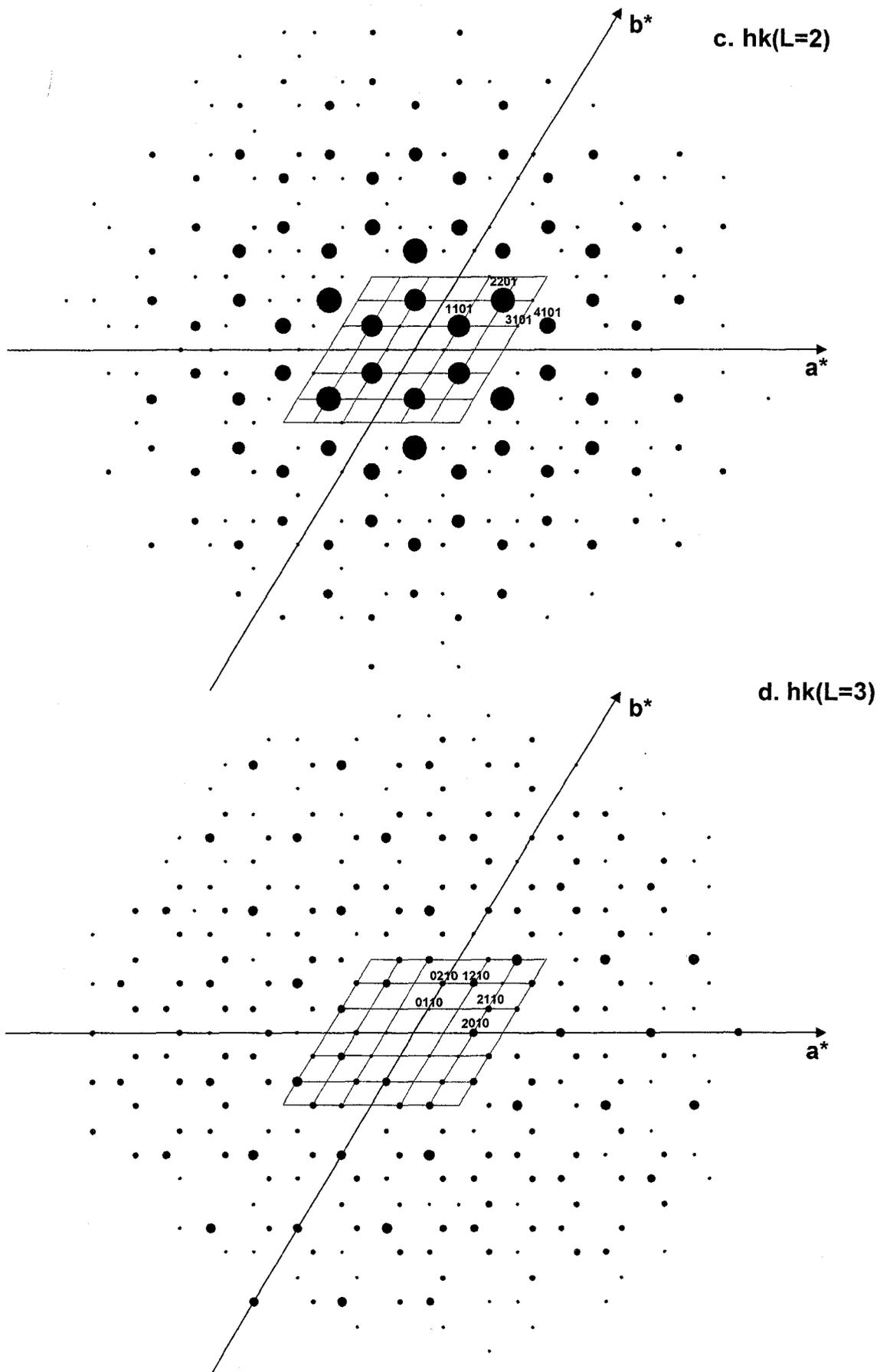


Figure D2.1c, d Strate  $hk(L=2)$  (c) et strate  $hk(L=3)$  (d) dans la maille  $a = b = 10,006 \text{ \AA}$

#### 4. Affinement de la structure 3D

Les données cristallographiques, les conditions de mesure des intensités et les résultats de l'affinement structural de  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$  sont donnés dans le tableau D2.1 en annexe.

La structure 3D a été résolue dans le groupe d'espace P321. La valeur  $x = 1/3$  correspond à l'enchaînement d'un prisme et d'un dimère à l'intérieur des colonnes (figure D2.2). Plusieurs phases adoptent le même type de structure (tableau D1.3). Le tableau D2.2 donne les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope affinés.

Les positions atomiques introduites au début de l'affinement sont celles déduites de la structure de  $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$  (même valeur de  $x$ ) en considérant les atomes de manganèse au centre des octaèdres et les atomes de sodium au milieu des prismes [El Abed 2001a]. Contrairement au cas de  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{NiO}_9$ , aucun éclatement d'atomes dans les polyèdres de coordination n'a été considéré. En considérant l'agitation thermique isotrope de tous les atomes, le facteur d'accord converge vers  $R = 5,78\%$  ( $R_w = 6,05\%$ ). L'introduction de la matrice de macle traduisant le mélange de réflexions obverse et reverse conduit à  $R = 5,70\%$  ( $R_w = 5,76\%$ ) avec un taux de macle proche de 20%. Un calcul de Fourier différence montre un pic proche de Na2 en 0 0 0,07. L'introduction d'un atome de sodium partiellement rempli n'améliore pas le facteur d'accord. De plus, le facteur d'agitation thermique étant négatif, l'atome Na n'est pas conservé dans l'affinement. Certains coefficients d'agitation thermique anisotrope étant négatifs pour Ba3, l'ensemble de l'agitation thermique est considéré comme isotrope. D'autre part,  $U(\text{O5})$  étant négatif, celui-ci est contraint à la même valeur que O4, oxygène appartenant à la même colonne. De même, les facteurs de température des oxygène O1, O2 et O3 de la colonne en 1/3, 2/3 sont également contraints à la même valeur. Finalement, le facteur d'accord obtenu est  $R = 5,70\%$  ( $R_w = 5,79\%$ ). La stœchiométrie déduite de l'étude structurale est  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$ .

**Remarque.** Les densités électroniques finales sont élevées ( $10 / -5 \text{ e.Å}^{-3}$ ), ce qui signifie que des informations structurales ne sont pas prises en compte dans la structure finale.

Atome	Site	Occupation	x	y	z	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Ba1	6g	1	0,0229(5)	0,6870(4)	0,2485(6)	0,0119(7)
Ba2	3f	1	0,322(2)	0	1/2	0,053(4)
Ba3	3e	1	0,3454(5)	0	0	0,0042(9)
Mn1	2d	1	1/3	2/3	0,096(2)	0,004(3)
Mn2	2d	1	1/3	2/3	0,434(2)	0,002(2)
Mn3	2c	1	0	0	0,355(3)	0,029(6)
Na1	2d	1	1/3	2/3	-0,266(5)	0,013(8)
Na2	1a	1	0	0	0	0,03(2)
O1	6g	1	0,348(4)	-0,178(4)	0,253(6)	0,009(4) ^a
O2	6g	1	0,318(4)	0,503(4)	-0,054(5)	0,009(4) ^a
O3	6g	1	0,357(4)	-0,479(4)	0,521(4)	0,009(4) ^a
O4	6g	1	0,014(5)	0,162(5)	0,221(5)	0,016(8) ^b
O5	3f	1	0	-0,152(8)	1/2	0,016(8) ^b

Tableau D2.2 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope  $U_{\text{iso}}$  de  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$  ( $a = 10,006(2)$  Å,  $c = 8,210(3)$  Å, G. S. P321)

^a  $U_{\text{iso}}(\text{O}_1) = U_{\text{iso}}(\text{O}_2) = U_{\text{iso}}(\text{O}_3)$       ^b  $U_{\text{iso}}(\text{O}_4) = U_{\text{iso}}(\text{O}_5)$

### 5. Affinement dans le groupe d'espace P3 + contraintes

Rappelons que, d'après les strates  $hk(L=3n$  avec  $n \neq 0$ ), le réseau du sous-système  $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$  dans la maille ( $a, c_1$ ) est R (figure D2.1d). Afin de comparer avec les résultats précédents, une résolution dans le groupe d'espace P3 (22 atomes indépendants) a été réalisée en imposant le réseau R au sous-système  $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$ .

Trois colonnes a, b et c, décalées les unes par rapport aux autres et formées d'atomes de sodium, de manganèse et d'oxygène, sont à générer : les colonnes que nous appelons a b et c sont centrées respectivement en  $(0, 0, z)$   $(1/3, 2/3, z)$  et  $(2/3, 1/3, z)$

Etant donné le rapport  $c_1/c_s = 1/3$ , les positions des atomes de la colonne b sont associés à une translation de  $2/9$  suivant z par rapport à la colonne a d'où:

$$x(b) = x(a) + 1/3$$

$$y(b) = y(a) + 2/3$$

$$z(b) = z(a) + 2/9$$

De la même manière, les relations entre les colonnes c et a sont :

$$x(c) = x(a) + 2/3$$

$$y(c) = y(a) + 1/3$$

$$z(c) = z(a) + 1/9$$

Les facteurs d'agitation thermique des oxygène, des sodium et des manganèse sont contraints à la même valeur. Le facteur d'accord obtenu après affinement de 31 paramètres avec 24 contraintes de coordonnées est  $R = 9,49\%$  ( $wR = 10,61\%$ ). La comparaison avec l'affinement de la structure en P321 ( $R = 5,70\%$  pour 34 paramètres affinés), montre à quel point les déplacements sont importants par rapport à cette structure idéale et contrainte.

<b>Environnement de Mn1</b>			<b>Environnement de Na1</b>		
Mn1—O1 ^{i/ii/v}	×3	1,97(5)	Na1—O2 ^{/iii/xvi}	×3	2,35(5)
Mn1—O2 ^{/iii/xvi}	×3	1,99(4)	Na1—O3 ^{xxx/xxi/xix}	×3	2,38(5)
	$\sum_{ij} S_{ij} (Mn^{4+}) =$	3,2		$\sum_{ij} S_{ij} =$	1,3
	$\sum_{ij} S_{ij} (Mn^{5+}) =$	3,5			
	$\langle Mn-O \rangle =$	1,98			
<b>Environnement de Mn2</b>			<b>Environnement de Na2</b>		
Mn2—O1 ^{i/ii/v}	×3	2,10(5)	Na2—O4 ^{/ii/xi/xii/xiv/xxii}	×6	2,36(4)
Mn2—O3 ^{i/ii/v}	×3	1,75(4)		$\sum_{ij} S_{ij} =$	1,3
	$\sum_{ij} S_{ij} (Mn^{4+}) =$	4,2			
	$\sum_{ij} S_{ij} (Mn^{5+}) =$	4,5			
	$\langle Mn-O \rangle =$	1,92			
<b>Environnement de Mn3</b>			<b>Distances Métal-Métal</b>		
Mn3—O4 ^{/ii/xi}	×3	1,89(5)	Mn1—Mn2	2,78(2)	
Mn3—O5 ^{/ii/x}	×3	1,93(5)	Mn3—Mn3 ^x	2,38(4)	
	$\sum_{ij} S_{ij} (Mn^{4+}) =$	3,9	Mn1—Na1	2,97(4)	
	$\sum_{ij} S_{ij} (Mn^{5+}) =$	4,2	Mn2—Na1 ^{xvii}	2,46(4)	
	$\langle Mn-O \rangle =$	1,91	Mn3—Na2	2,91(3)	

Tableau D2.3 Distances inter atomiques (Å) et calcul de la somme des valences de liaison ( $\sum S_{ij}$ ) dans  $Ba_4Mn_2NaO_9$

### Cartes de symétrie :

- (i) x, 1+y, z; (ii) -y, x-y, z; (iii) -x+y, 1-x, z; (iv) x-y, 1-y, -z;  
(v) 1-x+y, 1-x, z; (vi) -1+x-y, -y, 1-z; (vii) x-y, -y, 1-z; (viii) -y, -1+x-y, z;  
(ix) 1-x, 1-x+y, 1-z; (x) y, x, 1-z; (xi) -x+y, -x, z; (xii) x-y, -y, -z;  
(xiii) 1-y, x-y, z; (xiv) y, x, -z; (xv) 1-x, -x+y, -z; (xvi) 1-y, 1+x-y, z;  
(xvii) x, y, 1+z; (xviii) x, y, -1+z; (xix) x, 1+y, -1+z; (xx) -y, x-y, -1+z;  
(xxi) 1-x+y, 1-x, -1+z; (xxii) -x, -x+y, -z.

## 6. Description de la structure

La structure de  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$  peut-être décrite à partir de colonnes  $[\text{Mn}_{2/3}\text{Na}_{1/3}\text{O}_3]$  séparées par des chaînes de baryum. La séquence des octaèdres et des prismes dans les colonnes est formée de l'alternance d'un dimère  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  et d'un prisme  $\text{NaO}_6$  (figure D2.2).

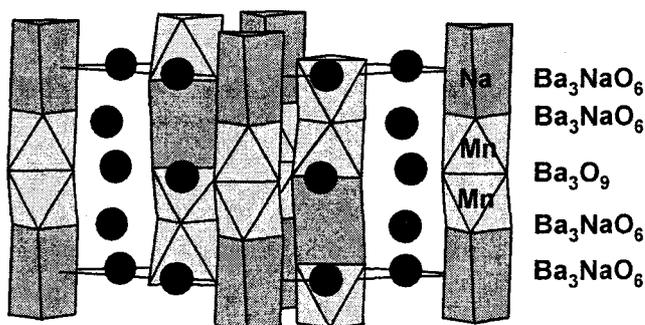


Figure D2.2 Structure de  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$

## 7. Distances et valences de liaison

Les distances relatives au manganèse et au sodium sont répertoriées dans le tableau D2.3. La somme des valences de liaison ( $\sum_{ij} S_{ij}$ ) est mentionnée à l'aide des données de Brese et O'Keefe [Brese 1991]. Celle-ci a été calculée pour les deux degrés d'oxydation possibles du manganèse  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{5+}$ . La valeur pour le manganèse au degré d'oxydation 5+ n'étant pas reportée, elle est calculée à partir des distances Mn-O observées dans  $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$  [Weller 1999] où le manganèse est en coordination tétraédrique.

La formulation  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$  implique un degré d'oxydation moyen du manganèse de 4,5+. En considérant le rôle identique de tous les atomes de manganèse vis-à-vis de la structure, une valence mixte sur tous les sites Mn est à envisager. En considérant le manganèse au degré d'oxydation 4+, le calcul de valence conduit à des valeurs proches de celles attendues, excepté pour le Mn(1) qui a une valence plus faible ( $\sum_{ij} S_{ij} = 3,3$ ). On peut cependant remarquer que les distances moyennes  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$  tirées de la bibliographie correspondent relativement bien avec celles calculées pour  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$  (tableau D2.4).

Le calcul des  $\sum_{ij} S_{ij}$  des atomes de manganèse au degré d'oxydation 5+ sont toutes inférieures à 5.

Composés	$\langle \text{Mn}^{4+}\text{-O} \text{ (Å)} \rangle$	Références
$\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$	1,906	Bazuev 1999
$\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$	1,91	Kawasaki 2001
$\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$	1,92	
$\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$	1,916	Zubkov 2001
$\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$	1,904	El Abed 2001a

Tableau D2.4 Distances moyennes  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$  dans quelques composés du manganèse

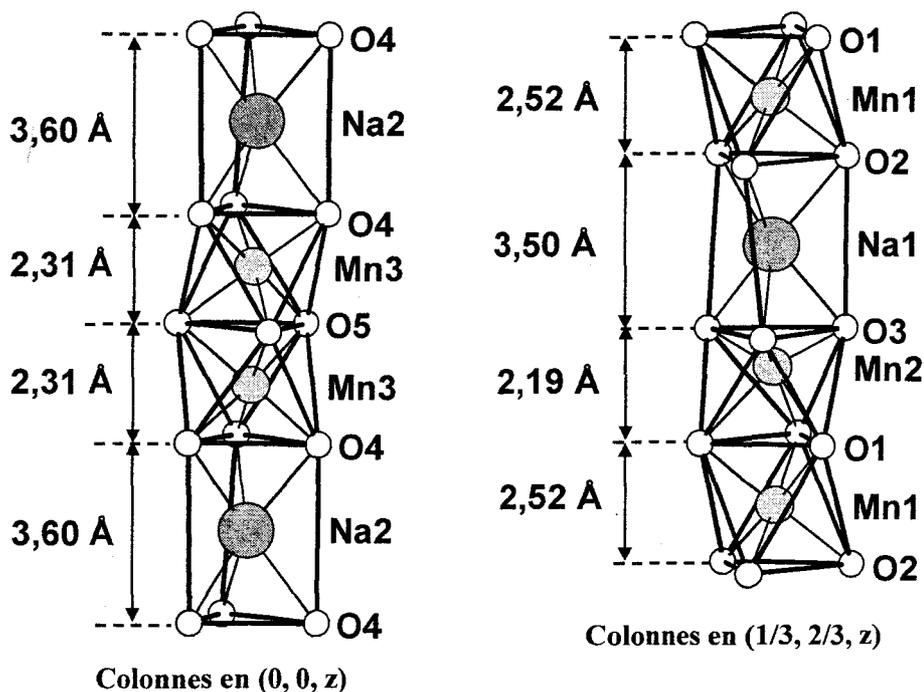
Les distances Mn-Mn sont 2,38 et 2,78 Å. Ces valeurs sont à comparer à celles obtenues pour  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{NiO}_9$ , de l'ordre de 2,56 Å [El Abed 2001a]. Quant aux distances Mn-Na, elles sont comprises entre 2,46 Å et 2,97 Å.

Les sodium Na1 et Na2 sont entourés de 6 atomes d'oxygène avec une distance Na-O proche de 2,35 Å, ce qui conduit à une  $\sum_{ij} S_{ij}$  légèrement supérieure à 1. Le tableau suivant montre quelques distances Na-O dans des composés contenant un sodium qui adopte un environnement octaédrique ou prismatique. Celles-ci sont relativement proches de celles trouvées dans  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$  (tableau D2.5).

Composés	Environnement du sodium	$\langle \text{Na-O} \rangle \text{ Å}$	Références
$\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{NaO}_{12}$	octaédrique	2,235	Battle 1992
$\text{Ba}_3\text{NaIrO}_6$	prismatique	2,414	Frenzen 1996b
$\text{Ba}_3\text{NaRuO}_6$		2,420	
$\text{Sr}_3\text{NaIrO}_6$	prismatique	2,41	Segal 1996
$\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6$	prismatique	2,302	Darriet 1997
$\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$		2,350	
$\text{Sr}_3\text{NaSbO}_6$	prismatique	2,395	Battle 2001

Tableau D2.5 Distances moyennes Na-O dans quelques composés

Remarquons que les hauteurs moyennes des octaèdres  $D_O$  et des prismes  $D_P$  sont  $D_O = 2,34 \text{ Å}$  et  $D_P = 3,55 \text{ Å}$  (figure D2.3).

Figure D2.3 Représentation des deux types de colonnes dans  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$ 

### III. LA PHASE $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$

#### 1. Donnée cristallographiques

La phase  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5^{4,4+}\text{Na}_2\text{O}_{21}$ , de paramètres de maille hexagonaux  $a = 9,990(3)\text{Å}$  et  $c = 37,74(1)\text{Å}$ , correspond au membre  $m = 1$  et  $n = 2$  de la famille  $A_{3m+3n}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$  (tableau D1.2) et au membre  $x = 2/7$  de la famille  $A_{1+x}A'_xB_{1-x}O_3$ . Comme dans le cas précédent, il y a deux sous-systèmes  $[\text{Na}, \text{Mn}]O_3$  et  $[\text{Ba}]$  modulés l'un par rapport à l'autre. Les paramètres des sous-systèmes  $[\text{Na}, \text{Mn}]O_3$  et  $[\text{Ba}]$  sont respectivement  $c_1 = 2,690(3)\text{Å}$  et  $c_2 = 4,197(3)\text{Å}$ , ce qui correspond à  $\gamma = 0,6409$  ( $x = 0,2818$ ) proche de la valeur rationnelle  $\gamma = 9/14$  ( $0,6428$ ). Le paramètre de maille de la surstructure correspondante est  $c_s = 14 c_1 = 9 c_2$ . La relation entre les indices de Miller de la surstructure  $(hkL)$  et ceux de la structure modulée  $(hk/m)$  est donnée par :  $L = 14 l + 9 m$ .

#### 2. Indexation

Le schéma suivant montre les réseaux réciproques des sous-systèmes  $[\text{Na}, \text{Mn}]O_3$  ( $c_1^*$ ),  $[\text{Ba}]$  ( $c_2^*$ ) et de la surstructure ( $c_s^*$ ). L'indexation des réflexions fondamentales et des réflexions satellites jusque l'ordre 4 est également portée (figure D2.4).

L'analyse des différentes strates  $hk(L=0)$ ,  $hk(L=9)$  et  $hk(L=14)$  (figure 26) montrent que :

- le sous-système [Ba] a un réseau  $(a, a, c_2)$  primitif ;
- le réseau du sous-système  $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$  est rhomboédrique maclé.

Dans la maille de surstructure  $(a, a, c_s)$ , le réseau est rhomboédrique comme prévu par le tableau D1.9 dans un cas tel que le notre,  $\gamma = 9/14$ .

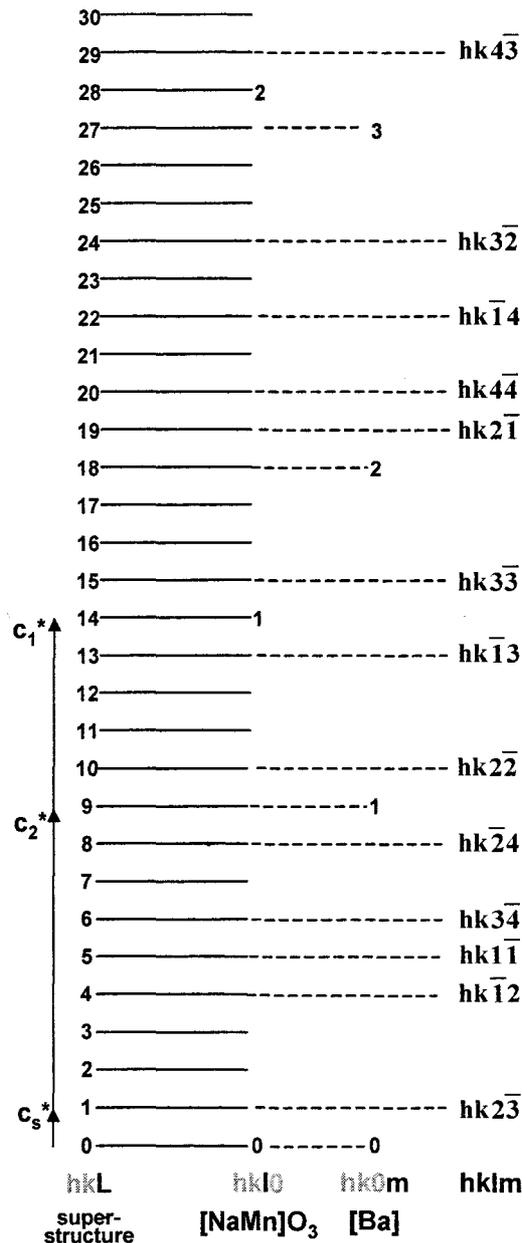


Figure D2.4 Indexation des réseaux réciproques des deux sous-systèmes  $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$  ( $hk0$ ), [Ba] ( $hk0m$ ), de la surstructure ( $hkL$ ) et des réflexions satellites ( $l$  et  $m \neq 0$ ) pour  $\gamma = 9/14$

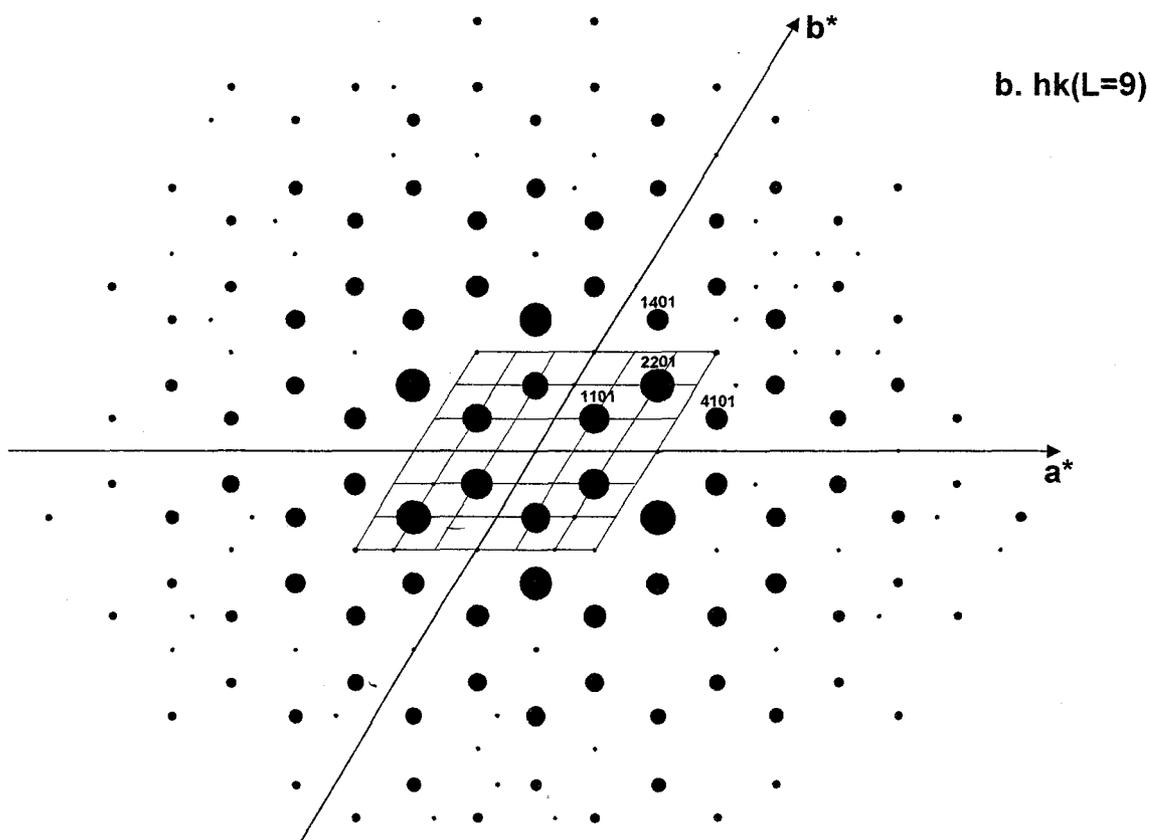
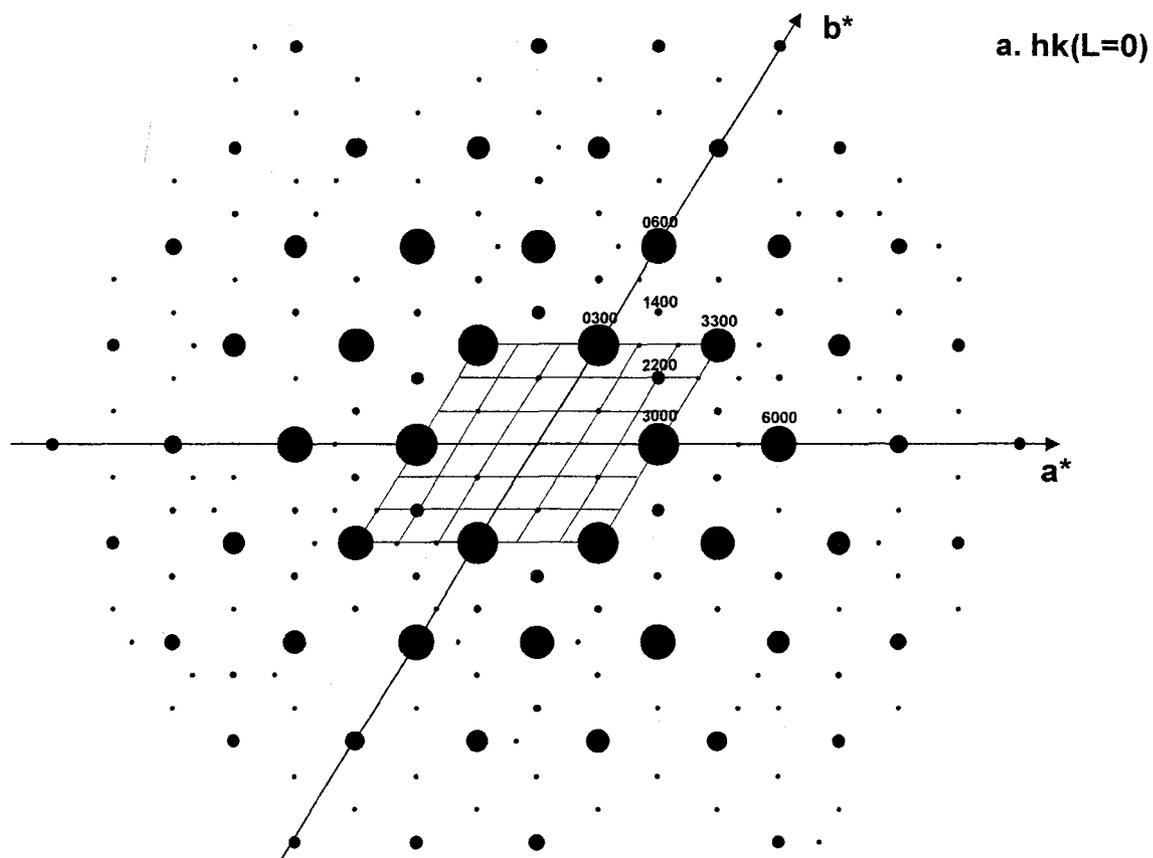
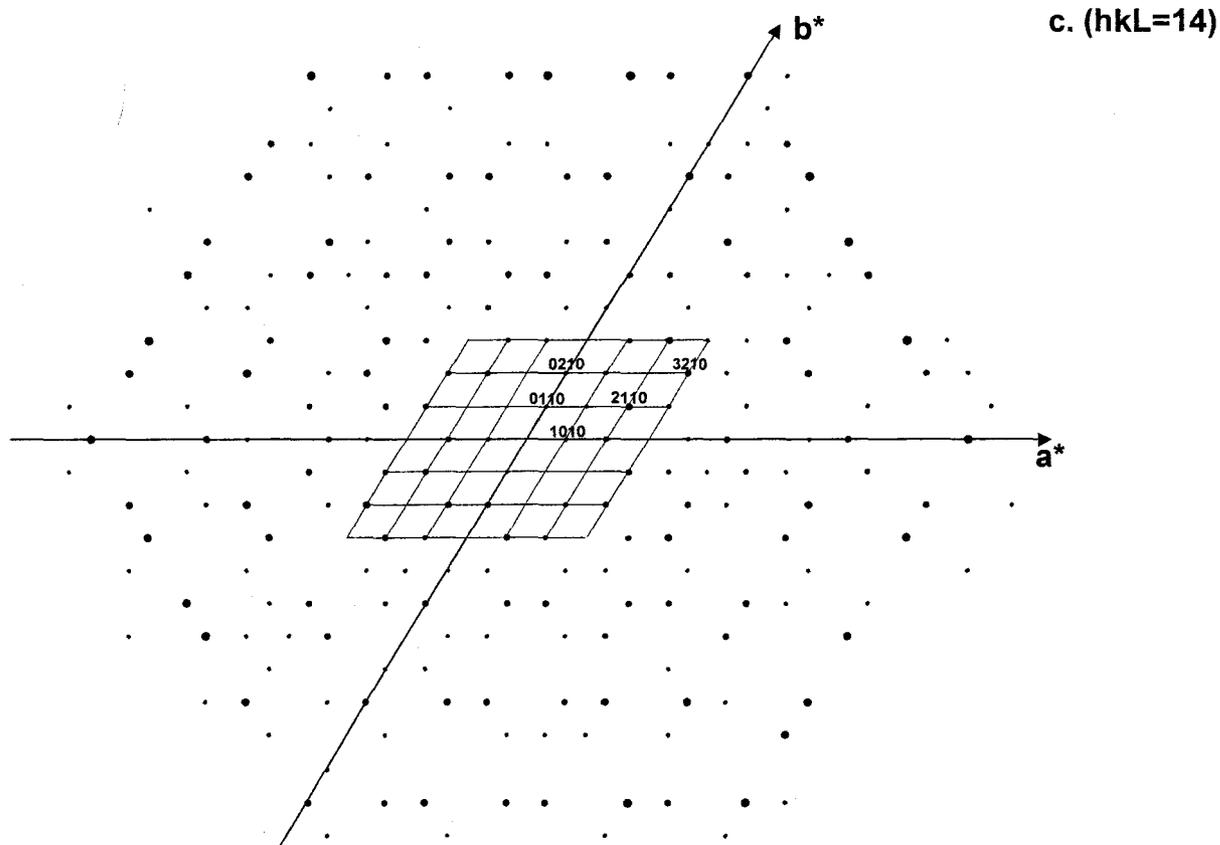


Figure D2.5a, b Strate  $hk(L=0)$  (a) et strate  $hk(L=9)$  (b) dans la maille  $a = b = 9,990 \text{ \AA}$

Figure D2.5c Strate  $hk(L=14)$  dans la maille  $a = b = 9,990 \text{ \AA}$ 

### 3. Affinement de la structure

Les données cristallographiques, les conditions de mesure des intensités et les résultats de l'affinement structural de  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$  sont donnés dans le tableau D2.6 en annexe.

La structure des colonnes décrivant l'enchaînement des polyèdres peut-être obtenue en appliquant le méthode graphique décrite sur la figue D1.20 ( $x = 2/7$ ), on obtient la séquence (2 oct – 1 pr – 3 oct – 1 pr)  $\times 2$ . Plusieurs phases adoptent le même type de structure (tableau D1.2).

La structure a été résolue dans le groupe d'espace  $R\bar{3}c$  en accord avec les groupes d'espace proposés dans le tableau D1.9. Les positions atomiques sont données dans le tableau D2.7 et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont rassemblés dans le tableau D2.8 (annexe D2). Les positions atomiques introduites au début de l'affinement sont déduites de celles de la structure  $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$  [Evain 1998] qui a les mêmes « caractéristiques composites ». Cependant, contrairement à  $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ , aucun éclatement d'atomes n'est introduit dans l'affinement. Au départ, les atomes sont affectés d'une agitation thermique isotrope. Le facteur d'accord est  $R(F) = 26,92\%$  ( $wR(F) = 25,53\%$ ). L'introduction d'une matrice de macle

traduisant le mélange de réflexions obverse et reverse conduit à  $R = 9,85\%$  ( $R_w = 9,33\%$ ) avec un taux de macles de 53%. Un calcul de Fourier différence montre plusieurs maxima qui correspondent soit à un déplacement des atomes Na et Mn dans le plan xy soit à un déplacement de ces mêmes atomes le long de la colonne suivant z. Ces maxima ne sont pas pris en compte dans l'affinement. Les atomes de baryum et de manganèse sont ensuite affectés d'une agitation thermique anisotrope, ce qui conduit à  $R = 9,15\%$  ( $R_w = 8,95\%$ ). Le facteur d'agitation thermique du sodium isotrope étant négatif, il est contraint à une valeur arbitraire de  $0,01 \text{ \AA}^2$ . Le facteur d'accord final obtenu est  $R = 9,28\%$  ( $R_w = 9,04\%$ ). La stœchiométrie déduite de l'étude structurale est  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$ .

Comme pour  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$ , les densités électroniques obtenues à l'issue de l'affinement structural sont élevées, traduisant une structure « non définitive ».

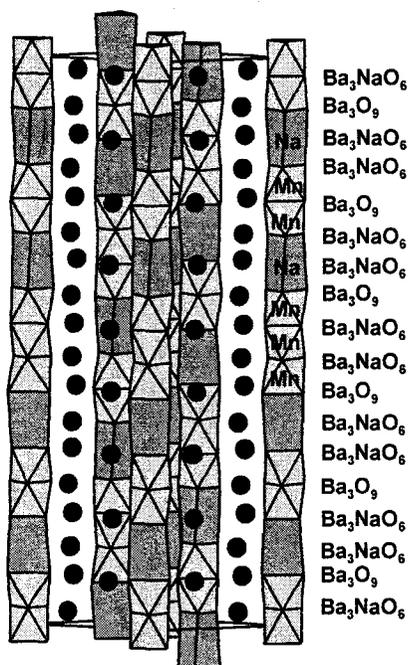
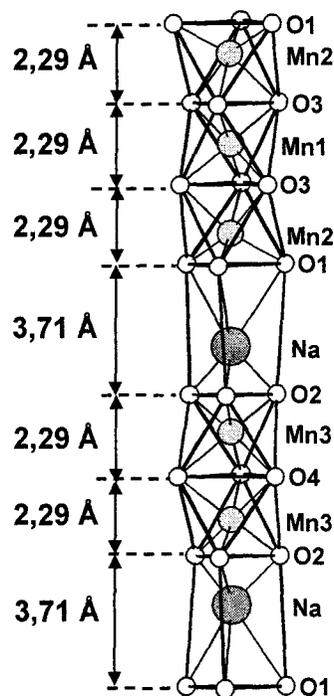
Atome	Site	Occupation	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a \text{ (\AA}^2\text{)}$
Ba1	36f	1	0,6759(3)	0,0167(3)	0,02647(9)	0,0116(9)
Ba2	18e	1	0,3224(4)	0	3/4	0,019(1)
Mn1	6b	1	0	0	0	0,027(6)
Mn2	12c	1	0	0	0,067(1)	0,055(8)
Mn3	12c	1	0	0	0,217(1)	0,066(9)
Na	12c	1	0	0	0,1529(9)	0,01 ^b
O1	36f	1	0,161(7)	0,168(7)	0,091(1)	0,04(1) ^c
O2	36f	1	0,148(5)	0,136(5)	0,189(1)	0,025(8) ^c
O3	36f	1	0,151(3)	0,141(3)	0,5303(8)	0,007(5) ^c
O4	18e	1	0,160(7)	0,160(7)	3/4	0,04(1) ^c

Tableau D2.7 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope  $U_{\text{eq}}$  ou  $U_{\text{iso}}$  de  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$  ( $a = 9,990(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 37,74(1) \text{ \AA}$ , G. S.  $R\bar{3}c$ )

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i a_j) \quad ^b U_{\text{iso}} (\text{Na}) = 0,01 \text{ \AA}^2 \quad ^c U_{\text{iso}}$$

#### 4. Description de la structure

La structure de  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$  peut être décrite à partir de colonnes  $[\text{Mn}_{5/7}\text{Na}_{2/7}\text{O}_3]$  séparées par des chaînes de baryum. L'alternance des octaèdres et des prismes suit la séquence suivante : dimère  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  – octaèdre  $\text{NaO}_6$  – trimère  $\text{Mn}_3\text{O}_{12}$  – octaèdre  $\text{NaO}_6$  (figure D2.6).

Figure D2.6 Structure de  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$ Figure D2.7 Représentation d'une colonne dans  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$ 

### 5. Distances et valences de liaison

L'environnement des atomes de manganèse et de sodium ainsi que les distances métal-métal sont répertoriés dans le tableau D2.9. Les calculs de valence sont également reportés ( $\sum S_{ij}$ ). Le calcul de  $\sum S_{ij}$  du sodium est égal à 2,0 avec trois distances longues (2,86 Å) et trois distances courtes (1,98 Å). Ce résultat, peu satisfaisant, traduit le fait que le sodium est très nettement décentré à l'intérieur du prisme.

Dans  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$ , le manganèse est au degré d'oxydation formel 4,4+. Le calcul de  $\sum S_{ij}$  des trois atomes de manganèse à la fois pour  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{5+}$  semble aller dans ce sens, excepté pour le Mn(2) avec un  $\sum S_{ij}(\text{Mn}^{5+})$  assez faible (3,9). Ainsi les mêmes symptômes que dans le cas précédent sont observés. Les distances moyennes correspondent aux distances  $\langle \text{Mn}^{4+}\text{-O} \rangle$  relevées dans la bibliographie (tableau D2.4). Aussi bien à l'intérieur des dimères (Mn3/Mn3), qu'à l'intérieur des trimères (Mn2/Mn1/Mn2), les distances Mn-Mn (2,55 et 2,50 Å) sont très proches de celles trouvées dans  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{NiO}_9$  (~ 2,56 Å) qui est formé de dimères  $\text{Mn}^{4+}_2\text{O}_9$  [El Abed 2001a].

Notons que les hauteurs moyennes respectives des octaèdres et des prismes sont  $D_O = 2,30 \text{ \AA}$  et  $D_P = 3,71 \text{ \AA}$  (figure D2.7).

<b>Environnement de Mn1</b>			<b>Environnement de Mn3</b>		
Mn1— O3 ^{xii/xiii/xiv/xv/xvi/xvii}	×6	1,85(3)	Mn3—O2 ^{/x/xviii}	×3	1,76(5)
	$\sum_{ij} S_{ij} (\text{Mn}^{4+}) =$	4,6	Mn3—O4 ^{vii/xix/xx}	×3	2,03(6)
	$\sum_{ij} S_{ij} (\text{Mn}^{5+}) =$	4,9		$\sum_{ij} S_{ij} (\text{Mn}^{4+}) =$	4,4
	$\langle \text{Mn—O} \rangle =$	1,85		$\sum_{ij} S_{ij} (\text{Mn}^{5+}) =$	4,7
				$\langle \text{Mn—O} \rangle =$	1,89
<b>Environnement de Mn2</b>			<b>Distances Métal-Métal</b>		
Mn2—O1 ^{/x/xviii}	×3	1,87(7)	(trimère) Mn1—Mn2	2,55(4)	
Mn2—O3 ^{xii/xiv/xvi}	×3	2,03(4)	(dimère) Mn3—Mn3 ^{xiii}	2,50(6)	
	$\sum_{ij} S_{ij} (\text{Mn}^{4+}) =$	3,6	Mn3—Na	2,42(5)	
	$\sum_{ij} S_{ij} (\text{Mn}^{5+}) =$	3,9			
	$\langle \text{Mn—O} \rangle =$	1,95			
<b>Environnement de Na</b>					
Na—O1 ^{/x/xviii}	×3	2,86(6)			
Na—O2 ^{/x/xviii}	×3	1,98(5)			
	$\sum_{ij} S_{ij} =$	2,0			

Tableau D2.9 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaisons ( $\sum S_{ij}$ ) dans  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$

**Cartes de symétrie :**

(i) 1-y, x-y, z; (ii) 1-x, -x+y, 0,5-z; (iii) 1-x+y, y, -0,5+z; (iv) 0,66667+x-y, 0,33333+x, -0,66667-z;  
(v) 0,33333+x, 0,66667+x-y, 1,16667+z; (vi) 0,33333-x+y, 0,66667+y, 1,16667+z; (vii) y, -x+y, 1-z; (viii) x,  
x-y, 0,5+z;  
(ix) 0,33333+x, 0,66667+y, 1,66667+z; (x) -x+y, -x, z; (xi) -x, -y, -z; (xii) -y, -x, -0,5+z;  
(xiii) y, x, 0,5-z; (xiv) x, x-y, -0,5+z; (xv) -x, -x+y, 0,5-z; (xvi) -x+y, y, -0,5+z;  
(xvii) x-y, -y, 0,5-z; (xviii) -y, x-y, z; (xix) -x, -y, 1-z; (xx) 1-x+y, 1-x, z;  
(xxi) -0,33333-x, 0,33333-y, -0,66667-z; (xxii) x-y, x, 1-z; (xxiii) 1-x, 1-x+y, 0,5-z; (xxiv) 1-x+y, y, 0,5+z;  
(xxv) -y, -x, 0,5+z; (xxvi) -x+y, y, 0,5+z; (xxvii) -0,66667-x+y, 0,66667+y, 1,16667+z

IV. LA PHASE  $\text{Ba}_{22}\text{Mn}_{12}\text{Na}_5\text{O}_{51}$ 

## 1. Preuve de l'existence d'une structure composite

Toujours dans la même préparation, un cristal de paramètres de maille hexagonaux  $a = 10,020(4) \text{ \AA}$  et  $c = 46,02(2) \text{ \AA}$  a été trouvé. Sa structure 3D n'a pas été affinée par faute de temps. Une simple détermination des paramètres de maille a été effectuée. Ce travail fait l'objet d'une collaboration avec le laboratoire CRISMAT de Caen (H. Leligny et O. Perez) pour un traitement en 4 D. Les intensités diffractées du monocristal ont été mesurées sur un diffractomètre Nonius – Kappa – CCD. La visualisation des différentes strates collectées permet de distinguer les 2 sous réseaux modulés et les spots satellites (figure D2.8). La strate  $hk(L=0)$  comporte des réflexions des deux sous-systèmes. Les strates  $hk(L=11)$  et  $hk(L=17)$  représentent respectivement les réflexions fondamentales du sous-réseau [Ba] et du sous-réseau [Na, Mn] $\text{O}_3$ .

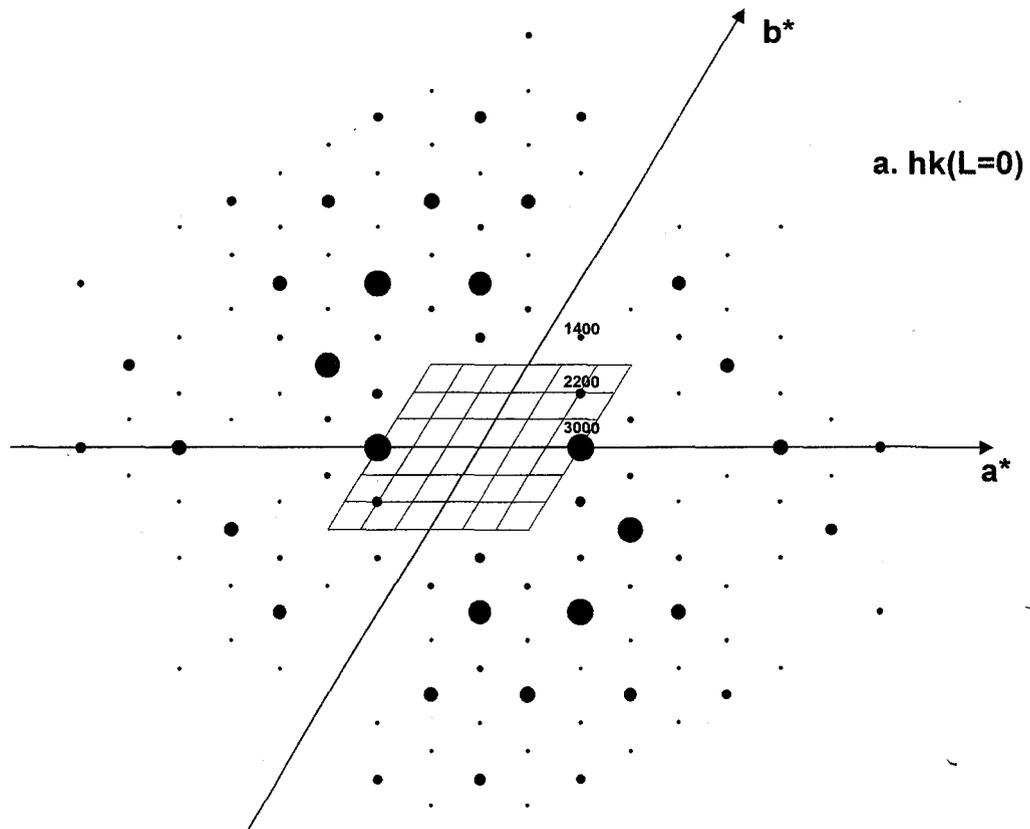


Figure D2.8a Strate  $hk(L=0)$  dans la maille  $a = b = 10,020 \text{ \AA}$

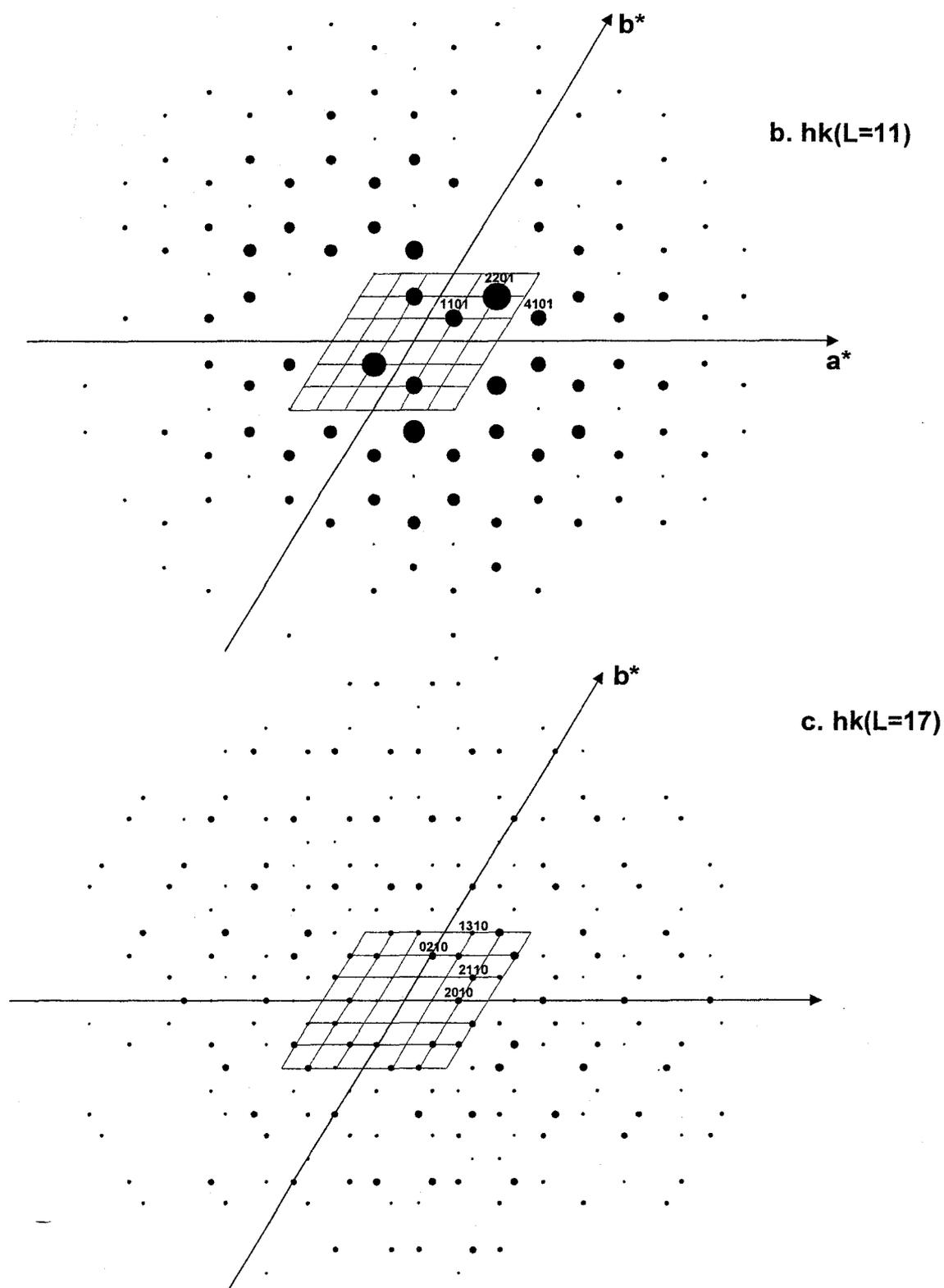


Figure D2.8b, c. Strate  $hk(L=11)$  (b) et strate  $hk(L=17)$  (c) dans la maille  $a = b = 10,020 \text{ \AA}$

Les paramètres  $c_1$  et  $c_2$  relatifs aux deux sous-systèmes ont pu être affinés  $c_1 = 2,707(1) \text{ \AA}$  et  $c_2 = 4,181(1) \text{ \AA}$ , ce qui conduit à un  $\gamma = 0,6474$  proche de la valeur rationnelle  $\gamma = 11/17$  (0,6470). La figure suivante montre la construction de l'ensemble des strates de l'espace réciproque à partir de  $c_1^*$  et  $c_2^*$ . Il donne également l'indexation des réflexions satellites jusqu'à l'ordre 4 (figure D2.9).

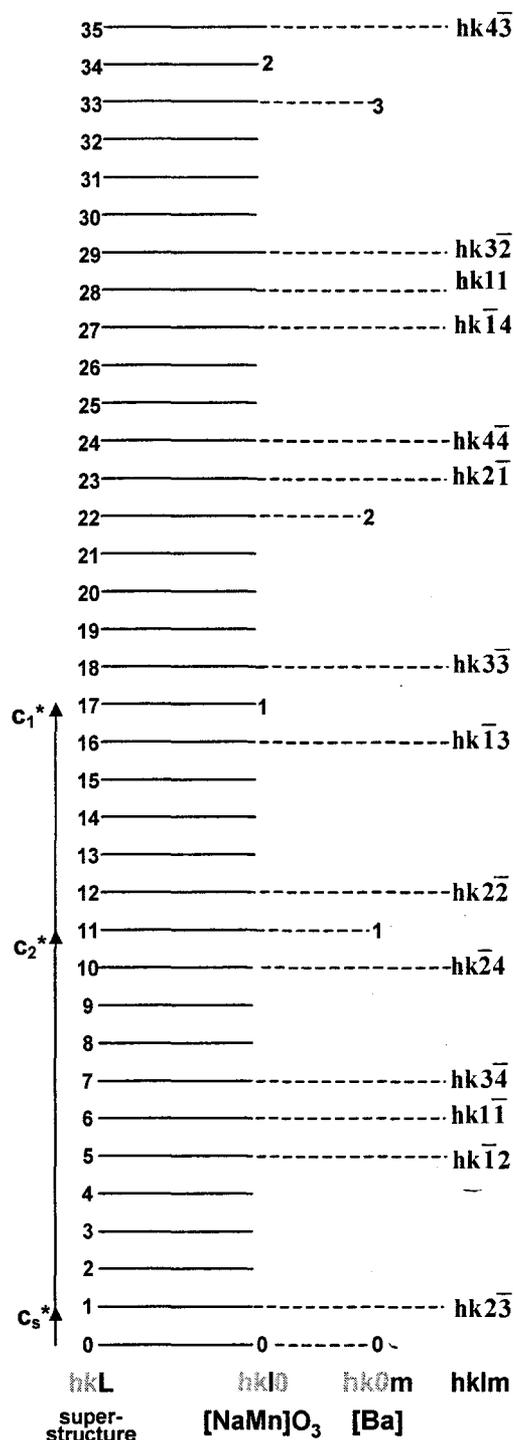


Figure D2.9 Indexation des réseaux réciproques des deux sous-systèmes  $[\text{Na}, \text{Mn}]O_3$  ( $hk0$ ),  $[\text{Ba}]$  ( $hk0m$ ), de la surstructure ( $hkL$ ) et des réflexions satellites ( $l$  et  $m \neq 0$ ) pour  $\gamma = 11/17$

## 2. Modèle structural

Conformément au tableau D1.9 en considérant  $\gamma = 11/17$  (0,6470), le groupe d'espace de la structure dans  $(a, a, c_s)$  est soit  $P\bar{3}$  soit  $P321$  selon la valeur initiale de la phase  $\Phi$ .

L'affinement de la surstructure en  $P\bar{3}$  ou  $P321$  n'a pas été entreprise pour les raisons évoquées plus haut. De plus, il ferait intervenir un nombre important d'atomes indépendants (64 atomes en  $P\bar{3}$  ou en  $P321$ ). Cependant, au vu des résultats obtenus pour les structures 3D de  $Ba_4Mn_2NaO_9$  et  $Ba_9Mn_5Na_2O_{21}$  qui correspondent parfaitement à la séquence des octaèdres et des prismes prévue par Perez-Mato [Perez-Mato 1999], nous pouvons également proposer une séquence des polyèdres dans  $Ba_{22}Mn_{12}Na_5O_{51}$ .

## 3. Séquence des octaèdres et des prismes dans les colonnes

La valeur rationnelle la plus proche du rapport expérimental  $\gamma = c_1/c_2$  est  $11/17$ ,  $x$  vaut donc  $5/17$  (remarque.  $m = 7$  et  $n = 15$  avec la formulation  $Ba_{3m+3n}Na_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$ ). Nous pouvons déterminer la séquence, soit à l'aide du schéma des fonctions de modulation d'occupation des atomes de sodium, de manganèse et d'oxygène (figure D2.10), soit à l'aide de l'arbre de Farey.

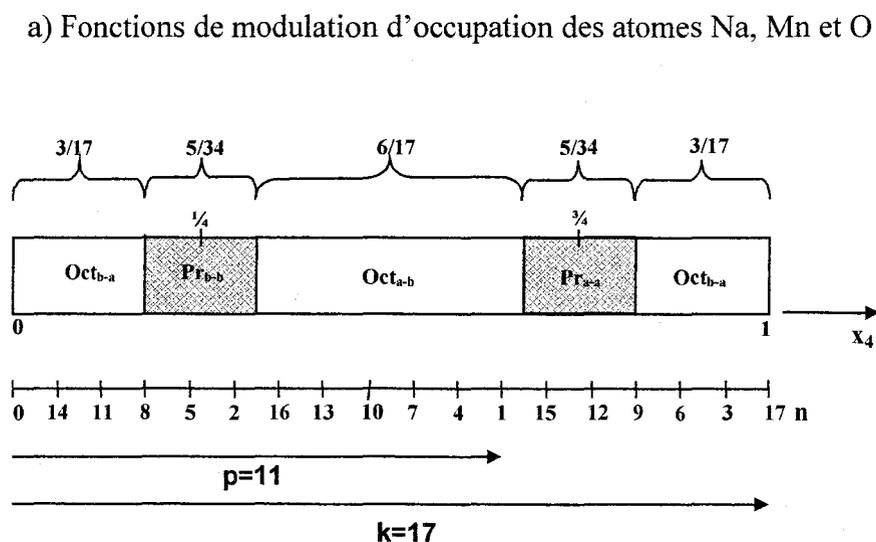


Figure D2.10 Représentation schématique des régions prismes et octaèdres formées des atomes d'oxygène  $O_a$  et  $O_b$  le long de la coordonnée  $x_4$  d'une colonne  $[Na, Mn]O_3$  pour  $x = 5/17$

La séquence est  $Oct_{b-a} - Oct_{a-b} - Pr_{b-b} - Oct_{b-a} - Oct_{a-b} - Pr_{b-b} - Oct_{b-a} - Oct_{a-b} - Pr_{b-b} - Oct_{b-a} - Oct_{a-b} - Oct_{b-a} - Pr_{a-a} - Oct_{a-b} - Oct_{b-a} - Pr_{a-a} - Oct_{a-b}$

## b) Arbre de Farey

Cette séquence peut également être déduite de la juxtaposition de séquences plus simples en utilisant l'arbre de Farey. La valeur  $5/17$  peut être associée à la juxtaposition des séquences  $2/7 \oplus 2/7 \oplus 1/3$  ce qui conduit à la même séquence que précédemment à savoir  $3\text{Oct} - 1\text{Pr} - 2\text{Oct} - 1\text{Pr} - 3\text{Oct} - 1\text{Pr} - 2\text{Oct} - 1\text{Pr} - 2\text{Oct} - 1\text{Pr}$ .

La structure attendue, calculée à partir de JANA2000 en considérant les paramètres représentés dans les tableaux 18 et 19 est représentée sur la figure D2.11. Nous faisons l'hypothèse que les atomes de manganèse occupent le centre des octaèdres et les atomes de sodium, le centre des prismes.

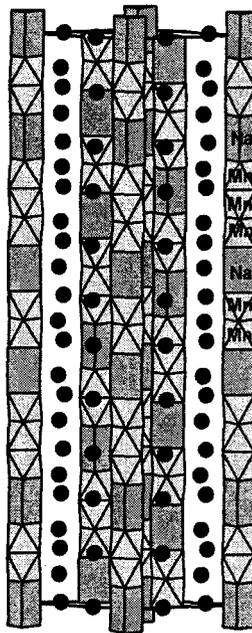


Figure D2.11 Représentation schématique de la structure de  $\text{Ba}_{22}\text{Mn}_{12}\text{Na}_5\text{O}_{51}$

#### 4. Formalisme 4D

Pour améliorer la qualité des affinements (et utiliser un formalisme plus rigoureux par rapport à ces phases) il nous faut utiliser un formalisme 4D.

Nous présentons les paramètres nécessaires pour démarrer un affinement 4D d'une structure composite de formule  $Ba_{1+x}Na_xMn_{1-x}O_3$ , paramètres déduits de l'étude de Perez-Mato [1999].

#### a) Structure de base

Nous avons déjà mentionné que le groupe de superspace du sous-système  $[Na, Mn]O_3$  en accord avec les extinctions observées était  $R\bar{3}m(00\gamma)0s$ . Ceci est vrai pour tous les cas de cette famille traités dans le formalisme de superspace.

Les positions atomiques dans la structure de base sont données dans le tableau D2.10, positions déduites des affinements structuraux relevés dans la bibliographie et traitant de cas similaires [Evain 1998, Gourdon 1999, Zakhour-Nakhl 2000a, b et c, Zur Loye 2001, Stitzer 2001a, El Abed 2001b].

	$x_0$	$y_0$	$z_0$
Sous-système 1 (réf.) $[(Na, Mn)O_3] R\bar{3}m(00\gamma)0s$			
Mn	0	0	0
Na	0	0	0
O	$\sim 0,15$ (à affiner)	$= x_0$	$\frac{1}{2}$
Sous-système 2 [Ba]			
$Ba^O$ (couche $Ba_3O_9$ )	$\sim 0,33$ (à affiner)	0	$\frac{1}{4}$
$Ba^P$ (couche $Ba_3NaO_6$ )	$\sim 0,33$ (à affiner)	0	$\frac{1}{4}$

Tableau D2.10 Structure de base des composés  $Ba_{1+x}Na_xMn_{1-x}O_3$

#### b) Coefficients des fonctions de modulation

Nous avons déjà discuté des fonctions de modulation de l'occupation des atomes de manganèse, de sodium et d'oxygène. Les fonctions relatives aux atomes de Mn et Na sont respectivement centrées en  $\hat{x}_4 = 0$  et  $\hat{x}_4 = 1/4$  et leurs largeurs sont  $\Delta(Mn) = (1-x)/2$  et  $\Delta(Na) = x/2$ . La fonction des atomes d'oxygène est centrée en  $\hat{x}_4 = 1/4$  et  $\Delta(O) = 1/2$ .

Sont résumés dans le tableau D2.11, tous les coefficients des fonctions de modulation atomique d'occupation ou de déplacement pour un composite de formule  $Ba_{1+x}Na_xMn_{1-x}O_3$ . Remarquons que la fonction de modulation de déplacement possède un paramètre

supplémentaire par rapport à l'occupation, l'amplitude  $\delta$ . Celle-ci décrit la valeur maximale de déplacement par rapport à la position moyenne (tableau D2.11). Les explications relatives à l'obtention de ces coefficients sont données en annexe D2.

	Occupation		Déplacement
	Centre $\hat{x}_4$	Largeur $\Delta$	Amplitude $\delta$
Mn	0	$\frac{1-x}{2}$	$\frac{\delta_{Mn}}{c_1} = (1-x)\frac{\delta_o}{c_1}$
Na	$\frac{1}{4}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{\delta_{Na}}{c_1} = x\frac{\delta_o}{c_1}$
O	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{\delta_o}{c_1}$
Ba ^O	$\frac{1}{2}$	$\frac{1-2x}{3(1+x)}$	$\frac{\delta_{Ba^O}}{c_2} = \left(\frac{1-2x}{3x}\right)\frac{\delta_{Ba^P}}{c_2}$
Ba ^P	0	$\frac{x}{1+x}$	$\frac{\delta_{Ba^P}}{c_2} = \frac{x}{4}\left(1 - \frac{2\delta_o(1+x)}{c_1}\right)$

Tableau D2.11 Coefficients des fonctions de modulation

## V. DISCUSSION

L'étude de Perez-Mato sur le formalisme 4D appliqué aux phases composites propose également une estimation de la hauteur moyenne des octaèdres ( $D_O$ ) et des prismes ( $D_P$ ) constituant les colonnes [Perez-Mato 1999]. Cette relation entre le paramètre  $c_1$  et la valeur  $x$  des structures de formule  $A_{1+x}A_x'B_{1-x}O_3$  se traduit par (annexe D2) :

$$c_1 = D_O + 2\delta_O x$$

où  $D_O$  est la hauteur moyenne des octaèdres et  $\delta_O$  l'amplitude des atomes d'oxygène.

Cette relation est également valable pour les cristaux de formule  $\text{Ba}_{1+x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  avec  $x = 0,3359$ ,  $x = 0,2819$  et  $x = 0,2949$  que nous avons préparés. Du graphe  $c_1$  en fonction de  $x$  (figure D2.12), nous pouvons déduire les valeurs de  $D_0$  et  $\delta_0$  qui sont  $D_0 = 2,34 \text{ \AA}$  et  $\delta_0 = 0,63 \text{ \AA}$ .  $\delta_0$  étant égal à  $(D_p - D_0)/2$  (annexe D2), la hauteur moyenne des prismes est  $D_p = 3,59 \text{ \AA}$ .

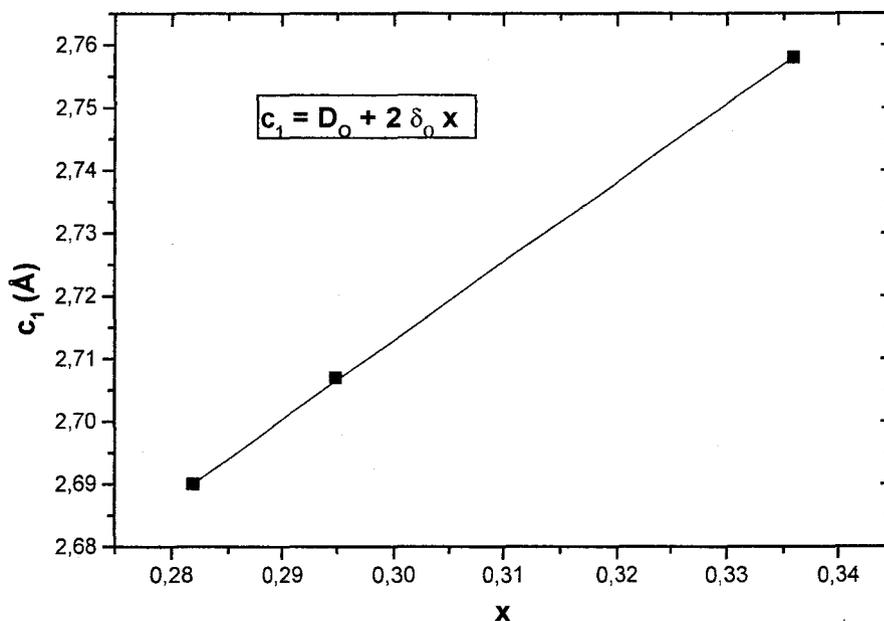


Figure D2.12 Variation du paramètre  $c_1$  en fonction de la composition  $x$  dans  $\text{Ba}_{1+x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

Les valeurs  $D_0$  et  $D_p$  obtenues sont relativement proches de celles trouvées à l'issue des affinements structuraux de  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$  ( $D_0 = 2,34 \text{ \AA}$  et  $D_p = 3,55 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$  ( $D_0 = 2,29 \text{ \AA}$  et  $D_p = 3,71 \text{ \AA}$ ). Cela montre que les phases de formules  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$ ,  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$  et  $\text{Ba}_{22}\text{Mn}_{12}\text{Na}_5\text{O}_{51}$  obéissent bien au modèle proposé par Perez-Mato.

D'après l'arbre de Farey, la valeur expérimentale  $x = 0,2818$  obtenue à partir du monocristal «  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$  » est plus proche de la valeur rationnelle  $x = 7/25$  (0,2800). Cela correspondrait à une surstructure de formule  $\text{Ba}_{32}\text{Mn}_{18}\text{Na}_7\text{O}_{75}$  et de paramètre  $c_s = 25 c_1 = 16 c_2 \sim 67,2 \text{ \AA}$  (séquence : (1 pr – 3oct – 1 pr – 4oct)  $\times 3 \oplus$  1 pr – 4oct). Nous pouvons faire

la remarque que plus la précision de la valeur  $x$  est importante, plus le paramètre  $c_s$  de la surstructure est grand et plus l'affinement 3D risque de poser des problèmes. L'affinement 4D devient, dans ce cas, indispensable pour avoir une structure précise. Il s'agit également d'établir le lien entre la structure et les propriétés physiques pour savoir dans quelle mesure la précision de la structure obtenue influence les propriétés physiques susceptibles d'apparaître.

L'ensemble des phases présentées ici cristallisent dans des structures de type pérovskite 2H modifiée. On substitue, en effet, de manière périodique deux octaèdres  $\text{BO}_6$  consécutifs des chaînes infinies par un prisme  $\text{A}'\text{O}_6$ . Le point de départ de la formation de ces phases composites est la stabilité de la forme 2H. Cette stabilité peut être quantifiée par le facteur de Goldschmidt qui conduit à la valeur  $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ . Par exemple, dans le cas de  $\text{BaMnO}_3$   $t = 1,11 (> 1)$ , la structure attendue est de type hexagonale. De la même manière,  $\text{BaRuO}_3$ ,  $\text{BaNiO}_3$  ou  $\text{BaCoO}_3$  sont des candidats potentiels. En fait, en regard des tableaux qui repertorient les différents cas déjà observés, le choix du système de départ est très large même si le cation A du réseau modifié est le plus souvent un alcalino-terreux ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) ou plusieurs de ces cations associés ensemble.

Les cations A' doivent être de rayon ionique supérieur au cation B. En effet, le site prismatique d'accueil est beaucoup plus grand que la cavité octaédrique originale, adaptée pour un métal de transition. Ainsi, un cation tel que  $\text{Na}^+$  ( $r = 1,02 \text{ \AA}$ ) convient bien, conduisant typiquement à une distance moyenne  $\langle \text{Na} - \text{O} \rangle$  proche de  $2,4 \text{ \AA}$  dans notre cas. Ainsi, dans les phases à degrés d'oxydation double du système (Ca – Sr – Ba) – Co – O [Boulaya 2000], le  $\text{Co}^{\text{IV}}$  ( $r = 0,53 \text{ \AA}$ ) occupe les octaèdres et les prismes sont occupés par le  $\text{Co}^{\text{II}}$  ( $r = 0,75 \text{ \AA}$ ). Dans ce travail, la structure commensurable est décrite comme l'intercroissance ordonnée des phases  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  et de la pérovskite 2H –  $\text{BaCoO}_3$ . A ce titre,

en considérant individuellement chaque colonne isolée, on peut considérer une intercroissance entre les phases  $\text{BaMnO}_3$  (zone octaédrique) et la phase imaginaire  $\text{Ba}_3\text{Mn}^{5+}\text{NaO}_6$  (zone prisme + octaèdre périphérique).

Dans  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{NiO}_9$ , les octaèdres sont occupés par  $\text{Mn}^{4+}$  ( $r = 0,53 \text{ \AA}$ ) alors que les prismes sont occupés par les cations  $\text{Ni}^{2+}$  ( $r = 0,69 \text{ \AA}$ ) [El Abed 2001a] mais il faut noter un éclatement des atomes de nickel autour du centre des prismes. Ce phénomène est également observé dans  $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$  [Evain 1998]. Ces déviations du centre prismatique (déjà observées dans les cas du  $\text{Cu}^{2+}$  - cation à effet Jahn-Teller important - dans  $\text{Sr}_3\text{CuRhO}_6$  et  $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ ) rendent compte d'une adaptation du cation considéré à un espace plus que suffisant. De ce fait, il est particulièrement intéressant de remarquer que, indépendamment du système chimique considéré, l'ensemble des phases répertoriées présentent des hauteurs de prismes proches de  $3 \text{ \AA}$  et des distances M - O proches de  $2,4 \text{ \AA}$ . Ceci est également vrai pour des espèces aussi petites que  $\text{Li}^+$  (2 prismes indépendants avec  $\langle \text{Li} - \text{O} \rangle = 2,36 \text{ \AA}$  et  $2,59 \text{ \AA}$  [Segal 1996]). Ceci s'explique bien si on se rappelle que l'architecture est contrôlée par une charpente bâtie sur des couches qui conduit à des sites relativement rigides.

L'intérêt majeur des composés  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2^{4,5+}\text{NaO}_9$ ,  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5^{4,4+}\text{Na}_2\text{O}_{21}$  et  $\text{Ba}_{22}\text{Mn}_{12}^{4,42+}\text{Na}_5\text{O}_{51}$  est que le degré d'oxydation moyen du manganèse est supérieur à 4. En effet, la bibliographie ne mentionne que des composés  $\text{A}_{1+x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  comportant du manganèse au degré d'oxydation 4+ (tableau D2.12).

En considérant une occupation exclusive des sites prismatiques par le sodium, l'existence de dimères  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  et trimères  $\text{Mn}_3\text{O}_{12}$  isolés joue en faveur d'une valence mixte  $\text{Mn}^{4+} / \text{Mn}^{5+}$  avec une délocalisation électronique. L'utilisation de la soude fondue (très oxydant) n'est certainement pas étrangère à ce résultat et peut expliquer nos difficultés à

préparer cette phase pure dans des conditions normales (réaction solide-solide sous air). Néanmoins, la préparation de ces phases est actuellement en cours d'étude.

	Séquence octaèdres/prisme à l'intérieur des colonnes	Références
BaMnO ₃	Mn _x O _{3+3x} avec $x = \infty$	Cussen 2000
Ca ₃ NiMnO ₆ Ca ₃ ZnMnO ₆	MnO ₆ – NiO ₆	Kawasaki 1999
Ca ₃ NiMnO ₆	MnO ₆ – NiO ₆	Bazuev 1999
Ca ₃ Co _{1,25} Mn _{0,75} O ₆ Ca ₃ CoMnO ₆ Ca ₃ ZnMnO ₆	MnO ₆ – NiO ₆	Zubkov 2001
Sr ₄ Mn ₂ NiO ₉	Mn ₂ O ₉ – NiO ₆	El Abed 2001a
Ba ₅ Mn ₃ PdO ₁₂	Mn ₃ O ₁₂ – PdO ₆	
Ba ₆ Mn ₄ PdO ₁₅	Mn ₄ O ₁₅ – PdO ₆	Battle 1999
Ba ₇ Mn ₅ PdO ₁₈	Mn ₅ O ₁₈ – PdO ₆	
Ba ₆ Mn ₄ MO ₁₅ (M = Cu, Zn)	Mn ₄ O ₁₅ – MO ₆	Cussen 1999

Tableau D2.12 Exemples de composés  $A_{1+x}A_xMn_{1-x}O_3$  comportant du manganèse au degré d'oxydation 4+ et séquence octaèdres / prisme à l'intérieur des colonnes

L'isolement magnétique / électronique des dimères et des trimères de manganèse (les prismes de sodium sont diamagnétiques) peut conduire à des propriétés particulièrement intéressantes et complexes puisqu'il peut se produire non seulement des interactions intra colonnes mais aussi inter colonnes [Cussen 1999].

## VI. CONCLUSION

L'électrosynthèse en milieu soude fondue d'un mélange contenant de l'hydroxyde de baryum hydraté, des oxydes de bismuth, de vanadium et de manganèse a permis l'obtention de trois monocristaux différents cristallisant dans la maille hexagonale et formulés  $Ba_{1+x}Na_{1-x}Mn_xO_3$  avec  $x = 1/3, 2/7$  et  $5/17$ . Les structures composites sont caractérisés par deux sous-réseaux : le sous-réseau [Ba] et le sous-réseau [Na, Mn]O₃. Elles sont formées de colonnes où alternent des octaèdres [MnO₆] et des prismes [NaO₆] et séparées par des atomes de baryum. Bien qu'une résolution 4D soit plus appropriée à ce genre de structure, nous avons réalisé un traitement classique, en 3D. Celui-ci, même sans être entièrement satisfaisant, confirme la séquence des octaèdres et des prismes déduite de la valeur x des composés.

Ainsi, pour  $Ba_4NaMn_2O_9$  ( $x = 1/3$ ), la séquence est 2 oct – 1 pr. Celle pour  $Ba_9Na_2Mn_5O_{21}$  ( $x = 2/7$ ) est (2 oct – 1 pr – 3 oct – 1 pr) × 2. Enfin, la séquence (idéale) pour  $Ba_{22}Na_5Mn_{12}O_{51}$  ( $x = 5/17$ ) est 3 oct – 1 pr – 2 oct – 1 pr – 3 oct – 1 pr – 2 oct – 1 pr – 2 oct – 1 pr.

Des études complémentaires et une collaboration avec le laboratoire CRISMAT de Caen sont en cours pour résoudre les différentes structures en 4D.

## FICHE RESUMEE

**Objectif :** Synthèse et structures de trois nouveaux cristaux composites de formule  $Ba_{1+x}Na_xMn_{1-x}O_3$  caractérisés par 2 sous réseaux :  $[Na, Mn]O_3$  de paramètres  $a$  et  $c_1$  et  $[Ba]$  de paramètres  $a$  et  $c_2$ . Le vecteur de modulation est  $\gamma = c_1/c_2 = \frac{1+x}{2}$ . La structure de ces phases est formée de colonnes suivant l'axe  $c$  composées d'une séquence octaèdres  $[MnO_6]$  / prismes  $[NaO_6]$ . Celle-ci peut-être déterminée à partir du formalisme du super espace mis au point en partie par Perez-Mato [Perez-Mato 1999] à l'aide de la composition  $x$  ( $x = p / k$ ,  $p$  et  $k$  entiers).

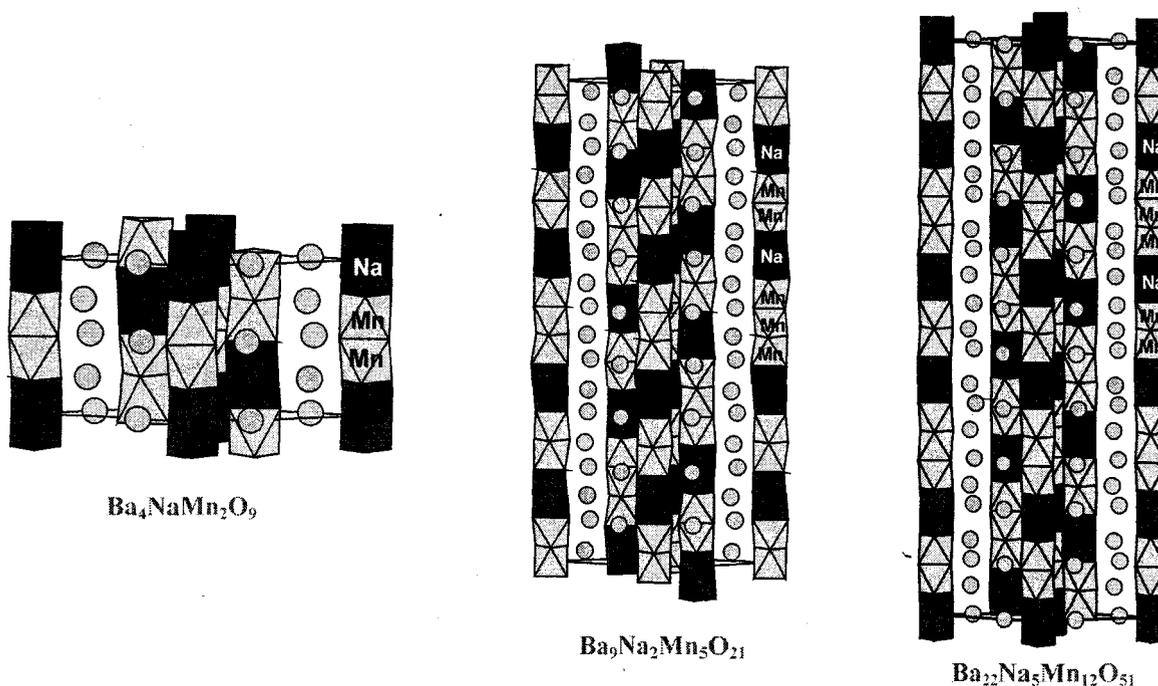
**Synthèse :** Electrosynthèse en milieu NaOH de  $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $V_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$  et  $MnO_2$  à  $T = 800^\circ C$

**Résultats :**

	$Ba_4NaMn_2O_9$	$Ba_9Na_2Mn_5O_{21}$	$Ba_{22}Na_5Mn_{12}O_{51}$
$a$ (Å)	10,006(2)	9,990(3)	10,020(4)
$c_1$ (Å)	2,758(9)	2,690(3)	2,707(1)
$c_2$ (Å)	4,129(4)	4,197(3)	4,181(1)
$\gamma$ expérimental	0,6680	0,6409	0,6474
$\gamma$ (cas commensurable)	2/3	9/14	11/17
$x$ (cas commensurable)	1/3	2/7	5/17
$c_{\text{surstructure}}$ (Å)	8,210(3)	37,74(1)	46,01(2)

Affinements 3D de  $Ba_4NaMn_2O_9$  et  $Ba_9Na_2Mn_5O_{21}$  dans la maille ( $a$ ,  $c_s$ ) conduisent aux structures déduites à partir de la composition  $x$  mais ne sont pas complètement satisfaisants (R final assez élevé, nombreux pics de Fourier différence non pris en compte).

Pour  $Ba_{22}Na_5Mn_{12}O_{51}$ , une structure idéale est proposée à partir de la valeur de  $x$ .



**Perspectives :** Affinement 4D et préparation par réaction à l'état solide des phases de même composition

## **ANNEXE D2**

**Données cristallographiques**

Symétrie	Trigonale
Groupe d'espace	P321 (n°150)
Paramètres de maille (Å)	a = 10,006(2) c = 8,210(3)
Volume (Å ³ )	711,86(30)
Z	3
Masse volumique calculée (g/cm ³ )	5,781

**Collecte des intensités**

Diffractomètre	Bruker SMART CCD-1K
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) (Å) (monochromateur au graphite)	0,71073
Mode de balayage	$\omega$ - scan
Domaine angulaire 2 $\theta$ (°)	6,84 – 62,08
Espace réciproque exploré	-13 $\leq$ h $\leq$ 14 -13 $\leq$ k $\leq$ 14 -10 $\leq$ l $\leq$ 10
Nombre de réflexions mesurées ( $l > \frac{1}{2}\sigma(l)$ )	3347
Nbre de réflexions indépendantes ( $l > \frac{1}{2}\sigma(l)$ )	754
Nbre de réflexions indépendantes ( $l > 3\sigma(l)$ )	577
$\mu$ (mm ⁻¹ ) (pour $\lambda$ K $\alpha$ = 0,71073 Å)	19,0
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (mm)	0 0 1    0,066 0 0 $\bar{1}$ 0,040 1 1 0    0,010 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0    0,010 $\bar{4}$ $\bar{4}$ $\bar{1}$ 0,022 4 $\bar{4}$ 1    0,020
Facteurs de transmission Min / Max	0,27534 / 0,73482
Facteur de regroupement après correction d'absorption ( $R_{int}$ )	6,74

**Résultats de l'affinement**

Matrice de macle	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Taux de macle	79(1) / 21(1)
Nombre de paramètres affinés / contraints	34 / 3
R (F) [ $l > 3\sigma(l)$ ] = $\sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	5,70
Rw (F) [ $l > 3\sigma(l)$ ] = $\left[ \sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w(F_o^2) \right]^{1/2}$	5,79
Schéma de pondération	unitaire
Max / Min de densité électronique $\Delta\rho$ e/Å ³	10,00 / -4,99

Tableau D2.1 Données cristallographiques, conditions de mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de Ba₄Mn₂NaO₉

<b>Données cristallographiques</b>	
Symétrie	Trigonale
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$ (n°167)
Paramètres de maille (Å)	a = 9,990(3) c = 37,74(1)
Volume (Å ³ )	3262,3(16)
Z	6
Masse volumique calculée (g/cm ³ )	5,780
<b>Collecte des intensités</b>	
Diffractomètre	Bruker SMART CCD-1K
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) (Å) (monochromateur au graphite)	0,71073
Mode de balayage	$\omega$ - scan
Domaine angulaire 2 $\theta$ (°)	5,98 – 63,76
Espace réciproque exploré	-13 ≤ h ≤ 12 -9 ≤ k ≤ 14 -52 ≤ l ≤ 53
Nombre de réflexions mesurées ( $I > \frac{1}{2}\sigma(I)$ )	4076
Nbre de réflexions indépendantes ( $I > \frac{1}{2}\sigma(I)$ )	1174
Nbre de réflexions indépendantes ( $I > 3\sigma(I)$ )	314
$\mu$ (mm ⁻¹ ) (pour $\lambda$ K $\alpha$ = 0,71073 Å)	18,9
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (mm)	0 0 1    0,055 0 0 $\bar{1}$ 0,050 2 2 3    0,009 $\bar{2}$ $\bar{2}$ $\bar{3}$ 0,040 $\bar{1}$ 1 0    0,021 2 $\bar{2}$ $\bar{1}$ 0,010
Facteurs de transmission Min / Max	0,29873 / 0,46763
Facteur de regroupement après correction d'absorption ( $R_{int}$ )	7,42
<b>Résultats de l'affinement</b>	
Matrice de macle	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Taux de macle	53(1) / 47(1)
Nombre de paramètres affinés / contraints	39 / 1
R (F) [ $I > 3\sigma(I)$ ] = $\sum \ F_o - F_c\  / \sum F_o$	9,28
Rw (F) [ $I > 3\sigma(I)$ ] = $\left[ \sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w(F_o^2) \right]^{1/2}$	9,04
Schéma de pondération	unitaire
Max / Min de densité électronique $\Delta\rho$ e/Å ³	11,35 / -12,72

Tableau D2.6 Données cristallographiques, conditions de mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de Ba₉Mn₅Na₂O₂₁

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba1	0,017(1)	0,004(1)	0,012(1)	0,0043(9)	0,0079(9)	0,0098(9)
Ba2	0,017(1)	0,033(3)	0,012(2)	0,016(1)	-0,0034(7)	-0,007(1)
Mn1	0,029(7)	0,029(7)	0,02(1)	0,014(3)	0,00000	0,00000
Mn2	0,028(6)	0,028(6)	0,11(2)	0,014(3)	0,00000	0,00000
Mn3	0,006(4)	0,006(4)	0,19(3)	0,003(2)	0,00000	0,00000

Tableau D2.8 Coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{Ba}_9\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_{21}$

## DETERMINATION DES COEFFICIENTS DES FONCTIONS DE MODULATION

### I. Fonctions de modulations de déplacement des atomes d'oxygène, de sodium et de manganèse – composante z

Les positions des oxygène sont non seulement affectés d'une modulation d'occupation mais également d'une modulation de déplacement dépendants de  $x_4$ . Ces modulations vont permettre de faire la distinction entre les sites prismatiques et les sites octaédriques. La forme des FMAs peut être facilement imaginée :

Si nous faisons l'approximation que tous les prismes et tous les octaèdres sont géométriquement équivalents, ils ont tous la même longueur respectivement  $D_P$  et  $D_O$ . Cela implique que toutes les distances le long de z entre deux triangles consécutifs  $O_a-O_a$  ou  $O_b-O_b$  doivent être égales à  $D_P$  alors qu'entre deux triangles successifs  $O_a-O_b$  ou  $O_b-O_a$ , toutes les distances doivent être  $D_O$ . Cela peut être modélisé par une fonction dents de scie pour les oxygène (*figure Aa, b*). La fonction est caractérisée par son centre  $\hat{x}_4$ , sa largeur  $\Delta$  et le maximum d'amplitude  $\delta$ . En accord avec l'opération du goupe de super espace ( $2_{xy}, \bar{1} | 000 \frac{1}{2}$ ), la fonction est antisymétrique par rapport à  $x_4 = \frac{1}{4}$  et  $x_4 = \frac{3}{4}$ . Les atomes Mn et Na étant localisés respectivement au centre des octaèdres et des prismes, ils sont, par conséquent, décrits aussi par une modulation dents de scie le long de z (*figure Aa, b*). Les fonctions dents de scie relatives aux atomes B et A' sont obtenus grâce à cette construction géométrique.

L'amplitude de la fonction dents de scie des oxygène est donnée par  $\delta_O$  et est égale à la demi-différence de la longueur des prismes et des octaèdres  $\frac{D_P - D_O}{2}$ . Les fonctions dents de scie des oxygènes, des atomes Mn et Na ont la même pente. A partir de là, on peut remonter aux fonctions dents de scie des atomes Mn et Na (*figure Ac*) :

$$\frac{x/4}{1/4} = \frac{\delta_{Na}}{\delta_O} \Rightarrow \boxed{\delta_{Na} = x\delta_O} \quad \text{et} \quad \frac{(1-x)/4}{1/4} = \frac{\delta_{Mn}}{\delta_O} \Rightarrow \boxed{\delta_{Mn} = (1-x)\delta_O}$$



Une relation linéaire entre le paramètre de maille moyen  $c_1$  et la composition  $x$  peut se déduire de la construction géométrique (*figure Ad*) :

$$\frac{x/4}{1/4} = \frac{c_1 - D_0}{2\delta_0} \Rightarrow c_1 = D_0 + 2\delta_0 x$$

En connaissant  $\delta_0$ , on peut donc facilement retrouver les valeurs de  $D_0$  et  $D_p$ .

## II. Fonctions de modulation de déplacement – composantes $x$ et $y$

Seuls les atomes d'oxygène sont affectés par une modulation de déplacement dans le plan  $xy$ . La symétrie trigonale des triangles  $O_3$  formant la base des prismes et des octaèdres peut être rompue et subir de légères distortions telles qu'une rotation ou un rapprochement des oxygènes vers le centre. Cependant, en général, les composantes  $xy$  sont faibles comparées à celles le long de  $z$  si bien que dans le modèle idéal la modulation peut être négligée.

Avant de donner les expressions relatives aux fonctions de modulation des atomes de baryum, il est nécessaire de décrire les colonnes voisines des atomes de baryum.

## III. Représentation des prismes et des octaèdres des trois colonnes dans le plan $(z, x_4)$

Nous ne nous sommes intéressés jusqu'à maintenant qu'à la distribution des prismes et des octaèdres le long de la colonne centrée à l'origine. Il y a deux autres colonnes à considérer dans la maille de base qui sont reliées à la précédente par l'action des translations du réseau  $R$

$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$  et  $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$ . Elles peuvent être représentées dans le plan  $(z, x_4)$  (*figure B*):

Les trois colonnes sont centrées en  $(0, 0)$ ,  $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$  et  $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$  dans le plan  $(x, y)$ .

A chaque intervalle octaèdre, il existe au moins un intervalle prisme d'une colonne voisine, l'intervalle restant de l'octaèdre est alors :

$$\frac{1-x}{2} - \frac{x}{2} = \frac{1-2x}{2}$$

Etant donné que les trois colonnes sont décalées de la même façon l'une par rapport à l'autre (réseau R), il existe donc dans cet intervalle, trois régions de même taille ayant pour valeur  $\frac{1-2x}{6}$  chacune.

A partir de là, on peut déduire la " position " des intervalles prismes des trois colonnes sur l'axe  $x_4$  :

Les intervalles prisme de la colonne à l'origine de la maille sont centrés en  $x_4 = \frac{1}{4}$  et  $x_4 = \frac{3}{4}$ .

Les intervalles prisme de la colonne en  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$  sont centrés en  $x_4 = \frac{1}{12} - \frac{1}{6}x$  et  $x_4 = \frac{7}{12} - \frac{1}{6}x$ .

Les intervalles prisme de la colonne en  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$  sont centrés en  $x_4 = \frac{5}{12} - \frac{1}{3}x$  et  $x_4 = \frac{11}{12} - \frac{1}{3}x$ .

Toutes les régions prismes ont comme intervalle  $\frac{x}{2}$ .

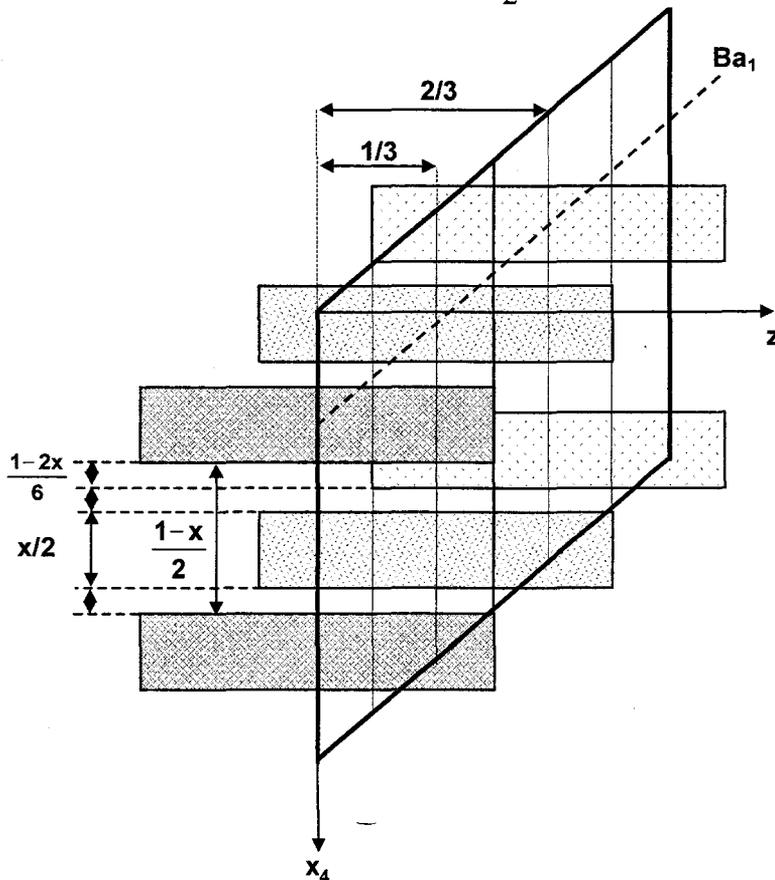


Figure B Projection dans le plan  $(z, x_4)$  des trois colonnes  $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$  associées à un réseau R

#### IV. Le sous-système [Ba]

Les atomes du sous-système [Ba] et ceux du sous-système [Na, Mn]O₃ sont fortement corrélés. La fonction de modulation affectant les atomes du sous-système [Ba] est par conséquent en rapport étroit avec celle du sous-système [Na, Mn]O₃.

La maille de base contient deux atomes Ba₁ et Ba₂ en  $(\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{4})$  et  $(\frac{2}{3}, 0, \frac{3}{4})$  respectivement. Sur la *figure C*, les lignes d'existence des cations Ba (positions des atomes Ba quand on considère la modulation du sous-système 1) sont représentées. Les lignes d'existence des cations Ba croisent celles des atomes [Mn, Na] des trois colonnes voisines juste au centre des régions prismatiques. Cela signifie que dans l'espace réel, les prismes sont localisés de telle manière que le cation Ba a sa côte qui approche celle correspondant au milieu des deux triangles d'oxygène formant le prisme.

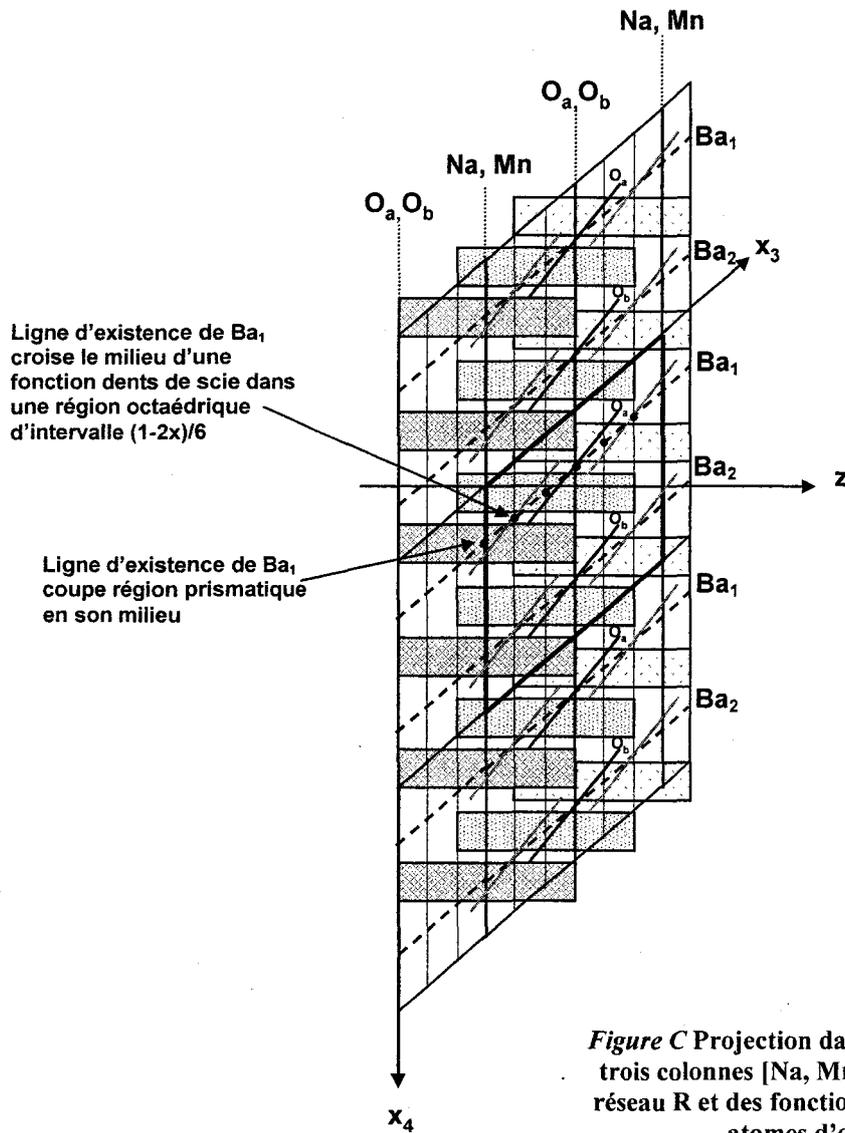
Un autre signe de la corrélation entre le sous-système [Ba] et les colonnes est donné si on considère les FMAs de déplacement des oxygènes dans les trois colonnes directement voisines d'un jeu d'atomes Ba. En effet, d'après la *figure C*, les lignes d'existence des atomes de Ba croisent également le centre des fonctions dents de scie des atomes d'oxygène. Cette intersection intervient dans une région octaédrique d'intervalle  $(1-2x)/6$ .

Deux cas peuvent ainsi être distingués quant à la côte z de la position moyenne de l'atome A :

- (i) Il est au niveau du centre d'un prisme de l'une des colonnes voisines (couche Ba₃NaO₆) ;
- (ii) Il est proche de la côte z d'un triangle d'oxygène dans l'une des colonnes voisines (couche Ba₃O₉).

Cependant, dans les structures réelles, ces deux propriétés ne peuvent être réalisées rigoureusement parce que la longueur des prismes n'est pas le double de celle des octaèdres. L'atome Ba peut cependant se rapprocher de l'une des deux conditions. Nous pouvons envisager une modulation selon z des atomes Ba qui fait dévier la coordonnée z de sa position moyenne (lignes d'existence) de telle manière qu'il se situe à la côte soit du centre du prisme voisin s'il existe, soit d'un triangle d'oxygène voisin.

Une autre façon de décrire la modulation est possible en prenant comme référence le sous-système [Ba] au lieu du sous-système [Na, Mn]O₃ (figure D). Cette figure montre la fonction de modulation le long de  $x'_4$  (correspondant à la direction oblique de la ligne d'existence de Ba₁ de la figure C).



Nous pouvons remarquer que cette fonction est également une fonction dents de scie avec deux intervalles différents correspondants aux régions prismatiques et octaédriques. Les opérations de symétrie du super groupe d'espace du sous-système [Ba] ( $P\bar{3}c1(001/\gamma)$ ) imposent une période de la fonction de  $\frac{1}{3}$ , ainsi qu'une fonction qui doit être antisymétrique par rapport à  $0, 1/6, 2/6, \dots, 5/6$ .

Lorsque le sous-système de référence est  $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$ , les cations Na occupent le centre des régions prismes (d'intervalle  $\frac{x}{2}$ ), ou sont localisés au milieu d'une zone octaédrique (d'intervalle  $\frac{1-2x}{6}$ ). Quand le sous-système de référence est [Ba], il faut reconsidérer ces intervalles en tenant compte de la valeur de  $\gamma = \frac{c_2}{c_1} = \frac{2}{1+x}$  :

L'intervalle prisme devient  $\frac{x}{2} \times \frac{2}{1+x} = \frac{x}{1+x}$  et la zone octaédrique  $\frac{1-2x}{6}$  devient  $\frac{1-2x}{6} \times \frac{2}{1+x} = \frac{1-2x}{3(1+x)} = \frac{1}{3} - \frac{x}{1+x}$ . On peut en tirer les relations suivantes :

$$\hat{x}_4(\text{Ba}^{\text{O}}) = \frac{1}{2}; \Delta(\text{Ba}^{\text{O}}) = \frac{1-2x}{3(1+x)}$$

$$\hat{x}_4(\text{Ba}^{\text{P}}) = 0; \Delta(\text{Ba}^{\text{P}}) = \frac{x}{1+x}$$

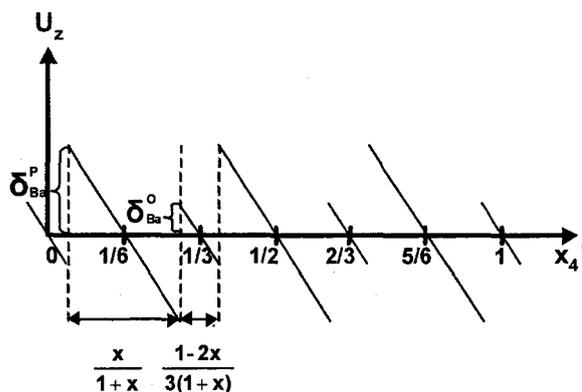


Figure D Modulation de déplacement ( $\gamma = 2/3$ ) des cations Ba ( $z = 1/4$ ) en prenant comme référence le sous-système [Ba]

Nous pouvons remarquer que la somme des deux intervalles est toujours égale à  $\frac{1}{3}$ . A la limite  $x = 1/2$ , la zone octaédrique d'intervalle  $\frac{1}{3} - \frac{x}{1+x}$  disparaît.

Les deux fonctions dents de scie ont toujours la même pente,  $2D_O - D_p = D_O - 2\delta_O$ . A partir de cette relation, on peut donc remonter aux valeurs des amplitudes des baryum :  $\delta_{Ba}^P$  (dans la région prisme) et  $\delta_{Ba}^O$  (dans la région octaédrique) :

$$\left. \begin{aligned} \delta_{Ba}^P &= (D_O - 2\delta_O) \times \frac{x}{2(1+x)} \\ \delta_{Ba}^O &= (D_O - 2\delta_O) \times \frac{1-2x}{6(1+x)} \end{aligned} \right\} \delta_{Ba}^P + \delta_{Ba}^O = \frac{D_O - 2\delta_O}{6} \quad (1)$$

D'autre part, d'après la construction géométrique, on a :

$$\frac{\delta_{Ba}^P}{\delta_{Ba}^O} = \frac{\frac{x}{2(1+x)}}{\frac{1-2x}{6(1+x)}} \Rightarrow \frac{\delta_{Ba}^P}{\delta_{Ba}^O} = \frac{3x}{1-2x} \quad (2)$$

Des relations (1) et (2), on tire :

$$\delta_{Ba}^P = \frac{x}{2(1+x)} (D_O - 2\delta_O) \Rightarrow \frac{\delta_{Ba}^P}{c_2} = \frac{x}{2(1+x)} \frac{(D_O - 2\delta_O)}{c_2}$$

Or  $c_1 = D_O + 2\delta_O x$  et  $\frac{c_1}{c_2} = \frac{1+x}{2}$  d'où, finalement

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\delta_{Ba}^P}{c_2} &= \frac{x}{4} \left( 1 - \frac{2\delta_O(1+x)}{c_1} \right) \\ \text{et} \quad \frac{\delta_{Ba}^O}{c_2} &= \left( \frac{1-2x}{3x} \right) \frac{\delta_{Ba}^P}{c_2} \end{aligned}}$$

Toutes les amplitudes ( $\delta_{Na}$ ,  $\delta_{Mn}$ ,  $\delta_{Ba}^O$  et  $\delta_{Ba}^P$ ) sont donc fonction de  $\delta_O$  et par conséquent, dans une première approximation,  $\delta_O$  est le seul paramètre à affiner au début de la résolution structurale.

# **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif principal de ce travail était la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxydes de métaux de transition à valences élevées.

La première étape de ce travail est la préparation de composés par une voie de synthèse favorable à une croissance par couches des cristaux. L'électrosynthèse en milieu soude fondue, présentée rapidement dans le premier chapitre, a permis d'obtenir de nombreux monocristaux satisfaisants ce critère.

Le second chapitre traite d'une macle polysynthétique dans les oxydes  $Ba_2NaM_3O_6$  ( $M = Ni, Cu$ ). La macle est générée par la symétrie pseudo hexagonale des couches [Ba] conduisant à l'apparition de trois domaines déduits les uns des autres par une rotation de  $120^\circ$  autour de l'axe c. Après mise en évidence des défauts d'empilement par diffraction électronique et imagerie haute résolution, les affinements structuraux conduisent à des taux de macle significatifs des trois domaines.

Le troisième et le quatrième chapitre traitent de composés dont la structure résulte d'un empilement de couches mixtes  $[AX_3]$  et  $[A_nX_m]$  avec  $n + m \leq 4$ .

Dans le chapitre C, quatre nouveaux composés sont présentés :

- $Ba_3Ru_2NaO_9$  est une pérovskite hexagonale 6 H de séquence (chc)₂. C'est la première phase de ce type contenant du ruthénium au degré d'oxydation formel 5,5+ ;
- la nouvelle famille  $Ba_6M_2Na_2X_2O_{17}$  ( $M = Ru, Sb, Nb, Ta$  ;  $X = V, Mn, As, Cr, P$ ) présente une structure qui résulte d'un empilement de 12 couches mixtes  $[BaO_3]$  et  $[BaO_2]$ . Les blocs (cchcc) (constituant la charpente de la structure 6H) sont séparés par deux couches de tétraèdres ;
- $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$  de structure 10 H est un composé déficitaire en oxygène dont les lacunes se désordonnent progressivement des basses températures aux hautes températures. Deux transitions structurales ont été caractérisées ;

- enfin,  $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$ , à empilement 15 R de couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{BaO}_2]$  est également une pérovskite déficitaire en oxygène. La structure contient des blocs pérovskites cubiques (cccc) limités par deux couches de tétraèdres.

Ces différents composés montrent la grande variété de structures que l'on peut obtenir par électrosynthèse et le véritable jeu de construction que constitue l'empilement de couches.

L'étude des propriétés électriques montre que les composés du ruthénium (excepté  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  (X = Mn, Cr, P), isolants dès la température ambiante) sont semi-conducteurs à température ambiante et isolants à basse température.

Il ressort de l'étude des propriétés magnétiques plusieurs caractéristiques systématiques : les composés du ruthénium montrent un paramagnétisme parasite auquel vient s'ajouter dans  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_{17}$  et  $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{17}$  le paramagnétisme du cation tétraédrique. Dans tout le domaine de températures, les dimères  $\text{Ru}_2^{5+}\text{O}_9$  sont couplés antiferromagnétiquement. Des phénomènes supplémentaires, vraisemblablement dus aux interactions des sites partiellement occupés, sont également observés.

Les analyses de diffraction et d'imagerie électroniques mettent en évidence des surstructures et la possibilité d'intercroissance entre structures voisines formées de 6, 10 ou 12 couches, le bloc (chc) étant le bloc commun à toutes ces structures.

Le quatrième chapitre traite de composés décrits par un empilement de couches  $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$  et  $[\text{A}_3\text{O}_9]$ . Trois monocristaux de formule  $\text{Ba}_{1+x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  avec  $x = 1/3, 2/7$  et  $5/17$  ont été préparés par électrosynthèse et analysés par diffraction des rayons X. Les structures cristallisent dans la maille hexagonale et la différence réside dans le paramètre c qui traduit des séquences différentes octaèdres  $[\text{MnO}_6]$  / prismes  $[\text{NaO}_6]$  au sein des colonnes. Un traitement classique en 3D confirme les structures déduites du formalisme 4D mis en place en partie par Perez-Mato.

Le travail effectué correspond assez bien à l'objectif fixé au début. Il montre à travers les composés à empilements de couches une grande variété de structures complexes allant du défaut d'empilement jusqu'au système formé de deux sous réseaux distincts. Il démontre également que la bonne interprétation des mesures physiques passe par une bonne appréhension des structures cristallines.

Ces travaux pourraient se poursuivre dans différentes voies en privilégiant, soit l'aspect **synthèse** tant le jeu de combinaisons de différentes couches mais aussi l'utilisation de différents métaux ou éléments p est inépuisable pour conduire à de nouveaux matériaux, soit l'aspect **crystallographie** avec des études structurales en 4D, soit l'aspect **propriétés** avec l'établissement de modèles pour expliciter davantage les propriétés électriques et magnétiques ou encore l'examen d'une éventuelle mobilité des atomes d'oxygène des couches déficitaires à haute température à l'image de certaines phases de structures brownmillerite qui deviennent pérovskites déficitaires désordonnées à haute température.

## **REFERENCES**

## A

- Aasland S., Fjellvag H., Hauback B., *Solid State Comm.* **101**, 3, 187 (1997)
- Abakumov A. M., Van Tendeloo G., Scheglov A. A., Shpanchenko R. V., Antipov E. V., *J. Solid State Chem.* **125**, 102 (1996)
- Abakumov A. M., Shpanchenko R. V., Antipov E. V., Lebedev O. I., Van Tendeloo G., *J. Solid State Chem.* **131**, 305 (1997)
- Abakumov A. M., Shpanchenko R. V., Antipov E. V., Lebedev O. I., Van Tendeloo G., Amelinckx S., *J. Solid State Chem.* **141**, 492 (1998)
- Abraham F., Minaud S., Renard C., *J. Mater. Chem.* **4**, 1763 (1994)
- Aleshko-Ozhevsky O. P., Faek M. K., Yamzin I. I., *Kristallografiya* **14**, 447 (1969)
- Almaer S. A., Battle P. D., Lightfoot P., Mellen R. S., Powell A. V., *J. Solid State Chem.* **102**, 375 (1993)
- Alonso J. A., Mzayek E., Rasines I., *Mat. Res. Bull.* **22**, 69 (1987)
- Alonso J. A., Mzayek E., Rasines I., *J. Solid State Chem.* **84**, 16 (1990)
- Attfield M. P., Battle P. D., Bollen S. K., Kim S. H., Powell A. V., Workman M., *J. Solid State Chem.* **96**, 344 (1992)a
- Attfield M. P., Battle P. D., Bollen S. K., Gibb T. C., Whitehead R. J., *J. Solid State Chem.* **100**, 37 (1992)b

## B

- Battle P. D., *Mater. Res. Bull.* **9**, 1041 (1974)
- Battle P. D., Goodenough J. B., Price R., *J. Solid State Chem.* **46**, 234 (1983)
- Battle P. D., Macklin W. J., *J. Solid State Chem.* **52**, 138 (1984)a
- Battle P. D., Macklin W. J., *J. Solid State Chem.* **54**, 245 (1984)b
- Battle P. D., Jones C. W., *Mater. Res. Bull.* **22**, 1623 (1987)
- Battle P. D., Gibb T. C., Jones C. W., *J. Solid State Chem.* **74**, 60 (1988)a
- Battle P. D., Gibb T. C., Steel A. T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1**, 83 (1988)b
- Battle P. D., Jones C. W., *J. Solid State Chem.* **78**, 108 (1989)a
- Battle P. D., Gibb T. C., Jones C. W., *J. Solid State Chem.* **78**, 281 (1989)b
- Battle P. D., Jones C. W., Studer F., *J. Solid State Chem.* **90**, 302 (1991)
- Battle P. D., Kim S. H., Powell A. V., *J. Solid State Chem.* **101**, 161 (1992)
- Battle P. D., Gore J. G., Hollyman R. C., Powell A. V., *J. Alloys Comp.* **218**, 110 (1995)
- Battle P. D., Davison C. M., Gibb T. C., Vente J. F., *J. Mater. Chem.* **6**, 1187 (1996)
- Battle P. D., Blake G. R., Darriet J., Gore J. G., Weill F., *J. Mater. Chem.* **7**, 1559 (1997)
- Battle P. D., Blake G. R., Sloan J., Vente J. F., *J. Solid State Chem.* **136**, 103 (1998)
- Battle P. D., Burley J. C., Cussen E. J., Darriet J., Weill F., *J. Mater. Chem.* **9**, 479 (1999)
- Battle P. D., Hartwell S. J., Moore C. A., *Inorg. Chem.* **40**, 1716 (2001)
- Bazuev G. V., Zubkov V. G., Berger I. F., Arbusova T. I., *Solid State Sci.* **1**, 365 (1999)
- Becker P. J., Coppens P., *Acta Cryst.* **A30**, 129 (1974)
- Berastegui P., Hull S., Garcia-Carcia F. J., Eriksson S.-G., *J. Solid State Chem.* **164**, 119 (2002)
- Bergerhoff G., Schmitz-Dumont O., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **284**, 10 (1956)
- Bezdzicka P., Wattiaux A., Grenier J. C., Pouchard M., Hangenmuller P., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 7 (1993)
- Blake G., Sloan J., Vente J. P., Battle P. D., *Chem. Mater.* **10**, 3536 (1998)
- Blake G. R., Battle P. D., Sloan J., Vente J. F., Darriet J., Weill F., *Chem. Mater.* **11**, 1551 (1999)
- Bontchev R., Weill F., Darriet J., *Mat. Res. Bull.* **27**, 931 (1992)
- Bontchev R., Darriet B., Darriet J., Weill F., Van Tendeloo G., Amelinckx S., *J. Solid State Chem.* **30**, 521 (1993)
- Bouchard R. J., Weiher J. F., *J. Solid State Chem.* **4**, 80 (1972)
- Boulahya K., Parras M., Gonzalez-Calbet, *J. Solid State Chem.* **145**, 116 (1999)a
- Boulahya K., Parras M., Gonzalez-Calbet, *J. Solid State Chem.* **142**, 419 (1999)b
- Boulahya K., Parras M., Gonzalez-Calbet, *Chem. Mater.* **12**, 25 (2000)
- Brese N. E., O' Keeffe M., *Acta Cryst.* **B47**, 192 (1991)
- Bukovec N., Leban J., Hoppe R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **563**, 79 (1988)

## C

- Caignaert V., Hervieu M., Domengès B., Nguyen N., Pannetier J., Raveau B., *J. Solid State Chem.* **73**, 107 (1988)
- Caignaert V., *J. Magnetism and Magnetic Materials* **166**, 117 (1997)
- Campa J. A., Gutierrez-Puebla E., Monge M. A., Rasines I., Ruiz-Valero C., *J. Solid State Chem.* **108**, 230 (1994)
- Campa J. A., Gutierrez-Puebla E., Monge M. A., Rasines I., Ruiz-Valero C., *J. Solid State Chem.* **126**, 27 (1996)
- Capponi J.J., Chaillout C., Hewat A. W., Lejay P., Marezio M., Nguyen N., Raveau B., Soubeyroux J. L., Tholence J. L., *Europhysics Letters* **3**, 1301 (1987)
- Carlson V. A., Stacy A. M., *J. Solid State Chem.* **96**, 332 (1992)
- Casado P. G., Mendiola A., Rasines I., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510**, 194 (1984)
- Chamberland B. L., Danielson., *J. Solid State Chem.* **3**, 243 (1971)
- Chamberland B. L., Hubbard C. R., *J. Solid State Chem.* **26**, 79 (1978)
- Chamberland B. L., Anderson J. B., *J. Solid State Chem.* **39**, 114 (1981)
- Chamberland B. L., *J. Solid State Chem.* **48**, 318 (1983)
- Choy J. H., Hong S. T., Park J. H., Kim D. K., *Japan J. Appl. Phys.* **32**, 4628 (1993)
- Choy J.-H., Hong S.-T., Choi K.-S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 1051 (1996)
- Claridge J. B., Layland R. C., Adams R. D., Zur Loye H.-C., *Z. Anor. Allg. Chem.* **623**, 1131 (1997)
- Claridge J. B., Zur Loye H.-C., *Chem. Mater.* **10**, 2320 (1998)
- Claridge J. B., Layland R. C., Henley W. H., Zur Loye H.-C., *Chem. Mater.* **11**, 1376 (1999)
- Cox D. E., Sleight A. W., *Acta Cryst.* **B35**, 1 (1979)
- Cuffini S. L., Guevara J. A., Mascarenhas Y. P., *Materials Sci. Forum* **228**, 789 (1996)
- Cuno E., Müller-Buschbaum Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **572**, 89 (1989)
- Curien H., Kern R., *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **80**, 111 (1957)
- Cussen E. J., Sloan J., Vente J. F., Battle P. D., Gibb T. C., *Inorg. Chem.* **37**, 6071 (1998)
- Cussen E. J., Vente J. F., Batle P. D., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3958 (1999)
- Cussen E. J., Battle P. D., *Chem. Mater.* **12**, 831 (2000)

## D

- Dance J. M., Kerkouri N., Soubeyroux J. L., Darriet J., Tressaud A., *Materials Letters* **1**, 49 (1982)
- Dance J. M., Darriet J., Tressaud A., Hagenmuller P., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508**, 93 (1984)
- Darriet J., Drillon M., Villeneuve G., Hagenmuller P., *J. Solid State Chem.* **19**, 213 (1976)
- Darriet J., Bontchev R., Dussarrat C., Weill F., Darriet B., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 273 (1993)a
- Darriet J., Bontchev R., Dussarrat C., Weill F., Darriet B., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 287 (1993)b
- Darriet J., Subramanian M. A., *J. Mater. Chem.* **5**, 543 (1995)
- Darriet J., Grasset F., Battle P. D., *Mater. Res. Bull.* **32**, 139 (1997)
- Davis M. J., Smith M. D., Zur Loye H.-C., *Acta Cryst.* **C57**, 1234 (2001)
- De Vreugd C. H., Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W., *Acta Cryst.* **C40**, 1987 (1984)
- De Wolff P. M., *Acta Cryst.* **A30**, 777 (1974)
- Doi Y., Hinatsu Y., *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, 4813 (1999)
- Doi Y., Hinatsu Y., Oikawa K.-I., Shimojo Y., Morii Y., *J. Mater. Chem.* **10**, 797 (2000)
- Doi Y., Wakeshima M., Hinatsu Y., Tobo A., Ohoyama K., Yamaguchi Y., *J. Mater. Chem.* **11**, 3135 (2001)a
- Doi Y., Hinatsu Y., Shimojo Y., Ishii Y., *J. Solid State Chem.* **161**, 113 (2001)b
- Doi Y., Matsuhira K., Hinatsu Y., *J. Solid State Chem.* **165**, 317 (2002)
- Donnay G., Donnay J. D. H., *Canadian Mineralogist* **12**, 422 (1974)
- Donohue P. C., Katz L., Ward R., *Inorg. Chem.* **4**, 306 (1965)
- Drews A. R., Wong-Ng W., Vanderah T. A., Roth R. S., *J. Alloys Comp.* **255**, 243 (1997)
- Durif A., *Acta Cryst.* **12**, 420 (1959)
- Dussarrat C., Fompeyrine J., Darriet J., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 289 (1994)
- Dussarrat C., Fompeyrine J., Darriet J., *Eur. J. Solid State Chem.* **32**, 3 (1995)

## E

- El Abed A., Gaudin E., Lemaux S., Darriet J., *Solid State Sci.* **3**, 887 (2001)a  
 El Abed A., Elqebbjaj S. E., Zakhour M., Champeaux M., Perez-Mato J. M., Darriet J., *J. Solid State Chem.* **161**, 300 (2001)b  
 Elwell D., High-Temperature Solution Growth, Ed. Pergamon Press : New York, vol. Chapter 12, p463 (1980)  
 Evain M., Boucher F., Gourdon O., Petricek V., Dusek M., Bezdzicka P., *Chem. Mater.* **10**, 3068 (1998)

## F

- Fernandez I., Greatrex R., Grennwood N. N., *J. Solid State Chem.* **32**, 97 (1980)  
 Fjellvag H., Gulbrandsen E., Aasland S., Olsen A., Hauback B. C., *J. Solid State Chem.* **124**, 190 (1996)  
 Floros N., Michel C., Hervieu M., Raveau B., *Chem. Mater.* **12**, 3197 (2000)  
 Frenzen S., Müller-Buschbaum H.-K., *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.* **50**, 585 (1995)  
 Frenzen S., Müller-Buschbaum Hk., *Z. Naturforsch.* **51b**, 225 (1996)a  
 Frenzen S., Müller-Buschbaum Hk., *Z. Naturforsch.* **51b**, 1204 (1996)b  
 Friedel G., "Leçons de Cristallographie" Ed. Berger-Levrault, Paris (1926)

## G

- Galasso F., Katz L., *Acta Cryst.* **14**, 647 (1961)  
 Gatehouse B. M., Nesbit M. C., *J. Solid State Chem.* **31**, 53 (1980)  
 German M., Kovba L. M., Russ. *J. Inorg. Chem.* **28**, 1349 (1983)  
 German M., Moscow State Univ., *Dissertation* (1984)  
 Giavazzo C., Monaco H. L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanetti G., Catti M., "Fundamentals of Crystallography" Ed. Giavazzo C., International Union of Crystallography texts on Crystallography 2, Oxford university press, New York (1992)  
 Glazer A. M., *Acta Cryst.* **B28**, 3384 (1972)  
 Goodenough J. B., Magnetism and the Chemical Bond, Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Massachusetts Interscience Publishers (1963)  
 Gore J. G., Battle P. D., *J. Mater. Chem.* **6**, 201 (1996)  
 Goret J., *Bull. Soc. Chem.* p1074 (1964)  
 Goret J., Tremillon B., *Bull. Soc. Chem.* p67 (1966)  
 Gourdon O., Petricek V., Dusek M., Bezdzicka P., Durovic S., Gyepesova D., Evain M., *Acta Cryst.* **B55**, 841 (1999)  
 Grasset F., Dussarrat C., Darriet J., *J. Mater. Chem.* **7**, 1911 (1997)  
 Grasset F., Weill F., Darriet J., *J. Solid State Chem.* **140**, 194 (1998)

## H

- Harada D., Wakeshima M., Hinatsu Y., *J. Solid State Chem.* **145**, 256 (1999)  
 Haradem P. S., Chamberland B. L., Katz L., *J. Solid State Chem.* **34**, 59 (1980)  
 Harari D., Poix P., Bernier J. C., *J. Solid State Chem.* **11**, 330 (1974)  
 Hardy A., *Acta Cryst.* **15**, 179 (1962)  
 Harrison W. T. A., Hegwood S. L., Jacobson A. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1953 (1995)  
 Henmi K., Hinatsu Y., Masaki N. M., *J. Solid State Chem.* **148**, 353 (1999)  
 Henry N., Mentré O., Boivin J.C., Abraham F., *Chem. Mater.* **13**, 543 (2001)  
 Henry N., Burylo-Dhuime L., Abraham F., Mentré O., *Solid State Sciences* **4**, 1023 (2002)  
 Hermann M., Kemmler-Sack S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **469**, 51 (1980)  
 Hestermann K., Hoppe R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367**, 261 (1969)a  
 Hestermann K., Hoppe R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367**, 270 (1969)b  
 Hewat A. W., *J. Phys. C : Solid State Phys.* **6**, 1074 (1973)  
 Hodeau J. L., Tu H. Y., Bordet P., Fournier T., Strobel P., Marezio M., Chandrashekar G. V., *Acta Cryst.* **B48**, 1 (1992)

- Hong S.-T., Sleight A. W., *J. Solid State Chem.* **132**, 407 (1997)
- Horikubi A., Mori T., Nonobe H., Kamegashira N., *J. Alloys Comp.* **289**, 42 (1999)
- Horikubi A., Kamegashira N., *Mater. Chem. Phys.* **65**, 316 (2000)
- Hurst Y. J., Donnay J. D. H., Donnay G., *Min. Mag.* **31**, 145 (1956)
- Huvé M., Renard C., Abraham F., Van Tendeloo G., Amelinckx S., *J. Solid State Chem.* **135**, 1 (1998)

## I

- International Tables for X-Ray Crystallography, *The Kynoch Press*, vol.4 (1969)
- Izumiyama Y., Doi Y., Wakeshima M., Hinatsu Y., Oikawa K., Shimojo Y., Morii Y., *J. Mater. Chem.* **10**, 2364 (2000)
- Izumiyama Y., Doi Y., Wakeshima M., Hinatsu Y., Shimojo Y., Morii Y., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1303 (2001)

## J

- Jacobson A. J., Collins B. M., Fender B. E. F., *Acta Cryst.* **B30**, 816 (1974)
- Jacobson A. J., *Acta Cryst.* **B32**, 1087 (1976)
- Jacobson A. J., Hutchison J. L., *J. Solid State Chem.* **35**, 334 (1980)
- James M., Attfield J. P., *J. Mater. Chem.* **4**, 575 (1994)
- Janner A., Janssen T., De Wolff P. M., *Acta Cryst.* **A39**, 658 (1983)
- Jendrek E. F., Potoff A. D., Katz L., *J. Solid State Chem.* **14**, 165 (1975)

## K

- Kageyama H., Yoshimura K., Kosuge K., *J. Solid State Chem.* **140**, 14 (1998)
- Katz L., Ward R., *Inorg. Chem.* **3**, 205 (1964)
- Kawasaki S., Takano M., Inami T., *J. Solid State Chem.* **145**, 302 (1999)
- Kemmler-Sack S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **457**, 157 (1979)a
- Kemmler-Sack S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 163 (1979)b
- Kemmler-Sack S., Treiber U., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **451**, 129 (1979)c
- Kemmler-Sack S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **461**, 151 (1980)a
- Kemmler-Sack S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **461**, 146 (1980)b
- Kemmler-Sack S., Thumm I., Herrmann M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 177 (1981)a
- Kemmler-Sack S., Herrmann M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **480**, 171 (1981)b
- Kemmler-Sack S., Ehmann A., Herrmann M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 171 (1981)c
- Kemmler-Sack S., Treiber U., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478**, 198 (1981)d
- Kern R., *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **84**, 292 (1961)
- Kim S. H., Battle P. D., *J. Solid State Chem.* **114**, 174 (1995)
- Kipka R., Müller-Buschbaum H.-K., *Z. Naturf. B : Anorg. Chem.* **31**, 1067 (1976)
- Kobayashi M., Yamaguchi M., Kamegashira N., in : *Proceedings of the International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials 1997 (ISAEM97)*, Toyohashi, Japan, JSPS AEM 156 Committee, 505pp.
- Kovba L. M., Paromova M. V., *Vestn. Mosk. Univ. Ser. Khim.* **2**, 621 (1970)
- Krüger J., Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.* **20**, 456 (1983)
- Krüger J., Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **512**, 59 (1984)

## L

- Lampe-Onnerud C., Zur Loye H.-C., *Inorg. Chem.* **35**, 2155 (1996)a
- Lampe-Onnerud C., Sigrist M., Zur Loye H.-C., *J. Solid State Chem.* **127**, 25 (1996)b
- Lander J.J., *Acta Cryst.* **4**, 148 (1951)
- Layland R. C., Kirkland S. L., Nunez Pedro, Zur Loye H.-C., *J. Solid State Chem.* **139**, 416 (1998)
- Layland R. C., Zur Loye H.-C., *J. Alloys Comp.* **299**, 118 (2000)

- Layland R. C., Zur Loye H.-C., *Mater. Res. Bull.* **36**, 2701 (2001)
- Lee J., Holland G. F., *J. Solid State Chem.* **93**, 267 (1991)
- Leib W., Müller-Buschbaum H.-K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **551**, 7 (1987)
- Lightfoot P., Battle P. D., *J. Solid State Chem.* **89**, 174 (1990)a
- Lightfoot P., Battle P. D., *Mat. Res. Bull.* **25**, 89 (1990)b
- Liu G., Greedan J. E., *J. Solid State Chem.* **108**, 371 (1994)
- Longo J. M., Katz L., *Inorg. Chem.* **4**, 235 (1965)
- Longo J. M., Clavenna L. R., *Ann. N Y Acad. Sci.* **272**, 45 (1976)
- Luhrs C. C., Sapina F., Beltran-Porter D., Casan-Pastor N., Fuertes A., *J. Mater. Chem.* **8**, 209 (1998)

## M

- Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D., *Acta Cryst.* **B26**, 2008 (1970)
- Mattausch H., Müller-Buschbaum H.-K., *Z. Naturf. B : Anorg. Chem.* **27**, 739 (1972)
- Meyer G. M., Nelmes R. J., Hutton J. *Ferroelectrics* **21**, 461 (1978)
- Moore C. A., Cussen E. J., Battle P. D., *J. Solid State Chem.* **153**, 254 (2000)
- Morniroli J.P., Steeds J.W., *Ultramicroscopy* **45**, 219 (1992)
- Mössner B., Kemmler-Sack S., Ehmann A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 178 (1982)
- Mössner M., Kemmler-Sack S., *J. Less Common Metals* **105**, 165 (1985)a
- Mössner B., Kemmler-Sack S., *J. Less Common. Met.* **114**, 333 (1985)b
- Mössner M., Kemmler-Sack S., *J. Less Common Metals* **120**, 203 (1986)a
- Mössner M., Kemmler-Sack S., *J. Less Common Metals* **120**, 267 (1986)b
- Müller-Buschbaum Hk., Scheikowski M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 181 (1990)a
- Müller-Buschbaum Hk., Abed M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 174 (1990)b
- Müller-Buschbaum Hk., *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)* **30**, 723 (1991)
- Müller-Buschbaum Hk., Schrandt O., *J. Alloys Comp.* **191**, 151 (1993)
- Müller-Buschbaum H.-K., Mertens B., *Z. Naturforsch., B : Chem. Sci.* **51**, 79 (1996)

## N

- Naray-Szabo S., *Naturwissenschaften* **31**, 466 (1943)
- Negas T., Roth R. S., *J. Solid State Chem.* **3**, 323 (1971)
- Negas T., Roth R. S., Parker H. S., Brower W. S., *J. Solid State Chem.* **8**, 1 (1973)
- Neubacher M., Müller-Buschbaum Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **602**, 143 (1991)
- Neubacher M., Müller-Buschbaum Hk., *J. Alloys Comp.* **183**, 18 (1992)a
- Neubacher M., Müller-Buschbaum Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **609**, 59 (1992)b
- Neubacher M., Müller-Buschbaum Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **607**, 124 (1992)c
- Nguyen T. N., Giaquinta D. M., Davis W. M., zur Loye H.-C., *Chem. Mater.* **5**, 1273 (1993)
- Nguyen T. N., Ph. D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology (1994)a
- Nguyen T. N., Giaquinta D. M., Zur Loye H.-C., *Chem. Mater.* **6**, 1642 (1994)b
- Nguyen T. N., Zur Loye H.-C., *J. Solid State Chem.* **117**, 300 (1995)
- Niitaka S., Kageyama H., Kato M., Yoshimura K., Kosuge K., *J. Solid State Chem.* **146**, 137 (1999)
- Nunez P., Trail S., Zur Loye H.-C., *J. Solid State Chem.* **130**, 35 (1997)a
- Nunez P., Rzenisk M. A., Zur Loye H.-C., *Z. Anorg Allg. Chem.* **623**, 1269 (1997)b

## O

- O'Keeffe M., Hyde B. G., *Acta Cryst.* **B33**, 3802 (1977)
- Olazcuaga R., Le Flem G., Hagenmuller P., *Revue de Chimie Minérale* **13**, 9 (1976)

## P

- Patterson A. L., Kasper J. S., *International Tables for X-Rays Crystallography*, Volume 2, 342, Kynock Press, Birmingham, England (1965)
- Perez-Mato J. M., Madariaga G., Zuniga F. J., Garcia Arribas A., *Acta Cryst.* **A43**, 216 (1987)
- Perez-Mato J. M., Zakhour-Nakhl M., Weill F., Darriet J., *J. Mater. Chem.* **9**, 2795 (1999)
- Petricek V., Dusek M. JANA 2000, Institute of Physics, Praha, Czech Republic (1997)
- Powell A. W., Battle P. D., Gore J. C., *Acta Cryst.* **B49**, 852 (1993)

## R

- Rabbow C., Müller-Buschbaum Hk., *Z. Naturforsch.* **49b**, 1277 (1994)
- Ramlau R., Duppel V., Simon A., Cordier S., Perrin C., Sergent M., *J. Solid State Chem.* **141**, 140 (1998)
- Ramlau R., McCarley R. E., Simon A., *J. Solid State Chem.* **142**, 89 (1999)
- Randall J. J., Katz L., *Acta Cryst.* **12**, 519 (1959)
- Rath M., Müller-Buschbaum Hk., *J. Alloys Comp.* **189**, 127 (1992)
- Rath M., Müller-Buschbaum Hk., *J. Alloys Comp.* **210**, 119 (1994)
- Reisner B. A., Stacy A. M., *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9682 (1998)
- Renard C., Daviero-Minaud S., Abraham F., *J. Solid State Chem.* **143**, 266 (1999)a
- Renard C., Daviero-Minaud S., Huvé M., Abraham F., *J. Solid State Chem.* **144**, 125 (1999)b
- Rieck H., Hoppe R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 193 (1972)
- Rijssenbeek J. T., Huang Q., Erwin R. W., Zandbergen H. W., Cava R. J., *J. Solid State Chem.* **146**, 65 (1999)
- Rijssenbeek J. T., Malo S., Caignaert V., Poepplmeier K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2090 (2002)
- RLatt Reciprocal Lattice Viewer version 3.0 Bruker AXS (2000)
- Rodriguez R., Fernandez A., Isalgue A., Rodriguez J., Labarta A., Tejada J., Obradors X., *J. Phys. C : Solid State Phys.* **18**, L401 (1985)
- Rodriguez J., Gonzalez-Calbet M., Grenier J. C., Pannetier J., Anne M., *Solid State Commun.* **62**, 231 (1986)

## S

- SAINT + ver. 5.00, Bruker Analytical X-Ray Systems (1998)
- Samata H., Mishiro A., Sawada S., Nagata Y., Uchida T., Kai M., Ohtsuka M., Lan M. D., *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1445 (1998)
- Santoro A., Natali Sora I., Huang Q., *J. Solid State Chem.* **151**, 245 (2000)
- Sarkozy R. F., Moeller C. W., Chamberland B. L., *J. Solid State Chem.* **9**, 242 (1974)
- Schaller H.-U., Kemmler-Sack S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 178 (1981)a
- Schaller H.-U., Kemmler-Sack S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 178 (1981)b
- Schaller H.-U., Kemmler-Sack S., Ehmann A., *J. Less-Common Met.* **97**, 299 (1984)
- Scheske S., Müller-Buschbaum H.-K., *J. Alloys Comp.* **198**, 173 (1993)a
- Scheske St., Müller-Bushbaum Hk., *J. Alloys Comp.* **198**, L25 (1993)b
- Schittenhelm H., Kemmler-Sack S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **465**, 183 (1980)
- Schlüter D., Müller-Buschbaum H.-K., *J. Alloys Comp.* **190**, L43 (1993)a
- Schlüter D., Müller-Buschbaum H.-K., *J. Alloys Comp.* **197**, 51 (1993)b
- Schlüter D., Müller-Buschbaum H.-K., *J. Alloys Comp.* **191**, 305 (1993)c
- Schuddinck W., Van Tendeloo G., Hervieu M., Floros N., Raveau B., *Mat. Res. Bull.* **36**, 2689 (2001)
- Sefian-Lamarti S., Weill F., Darriet B., Graverau P., LeFlem G., *J. Solid State Chem.*, **113**, 398 (1994)
- Segal N., Vente J. F., Bush T. S., Battle P. D., *J. Mater. Chem.* **6**, 395 (1996)
- Serpil Gönen Z., Gopalakrishnan J., Eichhorn B. W., Greene R. L., *Inorg. Chem.* **40**, 4996 (2001)
- Seveque F., Delamoye P., Poix P., Michel A., *Seances Acad. Sci. Ser. C*, **269**, 1536 (1969)
- Shannon J., Katz L., *Acta Cryst.* **B26**, 102 (1970)

- Shaplygin I. S., Lazarv B., *Mat. Res. Bull.* **10**, 903 (1975)
- Sheldrick G. M., SHELXTL NT ver. 5.1, Bruker Analytical X-Ray Systems (1998)
- Shishido T., Ukei K., Fukuda T., *J. Alloys Comp.* **237**, 89 (1996)
- Shpanchenko R. V., Antipov E. V., Lykova L. N., Kovba L. M., *Vestn. Mosk. Univ., Ser.2 : Khim* **31**, 555 (1990)
- Shpanchenko R. V., Antipov E. V., Paromova M. V., Kovba L. M., *Russ. J. Inorg. Chem.* **36**, 797 (1991)
- Shpanchenko R. V., Abakumov A. M., Antipov E. V., Kovba L. M., *J. Alloys Comp.* **206**, 185 (1994)
- Shpanchenko R. V., Nistor L., Van Tendeloo G., Van Landuyt J., Amelinckx S., Abakumov A. M., Antipov E. V., Kovba L. M., *J. Solid State Chem.* **114**, 560 (1995)a
- Shpanchenko R. V., Abakumov A. M., Antipov E. V., Nistor L., Van Tendeloo G., Amelinckx S., *J. Solid State Chem.* **118**, 180 (1995)b
- Smith G. S., Snyder R. L., *J. Appl. Cryst.* **12**, 60 (1979)
- Smith M. D., Stalick J. K., Zur Loye H.-C., *Chem. Mater.* **11**, 2984 (1999)
- Smith M. D., Zur Loye H. C., *Chem. Mater.* **12**, 2404 (2000)
- Smith M. D., Zur Loye, *Acta Cryst.* **C57**, 337 (2001)
- Spitsyn V. I., Kovba L. M., Paromova M. V., Yudinskaja I. V., Prokof'eva I. G., *Doklady Akademii Nauk SSSR* **180**, 879 (1968)
- Stitzer K. E., El Abed A., Darriet J., zur Loye H.-C., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8790 (2001)a
- Stitzer K. E., Smith M. D., Darriet J., Zur Loye H.-C., *Chem. Commun.* 1680 (2001)b
- Stitzer K. E., Henley W. H., Claridge J. B., Zur Loye, Layland R. C., *J. Solid State Chem.* **164**, 220 (2002)
- Strunk M., Müller-Buschbaum Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 343 (1993)
- Sugiyama K., Tokonami M., *Mineral. J.* **15**, 141 (1990)

## T

- Taguchi H., Takeda Y., Kanamaru F., Shimada M., Koizumi M., *Acta Cryst.* **B33**, 1298 (1977)
- Taguchi H., *J. Solid State Chem.* **124**, 360 (1996)
- Takeda Y., Kanamaru F., Shimada M., Koizumi M., *Acta Cryst.* **B32**, 2464 (1976)
- Takeda Y., Kanno R., Takada T., Yamamoto O., Takano M., Bando Y., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **540-541**, 259 (1986)
- Takizawa H., Steinfink H., *J. Solid State Chem.* **121**, 133 (1996)
- Tams G., Müller-Buschbaum Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **617**, 19 (1992)
- Ténéze N., Mercurio D., Trolliard G., Frit B., *Mat. Res. Bull.* **35**, 1603 (2000)a
- Ténéze N., Mercurio D., Trolliard G., Champarnaud-Mesjard J. C., *Zeit. Kristallo. - New Crystal Structures* **215**, 11 (2000)b
- Ténéze N., Thèse, Université de Limoges (2001)
- The Farey series of order 1025, Royal Society Mathematical Tables, volume I, University Press, Cambridge (1950)
- Thumm I., Treiber U., Kemmler-Sack S., *J. Solid State Chem.* **35**, 156 (1980)
- Thumm I., Treiber U., Kemmler-Sack S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **477**, 161 (1981)
- Tomaszewska A., Müller-Bsuchbaum Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **617**, 23 (1992)
- Tomaszewska A., Müller-Bsuchbaum Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 534 (1993)
- Treiber U., Kemmler-Sack S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 161 (1982)a
- Treiber U., Kemmler-Sack S., Ehmman A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 189 (1982)b

## U

- Ukei K., Yamamoto A., Watanabe Y., Shishido T., Fukuda T., *Acta Cryst.* **B49**, 67 (1993)

## V

- Van Smaalen S., *Cryst. Rev.* **4**, 79 (1995)
- Vente J. F., Lear J. K., Battle P. D., *J. Mater. Chem.* **5**, 1785 (1995)
- Vente J. F., Battle P. D., *J. Solid State Chem.* **152**, 361 (2000)
- Verdoes D., Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W., *Acta Cryst.* **C41**, 170 (1985)
- Vernooy P. D., Stacy A. M., *J. Solid State Chem.* **95**, 270 (1991)

---

**W**

- 
- Weakliem H. A., Guda K., Corona B., McClure D. S., *J. Solid State Chem.* **119**, 359 (1995)
- 
- Wehrum G. Hoppe R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **617**, 45 (1992)
- 
- Weller M. T., Skinner S. J., *Acta Cryst.* **C55**, 154 (1999)
- 
- Wilkens J., Müller-Buschbaum Hk., *J. Less Common Met.* **171**, 255 (1991)a
- 
- Wilkens J., Müller-Buschbaum Hk., *Acta Chem. Scand.* **45**, 812 (1991)b
- 
- Wilkens J., Müller-Buschbaum Hk., *J. Alloys Comp.* **179**, 187 (1992)a
- 
- Wilkens J., Müller-Buschbaum Hk., *J. Alloys Comp.* **184**, 195 (1992)b
- 
- Wilkens J., Müller-Buschbaum Hk., *J. Alloys Comp.* **182**, 265 (1992)c
- 
- Wilkinson A. P., Cheetham A. K., *Acta Cryst.* **C45**, 1672 (1989)
- 
- Wilkinson A. P., Cheetham A. K., Kunman W., Kuick A., *Eur. J. Solid State Chem.* **28**, 453 (1991)
- 
- Withers R. L., Schmid S., Thompson J. G., *Prog. Solid State Chem.* **26**, 1 (1998)
- 

**Y**

- 
- Yamamoto A., Janssen T., Janner A., De Wolff P. M., *Acta Cryst.* **A41**, 528 (1985)
- 
- Yamaura K., Young D. P., Siegrist T., Besnard C., Svensson C., Liu Y., Cava R. J., *J. Solid State Chem.* **158**, 175 (2001)
- 

**Z**

- 
- Zaanen J., Sawatzky A., Allen J. W., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985)
- 
- Zakhour-Nakhl M., Claridge J. B., Darriet J., Weill F., zur Loye H.-C., Perez-Mato J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1618 (2000)a
- 
- Zakhour-Nakhl M., Darriet J., Claridge J. B., zur Loye H.-C., Perez-Mato J. M., *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 503 (2000)b
- 
- Zakhour-Nakhl M., Weill F., Darriet J., Perez-Mato J. M., *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 71 (2000)c
- 
- Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W., *Acta Cryst.* **C39**, 829 (1983)
- 
- Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W., *Acta Cryst.* **C40**, 919 (1984)
- 
- Zentgraf H., Hoppe R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462**, 71 (1980)a
- 
- Zentgraf H., Claes K., Hoppe R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462**, 92 (1980)b
- 
- Zentgraf H., Hoppe R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462**, 80 (1980)c
- 
- Zocchi F., *Solid State Sciences* **4**, 149 (2002)
- 
- Zubkov V. G., Bazuev G. V., Tyutyunnik A. P., Berger I. F., *J. Solid State Chem.* **160**, 293 (2001)
- 
- Zur Loye H.-C., Stitzer K. E., Smith M. D., El Abed A., Darriet J., *Inorg. Chem.* **40**, 5152 (2001)
-

# **LISTE DES FIGURES**

	pages
<b>CHAPITRE A</b>	
Figure A.1 Montage utilisé pour l'électrosynthèse.....	8
<b>CHAPITRE B</b>	
Figure B.1 Structure de $Ba_9Cu_7O_{15}Cl_2$ .....	11
Figure B.2 Macle par mériédrie du motif.....	14
Figure B.3 Macle par mériédrie réticulaire. L'indice de macle est égal à 2.....	14
Figure B.4 Indexation du diagramme de diffraction X de $Ba_2NaNi_3O_6$ dans la maille orthorhombique F ( $a = 8,296(2)$ Å, $b = 14,369(3)$ Å, $c = 11,225(3)$ Å).....	20
Figure B.5 Cliché de diffraction X en fonction de la température de $Ba_2NaM_3O_6$ .....	21
Figure B.6 Couches $[NaM_3O_6]^+$ centrées en $z=0$ (a) et en $z=1/2$ (b) illustrant le décalage de l'axe $c$ d'une couche à l'autre. Les atomes de baryum sont à environ $z \sim 1/4$ . La maille hexagonale est représentée en pointillés.....	22
Figure B.7 Projection des atomes de baryum dans le plan (a, b) (cercles noirs pleins) et tournés de $120^\circ$ (cercles blancs).....	23
Figure B.8 Strates $hk0$ (a) et $hk1$ (b) observées pour la majorité des cristaux. Toutes les réflexions respectent la condition $h + k = 2n$ .....	24
Figure B.9 CDE selon l'axe de zone $[100]$ : (a) réseau F, (b) réseau F avec des traînées de diffusion parallèle à $c^*$ , (c) et (d) un second système de réflexions (flèches) met en cause le réseau F.....	26
Figure B.10 CDE montrant des spots supplémentaires et des traînées de diffusion : (a) $[110]$ , (b) $[010]$ , (c) $[\bar{3}10]$ et (d) $[001]$ .....	27
Figure B.11 (a) Image haute résolution correspondant à l'axe de zone $[100]$ (figure B.9c) et montrant la coexistence de deux types de domaines distribués aléatoirement le long de l'axe $c$ , caractérisés par des carrés et des triangles. Une transformée de Fourier de ces zones montrent que les domaines « carrés » et « triangles » représentent respectivement les axes de zone $[100]$ (b) et $[110]$ (c).....	28
Figure B.12 Représentation schématique de la superposition des axes de zone du réseau F : (a) $[100]$ et $[110]$ , (b) $[010]$ et $[\bar{3}10]$ et (c) $[001]$ et $[001]$ après une rotation de $\pm 60^\circ$ autour de $c^*$ (obtention d'un réseau C).....	29
Figure B.13 (a) Agrandissement d'une image d'axe de zone $[100]$ , (b) simulation d'une image à partir des données cristallographiques.....	30
Figure B.14 Image haute résolution correspondant à l'axe de zone $[010]$ (figure B.10b) et montrant les deux types de domaines distribués aléatoirement le long de $z$ (représentés par des triangles et des carrés).....	30
Figure B.15 (a) Image haute résolution correspondant à l'axe de zone $[001]$ contenant trois orientations différentes suite à une rotation de $60^\circ$ autour de l'axe $c^*$ (figure B.10b), (b) image simulée calculée sur la base des données structurales.....	31

Figure B.16 Représentation schématique d'une maille orthorhombique tournée de $120^\circ$ autour d'un axe $C_{hex}$ .....	33
Figure B.17 Strates $hk0$ et $hk1$ du cristal maclé indexées dans les différents domaines D1, D2 et D3 ....	35
Figure B.18 Représentation de la structure de $Ba_2NaM_3O_6$ dans le plan $xz$ et des différentes couches $[NaM_3]$ , $[O_{12}]$ et $[Ba_8]$ . La rotation de $120^\circ$ ou $240^\circ$ autour de l'axe 6 ne peut avoir lieu qu'au niveau de la couche de baryum modifiant ainsi la couche d'oxygène périphérique .	38
Figure B.19 Environnement du baryum à l'interface de la macle : (a) domaine unique, (b) interface D1 (distances en pointillées) – D2 (rotation de $120^\circ$ ) et (c) interface D1 – D3 (rotation de $240^\circ$ ).....	39
Figure B.20 Représentation des niveaux énergétiques et remplissage par les électrons des atomes de nickel $2+$ et $3+$ en coordination plan carré.....	41
Figure B.21 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité et de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Ba_2NaNi_3O_6$ . L'insert met en relief le comportement à basse température.	42
Figure B.22 Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à $T = 2$ K.....	42

## CHAPITRE C

### -----PARTIE C1-----

Figure C1.1 Représentation schématique des couches A, B et C.....	48
Figure C1.2 Sites octaédriques et tétraédriques entre les couches de type compact.....	49
Figure C1.3 Maille élémentaire de la structure pérovskite $ABO_3$ .....	50
Figure C1.4 Réseau tridimensionnel d'octaèdres $[BO_6]$ dans la pérovskite.....	50
Figure C1.5 Structure des composés $A_2BRuO_6$ adoptant une maille cubique avec des paramètres $a$ , $b$ , $c$ proches de $2a_c$ . Exemple $Ba_2YRuO_6$ .....	55
Figure C1.6 Structure des composés $A_2B_2O_6$ adoptant une maille monoclinique avec des paramètres $a$ , $b$ , $c$ proches de $a \sim a_c\sqrt{2}$ , $b \sim a_c\sqrt{2}$ , $c \sim 2a_c$ : (a) sites B ordonnés, exemples $Ca_2LaRuO_6$ et $Ca_2HoRuO_6$ , (b) sites B mixtes (groupe d'espace $I2/c$ ), exemple $Sr_2CoRuO_6$ .....	55
Figure C1.7 Structure des composés $A_2BRuO_6$ adoptant une maille orthorhombique avec des paramètres proches de $a \sim a_c\sqrt{2}$ , $b \sim a_c\sqrt{2}$ , $c \sim 2a_c$ . Exemple $CaLaMnRuO_6$ .....	56
Figure C1.8 Structure des composés $A_2BRuO_6$ adoptant une maille cubique avec un paramètre $a$ proche de $a_c$ . Exemple $Ba_2TaRu_{0,5}Na_{0,5}O_6$ .....	56
Figure C1.9 Relation entre la maille cubique (gras) et la maille hexagonale.....	59
Figure C1.10 Les trois types de couches A, B et C.....	60
Figure C1.11 Pérovskite cubique notée $3C$ – séquence $ccc$ .....	60
Figure C1.12 Pérovskite hexagonale notée $2H$ – séquence $hh$ .....	61

Figure C1.13a Exemples de polytypes de la pérovskite (4H → 9R).....	64
Figure C1.13b Polytypes 10H de la pérovskite.....	66
Figure C1.13c Exemples de polytypes R de la pérovskite.....	68
Figure C1.14 Pérovskite hexagonale 6H.....	70
Figure C1.15 Pérovskite hexagonale 6H – hchhc.....	74
Figure C1.16 Représentation des différentes couches.....	75
Figure C1.17 (a) Représentation schématique des polyèdres obtenus suite au remplacement de deux couches [BaO ₃ ] par deux couches [O ₄ ] ; (b, c) exemples de polyèdres obtenus par l'empilement de deux couches [O ₄ ] et rencontrés dans la structure spinelle.....	76
Figure C1.18 Structure de BaFe ₁₂ O ₁₉ .....	77
Figure C1.19 Représentation schématique des polyèdres obtenus en considérant deux couches successives identiques (ici A-A).....	77
Figure C1.20 Structure de K ₄ Zr ₅ O ₁₂ .....	78
Figure C1.21 Structure de Ba ₃ Ln ₄ O ₉ (Ln = Sc, Y, Dy-Lu).....	78
Figure C1.22 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche [BaO ₃ ] par une couche [BaO].....	79
Figure C1.23 Structure de β Ba ₂ ScAlO ₅ et Ba ₂ InAlO ₅ .....	80
Figure C1.24 Structure de Ba ₅ In ₂ Al ₂ ZrO ₁₃ et des composés Ba _{5-y} Sr _y R _{2-x} Al ₂ Zr _{1+x} O _{13+1/2x} avec R = Gd-Lu, Y, Sc.....	80
Figure C1.25 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche [BaO ₃ ] par une couche [BaOCl].....	82
Figure C1.26 Structure de Ba ₅ Co ₅ ClO ₁₃ .....	82
Figure C1.27 Structure de Ba ₇ Sc ₆ Al ₂ O ₁₉ .....	83
Figure C1.28 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche [BaO ₃ ] entourée de deux couches identiques par une couche [Ba ₂ O].....	84
Figure C1.29 Structure de Ba ₅ Ru ₂ O ₁₀ .....	84
Figure C1.30 Représentation des couches [Ba ₂ O] et [Ba ₂ (O ₂ )].....	85
Figure C1.31 Structure de Ba ₅ Ru ₂ O ₉ (O ₂ ).....	85
Figure C1.32 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche [BaO ₃ ] par une couche [BaO ₂ ].....	86
Figure C1.33 Structure de BaIr _{0,2} Co _{0,8} O _{2,83} .....	87
Figure C1.34 Structure de BaCoO _{2,6} .....	88
Figure C1.35 Structure de A ₃ M ₂ □O ₈ (A = Sr, Ba, M = P, V, As, Mn, Cr).....	88
Figure C1.36 Structure de Ba ₈ V ₇ □O ₂₂ .....	89

Figure C1.37 Structure de $Ba_4Ca_{0,9}Mn_{3,1}O_{11,3}$ .....	89
Figure C1.38 Représentation schématique des couches obtenues après le remplacement de deux couches $[BaO_3]$ par deux couches $[BaX]$ .....	90
Figure C1.39 Structure de $Ba_5RuTaO_9Cl_2$ .....	91
Figure C1.40 Structure de $Ba_6Ru_2PtO_{12}Cl_2$ .....	91
Figure C1.41 Structure de $Ba_7Ru_4O_{15}Br_2$ .....	91
Figure C1.42 Structure de $Ba_8Ru_3Ta_2O_{18}Br_2$ .....	91

---

PARTIE C2

---

Figure C2.1 Axes de zones $[1\bar{1}00]$ et $[11\bar{2}0]$ permettant d'établir le symbole partiel d'extinction (P.-c). « - » indique qu'il n'y a pas de plans de glissement et « . » indique qu'il n'y a pas d'information. Les flèches montrent des phénomènes de surstructures.....	101
Figure C2.2 Structure de $Ba_3Ru_2NaO_9$ et représentation des couches $[BaO_3]$ (a) ; environnement de Na (b) et Ru (c).....	102
Figure C2.3. Diagrammes de diffraction X observé (ronds) et calculé (trait plein) et leur différence du composé $Ba_3(Ru_{1,88}Na_{0,12})(Na_{0,88}Ru_{0,12})O_9$ .....	104
Figure C2.4 Variation de la résistance électrique en fonction de la température de $Ba_3Ru_2NaO_9$ .....	107
Figure C2.5 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité magnétique de $Ba_3Ru_2NaO_9$ .....	107
Figure C2.6 Variation de l'aimantation en fonction du champ à $T = 50$ K pour $Ba_3Ru_2NaO_9$ .....	108
Figure C2.7 Variation de la résistance en fonction de la température de $Ba_3(Ru_{1,88}Na_{0,12})(Na_{0,88}Ru_{0,12})O_9$ .....	110
Figure C2.8 Variation du logarithmique $1/R$ en fonction de $1000/T$ de $Ba_3(Ru_{1,88}Na_{0,12})(Na_{0,88}Ru_{0,12})O_9$ .....	110
Figure C2.9 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité et de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Ba_3(Ru_{1,88}Na_{0,12})(Na_{0,88}Ru_{0,12})O_9$ .....	110
Figure C2.10 Axes de zones $[1\bar{1}00]$ et $[11\bar{2}0]$ permettant d'établir le symbole partiel d'extinction (P.-c). « - » indique qu'il n'y a pas de plans de glissement et « . » indique qu'il n'y a pas d'information. Les flèches montrent des phénomènes de surstructure.....	113
Figure C2.11 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche $[BaO_3]$ par une couche $[BaO_2]$ .....	114
Figure C2.12 Représentation schématique des polyèdres obtenus par le remplacement d'une couche $[BaO_3]$ par une couche $[BaO]$ .....	114
Figure C2.13 Structure de $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ ( $X = V, Mn$ ) et représentation des couches $[BaO_3]$ et $[BaO_2]$ (a) ; environnement de V (b), Na (c) et Ru (d).....	115
Figure C2.14 Filiation structurale (blocs de 4 octaèdres en commun) entre la pérovskite 6H et la structure de $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ ( $X = Mn, V$ ).....	116

Figure C2.15a, b Diagrammes de diffraction X observé (ronds) et calculé (trait plein) et leur différence des composés $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$ (a) et $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_{17}$ (b) .....	120
Figure C2.15c, d Diagrammes de diffraction X observé (ronds) et calculé (trait plein) et leur différence des composés $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$ (c) et $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{17}$ (d) .....	121
Figure C2.15e Diagrammes de diffraction X observé (ronds) et calculé (trait plein) et leur différence du composé $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$ .....	122
Figure C2.16 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité de $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_{17}$ (X = As, V, P, Cr) sous champ magnétique AC .....	125
Figure C2.17 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité de $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_{17}$ . En insert, la courbe fittée de $\chi^{-1} = f(T)$ .....	126
Figure C2.18 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité de $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$ . En insert, la courbe de $\chi^{-1} = f(T)$ .....	127
Figure C2.19 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité de $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_{17}$ . En insert, la courbe fittée de $\chi^{-1} = f(T)$ .....	127
Figure C2.20 Variation thermique expérimentale de $\chi$ et $\chi \cdot T$ de $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$ . En insert, la courbe fittée de $\chi^{-1} = f(T)$ .....	128
Figure C2.21 Variation thermique expérimentale de $\chi$ et $\chi \cdot T$ de $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$ . En insert, la courbe fittée de $\chi^{-1} = f(T)$ .....	128
Figure C2.22 Variation de la résistance en fonction de la température de $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$ et $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$ .....	130
Figure C2.23 Indexation du diagramme de diffraction X de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ dans la maille orthorhombique $a = 5,8146(4) \text{ \AA}$ , $b = 10,2812(7) \text{ \AA}$ , $c = 24,173(2) \text{ \AA}$ .....	132
Figure C2.24 Axes de zones [100], [001] et [100] permettant d'établir le symbole partiel d'extinction C-c-. « - » indique qu'il n'y a pas de plans de glissement et « . » indique qu'il n'y a pas d'information. Les flèches montrent des phénomènes de surstructure .....	133
Figure C2.25 Cliché de diffraction X en fonction de la température de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ . Le zoom montre l'indexation de raies avant et après la transition structurale orthorhombique $\rightarrow$ hexagonale.....	139
Figure C2.26 Evolution des paramètres de la maille orthorhombique $a_{\text{orth}} \sqrt{3}$ , $b_{\text{orth}}$ , $c_{\text{orth}}$ en fonction de la température .....	140
Figure C2.27 Structure de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ à $T = 100 \text{ K}$ et représentation des couches (a) ; environnement de Na, Ru2 (b) et Ru1 (c).....	144
Figure C2.28 Structure de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ à $T = 298 \text{ K}$ et représentation des couches (a) ; environnement de Na1, Na2, Ru3 (b), Ru1 et Ru2 (c).....	146
Figure C2.29 Structure de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ à $T = 823 \text{ K}$ et représentation des couches (a) ; environnement de Na, Ru2 (b) et Ru1 (c).....	147
Figure C2.30 $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ : (a) structure, (b) empilement de couches $[\text{SrO}_{2,5}\square_{0,5}]$ identiques suivant la séquence ABC, (c) couche $[\text{SrO}_{2,5}\square_{0,5}]$ et visualisation des lacunes à l'aide d'une maille hexagonale fictive .....	148

Figure C2.31 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ : (a) structure, (b) empilement de couches $[\text{BaO}_{2,5}\square_{0,5}]$ identiques suivant la séquence ABC, (c) couche $[\text{BaO}_{2,5}\square_{0,5}]$ et visualisation des lacunes à l'aide d'une maille hexagonale fictive .....	149
Figure C2.32 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ HT : (a) structure, (b) empilement de couches $[\text{BaO}_{2,5}\square_{0,5}]$ identiques suivant la séquence ABC, (c) couche $[\text{BaO}_{2,5}\square_{0,5}]$ et visualisation des lacunes à l'aide d'une maille hexagonale fictive .....	150
Figure C2.33 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ .....	150
Figure C2.34 Variation de l'aimantation en fonction du champ à $T = 5$ K pour $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ .....	151
Figure C2.35 Variation de la résistance en fonction de la température de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ .....	151
Figure C2.36 CDE $[11\bar{2}0]$ et $[1\bar{1}00]$ obtenus pour différents cristaux des 3 compositions : $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ (a) CDE $[11\bar{2}0]$ , (b) $[1\bar{1}00]$ ; $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$ (c-d) CDE $[11\bar{2}0]$ , (e-f) $[1\bar{1}00]$ ; $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ (g-h) $[100]$ , (i-k) $[010]$ . Les surstructures sont indiquées par des flèches blanches .....	153
Figure C2.37 Images correspondants aux CDE $[11\bar{2}0]$ des trois compositions $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{NaO}_9$ , $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ et $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_{17}$ : (a) image expérimentale, (b) agrandissement d'une zone de l'image expérimentale, (c) image simulée à partir des données de diffraction X ; projection correspondante à la structure : (d) sans les polyèdres, (e) avec les polyèdres .	155
Figure C2.38 (a) Image correspondant au CDE $[1\bar{1}00]$ d'un cristal montrant l'intercroissance de 2 domaines de périodicité différente : 29,6 Å (structure 12H) et 23,9 Å (structure 10H), (b) agrandissement d'une partie du domaine à 29,6 Å, (c) image simulée ; projection de la structure à l'échelle de l'image : (d) sans les polyèdres, (e) avec les polyèdres.....	157
Figure C2.39 Défauts observés dans une zone à 23,9 Å (a) : au lieu d'une périodicité à 3 points blancs, une période à 4 points blancs (b) ou 1 point blanc (c) est localement observée .....	157
Figure C2.40 Structure de $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$ et représentation des couches $[\text{BaO}_3]$ et $[\text{BaO}_2]$ (a) ; environnement de V (b), Na (c) et Mn (d) .....	160
Figure C2.41 Mise en évidence des blocs de type pérovskite cubique (séquence cccc) limités par deux couches de tétraèdres .....	161

## CHAPITRE D

### -----PARTIE D1-----

Figure D1.1 Pérovskite hexagonale 2 H .....	177
Figure D1.2 Représentation des couches $[\text{A}_3\text{O}_9]$ et $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$ .....	177
Figure D1.3 Structure du membre $m = 1$ $n = 0$ ( $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_9$ ) .....	180
Figure D1.4 Structure du membre $m = 1$ $n = 1$ ( $\text{A}_6\text{A}'\text{B}_4\text{O}_{15}$ ) .....	181
Figure D1.5 Structure du membre $m = 1$ $n = 2$ ( $\text{A}_9\text{A}'_2\text{B}_5\text{O}_{21}$ ) .....	182
Figure D1.6 Structure du membre $m = 1$ $n = 3$ ( $\text{A}_4\text{A}'\text{B}_2\text{O}_9$ ) .....	183
Figure D1.7 Structure du membre $m = 0$ $n = 1$ ( $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$ ) .....	184

Figure D1.8 Structure du membre $m = 0$ $n = 1$ ( $A_3A'B_2O_6$ ) avec une distorsion monoclinique .....	187
Figure D1.9 Cliché de diffraction d'un cristal composite $A_4A'B_2O_9$ dans le plan yz .....	191
Figure D1.10 Représentation schématique des différents réseaux réciproques.....	191
Figure D1.11 Représentation symbolique de la quatrième dimension .....	192
Figure D1.12 Représentation schématique d'une structure non modulée (a) et modulée (b).....	193
Figure D1.13 Projection dans le plan $zx_4$ d'une hypothétique structure modulée avec $q = 3/5 c^*$ .....	194
Figure D1.14 Projection dans le plan $zx_4$ d'un hypothétique composite $X_{1+x}Y$ modulé le long de l'axe z avec $x = 1/3$ avec le sous système [Y] comme référence.....	196
Figure D1.15 Projection dans le plan $zx_4$ du même composite $X_{1+x}Y$ mais avec le sous système [X] comme référence.....	196
Figure D1.16 Représentation des positions atomiques des atomes d'oxygène de coordonnées $x, x, 1/2$ ....	198
Figure D1.17 Projection dans le plan $zx_4$ ( $x = 1/3, \gamma = 2/3$ ) des fonctions de modulation du sous-système $[A', B]O_3$ . En encart, une maille élémentaire est présentée avec le détail des fonctions de modulation d'occupation .....	201
Figure D1.18 Représentation schématique des régions prismes et octaèdres formées des atomes d'oxygène $O_a$ et $O_b$ le long de la coordonnée $x_4$ d'une colonne $[A', B]O_3$ pour $x = 1/3$ .....	202
Figure D1.19 Représentation schématique des régions prismes et octaèdres formées des atomes d'oxygène $O_a$ et $O_b$ le long de la coordonnée $x_4$ d'une colonne $[A', B]O_3$ pour $x = 1/4$ .....	203
Figure D1.20 Représentation schématique des régions prismes et octaèdres formées des atomes d'oxygène $O_a$ et $O_b$ le long de la coordonnée $x_4$ d'une colonne $[A', B]O_3$ pour $x = 2/7$ .....	203
Figure D1.21 Représentation de l'arbre de Farey dans l'intervalle $[x = 0, 1/2]$ .....	204
~~~~~PARTIE D2 ~~~~~	
Figure D2.1a, b Strate $hk(L=0)$ (a) et strate $hk(L=1)$ (b) dans la maille $a = b = 10,006 \text{ \AA}$	212
Figure D2.1c, d Strate $hk(L=2)$ (c) et strate $hk(L=3)$ (d) dans la maille $a = b = 10,006 \text{ \AA}$	213
Figure D2.2 Structure de $Ba_4Mn_2NaO_9$	217
Figure D2.3 Représentation des deux types de colonnes dans $Ba_4Mn_2NaO_9$	219
Figure D2.4 Indexation des réseaux réciproques des deux sous-systèmes $[Na, Mn]O_3$ ($hk0$), $[Ba]$ ($hk0m$), de la surstructure (hkL) et des réflexions satellites (l et $m \neq 0$) pour $\gamma = 9/14$	220
Figure D2.5a, b Strate $hk(L=0)$ (a) et strate $hk(L=9)$ (b) dans la maille $a = b = 9,990 \text{ \AA}$	221
Figure D2.5c Strate $hk(L=14)$ dans la maille $a = b = 9,990 \text{ \AA}$	222
Figure D2.6 Structure de $Ba_9Mn_5Na_2O_{21}$	224
Figure D2.7 Représentation d'une colonne dans $Ba_9Mn_5Na_2O_{21}$	224

Figure D2.8a Strate $hk(L=0)$ dans la maille $a = b = 10,020 \text{ \AA}$	226
Figure D2.8b, c. Strate $hk(L=11)$ (b) et strate $hk(L=17)$ (c) dans la maille $a = b = 10,020 \text{ \AA}$	227
Figure D2.9 Indexation des réseaux réciproques des deux sous-systèmes $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$ ($hkl0$), $[\text{Ba}]$ ($hk0m$), de la surstructure (hkL) et des réflexions satellites (l et $m \neq 0$) pour $\gamma = 11/17$	229
Figure D2.10 Représentation schématique des régions prismes et octaèdres formées des atomes d'oxygène O_a et O_b le long de la coordonnée x_4 d'une colonne $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$ pour $x = 5/17$	229
Figure D2.11 Représentation schématique de la structure de $\text{Ba}_{22}\text{Mn}_{12}\text{Na}_5\text{O}_{51}$	230
Figure D2.12 Variation du paramètre c_1 en fonction de la composition x dans $\text{Ba}_{1+x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$	233

ANNEXE D2

<i>Figure A</i> Projection dans le plan (z, x_4) des fonctions de modulation de déplacement ($\gamma = 2/3$) d'une maille élémentaire (a), d'une super maille de paramètre $c_s = 3c$ (b) ; (c) schéma montrant la relation entre δ_{O} , δ_{Na} et δ_{Mn} , (d) schéma utile pour la détermination de c_1 en fonction de δ_{O} ...	243
<i>Figure B</i> Projection dans le plan (z, x_4) des trois colonnes $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$ associées à un réseau R	245
<i>Figure C</i> Projection dans le plan (z, x_4) des trois colonnes $[\text{Na}, \text{Mn}]\text{O}_3$ associées à un réseau R et des fonctions dents de scie des atomes d'oxygène	247
<i>Figure D</i> Modulation de déplacement ($\gamma = 2/3$) des cations Ba ($z = 1/4$) en prenant comme référence le sous-système $[\text{Ba}]$	248

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE B

Tableau B.1 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope B (\AA^2) de $\text{Ba}_2\text{NaM}_3\text{O}_6$ avec $M = \text{Ni}$ (normal) d'après Strunk, 1993 et $M = \text{Cu}$ (<i>italique</i>) d'après Tams, 1992.....	19
Tableau B.3 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope U_{eq} ou U_{iso} de $\text{Ba}_2\text{NaM}_3\text{O}_6$ avec $M = \text{Ni}$ (normal) et $M = \text{Cu}$ (<i>italique</i>).....	32
Tableau B.5 Volume des trois domaines, facteurs de confiance avant et après introduction de la matrice de macle et facteurs de regroupement pour les cristaux préparés ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$) par les deux méthodes.....	35
Tableau B.6 Distances inter atomiques (\AA) et calcul des valences (ΣS_{ij}) dans $\text{Ba}_2\text{NaM}_3\text{O}_6$ avec $M = \text{Ni}$ (normal) et $M = \text{Cu}$ (<i>italique</i>).....	36
Tableau B.7 Distances Ba—O à l'interface des domaines 1 et 1 (D1-D1), D1-D2 et D1-D3 et calcul des valences (ΣS_{ij}).....	40

ANNEXE B

Tableau B.2 Données cristallographiques, conditions de mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de $\text{Ba}_2\text{NaNi}_3\text{O}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NaCu}_3\text{O}_6$ maclé (cristaux 1 et 6 respectivement du tableau B.5).....	45
Tableau B.4 Coefficients d'agitation thermique anisotrope (\AA^2) de $\text{Ba}_2\text{NaM}_3\text{O}_6$ avec $M = \text{Ni}$ (normal) et $M = \text{Cu}$ (<i>italique</i>).....	46

CHAPITRE C

PARTIE C1

Tableau C1.1 Exemples de structures décrites par un empilement cfc ou hc des couches $[\text{O}_4]$	49
Tableau C1.2 Exemples de quelques pérovskites ABO_3	52
Tableau C1.3a Exemples de composés du ruthénium adoptant la structure de la pérovskite « cubique ».....	53
Tableau C1.3b Exemples de composés du ruthénium adoptant la structure de la pérovskite « cubique » (suite tableau C1.3a).....	54
Tableau C1.4 Exemples de quelques composés adoptant la structure de la pérovskite cubique déformée.....	58
Tableau C1.5a Exemples de polytypes de la pérovskite ($2\text{H} \rightarrow 8\text{H}$).....	63
Tableau C1.5b Exemples de polytypes de la pérovskite ($9\text{R} \rightarrow 12\text{R}$).....	65
Tableau C1.5c Exemples de polytypes de la pérovskite ($14\text{H} \rightarrow 54\text{R}$).....	67

Tableau C1.6a Exemples de composés $Ba_3 M^{4+} Ru_2^{4+} O_9$	71
Tableau C1.6b Exemples de composés $Ba_3 M^{3+} B_2^{4,5+} O_9$	71
Tableau C1.6c Exemples de composés $Ba_4 M^{2+} Ru_3^{4,66+} O_{12}$ (= $Ba_3 M_{3/4}^{2+} Ru_{9/4}^{4,66+} O_9$)	71
Tableau C1.6d Exemples de composés contenant du ruthénium au degré d'oxydation 5+	72
Tableau C1.7 Exemples de pérovskites de type 6H ne contenant pas de ruthénium.....	73
Tableau C1.8 Exemples de pérovskites de type 6H non stœchiométriques	74
Tableau C1.9 Exemples de composés comportant des couches $[BaO_3]$ et au moins deux couches successives identiques.....	78
Tableau C1.10 Paramètres de maille de composés comportant des couches $[BaO_3]$ et $[BaO]$ et de la pérovskite 8H associée	80
Tableau C1.11 Paramètres de maille de composés comportant des couches $[BaO_3]$ et $[BaO]$ et de la pérovskite 10H associée	81
Tableau C1.12 Exemples de composés comportant des couches $[BaO_3]$ et $[BaOCl]$	82
Tableau C1.13 Paramètres de maille de $BaIr_{0,2}Co_{0,8}O_{2,83}$ comportant des couches $[BaO_3]$ et $[BaO_2]$ et de la pérovskite 5H associée	87
Tableau C1.14 Paramètres de maille de $BaCoO_{2,6}$ comportant des couches $[BaO_3]$ et $[BaO_2]$ et de la pérovskite 12R associée.....	87
Tableau C1.15 Paramètres de maille de composés comportant des couches $[BaO_3]$ et $[BaO]$ et de pérovskites 9R associées	88
Tableau C1.16 Exemples de composés comportant des couches $[BaO_3]$ et $[BaX]$, X = Cl, Br.....	91
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
PARTIE C2	
Tableau C2.1 Bibliographie du système A-Ru-B-O (A = alcalino-terreux, B = alcalins).....	94
Tableau C2.2 Composés préparés par électrosynthèse et conditions opératoires utilisées.....	95
Tableau C2.4 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes U_{eq} de $Ba_3Ru_2NaO_9$ (a = 5,8645(6)Å, c = 14,440(2)Å, G. S. P6 ₃ /mmc)	100
Tableau C2.6 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison (ΣS_{ij}) dans $Ba_3Ru_2NaO_9$	100
Tableau C2.8 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope B_{iso} de $Ba_3(Ru_{1,88}Na_{0,12})(Na_{0,88}Ru_{0,12})O_9$ (a = 5,8303(2)Å, c = 14,4803(4)Å, G. S. P6 ₃ /mmc)	103
Tableau C2.9 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison (ΣS_{ij}) dans $Ba_3(Ru_{1,88}Na_{0,12})(Na_{0,88}Ru_{0,12})O_9$	104
Tableau C2.11 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope U_{eq} de $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ avec X = V (normal), Mn (<i>italique</i>).....	112

Tableau C2.13 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison (ΣS_{ij}) dans $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ avec X = V, Mn	117
Tableau C2.15 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope B_{iso} de $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ avec X = V (normal), Mn (<i>italique</i>), As (<u>souligné</u>), Cr (gras normal), P (<i>gras italique</i>)	119
Tableau C2.16 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison (ΣS_{ij}) dans $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ avec X = V, Mn, As, Cr et P	122
Tableau C2.17 Paramètres de maille des composés $Ba_6M_2Na_2X_2O_{17}$ (M = Ru, Nb, Ta, Sb ; X = V, Mn, As, Cr, P) et impuretés identifiées sur les diffractogrammes	124
Tableau C2.19 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope U_{eq} ou U_{iso} de $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ à T = 298 K (a = 5,8146(4) Å, b = 10,2812(7) Å, c = 24,173(2) Å, G. S. Cmc2 ₁)	135
Tableau C2.21 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison (ΣS_{ij}) de $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ à T = 298 K	136
Tableau C2.22 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope U_{eq} ou U_{iso} de $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ à T = 100 K (a = 5,845(1) Å, b = 10,145(2) Å, c = 24,163(5) Å, G. S. C222 ₁)	138
Tableau C2.24 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison (ΣS_{ij}) de $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ à T = 100 K	138
Tableau C2.25 Comparaison des résultats après affinement dans 3 groupes d'espace différents	141
Tableau C2.26 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes U_{eq}^a de $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ à T = 823 K (a = 5,9261(8)Å, c = 24,400(5)Å G.S. P $\bar{6}$ 2c)	142
Tableau C2.28 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison (ΣS_{ij}) de $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ à T = 823 K	143
Tableau C2.30 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope U_{eq} de $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$ (a = 5,8490(6), c = 36,856(5), G. S. R $\bar{3}$ m)	159
Tableau C2.32 Distances inter atomiques (Å) et valences de liaison (ΣS_{ij}) dans $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$	161
ANNEXE C2	
Tableau C2.3 Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de $Ba_3Ru_2NaO_9$	165
Tableau C2.5 Coefficients d'agitation thermique anisotrope (Å ²) de $Ba_3Ru_2NaO_9$	166
Tableau C2.7 Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement Rietveld de $Ba_3Ru_2NaO_9$	166
Tableau C2.10 Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats des affinements structuraux de $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ (X = V, Mn)	167
Tableau C2.12 Coefficients d'agitation thermique anisotrope (Å ²) $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ avec X = V (normal), Mn (<i>italique</i>)	168
Tableau C2.14 Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement Rietveld de $Ba_6Ru_2Na_2X_2O_{17}$ avec X = V, Mn, As, Cr et P	169

Tableau C2.18 Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ à $T = 100, 298$ et 823 K	170
Tableau C2.20 Coefficients d'agitation thermique anisotrope (Å^2) de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ à $T = 298$ K	171
Tableau C2.23 Coefficients d'agitation thermique anisotrope (Å^2) de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ à $T = 100$ K	171
Tableau C2.27 Coefficients d'agitation thermique anisotrope (Å^2) de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{Na}_2\text{O}_{14}$ à $T = 823$ K	171
Tableau C2.29 Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$	172
Tableau C2.31 Coefficients d'agitation thermique anisotrope (Å^2) de $\text{Ba}_5\text{MnNa}_2\text{V}_2\text{O}_{13}$	173

CHAPITRE D

PARTIE D1

Tableau D1.1 Composés de formulation générale $\text{A}_6\text{A}'\text{B}_4\text{O}_{15}$	181
Tableau D1.2 Composés de formulation générale $\text{A}_9\text{A}'_2\text{B}_5\text{O}_{21}$	182
Tableau D1.3 Composés de formulation générale $\text{A}_4\text{A}'\text{B}_2\text{O}_9$	183
Tableau D1.4 Composés de formulation générale $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$	186
Tableau D1.5 Composés de formulation générale $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$ avec une distorsion monoclinique ou triclinique	187
Tableau D1.6 Composés de formulation générale $\text{A}_{3m+3n}\text{A}'_n\text{B}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$ avec $m > 1$	188
Tableau D1.7 Opération de symétrie du groupe de superspace $\text{R}\bar{3}m(00\gamma)0s$	197
Tableau D1.8 Séquences octaèdres/prismes des composés de formulation générale $\text{A}_{1+x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{O}_3$ définis par $\gamma = (1+x)/2$	206
Tableau D1.9 Groupes d'espace 3D pour les structures commensurables ($q = \gamma c^*$) déduits du super groupe d'espace $\text{R}\bar{3}m(00\gamma)0s$ et fonction de la phase initiale Φ	207

PARTIE D2

Tableau D2.2 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope U_{iso} de $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$ ($a = 10,006(2)$ Å, $c = 8,210(3)$ Å, G. S. P321)	215
Tableau D2.3 Distances inter atomiques (Å) et calcul de la somme des valences de liaison ($\sum S_{ij}$) dans $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{NaO}_9$	216
Tableau D2.4 Distances moyennes $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ dans quelques composés du manganèse	218
Tableau D2.5 Distances moyennes Na-O dans quelques composés	218

Tableau D2.7 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope U_{eq} ou U_{iso} de $Ba_9Mn_5Na_2O_{21}$ ($a = 9,990(3) \text{ \AA}$, $c = 37,74(1) \text{ \AA}$, G. S. $R\bar{3}c$)	223
Tableau D2.9 Distances inter atomiques (\AA) et calcul de la somme des valences de liaisons (ΣS_{ij}) dans $Ba_9Mn_5Na_2O_{21}$	225
Tableau D2.10 Structure de base des composés $Ba_{1+x}Na_xMn_{1-x}O_3$	231
Tableau D2.11 Coefficients des fonctions de modulation	232
Tableau D2.12 Exemples de composés $A_{1+x}A'_xMn_{1-x}O_3$ comportant du manganèse au degré d'oxydation 4+ et séquence octaèdres / prisme à l'intérieur des colonnes.....	236
ANNEXE D2 -----	
Tableau D2.1 Données cristallographiques, conditions de mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de $Ba_4Mn_2NaO_9$	239
Tableau D2.6 Données cristallographiques, conditions de mesure des intensités et résultats de l'affinement structural de $Ba_9Mn_5Na_2O_{21}$	240
Tableau D2.8 Coefficients d'agitation thermique anisotrope (\AA^2) de $Ba_9Mn_5Na_2O_{21}$	241

RESUME

Par électrosynthèse en milieu soude fondue, des cristaux maclés de $Ba_2NaM_2O_6$ ($M = Ni, Cu$) ont été obtenus. La symétrie est orthorhombique et la structure est constituée de blocs hexagonaux décalés et séparés par des atomes de baryum. Après mise en évidence des défauts par diffraction électronique et imagerie haute résolution, une matrice de macle traduisant la rotation de 120° autour de l'axe c de trois domaines est introduite avec succès dans les affinements structuraux. La macle est une macle polysynthétique et les défauts sont localisés au niveau des couches de baryum.

L'étude des systèmes $Ba - Ru/Mn - Na - O$ en présence d'un élément pentavalent a permis la préparation par électrosynthèse de quatre nouvelles phases de structure pérovskite hexagonale (couches $[BaO_3]_c$ et $[BaO_3]_h$) ou dérivée (introduction de couches $[BaO_2]_c$ ou $[BaO_2\Box]_c$). $Ba_3Ru_2^{5.5+}NaO_9$ est une pérovskite hexagonale 6 H de séquence $(chc)_2$. La famille $Ba_6M_2Na_2X_2O_{17}$ ($M = Ru, Sb, Nb, Ta$; $X = V, Mn, As, Cr, P$) est formée de 12 couches $(c'cchcc)_2$. $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ est constitué de 10 couches $(c(cc')ch)_2$. Deux transitions structurales ont été caractérisées à basse et haute température modifiant le bloc (cc') . $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$ résulte d'un empilement 15 R $(ccc'cc)_3$. Les études électriques et magnétiques des échantillons monocristallins ou pulvérulents préparés par réaction à l'état solide sont également rapportées.

Enfin, trois monocristaux appartenant aux phases composites de formule $Ba_{1+x}Na'_xMn_{1-x}O_3$ ($x = 1/3, 2/7$ et $5/17$) ont été étudiés par diffraction des rayons X. Ces phases hexagonales sont caractérisées par deux sous réseaux $[Na, Mn]O_3$ et $[Ba]$ de paramètres c différents. Les structures sont formées de colonnes parallèles à l'axe c et constituées d'une séquence octaèdre $[MnO_6]$ / prisme $[NaO_6]$ différente selon la valeur de x . Les affinements structuraux sont réalisés par un traitement classique et confirment les structures déduites du formalisme de super espace.

MOTS-CLEFS

Electrosynthèse	Structures composites
Oxydes Ru / Mn	Diffraction des rayons X (monocristal, poudre)
Structures en couches / Pérovskites hexagonales	Diffraction électronique
Macles	Propriétés électriques et magnétiques

ABSTRACT

By electrosynthesis in molten NaOH, twinned crystals of $Ba_2NaM_2O_6$ ($M = Ni, Cu$) were obtained. The symmetry is orthorhombic and the structure is formed by hexagonal blocks shifted and separated by barium atoms. After showing faults by electronic diffraction and high resolution electron microscopy, a 120° rotation matrix around c axis generated three domains is introduced with success in structural refinements. The twin is a polysynthetic twinning and the faults are localised at barium layers.

Study of $Ba - Ru/Mn - Na - O$ systems with adding a pentavalent element allowed to prepare by electrosynthesis four new phases with hexagonal perovskite structure ($[BaO_3]_c$ and $[BaO_3]_h$ layers) or related to (introduction of $[BaO_2]_c$ or $[BaO_2\Box]_c$ layers). $Ba_3Ru_2^{5.5+}NaO_9$ is a 6 H hexagonal perovskite with sequence $(chc)_2$. The $Ba_6M_2Na_2X_2O_{17}$ family ($M = Ru, Sb, Nb, Ta$; $X = V, Mn, As, Cr, P$) is formed of 12 layers $(c'cchcc)_2$. $Ba_5Ru_3Na_2O_{14}$ is made up of 10 layers $(c(cc')ch)_2$. Two structural transitions were characterised at low and high temperature modifying the (cc') block. $Ba_5MnNa_2V_2O_{13}$ results from a 15 R stacking $(ccc'cc)_3$. The electronic and magnetic studies of single crystals or powder samples prepared by solid state reactions are also reported.

Finally, three single crystals belonging to composite phases with formula $Ba_{1+x}Na'_xMn_{1-x}O_3$ ($x = 1/3, 2/7$ and $5/17$) were studied by X-Ray diffraction. These hexagonal phases are characterised by two subsystems $[Na, Mn]O_3$ and $[Ba]$ with different c parameters. The structures are formed by columns running along c axis and consist in different sequences $[MnO_6]$ octahedra and $[NaO_6]$ prisms depending the value of x . Classic structural refinements confirmed the structural models deduced from super space formalism.

KEYWORDS

Electrosynthesis	Composite structures
Ru / Mn Oxides	X-Ray diffraction (single crystal, powder)
Hexagonal Layers Stacking / Perovskites	Electronic diffraction
Twins	Electric et magnetic properties

