

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة -

Année 2007-2008

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

Thème

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE
COMPOSES APPARTENANT AUX SYSTEMES
TI-P-O, V-P-O ET
ETUDE DE MATERIAUX DU TYPE
 $SM_2BANI_{0.8}CU_{0.2}O_5$**

Option

Chimie physique des matériaux

Par : KADRI Aicha

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Mr BENLOUCIF Med.Rida. M.C Université de
Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT: Mr BENMOUSSA Amar

EXAMINATEURS: Mr R. CHATER

M W.BOUCHELAGHEM

Pr. Université de Annaba
MC. Université de Annaba

MC. Université de Annaba

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie des matériaux inorganique, sous la direction de Monsieur **BENLOUCIF Med Rida**, Maître de conférence à l'université de Annaba qui je remercie pour son soutien ainsi que son travail toujours impeccable et ses précieux conseils.*

*Je tiens à remercier Monsieur **A.BENMOUSSA**, Professeur à l'université de Annaba, en étant le président de mon jury.*

*Mes remerciements vont également à Madame **W.BOUCHLAGHEM**, Maître de conférence à l'université de Annaba, de bien vouloir participer à ce jury, j'ai trouvé ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide et les encouragements qu'elle m'a apporté le long de ce travail.*

*J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur **R.CHATER**, Maître de Conférences à l'université de Annaba, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie également Monsieur **NAA.Lahcene** pour son soutien moral.*

Mes remerciements sincères vont au personnel de l'institut pour leurs aide.

Abstract:

During these last years the synthesis of materials at base transition metal oxides is the object of many research carried out.

During the insertion of cautions in the structure of TiP_2O_7 compound we obtained the crystals of formula $\text{A}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$, and the study of the influence of the cautions dimension for this compound.

In addition, the synthesis of compounds in system $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ and their characterization by the diffraction of x-rays and determination of the density of these compounds allowing us to obtain results requiring a more thorough study to be able to identify the structure of the synthesized compounds $\text{TiV}_{16}\text{P}_2\text{O}_{47}$ and $\text{Ti}_{11}\text{V}_{16}\text{P}_2\text{O}_{67}$.

The study of the compound of the type $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$ and their magnetic proprieties in low temperature.

Key words: Metals of transition, Bronze phosphates, diphosphates, X-rays.

Résumé :

Au cours de ces dernières années la synthèse des matériaux à base d'oxydes de métaux de transition est l'objet de nombreuses recherches effectuées.

Lors de l'insertion des différents cations dans la structure de diphosphate de titane nous avons obtenu des cristaux de formule générale $A_{0.5}TiP_2O_7$, on a déterminé la structure de ces composés ainsi que l'effet de taille des cations insérés sur la structure.

D'autre part la synthèse des composés appartenant aux systèmes ternaires $TiO_2-V_2O_5-P_2O_5$ et leur caractérisation par diffraction de rayons X ainsi la détermination de la densité des composés synthétisés nous a permis d'obtenir des résultats qui nous ont permis d'identifier la structure des composés synthétisés $TiV_{16}P_2O_{47}$ et $Ti_{11}V_{16}P_2O_{67}$

Un autre type de composé a été étudié; c'est le composé de type $Sm_2BaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_5$ et la détermination de ces propriétés magnétiques dans le domaine de basse température.

Mots clés : Métaux de transition, Bronze phosphates, diphosphate, rayons X.

خلال هذه السنوات الأخيرة استقطب تكوين المواد بفعايدة أكسيدات المعادن الانتقالية الجديدة من الأبحاث الجارية.

عند إضافة كائونونات مختلفة إلى بنية ثنائي فوسفات الثنائيانوم نحصلنا على بلورات ذات الصيغة العامة $A_{0.5}TiP_2O_7$ وإضافة إلى ذلك هذا بالتحرف على بنية النتائج إضافة إلى التغير في أبعاد الكائونونات المضيفة.

من جهة أخرى، دراسة المركبات التي تنتمي إلى الأنظمة ذو الصيغة $TiO_2-V_2O_5-P_2O_5$ وخصائصهم البلورية عن طريق ملاحظة انكسار الأشعة x وإضافة إلى ذلك بتحديد كثافة المركب، هاته المعلومات سمحت لنا بالحصول على نتائج تتطلب أبحاث أكثر تعمقا للتحرف على بنية المركب المنشكل.

نظام آخر تم دراسته هو $Sm_2BaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_5$ للتحرف على خصائصه المغناطيسية في درجات حرارة منخفضة.

الكلمات الدالة : المعادن الانتقالية ، ثنائي فوسفات الثنائيانوم و أشعة x .

SOMMAIRE

| Titres | Page |
|-----------------------|------|
| Introduction générale | 01 |
| Bibliographie | 03 |

CHAPITRE I Généralités

| | |
|--|----|
| I-Généralités | 04 |
| II-Structure et propriétés de la matière | 04 |
| II-1-Définition | 04 |
| II-2-L'état de la matière | 04 |
| III-Etude des cristaux | 05 |
| III-1-Définition d'un cristal | 06 |
| III-2-Réseau cristallin | 06 |
| IV-Interaction des rayons X avec la matière | 07 |
| IV.1-Interaction élastique | 07 |
| IV-2-Interaction inélastique | 07 |
| IV-2-a-Excitation des niveaux atomiques profonds | 07 |
| IV-2-b-Effet Compton | 07 |
| V-1-La diffraction des rayons X | 08 |
| V-2-Les différentes méthodes de diffraction des rayons X | 09 |
| V-2-a-La méthode de Laüe | 09 |
| V-2-b-méthode des poudres ou de Debye Scherrer | 10 |
| V-2-c-Méthode du cristal tournant | 12 |
| V-3-Correction des intensités | 12 |
| V-3-a-Facteur de Lorentz Polarisation LP | 12 |
| V-3-b-Facteur d'absorption | 13 |
| V-3-c- Facteur de température | 14 |
| V-3-d-Facteur de multiplicité (M) | 14 |
| V-3-e-L'extinction | 16 |
| VI-Indexation du diagramme de poudre | 16 |
| VI-1-La méthode générale (méthode de ITO) | 16 |
| VI-2-Obtention des résultats | 17 |
| VII-Propriété magnétique de la matière | 18 |
| VII-1-Le diamagnétisme | 18 |
| VII-2-Le paramagnétisme | 19 |
| VII-3-Solides Ferro, Antiferro et Ferri magnétiques | 19 |
| Bibliographies | 22 |

CHAPITRE II Technique expérimentale

| | |
|--|----|
| I-Synthèse chimique | 23 |
| II-Détermination structurale | 23 |
| III-Mesure de la masse volumique et la densité | 24 |
| IV-Characterisation magnétique | 24 |
| Bibliographie | 25 |

CHAPITRE III

Insertion des différents cations dans la structure du diphosphate de titane

| | |
|----------------------|----|
| I-Introduction | 26 |
| II-Synthèse chimique | 26 |
| IV-Discussion | 42 |
| V-Conclusion | 46 |
| Bibliographies | 47 |

CHAPITRE IV

Synthèse de composés appartenants au système ternaire



| | |
|---|----|
| I-Introduction | 48 |
| II-Synthèse de composés appartenants au système ternaire $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ | 48 |
| III-Determination structurale de composés appartenants au système ternaire $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ | 48 |
| IV-Determination de la densité | 55 |
| V-Conclusion | 56 |
| Bibliographie | 57 |

CHAPITRE V

Les oxydes $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$

| | |
|--------------------------------|----|
| I-Introduction | 59 |
| II-La synthèse chimique | 59 |
| III-Discussion | 60 |
| IV-Characterisation magnétique | 62 |
| V-Conclusion | 63 |
| Bibliographie | 64 |
| Conclusion générale | 65 |

***Introduction
Générale***

Introduction générale :

Les bronzes oxygènes sont caractérisés par un réseau d'accueil formant des tunnels ou des cages, constituant une classe importante de matériaux en raison de leurs propriétés électriques variées allant de la semi conduction jusqu'au comportement métallique.

L'élaboration d'oxydes caractérisés par une charpente mixte construite à partir d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres $M'O_4$ est très intéressante à cause des possibilités d'obtenir des matériaux qui peuvent présenter des propriétés physiques originales.

L'association de couches ou de rangées isolantes de tétraèdres $M'O_4$ avec des couches ou des rangées métalliques d'octaèdres MO_6 peut donner naissance à des matériaux pouvant présenter des propriétés métalliques ou semi - métalliques anisotropes.

L'élaboration de ce type de matériaux, communément appelés bronzes, nécessite que M présente une valence mixte afin de permettre la délocalisation des électrons sur les couches ou les rangées métal – oxygène [1].

A cet effet, les éléments de transition tels que le molybdène, le tungstène, le titane, le vanadium ou le niobium sont spécialement indiqués ; ces éléments étant connus pour leur capacité à former des bronzes oxygénés [4]. Cependant, il faut signaler que la présence de cation M présentant une valence mixte n'entraîne pas forcément une délocalisation des électrons ; une localisation électronique apparaît quand les octaèdres MO_6 sont noyés dans une matrice isolante c'est-à-dire quand chaque octaèdre MO_6 est entouré uniquement à des tétraèdres $M'O_4$.

Les composés possédant une charpente de ce type peuvent présenter une conduction ionique comme dans la structure Nasicon $NaZr_2(PO_4)_3$ [1], on a des applications en optique non-linéaire comme dans $KTiPO_5$ [2].

Les bronzes phosphates de tungstène et niobium, les phosphates et silicophosphates de molybdène et de vanadium [3] sont des composés à charpente mixtes.

Il existe d'autres composés à charpente mixte où les tétraèdres ne sont pas des ions phosphates ou silicates, mais des ions molybdates ou tungstates. [6]

À côté de ces phosphates des métaux de transition, il existe une autre famille de composés au phosphore qui a été largement étudiée, il s'agit des pyrophosphates caractérisés par des propriétés de conduction ionique et de luminescence et constitués de groupements pyrophosphates P_2O_7 tels que $Li_{2-2x}Co_xBaP_2O_7$ [5].

Dans notre travail nous nous sommes intéressés aux chapitres suivants :

1. Insertion des différents cations dans la structure de TiP_2O_7 et l'étude de l'effet de taille du cation inséré sur la structure de TiP_2O_7 , les composés synthétisés sont de formule générale : $\text{A}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$ avec : $\text{A}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$ et Cd
2. synthèse des composés appartenants aux systèmes ternaires $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ et détermination de densité pour chaque composé par la méthode pycnométrique.
3. étude de composés de formule $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$ et mesure de l'inverse de la susceptibilité dans un domaine de température basse.

Bibliographie:

- [1]-A.LECLAIRE, A.BENMOUSSA, M.M.BOREL, A.GRANDIN and B.RAVEAU, J.Solid. State Chem.77,299(1988).
- [2]-R.Masse, J.G. GRNIER, Bull, Soc.fr.Mineral.Crystallorg.94, 437-439,(1971).
- [3]-B.Raveau, Proc.Indian natu. Sci.Acad. 52A, 67 (1986).
- [4]-S.C. Abrahams, and J.L. Bernstein, J.Chem.Phys.45, 2745. (1966).
- [5]-D.KOUACHEVA, V.NIKOLOV, K.PETROV, R.M.ROJAS, P.HERRERO and J.M.ROJO, J.Mater.Chem.11,444-448(2001).
- [6]- B.Wahiba. Thèse de doctorat. Université d'Annaba (2006).

CHAPITRE I

Généralités

I- Généralités :

La cristallographie est la science des cristaux, elle étudie la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux.

Le mot cristal d'origine grecque signifie « solidifié par le froid ». Les grecs pensaient que le cristal de roche, le quartz provenait de la transformation par le froid de la glace.

A l'origine, la cristallographie, était descriptive et constituait une branche de la minéralogie.

Ultérieurement, on a constaté que l'état cristallin n'était pas le fait des seuls minéraux et que c'était un état de la matière très courant. Aussi, vers le milieu du XIXe siècle, la cristallographie est devenue une science à part entière.

Depuis très longtemps on pense que l'aspect extérieur des cristaux est lié à un ordonnancement interne régulier de la matière.

II- Structure et propriétés de la matière [1]:

II-1. Définition :

La matière est définie comme un corps qui possède une masse et occupe de l'espace, elle est caractérisé par des propriétés physiques tels que : couleur, odeur, ...etc. et des propriétés chimiques représentées dans les transformations de la matière.

II-2. L'état de la matière :

La matière se trouve dans la nature sous forme de liquide, gaz, et solide. Et dans notre étude on s'intéresse à l'état solide

• L'état solide :

Dans l'état solide, les molécules sont très rapprochées, les solides sont incompressibles.

Exemple : le fer « Fe », le cuivre « Cu », ...etc.

La grande majorité des solides existe à l'état cristallisé. Un solide cristallisé est composé d'un agrégat de cristaux serrés les uns contre les autres, ceux-ci sont de taille variable, ils peuvent être de grande dimension comme certains gros blocs de quartz ; ils peuvent aussi être microscopiques comme dans certains minéraux et métaux, et même ils peuvent ne pas être visibles avec les microscopes les plus puissants comme dans les métaux écrouis.

Ce sont les rayons X, seuls, dans ce cas qui ont révélé leur présence.

C'est ainsi que les rayons X ont considérablement étendu le domaine de la cristallographie.

III- Etude des cristaux :

Dans la science des cristaux on étudie la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne et les propriétés physiques de la matière cristallisée.[2]

Les cristaux sont caractérisés par leur forme géométrique et par leur variation de leurs propriétés mécaniques, thermiques et optiques suivant la direction considérée.

L'étude des solides cristallisés se réalise à l'aide des rayons X. lorsque le rayonnement X rencontre un cristal, il subit en particulier le phénomène de diffraction.

La diffraction des rayons X permet de déduire deux types d'information :

- La nature du corps étudié.
- Sa structure.

La radiocristallographie permis donc d'allier l'analyse qualitative et l'analyse structurale.

- L'analyse qualitative est rapide, et non destructive.
- L'analyse structurale peut se limiter à la détermination de la géométrie cristalline.

Mais elle peut aller beaucoup plus loin, jusqu'à la description de la molécule elle-même, par la mise en évidence des positions atomiques dans l'espace [4].

Ces possibilités remarquables sont corollaires des deux faits suivants :

- structure périodique du cristal.
- nature électromagnétique des rayons X, les quels sont à l'origine du phénomène de diffraction.

Pour interpréter la diffraction, il faut connaître les propriétés des cristaux, celle des rayons X, et la liaison entre le phénomène et le milieu qui l'engendre. Aussi envisageons nous d'étudier successivement :

- a- La géométrie cristalline : les caractéristiques des cristaux et leur classification, leur symétrie à l'échelle macroscopique.

- b- Les rayons X et leurs interactions avec les cristaux et plus particulièrement, la diffraction, ses conditions, son intensité.
- c- Les méthodes de détermination de la géométrie cristalline.

III-1-Définition d'un cristal [2]:

Un cristal est constitué de matière diffusante répartie périodiquement dans l'espace. Un milieu cristallin parfait est déterminé par son réseau (réseau direct ou objet) et par sa structure.

III-2-Réseau cristallin :

Le réseau cristallin définit la périodicité tridimensionnelle.

Un nœud N du réseau est repéré dans le système d'axes cristallographiques d'origine O par un vecteur r_n (uvw) tel que : $ON = r_n = ua + vb + wc \dots \dots \dots (1)$.

Où: **a, b, c** vecteurs de base du réseau, déterminant la maille de base ; uvw coordonnées des noeuds, entiers pouvant prendre des valeurs de $-\infty$ à $+\infty$.

Dans le cas le plus général, le système d'axes xyz est quelconque ($a \neq b \neq c$ et angles $\neq 90^\circ$).

Le volume V_0 d'une maille de base est :

$$V_0 = \vec{a} \cdot \vec{b} \cdot \vec{c} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) \dots \dots \dots (2) [5]$$

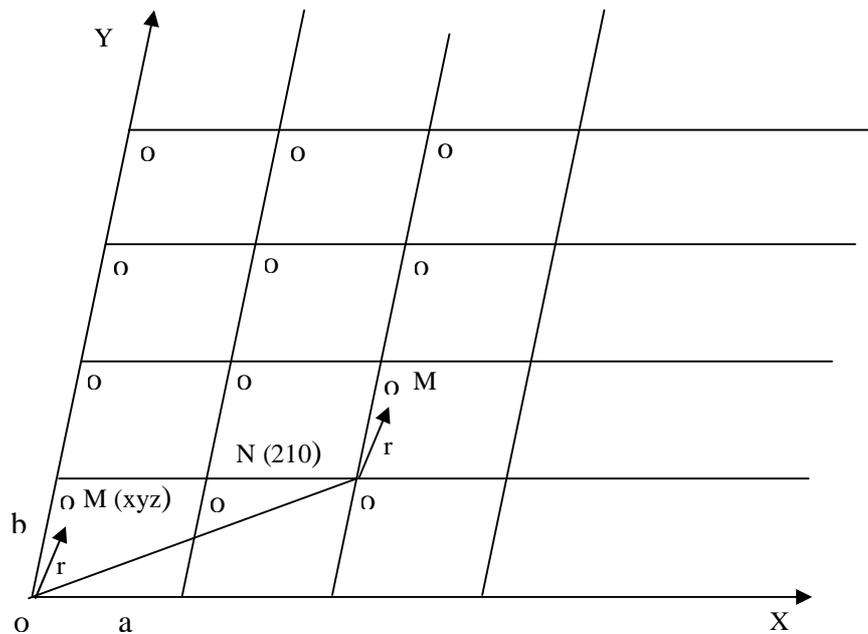


Figure 1 : Réseau cristallin

IV- Interaction des rayons X avec la matière :

IV.1- Interaction élastique :

L'interaction élastique a lieu, en première approximation, avec le nuage électronique de l'atome dans son ensemble ; elle conserve l'énergie, donc la longueur d'onde. La diffusion cohérente qui en résulte a des applications très importantes pour l'analyse structurale des matériaux [5].

IV.2- Interaction inélastique :

L'interaction inélastique a lieu avec des électrons individuels du nuage électronique d'un atome.

On peut distinguer deux mécanismes d'interaction, l'excitation des niveaux atomiques et l'effet Compton [5].

IV-2-a- Excitation des niveaux atomiques profonds :

Le photon cède toute son énergie $E_0 = h\nu_0$ à un électron orbital, en une seule interaction. ($\Delta E = E_0$) ; l'électron étant élevé à un niveau d'énergie supérieur, par transition vers un état vacant ou expulsé de l'atome (ionisation) ; le niveau est ainsi excité [4].

Ce sont essentiellement les couches profondes de l'atome qui sont excitées par les photons X couramment utilisés. L'énergie incidente se retrouve sous deux formes :

- Energie potentielle de l'atome excité.
- Energie cinétique de l'électron éjecté, appelé photoélectron.

IV-2-b- Effet Compton :

Le photon ne perd qu'une faible partie de son énergie dans un choc avec un électron ; l'énergie incidente se retrouve sous deux formes :

- Energie cinétique communiquée à l'électron (électron de recul).
- Rayonnement X diffusé d'énergie inférieure ($\lambda < \lambda_0$) incohérent, ce mécanisme d'interaction est appelé effet Compton [5].

En appliquant les lois classiques du choc élastique (conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement figure (2)), on trouve la variation de longueur d'onde comme suit :

$$\Delta \lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{mc} (1 - \cos 2\theta) = 0.0243 (1 - \cos 2\theta) \dots \dots \dots (3)$$

P, P_0 : quantités de mouvements

Donc $\Delta \lambda$ augmente de façon continue avec l'angle de diffusion 2θ jusqu'à 0.048 \AA pour $2\theta = \pi$.

La section efficace de diffusion Compton augmente avec l'énergie des photons.

La diffusion Compton se manifeste par un élargissement des pics de diffraction du côté des grands angles ou par un dédoublement de ces pics pour les grands angles.

Elle apparaît souvent en spectromètre de fluorescence X où la raie caractéristique de l'élément de l'anticathode peut subir une diffusion inélastique par les atomes de l'échantillon. [4]

V-1-La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés [11].

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle dit angle de Bragg tel que : $\sin \theta = n \lambda / d_{hkl}$

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre une énergie suffisante des rayons X diffractés pour être détectés.

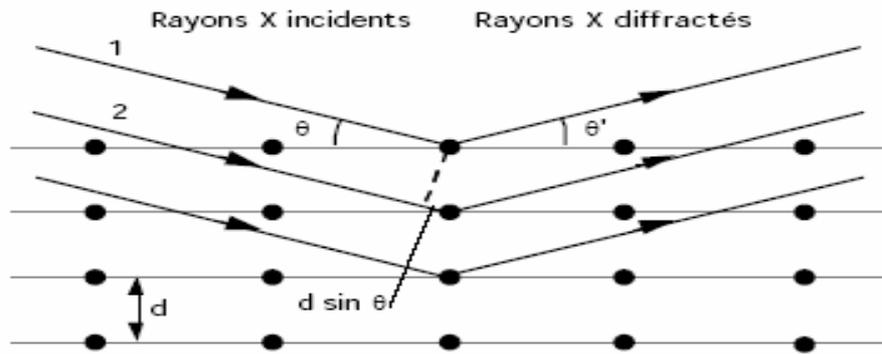


Figure 2 : Principe de la loi de Wulff-Bragg

Pour effectuer les mesures, l'appareil de base est un goniomètre. Il diffère peu des goniomètres classiques qui servent à mesurer les angles entre les plans des faces cristallines (les angles dièdres) si ce n'est la présence d'une source de rayons X (les rayons utilisés ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 2 Å) et d'un détecteur ou d'un film photographique [12].

V-2-Les différentes méthodes de diffraction des rayons X :

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir (identification minéralogique simple ou structure cristalline) - et selon la nature du matériau, différentes analyses sont possibles. Les méthodes diffèrent selon qu'elles utilisent des rayons X polychromatiques ou monochromatiques.

V-2-a-La méthode de Laüé :

- **Relation de Bragg :**

Lorsqu'un cristal est traversé par un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique de longueur d'onde λ , chaque atome devient source d'ondes diffusées dans toutes les directions de l'espace. L'intensité de l'onde diffusée est infiniment petite comparée à l'onde incidente.

Soit une série de plans réticulaires parallèles équidistants ($h k l$), la distance inter-réticulaires étant d . Le rayon incident fait un angle θ avec cette famille de plans (figure 2). La différence de marche entre les rayons réfléchis par des plans successifs est égale à $2d \sin \theta$, où θ est l'angle de réflexion.

Si l'on envoie sur un cristal un faisceau monochromatique de rayons X, il est possible qu'aucun des plans ne se trouve sous l'incidence convenable pour réfléchir le rayonnement. Pour que la loi de **Bragg** soit satisfaite, il est nécessaire de disposer d'une série de valeurs de λ ou de θ .

Les différentes manières de créer ces séries sont à la base des trois méthodes principales de la radiocristallographie [5]

Elle utilise un petit cristal ou une section plane dans un cristal sur lesquels tombe le faisceau polychromatique de rayons X. Le cristal est immobile et l'interaction des rayons X avec les plans réticulaires fait que certaines incidences satisfont à la relation de Wulff-Bragg. Les rayons diffractés forment des taches : elles permettent de mettre en évidence la symétrie cristalline.

V-2-b-méthode des poudres ou de Debye Scherrer :

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0,01 mm), ce qui est presque toujours possible.

On fait tomber le faisceau de rayons X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur une lame mince spéciale.

L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ de Bragg

Selon les appareils, on enregistrera donc les rayons diffractés sur un film photographique avec une chambre cylindrique ou on obtiendra un diffractomètre par l'intermédiaire d'un compteur de rayons X (Geiger Muller) qui détectera les rayons diffractés et leur différente intensité.

Avec une chambre circulaire de Debye Scherrer, on obtient sur le film des anneaux concentriques dont chacun représente une distance réticulaire.

Sur le diffractomètre, on obtient une succession de « pics » correspondant à des angles précis chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire.

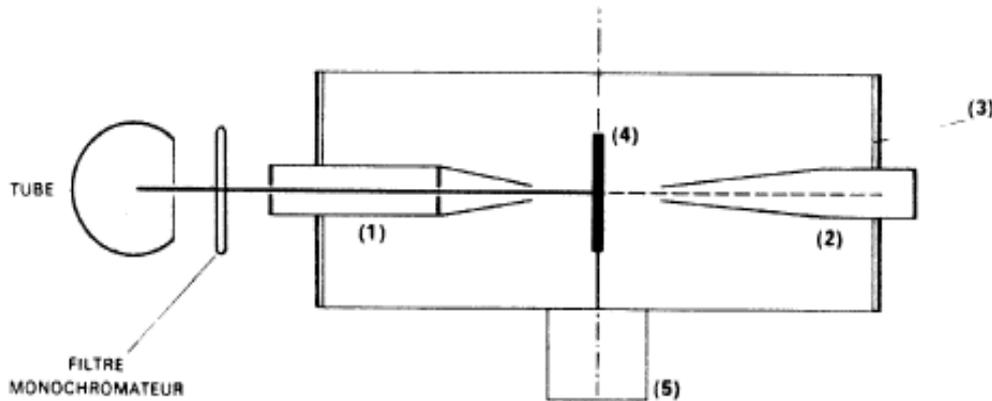


Figure 3 : Principe de la chambre de Debye Scherrer

- (1) collimateur
- (2) puits avec pastille de plomb
- (3) film photographique cylindrique
- (4) échantillon : bâtonnet fin disposé suivant l'axe de la chambre
- (5) montage de centrage et de rotation éventuellement

En raison de sa facilité de mise en oeuvre, cette méthode est la plus générale.

La variable est généralement θ . La substance polycristalline, est placée dans un rayonnement monochromatique [5].

En admettant que la partie irradiée de la préparation contienne un très grand nombre de cristallites, à désorientation parfaitement statistique, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présente au faisceau une famille de plans (h k l) donnée sous une incidence θ compatible avec une réflexion sélective d'ordre n, ce qui est exprimé par la condition de Bragg : $2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ [4]

λ : La longueur d'onde

n : l'ordre de diffraction.

d_{hkl} : l'angle de réflexion, est la moitié de l'angle de diffraction.

Les rayons diffractés correspondent aux noeuds du réseau réciproque situés sur la sphère de réflexion. La construction d'EWALD donne non seulement la position des rayons diffractés, mais encore l'intensité des faisceaux diffractés [6]. A cet effet, les noeuds du réseau réciproque seront cotés. A chaque famille de plans réticulaires sera

attaché un nombre proportionnel à l'amplitude du faisceau diffracté. C'est le facteur de structure dont l'expression générale est:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp [2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)].$$

f_j est le facteur de diffusion.

L'intensité du faisceau diffracté est proportionnel au carré de l'amplitude, c'est à dire au carré du module de F_{hkl} : $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$

L'intensité est accessible aux mesures pratiques et apparaît dans les diagrammes de diffraction c'est donc elle qu'on utilise comme base pour la plupart des calculs [4].

Pour comparer les intensités mesurées aux intensités calculées, il faut appliquer des corrections à ces dernières.

V-2-c- Méthode du cristal tournant :

Pour cette méthode il faut disposer d'un monocristal (de bonne qualité). Le cristal de petite taille est placé au centre de la chambre. Il tourne autour de son axe et reçoit le faisceau incident de rayons X monochromatique. Chaque rayon réfracté se traduit par l'apparition d'une tache sur la plaque photographique. On peut ainsi étudier le réseau cristallin.

V-3 -Correction des intensités :

V-3-a -Facteur de Lorentz Polarisation LP :

Le faisceau des rayons x émis par un tube n'est pas polarisé, après la diffraction, ces rayons incidents subissent une polarisation partielle. Il s'ensuit, pour tout rayon dévié de 2θ , une diminution d'intensité donné par : $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ [7, 8].

Supposons l'électron accéléré par les rayons x incidents (γ). Celui-ci devient alors source d'un rayonnement x. Le champ électrique \vec{E}_0 possède deux composantes, L'une \vec{E}_0 parallèle au plan de la feuille et l'autre perpendiculaire à ce plan (figure 4).

$$E = \frac{\vec{\gamma} \cdot e}{rc^2} \sin \varphi; \quad (\text{Formule de Thomson}), \quad \vec{\gamma} = \frac{E_0 \cdot e}{m}$$

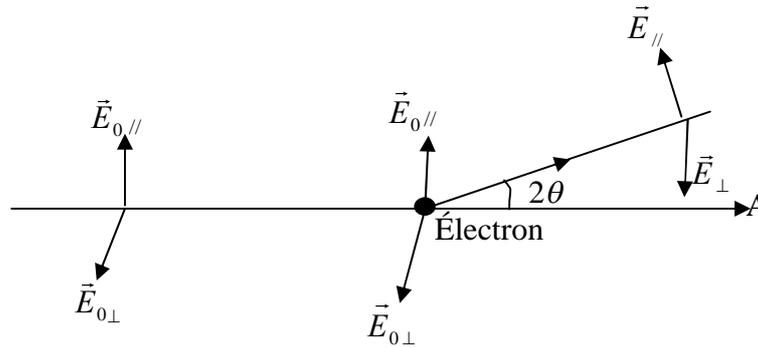


Figure 4 : Polarisation de RX

Il en résulte que l'intensité est multipliée par le facteur P, et la correction consiste à diviser l'intensité I mesurée par P. L'intensité d'un faisceau diffracté est évidemment influencée par la vitesse à laquelle le noeud réciproque qui lui correspond, traverse la sphère pendant un certain temps t. Ce temps dépend de la position du noeud par rapport à la sphère. La différence dans le temps de diffraction est responsable d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités, et l'origine du facteur L de Lorentz, ce facteur qui varie d'une méthode expérimentale à l'autre dans la méthode des poudres:

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \text{ pour le diffractomètre } L = \frac{1}{\sin 2\theta}.$$

La correction consiste à ramener tous les noeuds h k l au même temps de traversée.

En pratique la correction de Lorentz et toujours associée à la correction de

polarisation, on utilise le produit LP = $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$ (diffractomètre) [4, 6],

V-3- b – Facteur d'absorption :

L'intensité I des rayons x diminue après traversée d'un cristal: $I = I_0 e^{-\mu l}$

μ : coefficient linéaire d'adsorption.

l: longueur traversée.

I_0 : intensité incidente

Le rapport des intensités diffractées avec et sans absorption est:

$$T = \frac{\int_v \alpha I_0 e^{-\mu(l_1+l_2)} dv}{\int_v \alpha I_0 dv} = \frac{1}{v} \int_v e^{-\mu(l_1+l_2)} dv.$$

T est appelé facteur de structure de transmission, la correction d'absorption consiste à diviser l'intensité mesurée par T [5]

V-3-c – Facteur de température :

Dans les cristaux, les atomes du fait de la température, oscillent autour de leur position. Par conséquent, le facteur de structure va décroître encore plus rapidement et prend une valeur inférieure à celle de l'atome au repos. plus la température est élevée, plus cet effet est marqué.

$$F = F_0 \cdot e^{-M}.$$

$$M = 8\pi^2 \bar{\mu}^2 \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2$$

$\bar{\mu}^2$ représente la moyenne des carrés des déplacements des atomes autour de leur position moyenne.

L'intensité diffractée réelle s'obtient en multipliant l'expression théorique par un facteur plus petit que 1, c'est le facteur de température ou de Debye Waller

$D = e^{-2M}$, ce facteur décroît avec la température et avec $\sin\theta/\lambda$.

$$I_{\text{HKL}} \propto |F|^2 = |F_0|^2 e^{-2m} = |F_0|^2 D \quad [5].$$

V-3-d-Facteur de multiplicité (M) :

M est le facteur de multiplicité tenant compte de la coïncidence en une seule raie, des réflexions sur M plans réticulaires d'indices différents. L'intensité due à M ensembles de plans équivalents est égale à M fois l'intensité fournie par un seul ensemble de plans.

V-3-e - L'extinction :

L'extinction est une réduction de l'intensité due au volume de cristal. On distingue deux types d'extinction. [4]

- **L'extinction primaire :**

La réflexion du faisceau incident par un plan réticulaire donne un faisceau réfléchi déphasé de $\pi/2$ par rapport à l'incident. En effet lors de la diffraction, il se produit des réflexions multiples sur les plans réticulaires (figure 5) .

Les rayons 1 et 3, par exemple, devraient être en phase, leur différence de marche étant un multiple de la quantité $2d \sin\theta$. Ces deux réflexions successives engendrent un déphasage total égal à π , donnant ainsi l'opposition de phase et la diminution de l'intensité diffractée. Chaque rayon réfléchi n fois se trouve être en opposition de phase avec un rayon

réfléchi $n+2$ fois. Lors de l'affinement de la structure, on évitera d'utiliser les valeurs élevées des intensités observées, les quelles sont les plus affectées par cette extinction

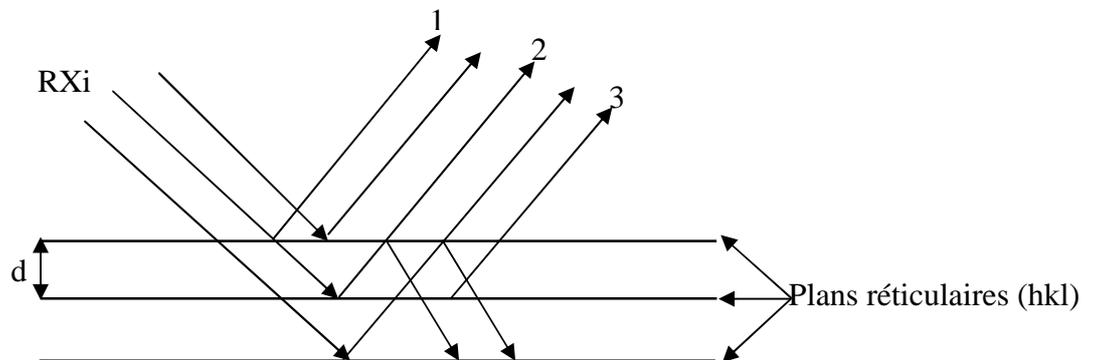


Figure 5 : extinction primaire

- **L'extinction secondaire:**

L'effet de cette extinction se manifeste surtout pour les faibles valeurs de $\sin \theta/\lambda$ ou' les intensités sont fortes (figure6).

Les premiers plans d'une famille diffractent davantage les rayons X au détriment des plans ultérieurs par suite du phénomène d'absorption(déjà vu précédemment) et des réflexions successives par les plans réticulaires rencontrés (extinction primaire).

L'intensité diffractée est atténuée : c'est le phénomène d'extinction secondaire et l'expression liant l'intensité observée à l'intensité calculée est la suivant :

$$I_0 = I_c \exp(-2gI_c)$$

g : Coefficient d'extinction secondaire.

En faisant une approximation de la série de Taylor on aura :

$$I_c/I_0 = 1 + 2gI_c \text{ donc } F_c = F_0 (1 + gI_c)$$

Remarque : Ce coefficient n'est considéré qu'en fin de la résolution de la structure

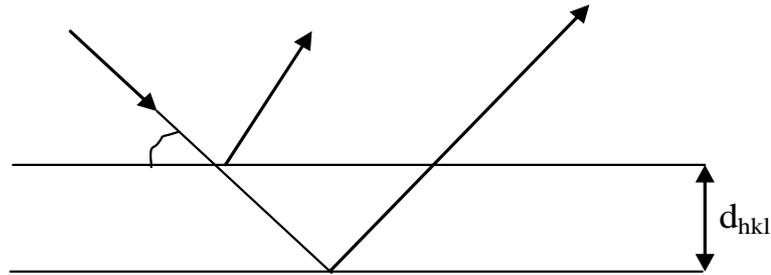


Figure 6 : extinction secondaire

VI-Indexation du diagramme de poudre :

La détermination des paramètres de la maille à partir du diagramme des poudres revient à trouver les indices de chaque raie ($h k l$), et de chaque distance inter réticulaires (d_{hkl}).

VI-1 - La méthode générale (méthode de ITO) :

Dans cette méthode, les solutions sont recherchées de manière exhaustive dans un espace à N dimensions; N étant le nombre de paramètres directs inconnus propre à chaque réseau cristallin. La recherche systématique des solutions est réalisée dans l'ordre décroissant de la symétrie

Le calcul sur ordinateur permet une résolution rapide, à condition que la liste des valeurs mesurées soit suffisamment précise et absolument complète, y compris les réflexions très faibles, souvent difficiles à distinguer. On considère la quantité:

$$\begin{aligned}
 Q_{hkl} &= \frac{1}{d_{hkl}^2} = (r_{hkl}^*)^2 \\
 &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk(a^* \cdot b^*) + 2kl(b^* \cdot c^*) + 2hl(c^* \cdot a^*) \quad (*) \\
 &= \frac{\sin^2 2\theta}{\lambda^2} \\
 &= A h^2 + B k^2 + C l^2 + D hk + E kl + F hl
 \end{aligned}$$

Les six constantes A, B, C, D, E, F définissent le réseau réciproque, les trois premières donnent la longueur des axes et les trois autres, les angles des faces de la maille élémentaire. h, k et l varient d'une équation à l'autre, ce sont des entiers positifs, négatifs ou nuls

Recherche de : a^*, b^*, c^* :

Les paramètres sont déterminés respectivement par les réflexions de type $h00$, $0k0$, $00l$ d'après les relations suivantes, tirées de l'équation (*):

$$a^{*2} = \frac{q(h00)}{h^2}, b^{*2} = \frac{q(0k0)}{k^2}, c^{*2} = \frac{q(00l)}{l^2}$$

Dans le cas du système orthorhombique et cubique, ce problème est résolu à ce stade.

Recherche de : α^* , β^* , γ^*

Si toutes les réflexions n'ont pas pu être indexées par les essais précédents, l'échantillon appartient au système monoclinique ou triclinique.

L'angle α^* est déterminé par des couples de réflexion de type $0kl$ et $0k\bar{l}$.

$$q_{0kl} = k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2kl b^* c^* \cos \alpha^*$$

$$q_{0k\bar{l}} = k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} - 2kl b^* c^* \cos \alpha^*$$

par addition membre à membre:

$$q' = \frac{q_{0kl} + q_{0k\bar{l}}}{2} = k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} \dots \dots (1)$$

Et par soustraction membre à membre:

$$\cos \alpha^* = \frac{q_{0kl} - q_{0k\bar{l}}}{4kl b^* c^*} \dots \dots (2)$$

Puisque b^{*2} et c^{*2} ont été fixés, le 2^{ème} membre de l'équation (1) peut être calculé pour des valeurs croissantes de k et l . Les résultats obtenus seront comparés à tous les demi-sommes possibles $\frac{Q+Q'}{2}$ des valeurs expérimentales q_{hkl} . Le couple conduit à q_{0kl} , $q_{0k\bar{l}}$,

k et l . Par suite l'application de l'équation (2) permet de déduire α^* . On procède d'une façon analogue pour β^* et γ^* en effectuant les listes q'_{h0l} et q'_{hk0} respectivement [4, 6].

VI-2-Obtention des résultats :

Les différentes distances réticulaires des milliers de minéraux naturels ou artificiels sont disponibles sous forme de fiches, de recueils de fiches ou sur CD-Rom. Ils ont été élaborés par l'ASTM (American Society for Testing Materials) et constituent la référence : plusieurs milliers de minéraux sont ainsi décrits avec toutes leurs distances réticulaires.

L'identification se fait manuellement (on « indexe » les pics) ou maintenant automatiquement par les logiciels d'identification et les banques de données de références ASTM.

L'étude du solide ne s'arrête pas à la détermination de structure, elle peut être suivie par une étude approfondie. [7 ,10]

VII- Propriété magnétique de la matière :

On se propose dans cette partie de donner un bref rappel des notions essentielles concernant les propriétés magnétiques des matériaux.

Les propriétés magnétiques de la matière ont leur origine dans le mouvement des électrons atomiques, en effet le moment magnétique d'un atome libre a pour origine : le spin dont sont affectés les électrons, leur moment cinétique orbital par rapport au noyau, et la variation du moment orbital créée par l'application du champ magnétique. Les deux premiers effets donnent des contributions paramagnétiques, le troisième donne une contribution diamagnétique.

L'aimantation M est par définition, le moment magnétique par unité de volume. La susceptibilité magnétique par unité de volume est définie par : $\chi = \mu_0 M/B$ [3]

Où B est l'intensité du champ magnétique macroscopique.

Les substances de susceptibilité magnétique négative sont appelées diamagnétiques, les substances dont la susceptibilité est positive sont appelées paramagnétiques.

VII-1-Le diamagnétisme [1] :

Le diamagnétisme est associé à la tendance des charges électriques à former écran entre l'intérieur d'un corps et le champ magnétique appliqué, en électromagnétisme, nous connaissons la loi de Lenz qui établit que lorsqu'il y a variation du flux à travers un circuit électrique, un courant induit se crée de manière à s'opposer à cette variation de flux. Le champ magnétique associé à ce courant est un moment diamagnétique.

Le traitement habituel du diamagnétisme des atomes et des ions utilise le théorème de Larmor : sous l'action d'un champ magnétique, le mouvement des électrons autour d'un noyau central est au premier lieu en B auquel on superposerait une précession de vitesse angulaire $\omega = eB/2m$. Si le courant électrique est nul initialement, l'application du champ magnétique provoque un courant moyen fini autour du noyau, le courant ainsi établi est

équivalent à un moment magnétique dont la direction est opposée à celle du champ appliqué, tel est le mécanisme de diamagnétisme.

Le diamagnétisme présente les caractères fondamentaux suivants :

- Il est général, et s'observe dans toutes les substances.
- Il est peu intense.
- Il est indépendant de la température et du champ magnétique externe.

La grandeur de la susceptibilité diamagnétique est caractéristique de chaque substance elle obéit : la susceptibilité d'une molécule est égale à la somme des susceptibilités des atomes constituants.

VII-2-Le paramagnétisme :

Une substance arrivée vers les régions de forte induction, mais ne possédant pas de magnétisme rémanent, est dite paramagnétique, à la température ordinaire, les susceptibilités paramagnétiques sont souvent plus grandes que les susceptibilités diamagnétiques, elle les masque donc totalement, ce qui permet leur mesure. Le moment d'une substance paramagnétique, se mesure comme la susceptibilité magnétique. C'est en effet la valeur moyenne μ_p des molécules soumises à la fois à l'action orientatrice de l'induction magnétique et de désorientation de leur perpétuelle agitation thermique. La susceptibilité paramagnétique est donnée par la loi de Curie : $\chi = C/T$

La constante C est connue sous le nom de constante de Curie. La susceptibilité d'un corps paramagnétique est donc inversement proportionnelle à la température absolue et indépendante de l'induction. [5]

VII-3-Solides Ferro, Antiferro et Ferri magnétiques :

En général, les moments magnétiques atomiques d'une substance paramagnétique sont orientés au hasard. Cependant, dans trois classes principales de substances cet arrangement devient régulier. Dans les substances ferromagnétiques, les moments sont parallèles dans des volumes relativement grands de substance appelés domaines (ces domaines sont observables au microscope) c'est le cas des métaux de transition fer, cobalt, nickel, mais aussi de divers oxydes, ...

Dans les substances antiferromagnétiques, les atomes sont arrangés de façon telle que deux atomes voisins ont des moments opposés. C'est le cas des sels ioniques des métaux

de transition: Fe_2O_3 , MnF_2 , etc. Dans les deux cas on observe un ferromagnétisme et un antiferromagnétisme à des températures relativement basses.

À plus hautes températures l'ordre observé, parallèle et antiparallèle disparaît et les solides redeviennent paramagnétiques.

La susceptibilité magnétique d'un solide paramagnétique est donnée par la loi de CURIE : $c = c/T$. Dans le cas d'un solide ferromagnétique, la susceptibilité est donnée par la loi de CURIE-WEISS : $c = c/(T - T_c)$, C est un constant propre à chaque matériel de même que la température critique T_c . [10]

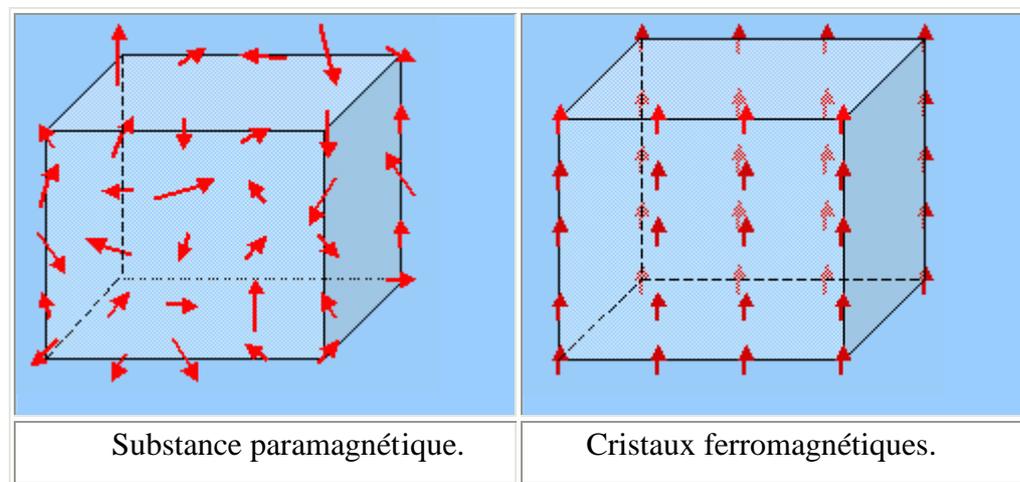


Figure 7 : Substance paramagnétique et cristaux ferromagnétiques

Dans les cas des solides antiferromagnétiques, toujours à basses températures on peut voir qu'à la structure du cristal s'ajoute une structure magnétique. Ainsi dans le cas du MnO , on observe une structure cristalline cubique à faces centrées (type NaCl), à laquelle se superpose une structure magnétique cubique simple. Au-dessus d'une température critique ou température de NÉEL, cet arrangement cristallin des moments magnétiques disparaît. Dans cette zone la susceptibilité paramagnétique est donnée par $\chi = 2C / T - \theta$

L'effet de température permet une distinction facile entre ces types de magnétisme. Les solides paramagnétiques obéissant à la loi de CURIE ou de CURIE-WEISS, ils ont une susceptibilité magnétique dont la valeur décroît avec l'augmentation de la température. Le ferromagnétisme ne se produit qu'en dessous de la température de NÉEL (figure 8).

On peut considérer que cette propriété s'ajoute au paramagnétisme et comme elle aussi diminue en importance avec l'augmentation de la température, la susceptibilité magnétique décroît avec l'augmentation de la température. La branche hyperbolique du paramagnétisme présente ici un point "plié" correspondant à la température de NÉEL. Les solides antiferromagnétiques présentent une courbe de susceptibilité magnétique en fonction de l'augmentation de la température en forme de d'accent circonflexe. Le maximum de la courbe correspond à la température de NÉEL. À basse température, les moments magnétiques individuels sont orientés consécutivement de façon antiparallèles, diminuant fortement par le fait même la susceptibilité magnétique. L'augmentation de la température rompt progressivement cette régularité dans l'arrangement antiparallèle jusqu'à la température de NÉEL où le solide redevient complètement paramagnétique [2,8].

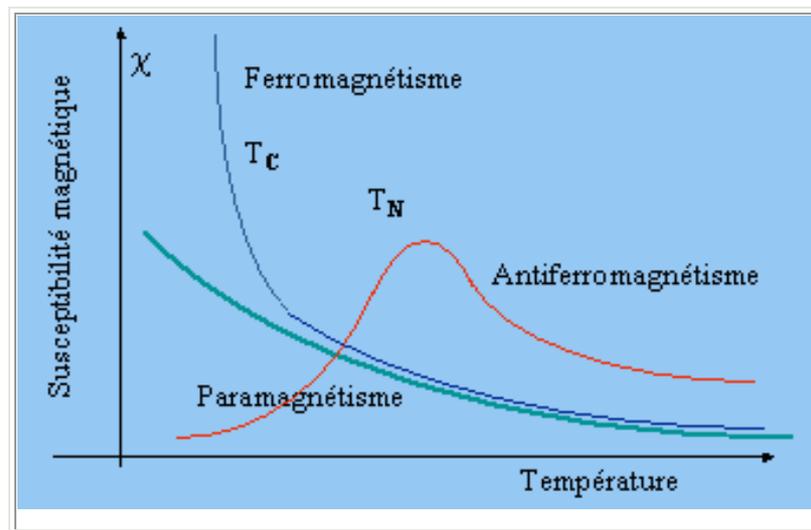


Figure 8 : Variation de la susceptibilité magnétique de divers solides en fonction de la température

Bibliographies:

- [1] - J.P.EBERHART. Analyse structurale et chimique des matériaux (1997).
- [2] - C.S.BARRET. Structure des matériaux (1957).
- [3] - A.GUINIER. Théorie et technique de la cristallographie.
- [4] - R.OUAHES. Eléments de radiocristallographie.
- [5] - M.V.MEERSSCHE, J.F.DUPONT. Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale (2^{ème} édition).
- [6] - D. LOUER et R.VARGAS. J. Appl. Cryst. (1982). 15, 542-545.
- [7]-Introduction to X-ray Powder Diffraction, R. Jenkins, R. L. Snyder, éd. Wiley Interscience, 1996
- [8]-Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux, J.-P. Eberhart, éd. Doin éditeurs, 1976
- [9] - Elements of X-ray Diffraction, B. D. Cullity, éd. Addison-Wesley,(1956)
- [10]-Méthodes physique d'étude des minéraux et des matériaux solides, J.P.Eberhart,(1976).
- [11]- A new minicomputer search/match/identify program for qualitative phase analysis with the powder diffractometer, W. N. Schreiner, C. Surdukowski, R. Jenkins, J. Appl. Crystallogr. vol. 15, pp 513–523, 1982
- [12]- Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT Search/match program, P. Caussin, J. Nusinovici, D. W. Beard, Adv. X-Ray Anal. vol. 31, pp 423–430, 1988

CHAPITRE II

Technique expérimentale

I-Synthèse chimique :

Toutes les synthèses ont été réalisées en phase solide, les schémas réactionnels et les traitements thermiques sont précisés dans chaque cas particulier.

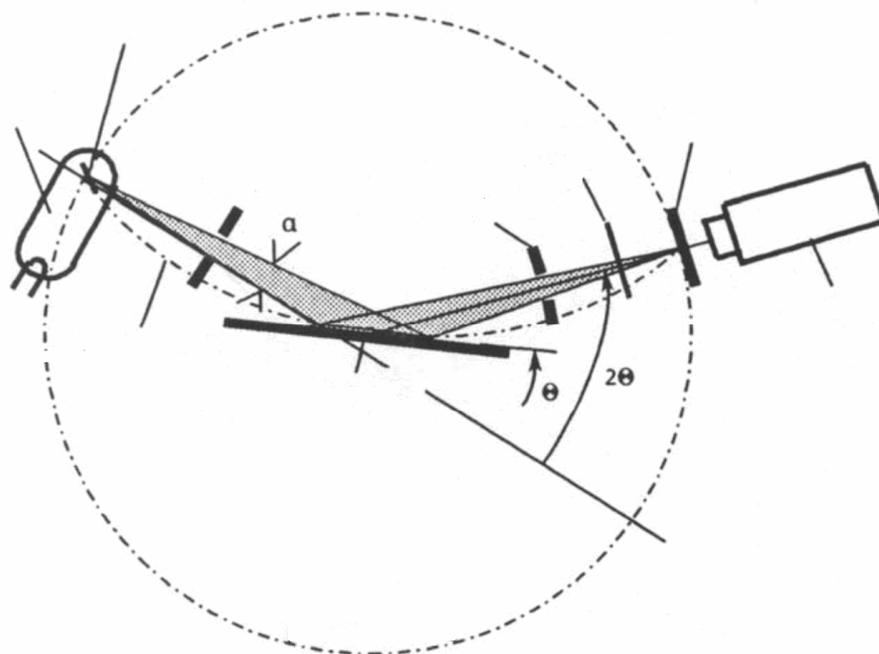
Néanmoins, il est nécessaire de préciser que nous avons utilisé les carbonates BaCO_3 , les oxydes ZnO , CuO , CdO , NiO , Sm_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , l'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et le titane métallique.

II-Détermination structurale :

Les échantillons synthétisés sont systématiquement étudiés par diffraction de rayons X sur poudre.

Diffractomètre de poudres :

C'est un appareil dont le fonctionnement est basé sur le principe de la méthode de Debye-Sherrer. Au lieu du film photographique, on utilise un détecteur. La poudre cristalline est répartie sur une surface plane assez large et disposée au centre de la chambre de diffraction



Cercle de mesure

Figure 9: Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de poudre [1]

L'exposition des poudres cristallines aux rayons X nous donne des spectres et l'indexation de ces spectres a été réalisée par le TREOR 90

III-Mesure de la masse volumique et la densité [2,5] :

La masse volumique des composés du quatrième chapitre se mesure à l'aide d'un pycnomètre, qui contient l'échantillon plongé dans un liquide de référence. Ce pycnomètre comporte un corps sphérique et un col sur lequel s'adapte un bouchon rodé avec un tube capillaire.

L'ajustage du niveau du liquide de référence se fait par affleurement au débouché du capillaire.

Pour que les mesures soient correctes, il faut notamment faire attention à ne pas emprisonner de bulles au sein du liquide et à ne pas laisser de gouttes à l'extérieur du pycnomètre.

Il s'agit donc dans cette manipulation de déterminer :

- 1- la masse de l'échantillon introduit dans le pycnomètre.
- 2- le volume occupé par le solide dans le pycnomètre par déplacement du liquide de référence.
- 3- en déduire la masse volumique de notre composé.

IV- Caractérisation magnétique [3,4] :

Mesure de susceptibilité magnétique :

Dans notre mesure de susceptibilité magnétique on a utilisé le squid.

Principe de mesure

Le squid (Superconducting Quantum Interference Device) : est un dispositif de mesures magnétiques permettant de déterminer avec une grande précision l'aimantation d'un matériau pour de larges intervalles de température et de champ magnétique extérieur.

Ce dispositif est basé sur deux propriétés fondamentales de la supraconductivité :

L'effet tunnel Josephson et la quantification du flux magnétique dans une boucle supraconductrice.

Cette boucle fait partie du circuit de détection (aussi appelé gradientmètre, et grâce à son état quantifié ainsi qu'à l'extraordinaire comportement des jonctions Josephson, le squid est capable de détecter des modifications de champ magnétique de l'ordre de 10–15T (tesla), tout en fonctionnant jusqu'à des champs d'intensité de l'ordre de 7 T et il est l'élément permettant la mesure de champs magnétiques avec la plus grande sensibilité.

Bibliographie :

- [1]- N.Bettahar, cristallographie, Elbayan (2001).
- [2]-] Paul PARNIÈRE. Technique d'ingénieur. Métallographie par les méthodes de diffraction
- [3]- J.P.Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, (1997).
- [4]- M.Van Meerssche et J.F.Dupont, introduction à la cristallographie et à la chimie structurale 2^{ème} édition, Oyez (1972).
- [5]- A.GUINIER. Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod (1963).

CHAPITRE III

*Insertion des cations dans
la structure TiP_2O_7*

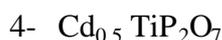
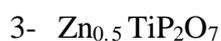
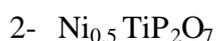
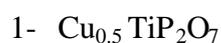
I-Introduction :

Le diphosphate de titane TiP_2O_7 est un composé bien caractérisé qui a été synthétisé par la réaction du H_3PO_4 avec le précipité de l'oxyde d'hydro titane frais [1], ou bien par la décomposition thermique à une température supérieure à 600°C de $\text{H}_2\text{TiP}_2\text{O}_8$ [2].

L'insertion d'un cation mono ou bivalent dans la structure TiP_2O_7 a mené à une série de diphosphates ATiP_2O_7 [3,4].

Cette insertion a été l'objet de notre recherche, plusieurs essais ont été réalisés, en changeant à chaque fois les conditions de travail selon nos moyens.

Notre synthèse a mené aux composés suivants :



II- Synthèse chimique :

La synthèse a été réalisée à l'état solide à partir d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, d'oxyde de Titane TiO_2 et les oxydes $\text{A}'\text{O}$ ($\text{A}'=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ni}$).

Ces mélanges pesés et finement broyés dans un mortier en agate subissent un chauffage préliminaire de 450°C afin de décomposer le phosphate et le carbonate en suite, selon les coefficients stoechiométriques on ajoute la quantité nécessaire du titane métallique dans des tubes de silice scellé sous vide et porté à une température de 1100°C durant 7 jours.

III-Analyse par diffraction des rayons X :

Les composés obtenus étaient sous forme de poudres cristallines, l'exposition aux rayons X de ces composés a donné pour chaque composé un spectre de diffraction.

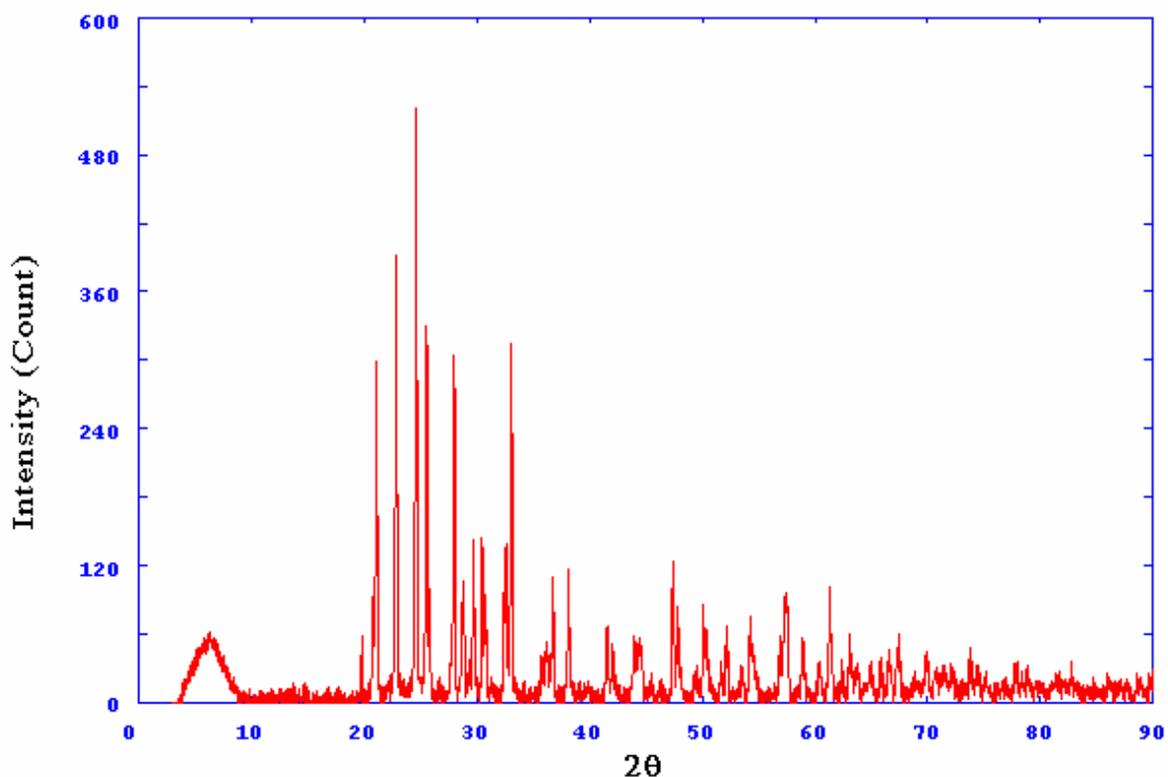


Figure 1 : Spectre de diffraction des rayons X du composé $\text{Cu}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

L'indexation de ce spectre a été réalisée à l'aide du programme TREOR, qui a montré qu'il cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres de la maille suivant :

- $a = 18.261370 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000000$
- $b = 9.646777 \text{ \AA}$, $\beta = 90.000000$
- $c = 5.155698 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.000000$
- Volume = 908.25 \AA^3

Résultat obtenu par le programme :

$\text{Cu}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

19.514000

20.815001

21.775000

22.570999

24.316999

25.275999

27.736000
 29.417999
 32.129002
 32.764999
 37.868999
 41.305000
 43.320999
 43.835999
 47.573002
 49.044998
 50.470001
 51.888000
 53.259998
 57.272999

CYCLE RESULTS

.001779 .006376 .022323 .000000 .000000 .000000
 001779 .006376 .022323 .000000 .000000 .000000
 .001779 .006376 .022323 .000000 .000000 .000000

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 15

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 18.261370 .005943 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 9.646777 .002822 A BETA = 90.000000 .000000 DEG

C = 5.155698 .001197 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 908.25 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE

PARAM.

0 1 1 .028720 .028699 .000021 19.514 19.507 4.5453
 2 2 0 .032634 .032622 .000012 20.815 20.811 4.2641
 2 1 1 .035676 .035816 -.000140 21.775 21.818 4.0782
 3 0 1 .038298 .038336 -.000039 22.571 22.583 3.9362
 5 0 0 .044359 .044483 -.000123 24.317 24.351 3.6573
 0 2 1 .047850 .047827 .000023 25.271 25.265 3.5214
 4 1 1 .057168 27.667

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 0 | 3 | 0 | .057420 | .057385 | .000036 | 27.729 | 27.720 | 3.2146 |
| 2 | 3 | 0 | .064470 | .064502 | -.000032 | 29.418 | 29.425 | 3.0337 |
| 4 | 2 | 1 | .076574 | .076296 | .000278 | 32.129 | 32.069 | 2.7837 |
| 0 | 3 | 1 | .079551 | .079707 | -.000156 | 32.765 | 32.798 | 2.7311 |
| 3 | 0 | 2 | .105292 | .105304 | -.000012 | 37.869 | 37.871 | 2.3739 |
| 4 | 1 | 2 | | .124135 | | | 41.260 | |
| 5 | 3 | 1 | | .124190 | | | 41.269 | |
| 0 | 4 | 1 | .124397 | .124340 | .000057 | 41.305 | 41.295 | 2.1840 |
| 8 | 0 | 1 | .136239 | .136199 | .000041 | 43.321 | 43.314 | 2.0869 |
| 8 | 2 | 0 | .139337 | .139380 | -.000043 | 43.836 | 43.843 | 2.0636 |
| 3 | 3 | 2 | .162675 | .162689 | -.000014 | 47.573 | 47.575 | 1.9098 |
| | | | .172267 | | | 49.045 | 1.8559 | |
| 0 | 5 | 1 | .181759 | .181725 | .000034 | 50.470 | 50.465 | 1.8068 |
| 5 | 3 | 2 | | .191158 | | | 51.853 | |
| 0 | 4 | 2 | .191400 | .191308 | .000092 | 51.888 | 51.875 | 1.7607 |
| 0 | 0 | 3 | .200908 | .200903 | .000005 | 53.260 | 53.259 | 1.7185 |
| 4 | 0 | 3 | | .229372 | | | 57.231 | |
| 0 | 6 | 0 | .229682 | .229539 | .000142 | 57.273 | 57.254 | 1.6073 |

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 24

M(20)= 10 AV.EPS.= .0000684

F 20 = 9.(.014856, 168)

M(20)= 10 AV.EPS.= .0000684

F 20 = 9.(.014856, 168)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

1 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 10 UNINDEXED IN THE TEST= 1

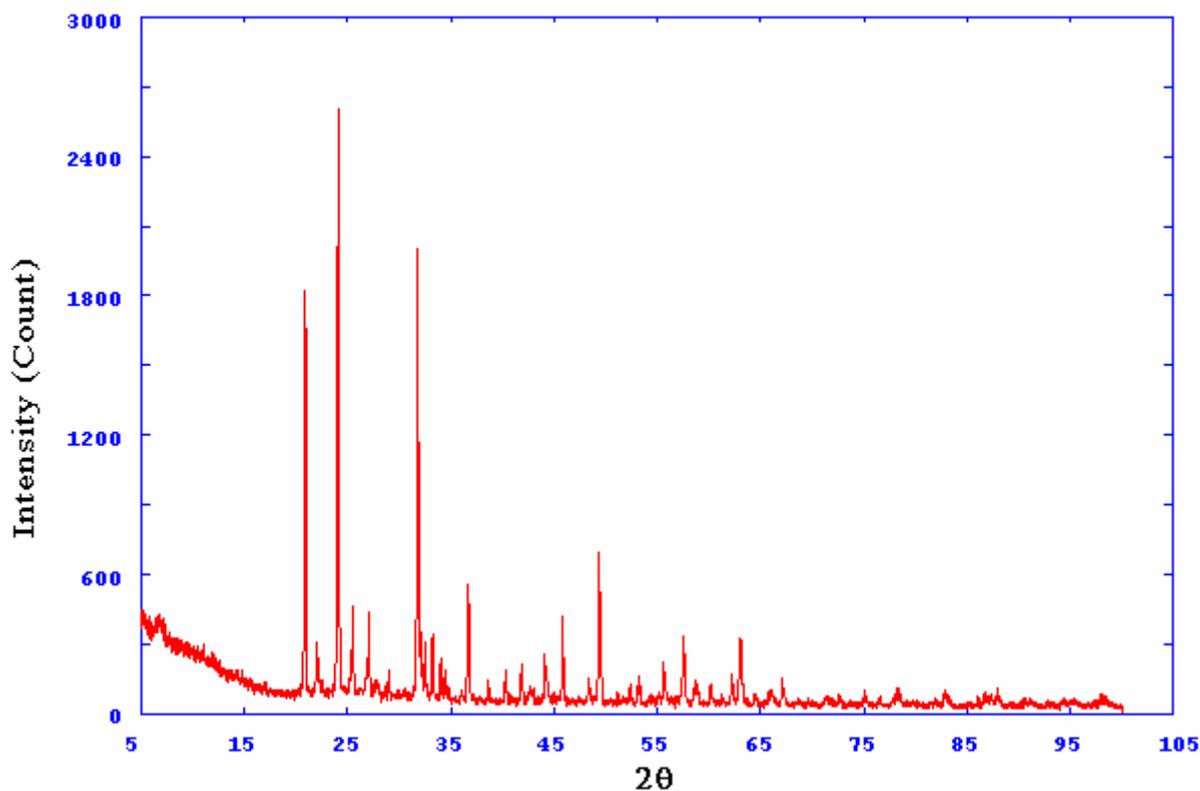


Figure 2 : Spectre de diffraction des rayons X du composé $\text{Ni}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

L'indexation de ce spectre a été réalisée à l'aide du programme TREOR qui a montré qu'il cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de la maille suivant :

- $a = 8.860320 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000000$
- $b = 7.878460 \text{ \AA}$, $\beta = 117.635895$
- $c = 6.278825 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.000000$
- Volume = 388.29 \AA^3

Résultat obtenu par le programme :

$\text{Ni}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

19.497999

22.559000

25.268999

26.159000

27.726000

29.510000

32.132000
 36.133999
 37.869999
 39.611000
 41.320000
 43.848999
 47.591999
 49.051998
 50.486000
 51.897999
 53.275002
 57.300999
 61.130001
 63.596001

CYCLE RESULTS

.009630 .009560 .019177 .012607 .000000 .000000
 .009630 .009560 .019177 .012607 .000000 .000000
 .009630 .009560 .019177 .012607 .000000 .000000

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 12

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 8.860320 .002450 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 7.878460 .003767 A BETA = 117.635895 .046361 DEG

C = 6.278825 .003967 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 388.29 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE
 PARAM.

0 1 1 .028732 .028736 -.000004 19.518 19.520 4.5444
 0 2 0 .038258 .038238 .000019 22.559 22.553 3.9382
 1 2 0 .047867 .047868 -.000001 25.275 25.276 3.5208
 1 1 1 .051213 .050974 .000239 26.159 26.097 3.4038
 0 2 1 .057472 .057415 .000057 27.742 27.728 3.2132
 -2 0 2 .064865 .064800 .000065 29.510 29.495 3.0245
 0 0 2 .076587 .076708 -.000120 32.132 32.158 2.7834

| | | | | | | | | | |
|----|---|---|---------|---------|----------|--------|--------|--------|--|
| 2 | 2 | 0 | .076759 | | | 32.169 | | | |
| 3 | 1 | 0 | .096180 | .096232 | -.000052 | 36.134 | 36.144 | 2.4838 | |
| 0 | 3 | 1 | .105297 | .105213 | .000085 | 37.870 | 37.854 | 2.3738 | |
| 0 | 2 | 2 | .114805 | .114946 | -.000141 | 39.611 | 39.636 | 2.2734 | |
| 2 | 3 | 0 | .124483 | .124557 | -.000073 | 41.320 | 41.333 | 2.1833 | |
| -4 | 1 | 2 | .139416 | .139494 | -.000078 | 43.849 | 43.862 | 2.0630 | |
| 1 | 4 | 0 | .162583 | | | 47.559 | | | |
| 0 | 3 | 2 | .162797 | .162743 | .000054 | 47.592 | 47.584 | 1.9091 | |
| 0 | 4 | 1 | .172313 | .172129 | .000184 | 49.052 | 49.024 | 1.8557 | |
| 0 | 0 | 3 | .172592 | | | 49.094 | | | |
| 3 | 3 | 0 | .172708 | | | 49.112 | | | |
| 3 | 2 | 1 | .181867 | .181909 | -.000042 | 50.486 | 50.492 | 1.8063 | |
| 0 | 1 | 3 | .182152 | | | 50.528 | | | |
| -5 | 0 | 2 | .191393 | | | 51.887 | | | |
| 2 | 4 | 0 | .191468 | .191473 | -.000005 | 51.898 | 51.899 | 1.7604 | |
| -5 | 1 | 2 | .201013 | .200952 | .000060 | 53.275 | 53.266 | 1.7181 | |
| 1 | 1 | 3 | .229604 | | | 57.262 | | | |
| -5 | 2 | 2 | .229631 | | | 57.266 | | | |
| 0 | 4 | 2 | .229660 | | | 57.270 | | | |
| 3 | 3 | 1 | .229887 | .229706 | .000181 | 57.301 | 57.276 | 1.6066 | |
| 1 | 2 | 3 | .258282 | | | 61.090 | | | |
| 0 | 3 | 3 | .258588 | .258628 | -.000040 | 61.130 | 61.135 | 1.5148 | |
| 3 | 2 | 2 | .277261 | | | 63.546 | | | |
| -5 | 3 | 2 | .277428 | | | 63.567 | | | |
| 2 | 5 | 0 | .277651 | .277509 | .000142 | 63.596 | 63.578 | 1.4619 | |

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 32

M(20)= 11 AV.EPS.= .0000822

F 20 = 9.(.015085, 150)

M(20)= 11 AV.EPS.= .0000822

F 20 = 9.(.015085, 150)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

0 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 11 UNINDEXED IN THE TEST= 0.

*** INPUT CELL ***

A= 8.86032 B= 7.87846 C= 6.27883

ALFA= 90.000 BETA=117.636 GAMMA= 90.000

TOLERANCE= .0500

VOLUME OF INPUT CELL= 388.29 A3

*** REDUCED-CELL ***

A= 6.27883 B= 7.87846 C= 8.14362

ALFA= 90.0000 BETA=105.4465 GAMMA= 90.0000

VOLUME OF THE REDUCED CELL= 388.29 A3

REDUCED FORM NUMBER = 33 INT.TAB.1,SECT. 5.1

*** CONVENTIONAL CELL (METRIC SYMMETRY) ***

MONOCLINIC P

A= 8.14362 B= 7.87846 C= 6.27883

ALFA= 90.0000 BETA=105.4465 GAMMA= 90.0000

VOLUME OF THE CONVENTIONAL CELL= 388.29 A3

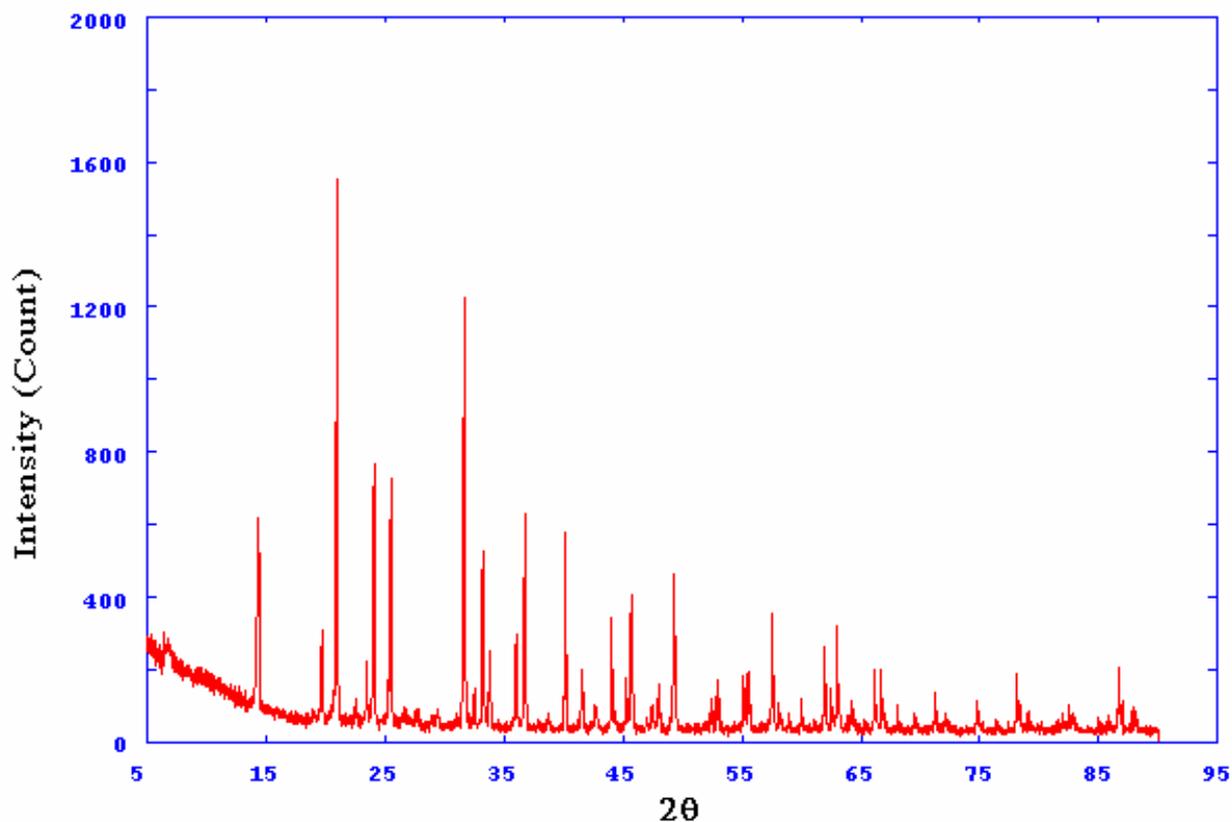


Figure 3 : Spectre de diffraction des rayons X du $\text{Zn}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

L'indexation de ce spectre a été réalisée à l'aide du programme TREOR qui a montré qu'il cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de la maille suivant :

- $a = 4.398513 \text{ \AA}$, $\alpha = 46.567474$
- $b = 14.011620 \text{ \AA}$, $\beta = 92.529388$
- $c = 23.574125 \text{ \AA}$, $\gamma = 70.582947$
- Volume = 912.78 \AA^3

Résultat obtenu par le programme :

$\text{Zn}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

5.478000

6.750000

13.748000

14.601000

20.108000

21.410000

24.362000
 24.823000
 29.756001
 31.664000
 33.194000
 35.005001
 35.590000
 43.320999
 43.721001
 46.066002
 48.463001
 50.647999
 52.244999
 54.526001

CYCLE RESULTS

.040976 .007642 .002406 .007907 -.017698 -.006391
 .040976 .007642 .002406 .007907 -.017698 -.006391
 .040976 .007642 .002406 .007907 -.017698 -.006391

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 12

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 4.398513 .001706 A ALFA = 46.567474 .088315 DEG

B = 14.011620 .025208 A BETA = 92.529388 .053117 DEG

C = 23.574125 .039109 A GAMMA = 70.582947 .039908 DEG

UNIT CELL VOLUME = 912.78 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE

PARAM.

0 0 1 .002408 .002406 .000002 5.626 5.623 15.6973
 0 1 1 .003658 .003657 .000001 6.935 6.934 12.7360
 0 2 2 .014632 .014628 .000004 13.896 13.893 6.3680
 0 -1 1 .016474 .016440 .000034 14.748 14.733 6.0016
 1 1 0 .030921 .030920 .000001 20.255 20.255 4.3806
 -1 0 2 .034787 21.499
 1 1 1 .034883 .034841 .000042 21.529 21.516 4.1243

```

-1 1 3 .045054 .045077 -.000023 24.510 24.516 3.6291
      .046737          24.970      3.5631
-1 1 0      .066316          29.846
  1 0 2      .066414          29.868
-1 2 3 .066567 .066528 .000039 29.904 29.894 2.9856
  1 4 2      .066766          29.949
-1 2 2 .075107 .075187 -.000080 31.811 31.829 2.8107
  1 1 4      .075479          31.892
  0 2 8 .082295 .082297 -.000001 33.341 33.342 2.6852
  0 3 9      .091106          35.136
-1 3 7 .091189 .091183 .000006 35.153 35.151 2.5509
  0 5 5      .091424          35.199
-1 -2 4 .094149 .094150 -.000001 35.737 35.738 2.5104
  0 5 2      .136767          43.409
-2 -1 4      .136958          43.441
  2 4 3      .136993          43.447
  2 4 1 .137124 .137248 -.000125 43.469 43.489 2.0802
-1 -4 2      .137401          43.515
-2 0 4      .139147          43.804
  2 2 2 .139534 .139366 .000168 43.868 43.841 2.0621
-1 4 10      .139931          43.934
  0 0 8 .154013 .153990 .000024 46.214 46.210 1.9628
-2 1 7 .169413 .169406 .000006 48.611 48.610 1.8715
  0 -3 4 .183955 .183975 -.000020 50.795 50.798 1.7960
  0 1 10      .184338          50.852
  0 0 9 .194876 .194893 -.000018 52.392 52.395 1.7449
-1 -3 6 .210882 .210886 -.000003 54.674 54.674 1.6774

```

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 33

M(20)= 10 AV.EPS.= .0000315

F 20 = 10.(.006733, 321)

M(20)= 10 AV.EPS.= .0000315

F 20 = 10.(.006733, 321)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

1 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 10 UNINDEXED IN THE TEST= 1

*** INPUT CELL ***

A= 4.39851 B= 14.01162 C= 23.57413

ALFA= 46.567 BETA= 92.529 GAMMA= 70.583

TOLERANCE= .0500

VOLUME OF INPUT CELL= 912.78 A³

*** REDUCED-CELL ***

A= 4.39851 B= 13.21724 C= 16.34332

ALFA=105.2917 BETA= 94.5620 GAMMA= 91.1251

VOLUME OF THE REDUCED CELL= 912.78 A³

REDUCED FORM NUMBER = 44 INT.TAB.1,SECT. 5.1

*** CONVENTIONAL CELL (METRIC SYMMETRY) ***

TRICLINIC P

A= 13.21724 B= 16.34332 C= 4.39851

ALFA= 94.5620 BETA= 91.1251 GAMMA=105.2917

VOLUME OF THE CONVENTIONAL CELL= 912.78 A³

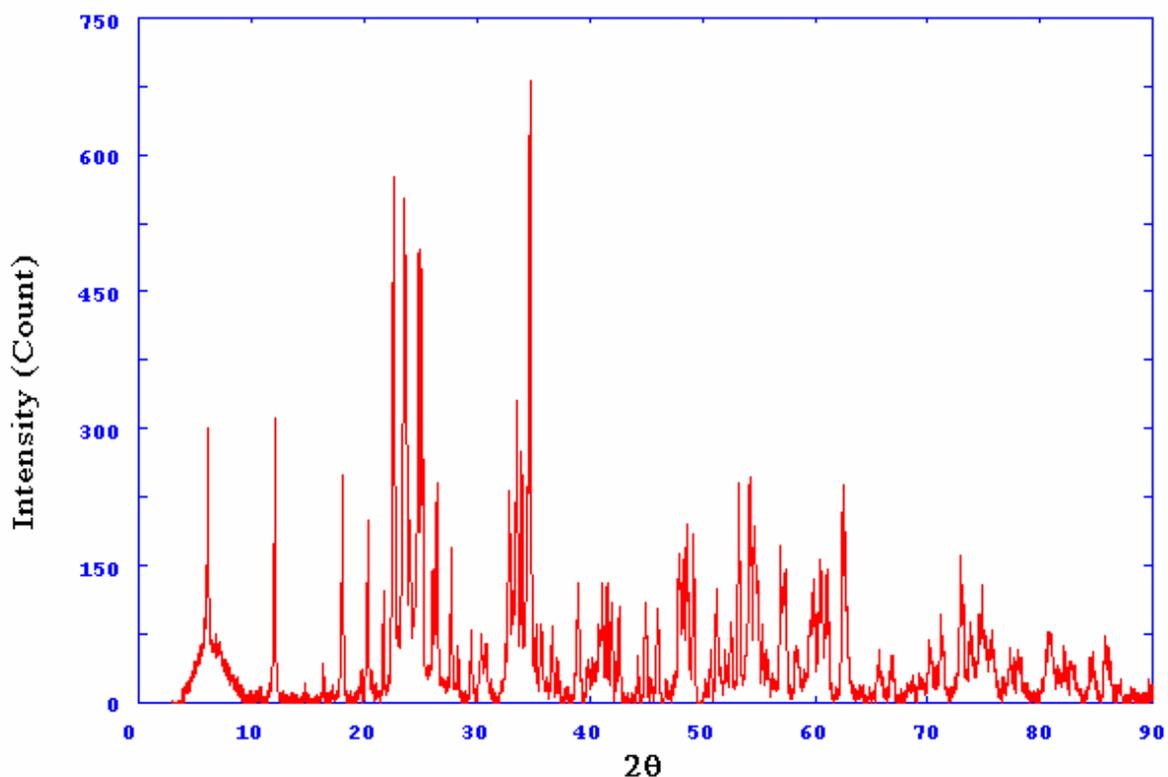


Figure 4 : Spectre de diffraction des rayons X du $\text{Cd}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

L'indexation de ce spectre a été réalisée à l'aide du programme TREOR qui a montré qu'il cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de la maille suivant :

- $a = 4.930980 \text{ \AA}$, $\alpha = 41.822433$
- $b = 13.265004 \text{ \AA}$, $\beta = 79.191406$
- $c = 22.700289 \text{ \AA}$, $\gamma = 77.209717$
- Volume = 964.96 \AA^3

Résultat obtenu par le programme :

$\text{Cd}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

5.653000

6.839000

14.707000

19.714001

20.905001

22.761000

24.396999

25.507000

27.919001

29.573000

31.402000

32.813000

34.631001

36.457001

38.046001

39.803001

41.560001

44.692001

47.049000

49.742001

CYCLE RESULTS

.025692 .007703 .002593 -.000566 -.003507 -.006566

.025692 .007703 .002593 -.000566 -.003507 -.006566

.025692 .007703 .002593 -.000566 -.003507 -.006566

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 8

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 4.930980 .007885 A ALFA = 41.822433 .177538 DEG

B = 13.265004 .035797 A BETA = 79.191406 .245706 DEG

C = 22.700289 .100589 A GAMMA = 77.209717 .178249 DEG

UNIT CELL VOLUME = 964.96 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE

PARAM.

0 0 1 .002606 .002593 .000013 5.852 5.837 15.0892

0 1 1 .003768 .003730 .000038 7.038 7.003 12.5491

0 -1 1 .016826 .016862 -.000036 14.906 14.922 5.9383

1 1 0 .029896 .029889 .000007 19.913 19.911 4.4551

0 2 5 .029968 19.938

-1 1 1 .033495 21.091

0 3 3 .033537 .033568 -.000031 21.104 21.114 4.2063

-1 -1 1 .039613 .039614 -.000001 22.960 22.961 3.8703

| | | | | | | | | |
|----|----|---|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 0 | 1 | 5 | .039690 | | | 22.983 | | |
| 0 | 2 | 6 | .045369 | .045356 | .000013 | 24.596 | 24.593 | 3.6164 |
| 1 | -1 | 1 | .045495 | | | 24.631 | | |
| 1 | 2 | 0 | .049486 | .049492 | -.000006 | 25.706 | 25.708 | 3.4627 |
| 0 | 4 | 6 | .059012 | .059000 | .000012 | 28.118 | 28.116 | 3.1709 |
| 1 | 1 | 5 | .059045 | | | 28.126 | | |
| 1 | -1 | 2 | .059274 | | | 28.182 | | |
| -1 | -2 | 1 | .065783 | | | 29.723 | | |
| 0 | 2 | 7 | .065998 | .065929 | .000069 | 29.772 | 29.756 | 2.9984 |
| 1 | 4 | 7 | .074143 | .074143 | .000000 | 31.601 | 31.601 | 2.8289 |
| 1 | 1 | 6 | .080432 | | | 32.951 | | |
| 1 | 2 | 7 | .080724 | .080645 | .000079 | 33.012 | 32.996 | 2.7112 |
| 0 | 4 | 2 | .081094 | | | 33.090 | | |
| | | | .089577 | | | 34.830 | | 2.5737 |
| -1 | 3 | 7 | .098656 | | | 36.612 | | |
| 1 | -2 | 2 | .098885 | .099023 | -.000138 | 36.656 | 36.683 | 2.4496 |
| 1 | 1 | 7 | .107005 | | | 38.188 | | |
| -1 | -3 | 1 | .107317 | .107360 | -.000043 | 38.245 | 38.253 | 2.3514 |
| -2 | 1 | 2 | .116991 | .116988 | .000004 | 40.002 | 40.002 | 2.2521 |
| 2 | 4 | 6 | .126922 | | | 41.742 | | |
| 0 | 0 | 7 | .127026 | .127043 | -.000017 | 41.759 | 41.762 | 2.1613 |
| 1 | -3 | 1 | .127268 | | | 41.801 | | |
| 2 | 2 | 6 | .127304 | | | 41.807 | | |
| -1 | -2 | 4 | .145777 | .145770 | .000007 | 44.891 | 44.890 | 2.0175 |
| -2 | 3 | 4 | .160355 | | | 47.212 | | |
| -1 | 2 | 9 | .160589 | .160431 | .000159 | 47.248 | 47.224 | 1.9222 |
| -2 | 3 | 3 | .160773 | | | 47.277 | | |
| -2 | 1 | 6 | .178215 | .178218 | -.000004 | 49.941 | 49.942 | 1.8247 |

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 35

M(20)= 10 AV.EPS.= .0000357

F 20 = 8.(.009720, 260)

M(20)= 10 AV.EPS.= .0000357

F 20 = 8.(.009720, 260)
 M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108
 F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60
 1 LINES ARE UNINDEXED
 M-TEST= 10 UNINDEXED IN THE TEST= 1
 *** INPUT CELL ***
 A= 4.93098 B= 13.26500 C= 22.70029
 ALFA= 41.822 BETA= 79.191 GAMMA= 77.210
 TOLERANCE= .0500
 VOLUME OF INPUT CELL= 964.96 A3
 *** REDUCED-CELL ***
 A= 4.93098 B= 13.08869 C= 15.57133
 ALFA=101.8718 BETA= 94.8640 GAMMA= 98.7644
 VOLUME OF THE REDUCED CELL= 964.96 A3
 REDUCED FORM NUMBER = 44 INT.TAB.1,SECT. 5.1
 *** CONVENTIONAL CELL (METRIC SYMMETRY) ***
 TRICLINIC P
 A= 13.08869 B= 15.57133 C= 4.93098
 ALFA= 94.8640 BETA= 98.7644 GAMMA=101.8718
 VOLUME OF THE CONVENTIONAL CELL= 964.96 A3
 ...OR PERHAPS THIS WAS THE BEST SOLUTION...

Le tableau suivant présente les différents composés avec leurs systèmes, les paramètres de mailles et le rayon des cations insérés :

Tableau 1 : Système et paramètres de maille pour chaque composé :

| Le composé | Rayon atomique (PM) | Système | Paramètres de la maille |
|--------------------|---------------------|----------------|---|
| $Cu_{0.5}TiP_2O_7$ | 142 | Orthorhombique | $a = 18.261370 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000000$ $b = 9.646777 \text{ \AA}$, $\beta = 90.000000$ $c = 5.155698 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.000000$ Volume = 908.25 \AA^3 |
| $Ni_{0.5}TiP_2O_7$ | 143 | Monoclinique | $a = 8.860320 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000000$ $b = 7.878460 \text{ \AA}$, $\beta = 117.635895$ $c = 6.278825 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.000000$ Volume = 388.29 \AA^3 |
| $Zn_{0.5}TiP_2O_7$ | 143 | triclinique | $a = 4.398513 \text{ \AA}$, $\alpha = 46.567474$ $b = 14.011620 \text{ \AA}$, $\beta = 92.529388$ $c = 23.574125 \text{ \AA}$, $\gamma = 70.582947$ Volume = 912.78 \AA^3 |
| $Cd_{0.5}TiP_2O_7$ | 160 | triclinique | $a = 4.930980 \text{ \AA}$, $\alpha = 41.822433$ $b = 13.265004 \text{ \AA}$, $\beta = 79.191406$ $c = 22.700289 \text{ \AA}$, $\gamma = 77.209717$ Volume = 964.96 \AA^3 |

IV- Discussion :

Le TiP_2O_7 cristallise dans le système cubique avec comme groupe d'espace Pa_3 et de paramètre $a = 23.6342 \text{ \AA}$ [5,6]

Pour la description de la structure et les paramètres de maille et à défaut d'existence dans la littérature du TiP_2O_7 , nous nous sommes baser sur celle du pyrophosphate de zirconium ZrP_2O_7 qui cristallise dans le même système mais de paramètre de maille voisin de 8 \AA [9,10]

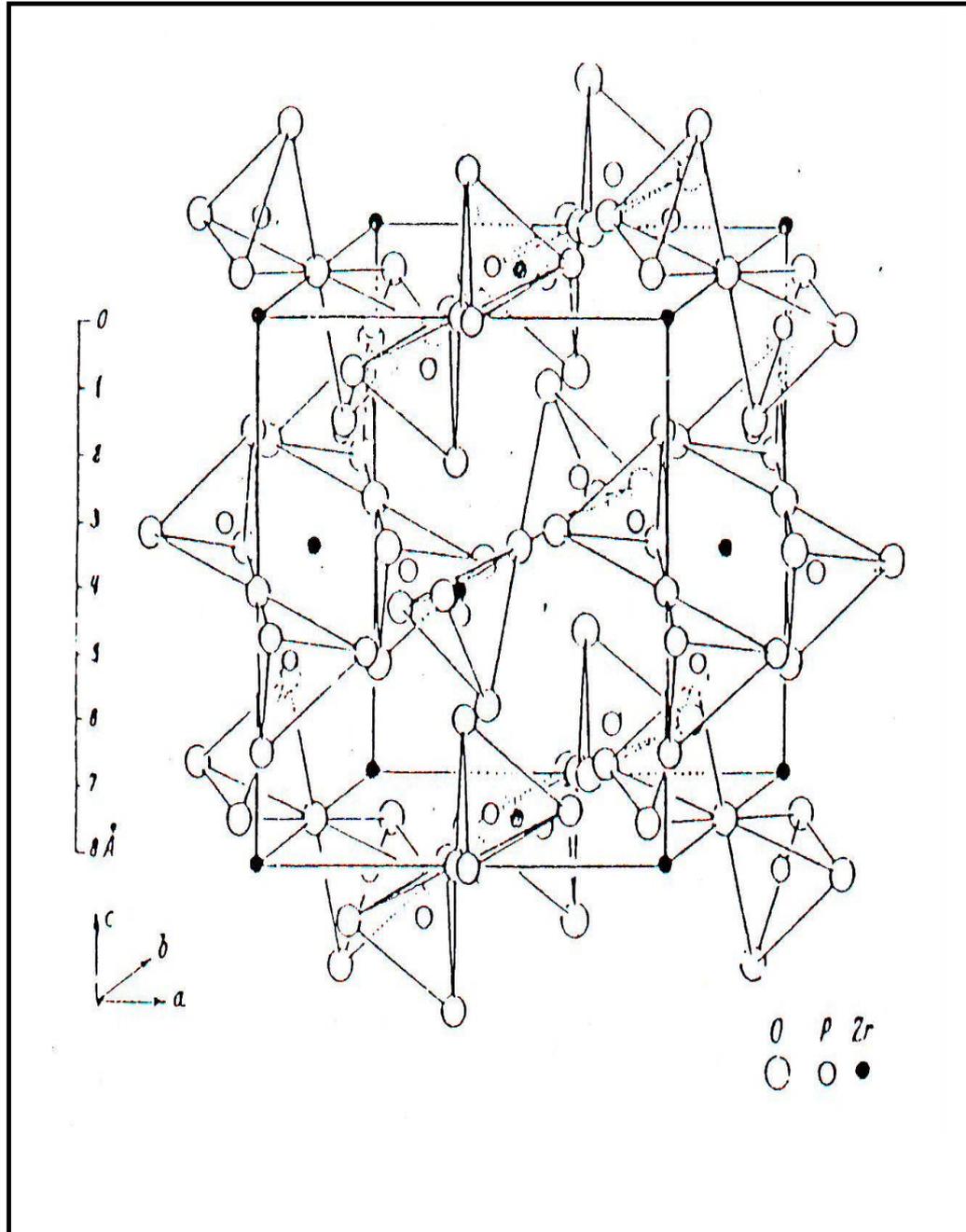


Figure 5: Pyrophosphate de zirconium [10]

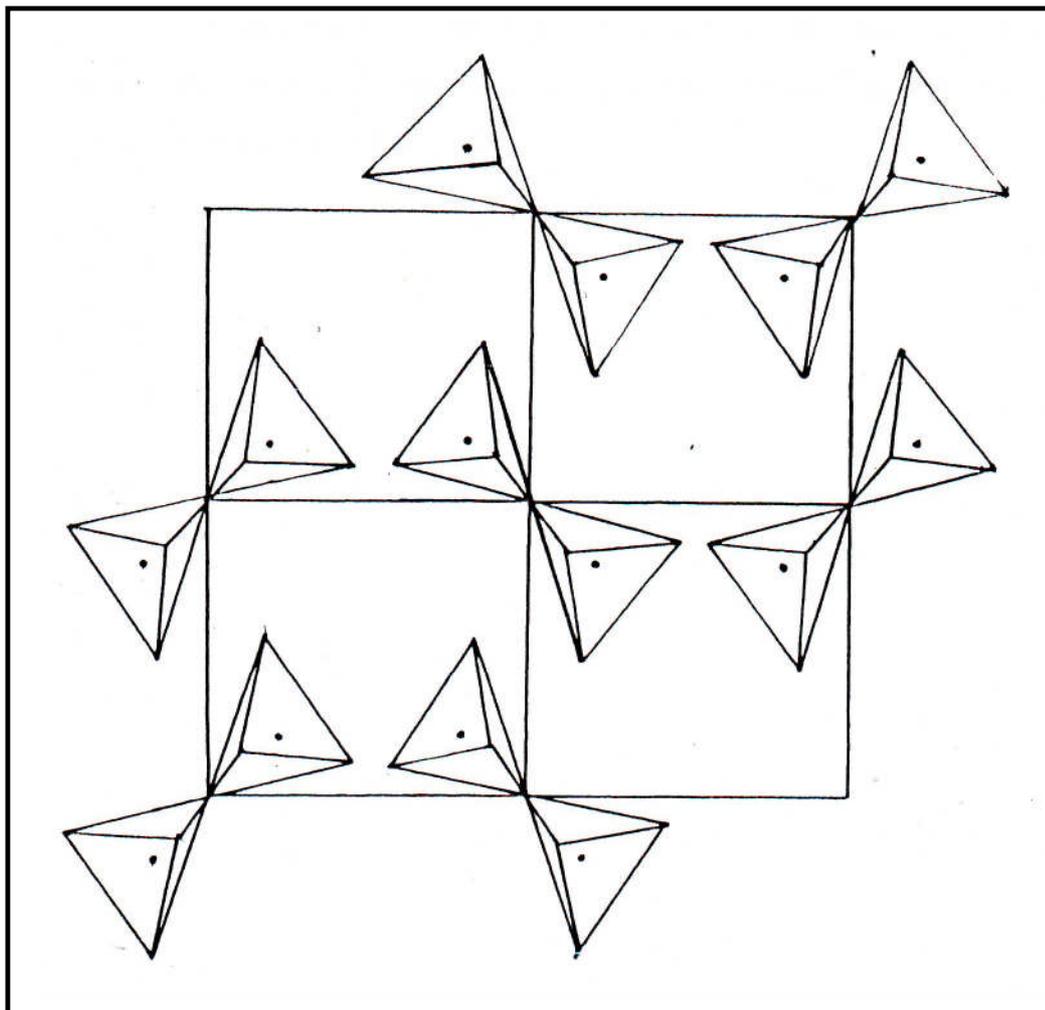
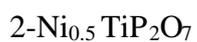


Figure 6 : Projection de la maille du ZrP_2O_7 sur le plan (001) [10]

D'après la projection sur le plan, on remarque l'existence des sites qui peuvent accueillir les cations insérés.

L'insertion de différents cations dans la structure de TiP_2O_7 nous a permis d'obtenir les composés suivants :



L'indexation des spectres obtenus par diffraction des rayons X a été réalisée par le programme TREOR, qui nous a permis de trouver le système cristallin et les paramètres de maille pour chaque composé.

Le $\text{Cu}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$ se cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$\text{Ca}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

- $a = 18.261370 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000000$
- $b = 9.646777 \text{ \AA}$, $\beta = 90.000000$
- $c = 5.155698 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.000000$
- Volume = 908.25 \AA^3

Le $\text{Ni}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$ se cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille suivants :

$\text{Ni}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

- $a = 8.860320 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000000$
- $b = 7.878460 \text{ \AA}$, $\beta = 117.635895$
- $c = 6.278825 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.000000$
- Volume = 388.29 \AA^3

Le $\text{Zn}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$ et le $\text{Cd}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$ cristallisent dans le système triclinique avec les paramètres suivants :

1- $\text{Zn}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

- $a = 4.398513 \text{ \AA}$, $\alpha = 46.567474$
- $b = 14.011620 \text{ \AA}$, $\beta = 92.529388$
- $c = 23.574125 \text{ \AA}$, $\gamma = 70.582947$
- Volume = 912.78 \AA^3

2- $\text{Cd}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$

- $a = 4.930980 \text{ \AA}$, $\alpha = 41.822433$
- $b = 13.265004 \text{ \AA}$, $\beta = 79.191406$
- $c = 22.700289 \text{ \AA}$, $\gamma = 77.209717$
- Volume = 964.96 \AA^3

IV-Conclusion :

L'insertion de différents cations de différentes tailles dans la structure de TiP_2O_7 a mené à des composés ayant un système cristallin tout à fait différent du produit de départ, et comme l'insertion se réalise au niveau des sites existants ceci prouve que tous ces cations ont des rayons ioniques différents de celui du site, car s'ils avaient des rayons de valeurs proches de celui du site, l'insertion se réaliserait sans modifier la structure, ce qui veut dire l'obtention de composés de structure cubique.

Pour des cations de volume plus petit, on peut s'attendre qu'ils peuvent occuper le site sans modifier la structure, mais en suite à l'une des propriétés les plus importantes des structures cristallines qui est la compacité, les atomes qui forment le site vont se rapprocher du cation inséré pour donner une structure compacte, et par conséquent l'obtention d'une nouvelle structure.

Bibliographies:

- [1]-H.VOLLENKLE , A. WITTMAN and H. NOVOTNY , on diphosphates of the type $Me(IV)P_2O_7$, MONATSH. CHEM. ,(1963) 956
- [2]- A. WINKLER and E. THILO , on a series of acid compounds $HX P_2O_8$ with layered structure , X = AS and Sb; X = Si , Ge , Sn , Pb , Ti and Zr, Z .ANORG . ALLG . CHEM., 346 (1966)92.
- [3]-C . E . BAMBERGER preparation of metal phosphates by metathesis reaction with BPO_4 , J .Am . Ceram . soc. ,65(7) (1982) C107.
- [4]- B.Raveau, Proc.Indian natn.sci.Acad.1986, 52A.P.67.
- [5]- M.M.Borel, M.Goreaud, A.Grandin,Ph.Labbe, A.Leclaire and B.Raveau.Eur.J.Solid state Inorg.Chem.t28,1991,p.93-129.
- [6]- A.Leclaire,J.C.Monier and B.Raveau, Acta Cryst.,1984,B40 ,p.180.
- [7]- A.Leclaire, J.C. Monier and B.Raveau, Acta Cryst.,1985 ,C41,p.1719.
- [8]- A.Leclaire, M.M.Borel, A.Grandin and B.Raveau, Mat.Res.Bull.,1985,12,p.537.
- [9]-A.Leclaire,M.M.Borel, A.Grandin and B.Raveau,J.of Solid State Chem.,1988,76,p.131.
- [10]- MAT. RES. BULL 20 , 379- 382 (1985).

CHAPITRE IV

*Synthèse du composé
appartenant aux systèmes
ternaires $TiO_2-V_2O_5-P_2O_5$*

I-Introduction :

Le système ternaire a base d'oxyde métallique divers et de phosphore, ont dirigés sur eux une attention de plus en plus grande au cours de ces dernières années [1]

La synthèse de ces composée a permis de mettre en évidence des cristaux qui présentes des propriétés physiques et chimiques très intéressants [2]

On peut grouper les propriétés physiques des cristaux en deux catégories : [3]

- Propriétés indépendantes de la structure
- Propriétés dépendantes de la structure

Les propriétés sont celles sur laquelle les défauts du cristal n'exercent qu'une influence faible ou presque nulle

Ce sont l'élasticité, la conductivité, la densité, la capacité calorifique, la résistance métallique et frottement interne [4,5]

Notre intérêt est de synthétiser des composés appartenant au système ternaire

$V_2O_5 - P_2O_5 - TiO_2$ et de déterminer leur structure.

II- Synthèse de composés appartenants au système ternaire $TiO_2-V_2O_5-P_2O_5$:

La synthèse a été réalisée à l'état solide à l'air, à partir d'hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$, d'oxyde de Titane TiO_2 et d'oxyde de vanadium V_2O_5 selon les coefficients stoechiométriques.

Ces réactifs pesés et finement broyé dans un mortier en agate puis subissent un chauffage préliminaire de $450^\circ C$ pendant un jour.

Le mélange obtenu est ensuite broyé puis chauffé à $725^\circ C$ durant 5 jours, cette synthèse a mené aux composés suivants :

1. $TiV_{16}P_2O_{47}$
2. $Ti_{11}V_{16}P_2O_{67}$

III- Détermination de structure :

1. Le composé $TiV_{16}P_2O_{47}$:

L'exposition au rayon X de la poudre cristalline obtenue a donné le spectre suivant:

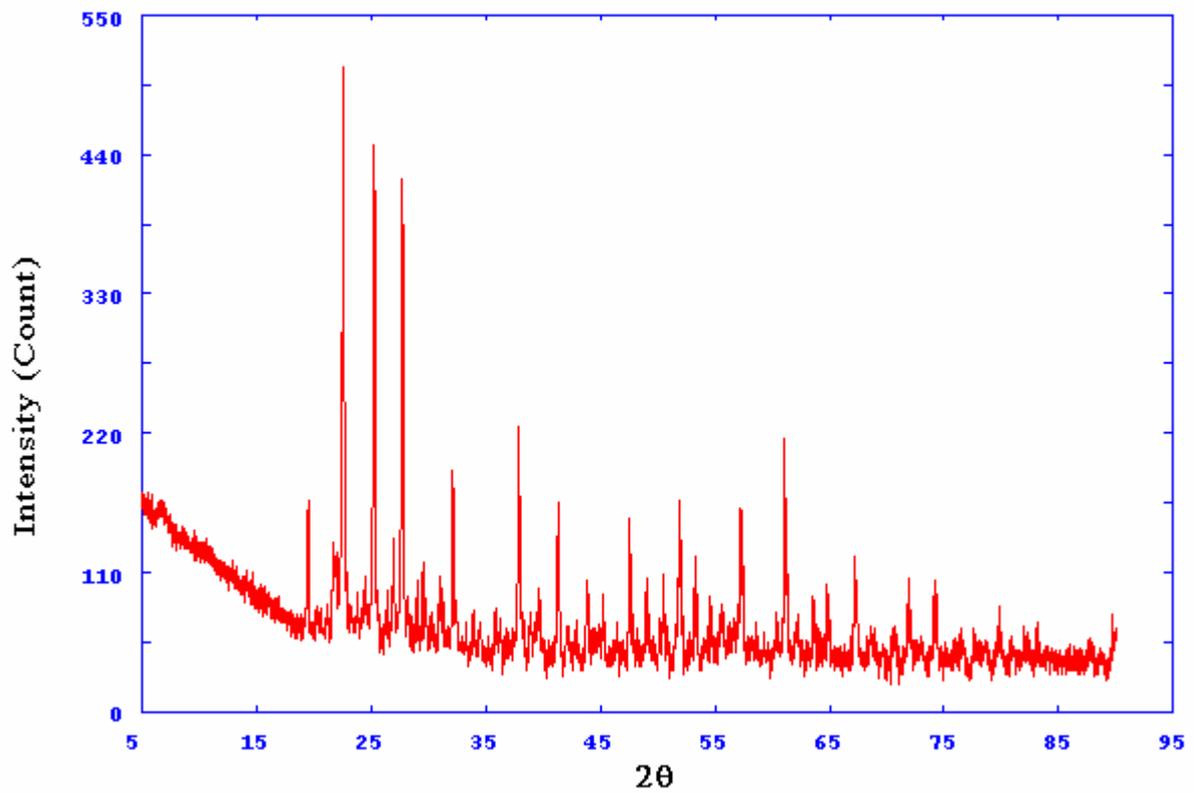


Figure1 : Spectre de diffraction des rayons X du composé $TiV_{16}P_2O_{47}$

L'indexation du spectre a été réalisée par le programme TREOR 90 qui a montré que ce dernier se cristallise dans le système quadratique avec les résultats suivants :



15.356000

20.278000

21.705999

24.304001

26.134001

26.659000

27.427999

31.000000

32.375999

33.183998

33.325001

36.070000
 36.394001
 39.200001
 41.243999
 42.053001
 44.044998
 45.474998
 47.318001
 47.848000

CYCLE RESULTS

.036721 .017883 .015365 -.001091 -.010262 -.002285
 .036707 .017884 .015366 -.001086 -.010261 -.002287
 .036721 .017883 .015365 -.001091 -.010262 -.002285

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 16

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 4.105788 .001562 A ALFA = 85.695793 .050204 DEG

B = 5.895912 .001656 A BETA = 87.844360 .040866 DEG

C = 6.233556 .002450 A GAMMA = 78.325966 .028325 DEG

UNIT CELL VOLUME = 147.32 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE
 PARAM.

| | | | | | | | | |
|----|----|---|---------|---------|----------|--------|--------|--------|
| 0 | 1 | 0 | .017893 | .017883 | .000010 | 15.374 | 15.370 | 5.7586 |
| 0 | 1 | 1 | .031011 | .030963 | .000048 | 20.285 | 20.269 | 4.3742 |
| 0 | -1 | 1 | .035453 | .035533 | -.000079 | 21.706 | 21.731 | 4.0910 |
| 1 | 1 | 0 | .044313 | .044342 | -.000029 | 24.304 | 24.312 | 3.6593 |
| 1 | 0 | 1 | .051117 | .050994 | .000122 | 26.134 | 26.102 | 3.4070 |
| -1 | 0 | 1 | .053154 | .053177 | -.000023 | 26.659 | 26.665 | 3.3411 |
| 1 | 1 | 1 | .056205 | .056331 | -.000126 | 27.428 | 27.459 | 3.2492 |
| 0 | 2 | 0 | .071416 | .071532 | -.000116 | 31.000 | 31.026 | 2.8824 |
| | | | .077724 | | 32.376 | | 2.7630 | |
| 1 | -1 | 1 | .081541 | .081424 | .000117 | 33.184 | 33.159 | 2.6976 |
| 0 | 2 | 1 | .082216 | .082327 | -.000111 | 33.325 | 33.348 | 2.6865 |
| 1 | 0 | 2 | .095851 | .095998 | -.000147 | 36.070 | 36.099 | 2.4881 |
| 1 | 2 | 1 | .097522 | .097433 | .000089 | 36.394 | 36.377 | 2.4667 |

```

-1 -1 2 .112528 .112553 -.000025 39.200 39.205 2.2963
 0  2 2      .123853          41.210
-1  1 2 .124046 .123938 .000108 41.244 41.225 2.1871
 1 -1 2 .128737 .128712 .000025 42.053 42.049 2.1469
-1  2 0      .128776          42.060
-1  2 1 .140603 .140663 -.000060 44.045 44.055 2.0543
 0  1 3 .149390 .149313 .000077 45.475 45.463 1.9930
 0  3 0 .161036 .160947 .000089 47.318 47.304 1.9195
-2 -1 1      .164074          47.790
-2  0 1 .164450 .164430 .000020 47.848 47.845 1.8995
NUMBER OF OBS. LINES = 20
NUMBER OF CALC. LINES = 22
M( 20)= 24 AV.EPS.= .0000748
F 20 = 28.( .016211, 45)
M( 20)= 24 AV.EPS.= .0000748
F 20 = 28.( .016211, 45)
M  CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108
F  CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60
 1 LINES ARE UNINDEXED
M-TEST= 24 UNINDEXED IN THE TEST= 1

```

2. Le composé $Ti_{11}V_{16}P_2O_{67}$:

L'exposition au rayon X de la poudre cristalline obtenue a donné le spectre suivant:

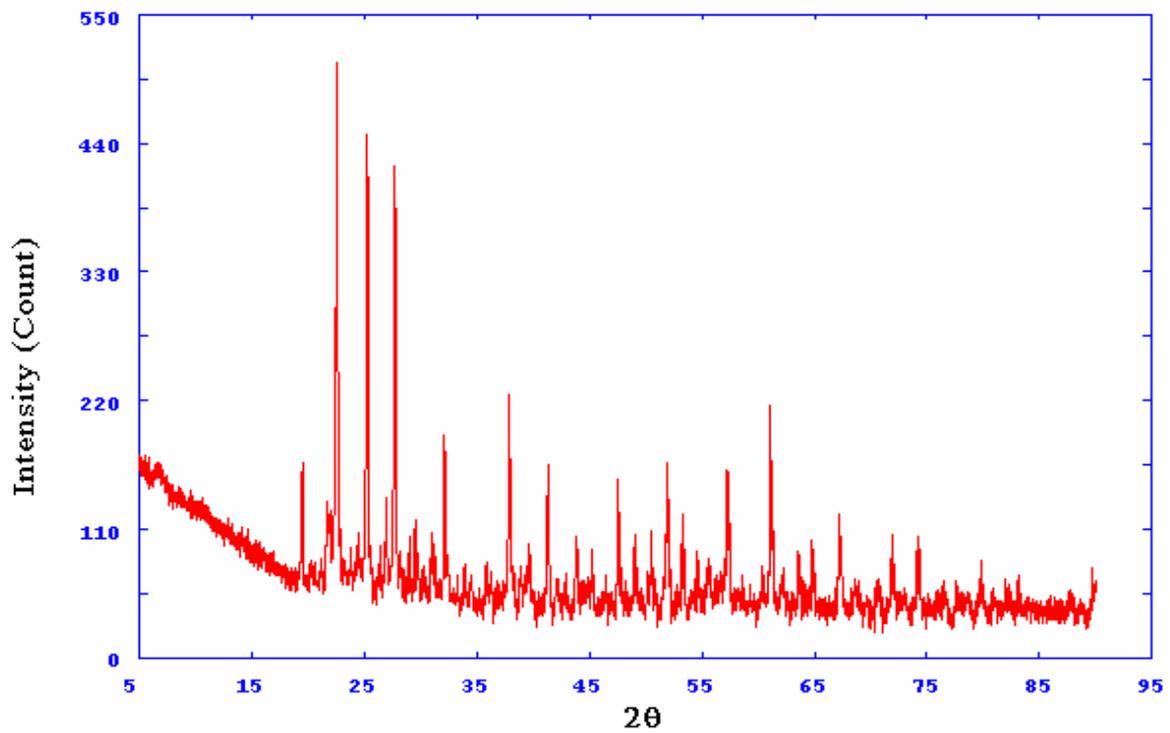


Figure 2 : Spectre de diffraction des rayons X du composé $Ti_{11}V_{16}P_2O_{67}$

L'indexation du spectre a été réalisée par le programme TREOR 90 qui a montré que ce dernier se cristallise dans le système monoclinique avec les résultats suivants :



15.367000

20.304001

21.722000

24.302000

26.149000

26.667999

27.443001

31.018000

32.391998

34.308998

36.083000

41.259998

42.061001
 44.054001
 45.479000
 47.337002
 47.865002
 48.848000
 51.186001
 54.337002

CYCLE RESULTS

.009861 .004474 .014241 .011312 .000000 .000000
 .009861 .004474 .014241 .011312 .000000 .000000
 .009861 .004474 .014241 .011312 .000000 .000000

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 13

TOTAL NUMBER OF LINES = 20

A = 8.827386 .002330 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 11.516589 .005462 A BETA = 118.508415 .022679 DEG

C = 7.345518 .003883 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 656.21 A**3

H K L SST-OBS SST-CALC DELTA 2TH-OBS 2TH-CALC D-OBS FREE
 PARAM.

0 2 0 .017906 .017895 .000011 15.380 15.375 5.7565
 -2 0 1 .031034 .031061 -.000027 20.293 20.302 4.3726
 1 0 1 .035414 21.694
 -2 1 1 .035505 .035535 -.000030 21.722 21.731 4.0881
 -1 0 2 .044306 .044201 .000104 24.302 24.273 3.6596
 -2 0 2 .051174 .051161 .000014 26.149 26.145 3.4051
 -1 3 1 .053054 26.633
 1 2 1 .053189 .053309 -.000121 26.668 26.699 3.3400
 .056265 27.443 3.2474
 -2 3 1 .071325 30.980
 0 4 0 .071497 .071580 -.000083 31.018 31.036 2.8808
 -3 0 2 .077799 .077842 -.000043 32.392 32.401 2.7617
 -3 2 1 .086995 .086950 .000045 34.309 34.300 2.6116
 -3 2 2 .095918 .095737 .000181 36.083 36.048 2.4872

-4 0 2 .124138 .124245 -.000108 41.260 41.279 2.1863
 0 4 2 .128545 42.020
 -4 1 2 .128784 .128719 .000065 42.061 42.050 2.1465
 3 3 0 .129014 42.100
 -3 4 1 .140658 .140635 .000023 44.054 44.050 2.0539
 -3 4 2 .149415 .149422 -.000007 45.479 45.480 1.9928
 1 4 2 .161030 47.317
 0 6 0 .161158 .161055 .000103 47.337 47.321 1.9188
 -4 3 2 .164560 .164509 .000051 47.865 47.857 1.8989
 1 6 0 .170971 .170916 .000055 48.848 48.840 1.8629
 -2 4 3 .171322 48.901
 -3 4 3 .186603 .186691 -.000088 51.186 51.199 1.7832
 3 4 1 .208492 .208508 -.000016 54.337 54.339 1.6870

NUMBER OF OBS. LINES = 20

NUMBER OF CALC. LINES = 26

M(20)= 11 AV.EPS.= .0000618

F 20 = 11.(.012674, 155)

M(20)= 11 AV.EPS.= .0000618

F 20 = 11.(.012674, 155)

M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108

F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60

1 LINES ARE UNINDEXED

M-TEST= 11 UNINDEXED IN THE TEST= 1

*** INPUT CELL ***

A= 8.82739 B= 11.51659 C= 7.34552

ALFA= 90.000 BETA=118.508 GAMMA= 90.000

TOLERANCE= .0500

VOLUME OF INPUT CELL= 656.21 A³

*** REDUCED-CELL ***

A= 7.34552 B= 8.36558 C= 11.51659

ALFA= 90.0000 BETA= 90.0000 GAMMA=111.9890

VOLUME OF THE REDUCED CELL= 656.21 A³

REDUCED FORM NUMBER = 34 INT.TAB.1,SECT. 5.1

*** CONVENTIONAL CELL (METRIC SYMMETRY) ***

MONOCLINIC P

A= 8.36558 B= 11.51659 C= 7.34552

ALFA= 90.0000 BETA=111.9890 GAMMA= 90.0000

VOLUME OF THE CONVENTIONAL CELL= 656.21 Å³

AS A TEST YOU MAY DECREASE THE PARAMETER NIX
(UNLESS IT IS ALREADY 0)

OR INCREASE THE PARAMETER MERIT ABOVE 11

....OR PERHAPS THIS WAS THE BEST SOLUTION...

IV-Determination de la densité:

On a utilisé la méthode pycnométrique.

- On pèse le pycnomètre vide, puis on commence à remplir ce dernier par l'eau jusqu'au trait de jauge (niveau 0), on fixe la température dans un bain marie.
- On pèse le pycnomètre avec l'eau M1, et on détermine le volume de l'eau.
- On place le produit M2 dans le pycnomètre avec l'eau jusqu'à la graduation et on pèse le pycnomètre à nouveau

$$M1 = M_{\text{pyc}} + M_{\text{eau}}$$

$$M2 = M_{\text{éch}}$$

$$M3 = M_{\text{pyc}} + M_{\text{eau}} + M_{\text{éch}} - \Delta M_{\text{eau}}$$

- **La masse volumique de l'eau $\rho_{\text{eau}}(T)$:**

$$M_{\text{eau}} = M1 - M_{\text{pyc}} \text{ à } T = 24^\circ\text{C}$$

$$\rho_{\text{eau}}(T) = M_{\text{eau}} / V_{\text{eau}}$$

- **La masse volumique de l'échantillon $\rho_{\text{éch}}(T)$:**

$$\rho_{\text{éch}}(T) = (M2 / (M2 + M1 - M3)) \cdot \rho_{\text{eau}}(T)$$

- La densité de l'échantillon (d_{ech}) :

$$d_{ech} = (M2 / M2 + M1 - M3) \cdot \rho_{eau}(T) / \rho_{eau}(T_0)$$

Remarque : Cette méthode ne peut évidemment pas être appliquée à des solides solubles dans l'eau ou moins denses que l'eau.

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus :

Tableau 1: La masse volumique et la densité calculé

| Le composé | M1 (g) | M2 (g) | M3 (g) | La masse volumique g/ml | La densité |
|--------------------------|---------|--------|---------|----------------------------|------------|
| $TiV_{16}P_2O_{47}$ | 74,1212 | 0,5606 | 74,5891 | 6,6818 | 6,8951 |
| $Ti_{11}V_{16}P_2O_{67}$ | 74,1240 | 0,5350 | 74,5635 | 6,2924 | 6,3050 |

V-Conclusion :

La synthèse de composés appartenant au système ternaire $TiO_2-P_2O_5-V_2O_5$, nous a permis de mettre en évidence deux nouveaux composés :

Le $TiV_{16}P_2O_{47}$ cristallise dans le système quadratique avec les paramètres de maille suivants :

- $A=11.520055 \text{ \AA}$ $B=11.520055 \text{ \AA}$ $C = 9.443789 \text{ \AA}$
- $\alpha =90.000000$ $\beta =90.000000$ $\gamma =90.000000$
- Volume =1253.30 \AA^3

Le $Ti_{11}V_{16}P_2O_{67}$ cristallise dans le système monoclinique P avec les paramètres de mailles suivants :

- $A=8.827386 \text{ \AA}$ $B = 11.516589 \text{ \AA}$ $C = 7.345518 \text{ \AA}$
- $\alpha = 90.000000$ $\beta =118.508415$ $\gamma = 90.000000$
- Volume = 656.21 \AA^3

Les mesures de densité ont donné les résultats suivants :

Tableau 2 : la densité calculé des composés

| | | |
|------------|---------------------|--------------------------|
| Le composé | $TiV_{16}P_2O_{47}$ | $Ti_{11}V_{16}P_2O_{67}$ |
| La densité | 6,8951 | 6,3050 |

Bibliographie :

- [1]-Djamila Khedémi, thèse de magister en chimie des matériaux (1993)
- [2] -Calvo, C. (1967). Acta Cryst. A23, 289-295.
- [3] -Alaoui El Belghiti, A.And Boukhari, A. (1991). Acta Cryst. C47, 473-477.
- [4]-Assaoudi, H., Butler, I.S., Kozinski, J.And Béranger-Galiépy, F. (2005).J. Chem. Crystallogr.35, 49-59.
- [5]-Wahiba Bouchlaghem, thèse de doctorat d'état université d'Annaba (2006).

CHAPITRE V

Etude du composés de type
 $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$

I-Introduction:

Dans le système Sm_2O_3 – BaO – MO ($M=Ni, Cu$) qui fait l'objet de notre étude, le composé Sm_2BaMO_5 appartient à une grande famille d'oxydes Ln_2BaMO_5 dans laquelle Ln est un cation de terre rare et M est un élément de transition au degré d'oxydation 2+.

La structure de ces phases dépend de la nature du métal M et de la taille de l'élément Ln . Ainsi si nous référons à la coordination de l'ion M , nous pouvons classer cette famille de composés dans trois groupes distincts:

- Le premier groupe (type I) implique les ions M dans une coordination "plan-carré" avec $M = Pt, Pd, Cu$ [1].
- Le deuxième groupe (type II) est caractérisé par la coordination pyramidale de l'ion M ($M=Zn, Ni, Cu, Co$) [2].
- Le troisième groupe (type III) correspond à M en coordination octaédrique avec $M = Ni, Co$ [3,4].

Ainsi, les composés au samarium Sm_2BaNiO_5 et Sm_2BaCuO_5 , présentent un intérêt particulier puisque dans le premier composé le Ni^{III} a une coordination octaédrique [5], tandis que dans la seconde phase l'environnement du Cu^{II} est pyramidale [6,7] ; pour cette raison il nous semble intéressant d'étudier le système mixte de formulation similaire qui contient à la fois du nickel et du cuivre.

II -La synthèse chimique :

Les composés $Sm_2BaNi_{1-x}Cu_xO_5$ ont été obtenus à partir du mélange des oxydes Sm_2O_3 , CuO et du carbonate $BaCO_3$ pris dans les proportions stoechiométriques.

L'équation correspondant à la réaction chimique est la suivante:



Après que les produits aient été broyées intimement dans un mortier d'agate, le mélange résultant est placé dans un creuset d'alumine et porté à 900° C à l'air pour subir une décarbonatation, puis à 1000° C pendant 24 heures et enfin à 1100° C (24^H également).

Des broyages intermédiaires aux changements de température sont nécessaires pour favoriser une bonne cristallisation.

III-Discussion :

Le cliché de rayon X de phase étudié montre qu'elle est iso types de la phase



La phase pure obtenue est indexée dans une maille orthorhombique; les paramètres de maille sont reportés dans le tableau 1. L'analyse des évaluations des paramètres de la maille permet de constater que *a* diminue alors que *b* et *c* augmentent; le volume de la maille augmente aussi avec le taux de substitution du cuivre. Cette évaluation est en accord avec la taille des ions Cu^{2+} par rapport à celle des Ni^{2+} .

$$r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.73 > r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$$

| | a(Å) | b(Å) | c(Å) | V(Å ³) |
|---|---------|---------|----------|--------------------|
| $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$ | 3.80687 | 5.86958 | 11.54191 | 257.90083 |
| $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$ | 3.78434 | 5.87959 | 11.61364 | 258.40775 |

Tableau1 : Paramètres et volumes de maille

:

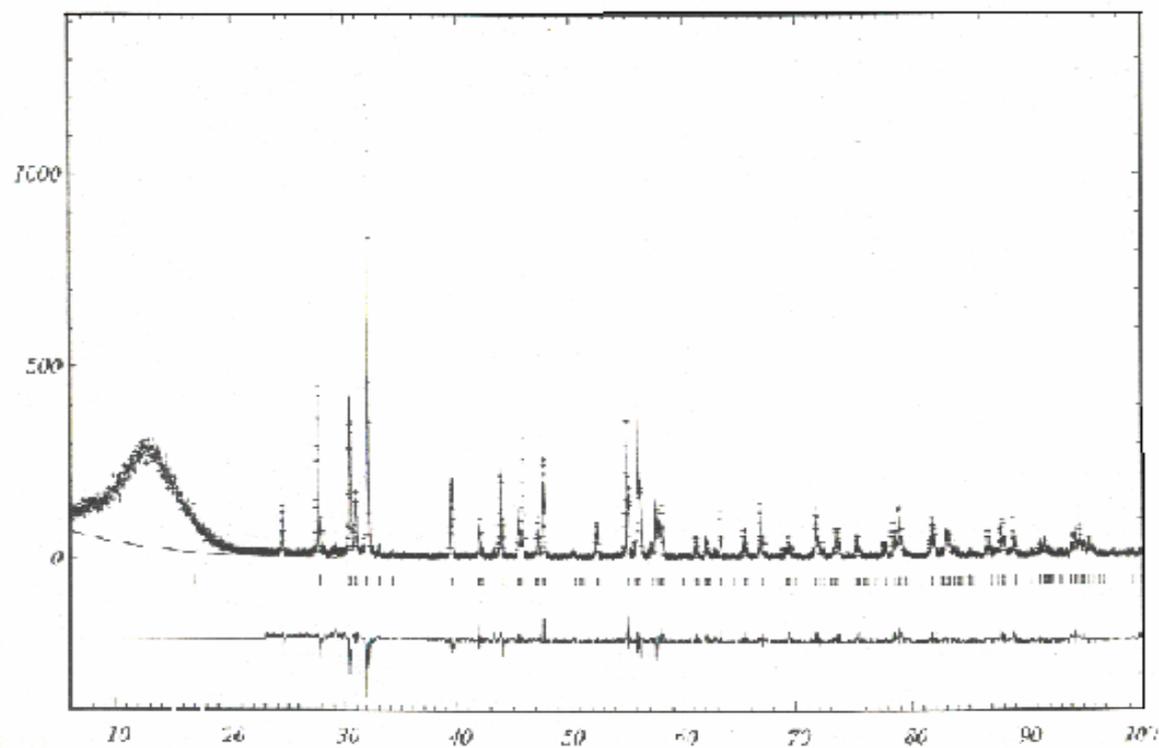


Figure1 : spectre de RX du composé $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$

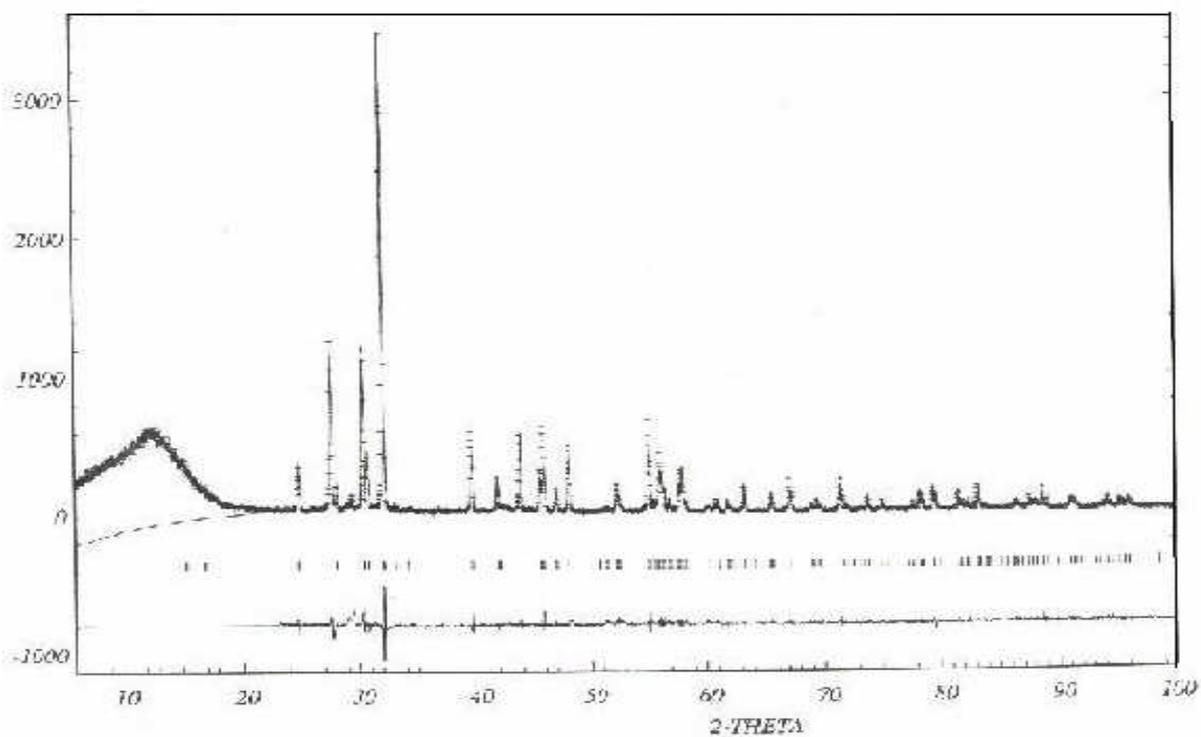


Figure2 : spectre de RX du composé $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$

IV- Caractérisation magnétique :

Mesure de susceptibilités magnétiques :

Les mesures de susceptibilité magnétique de la phase $Sm_2BaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_5$ sont réalisées dans la gamme de température allant de 4 K à 300 K, ceci pour compléter l'étude faite par HAMEL Abdallah sur le même composé mais dans la gamme de température allant de 77K à 850K.

La courbe montre une diminution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température jusqu'à la température de Néel.

En effet dans le domaine de basse température allant de 4K à 50K, son comportement est antiferromagnétique jusqu'à un domaine de température allant de 25 à 50K

On a jugé nécessaire de voir où se situait la température d'ordre.

En fait on constate sur la courbe $1/\chi = f(T)$ qu'il existe deux températures d'ordre, l'une vers 50K et l'autre vers 25K. Ceci pourrait être expliqué par la non pureté du composé et la présence en fait de deux phases antiferromagnétiques.

La partie de la courbe allant de la température d'ordre à 300K montre que la loi de CURIE-WEISS n'est pas respectée [8]

En effet pour notre composé $Sm_2BaNi_{0.8}Cu_{0.2}O_5$, ce comportement particulier pourrait être expliqué par le fait que les cations paramagnétiques Sm^{3+} qui sont liés à trois files d'octaèdre MO_6 différentes n'introduit pas de couplages magnétiques entre ces chaînes. Ce comportement est lié directement à la structure.

Dans ces composés les polyèdres MO_5 , isolés les des autres sont connectés grâce aux ions paramagnétiques Sm^{3+} qui doivent assurer les couplages entre les ions de transition par super échange à travers les oxygènes.

En effet les cations du samarium possédant un moment paramagnétique molaire effectif faible ($\approx 1,5\mu_B$) qui ne lui permet pas d'assurer le couplage entre les différent types de polyèdres.

Par conséquent le remplacement des ions Ni^{2+} entraîne une diminution de la susceptibilité magnétique, ce résultat est prévisible car les ions du cuivre possèdent un moment magnétique inférieur a celui du nickel [8].

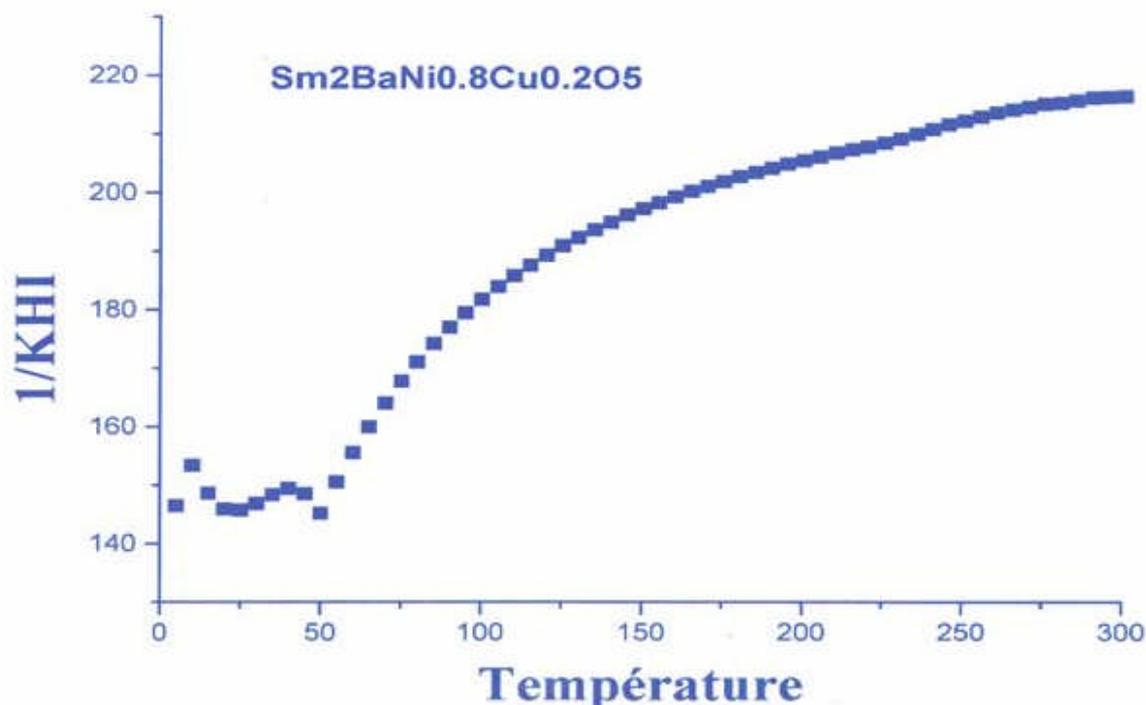


Figure3 : variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$ de 4K à 300K

V - Conclusion :

Dans notre étude on a réalisé dans un premier temps la synthèse du composé $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$, ce composé est isotype au composé $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$

Notre composé cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille suivant :

- $a = 3.78434 \text{ \AA}$
- $b = 5.87959 \text{ \AA}$
- $c = 11.61364 \text{ \AA}$
- $V = 258.40775 \text{ \AA}^3$

On constate une augmentation de volume de maille du composé $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$ ainsi des paramètres b , c de la maille sans modifier la structure.

Des mesures de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sur ce composé, nous ont permis de confirmer que dans la gamme de température [4-50K], le matériau se comporte comme un matériau antiferromagnétique

Bibliographie :

- [1]-St.schiffer, Hk.Muller-Buschbaum, Z.anorg.allg.chem.523, 63(1985)
- [2]-C.Michel, B.Raveau, J.solid state chem, 43,73(1982).
- [3]-Hk.Muller-Buschbaum, I.Ruter, z.anorg.allg.chem, 572,181(1989).
- [4]- St.schiffer, Hk.Muller-Buschbaum, Z.anorg.allg.chem, 532,10(1986).
- [5]-J.Amador, E.Gutiérrez-Puebla, M.A.Monge, I.Rasines and C.Ruiz-valero.physical review B ,42 ,13(1990).
- [6]- St.schiffer, Hk.Muller-Buschbaum, Z.anorg.allg.chem, 540/541,243(1986).
- [7]-A.Salinas-Sanchez, R.Saez-Puche, J.Rodriguez-Carvajal, J.L.Martinez, Solide state communications,78 No 6,481,484(1994).
- [8]-Hamel Abdallah .Thèse magister, université de Annaba

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Au cours de ce travail, nous avons essayé d'étudier deux types de composés bien distincts et représentés par, d'une part les systèmes Ti-P-O, V-P-O et d'autre part les composés de type $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_5$.

Dans le premier type de composé on a étudié l'insertion des différents cations de différentes tailles dans la structure de diphosphate de titane qui a une structure cubique.

Ce composé présente des sites capables d'accueillir des cations mais on a trouvé que sa structure est modifiée après l'insertion.

Dans ce mémoire nous avons aussi synthétisé des composés appartenant aux systèmes ternaires $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ et nous les avons caractérisé par diffraction de rayon X, en déterminant les paramètres de maille et on a mesuré la densité de ces composés par la méthode pycnométrique.

Dans le second type de composé nous avons fait une étude des propriétés magnétiques du composé $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$ à hélium liquide pour pouvoir déterminer la température d'ordre. Ceci nous a permis de confirmer d'une part le non respect de la loi de Curie-Weiss à haute température et d'autre part l'existence d'une, voire deux températures d'ordre. Ces constatations nous permettent d'envisager une suite à ce travail pour tenter d'expliquer ce comportement.

***Listes des
Figures
& Tableaux***

1-Liste des tableaux

Chapitre III

| Tableau | Titre | Page |
|---------|---|------|
| 1 | Système et paramètres de maille pour chaque composé | 42 |

Chapitre IV

| Tableau | Titre | Page |
|---------|---|------|
| 1 | la masse volumique et la densité calculée | 56 |
| 2 | la densité calculé des composés | 57 |

Chapitre V

| Tableau | Titre | Page |
|---------|---|------|
| 1 | Paramètres et volumes de maille des composés $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_5$ | 60 |

2-Liste des figures

Chapitre I

| Figure | Titre | Page |
|--------|--|------|
| 1 | Réseau cristallin | 06 |
| 2 | Principe de la loi de Wulff-Bragg | 09 |
| 3 | Principe de la chambre de Debye Scherrer | 11 |
| 4 | polarisation de RX | 13 |

| | | |
|---|---|----|
| 5 | Extinction primaire | 15 |
| 6 | Extinction secondaire | 16 |
| 7 | Substance paramagnétique et cristaux ferromagnétiques | 20 |
| 8 | Variation de la susceptibilité magnétique de divers solides en fonction de la température | 21 |

Chapitre II

| Figure | Titre | Page |
|--------|--------------------------|------|
| 1 | Diffractomètre de poudre | 23 |

Chapitre III

| Figure | Titre | Page |
|--------|--|------|
| 1 | Spectre de diffraction des rayons X du composé $\text{Cu}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$ | 27 |
| 2 | Spectre de diffraction des rayons X du composé $\text{Ni}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$ | 30 |
| 3 | Spectre de diffraction des rayons X du composé $\text{Zn}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$ | 34 |
| 4 | Spectre de diffraction des rayons X du composé $\text{Cd}_{0.5}\text{TiP}_2\text{O}_7$ | 38 |
| 6 | Pyrophosphate de zirconium | 43 |
| 7 | Projection de la maille du ZrP_2O_7 sur le plan (001) | 44 |

Chapitre IV

| Figure | Titre | Page |
|--------|--|------|
| 1 | Spectre de diffraction des rayons X du composé $\text{TiV}_{16}\text{P}_2\text{O}_{47}$ | 49 |
| 2 | Spectre de diffraction des rayons X composé $\text{Ti}_{11}\text{V}_{16}\text{P}_2\text{O}_{67}$ | 52 |

Chapitre V

| figure | Titre | page |
|---------------|--|-------------|
| 1 | spectre de diffraction de rayon X du composé $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$ | 61 |
| 2 | Spectre de diffraction de rayon X du composé $\text{Sm}_2\text{BaNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_5$ | 61 |
| 3 | variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température | 63 |