

# Thèse de Doctorat

Pascaline PATUREAU

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université de Nantes  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : Chimie (33)

Spécialité : Sciences des matériaux

Unité de recherche : *Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN)*

Soutenue le 16 décembre 2015

## Synthèse et caractérisations de matériaux à propriétés magnéto-électriques

### JURY

|                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Rapporteurs :           | <b>Olivier MENTRE</b> , Directeur de recherche, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille<br><b>Pierre RABU</b> , Directeur de recherche, Institut de Physique et Chimie des matériaux de Strasbourg                                                                                                                  |
| Examineurs :            | <b>Guy OUVRARD</b> , Professeur des universités, Institut des matériaux Jean Rouxel<br><b>Mario MAGLIONE</b> , Directeur de recherche, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux<br><b>Michaël JOSSE</b> , Maître de conférences titulaire d'une HDR, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux |
| Invité(s) :             | <b>Bernard HUMBERT</b> , Professeur des universités, Institut des matériaux Jean Rouxel                                                                                                                                                                                                                                   |
| Directeur de Thèse :    | <b>Christophe PAYEN</b> , Professeur des universités, Institut des matériaux Jean Rouxel                                                                                                                                                                                                                                  |
| Co-directeur de Thèse : | <b>Philippe DENIARD</b> , Directeur de recherche, Institut des matériaux Jean Rouxel                                                                                                                                                                                                                                      |
| Co-encadrant de Thèse : | <b>Rémi DESSAPT</b> , Maître de conférences, Institut des matériaux Jean Rouxel                                                                                                                                                                                                                                           |









## Remerciements

Pour commencer ces remerciements, je tiens à exprimer ma gratitude envers Pierre RABU et Olivier MENTRE pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que Michaël JOSSE, Mario MAGLIONE et Bernard HUMBERT qui ont accepté de faire partie du jury. Mes remerciements vont également à Guy OUVARD pour avoir présidé ce jury et, bien avant, avoir permis à cette thèse d'être financée. Je remercie également Stéphane JOBIC, le responsable de l'équipe MIOPS, qui m'a accueillie en stage dès la fin de ma 3<sup>e</sup> année de licence, m'a conseillée sur le choix de mon master et m'a fait confiance pour cette thèse.

Il est clair que les personnes qui ont eu le plus d'importance tout au long de ces trois ans sont mes directeur et co-directeur de thèse, Christophe PAYEN et Philippe DENIARD et mon co-encadrant Rémi DESSAPT. L'immense patience de Christophe, ainsi que sa bienveillance quotidienne, sa volonté de me transmettre non seulement un savoir mais aussi une façon de travailler et une curiosité scientifique, tout ça m'a apporté une confiance et un bien-être qui ont fait de cette thèse un moment heureux de ma vie. Je suis contente d'avoir eu un si bon directeur de thèse qui soit aussi une belle personne. J'ai également beaucoup aimé travailler avec Philippe dont la bonne humeur constante, l'enthousiasme de découvrir et d'apprendre est un plaisir à vivre au jour le jour. L'érudition et la vivacité de Philippe en font également un compagnon de voyage et de pauses café idéal ! Au bout d'un an, l'arrivée de Rémi dans cette équipe s'est faite tout naturellement. Les réunions et les projets se sont alors enrichis d'une sensibilité de chimiste différente. Ce n'est pas la première fois que je travaille avec Rémi mais c'est toujours avec le même plaisir que je retrouve sa sympathie, sa rigueur et sa volonté de creuser, de comprendre, de faire mieux.

Je souhaite à tous les doctorants d'avoir une équipe d'encadrement aussi humaine, aussi complémentaire et aussi impliquée que celle dont j'ai bénéficié, chacun excellent dans son domaine, chacun curieux d'en apprendre plus sur celui des autres. Les réunions se transforment alors en moments productifs et joyeux dont on sort boosté, le sourire aux lèvres.

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'occasion d'utiliser de nombreuses techniques de caractérisation et chacune d'elles m'a permis de rencontrer des personnes qui ont contribué à faire de l'IMN un endroit chaleureux où je me suis sentie entourée et à l'aise. Je tiens donc à remercier toutes ces personnes. Commençons par Bernard HUMBERT et Jean-Yves MEVELLEC, les experts enthousiastes des spectroscopies vibrationnelles. Il est plus qu'appréciable de pouvoir côtoyer des personnes qui aiment ce qu'elles font et qui prennent toujours le temps d'expliquer et d'aider, même au pied levé. Il y a aussi les microscopistes qui offrent leurs connaissances et le café sans rechigner ! Ma thèse n'aurait pas été la même sans les magnifiques images MEB que Nicolas STEPHANT a réussi à obtenir parfois au prix d'un certain acharnement. Les premières (et j'avoue, les plus belles) images MET ont elles été obtenues grâce à Luc LAJAUNIE qui a également pris le temps de m'apprendre à utiliser l'appareil. Je n'oublie pas le soutien moqueur mais apprécié de Nicolas GAUTIER et Eric GAUTRON. Les analyses thermiques ont été réalisées par Stéphane GROLLEAU et

dans les cas d'urgence par Françoise LARI, la sauveuse des vacances. Merci aussi à Catherine GUILLOT-DEUDON et Sylvie HAREL pour les mesures XPS et pour tout le plaisir qu'il y a à discuter avec des personnes aussi sympathiques. Enfin, mes synthèses par voie citrate n'auraient pas ressemblé à grand chose sans le coup de pouce d'Hélène BRAULT.

D'autres caractérisations ont été obtenues en dehors de l'IMN. La diffraction des neutrons a été faite au Laboratoire Léon Brillouin par Florence PORCHER qui n'a ménagé sa peine et son temps ni pour ces mesures ni pour nous qui avons été très bien accueillis. Nous avons également eu accès à la ligne Samba du synchrotron SOLEIL pour la spectroscopie XAS grâce au responsable de la ligne, Emiliano FONDA et les mesures ont été obtenues grâce à notre contact local, Gautier LANDROT qui est resté avec nous quasiment toute la nuit pour nous permettre d'obtenir des données utilisables. Merci à lui et à Pierre-Emmanuel PETIT qui nous a accompagnés sur le site et a aidé au traitement des données.

Je tiens à remercier tout particulièrement toutes les personnes qui m'ont accueillie et aidée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Mario MAGLIONE et Michaël JOSSE avec qui j'ai beaucoup échangé et travaillé, Rodolphe DECOURT qui m'a aidée sur les mesures diélectriques avec beaucoup de gentillesse, U-Chan CHUNG-SEU et Dominique MICHAU les spécialistes du procédé SPS, toujours disponibles, toujours arrangeants, toujours sympas et surtout, toujours prêts à faire goûter les gâteaux basques aux ignorants !

Mais dans ma thèse, il n'y a pas eu que de la recherche, il y a aussi eu de l'enseignement. Je tiens donc à remercier Franck TANCRET pour m'avoir accordé deux années de monitorat ainsi que toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler à Polytech'Nantes, Olivier JOUBERT, Michèle CARETTE, Olivier CROSNIER, Thierry BROUSSE, Léonard THOMMY, Annaïg LE COMTE, Estelle LEBEGUE, Jean-Marie LE DOUX et bien sûr, pour ça aussi, Christophe. Pour la fête de la science, je tiens à remercier spécialement Xavier ROCQUEFELTE, pour son enthousiasme et son incroyable énergie, et Chris EWELS tout aussi impliqué, dans un style plus sobre peut-être.

Et puis, en dehors de la recherche et de l'enseignement, il y a la vie du labo, les collègues et les amis. Je ne peux pas citer tout le monde mais personnellement, j'ai adoré les pauses café/thé/tarot/gossips, les soirées au michelet et dans le centre, les barbecues, les restos... Merci à tous les collègues qui m'ont écoutée et aidée et à tous ceux qui sont devenus des amis. Merci également à toute l'équipe administrative qui a la bonne idée d'être aussi efficace que sympathique.

Enfin, merci à la famille Hicher pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche et donné l'envie d'en faire partie et surtout merci à ma famille et à mon compagnon pour leur soutien sans faille.





|                                                                                            |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Introduction.....                                                                          | 1         |
| Chapitre I – Introduction bibliographique.....                                             | 7         |
| <b>I – Propriétés magnétiques.....</b>                                                     | <b>7</b>  |
| <b>I-1 Paramagnétisme.....</b>                                                             | <b>7</b>  |
| <b>I-2 Interactions magnétiques et mise en ordre des spins.....</b>                        | <b>9</b>  |
| I-2-1 Considérations générales .....                                                       | 9         |
| I-2-2 Interactions antiferromagnétiques et mise en ordre dans les oxydes .....             | 11        |
| <b>II – Propriétés diélectriques .....</b>                                                 | <b>12</b> |
| <b>II-1 Diélectricité .....</b>                                                            | <b>12</b> |
| <b>II-2 Mesures de permittivité électrique .....</b>                                       | <b>13</b> |
| <b>III – Les multiferroïques magnéto-électriques.....</b>                                  | <b>15</b> |
| <b>III-1 Les multiferroïques de type I.....</b>                                            | <b>16</b> |
| III-1-1 Cas des pérovskites .....                                                          | 16        |
| III-1-2 Mécanismes d'apparition du multiferroïsme de type I.....                           | 17        |
| <b>III-2 Les multiferroïques de type II .....</b>                                          | <b>18</b> |
| III-2-1 Symétrie des types II.....                                                         | 19        |
| III-2-2 Les matériaux de type II.....                                                      | 20        |
| <b>IV – <math>\text{MnWO}_4</math>, un multiferroïque de type II très étudié.....</b>      | <b>20</b> |
| <b>IV-1 La structure wolframite .....</b>                                                  | <b>20</b> |
| <b>IV-2 Propriétés magnétiques .....</b>                                                   | <b>21</b> |
| IV-2-1 Propriétés magnétiques des wolframites.....                                         | 21        |
| IV-2-2 Propriétés magnétiques de $\text{MnWO}_4$ .....                                     | 22        |
| <b>IV-3 Propriété multiferroïque magnéto-électrique de <math>\text{MnWO}_4</math>.....</b> | <b>23</b> |
| IV-3-1 Etudes structurales .....                                                           | 24        |
| IV-3-2 Interactions antiferromagnétiques.....                                              | 26        |
| IV-3-3 La déformation de la spirale de spins par l'interaction DM.....                     | 27        |
| <b>V – Substitutions chimiques dans <math>\text{MnWO}_4</math>.....</b>                    | <b>28</b> |

|                                                                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>V-1 Substitutions <math>Mn_{1-x}M_xWO_4</math>.....</b>                                                                   | <b>28</b> |
| V-1-1 Substitutions par un ion magnétique .....                                                                              | 29        |
| V-1-2 Substitutions par un ion non-magnétique .....                                                                          | 32        |
| <b>V-2 La substitution <math>MnW_{1-x}Mo_xO_4</math> .....</b>                                                               | <b>34</b> |
| <b>V-3 Comparaison des substitutions d'un point de vue structural.....</b>                                                   | <b>35</b> |
| <b>VI – Propriétés multiferroïques des nanoparticules.....</b>                                                               | <b>36</b> |
| VI-1 Nanoparticules ferroélectriques .....                                                                                   | 36        |
| VI-2 Nanoparticules (anti)ferromagnétiques .....                                                                             | 37        |
| VI-3 Nanoparticules multiferroïques .....                                                                                    | 37        |
| <b>VII – Conclusion.....</b>                                                                                                 | <b>38</b> |
| <b>Chapitre II – Substitution de l'ion <math>Mn^{2+}</math> par l'ion <math>Cu^{2+}</math> dans <math>MnWO_4</math>.....</b> | <b>43</b> |
| <b>I – Introduction.....</b>                                                                                                 | <b>43</b> |
| <b>II – Protocoles de synthèse et mise en forme .....</b>                                                                    | <b>44</b> |
| II-1 Voie solide .....                                                                                                       | 44        |
| II-2 Voie citrate .....                                                                                                      | 45        |
| II-3 Densification .....                                                                                                     | 46        |
| <b>III – Caractérisation par analyses thermiques et EDX.....</b>                                                             | <b>46</b> |
| III-1 Stabilité thermique des composés.....                                                                                  | 46        |
| III-2 Composition chimique cationique des pastilles densifiées .....                                                         | 48        |
| <b>IV – Structures cristallines.....</b>                                                                                     | <b>49</b> |
| IV-1 Diffraction des rayons X sur poudre.....                                                                                | 52        |

|                                                                                                                                         |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| IV-2 Affinements combinés des données de DRX et de diffraction des neutrons des échantillons de la solution solide monoclinique.....    | 55        |
| IV-3 Etude de l'évolution de la structure cristallographique en fonction du taux de substitution dans le domaine monoclinique.....      | 57        |
| IV-4 Analyses de fonction de distribution de paires (PDF) .....                                                                         | 61        |
| IV-5 Spectroscopie Raman.....                                                                                                           | 64        |
| IV-6 Conclusion de l'étude cristallographique de la solution solide $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) ..... | 67        |
| <b>V – Propriétés magnétiques et diélectriques.....</b>                                                                                 | <b>68</b> |
| V-1 Mesures de susceptibilité magnétique .....                                                                                          | 68        |
| V-1-1 Domaine des transitions de phases magnétiques.....                                                                                | 68        |
| V-1-2 Domaine paramagnétique.....                                                                                                       | 71        |
| V-1-3 Analyse des résultats .....                                                                                                       | 73        |
| V-2 Mesures de permittivité diélectrique .....                                                                                          | 75        |
| V-3 Discussion .....                                                                                                                    | 79        |
| <b>VI – Conclusion .....</b>                                                                                                            | <b>80</b> |
| <b>Chapitre III – Elaboration de nanoparticules de <math>\text{MnWO}_4</math> de morphologie contrôlée.....</b>                         | <b>83</b> |
| <b>I – Introduction.....</b>                                                                                                            | <b>83</b> |
| <b>II – Protocoles de synthèse .....</b>                                                                                                | <b>84</b> |
| II-1 Matériaux obtenus par coprécipitation avant synthèse hydrothermale ...                                                             | 85        |
| II-1-1 Synthèse du composé A.....                                                                                                       | 85        |
| II-1-2 Synthèse du composé B.....                                                                                                       | 85        |
| II-1-3 Stabilité des composés A et B en solution.....                                                                                   | 86        |
| II-2 Matériaux obtenus par synthèse hydrothermale.....                                                                                  | 86        |
| II-2-1 Synthèse du composé hydro-A .....                                                                                                | 86        |
| II-2-2 Synthèse du composé hydro-B .....                                                                                                | 87        |
| II-2-3 Synthèse des composés hydro-A-400 et hydro-B-400.....                                                                            | 87        |

|                                                                                                                          |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>III – Détermination de la composition chimique des tungstates de Mn</b>                                               | <b>88</b>  |
| III-1 Composition chimique du composé A.....                                                                             | 88         |
| III-2 Composition chimique du composé B.....                                                                             | 90         |
| III-3 Compositions chimiques des composés hydro-A et hydro-B .....                                                       | 92         |
| III-4 Compositions chimiques des composés hydro-A-400 et hydro-B-400 .....                                               | 94         |
| III-5 Caractérisation par spectroscopie IR .....                                                                         | 95         |
| III-5-1 Domaine du proche IR .....                                                                                       | 95         |
| III-5-2 Domaine du moyen IR .....                                                                                        | 96         |
| <b>IV - Etude de la structure et de la morphologie des composés .....</b>                                                | <b>99</b>  |
| IV-1 Diffraction des rayons X classique .....                                                                            | 99         |
| IV-2 Microscopie électronique.....                                                                                       | 101        |
| IV-3 Analyses PDF des composés.....                                                                                      | 105        |
| IV-3-1 Composé A .....                                                                                                   | 107        |
| IV-3-2 Composé B.....                                                                                                    | 108        |
| IV-4 Spectroscopie XANES .....                                                                                           | 109        |
| <b>V – Propriétés magnétiques des composés A et B.....</b>                                                               | <b>111</b> |
| <b>VI – Conclusion .....</b>                                                                                             | <b>112</b> |
| <br>Chapitre IV – Propriétés magnétiques et diélectriques des<br>nanoparticules synthétisées par voie hydrothermale..... |            |
| I – Introduction.....                                                                                                    | 117        |
| II – Propriétés magnétiques des composés hydro- et hydro-400 .....                                                       | 118        |
| II-1 Susceptibilités magnétiques mesurées à 1000 G .....                                                                 | 118        |
| II-2 Susceptibilités magnétiques mesurées à 100 G .....                                                                  | 119        |
| II-3 Susceptibilités magnétiques alternatives .....                                                                      | 120        |



|                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| II-4 Premières conclusions .....                                              | 122        |
| <b>III – Densification des nanoparticules par procédé SPS .....</b>           | <b>122</b> |
| III-1 Introduction au procédé SPS.....                                        | 122        |
| III-2 Essais de densification sous une pression de 450 MPa .....              | 124        |
| III-2-1 Essais de densification à des températures inférieures à 400 °C ..... | 125        |
| III-2-2 Essais de densification à des températures supérieures à 400 °C.....  | 127        |
| III-3 Essais de densification à 110 MPa et 600 °C .....                       | 130        |
| III-4 Conclusion sur la densification des poudres par SPS.....                | 131        |
| <b>IV – Propriétés magnétiques et diélectriques des pastilles .....</b>       | <b>132</b> |
| IV-1 Propriétés magnétiques des pastilles hydro-A et hydro-A-400.....         | 132        |
| IV-2 Propriétés magnétiques des pastilles hydro-B et hydro-B-400 .....        | 134        |
| IV-3 Propriétés magnéto-électriques des pastilles densifiées.....             | 136        |
| <b>V – Conclusion .....</b>                                                   | <b>136</b> |
| Conclusion et perspectives.....                                               | 141        |
| Annexes.....                                                                  | 147        |



# Introduction

Bien que l'existence d'un effet magnéto-électrique au sein d'un milieu diélectrique monphasé ait été prédite dès la fin du 19<sup>e</sup> siècle<sup>[1]</sup>, ce n'est qu'en 1960 que le premier matériau présentant un couplage magnéto-électrique,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , est reporté.<sup>[2,3]</sup> D'un point de vue général, on peut considérer qu'un effet magnéto-électrique est présent dans un matériau isolant électrique lorsque certaines propriétés diélectriques (polarisation spontanée, constante diélectrique...) peuvent être modifiées par un champ magnétique et, inversement, lorsque certaines propriétés magnétiques (aimantation, susceptibilité) peuvent être contrôlées par un champ électrique. Depuis une quinzaine d'années, une catégorie de matériaux magnéto-électriques a, à nouveau, particulièrement attiré l'attention de la communauté scientifique ; il s'agit des matériaux multiferroïques<sup>[4]</sup> présentant un ordre (anti)ferromagnétique et un ordre ferroélectrique spontanés. Ces matériaux sont aujourd'hui très étudiés car ils sont au cœur de nouveaux enjeux scientifiques, sur les plans expérimental et théorique, ainsi que technologiques. En effet, un tel couplage de propriétés pourrait permettre un stockage de l'information sur 4 états (2 états désordonnés et deux états ordonnés) ou encore l'écriture d'une information grâce à un champ électrique, lue grâce à un champ magnétique, alliant ainsi les avantages des deux techniques.<sup>[5]</sup> Deux découvertes majeures, annoncées en 2003, ont notamment suscités l'intérêt pour ces matériaux. L'une d'elle correspond à l'existence de deux types distincts de multiferroïsme.<sup>[6]</sup> Avant 2003, en effet, les seuls matériaux multiferroïques connus présentaient une température de mise en ordre magnétique différente de celle de la transition ferroélectrique ; il s'agit des multiferroïques de type I, ou ferroélectriques magnétiques propres, dont un exemple très connu est  $\text{BiFeO}_3$ .<sup>[7]</sup> La découverte de matériaux dans lesquels les ordres magnétiques et ferroélectriques sont très fortement couplés, induisant une mise en ordre magnétique et l'apparition d'une polarisation électrique à la même température, a ouvert un tout nouveau domaine d'études. Ces matériaux multiferroïques de type II, ou ferroélectriques magnétiques impropres, présentent en effet des mécanismes d'apparition des propriétés ferroïques très différents de ceux des multiferroïques de type I. Les premiers matériaux dans lesquels un multiferroïsme de type II a été mis en évidence sont  $\text{TbMnO}_3$ <sup>[6]</sup> et  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ <sup>[8]</sup>, reportés respectivement en 2003 et 2004. L'autre découverte importante annoncée en 2003 concerne les matériaux de type I ; il s'agit de l'exceptionnelle augmentation de la polarisation spontanée de  $\text{BiFeO}_3$  lorsqu'il est étudié sous forme de film mince.<sup>[9]</sup> En effet, à l'échelle micrométrique et sans mise en forme particulière, la polarisation spontanée la plus élevée observée pour ce matériau était alors d'environ  $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  alors que sous forme de films minces, elle atteint une valeur maximale dix fois plus élevée.

Depuis ces avancées majeures, le domaine des multiferroïques n'a cessé de se développer grâce, notamment, à de nouveaux axes de recherche. Il existe maintenant, par exemple, des multiferroïques composites. Certains réunissent un multiferroïque connu et un matériau ferromagnétique ou ferroélectrique ; c'est le cas du composite  $\text{YMnO}_3$ (multiferroïque de type I)/ $\text{NiFe}$ (ferromagnétique à température ambiante).<sup>[10]</sup> Les

résultats obtenus pour ces matériaux composites sont très intéressants, notamment pour une application à température ambiante. Plus récemment encore, un nouveau type de multiferroïque est apparu ; il s'agit des matériaux hybrides organiques-inorganiques.<sup>[11–13]</sup> Dans ces matériaux, la propriété magnétique est portée par un réseau inorganique, d'une part et des ligands organiques polaires ou flexibles permettent l'apparition d'un ordre ferroélectrique, d'autre part. Parmi eux, les MOFs (Metal-Organic Framework) en particulier semblent être de particulièrement bons candidats.<sup>[14]</sup> Ils peuvent en effet allier les avantages des hybrides organiques-inorganiques à ceux des matériaux poreux et créer ainsi des couplages multiferroïques inédits. Ce principe se retrouve d'ailleurs dans les quelques exemples de matériaux multiferroïques moléculaires émergents.<sup>[15]</sup> Une autre idée est de coupler un matériau ferroélectrique (donc piézoélectrique) à un matériau magnétique, ce qui a permis le développement de nouveaux multiferroïques magnéto-électriques composites.<sup>[16]</sup> Ces composites peuvent en effet présenter un couplage magnéto-électrique géant.<sup>[17]</sup> Ce couplage résulte de l'association de deux effets, la magnétostriction et la piézoélectricité, qui tous deux impliquent des contraintes mécaniques. Il est important de noter que dans ces matériaux, le couplage magnéto-électrique est extrinsèque puisqu'il n'apparaît pas sans l'application d'un champ électrique ou magnétique extérieur.<sup>[18]</sup> Ils forment donc une classe un peu à part parmi les multiferroïques.

Nous nous sommes, quant à nous, intéressé à un oxyde multiferroïque de type II,  $\text{MnWO}_4$ . La plupart des multiferroïques de type II sont des matériaux à spirale de spins, soit une structure magnétique non-centrosymétrique qui permet, d'un point de vue de la symétrie, l'apparition de la polarisation électrique. La polarisation est moindre comparée à celle des multiferroïques de type I ( $< 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Les mécanismes d'apparition de la polarisation électrique et du couplage magnéto-électrique dans ces matériaux restent, aujourd'hui encore, des sujets d'études aussi bien théoriques qu'expérimentales.<sup>[19,20]</sup> Il n'y a pas de modèle général ou universel permettant d'expliquer toutes les propriétés des ferroélectriques magnétiques impropres.  $\text{MnWO}_4$  est un exemple typique de multiferroïque de type II.<sup>[21]</sup> La structure cristalline, composée de chaînes zigzag magnétiques  $\text{MnO}_4$  alternant avec des chaînes zigzag diamagnétiques  $\text{WO}_4$ , joue un rôle très important pour définir les interactions magnétiques de  $\text{MnWO}_4$ .<sup>[22]</sup> Il existe de nombreuses interactions intra- et interchaînes entre les ions  $\text{Mn}^{2+}$ . Ces interactions sont très majoritairement antiferromagnétiques et créent une frustration magnétique importante au sein de ce matériau.<sup>[23]</sup> Cette frustration explique l'existence de trois structures magnétiques différentes à basse température, dont la spirale de spin, stable d'environ 8 K à 12.5 K.

Deux axes de recherche ont été développés pendant cette thèse. Le premier a consisté à substituer une partie des ions  $\text{Mn}^{2+}$  de  $\text{MnWO}_4$  par des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à effet Jahn-Teller. Les substitutions chimiques ont été très utilisées dans le domaine des matériaux magnétiques, et dans celui des matériaux diélectriques, pour moduler ou comprendre leurs propriétés, voire rendre leur application industrielle possible.<sup>[24,25]</sup> Dans le cas du multiferroïque  $\text{MnWO}_4$ , différentes substitutions chimiques de  $\text{Mn}^{2+}$  ont été réalisées

avant le début de ce travail dans le but de révéler l'impact d'un changement des paramètres magnétiques microscopiques (interactions et anisotropie) sur les propriétés multiferroïques.<sup>[20]</sup> La spécificité de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , en termes d'anisotropie magnétique et de déformation locale possible due à l'effet Jahn-Teller, était susceptible de conduire à des comportements différents de ceux reportés précédemment dans la littérature.

Le deuxième projet de recherche que nous avons mis en oeuvre s'intéressait à la robustesse du multiferroïsme de type II du matériau  $\text{MnWO}_4$  vis-à-vis du passage de l'échelle macroscopique à l'échelle submicrométrique. Il a nécessité la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de formule supposée  $\text{MnWO}_4$  puis une étape de densification des matériaux. Cette deuxième approche présente également un caractère heuristique dans la mesure où nous ne connaissons pas de travaux ayant pour but d'étudier les effets d'une nanostructuration d'un ferroélectrique magnétique impropre sur les propriétés structurales, magnétiques et diélectriques. Les résultats obtenus lors de ce projet pourront être comparés à ceux obtenus lors d'études sur des nanoparticules de ferroélectriques non-magnétiques<sup>[26]</sup> ou de ferroélectriques magnétiques propres<sup>[27]</sup>.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous décrirons quelques bases du magnétisme dans les oxydes antiferromagnétiques et de la diélectricité, bases nécessaires à notre étude des multiferroïques. Les oxydes multiferroïques de types I et II seront décrits avant de détailler la structure cristalline, les propriétés, et les mécanismes microscopiques du multiferroïsme proposés pour  $\text{MnWO}_4$ . Enfin, un état de l'art des différentes substitutions chimiques de  $\text{MnWO}_4$  sera établi puis les enjeux et contraintes liés à l'obtention de nanoparticules multiferroïques seront présentés. Dans le deuxième chapitre, la synthèse et la caractérisation de la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  sera abordée. La substitution chimique isovalente Mn/Cu permet d'étudier d'une part l'importance de la structure  $\text{MnWO}_4$  dans l'apparition de la propriété multiferroïque grâce à l'introduction d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  à effet Jahn-Teller et d'autre part, le rôle de l'anisotropie magnétique des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et de leurs interactions en générale dans la mise en place de l'hélice de spins. Pour étudier cette solution solide, de nombreuses techniques ont été utilisées ; la diffraction des rayons X (DRX), la diffraction des neutrons à température ambiante (effectuée au laboratoire Léon Brillouin, Saclay), l'analyse « Pair Distribution Function » (PDF) et la spectroscopie Raman, mais aussi les mesures d'aimantation et de permittivité diélectrique (effectuées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux - ICMCB). Le troisième chapitre abordera la synthèse et la caractérisation chimique et structurale de nanoparticules de  $\text{MnWO}_4$  possédant deux morphologies différentes et de deux composés intermédiaires dans la synthèse de ces nanoparticules. Nous commencerons par une étude bibliographique sur les nanoparticules reportées dans la littérature comme étant de formule  $\text{MnWO}_4$  afin de déterminer la voie de synthèse la plus adaptée à notre étude mais également dans le but de trouver des informations sur les matériaux intermédiaires solides que nous avons isolés. Les synthèses de ces matériaux précurseurs et des nanoparticules seront reportées et leurs formules chimiques déterminées en croisant les résultats d'analyses élémentaires et thermiques et de spectroscopie proche IR. La structure cristalline des matériaux sera

explorée par spectroscopie moyen IR, microscopie électronique, DRX et analyses PDF. Enfin, des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur les matériaux précurseurs des nanoparticules, toujours dans un but de caractérisation de la formule chimique et de la structure de ces composés. Dans le quatrième et dernier chapitre, les propriétés magnétiques des nanoparticules  $\text{MnWO}_4$  seront étudiées, tout d'abord sous leur forme pulvérulente initiale. Une mise en forme sous forme de pastilles denses étant nécessaire pour les mesures de permittivité diélectrique, le procédé de frittage flash, SPS (spark plasma sintering), a été utilisé à l'ICMCB. Le principe de ce procédé ainsi que la campagne d'essais de densification par SPS mise en place seront rapidement décrits. Enfin, les propriétés magnétiques et diélectriques des pastilles obtenues seront explorées.

## Références

- [1] P. Curie, *J Phys Theor Appl* **1894**, 3, 393–415.
- [2] D. N. Astrov, *The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics*, JETP, **1960**.
- [3] I. E. Dzyaloshinskii, *On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets*, Soviet Physics JETP, **1959**.
- [4] D. Khomskii, *Physics* **2009**, 2, 20.
- [5] M. Hamieh, Effet magnéto-électrique dans des nanoparticules d'oxyde de chrome Cr2O3 contraintes, **2013**.
- [6] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature* **2003**, 426, 55–58.
- [7] A. G. Zhdanov, A. K. Zvezdin, A. P. Pyatakov, T. B. Kosykh, D. Viehland, *Phys. Solid State* **2006**, 48, 88–95.
- [8] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S. W. Cheong, *Nature* **2004**, 429, 392–395.
- [9] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, et al., *Science* **2003**, 299, 1719–1722.
- [10] V. Laukhin, V. Skumryev, X. Martí, D. Hrabovsky, F. Sánchez, M. V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J. F. Bobo, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 227201.
- [11] P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, H. D. Zhou, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13625–13627.
- [12] A. O. Polyakov, A. H. Arkenbout, J. Baas, G. R. Blake, A. Meetsma, A. Caretta, P. H. van Loosdrecht, T. T. Palstra, *Chem. Mater.* **2011**, 24, 133–139.
- [13] G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1031.
- [14] G. Rogez, N. Viart, M. Drillon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1921–1923.
- [15] E. Pardo, C. Train, H. Liu, L.-M. Chamoreau, B. Dkhil, K. Boubekur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S. Ohkoshi, et al., *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8481–8485.
- [16] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1062–1087.
- [17] J. Kreisel, M. Kenzelmann, *Europhys. News* **2009**, 40, 17–20.
- [18] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 031101.
- [19] S. H. Park, B. Mihailova, B. Pedersen, C. Paulmann, D. Behal, U. Gattermann, R. Hochleitner, *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, 394, 160–172.
- [20] K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, C. W. Chu, *Integr. Ferroelectr.* **2011**, 131, 47–55.
- [21] A. H. Arkenbout, T. T. M. Palstra, T. Siegrist, T. Kimura, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 184431.
- [22] R. P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, C. W. Chu, others, *Phys. B Condens. Matter* **2008**, 403, 1428–1430.
- [23] I. V. Solovyev, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 144403.
- [24] M. Pardavi-Horvath, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 215–216, 171–183.

- [25] U. Weber, G. Greuel, U. Boettger, S. Weber, D. Hennings, R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 759–766.
- [26] Y. Park, W.-J. Lee, H.-G. Kim, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 9445.
- [27] Q. Jiang, H. Ning, Q. Zhang, M. Cain, M. J. Reece, H. Yan, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5628–5631.



# Chapitre I – Introduction bibliographique

Les propriétés magnétiques et diélectriques des matériaux isolants électriques sont des propriétés physiques bien connues et très étudiées. Elles sont associées dans un cas au comportement des moments magnétiques électroniques, et dans l'autre à celui des charges électriques, qu'elles proviennent des électrons ou des ions. Ces propriétés présentent certaines similitudes, notamment la capacité de mise en ordre de leurs entités dipolaires caractéristiques.<sup>[1]</sup>

## I – Propriétés magnétiques

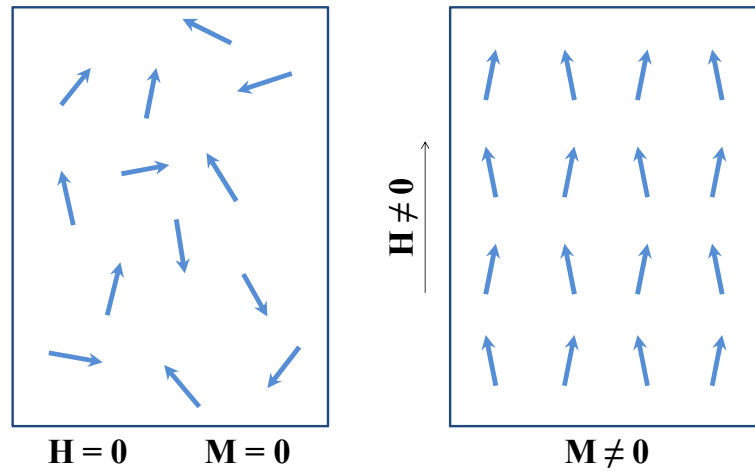
Le comportement magnétique est décrit par une équation maîtresse<sup>[2]</sup> :

$$M = \chi H \quad (1)$$

où  $M$  est l'aimantation,  $\chi$  est la susceptibilité magnétique et enfin  $H$  est l'intensité du champ d'excitation magnétique. La réponse magnétique d'un matériau comporte toujours une composante diamagnétique ( $\chi < 0$ ), très faible mais néanmoins non nulle. Le diamagnétisme est la seule contribution à l'aimantation dans le cas où les atomes constitutifs ne possèdent pas de spins non-appariés. Dans la suite de cette thèse, sauf indications contraires, on pourra considérer que toutes les susceptibilités magnétiques molaires ou massiques présentées sont données corrigées de la contribution diamagnétique.<sup>[3,4]</sup> Pour autant, l'originalité et le principal intérêt des propriétés magnétiques se situent dans les différents comportements adoptés par les électrons non-appariés d'une structure. Lorsqu'il y a présence d'un ou plusieurs électrons non-appariés comme c'est le cas dans de nombreux ions de métaux de transition 3d par exemple, on différencie plusieurs cas selon le comportement des spins en l'absence et sous l'application d'un champ<sup>[5]</sup>. On en dénombre quatre principaux dans les matériaux massifs : le **paramagnétisme**, le **ferromagnétisme**, l'**antiferromagnétisme** et le **ferrimagnétisme**.

### I-1 Paramagnétisme

Le paramagnétisme est le comportement le plus fréquemment observé à haute température. En l'absence de tout stimulus extérieur, les moments magnétiques des ions sont orientés de manière aléatoire. A l'échelle d'un matériau, cela mène à l'annulation de l'aimantation macroscopique ( $M$ ). Lorsque l'on applique un champ magnétique ( $H$ ), les moments magnétiques vont tendre à s'aligner dans sa direction et son sens, créant ainsi une aimantation comme représentée Figure 1. La susceptibilité paramagnétique est donc positive.



**Figure 1. Représentation schématique de l'état paramagnétique ; à gauche : orientation aléatoire des spins sous champ  $H$  nul ; à droite : alignement imparfait des spins dans la direction et le sens du champ  $H \neq 0$ , induisant une aimantation non-nulle.**

L'application d'un champ entraîne donc une compétition entre l'agitation thermique et la tendance à l'alignement des moments magnétiques pour minimiser l'énergie du système sous champ. L'aimantation macroscopique va dépendre de cette compétition, ce que traduit la loi de Curie, valable à faible rapport  $H/T$  :

$$M = \frac{N_0 \mu^2 H}{3k_B T} \quad (2)$$

$N_0$  est le nombre de moments magnétiques,  $\mu$  est le moment magnétique atomique et  $k_B T$  correspond à l'agitation thermique avec  $k_B$ , la constante de Boltzmann. Les termes de l'équation qui ne dépendent pas de  $H$  et  $T$  définissent la constante de Curie  $C$ , telle que

$$M = (CH)/T \text{ ou } \chi = C/T \quad (3)$$

Pour la constante de Curie molaire, et en l'absence de moment cinétique orbital, il est possible de transformer l'équation  $C = (N\mu^2)/3k_B$  pour obtenir une formule bien plus commode à utiliser :

$$C = 0.125 * g^2 S(S + 1) \quad (4)$$

où 0.125 est en unité du système uem cgs ( $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $g$  est le facteur de Landé et  $S$  est la valeur du moment cinétique de spin atomique (ou spin). La loi de Curie peut être assimilée à l'analogue magnétique de la loi des gaz parfaits ; bien que très utile, elle correspond à une situation idéale et est souvent insuffisante pour décrire un comportement paramagnétique. On lui préfère alors la loi de Curie –Weiss :

$$\chi = C/(T - \theta) \quad (5)$$

où  $\theta$  est la température de Weiss exprimée en K.

Il s'agit d'un terme correctif de la loi de Curie. La théorie du champ moléculaire permet de relier  $\theta$  aux interactions magnétiques  $J_i$  qu'un ion  $i$  de spin  $S$  développe avec ces  $z_i$  voisins :

$$\theta = (\sum_i z_i J_i) \frac{S(S+1)}{3k_B} \quad (6)$$

$\theta$  peut être positif ou négatif et son signe est important puisqu'il renseigne sur la nature, ferromagnétique (F) ou antiferromagnétique (AF) des interactions dominantes ( $J_i$ ) régissant la mise en ordre des spins.

## I-2 Interactions magnétiques et mise en ordre des spins

Il a été vu dans le paragraphe précédant que les spins pouvaient s'aligner sous l'effet d'un champ magnétique. Il leur est également possible de s'aligner selon une ou plusieurs directions cristallines particulières de manière spontanée, en l'absence d'un champ magnétique externe, lorsqu'une mise en ordre magnétique apparaît à une température de transition. La direction d'alignement des spins est appelée **axe d'aimantation facile**.

### I-2-1 Considérations générales

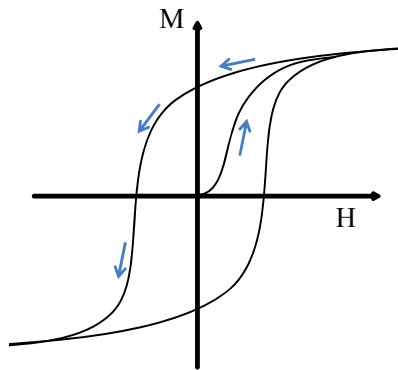
Là encore, il s'agit d'une compétition entre l'énergie d'agitation thermique et la tendance à la mise en ordre à longue distance, spontanée cette fois. Cette tendance s'explique par l'interaction des moments magnétiques, dite aussi **interaction d'échange  $J$** . Cette interaction est fortement corrélée à la structure électronique des cations porteurs des spins mais également à la structure cristalline locale dans laquelle ils se trouvent car deux ions trop éloignés ne pourront plus interagir. L'interaction d'échange entre deux spins  $S_i$  et  $S_j$  est décrite par le Hamiltonien d'Heisenberg<sup>[6]</sup> qui, dans sa forme la plus simple, se présente comme suit :

$$\hat{H} = -2J_{ij}S_iS_j \quad (7)$$

Dans une structure cristallographique, le nombre d'interactions entre spins peut être très élevé. Le Hamiltonien devient alors la somme de termes  $J_{ij}S_iS_j$ . Tout comme  $\theta$ , le signe de  $J$  est associé au type d'interactions (F ou AF). La connaissance des différentes interactions d'échange dans un système est nécessaire à la compréhension des phénomènes magnétiques. Lorsque l'interaction d'échange entre deux spins supplante l'énergie d'activation thermique, une mise en ordre est attendue. Cela explique que l'état paramagnétique s'observe toujours dans un domaine de température supérieure à celui de la (ou des) mise(s) en ordre magnétique d'un matériau. On peut faire l'analogie entre la mise en ordre à longue distance des moments magnétiques et la cristallisation (solide de spins). Mais la **symétrie magnétique** est plus complexe que la **symétrie cristalline** car elle doit prendre en compte l'orientation des spins. On passe donc de 32 classes cristallines (ou groupes de symétrie ponctuelle) à 122 classes de Shubnikov possibles pour décrire une structure magnétique cristalline.<sup>[7]</sup>

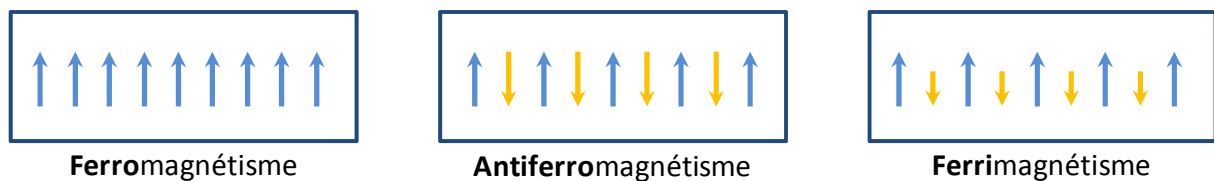
La **commensurabilité** de la structure magnétique est un autre phénomène important à considérer. On considère le vecteur de propagation  $\mathbf{k}$  de la structure magnétique. C'est un vecteur de l'espace réciproque qui définit la plus petite unité répétable de la structure magnétique en fonction des paramètres de la maille cristalline. Si les coordonnées de  $\mathbf{k}$  respectent la périodicité de la maille cristallographique alors l'ordre des spins est commensurable. Une structure magnétique AF commensurable avec trois paramètres de maille magnétique doubles de ceux de la structure nucléaire est caractérisée par un vecteur  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Par contre, si  $\mathbf{k}$  s'affranchit de la périodicité nucléaire, alors l'ordre est incommensurable (souvent noté IC). C'est le cas pour  $\text{MnWO}_4$  et d'autres multiferroïques de type II.

Lorsque tous les spins pointent dans la même orientation le long de l'axe d'aimantation facile, on parle de **ferromagnétisme**, cela génère une aimantation spontanée appelée  $M_S$ .  $\theta$  et  $J$  sont positifs et la température de transition est appelée température de Curie, notée  $T_C$ . L'aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction du champ fait apparaître un cycle d'hystérèse (Figure 2).



**Figure 2. Courbe de première aimantation et cycle d'hystérèse de l'aimantation d'un ferromagnétique en fonction du champ appliqué.**

Lorsqu'il y a alternance de spin haut et de spin bas colinéaires à l'axe d'aimantation facile, il s'agit d'**antiferromagnétisme**.  $\theta$  et  $J$  sont négatifs et la température de transition est appelée température de Néel, notée  $T_N$ . Lorsqu'un ensemble de spins  $S_i$  est en alternance de type antiferromagnétique avec un autre sous-réseau de spins  $S_j \neq S_i$ , il s'agit d'un cas de **ferrimagnétisme**. Ces trois principales mises en ordre des spins sont représentées Figure 3.



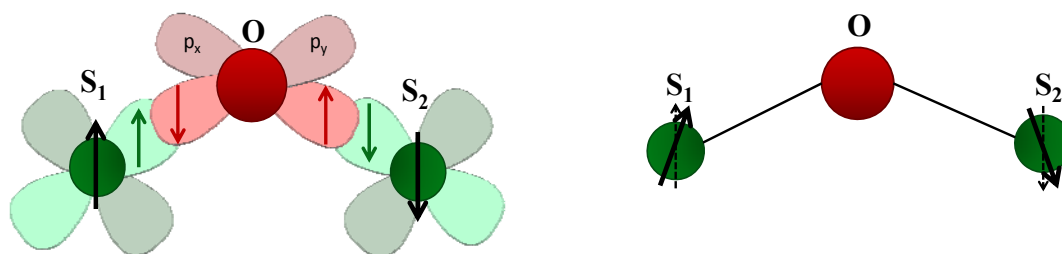
**Figure 3. Représentations schématisques des mises en ordre ferromagnétique (à gauche), antiferromagnétique (au milieu) et ferrimagnétique (à droite).**

Ces mises en ordre représentent des cas simples. Les mises en ordre rencontrées dans les matériaux sont souvent des variantes de ces concepts, notamment dans le cas de

l'antiferromagnétisme (AF). Or, les matériaux étudiés lors de cette thèse présentent tous des cas particuliers d'antiferromagnétisme. Nous nous intéresserons donc principalement à ce phénomène et en particulier aux différents mécanismes de mise en ordre AF dans les oxydes. Ils sont primordiaux pour comprendre les propriétés et problématiques de  $\text{MnWO}_4$ .

## I-2-2 Interactions antiferromagnétiques et mise en ordre dans les oxydes

Le cas des oxydes magnétiques est complexe car les ions magnétiques ne sont jamais premiers voisins cristallographiques ; des liaisons chimiques, plus ou moins fortes, s'établissent entre les cations et des oxygènes à l'état d'oxydation -II, diamagnétiques. L'interaction d'échange avec le premier centre magnétique voisin peut donc être très faible. Or les cations magnétiques séparés par un oxygène sont souvent en interaction forte. Ce phénomène est en grande partie dû à l'interaction de **superéchange** (à gauche Figure 4).<sup>[8,9]</sup>



**Figure 4. A gauche : Représentation schématique de l'interaction antiferromagnétique par superéchange (flèches noires) avec le recouvrement des orbitales de valence de l'oxygène (rouge) et des centres métalliques (vert) et la délocalisation des électrons (flèches colorées). A droite : Représentation schématique de l'effet de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) sur l'orientation des spins. Les flèches en pointillés modélisent l'orientation idéale induite par le superéchange et les flèches pleines modélisent l'écart à la colinéarité dû à l'interaction DM.<sup>[10]</sup>**

Ce mécanisme met en jeu les orbitales de valence de l'oxygène (2p) et celles des deux ions métalliques porteurs de spins  $S_1$  et  $S_2$ . Le recouvrement entre ces orbitales permet la délocalisation des électrons célibataires des ions magnétiques comme présentée à gauche Figure 4, entraînant un couplage antiferromagnétique entre  $S_1$  et  $S_2$  qu'il est possible, comme pour l'échange, de modéliser à l'aide de l'Hamiltonien donné par l'équation (6). Plus le recouvrement des orbitales est important, plus l'interaction de superéchange  $J_{12}$  est favorisée. La force des liaisons M-O et la géométrie de l'entité M-O-M sont donc au cœur de ce mécanisme. Mais le superéchange n'explique parfois pas tout. En effet, il a été démontré de manière empirique<sup>[11]</sup>, que certains composés oxydes adoptaient un ordre antiferromagnétique non colinéaire et qu'en ressortait une composante de ferromagnétisme faible (à droite Figure 4). Il s'agit d'un effet du **couplage spin-orbite**.<sup>[12]</sup> Le couplage spin-orbite fait référence à l'interaction entre le moment angulaire total  $L$  d'un système avec son moment de spin total  $S$  et se modélise simplement sous la forme  $\lambda \cdot L \cdot S$ .  $\lambda$  est la constante de couplage spin-orbite, sa valeur absolue croît avec le numéro atomique de l'ion porteur de  $L$  et  $S$ . Ce couplage  $L \cdot S$  est source d'anisotropie magnétique car, via ce couplage, le spin devient sensible à la symétrie et

à l'anisotropie de l'environnement local. L'effet de non-colinéarité des spins, malgré la présence de superéchange symétrique, peut être dû à l'**interaction antisymétrique de Dzyaloshinskii-Moriya** (DM) du nom de ses découvreurs. Cette interaction est très dépendante de la structure cristalline car elle n'apparaît que si le milieu de  $[S_1S_2]$  n'est pas situé sur un centre d'inversion. Elle peut être responsable, en partie voire totalement selon les cas, du caractère non colinéaire de certaines structures antiferromagnétiques. Nous nous intéresserons de plus près à ces systèmes (arrangement des spins en spirale et sinusoïde) dans le cadre des matériaux ferroélectriques magnétiques impropres.

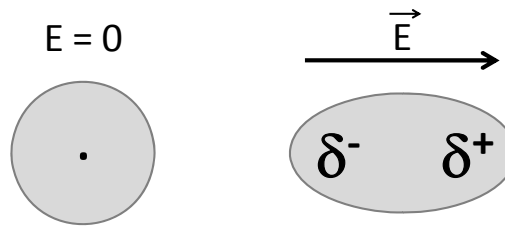
Les interactions de superéchange étant très dépendantes des longueurs des liaisons M-O et des angles M-O-M, le terme d'énergie d'interactions peut, dans certains cas, être abaissé par une déformation de la structure cristalline impliquant donc des déplacements ioniques (du cation et/ou anion) ; il s'agit d'un couplage magnéto-élastique, ou magnétostriction. Cet effet peut apparaître dans un état magnétique ordonné et les déplacements ioniques associés peuvent engendrer une polarisation électrique dans certains multiferroïques. Dans le cas des interactions antisymétriques de DM, le terme d'énergie correspondant peut être abaissé par déplacement des atomes d'oxygène « pontant » dans une direction perpendiculaire au segment  $[S_1S_2]$ . On parle de mécanisme de DM « inverse ». Ce mécanisme inverse peut aussi conduire à une polarisation électrique dans un état magnétique ordonné non colinéaire.

## **II- Propriétés diélectriques**

Cette partie s'appuie sur l'article de la base documentaire « Techniques de l'Ingénieur » concernant les matériaux diélectriques.<sup>[13]</sup> Un matériau possédant de nombreuses charges électriques libres, capables de se déplacer à longue distance sous l'effet d'un champ électromagnétique est un conducteur ou semi-conducteur électrique. Quand ce matériau ne possède pas ou peu de charges libres et qu'elles y sont piégées, il est **isolant électrique**, encore appelé **diélectrique**. C'est une analogie avec les matériaux diamagnétiques qui eux ne possèdent pas de spins non-appariés.

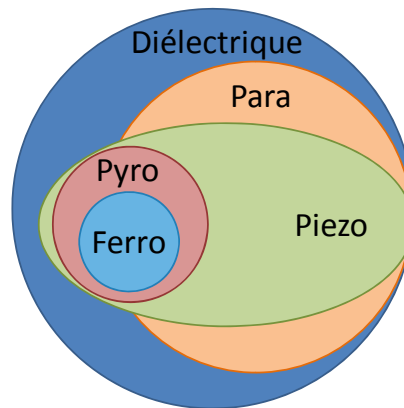
### **II-1 Diélectricité**

La ressemblance avec les matériaux diamagnétiques s'arrête là. En effet, s'ils ne possèdent pas de charges électriques capables de se déplacer sur de longues distances, les matériaux diélectriques présentent néanmoins des déplacements à l'échelle locale sous champ, faisant d'eux des **matériaux polarisables**. Cette particularité a suscité un vif intérêt de la part de la communauté scientifique.<sup>[14]</sup> En effet, ces déplacements modifient la distribution des charges d'où le fait que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus. On a donc création de dipôles sous champ électrique. Ces dipôles induits peuvent apparaître à l'échelle d'un atome (Figure 5), d'une molécule ou même de la maille cristalline sans jamais rendre le matériau conducteur.<sup>[15]</sup> Il est également, dans certains cas, possibles d'induire des dipôles par déformation. Il s'agit du phénomène de **piézoélectricité**.



**Figure 5. A gauche : représentation d'un atome isotrope sans champ électrique appliqué pour lequel les barycentres positifs et négatifs sont confondus et représentés par un point noir au centre du nuage électronique représenté en gris. A droite : apparition d'un dipôle par déformation du nuage électronique d'un atome sous l'effet du champ E.**

Lorsqu'une structure possède des dipôles permanents, des phénomènes d'alignement ou de mises en ordre peuvent apparaître. Par analogie au paramagnétisme, la **paraélectricité** est la capacité de ces dipôles à s'aligner sous l'effet d'un champ électrique E. Lorsque les dipôles s'ordonnent de manière spontanée en dessous d'une température de transition  $T_C$ , il s'agit de **pyroélectricité**. Parmi les pyroélectriques, les **ferroélectriques** se distinguent car, pour ces matériaux, l'orientation de la polarisation spontanée est dépendante du champ E. Par analogie toujours, on trouve l'**antiferro-** et la **ferriélectricité**. Les différents groupes de comportement sont résumés Figure 6.



**Figure 6. Représentation schématique des différents groupes et sous-groupes de comportements existant dans les matériaux diélectriques.**

## II-2 Mesures de permittivité électrique

La permittivité statique s'exprime comme suit<sup>[16]</sup> :

$$\varepsilon_s = P/E \quad (8)$$

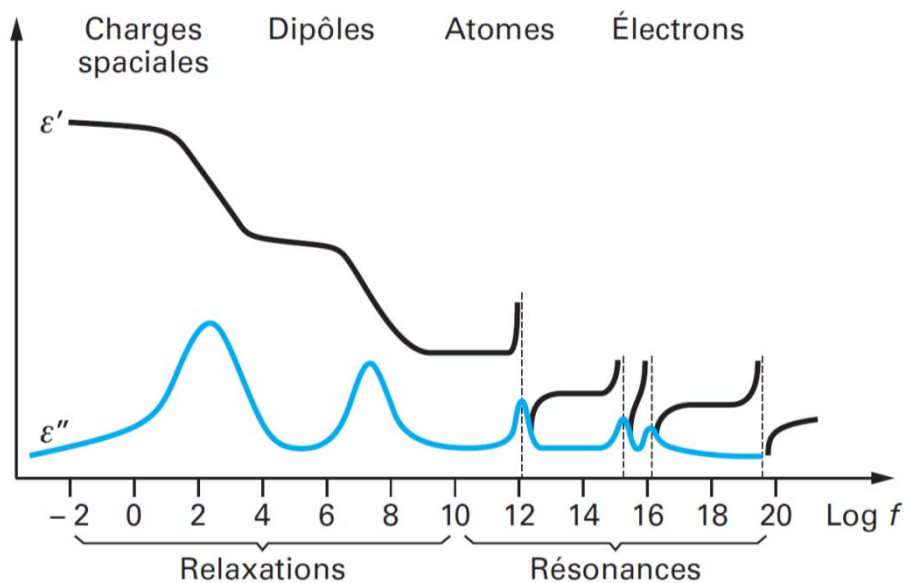
Mais, la mesure de la permittivité statique n'est pas toujours possible (peu sensible) ; on choisit alors de mesurer la permittivité dynamique à l'aide d'un champ électrique variable dans le temps  $E(\omega)$  :

$$\varepsilon^*(\omega) = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\partial P(\omega)}{\partial E(\omega)} \quad (9)$$

Ce qui amène à mesurer deux grandeurs : la permittivité diélectrique, ou constante diélectrique  $\varepsilon'(\omega)$ , et les pertes diélectriques  $\varepsilon''(\omega)$  correspondant respectivement à la partie réelle et imaginaire de la permittivité dynamique :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) \quad (10)$$

Selon la fréquence ( $f = \omega/(2\pi)$ ) utilisée, on peut parfois discriminer les différents types de dipôles impliqués dans les propriétés diélectriques du matériau. En effet, toutes les contributions sont actives à basse fréquence. Or, lorsque la fréquence augmente, la cinétique de réponse au champ des entités polarisées devient un facteur prédominant dans l'observation de leur contribution à la permittivité. En conséquence, la composante réelle de la permittivité décroît lorsque la fréquence augmente car seule la contribution des plus petites entités polarisables est observable. En parallèle, des pics de pertes diélectriques (composante imaginaire à la permittivité) sont observés lorsque l'on perd ou gagne un type de contributions.<sup>[16]</sup> La Figure 7 illustre ces différents phénomènes. Les mesures effectuées sur les oxydes tels que  $\text{MnWO}_4$  utilisent des fréquences permettant de sonder les composantes ioniques et électroniques de la polarisation induite.



**Figure 7. Isotherme de la composante réelle à la permittivité ( $\varepsilon'$ ) et des pertes diélectriques ( $\varepsilon''$ ) en fonction de la fréquence. Chaque domaine de fréquence est associé au type de dipôle observable, sachant que les contributions s'additionnent de droite à gauche (en haut) <sup>[13,17]</sup>**

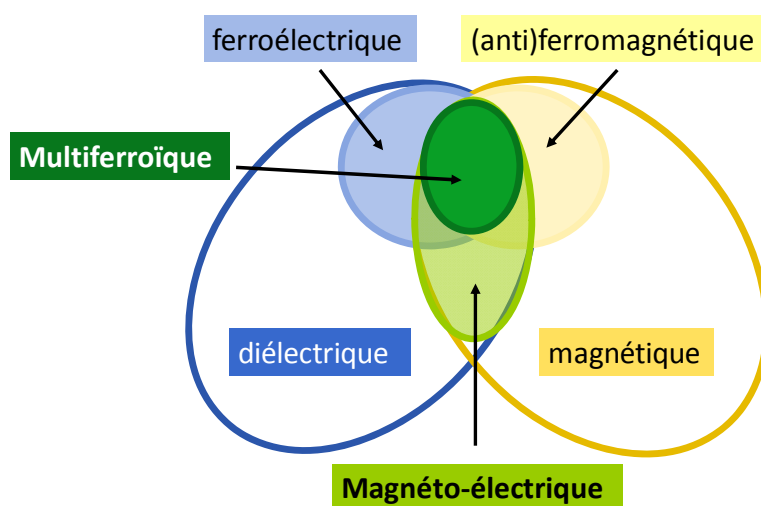
Dans les parties I et II, les principaux phénomènes magnétiques et diélectriques ont été décrits. Passons à la description d'une classe de matériaux très particuliers, les multiferroïques magnéto-électriques.



### III-Les multiferroïques magnéto-électriques

Les multiferroïques, comme leur nom l'indique, sont des matériaux dans lesquels plusieurs ordres ferroïques<sup>[18]</sup> (le nom a été étendu aux ordres antiferro- et ferri- également) coexistent. Trois types d'ordres spontanés sont concernés : les ordres magnétiques, diélectriques, ou associés à des déformations structurales élastiques. Nous nous intéresserons uniquement aux multiferroïques magnéto-électriques.

L'idée d'un **couplage magnéto-électrique** se traduisant par l'apparition d'une polarisation électrique par application d'un champ magnétique et inversement d'une aimantation par application d'un champ électrique, est évoquée par Pierre Curie<sup>[19]</sup> à la fin du 19<sup>e</sup> siècle ; elle est prédite par Landau et Lifshitz en 1960<sup>[20]</sup> pour finalement être, la même année, démontrée sur le plan théorique et pratique par Dzyaloshinskii<sup>[21]</sup> et Astrov<sup>[22]</sup> respectivement. Néanmoins, il est nécessaire de préciser que le matériau est **multiferroïque** magnéto-électrique quand deux ordres magnétiques et diélectriques spontanés coexistent (Figure 8).<sup>[23]</sup>



**Figure 8. Schéma du couplage magnéto-électrique et multiferroïque**

Les multiferroïques sont classés en deux grands groupes : les multiferroïques de type I et ceux de type II. On définit ces groupes grâce aux températures de transition magnétique et électrique. Si ces températures de transition sont différentes, le matériau multiferroïque est de type I. Si, au contraire, les deux températures coïncident, le multiferroïque est de type II.<sup>[24]</sup> Le couplage des propriétés est donc supposé plus fort dans les multiferroïques de type II que dans ceux de type I. Bien que d'autres catégories de matériaux puissent posséder la propriété multiferroïque magnéto-électrique<sup>[25–28]</sup>, nous nous limiterons au cas des oxydes. D'autre part, il existe tout un pan d'études sur les multiferroïques en couches minces ou composites<sup>[29,30]</sup> que nous n'aborderons pas.

### III-1 Les multiferroïques de type I

Les matériaux multiferroïques de type I ont été les premiers pour lesquels la coexistence des deux propriétés a été mise en évidence.<sup>[31]</sup> D'autre part, l'association de deux ordres avec deux températures de transition différentes fait de ces matériaux d'excellents candidats à la création d'un nouveau type de stockage à 4 états (double écriture binaire basée sur le couple ordre/désordre en fonction de la température et/ou du champ pour chaque propriété). Dans ce type de matériau, le magnétisme et la ferroélectricité ont des origines différentes et les propriétés magnétiques et diélectriques sont faiblement couplées. Dans la majorité des cas, on trouve des températures de transition ferroélectrique plus élevées que celles de transition magnétique. Une autre caractéristique des multiferroïques de type I est que leur polarisation spontanée est assez forte (typiquement entre 10 et 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), ce qui rend ces matériaux d'autant plus attractifs pour des applications industrielles.

#### III-1-1 Cas des pérovskites

Un certain nombre de matériaux de type I parmi les plus étudiés se trouvent être des oxydes à structure pérovskite, comme l'exemple célèbre de  $\text{BiFeO}_3$ <sup>[10,32,33]</sup> ou encore  $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ <sup>[34,35]</sup>. Pourtant, à première vue, il semblerait que la structure représentée Figure 9 soit peu adaptée à l'apparition du multiferroïsme.<sup>[36]</sup> Il s'agit du « **problème  $d^0$  versus  $d^n$**  ». <sup>[37]</sup> En effet, il existe de nombreuses pérovskites magnétiques, possédant un voire deux ions de transition magnétiques avec l'orbitale d partiellement remplie ( $d^n$ ).<sup>[38]</sup> Il existe également de nombreuses pérovskites ferroélectriques non magnétiques<sup>[39]</sup> dans lesquelles l'apparition de la ferroélectricité est displacive, c'est-à-dire que l'ion B, qui est un ion de transition avec les orbitales d vides ( $d^0$ ), s'excentre de son environnement octaédrique d'oxygène créant ainsi un dipôle. La nature coopérative du phénomène entraîne une polarisation spontanée. <sup>[40]</sup> Or il se trouve que les ions magnétiques  $d^n$  ne génèrent pas de ferroélectricité displacive. La coexistence des phénomènes de mise en ordre magnétique et ferroélectrique est donc très rare dans les pérovskites.

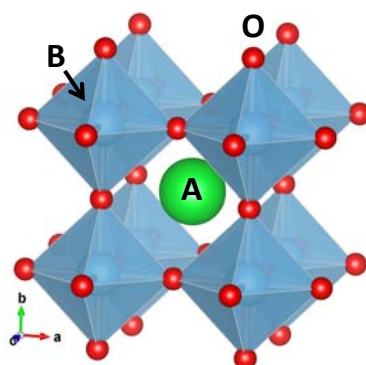


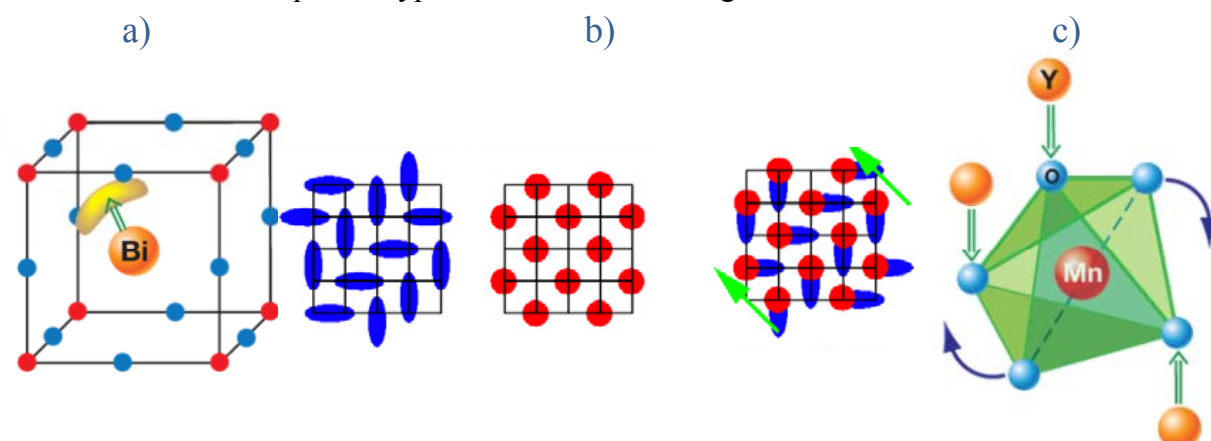
Figure 9. Structure cristallographique d'une pérovskite  $\text{ABO}_3$ .

Il existe certaines pérovskites de formule  $\text{PbB}'_x\text{B}''_{1-x}\text{O}_3$  avec  $\text{B}'$ , un ion magnétique  $3d^n$  (Mn, Fe, Co, Ni) et  $\text{B}''$  un ion non-magnétique  $d^0$  (Nb, W, Ta).<sup>[41,42]</sup> Si la structure possède

donc des ions magnétiques et des ions « ferroélectriquement » actifs, il est difficile d'inclure ces matériaux magnéto-électriques dans le groupe des multiferroïques. En effet, le partage du site B crée deux sous-réseaux de type **relaxeurs**, l'un magnétique, l'autre diélectrique. Les mises en ordre se font donc à courte distance uniquement à cause d'un effet de dilution des interactions due au partage d'un même site cristallographique.

### III-1-2 Mécanismes d'apparition du multiferroïsme de type I

Il existe trois principaux mécanismes d'apparition de la propriété multiferroïque chez les matériaux oxydes de type I, tous liés à l'apparition de la ferroélectricité.<sup>[24,43,44]</sup> En effet, dans ces matériaux, le mécanisme de mise en ordre des spins correspond majoritairement aux cas discutés dans la partie magnétisme de ce chapitre et ne constitue pas un critère de classement des mécanismes multiferroïques. Au contraire, la ferroélectricité peut être électronique (sans déplacement d'atomes) ou displacive (ion, maille...) et son origine est donc à définir de manière plus précise. Les trois principaux mécanismes d'apparition de la polarisation dans les matériaux multiferroïques de type I sont schématisés Figure 10.



**Figure 10. Mécanismes microscopiques induisant une polarisation dans les matériaux multiferroïques de type I, a) Mise en ordre des paires libres, exemple de la perovskite BiFeO<sub>3</sub>, b) Combinaison des charges centrées sur les liaisons (à gauche) et sur les sites atomiques (au milieu) induisant la ferroélectricité représenté par les flèches vertes (à droite), c) Basculement de l'environnement anionique du cation Mn<sup>3+</sup> dans YMnO<sub>3</sub>.<sup>[24,34]</sup>**

Le premier mécanisme est principalement observé dans les pérovskites. Il est dû aux **paires libres de l'ion non magnétique occupant le site A**. C'est le mécanisme qui s'applique dans le cas du très connu BiFeO<sub>3</sub>. L'ion Bi<sup>3+</sup> possède une orbitale 6s pleine. Cette orbitale ne participe aux liaisons chimiques, elle est donc très polarisable. Lorsque les orbitales 6s des ions Bi<sup>3+</sup> de la structure s'alignent (spontanément le long du plan pseudo cubique (1 1 1) à T<sub>C</sub> = 1103 K), une polarisation macroscopique apparaît. L'aimantation macroscopique due à l'alignement antiparallèle non-compensé des spins de Fe<sup>3+</sup> n'apparaît elle qu'à 643 K. Ces températures de transition très au-dessus de la température ambiante font de BiFeO<sub>3</sub> un des matériaux multiferroïques les plus étudiés et certainement le plus proche d'une application industrielle.<sup>[33]</sup> Le deuxième mécanisme ne se rencontre pas que dans les matériaux de type pérovskite. Il apparaît lorsque **les charges s'ordonnent dans un système**

**magnétique** et que les sites et les liaisons forment des réseaux non-équivalents ; la polarisation spontanée apparaît alors. Cela peut être dû à la différence de charge entre les ions métalliques de la structure ou bien à une grande différence des liaisons directement liée à la structure ou même à la frustration des charges induites par la structure. Ce mécanisme a donc des origines plus diverses et complexes que le premier.<sup>[34]</sup> Le troisième mécanisme est purement géométrique. Le **basculement de l'environnement anionique** d'un cation amène à la création de liaisons polarisées qui ne se compensent pas. C'est le cas dans  $\text{YMnO}_3$  où le basculement de l'environnement octaédrique de l'ion magnétique  $\text{Mn}^{3+}$  induit la polarisation des liaisons Y-O.<sup>[45]</sup> Les différents mécanismes avec des exemples de structures cristallines et de matériaux correspondants sont donnés dans le Tableau I.

| Mécanisme de multiferroïsme | Structure(s)                                                                                     | Exemple(s) de matériaux                                                                              |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Paires électroniques libres | Pérovskite <sup>[10]</sup>                                                                       | $\text{BiFeO}_3$ , $\text{BiMnO}_3$                                                                  |
| Mise en ordre des charges   | Pérovskite <sup>[35]</sup><br>Ferrite de lanthanide <sup>[46]</sup><br>Magnétite <sup>[47]</sup> | $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$<br>$\text{LuFe}_2\text{O}_4$<br>$\text{Fe}_3\text{O}_4$ |
| Géométrique                 | Manganite hexagonale <sup>[45]</sup>                                                             | $\text{YMnO}_3$                                                                                      |
| <i>Relaxeurs</i>            | <i>Pérovskite</i> <sup>[42]</sup>                                                                | <i><math>\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3</math></i>                              |

**Tableau I - Les mécanismes les plus courants dans les matériaux multiferroïques de type I avec les structures dans lesquels ils sont le plus souvent rencontrés ainsi que des exemples de matériaux associés.**<sup>[24,43,44]</sup>

### III-2 Les multiferroïques de type II

Ces matériaux ont sonné le renouveau des matériaux multiferroïques dans les années 2000. En effet, à partir du début des années 1980 l'intérêt s'essouffle un peu, jusqu'à la découverte des multiferroïques de type II.<sup>[48]</sup> Dans ces matériaux, le **couplage entre propriétés magnétiques et diélectriques est très fort**, les **températures de transition coïncident**, et la polarisation est étroitement liée à la mise en ordre des spins. On parle d'ailleurs parfois de matériaux magnétiques multiferroïques. Contrairement à ce qui est observé dans les matériaux de type I, la polarisation et la température de transition sont faibles (typiquement inférieure à  $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et inférieure à  $0^\circ \text{C}$ , respectivement). Leur potentiel d'application dans le monde industriel est donc, a priori, faible. Néanmoins, bien que nous en soyons encore très en amont, l'application envisagée est prometteuse. Il s'agit toujours de stockage de l'information mais tourné, cette fois, vers l'écriture électrique et la lecture magnétique, cette méthode favorisant la durabilité du stockage et la rapidité de la lecture. Il reste que l'intérêt fondamental de ces matériaux est reconnu par la communauté scientifique,

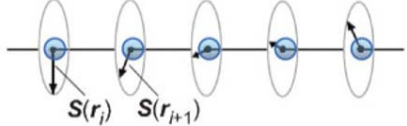
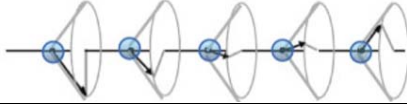
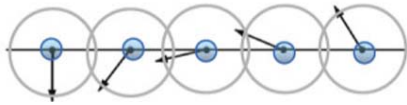
et que la compréhension des mécanismes peut augmenter le potentiel technologique des ferroélectriques magnétiques.

### III-2-1 Symétrie des types II

Fréquemment, les matériaux de type II possèdent, dans l'état paramagnétique, une structure cristallographique centrosymétrique, ce qui interdit l'apparition d'une polarisation spontanée. Or l'ordre des spins définit une structure magnétique différente de la structure cristallographique. Cette nouvelle structure magnétique peut, elle, ne pas posséder de centre d'inversion. Il existe un certain nombre d'ordres magnétiques capables de briser la centrosymétrie d'une structure. Nous en avons déjà abordé deux types : le ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme non-compensé (dû, par exemple, au mécanisme DM). Mais certains ordres magnétiques ont des géométries plus étonnantes ; ce sont **les spirales de spin**. Dans ces configurations, les spins ne sont plus colinéaires. Il en existe quatre différentes, dont la moitié peut induire une polarisation spontanée, comme indiqué Figure 11. Cette polarisation macroscopique peut être exprimée selon l'équation :

$$P = a \sum_{\langle i,j \rangle} e_{ij} \times (S_i \times S_j) \quad (11)$$

où  $a$  est une constante de proportionnalité dépendante des différents couplages et interactions du système (spin-orbite...),  $e_{ij}$  est le vecteur connectant les spins voisins  $S_i$  et  $S_j$ .

|            |                        |                                                                                      |
|------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| $P = 0$    | hélice en forme de vis |  |
|            | conique longitudinale  |  |
| $P \neq 0$ | hélice cycloïdale      |  |
|            | conique transverse     |  |

**Figure 11. Modélisation des ordres de spin du type spin spiral pour un ensemble 1D de moments magnétiques ayant la possibilité ou non d'induire une polarisation macroscopique.**<sup>[49]</sup>

Dans la théorie de la spirale de spin, la polarisation est d'origine purement électronique apparaissant grâce à la déformation des nuages électroniques sous l'effet du couplage spin-orbite. La non-colinéarité de la structure magnétique est alors due à la frustration des interactions. Néanmoins, la même expression pour  $P$  a été obtenue à l'issue d'un traitement

théorique considérant que le terme antisymétrique de DM est une source de non colinéarité, la spirale étant alors le résultat d'une compétition entre le superéchange symétrique et le DM. Dans cette hypothèse, le mécanisme DM « inverse » est à l'origine de la polarisation électrique qui n'est alors plus purement électronique et présente également un caractère displacif.<sup>[50]</sup>

### III-2-2 Les matériaux de type II

Les principaux ordres magnétiques et les composés associés sont listés dans le Tableau II. Au contraire des multiferroïques de type I, le magnétisme porte la double propriété. Dans la plupart des matériaux multiferroïques de type II, la polarisation a pour origine une dissymétrisation de la densité électronique ou de faibles déplacements atomiques consécutifs à la mise en place de l'ordre magnétique (striction d'échange ou effet DM inverse). Néanmoins, les mécanismes mis en jeu dans le couplage magnéto-électrique de ces matériaux sont très complexes et encore étudiés à l'heure actuelle.

| Ordre magnétique                                            | Structure(s)                                                                                 | Exemple(s) de matériaux                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ferromagnétique faible<br>(antiferromatique<br>« incliné ») | Pérovskite <sup>[51]</sup>                                                                   | DyFeO <sub>3</sub>                                                                                                                      |
| Hélicoïdal                                                  | Pérovskite <sup>[52]</sup><br>Kagomé staircase <sup>[53]</sup><br>Wolframite <sup>[54]</sup> | RMnO <sub>3</sub> ( <i>R</i> = Gd, Tb, Dy)<br>Ni <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>MnWO <sub>4</sub>                        |
| Conique                                                     | Spinelle <sup>[55]</sup><br>Hexaferrite de type Y <sup>[56]</sup>                            | FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Ba <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub> |

**Tableau II - Liste de composés multiferroïques de type oxyde avec une ferroélectricité induite par le magnétisme et leurs ordres magnétiques associés.<sup>[49]</sup>**

### IV – MnWO<sub>4</sub>, un multiferroïque de type II très étudié

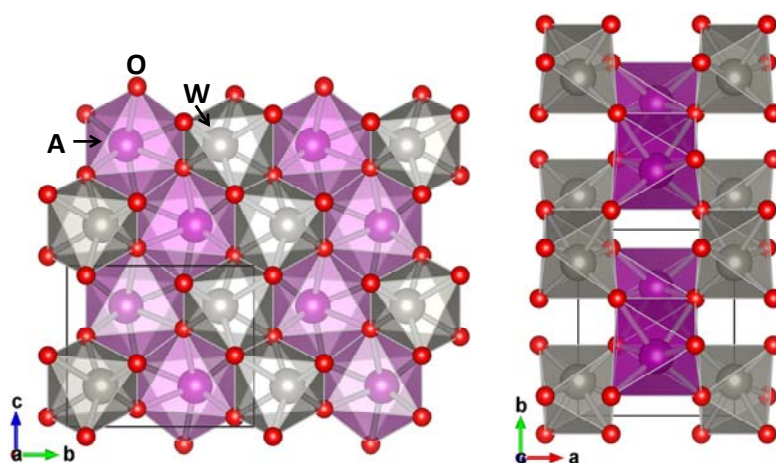
MnWO<sub>4</sub> est un matériau archétypique du type II, avec arrangement de spin hélicoïdal. Il appartient à une famille de tungstates bien connu, les wolframites. Il peut être obtenu sous forme poly- ou monocristalline par différentes méthodes (voies solides, voies liquides, fusion de zone...).

#### IV-1 La structure wolframite

Il existe deux familles de composés de formule AWO<sub>4</sub>, les wolframites et les scheelites. C'est la taille du cation divalent A qui détermine si la cristallisation se fait dans l'un ou l'autre



des types structuraux. Les composés de type wolframite,  $A = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$ , cristallisent majoritairement dans une maille de symétrie monoclinique de groupe d'espace  $P2/c$ . Les cations  $A^{2+}$  et  $W^{6+}$  occupent des sites octaédriques distordus avec 3 distances A-O et 3 distances W-O distinctes. Les octaèdres  $AO_6$  sont reliés par des arêtes et forment des **chaînes en zigzag selon l'axe  $c$**  ; les octaèdres  $WO_6$  également. Les octaèdres  $AO_6$  et  $WO_6$  partagent des sommets et les chaînes  $AO_4$  et  $WO_4$  alternent avec une disposition en quinconce dans le plan  $ab$ .<sup>[57]</sup> La structure est représentée Figure 12.



**Figure 12. Représentation de la structure cristalline d'une wolframite  $AWO_4$  selon l'axe  $a$  (à gauche) et selon l'axe  $c$  (à droite).**

Deux écarts à cette description générale ont été relevés à ce jour. Le premier est  $CuWO_4$  qui, tout en conservant les grandes caractéristiques structurales des  $AWO_4$ , cristallise dans une maille triclinique de groupe d'espace  $P-1$ .<sup>[58]</sup> Nous reviendrons sur cette particularité ; étant le point de départ d'une étude présentée dans le chapitre II, elle y sera décrite plus en détail. La deuxième exception est  $Sc_{0.67}WO_4$ .<sup>[59]</sup> En effet le scandium est au degré d'oxydation +III dans cette structure. C'est le seul exemple répertorié dans la littérature d'une wolframite lacunaire avec un cation trivalent. Malheureusement, la présence d'impuretés (environ 13% massique) rend difficile l'étude de ses propriétés physiques.

## IV-2 Propriétés magnétiques

### IV-2-1 Propriétés magnétiques des wolframites

L'ion  $W^{6+}$  est diamagnétique ( $d^0$ ). La propriété magnétique ne peut donc être portée dans les matériaux  $AWO_4$  que par le cation  $A^{2+}$ . Or il se trouve que la structure wolframite est particulièrement adaptée pour accueillir différents ions de transition 3d divalents. Il existe pas moins de cinq matériaux  $AWO_4$  de type wolframite possédant des propriétés magnétiques ;  $(\text{Mn, Fe, Co, Ni ou Cu})WO_4$ . Tous ces matériaux, à l'exception de  $MnWO_4$  ont des comportements magnétiques similaires à basse température. Un ordre antiferromagnétique colinéaire commensurable s'instaure à la température de Néel  $T_N$  avec un vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$ . Les moments magnétiques sont dans le plan cristallographique  $ac$

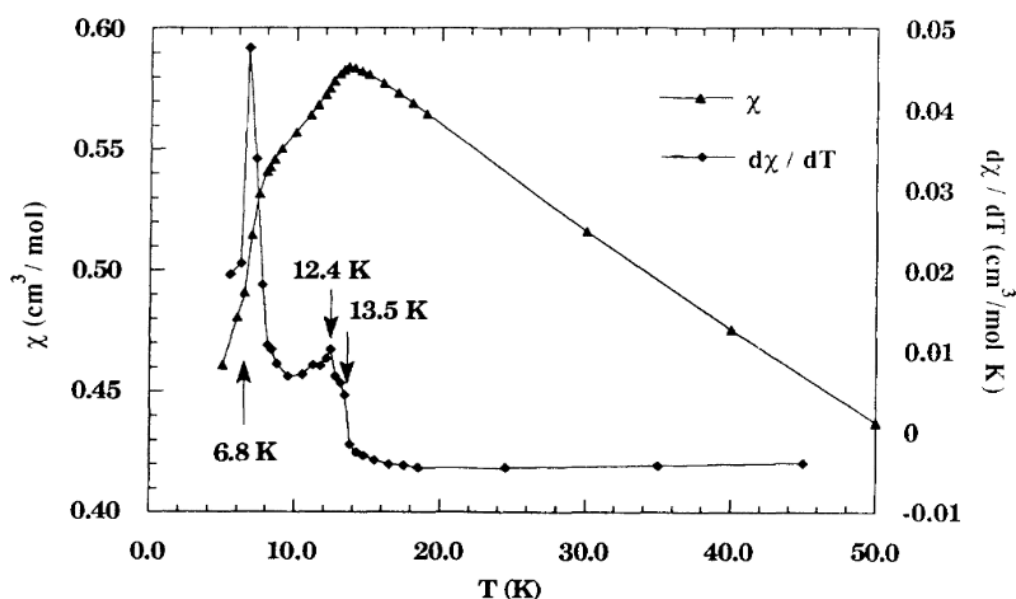
et sont inclinés d'un angle  $\varphi a$  par rapport à l'axe  $a$ .<sup>[60,61]</sup>  $T_N$  et  $\varphi a$  sont présentés dans le Tableau III. Aucun de ces deux paramètres ne semble directement relié à la taille du cation magnétique ou à la valeur du spin macroscopique  $S$ .

|                 | Fe | Co | Ni | Cu |
|-----------------|----|----|----|----|
| $T_N$ (K)       | 76 | 55 | 67 | 23 |
| $\varphi a$ (°) | 26 | 46 | 71 | 42 |

**Tableau III - Température de Néel ( $T_N$ ) et inclinaison par rapport à l'axe  $a$  ( $\varphi a$ ) dans le plan d'aimantation  $ac$  de l'axe d'aimantation facile des composés  $AWO_4$  (notés A).<sup>[60–64]</sup>**

#### IV-2-2 Propriétés magnétiques de $MnWO_4$

$MnWO_4$  se distingue des autres wolframites magnétiques. En effet, il ne possède pas moins de quatre différents domaines magnétiques accessibles lors d'une variation de température (Figure 13).



**Figure 13. La susceptibilité magnétique molaire de  $MnWO_4$  (triangles) et sa dérivée en fonction de la température (losanges), les flèches indiquent les températures de transition.<sup>[65]</sup>**

Le premier correspond au domaine paramagnétique observé au dessus de  $T_N = 13.5$  K. En dessous de  $T_N$  (aussi appelé  $T_3$ ) s'établit le premier domaine antiferromagnétique, noté **AF3**. Il s'agit d'un ordre à **modulation sinusoïdale** de l'amplitude de l'aimantation locale, colinéaire et incommensurable avec un vecteur de propagation  $k = (-0.214, 0.5, 0.457)$ . Les moments magnétiques sont orientés dans le plan cristallographique  $ac$  et sont inclinés d'un angle moyen  $\varphi a = 35^\circ$  par rapport à l'axe  $a$ . AF3 n'est stable que sur un domaine de température d'environ 1 K ; en effet, au refroidissement, il laisse place à la structure AF2 à la température  $T_2 = 12.3$  K. **AF2** est également un ordre antiferromagnétique incommensurable, avec le même vecteur de propagation que AF3, mais à **spirale hélicoïdale**, donc non-



centrosymétrique. En dessous de  $T_1 = 8$  K, AF2 disparaît au profit de AF1, un ordre antiferromagnétique colinéaire et commensurable avec un vecteur de propagation  $k = (0.25, 0.5, 0.5)$ . **AF1** reste un ordre antiferromagnétique frustré car il est constitué de séquences de **deux spins hauts suivis de deux spins bas** ( $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ) selon les directions  $a$  et  $c$  (les directions d'incommensurabilité de AF3 et AF2).<sup>[65]</sup> Le comportement magnétique de  $\text{MnWO}_4$  est résumé Figure 14.

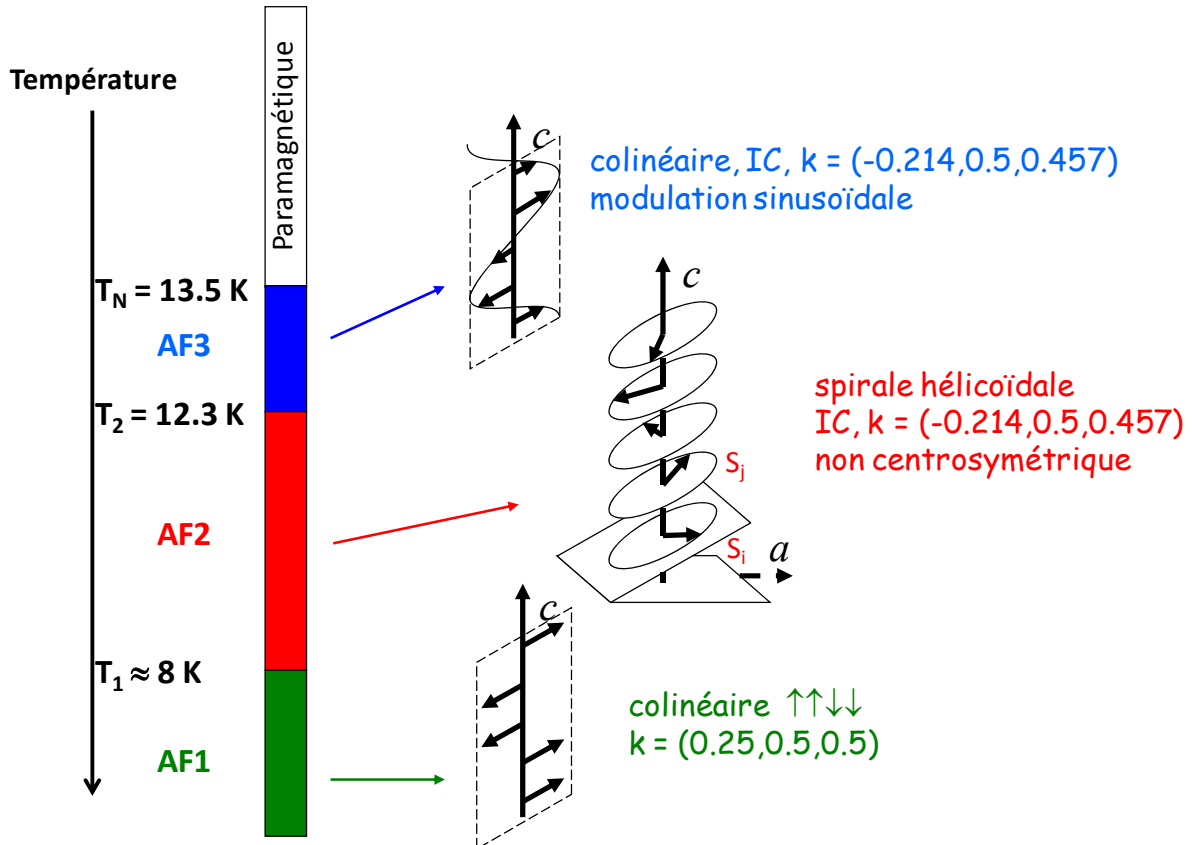
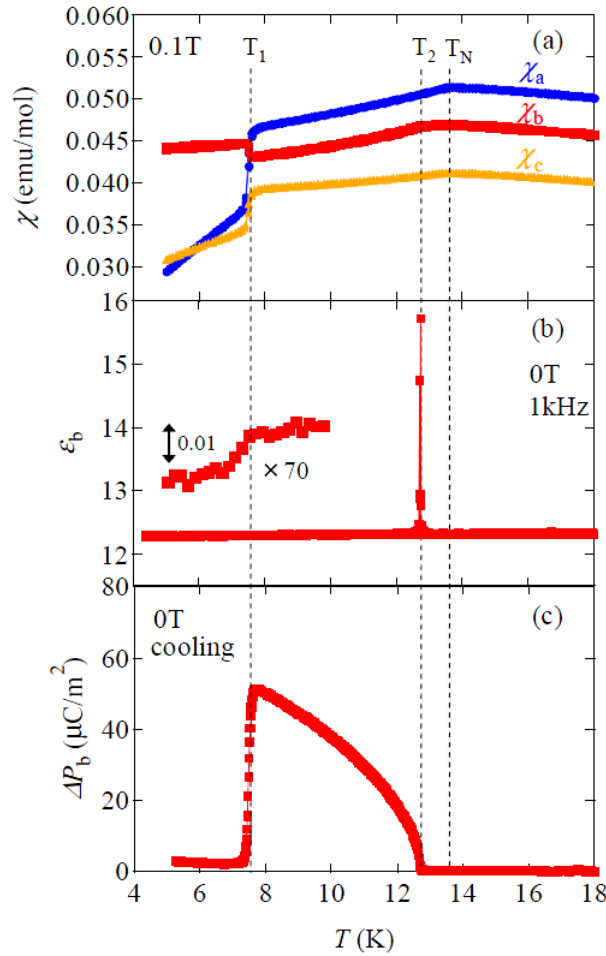


Figure 14. Représentation schématique des différents domaines magnétiques en température de  $\text{MnWO}_4$  en fonction de la température. L'arrangement des spins correspondant à chaque domaine est représenté le long de l'axe  $c$ .<sup>[65,66]</sup>

### IV-3 Propriété multiferroïque magnéto-électrique de $\text{MnWO}_4$

Le domaine AF2, dans lequel la structure magnétique est non-centrosymétrique, est ferroélectrique avec une polarisation maximum d'environ  $6.10^{-3} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .<sup>[67]</sup> Cette propriété, découverte en 2006<sup>[54,67,68]</sup>, est très cohérente avec la **théorie de la spirale de spins**<sup>[69,70]</sup> qui prédit une polarisation spontanée de faible amplitude selon l'axe  $b$ .<sup>[67,68]</sup> Cette théorie a été développée pour expliquer l'apparition de la polarisation électrique lors de l'arrangement des spins en hélice grâce à la non-centrosymétrie de ce type de phase magnétique. Considérée comme la clé du multiferroïsme, cet arrangement des spins a été très étudié. Des mesures de susceptibilité magnétique, de permittivité diélectrique et de courant pyroélectriques effectuées sur des monocristaux de  $\text{MnWO}_4$  sont présentées Figure 15. Ces mesures montrent l'apparition de la polarisation selon l'axe  $b$  à  $T_2$ , et sa disparition à  $T_1$ . A ces mêmes températures, deux accidents de la variation thermique de la constante diélectrique sont

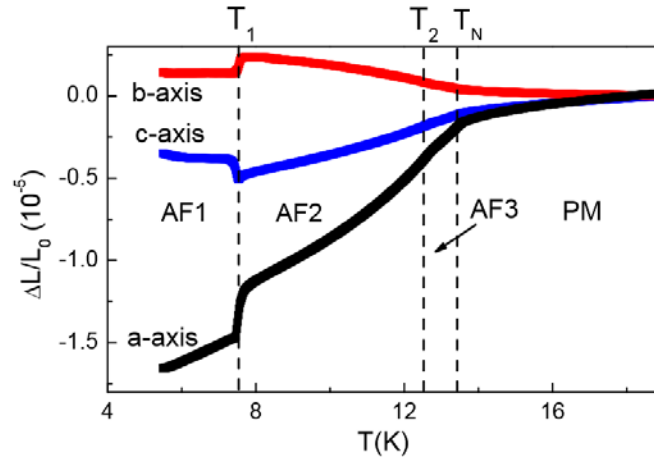
observés. D'autre part, dans l'état colinéaire AF1, en dessous de  $T_1$ , le comportement magnétique du matériau selon  $b$  est différent de ceux observés selon les axes  $a$  et  $c$  car cet axe  $b$  est perpendiculaire au plan qui contient l'axe d'aimantation facile.



**Figure 15. (a) Susceptibilité magnétique mesurée à 1000 G pour chaque axe cristallin en fonction de la température. (b) Constante diélectrique mesurée sous champ électrique  $E$  parallèle à l'axe  $b$  à 0 T. (c) Polarisation électrique parallèle à l'axe  $b$  à 0 T.<sup>[68]</sup>**

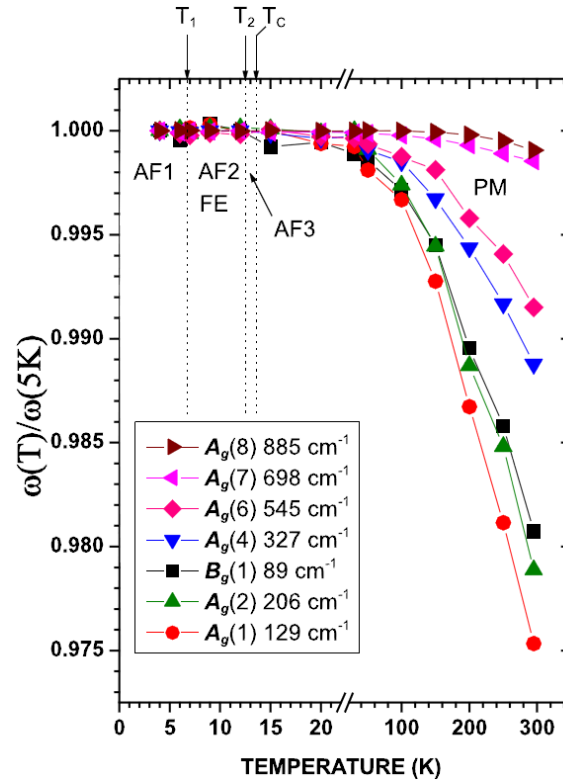
#### IV-3-1 Etudes structurales

Pour étudier les éventuelles déformations élastiques de la structure  $MnWO_4$  aux températures de transition, des mesures de dilatométrie ont été réalisées.<sup>[71]</sup> On peut voir sur la Figure 16 un changement de pente de la variation thermique de déformation relative  $\Delta L/L_0$  à  $T_N$ , et de brusques changements pour les directions  $a$ ,  $b$  et  $c$  à  $T_1$ . Ces phénomènes ont été attribués aux couplages magnéto-élastiques qui s'établissent lors du passage du désordre à un ordre de spin modulé à  $T_N$  puis du passage de l'ordre AF1 à l'ordre AF2 à  $T_1$ . Un tel phénomène n'est pas observé à  $T_2$ .



**Figure 16.** Evolution des déformations relatives  $\Delta L/L_0$  (avec  $L_0$  enregistrée à  $\approx 19$  K) d'un échantillon monocristallin de  $\text{MnWO}_4$  en fonction de la température.<sup>[71]</sup>

Afin de vérifier le caractère électronique ou displacif de la polarisation, des études Raman et IR en température ont été menées.<sup>[72,73]</sup> La Figure 17 présente l'effet de la contraction de la structure au refroidissement sur les positions relatives de quelques phonons observés en spectroscopie Raman. De 50 K à 2 K les positions des phonons ne varient plus de manière significative ce qui suggère qu'aucune des transitions magnétiques n'est associée à un changement structural à l'échelle locale, y compris dans le domaine ferroélectrique AF2. Si la polarisation a une origine displacive, la modification de la structure est donc très modérée.



**Figure 17.** Changement relatif ( $\omega(T)/\omega(5K)$ ) de certains pics observés par spectroscopie Raman (les modes  $A_g$  ainsi qu'un mode  $B_g$ ) en fonction de la température.

### IV-3-2 Interactions antiferromagnétiques

Des éléments importants de compréhension des propriétés de  $\text{MnWO}_4$  ont été trouvés dans les études expérimentales et numériques des interactions magnétiques isotropes  $J_{ij}$  entre spins portés par les cations  $\text{Mn}^{2+}$ .<sup>[74,75]</sup> Ces interactions sont très nombreuses, comme représentées Figure 18, et il est intéressant de noter que l'interaction de superéchange entre premiers voisins, notée  $J_1$ , est loin d'être la seule interaction antiferromagnétique à prendre en compte. La Figure 18 donne également les valeurs des  $J_{ij}$ .

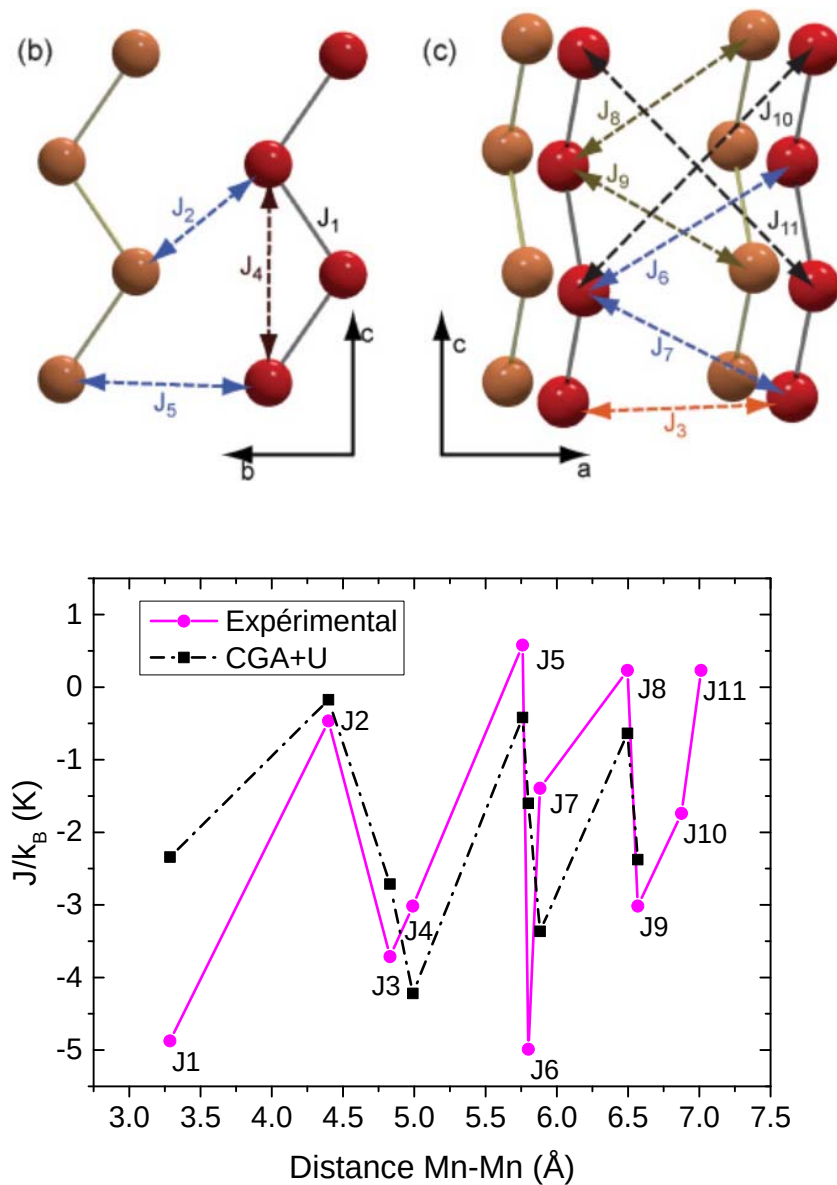


Figure 18. En haut : Les doubles flèches représentent les interactions  $J_{ij}$  entre  $\text{Mn}^{2+}$  intra et inter-chaînes dans le plan  $bc$  (gauche) et  $ac$  (droite). Seuls les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont représentés.<sup>[74]</sup> En bas : graphique comparant les valeurs expérimentales issues de mesures de diffusion inélastique des neutrons (violet) et les valeurs calculées (noir) des interactions d'échange  $J_{ij}$  représentées en haut.<sup>[75]</sup>

La structure cristalline en chaînes zigzag a un rôle très important. En effet la proximité des ions magnétiques seconds voisins favorise une interaction antiferromagnétique forte ( $J_4$ ) le long de l'axe  $c$  de propagation de ces chaînes. Cette topologie introduit une compétition entre les différentes interactions de superéchange et une frustration du système magnétique selon l'axe  $c$  mais aussi selon la direction  $a$ . On peut alors admettre aisément que, dans la compétition entre énergie d'interactions, énergie d'anisotropie magnétique (qui définit la direction de l'axe d'aimantation facile), et énergie d'agitation thermique, se glisse un aspect de **frustration magnétique**. Cette compétition conduit à trois différents ordres de spin dont un hélicoïdal et multiferroïque.<sup>[65,66]</sup>

Le terme d'énergie des interactions peut être abaissé par intervention du couplage magnéto-élastique qui participe donc, indirectement, au compromis qui doit être fait à une température donnée. C'est probablement le cas lors de la transition de l'état AF2 à l'état AF1, comme le suggère les expériences de dilatométrie ; les modifications de certaines interactions de superéchange provoquées par la déformation élastique du réseau ionique permet à l'anisotropie magnétique de l'ion  $Mn^{2+}$  d'être à nouveau, comme elle l'était dans AF3, satisfaite dans l'état colinéaire AF1. Cette anisotropie magnétique de type  $-D(S_z)^2$  est évaluée à  $D \approx 1$  K.<sup>[74,75]</sup>

#### IV-3-3 La déformation de la spirale de spins par l'interaction DM

Pourtant en 2012, des études ont montré qu'une spirale de spins **homogène** ne pouvait pas engendrer de ferroélectricité pour des raisons de symétrie.<sup>[76,77]</sup> Les origines de cet arrangement magnétique et de l'apparition de la polarisation sont donc à reconsidérer grâce, notamment, au rôle primordial de la structure cristalline de  $MnWO_4$ . En effet, la maille unitaire de  $MnWO_4$  possède une multiplicité de 2. Elle comprend donc deux atomes de manganèse qui vont constituer **deux sous-réseaux magnétiques** (Figure 19).

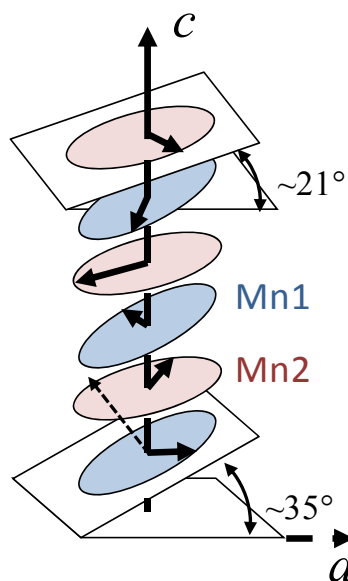


Figure 19. Représentation de la spirale de spin non-homogène le long de l'axe  $c$  avec le réseau I en bleu et le réseau II en rose et l'angle  $\alpha$  de l'axe facile d'aimantation par rapport à l'axe  $a$  associé à chacun.

C'est cette particularité de la structure qui va être à l'origine d'une **compétition** importante entre, les interactions de superéchange  $J_{ij}$ , et les interactions DM anisotropes qui s'établissent entre atome de Mn second voisins. Les **interactions d'échange** étant isotropes, elles tendent à ce que les deux sous-réseaux aient la **même chiralité**. Or la Figure 4 montre que **l'effet anisotrope DM** tend, au contraire, à ce que les deux sous-réseaux aient une **chiralité différente**. Les deux sous-réseaux deviennent de fait **non-équivalents** : dans l'un, les deux effets s'additionnent et dans l'autre, ils se soustraient. L'axe d'aimantation facile reste dans le plan  $ac$  mais l'angle  $\alpha$  entre l'axe  $a$  et l'axe d'aimantation facile ne serait plus le même selon le sous-réseau considéré. Il serait de  $35^\circ$  pour l'un et de  $21^\circ$  pour l'autre (Figure 19).<sup>[76]</sup> Chaque sous-réseau développe une polarisation à l'aide d'un ou plusieurs mécanismes évoqués précédemment. Leur résultante est non nulle dans l'état AF2. Le phénomène est assimilable à une ferroélectricité « faible » ou antiferroélectricité non compensée.

En conclusion, il est avéré que la propriété multiferroïque de  $\text{MnWO}_4$  est directement liée à la spirale de spins. La mise en place de cette spirale est due à la compétition entre les interactions de superéchange, l'anisotropie magnétique ionique et l'effet DM. Néanmoins, la nature de la polarisation est encore incertaine. Elle pourrait être d'origine purement électronique ou bien présenter une contribution de déplacement ionique très faible par effet DM inverse.

## **V- Substitutions chimiques dans $\text{MnWO}_4$**

Les caractéristiques de la structure magnétique AF2 de  $\text{MnWO}_4$  étant déterminantes pour l'observation de la propriété multiferroïque, des substitutions chimiques ont été réalisées pour moduler les paramètres magnétiques microscopiques qui en sont responsables (interactions et anisotropie). Il existe de nombreuses substitutions de  $\text{MnWO}_4$ . La plupart se font sur le site de  $\text{Mn}^{2+}$ , mais il existe également une substitution sur le site de  $\text{W}^{6+}$ . L'effet d'un champ magnétique sur les différents matériaux ne sera pas décrit car il sort du champ d'investigation choisi pour cette thèse.

### **V-1 Substitutions $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{WO}_4$**

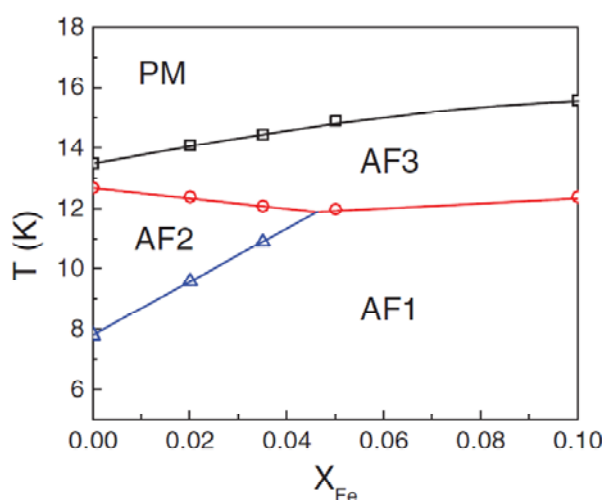
Chaque substitution sur le site de  $\text{Mn}^{2+}$  a ses particularités mais le fait même qu'elles soient possibles apporte une information importante sur la robustesse de la structure cristalline de  $\text{MnWO}_4$ . En effet, un nombre important de substitutions a été réalisée et les solutions solides peuvent aller jusqu'à 100% de substitution en conservant la structure wolframite. Deux types de substitutions ont été faites sur le site du  $\text{Mn}^{2+}$  ; les substitutions par un ion magnétique et les substitutions par un ion non-magnétique.

#### **V-1-1 Substitutions par un ion magnétique**

La taille des cations magnétiques 3d divalents étant plutôt proche en environnement octaédrique, la substitution de  $\text{Mn}^{2+}$  par ces derniers n'engendre pas une distorsion structurale forte. Ce genre de substitution est donc plutôt approprié à l'étude des propriétés magnétiques (et diélectriques) par la création de nouvelles interactions d'échange au sein de la structure.

### a) Substitution par l'ion $\text{Fe}^{2+}$

La substitution par l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est sans doute la plus évidente car elle a déjà été reportée comme non seulement possible mais complète entre les deux extrêmes  $\text{MnWO}_4$  et  $\text{FeWO}_4$  dans les minéraux autant naturels que synthétiques.<sup>[78,79]</sup> En effet, à l'origine, la wolframite est le nom donné par les minéralogistes au composé  $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$ . Lorsque le minéral est plus riche en fer, on l'appelle ferberite  $\text{FeWO}_4$  et lorsqu'il est plus riche en Mn, c'est l'huebnerite  $\text{MnWO}_4$  mais aucun des deux n'existe pur dans la nature. Le nom wolframite a ensuite été étendu à tous les matériaux isostructuraux  $\text{AWO}_4$  cités précédemment. La similarité de leur structure et, au contraire, la différence de leurs propriétés magnétiques (notamment l'existence ou non de la spirale de spin ferroélectrique) en fait un choix pertinent d'étude de substitution vis-à-vis du multiferroïsme. Les résultats qui vont suivre ont été reportés pour des échantillons monocristallins dont la méthode de synthèse bien qu'il s'agisse généralement de la fusion de zone n'est pas toujours reportée.



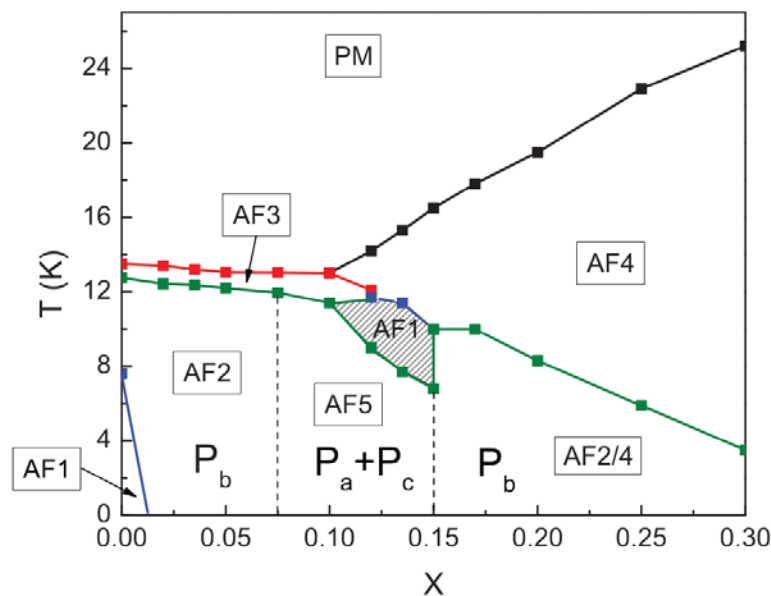
**Figure 20. Diagramme de phases magnétiques et multiferroïques de  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{WO}_4$  représentés pour le taux de substitution (jusqu'à  $x = 0.1$  uniquement) en fonction de la température (K).<sup>[80,81]</sup>**

Pour des champs magnétiques externes nuls ou faibles, on distingue plusieurs comportements magnétiques et diélectriques différents en fonction du taux de substitution  $x$ . Ces différents comportements sont représentés Figure 20.<sup>[80,82]</sup> **Pour  $0 \leq x < 0.05$** , la phase AF3 (sinusoïde de spins) est conservée et les températures de transition  $T_N$  (13.5 K) et  $T_2$  (12.3 K) ne semblent pas affectées. La phase AF2 phase incommensurable (spirale de spins) disparaît graduellement au profit de la phase commensurable AF1 ( $\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$ ), la température de transition  $T_1$  (8 K pour  $x = 0$ ) augmente donc jusqu'à presque atteindre  $T_2$ . **Pour  $0.05 \leq x < 0.12$** , la phase AF3 est conservée et les températures  $T_N$  et  $T_2$  augmentent

légèrement (respectivement 15.5 K et 13.5 K pour  $x = 0.1$ ). La phase AF2 a complètement disparue au profit de AF1. **Pour  $x = 0.12$** , à  $T = 19$  K, le premier ordre antiferromagnétique **AF4 apparaît**. Il s'agit d'un ordre équivalent à celui qui apparaît à 76 K pour  $\text{FeWO}_4$ . A  $T = 15.5$  K, un autre ordre se met en place sans pour autant évincer le premier, il s'agit de AF3. **Les deux ordres coexistent** jusqu'à 13.5 K où ils disparaissent au profit de AF1. On a donc conservation du comportement magnétique type  $\text{MnWO}_4$  AF3-AF1 observé pour  $x = 0.1$  mais avec l'apparition en plus d'un comportement magnétique type  $\text{FeWO}_4$  qui coexiste avec AF1. Bien qu'un phénomène de cette nature ait souvent plusieurs origines, cette coexistence est principalement due au fait que le couplage Fe-Fe soit beaucoup plus fort que le couplage Fe-Mn. Elle perdure jusqu'à  $x \approx 0.35$  où AF1 et AF3 disparaissent complètement et le comportement est alors uniquement de type  $\text{FeWO}_4$ .<sup>[78,83,84]</sup>

### b) Substitution par l'ion $\text{Co}^{2+}$

La substitution par l'ion  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ ) devrait également, tout comme par l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , être complète pour  $x$  de 0 à 1 puisque  $\text{CoWO}_4$  est isostructural de  $\text{MnWO}_4$ . Pour autant, elle n'est reportée que jusqu'à un taux de substitution maximale de 30% car à ce taux la structure magnétique devient de type  $\text{CoWO}_4$  uniquement. On admet qu'elle le reste jusqu'à  $x = 1$  comme dans le cas de  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{WO}_4$ .<sup>[81]</sup> Des études ont été menées tant sur poudres<sup>[85]</sup> que sur monocristaux<sup>[86]</sup> et leurs résultats sont parfaitement concordants. Le comportement magnétique et multiferroïque de la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$  est résumée Figure 21.



**Figure 21. Diagramme de phases magnétiques et multiferroïques de  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$  représentés pour le taux de substitution en fonction de la température (K). Les phases ferroélectriques comportent la mention  $P_{a, b}$  ou  $c$  où a, b et c désigne l'axe d'orientation de la polarisation.**

Contrairement à la substitution par  $\text{Fe}^{2+}$ , la phase AF2 n'est pas déstabilisée par l'introduction du cobalt. Au contraire, c'est la phase AF1 qui disparaît complètement au profit de AF2 pour  $x < 0.02$ . A  $x = 0.12$ , l'ordre antiferromagnétique AF4 de type  $\text{CoWO}_4$  apparaît à  $T = 15$  K, il est concomitant avec la disparition de AF3, jusque là peu affecté par la



substitution et l'apparition d'une phase AF1 intermédiaire. Cette phase disparaît à  $x = 0.15$ . Pour les taux de substitutions plus élevés, la température de transition entre la phase paramagnétique (PM) et AF4 augmente. **AF4 coexiste avec AF2** à partir de la température de transition  $T_2$ , cette dernière décroissant avec le taux de substitution jusqu'à ce qu'AF2 disparaisse pour  $x > 0.3$ .<sup>[81,85–88]</sup>

La polarisation présente dans AF2 est majoritairement dirigée selon l'axe  $b$  (perpendiculaire au plan d'aimantation facile  $ac$ ). Or pour un domaine de substitution compris entre  $x = 0.075$  et  $x = 0.15$ , un phénomène original a lieu : **la polarisation change d'orientation**. Elle a alors une composante selon  $a$  et une autre selon  $c$ . La nouvelle phase est noté **AF5**. De nombreuses hypothèses, basées notamment sur la différence entre les angles d'axes d'aimantation facile par rapport à l'axe  $a$  pour AF2 et AF4, ont été avancées pour expliquer ce phénomène qui reste encore mal compris.<sup>[89,90]</sup>

### c) Substitution par l'ion $\text{Ni}^{2+}$

Cette substitution a été reportée en 2012.<sup>[91]</sup> Mais les propriétés physiques de la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$  n'ont été étudiées qu'en 2014.<sup>[92]</sup> Les échantillons ont alors été synthétisés par la méthode des flux et la solution solide a été explorée jusqu'à  $x = 0.3$  ( les différents taux de substitutions ont été validés par analyse microsonde ).<sup>[92]</sup> On peut en retenir deux phénomènes principaux. Tout d'abord, comme dans le cas de la substitution par  $\text{Co}^{2+}$ , la phase AF1 est supprimée au profit de AF2 pour  $x < 0.1$  et la phase AF4 type  $\text{NiWO}_4$  apparaît dès  $x \approx 0.15$  à  $T \approx 20$  K. Il y a alors coexistence de AF4 et AF2 à partir de  $T_2$ . Le deuxième phénomène touche la polarisation de la phase AF2. Sa valeur absolue décroît fortement pour  $x > 0.1$  et elle change de signe pour  $x \approx 0.15$ . Bien qu'extrêmement faible (moins de  $5.10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), elle redevient positive pour  $x \approx 0.3$ . Là encore, les auteurs avancent la différence entre les angles  $\varphi_a$  des phases AF2 et AF4 comme origine probable de la perturbation de la polarisation.

### d) Substitution par l'ion $\text{Ru}^{4+}$

La substitution d'une partie de  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{Ru}^{4+}$  se démarque des autres par le fait que le ruthénium ne soit pas divalent, d'où l'introduction de lacunes dans la structure, et par le fait que  $\text{Ru}^{4+}$  soit un ion 4d. La solution solide est de formule  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_{x/2}\square_{x/2}\text{WO}_4$ .<sup>[93]</sup> Elle a été reportée pour des échantillons polycristallins jusqu'à  $x = 0.2$ . On remarque l'étonnante **robustesse de la structure  $\text{MnWO}_4$** , une particularité déjà remarquée dans la famille des wolframites avec le matériau  $\text{Sc}_{0.67}\square_{0.33}\text{WO}_4$ . Néanmoins, la structure a été peu étudiée ; par contre, les propriétés physiques l'ont été plus en détail. Les études indiquent une stabilisation de la phase AF2 par rapport à AF1 lorsque  $x$  augmente avec un domaine de substitution permettant la coexistence des deux phases à basse température. AF3 ne serait pas affectée par la substitution. Néanmoins, ces résultats sont à confirmer car les diagrammes de phases magnétiques donnés sous la forme  $T = f(x)$  pour  $H = 0$  T et  $T = f(H)$  pour  $x = 0.05$  et  $0.15$  se contredisent.

### e) Conclusion sur les substitutions magnétiques

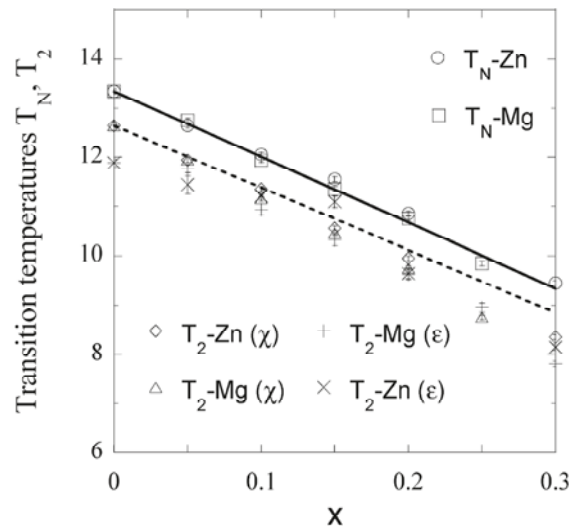
Les substitutions de  $\text{MnWO}_4$  sur le site du manganèse par un ion magnétique sont nombreuses car elles entraînent de nouveaux comportements magnétiques complexes. Ces comportements font toujours l'objet d'études car ils sont **une source d'informations particulièrement précieuses sur les structures magnétiques de  $\text{MnWO}_4$** . Il est intéressant de noter par exemple que seule la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{WO}_4$  stabilise la phase antiferromagnétique commensurable  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  AF1 alors que les autres substitutions stabilisent la phase multiferroïque spirale de spins AF2. Ces observations sont en bon accord avec les calculs effectués sur les phases magnétiques de  $\text{MnWO}_4$  qui concluent que les phases **AF1 et AF2** sont en effet **très proches en termes d'énergie**.<sup>[76]</sup> On comprend alors aisément qu'un changement dans les interactions d'échange et l'anisotropie magnétique sur le site substitué, même très faible puisse favoriser le basculement de l'une à l'autre voire la disparition totale de l'une par rapport à l'autre. Néanmoins, il reste de nombreuses questions. Le fait, par exemple, que ce soit AF2 qui soit le plus souvent favorisée ou encore le fait que la phase AF3, la sinusoïde de spins, semblent particulièrement peu affectée par la substitution magnétique.

### V-1-2 Substitutions par un ion non-magnétique

Ce type de substitution est également appelé **dilution magnétique**. En effet, le principe de remplacer un ion magnétique par un ion sans spin non-apparié supprime des interactions d'échange à l'échelle locale amenant un système « moins » magnétique en moyenne.

#### a) Substitution par les ions $\text{Mg}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$

En 1973, Obermayer est le premier à s'intéresser à une dilution magnétique de  $\text{MnWO}_4$  à travers la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$ .<sup>[84]</sup> Il observe la **décroissance de la température de transition** antiferromagnétique  $T_N$ . En 2009 des échantillons céramiques ont été obtenus avec deux ions non-magnétiques différents:  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  dans le but cette fois d'étudier la propriété multiferroïque de  $\text{MnWO}_4$ .<sup>[94]</sup> Puis en 2011, des monocristaux de  $\text{MnWO}_4$  substitués par  $\text{Zn}^{2+}$  ont été étudiés.<sup>[95]</sup> Les résultats sont concordants. On observe en premier lieu **la perte de  $T_1$  dès  $x = 0.05$  mais une persistance de  $T_N$  et  $T_2$  malgré leur décroissance drastique** lorsque  $x$  augmente. Le fait que cette décroissance en fonction de  $x$  soit linéaire (Figure 22) suggère que la distribution des ions non-magnétiques est aléatoire et crée un effet moyen sur toute la structure. L'existence d'**interactions d'échange** à longue portée permet la conservation des transitions magnétiques même si les températures de transition diminuent. En effet, comme vu précédemment Figure 18, les interactions sont très nombreuses et fortement antiferromagnétiques même dans le cas d'interactions interchaînes. **Elles stabilisent la structure magnétique malgré l'introduction d'ions non-magnétiques jusqu'à 50 %.**



**Figure 22.** Les températures de transition de la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}(\text{Mg,Zn})_x\text{WO}_4$  tracées en fonction du taux de substitution  $x$ .  $T_N$  et  $T_2$  ( $\chi$ ) sont les températures déterminées par mesures magnétiques et  $T_2$  ( $\epsilon$ ) sont celles déterminées par mesures diélectriques. Les lignes solide et pointillée correspondent à des modèles de dilution magnétique.<sup>[94]</sup>

#### b) Substitution par l'ion $\text{In}^{3+}$

C'est le deuxième exemple de substitution par un ion non-divalent. Il s'agit de l'étude de la solution solide  $\text{Mn}_{1-3x}\text{In}_{2x}\square_x\text{WO}_4$  pour  $0 \leq x \leq 0.11$ .<sup>[96]</sup> L'indium est au **degré d'oxydation +III**, d'où la création de lacunes. La caractérisation de la structure par DRX et spectroscopie Raman montre que la structure se distord mais demeure de type wolframite. L'**apparition de lacunes** sur le site du manganèse entraîne une redistribution moyenne des longueurs M-O ce qui a pour conséquence un renforcement des liaisons W-O. Ce phénomène permet à la structure  $\text{MnWO}_4$  d'accepter jusqu'à **33% de lacunes sur le site de  $\text{Mn}^{2+}$** . Cependant, il n'existe à ce jour qu'une seule publication faisant état de cette substitution et elle est entièrement dédiée à l'étude structurale de la solution solide.<sup>[96]</sup> Les propriétés physiques n'ont pas encore été investiguées.

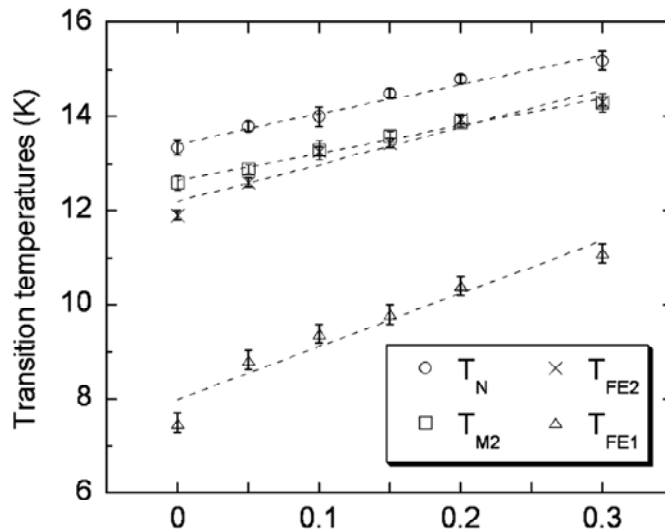
#### c) Conclusion sur la dilution magnétique

On avait déjà pu remarquer la résistance de la structure wolframite à l'introduction de lacunes et la substitution par  $\text{In}^{3+}$  le confirme encore. Or dans ce type de substitution, **les ions non-magnétiques vont s'apparenter à des lacunes** dans les différentes structures magnétiques de  $\text{MnWO}_4$ . On confirme alors ce que l'on avait pressenti avec les substitutions magnétiques. **AF1 est beaucoup plus sensible à la dilution magnétique** que les autres phases. C'est donc certainement l'ordre magnétique **le moins robuste**, peut-être parce qu'il fait intervenir le couplage magnéto-élastique. AF2 prend donc le pas sur AF1 bien que la température de transition  $T_2$  diminue lorsque le taux de substitution augmente. **AF3 est, pour la première fois, affecté par la substitution**. Bien que cette mise en ordre magnétique continue à exister et que l'étendue de son domaine de température soit conservée, la température de mise en ordre  $T_N$  diminue lorsque le taux de substitution augmente.

Des tests ont été effectués lors de la thèse de Marjorie Albino<sup>[97]</sup> pour des substitutions par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  mais, ces substitutions sont encore à l'état d'essais préliminaires.

## V-2 La substitution $\text{MnW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$

Cette substitution reste pour l'instant **la seule sur le site de  $\text{W}^{6+}$** .<sup>[98]</sup> Elle présente deux points distincts intéressants à étudier. Tout d'abord  $\text{Mo}^{6+}$  est un ion  $d^0$ , comme  $\text{W}^{6+}$ , et leurs rayons ioniques sont très proches ; la substitution semble donc favorisée. Pourtant,  $\text{MnMoO}_4$ , synthétisé à pression ambiante n'a pas la même structure cristallographique que  $\text{MnWO}_4$ . La substitution peut être réalisée dans la structure  $\text{MnWO}_4$  pour des faibles taux de substitution. En effet, la solution solide  $\text{MnW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  a été synthétisée sous formes d'échantillons céramiques pour  $0 \leq x \leq 0.3$ . Au-delà de ce taux maximal, **un biphasage** avec la structure  $\text{MnMoO}_4$  a été mise en évidence.



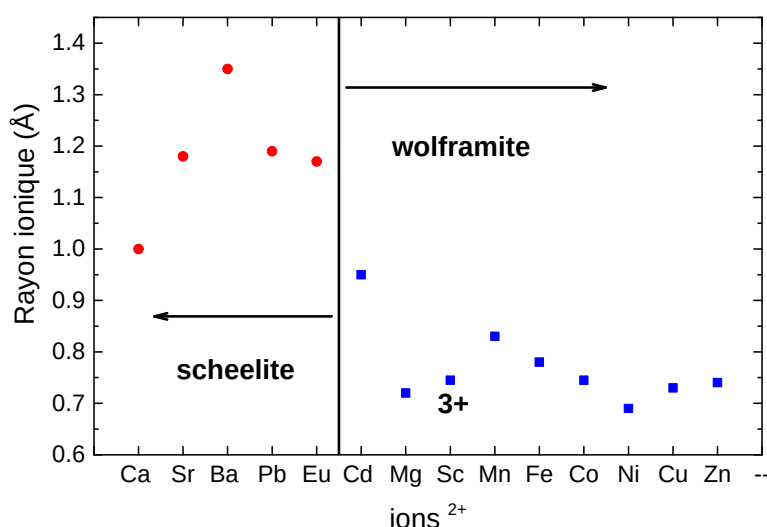
**Figure 23. Les températures de transition de la solution solide  $\text{MnW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  tracées en fonction du taux de substitution  $x$ .  $T_N$  et  $T_{M2}$  sont les températures déterminées par mesures magnétiques et  $T_{FE2}$  et  $T_{FE1}$  sont celles déterminées par mesures électriques. Les pointillés sont des guides pour les yeux.**

Le deuxième intérêt de la substitution est la **différence d'électronégativité** des deux ions. En effet,  $\text{Mo}^{6+}$  étant légèrement moins électronégatif que  $\text{W}^{6+}$ , la liaison  $\text{Mo-O}$  est plus ionique que la liaison  $\text{W-O}$ . Or par effet inductif, la liaison  $\text{Mn-O}$  s'en retrouve plus covalente. Cet effet de la substitution devrait se répercuter directement sur les propriétés magnéto-électriques en **renforçant le superéchange  $\text{Mn-O-Mn}$** . Là encore, l'hypothèse est validée. La Figure 23 montre l'augmentation des températures de transition  $T_N$ ,  $T_2$  et  $T_1$ . Leurs évolutions sont linéaires et parallèles. D'autre part, la température  $T_2$  étant la température de transition vers le domaine multiferroïque, elle a pu être déterminée par mesures de susceptibilité magnétique et de permittivité diélectrique. Les valeurs concordent.

### V-3 Comparaison des substitutions d'un point de vue structural

Malgré des études Raman en température de quelques matériaux  $Mn_{1-x}M_xWO_4$  (3%  $Fe^{2+}$ , 15%  $Co^{2+}$  et 7%  $Ni^{2+}$ )<sup>[91,99]</sup>, l'étude de la structure cristallographique est parfois négligée au profit de la structure magnétique. Pourtant, c'est la structure cristallographique qui entraîne la frustration magnétique dans  $MnWO_4$ . Les substitutions peuvent notamment faire varier les paramètres de maille et le volume majoritairement à cause de la **différence de rayon ionique**<sup>[100,101]</sup> entre  $Mn^{2+}$  ou  $W^{6+}$  et l'ion substituant.

Dans les matériaux de formule  $AWO_4$ , le rayon ionique de l'ion A détermine la cristallisation dans une structure scheelite ou wolframite. Exception faite de  $Cd^{2+}$ , dont le rayon ionique est à la limite de la transition de phase avec les scheelites,  $Mn^{2+}$  possède le plus grand rayon ionique de la famille des wolframites (Figure 24). On peut donc en conclure à une **contraction de la maille** lors de la substitution, quel que soit l'ion introduit. Certaines publications font état de cette diminution des paramètres de maille lorsque le taux de substitution augmente. Elle semble toucher tous les paramètres de maille et être linéaire même dans le cas de la solution solide  $MnW_{1-x}Mo_xO_4$  où les rayons ioniques de  $W^{6+}$  et  $Mo^{6+}$  sont identiques à 0.01 Å près.<sup>[84,85,93-96]</sup>



**Figure 24. Graphique représentant la taille des ions de degré d'oxydation 2+ (exception faite du  $Sc^{3+}$ ) issue de la table des rayons ioniques effectifs de Shannon<sup>[100,101]</sup> et leur structure cristalline associée.**

Dans le cas particulier des substitutions par  $Ru^{4+}$ , les paramètres de maille, que l'on aurait pu penser très affectés par l'introduction de  $x/2$   $Ru^{4+}$  de rayon ionique 0.62 Å et  $x/2$  lacunes à la place de  $x$   $Mn^{2+}$  de rayon ionique 0.83 Å, semblent au contraire assez stables et la maille se contracte assez peu.<sup>[93]</sup> La substitution par  $In^{3+}$  ( $r_{ionique} = 0.8$  Å), pourrait même créer un phénomène inverse à la tendance générale puisque les paramètres de maille semblent augmenter lorsque  $x$  augmente. La tendance se dégage malgré de gros écarts à la linéarité. L'évolution des longueurs de liaisons et des angles M-O-M' en serait l'explication.<sup>[96]</sup>

Dans les solutions solides amenant une contraction de la maille, on s'attend à un renforcement des liaisons et donc des interactions. Mais au vu de la diversité des comportements magnétiques décrits plus haut, **les changements structuraux induits par les substitutions paraissent négligeables dans l'interprétation des propriétés physiques**. C'est la raison pour laquelle la substitution de  $Mn^{2+}$  par  $Cu^{2+}$  dans  $MnWO_4$  a été étudiée lors de cette thèse. En effet, on a vu précédemment que  $CuWO_4$  avait un statut particulier au sein de la famille des wolframites. Il est considéré comme isostructural de  $(Fe,Mn)WO_4$  du fait de ses chaînes en zigzag d'octaèdres  $CuO_6$  qui alternent avec des chaînes  $WO_6$ , pourtant sa maille est de symétrie triclinique. C'est la déformation des octaèdres  $CuO_6$  par effet Jahn-Teller qui en est la cause.<sup>[102]</sup> La conséquence de l'effet Jahn-Teller est l'apparition de deux liaisons Cu-O longues et quatre liaisons Cu-O courtes dans l'octaèdre et l'aspect coopératif du phénomène entraîne l'abaissement de symétrie de la maille.

## **VI- Propriétés multiferroïques des nanoparticules**

La diminution de la taille d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique peut avoir de grandes conséquences sur ses propriétés physiques. Le domaine du nanométrique, au-delà de l'intérêt de la miniaturisation est devenu un champ d'innovation en soi. Deux approches de synthèse sont possibles, l'approche **top down** (obtention de nano-objets ou nanostructures à partir d'un macro-objet) et l'approche **bottom up** (assemblage d'entités atomiques ou moléculaires jusqu'à l'obtention d'un nano-objet). De très nombreuses techniques ont été développées dans chacune de ces approches.<sup>[103,104]</sup> Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules obtenues par **l'approche bottom up**.

La synthèse de nanoparticules multiferroïques est un défi actuel, la miniaturisation étant un des enjeux majeurs dans le domaine de l'électronique. Or, le fait que l'ordre magnétique et la ferroélectricité sont des phénomènes coopératifs sous-entend qu'une certaine **longueur de cohérence est nécessaire pour la mise en ordre des spins et des dipôles**. Cette longueur caractéristique détermine la taille minimale d'une nanoparticule avant dégradation, modification ou disparition de ces propriétés ; elle est très différente selon la propriété considérée.

### **VI-1 Nanoparticules ferroélectriques**

Des nano-objets à transition ferroélectrique seraient particulièrement appréciés pour le stockage de l'information car les mémoires ferroélectriques (FeRAM ou FRAM) sont peu coûteuse en énergie et possèdent un cycle de polarisation/dépolarisation très robuste. De nombreuses études ont donc été menées pour élaborer des nanostructures 0D (nanoparticules), 1D (nanofils ou nanotubes), 2D (films minces), ou 3D (assemblages de nanofils ou tubes alignés). Elles suggèrent qu'une structuration anisotrope favorise la conservation voire l'exaltation de la transition ferroélectrique.<sup>[105]</sup> Les propriétés physiques des nanoparticules, malgré le développement de voies de synthèse permettant l'obtention de très nombreuses

morphologies, semblent être **rapidement affectées par la diminution en taille**. Un des problèmes majeurs reste la difficulté de réaliser des mesures diélectriques sur des nano-objets 0D. En effet, l'obtention **d'une surface dense** pour mesurer la permittivité diélectrique nécessite un « frittage » systématique des nanoparticules. Or, il est très difficile d'obtenir une céramique dense sans altérer la taille des nanoparticules, par croissance granulaire, au cours du traitement thermique.

Si on s'intéresse à l'exemple du matériau  $\text{BaTiO}_3$ , un des systèmes ferroélectriques les plus étudiés, la limite de taille d'une particule isotrope avant la décroissance de la température de transition ferroélectrique est d'environ 140 nm. Les propriétés ferroélectriques se dégradent ensuite jusqu'au diamètre critique de 37 nm, la température de Curie  $T_c$  des nanoparticules est alors environ moitié plus faible que celle du matériau massif ( $\approx 120^\circ\text{C}$  initialement<sup>[106]</sup>). Les particules de diamètre inférieur au diamètre critique ne présentent plus de transition.<sup>[107]</sup> De manière générale, on peut considérer que la **taille minimale** de nanoparticules ferroélectriques avant dégradation des propriétés diélectriques se situe autour de **100-200 nm**.

## VI-2 Nanoparticules (anti)ferromagnétiques

Les nanoparticules magnétiques ont trouvé leur application dans de nombreux domaines (catalyse<sup>[108]</sup>, biomédical<sup>[109]</sup>, stockage de l'information<sup>[110]</sup>...). Elles sont d'autant plus étudiées que la diminution de la taille des particules peut entraîner l'apparition de nouveaux comportements magnétiques dynamiques (superparamagnétisme). Mais le point fort de ces nano-objets est la persistance des propriétés magnétiques jusqu'à des **diamètres critiques extrêmement petits**. Typiquement, la température de transition magnétique **commence à être affectée à partir de 30 à 50 nm de diamètre** selon les systèmes et **disparaît pour des diamètres inférieurs à 10 nm**.<sup>[111]</sup>

## VI-3 Nanoparticules multiferroïques

Le matériau  $\text{BiFeO}_3$ , multiferroïque de type I, sous forme de nanoparticules a fait l'objet de plusieurs études. Lors d'une diminution de la taille, la température de transition magnétique commence à être affectée pour des diamètres de nanoparticules de 30 nm environ et elle disparaît pour un diamètre d'environ 10 nm.<sup>[112]</sup> En revanche, la température de transition ferroélectrique est très affectée dès 130 nm, tout comme la valeur de la constante diélectrique qui décroît fortement et celle des pertes diélectriques qui augmentent quand la taille diminue. Le tout est dû à la fois à l'apparition de lacunes d'oxygène et à l'augmentation des contraintes internes qui défavorisent le changement de phase structural. Néanmoins, une étude récente fait état d'une activité ferroélectrique dans des nanoparticules de  $\text{BiFeO}_3$  avec une taille moyenne de grains de 40 nm grâce à un frittage par procédé spark plasma sintering (SPS).<sup>[113]</sup> La mise en ordre des dipôles semble donc beaucoup plus affectée par la diminution de la taille des particules que par la mise en ordre des spins. Il est vrai que ces derniers sont globalement moins dépendants des changements de phase structural et donc de la stabilité de



la structure que des dipôles électriques. Un autre point très pénalisant pour la ferroélectricité est que, le rapport surface/volume augmentant, le nombre de lacunes d'oxygène peut également avoir une forte tendance à augmenter. C'est le cas pour la plupart des pérovskites par exemple.

Dans ce contexte, notre but était d'étudier la capacité d'un matériau multiferroïque de type II, comme  $\text{MnWO}_4$ , dans lequel la ferroélectricité est directement induite par le magnétisme, à **conserver une transition multiferroïque à la même température que celle du matériau massif**, pour une taille de particule à la fois supérieure à celle de la dégradation magnétique ( $\approx 30$  nm) et inférieure à celle de la dégradation ferroélectrique ( $\approx 140$  nm).

## **VII – Conclusion**

Dans ce chapitre introductif, les différents aspects des propriétés physiques étudiées lors de cette thèse ont été présentés, ainsi que le matériau  $\text{MnWO}_4$  qui est au cœur des deux principales études menées : la substitution de cations  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{Cu}^{2+}$  et la diminution de la taille du matériau jusqu'à l'échelle nanométrique. Le deuxième chapitre décrira donc les voies de synthèse utilisées pour obtenir les solutions solides  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  ainsi que les implications structurales, magnétiques et diélectriques de la substitution. Le troisième chapitre décrira la synthèse et la caractérisation structurale de nanoparticules  $\text{MnWO}_4$  de morphologie contrôlée. Les intermédiaires réactionnels solides mis en jeu, ayant un impact sur la morphologie des nanoparticules finales, ont également été isolés et caractérisés. Enfin, le quatrième chapitre abordera l'obtention grâce au procédé SPS de pastilles denses à partir des nanomatériaux synthétisés et les propriétés magnétiques et diélectriques des échantillons obtenus.



## Références

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley New York, **1976**.
- [2] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer Verlag, **1986**.
- [3] F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Compounds*, Chapman And Hall, London, **1973**.
- [4] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- [5] A. O. Polyakov, A. H. Arkenbout, J. Baas, G. R. Blake, A. Meetsma, A. Caretta, P. H. van Loosdrecht, T. T. Palstra, *Chem. Mater.* **2011**, 24, 133–139.
- [6] W. Heisenberg, *Z. Für Phys.* **1928**, 49, 619–636.
- [7] A. V. Shubnikov, *USSR Acad. Sci. Mosc.* **1951**.
- [8] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1950**, 79, 350–356.
- [9] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **1955**, 100, 564.
- [10] D. Lebeugle, *Etude de La Coexistence Du Magnétisme et de La Ferroélectricité Dans Les Composés Multiferroïques BiFeO<sub>3</sub> et Bi<sub>0.45</sub>Dy<sub>0.55</sub>FeO<sub>3</sub>*, Université Paris Sud-Paris XI, **2007**.
- [11] I. E. Dzialoshinskii, *Sov. Phys. JETP-USSR* **1957**, 5, 1259–1272.
- [12] T. Moriya, *Phys. Rev.* **1960**, 120, 91.
- [13] M. Maglione, R. Decourt, *Tech. Ing. Propr. Électr. Electrochim.* **2015**, base documentaire : TIB336DUO.
- [14] E. J. Murphy, S. O. Morgan, *Bell Syst. Tech. J.* **1937**, 16, 493–512.
- [15] B. K. P. Scaife, *Principles of Dielectrics*, OUP Oxford, **1998**.
- [16] H. Fröhlich, A. Maradudin, *Phys. Today* **2009**, 12, 40–42.
- [17] R. Coelho, *Physics of Dielectrics for the Engineer*, Elsevier, **2012**.
- [18] K. Aizu, *Phys. Rev. B* **1970**, 2, 754.
- [19] P. Curie, *J Phys Theor Appl* **1894**, 3, 393–415.
- [20] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics: Vol.: 8: Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, **1960**.
- [21] I. E. Dzyaloshinskii, *On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets*, Soviet Physics JETP, **1959**.
- [22] D. N. Astrov, *The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics*, JETP, **1960**.
- [23] H. Schmid, *Ferroelectrics* **1994**, 162, 317–338.
- [24] D. Khomskii, *Physics* **2009**, 2, 1–8.
- [25] G. Rogez, N. Viart, M. Drillon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1921–1923.
- [26] X. Wu, Y. Cai, Q. Xie, H. Weng, H. Fan, J. Hu, *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 134413.
- [27] L. Zhao, T.-L. Hung, C.-C. Li, Y.-Y. Chen, M.-K. Wu, R. K. Kremer, M. G. Banks, A. Simon, M.-H. Whangbo, C. Lee, et al., *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2469–2473.
- [28] E. Pardo, C. Train, H. Liu, L.-M. Chamoiseau, B. Dkhil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S. Ohkoshi, et al., *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8481–8485.
- [29] N. Ortega, A. Kumar, J. F. Scott, R. S. Katiyar, *ArXiv Prepr. ArXiv14031838* **2014**.
- [30] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 031101.
- [31] I. E. Chupis, *Fiz. Nizk. Temp.* **2010**, 36, 597–612.
- [32] A. G. Zhdanov, A. K. Zvezdin, A. P. Pyatakov, T. B. Kosykh, D. Viehland, *Phys. Solid State* **2006**, 48, 88–95.
- [33] R. Jarrier, *Influence de La Stoechiométrie Sur Les Propriétés Physiques Du Multiferroïque BiFeO<sub>3</sub>*, Université Paris Sud-Paris XI, **2012**.
- [34] J. van den Brink, D. I. Khomskii, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, 20, 434217.
- [35] D. V. Efremov, J. Van Den Brink, D. I. Khomskii, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 853–856.
- [36] D. I. Khomskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, 306, 1–8.

- [37] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6694–6709.
- [38] J. B. Goodenough, J. M. Longo, *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds, Landolt-Bornstein*, Springer-Verlag, New York, **1970**.
- [39] T. Mitsui, S. Nomura, M. Adachi, J. Harada, T. Ikeda, E. Nakamura, E. Sawaguchi, T. Shigenari, Y. Shiozaki, I. Tatsuzaki, et al., *Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 16: Ferroelectrics and Related Substances, Subvol. a: Oxides, Hellwege, K.-H., Hellwege, AM*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer, **1981**.
- [40] W. J. Merz, *J. Appl. Phys.* **1956**, *27*, 938–943.
- [41] Y. N. Venevtsev, V. V. Gagulin, *Ferroelectrics* **1994**, *162*, 23–31.
- [42] N. Lampis, C. Franchini, G. Satta, A. Geddo-Lehmann, S. Massidda, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 064412.
- [43] L. W. Martin, D. G. Schlom, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2012**, *16*, 199–215.
- [44] G. Lebedev, Composites Multiferroïques Pour Dispositifs Magnéto-électriques Intégrés, Université de Grenoble, **2012**.
- [45] B. B. Van Aken, T. T. Palstra, A. Filippetti, N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 164–170.
- [46] N. Ikeda, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 434218.
- [47] K. Yamauchi, T. Fukushima, S. Picozzi, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 212404.
- [48] I. E. Chupis, *Trav. Non Publ. Dispon. Sur Arch. Ouverte Arch. ArXiv Httparxivorg Prepr. ArXiv10122024* **2010**.
- [49] Y. Tokura, S. Seki, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1554–1565.
- [50] A. Malashevich, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 037210.
- [51] Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 097205.
- [52] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature* **2003**, *426*, 55–58.
- [53] G. Lawes, M. Kenzelmann, C. Broholm, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 434205.
- [54] O. Heyer, N. Hollmann, I. Klassen, S. Jodlauk, L. Bohaty, P. Becker, J. A. Mydosh, T. Lorenz, D. Khomskii, *ArXiv Prepr. Cond-Mat0608498* **2006**.
- [55] K. Singh, A. Maignan, C. Simon, C. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 172903.
- [56] K. Taniguchi, N. Abe, S. Ohtani, H. Umetsu, T. Arima, *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 031301.
- [57] J. Macavei, H. Schulz, *Z. Für Krist.-Cryst. Mater.* **1993**, *207*, 193–208.
- [58] L. Kihlborg, E. Gebert, *Acta Crystallogr. B* **1970**, *26*, 1020–1026.
- [59] T. Varga, J. F. Mitchell, J. Wang, L. G. Arnold, B. H. Toby, C. D. Malliakas, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1567–1573.
- [60] H. Weitzel, H. Langhof, *J. Magn. Magn. Mater.* **1977**, *4*, 265–274.
- [61] D. Ülkü, *Z. Für Krist.-Cryst. Mater.* **1967**, *124*, 192–219.
- [62] von Hans Weitzel, *Solid State Commun.* **1970**, *8*, 2071–2072.
- [63] C. Wilkinson, M. J. Sprague, *Z. Für Krist.-Cryst. Mater.* **1977**, *145*, 96–107.
- [64] J. B. Forsyth, C. Wilkinson, *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, *6*, 3073.
- [65] G. Lautenschläger, H. Weitzel, T. Vogt, R. Hock, A. Böhm, M. Bonnet, H. Fuess, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 6087.
- [66] I. Urcelay-Olabarria, J. M. Perez-Mato, J. L. Ribeiro, J. L. García-Muñoz, E. Ressouche, V. Skumryev, A. A. Mukhin, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 014419.
- [67] A. H. Arkenbout, T. T. M. Palstra, T. Siegrist, T. Kimura, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 184431.
- [68] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 097203.
- [69] H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 057205.
- [70] M. Mostovoy, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 067601.

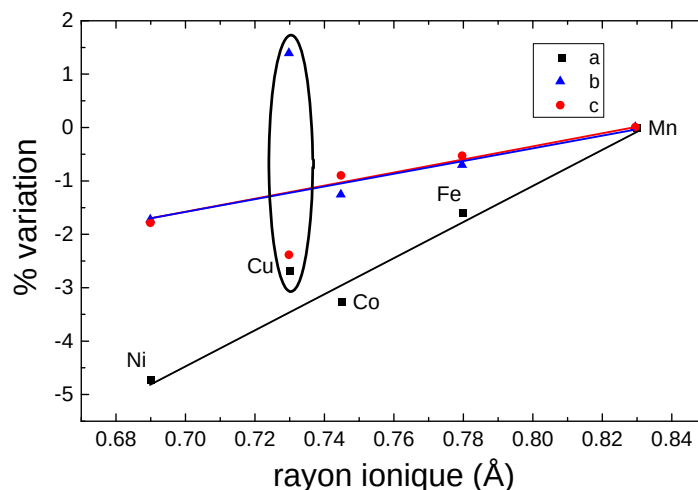
- [71] R. P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, C. W. Chu, others, *Phys. B Condens. Matter* **2008**, 403, 1428–1430.
- [72] M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, A. P. Litvinchuk, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 212302.
- [73] H. C. Gupta, M. M. Sinha, others, *Acta Phys. Pol. A* **2012**, 122, 142–145.
- [74] F. Ye, R. S. Fishman, J. A. Fernandez-Baca, A. A. Podlesnyak, G. Ehlers, H. A. Mook, Y. Wang, B. Lorenz, C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 140401.
- [75] C. Tian, C. Lee, H. Xiang, Y. Zhang, C. Payen, S. Jobic, M.-H. Whangbo, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 104426.
- [76] I. V. Solovyev, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 144403.
- [77] J. Varignon, *Étude du couplage magnéto-électrique par des calculs ab initio*, Université De Caen, **2011**.
- [78] H. Weitzel, *Z. Für Krist.-Cryst. Mater.* **1970**, 131, 289–313.
- [79] R. Guillen, J. R. Regnard, *Phys. Chem. Miner.* **1985**, 12, 246–254.
- [80] F. Ye, Y. Ren, J. A. Fernandez-Baca, H. A. Mook, J. W. Lynn, R. P. Chaudhury, Y.-Q. Wang, B. Lorenz, C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 193101.
- [81] K.-C. Liang, Effects of Chemical Substitutions and Magnetic Fields on Multiferroic and Magnetoelectric Materials, **2013**.
- [82] R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, C. W. Chu, F. Ye, J. Fernandez-Baca, H. Mook, J. Lynn, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 07D913.
- [83] N. Stüßer, Y. Ding, M. Hofmann, M. Reehuis, B. Ouladdiaf, G. Ehlers, D. Günther, M. Meißner, M. Steiner, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, 13, 2753.
- [84] H. A. Obermayer, H. Dachs, H. Schröcke, *Solid State Commun.* **1973**, 12, 779–784.
- [85] Y.-S. Song, J.-H. Chung, J. M. S. Park, Y.-N. Choi, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 224415.
- [86] K. C. Liang, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, B. Lorenz, F. Ye, J. A. Fernandez-Baca, H. A. Mook, C. W. Chu, *New J. Phys.* **2012**, 14, 073028.
- [87] I. Urcelay-Olabarria, J. L. García-Muñoz, E. Ressouche, V. Skumryev, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 184412.
- [88] I. Urcelay-Olabarria, E. Ressouche, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, A. M. Balbashov, J. L. Garcia-Munoz, V. Skumryev, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 224419.
- [89] Y.-S. Song, L. Q. Yan, B. Lee, S. H. Chun, K. H. Kim, S. B. Kim, A. Nogami, T. Katsufuji, J. Schefer, J.-H. Chung, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 214418.
- [90] N. Poudel, K.-C. Liang, Y.-Q. Wang, Y. Y. Sun, B. Lorenz, F. Ye, J. A. Fernandez-Baca, C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 054414.
- [91] M. Ptak, M. Maczka, K. Hermanowicz, A. Pikul, J. Hanuza, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, 86, 85–92.
- [92] Y.-S. Song, J.-H. Chung, K. W. Shin, K. H. Kim, I. H. Oh, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 104, 252904.
- [93] H. W. Yu, M. F. Liu, X. Li, L. Li, L. Lin, Z. B. Yan, J.-M. Liu, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 104404.
- [94] L. Meddar, M. Josse, P. Deniard, C. La, G. André, F. Damay, V. Petricek, S. Jobic, M.-H. Whangbo, M. Maglione, et al., *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5203–5214.
- [95] R. P. Chaudhury, F. Ye, J. A. Fernandez-Baca, B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, H. A. Mook, C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 014401.
- [96] U. Gattermann, S.-H. Park, M. Kaliwoda, *J. Solid State Chem.* **2014**, 219, 191–200.
- [97] M. Albino, *Synthèse et Caractérisation Structurale et Diélectrique de Céramiques et de Monocristaux Relaxeurs de Structure TTB*, Université Sciences Et Technologies-Bordeaux I, **2013**.
- [98] L. Meddar, M. Josse, M. Maglione, A. Guet, C. La, P. Deniard, R. Decourt, C. Lee, C. Tian, S. Jobic, et al., *Chem. Mater.* **2012**, 24, 353–360.

- [99] M. Maczka, M. Ptak, K. Hermanowicz, A. Majchrowski, A. Pikul, J. Hanuza, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 174439.
- [100] R. t Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751–767.
- [101] J. D. Van Horn, *Electronic Table of Shannon Ionic Radii*, **2001**.
- [102] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1937**, 220–235.
- [103] Y. Wang, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, 4, 2047–2050.
- [104] D. D. Majumder, R. Banerjee, C. H. Ulrichs, I. Mewis, A. Goswami, *IETE Tech. Rev.* **2007**, 24, 9–25.
- [105] J. Varghese, R. W. Whatmore, J. D. Holmes, *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 2618–2638.
- [106] M. G. Harwood, P. Popper, D. F. Rushman, *Nature* **1947**, 160, 58–59.
- [107] Y. Park, W.-J. Lee, H.-G. Kim, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, 9, 9445.
- [108] A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4303–4306.
- [109] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **2005**, 26, 3995–4021.
- [110] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2532–2542.
- [111] X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. Appl. Phys.* **2002**, 35, R15.
- [112] S. M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 6478–6484.
- [113] Q. Jiang, H. Ning, Q. Zhang, M. Cain, M. J. Reece, H. Yan, *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 5628–5631.

# Chapitre II – Substitution de l'ion $\text{Mn}^{2+}$ par l'ion $\text{Cu}^{2+}$ dans $\text{MnWO}_4$

## I – Introduction

$\text{MnWO}_4$  se distingue des autres wolframites par ses propriétés multiferroïques mais quatre autres matériaux de cette famille possèdent néanmoins des propriétés antiferromagnétiques. Il s'agit de  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$  et  $\text{FeWO}_4$ .  $\text{CuWO}_4$  est un cas particulier parmi les wolframites car il ne cristallise pas dans une maille monoclinique, mais triclinique. La comparaison du pourcentage de variation des paramètres de maille entre  $\text{MnWO}_4$  et les quatre wolframites magnétiques (Figure 1) montre que les paramètres de maille augmentent linéairement lorsque le rayon ionique de  $\text{M}^{2+}$  augmente dans  $\text{MWO}_4$ . Seul  $\text{CuWO}_4$  sort de la tendance générale de par l'effet Jahn-Teller coopératif induit dans ce matériau par les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , le signe de la variation du paramètre b étant même opposé à celui des autres paramètres.



**Figure 1. Pourcentage de variation des paramètres de mailles de wolframites  $\text{MWO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  et  $\text{Cu}$ ) par rapport à ceux de  $\text{MnWO}_4$  en fonction du rayon ionique du cation  $\text{M}^{2+}$ .<sup>[1,2]</sup>**

Cette spécificité de  $\text{CuWO}_4$  rend l'étude de l'introduction de l'ion Jahn-Teller (J-T)  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\text{MnWO}_4$  particulièrement intéressante. En effet, les substitutions réalisées jusque là avec d'autres dopants dans  $\text{MnWO}_4$  n'avaient que peu affecté la structure cristallographique (les résultats de ces substitutions ont été détaillés dans le chapitre I). Or cette structure est primordiale pour l'apparition de la propriété multiferroïque type II. Sur le plan des propriétés physiques, l'introduction d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $S = \frac{1}{2}$ , dans  $\text{MnWO}_4$  pourrait également avoir un fort impact sur le multiferroïsme de ce matériau. En effet, l'anisotropie magnétique nécessaire à l'apparition de la polarisation dans  $\text{MnWO}_4$  pourrait avoir des origines très différentes dans  $\text{CuWO}_4$ .

Dans un premier temps, la synthèse et la mise en forme de matériaux de formule  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  seront décrites ainsi que la détermination de leurs structures cristallines. Après la mise en évidence de deux domaines cristallographiques de solution solide, l'un de symétrie monoclinique pour  $x \leq 0.3$ , l'autre de symétrie triclinique pour  $x \geq 0.3$ , le choix sera fait de n'étudier plus en détail que la solution solide de même symétrie que  $\text{MnWO}_4$  afin de mieux comprendre les implications structurales, y compris à l'échelle locale, de la substitution de  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\text{MnWO}_4$ . Enfin, les propriétés magnétiques et diélectriques de cette solution solide monoclinique seront étudiées et suivies d'une discussion sur les relations structure-propriétés liées à cette substitution.<sup>[3]</sup>

## II – Protocoles de synthèse et mise en forme

Les poudres de la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  ont été obtenues par deux voies de synthèse différentes, la voie solide et la voie citrate. Des échantillons ont été préparés par ces deux méthodes pour des taux de substitutions  $x \leq 0.5$ . Deux échantillons supplémentaires ont également été synthétisés par voie solide pour  $0.5 < x < 1$ .

### II-1 Voie solide

La voie solide (VS) est souvent utilisée pour l'obtention d'oxydes métalliques car elle présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. Cette voie de synthèse consistant à effectuer des traitements thermiques d'un mélange de précurseurs solides favorise les composés stables thermodynamiquement ainsi que la croissance cristalline. De nombreux paramètres sont à prendre en compte, tels que le choix des précurseurs, la température, l'atmosphère etc, qui peuvent augmenter la réactivité du mélange ou au contraire défavoriser la synthèse.

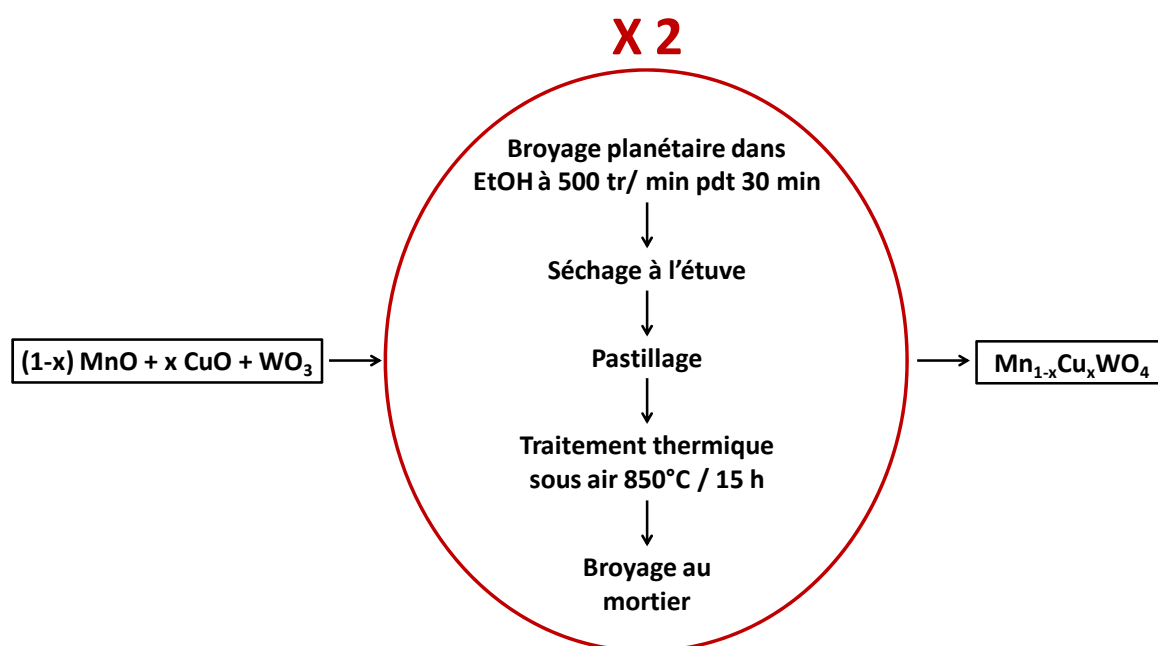


Figure 2. Schéma du protocole de synthèse des échantillons  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  par voie solide.

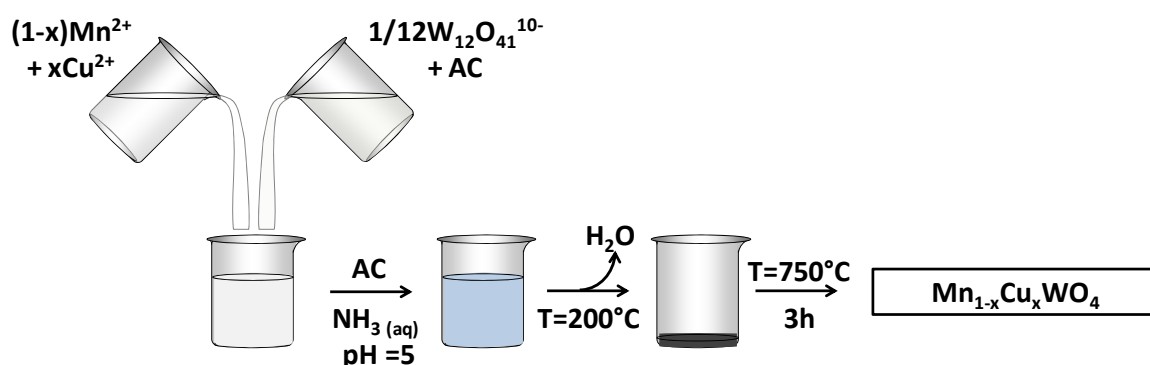


Pour ces synthèses, nous avons choisi d'utiliser des poudres commerciales de MnO, CuO et WO<sub>3</sub> en quantités stœchiométriques. Le protocole de synthèse est schématisé sur la Figure 2. Un mélange intime de ces poudres a été obtenu par broyage mécanique à 500 tours par minute pendant 30 minutes dans l'éthanol. Après avoir séché à l'étuve, les mélanges de poudres sont pressés sous forme de pastilles, puis placés dans des nacelles d'alumine et chauffés au four sous air à 850°C pendant 30 h, avec un broyage intermédiaire. Cette température correspond à celle reportée dans la littérature pour la synthèse de CuWO<sub>4</sub><sup>[4-6]</sup> car elle permet d'éviter la réduction de Cu<sup>2+</sup> en Cu<sup>+</sup> à haute température.<sup>[7]</sup>

## II-2 Voie citrate

Les synthèses en solution peuvent se révéler une alternative intéressante aux synthèses par voie solide car elles permettent l'utilisation de températures beaucoup plus modérées. Cette particularité permet en outre d'obtenir des particules de taille significativement plus faibles et de limiter les risques de réduction de Cu<sup>2+</sup>. Parmi les différentes méthodes de synthèse en solution, notre choix s'est porté sur la voie citrate. En effet, rapide et peu coûteuse, cette voie de synthèse consiste à complexer les ions métalliques par les ions citrates. Il s'agit en réalité d'une variante de la méthode Pechini dans laquelle la viscosité de l'acide citrique fondue dans la phase gel suffit à maintenir les ions métalliques isolés et éviter ainsi la coprécipitation et la formation de composés cinétiquement favorisés.

Le protocole de synthèse par voie citrate est illustré Figure 3. Une solution aqueuse de précurseur de manganèse, MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O et de précurseur de cuivre Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O est mélangée à une solution aqueuse de précurseur de tungstène, (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O et d'acide citrique. De l'acide citrique est ajouté au mélange afin que le nombre total de moles d'acide citrique présent en solution soit égal à quatre fois le nombre total de moles de métaux. Le pH est ajusté jusqu'à la valeur de 5 avec de l'ammoniaque puis la solution est chauffée jusqu'à évaporation complète de l'eau. Le gel ainsi obtenu est calciné à 200°C sur la plaque chauffante. Les cendres sont ensuite chauffées dans un four sous air à 750°C pendant 3h.



**Figure 3. Schéma du protocole de synthèse des échantillons  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  par voie citrate (AC = acide citrique).**

Il est intéressant de noter que la couleur des échantillons s'assombrit lorsque x augmente. D'autre part, pour un taux de substitution donné, tous les échantillons ont la même couleur

quelle que soit la voie de synthèse. Dans la suite de ce chapitre, les échantillons synthétisés seront désignés par le nom de l'ion introduit dans  $\text{MnWO}_4$  suivi du pourcentage de substitution et des initiales de la voie de synthèse utilisée. Un échantillon  $\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_4$  synthétisé par voie solide par exemple sera donc désigné par Cu10-VS.

## II-3 Densification

Pour les mesures de permittivité diélectrique, la préparation des poudres sous forme de pastilles densifiées est nécessaire. Le protocole de densification, décrit ci-dessous Figure 4, a donc été utilisé pour toutes les poudres préparées précédemment, quelle que soit la voie de synthèse.

Les poudres sont d'abord broyées à haute vitesse (700 tours par minute) pendant 10 heures afin de réduire la taille des particules puis pastillées à température ambiante dans une pastilleuse cylindrique. Plusieurs séries de pastilles ont été faites avec une pastilleuse de 6 mm de diamètre et une autre de 8 mm de diamètre. Pour les poudres ayant un taux de substitution compris entre 0 et 0.25 pour la voie solide et 0.20 pour la voie sol-gel, les pastilles à cru ont été mises au four sous air à 850°C pendant 24 h. Les pastilles de  $\text{MnWO}_4$  pur ont été mises au four sous air à 1100°C pendant 2h puis refroidies dans le four avec une rampe de température modérée.

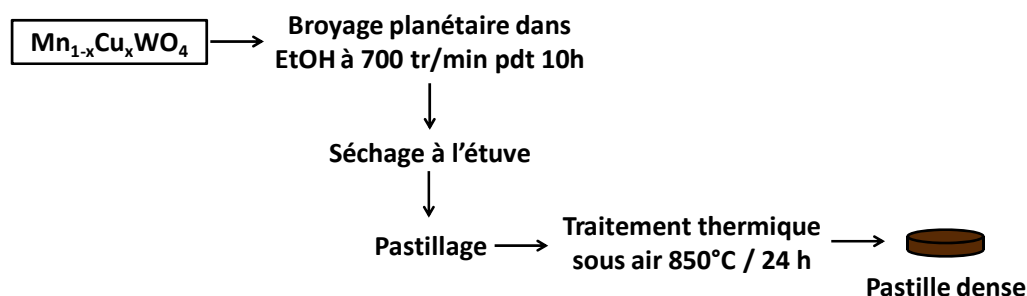


Figure 4. Schéma du protocole de préparation de pastilles denses à partir de poudres  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  ( $0 < x \leq 0.25$ ).

Le diamètre et l'épaisseur des pastilles ont été mesurés à l'aide d'un pied à coulisse, elles ont également été pesées sur une balance précise à 0.1 mg. La compacité des pastilles a été déterminée en faisant le rapport entre la masse volumique issue des mesures précédentes et celle déterminée par DRX. La précision obtenue est de l'ordre du pourcent. Toutes séries confondues, la compacité est comprise entre 73 % et 92 %. Elle est plus importante quand x augmente, ce qui suggère que l'introduction du cuivre facilite la densification des pastilles.

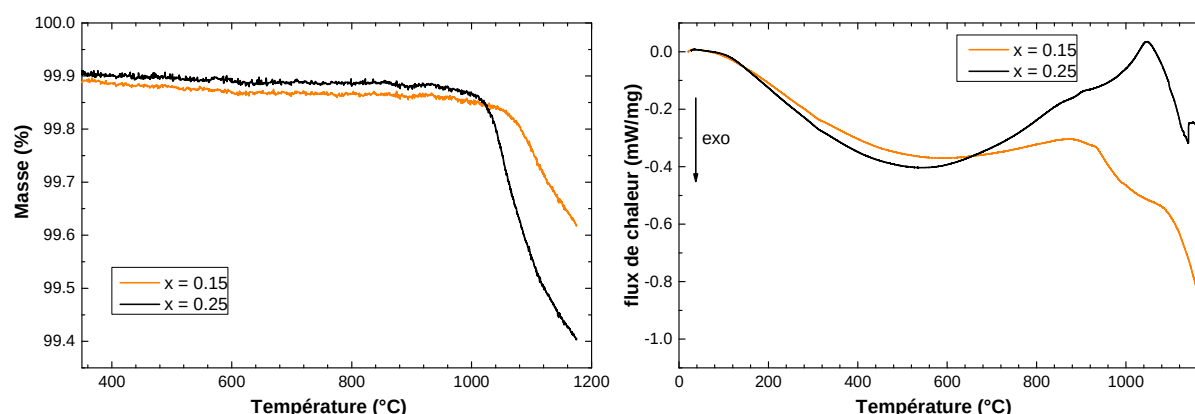
## III – Caractérisation par analyses thermiques et EDX

### III-1 Stabilité thermique des composés

Afin de vérifier que la température utilisée pour la synthèse et la densification n'entraîne pas la dégradation des échantillons, des mesures ATG/DSC (Analyse Thermo-



Gravimétrie/calorimétrie différentielle à balayage) sous air ont été effectuées pour les échantillons obtenus par voie solide substitués à 15% (Cu15-VS) et à 25% (Cu25-VS).



**Figure 5. ATG (à gauche) et DSC (à droite) des poudres  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  avant densification pour  $x = 0.15$  (bleu) et  $x = 0.25$  (noir).**

La courbe ATG ne présente aucune perte de masse significative sous air jusqu'à une température d'environ 1050°C pour Cu15-VS et 1010°C pour Cu25-VS (Figure 5). Sur la courbe DSC, aucun pic endothermique pouvant indiquer une fusion n'est observé dans ces matériaux (Figure 5). Pourtant, les poudres récupérées après les mesures ont pris un aspect fondu à l'intérieur des creusets en alumine. La couleur des poudres semble également avoir été affectée en surface où elles ont pris une couleur noire et brillante. Ces poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur un diffractomètre INEL à partir de la poudre contenue dans un capillaire de 0.1  $\mu\text{m}$  de diamètre après tamisage et par spectrométrie EDX. Les deux échantillons présentent une grande inhomogénéité de composition chimique et des paramètres de maille qui sortent de la tendance générale déterminée pour les autres échantillons, ce qui confirme la dégradation des matériaux à haute température. Il est d'ailleurs important de noter que  $\text{CuWO}_4$  commence à se décomposer à l'air à 940°C à cause de la réduction de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^{+}$ <sup>[8]</sup> mais que  $\text{MnWO}_4$ , en revanche, est stable jusqu'à 1300°C, température à laquelle il fond de manière congruente.

Pour Cu15-VS et Cu25-VS, le pic exothermique très large entre 100°C et 870°C peut correspondre à une croissance granulaire ou à l'augmentation de la cristallinité des particules. A partir de 870°C, les deux composés ont des comportements différents. La courbe de DSC pour Cu15 commence à décroître à partir de 870°C, avec une pente très douce jusqu'à 930°C, puis plus forte jusqu'à 1050°C. Après cette température, la courbe décroît de manière drastique. La courbe de DSC pour Cu25-VS continue au contraire à augmenter jusqu'à une brusque décroissance à 1070°C. Le saut observé autour de 1140°C pour ce composé est très probablement un artefact.

Sans analyses complémentaires, il est impossible de relier avec certitudes ces observations à des phénomènes chimiques. Néanmoins, des hypothèses peuvent être formulées. Intéressons-nous tout d'abord au domaine de température situé entre 870°C et 930°C. Les résultats de compacité montrent que la densification des pastilles est possible à 850°C. Or, le phénomène de frittage est exothermique. Le fait que la courbe décroisse

légèrement dans le cas de Cu15-VS alors qu'elle présente un très faible pic endothermique dans le cas de Cu25-VS pourrait suggérer une compétition entre frittage et fusion dans cette zone. Le cuivre favoriserait alors la fusion de Cu25-VS. Ce phénomène semble exacerbé dans la zone de température située entre 930°C et 1050-1070°C. Pour les températures supérieures, il est très probable que la forte décroissance de la courbe révèle la formation de nouvelles phases dans les échantillons et donc leur dégradation.

Finalement, ces mesures valident notre protocole de densification puisque la température choisie est inférieure non seulement à celle de la dégradation du matériau et mais également à celle de tout changement d'état susceptible d'influencer la microstructure du composé.

### III-2 Composition chimique cationique des pastilles densifiées

Les mesures EDX sur les pastilles densifiées ont été effectuées à 15 kV dans une chambre de microscopie à balayage sur un microscope JEOL 5800 LV de type scanning electron microscope équipé d'un spectromètre d'énergie dispersive SAM<sub>x</sub> SDD (silicon drift detector). Afin de s'assurer de l'homogénéité de la pastille, plusieurs endroits ont été sondés. Les éléments présents sont Mn, Cu, W, O et C (ce dernier provenant majoritairement du traitement de surface nécessaire à la mesure). Le taux d'oxygène présent dans ces matériaux, au contraire des compositions relatives en cations, ne peut pas être déterminé avec précision par cette technique. Les rapports (Mn+Cu)/W et Cu/(Mn+Cu) ont été calculés afin de vérifier que la formule des composés est bien Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> avec un x expérimental équivalent au x nominal. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

|            | (Mn+Cu)/W |      |      |       |      |      |       |      |      |      |
|------------|-----------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|
|            | Cu5       |      | Cu10 |       | Cu15 |      | Cu20  |      | Cu25 |      |
|            | VS        | VC   | VS   | VC    | VS   | VC   | VS    | VC   | VS   | VC   |
| moyenne    | 0.970     | 1.01 | 0.99 | 0.971 | 0.97 | 0.99 | 0.993 | 0.99 | 0.99 | 0.99 |
| écart-type | 0.008     | 0.04 | 0.01 | 0.006 | 0.02 | 0.03 | 0.005 | 0.05 | 0.01 | 0.01 |
| nb mesures | 5         | 4    | 5    | 10    | 5    | 7    | 5     | 7    | 4    | 4    |

|            | Cu/(Mn+Cu) |       |       |       |      |      |       |      |       |       |
|------------|------------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|
|            | Cu5        |       | Cu10  |       | Cu15 |      | Cu20  |      | Cu25  |       |
|            | VS         | VC    | VS    | VC    | VS   | VC   | VS    | VC   | VS    | VC    |
| moyenne    | 0.052      | 0.046 | 0.101 | 0.096 | 0.14 | 0.15 | 0.186 | 0.21 | 0.242 | 0.242 |
| écart-type | 0.007      | 0.007 | 0.004 | 0.006 | 0.01 | 0.01 | 0.003 | 0.03 | 0.006 | 0.006 |
| nb mesures | 5          | 4     | 5     | 10    | 5    | 7    | 5     | 7    | 4     | 4     |

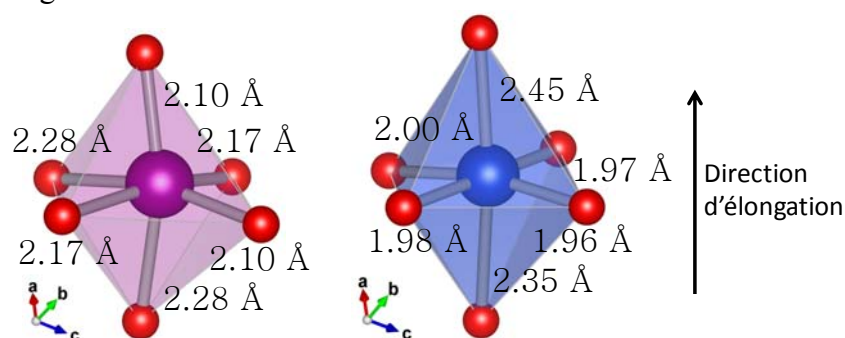
**Tableau I - Résultats EDX des poudres Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> après densification pour x ≤ 0.25. La moyenne, l'écart-type et le nombre de mesures sont donnés. En haut : les résultats pour le rapport (Mn+Cu)/W supposé égal à 1. En bas : les résultats pour le rapport Cu/(Mn+Cu) supposé égal à x.**

Le rapport (Mn+Cu)/W est, comme attendu, très proche de 1 pour toutes les compositions. Il y a également un bon accord entre le rapport Cu/(Mn+Cu) et le taux nominal

de substitution. La composition chimique moyenne en cations sur chaque domaine sondé est donc celle attendue. Ce résultat nous permet de mettre en place notre stratégie d'étude de la structure cristalline.

## IV – Structures cristallines

Si  $\text{MnWO}_4$  se distingue des autres wolframites par ses propriétés multiferroïques,  $\text{CuWO}_4$  est également un cas particulier au sein de cette famille de composé du point de vue de la structure cristallographique et de la basse dimensionnalité de ses propriétés magnétiques.<sup>[9,10]</sup> En effet, comme déjà mentionné,  $\text{CuWO}_4$  est le seul composé de la famille des wolframites à cristalliser dans une maille de symétrie triclinique, tous les autres étant monocliniques. L'abaissement de la symétrie dans ce matériau est la conséquence de la distorsion Jahn-Teller coopérative à l'œuvre dans cette structure. Les octaèdres  $\text{MnO}_6$  et  $\text{CuO}_6$  sont comparés Figure 6.



**Figure 6. Comparaison d'un octaèdre  $\text{MnO}_6$  dans la structure cristalline  $\text{MnWO}_4$  (à gauche) et d'un octaèdre  $\text{CuO}_6$  dans la structure cristalline  $\text{CuWO}_4$  (à droite).**

Dans le but de les comparer, les structures cristallographiques de  $\text{MnWO}_4$  et de  $\text{CuWO}_4$  sont représentées Figure 7 selon plusieurs directions de l'espace, et les données cristallographiques de la littérature sont regroupées dans les Tableau II et Tableau III.<sup>[11,12]</sup> Malgré la différence de symétrie, les deux structures sont très proches dans le plan  $bc$ . Au contraire, la distorsion de la maille triclinique est particulièrement visible dans le plan  $ab$ . Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  varient relativement peu de  $\text{MnWO}_4$  à  $\text{CuWO}_4$ , respectivement - 2.7%, 1.4% et - 2.4% de variation en valeurs absolues. La variation des angles  $\alpha$  et  $\beta$  reste de cet ordre de grandeur avec -1.9% et 1.4% respectivement en valeurs absolues. L'observation du plan  $ab$  suggère que l'angle  $\gamma$  est le plus affecté par l'abaissement de symétrie parmi les paramètres de maille et en effet, la variation de cet angle d'une structure à l'autre est de -7.8%.

Les échantillons ont dans un premier temps été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. Les affinements par les méthodes de Le Bail et de Rietveld de ces données ont permis de suivre l'évolution de la symétrie et des paramètres de maille de ces échantillons. Les données DRX de certains échantillons ont été affinées de manière combinée avec des données de diffraction des neutrons puis, des analyses PDF et la spectroscopie Raman ont été utilisées afin de compléter l'étude des caractéristiques structurales de ces matériaux.

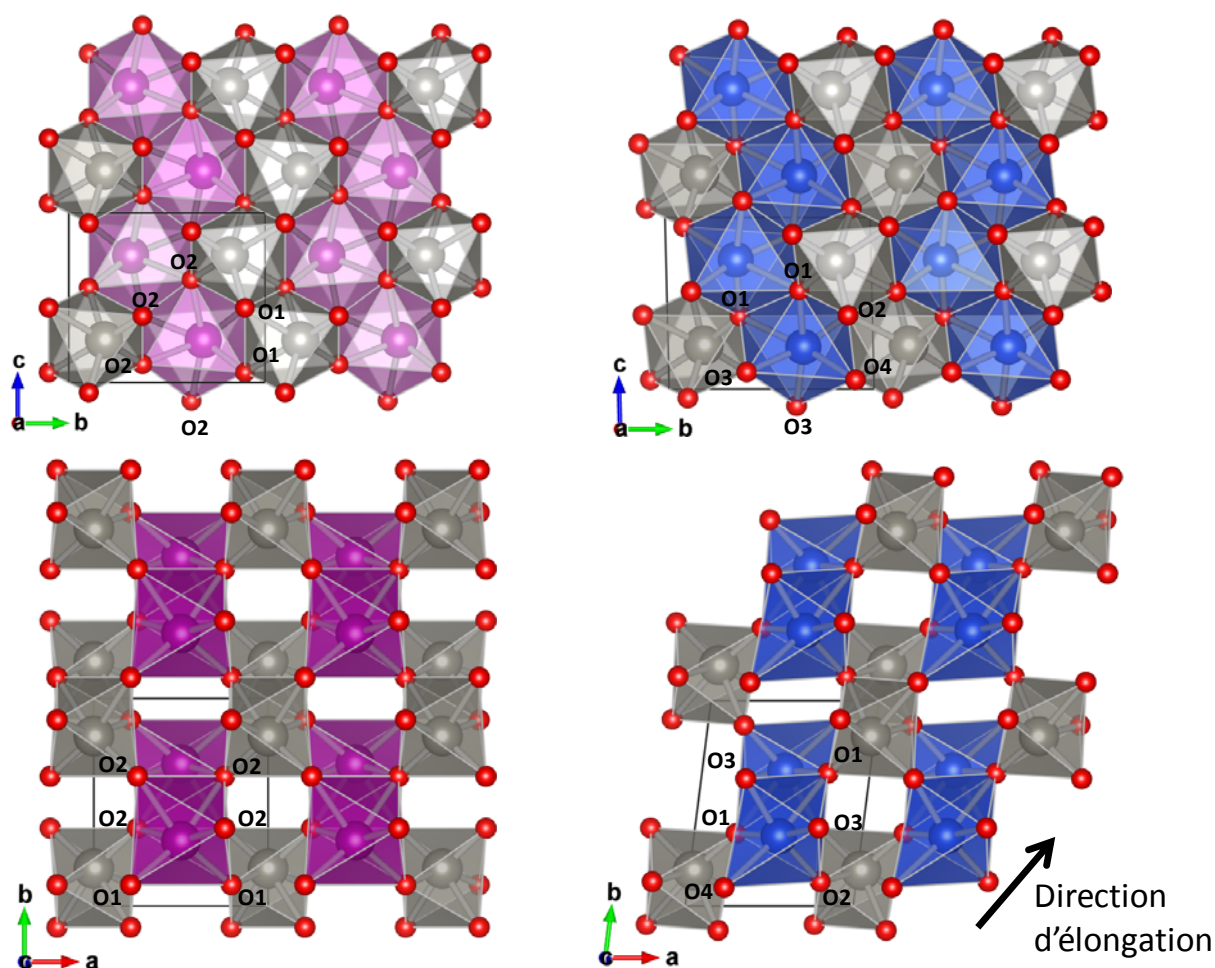


Figure 7. Schéma comparatif, selon a en haut et selon c en bas, de  $\text{MnWO}_4$  (à gauche) et de  $\text{CuWO}_4$  (à droite). Les atomes de Mn sont représentés en violet, W en gris, O en rouge, Cu en bleu. Pour mettre en évidence les enchaînements d'octaèdres, 4 mailles ont été représentées pour chaque structure.<sup>[11,12]</sup>

| phase        | Groupe d'espace | Paramètres de maille (Å)  |                          |                          |                          | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
|--------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| monoclinique | <i>P2/c</i>     | <b>a (Å)</b><br>4.8277(8) | <b>b (Å)</b><br>5.761(1) | <b>c (Å)</b><br>4.997(8) | <b>β (°)</b><br>91.14(1) | 138.95(1)                |
| atomes       | site            | x                         | y                        | z                        | occupation               |                          |
| Mn1          | 2 <i>f</i>      | 0.5                       | 0.6849(6)                | 0.25                     | 1                        |                          |
| W1           | 2 <i>e</i>      | 0                         | 0.1800(1)                | 0.25                     | 1                        |                          |
| O1           | 4 <i>g</i>      | 0.211(2)                  | 0.102(2)                 | 0.941(2)                 | 1                        |                          |
| O2           | 4 <i>g</i>      | 0.250(2)                  | 0.375(2)                 | 0.392(2)                 | 1                        |                          |

**Tableau II - Données cristallographiques de MnWO<sub>4</sub><sup>[11]</sup>**

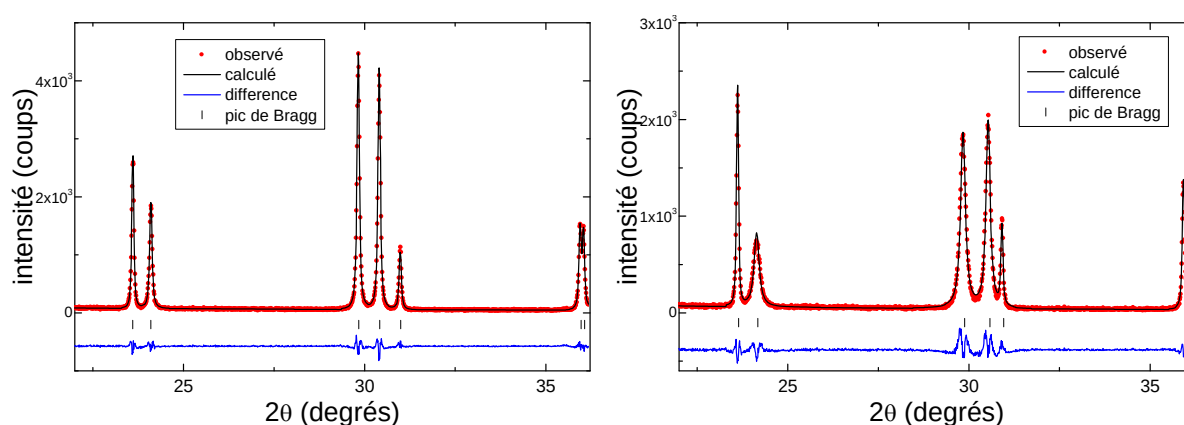
| phase       | Groupe d'espace | Paramètres de maille      |                           |                           |                           |                           |                           | Volume (Å <sup>3</sup> ) |
|-------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| triclinique | <i>P</i> -1     | <b>a (Å)</b><br>4.7026(1) | <b>b (Å)</b><br>5.8389(1) | <b>c (Å)</b><br>4.8784(1) | <b>α (°)</b><br>91.677(1) | <b>β (°)</b><br>92.469(1) | <b>γ (°)</b><br>82.805(1) | 132.73(1)                |
| atomes      | site            | x                         | y                         | z                         | occupation                |                           |                           |                          |
| Cu1         | 2 <i>i</i>      | 0.49533(1)                | 0.65976(1)                | 0.24481(1)                | 1                         |                           |                           |                          |
| W1          | 2 <i>i</i>      | 0.02106(1)                | 0.17348(1)                | 0.25429(1)                | 1                         |                           |                           |                          |
| O1          | 2 <i>i</i>      | 0.2491(1)                 | 0.3535(1)                 | 0.4245(1)                 | 1                         |                           |                           |                          |
| O2          | 2 <i>i</i>      | 0.2145(1)                 | 0.8812(1)                 | 0.4309(1)                 | 1                         |                           |                           |                          |
| O3          | 2 <i>i</i>      | 0.7353(1)                 | 0.3803(1)                 | 0.0981(1)                 | 1                         |                           |                           |                          |
| O4          | 2 <i>i</i>      | 0.7826(1)                 | 0.9097(1)                 | 0.0533(1)                 | 1                         |                           |                           |                          |

**Tableau III - Données cristallographiques de CuWO<sub>4</sub><sup>[12]</sup>**

## IV-1 Diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes de DRX sur poudre ont été obtenus à température ambiante sur un instrument Bruker D8 Advance en utilisant des rayons X monochromatiques Cu-K<sub>L3</sub> ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) et un détecteur LynxEye dans un domaine angulaire  $2\theta$  compris entre 6 et  $100^\circ$  avec un pas de  $0.0066^\circ$ . Les analyses Le Bail et Rietveld ont été faites avec le logiciel JANA 2006<sup>[13,14]</sup> en utilisant les paramètres fondamentaux.<sup>[15]</sup> L'utilisation de ces paramètres permet de modéliser la contribution instrumentale à la largeur de raie et ainsi la découpler de la contribution de l'échantillon ce qui permet d'obtenir directement la taille, voire, le cas échéant, l'anisotropie des cristallites.

Les données DRX ont tout d'abord été analysées par la méthode Le Bail en utilisant deux modèles structuraux. Le premier est le modèle monoclinique  $P2/c$  de  $\text{MnWO}_4$  (ICSD # 67907) et le deuxième le modèle triclinique  $P-1$  de  $\text{CuWO}_4$  (ICSD # 163954). Les résultats obtenus indiquent la formation d'échantillons monophasés pour  $0 \leq x \leq 1$  avec un changement de phase autour de  $x = 0.3$  pour les échantillons synthétisés par voie solide et autour de  $x = 0.25$  pour les échantillons voie citrate. En effet, pour des taux de substitution inférieurs à  $x = 0.3$  ou  $0.25$ , le modèle monoclinique  $\text{MnWO}_4$  permet d'obtenir des affinements de bonne qualité alors que pour des taux de substitution supérieurs, seul le modèle triclinique  $\text{CuWO}_4$  convient. Les affinements par la méthode de Rietveld sont cohérents avec la formation d'une solution solide de formule  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  sur toute la gamme de substitution, deux exemples d'affinement sont donnés Figure 8. Cette figure illustre également l'élargissement notable de certains pics de Bragg pour les échantillons relativement proches du changement de phase, c'est-à-dire dans l'intervalle  $0.15 \leq x \leq 0.5$ . Ce phénomène n'est pas relié à une anisotropie de taille de cristallites et ces profils atypiques sont affinables grâce à l'utilisation du modèle de Stephens qui est phénoménologique d'élargissement anisotrope des microdéformations.<sup>[16]</sup>



**Figure 8. Comparaison des affinements par la méthode de Rietveld des DRX des composés Cu15-VS (à gauche) et Cu30-VS (à droite) pour  $22^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$  afin d'illustrer l'élargissement de certains pics pour les composés proches du changement de phase et leur modélisation par les paramètres de Stephens.**



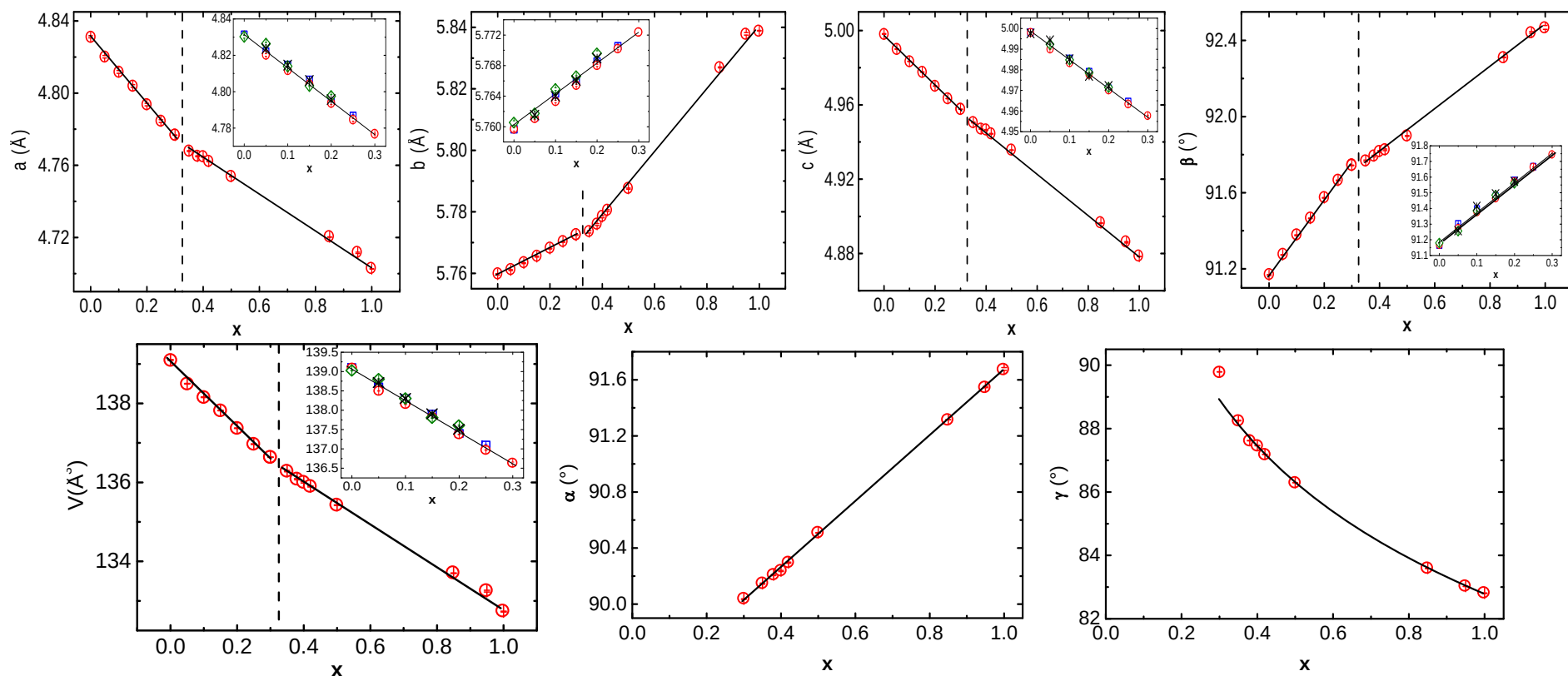
Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  ainsi que le volume de maille ont été affinés par la méthode Rietveld pour tous les échantillons de la solution solide. Ils sont présentés en fonction du taux de substitution,  $x$ , Figure 9. Sur ces diagrammes, le changement de phase entre le domaine de solution solide monoclinique pour  $x \leq 0.3$  et le domaine de solution solide triclinique pour  $x > 0.3$  a été marqué par une ligne verticale en pointillée. Les inserts présentant les paramètres de maille affinés dans le domaine monoclinique pour les échantillons avant et après densification montrent la bonne reproductibilité de ces résultats pour les deux voies de synthèse et valide le protocole de densification.

Les données DRX des échantillons  $Mn_{1-x}Cu_xWO_4$  pour  $0 < x \leq 0.3$  ont été tous affinés avec les deux modèles structuraux,  $MnWO_4$  et  $CuWO_4$ . Dans le domaine monoclinique, les diffractogrammes des échantillons s'affinent sans présenter de pics non-expliqués ou de séparation de pics. L'évolution de chacun des paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  en fonction de  $x$  suit une tendance :  $a$  et  $c$  décroissent en fonction de  $x$  alors que  $b$  et  $\beta$  augmentent. Ce phénomène est cohérent avec la comparaison des structures  $MnWO_4$  et  $CuWO_4$  et pourrait être la signature de la présence dans la structure d'octaèdres  $CuO_6$  distordus par l'effet Jahn-Teller dès le domaine monoclinique. La variation de ces paramètres est linéaire dans ce domaine et un changement de pente autour de  $x = 0.3$  marque le changement de phase (

**Figure 9**). Plusieurs échantillons ont été synthétisés pour  $x = 0.3$  et leurs diffractogrammes peuvent tous être affinés avec le modèle structurale  $MnWO_4$ . Néanmoins, les résultats de l'affinement avec le modèle  $CuWO_4$  sont, comme attendus, tout aussi bons mais ne présentent pas d'amélioration significative. Etant à la limite du changement de phase, ses paramètres de maille ont donc été représentés Figure 9 selon les résultats de l'affinement monoclinique pour  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  et selon les résultats de l'affinement triclinique pour  $\alpha$  et  $\gamma$ .

Dans le domaine triclinique, l'angle  $\alpha$  semble suivre la tendance des autres paramètres de maille avec une évolution linéaire de  $x = 0.3$  jusqu'à  $x = 1$ . L'angle  $\gamma$  présente au contraire un comportement différent, étant le seul paramètre de maille dont l'évolution n'est pas linéaire dans le domaine triclinique. Les échantillons les plus riches en Cu, Cu85-VS et Cu95-VS, présentent tous les deux des pics d'impureté correspondant à environ 0.1% molaire de  $WO_3$  monoclinique (ICSD # 80057). Ce phénomène pourrait s'expliquer par la formation d'une solution solide  $Cu_xWO_3$  moins réactive que le  $WO_3$  précurseur.<sup>[17]</sup> Le léger décalage des paramètres de maille de Cu85-VS et Cu95-VS par rapport à la tendance générale est probablement la conséquence de cette phase secondaire.

La linéarité de l'évolution des paramètres de maille semble indiquer que le site cristallographique de  $Cu^{2+}$  ne varie pas d'un composé à l'autre dans un domaine de symétrie donné. Néanmoins, le contraste chimique entre les éléments Cu et Mn est insuffisant vu de la diffraction des rayons X pour les différencier, dû à la proximité de leur numéro atomique. Il est donc impossible d'affirmer que les ions  $Cu^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  partagent bien le même site cristallographique et le changement de pente de l'évolution des paramètres au moment du changement de phase pourrait tout à fait être la signature d'un changement de site du cation  $Cu^{2+}$ . De la même façon, on ne peut pas affirmer à ce stade que les échantillons sont stœchiométriques en oxygène.



**Figure 9. Evolution des paramètres et du volume de maille en fonction de  $x$  pour les échantillons synthétisés par voie solide avant densification et affinés par la méthode Rietveld. Pour  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  ainsi que  $V$ , les affinements ont été faits avec le modèle  $\text{MnWO}_4$  pour  $0 \leq x \leq 0.3$  et avec le modèle  $\text{CuWO}_4$  pour  $0.3 < x \leq 1$ . Pour  $\alpha$  et  $\gamma$ , seuls les résultats des affinements pour  $0.3 \leq x \leq 1$  avec le modèle  $\text{CuWO}_4$  sont présentés car ces deux paramètres sont égaux à  $90^\circ$  pour  $x < 0.3$ . Les inserts illustrent l'évaluation des paramètres de maille des échantillons synthétisés par voie solide avant (cercles rouges) et après (carrés bleus) densification et par voie sol-gel avant (losanges verts) et après (croix noires) densification. Les lignes pleines sont des guides pour les yeux. Les lignes en pointillées marquent le changement de phase, la solution solide est monoclinique à gauche de la ligne et triclinique à sa droite.**



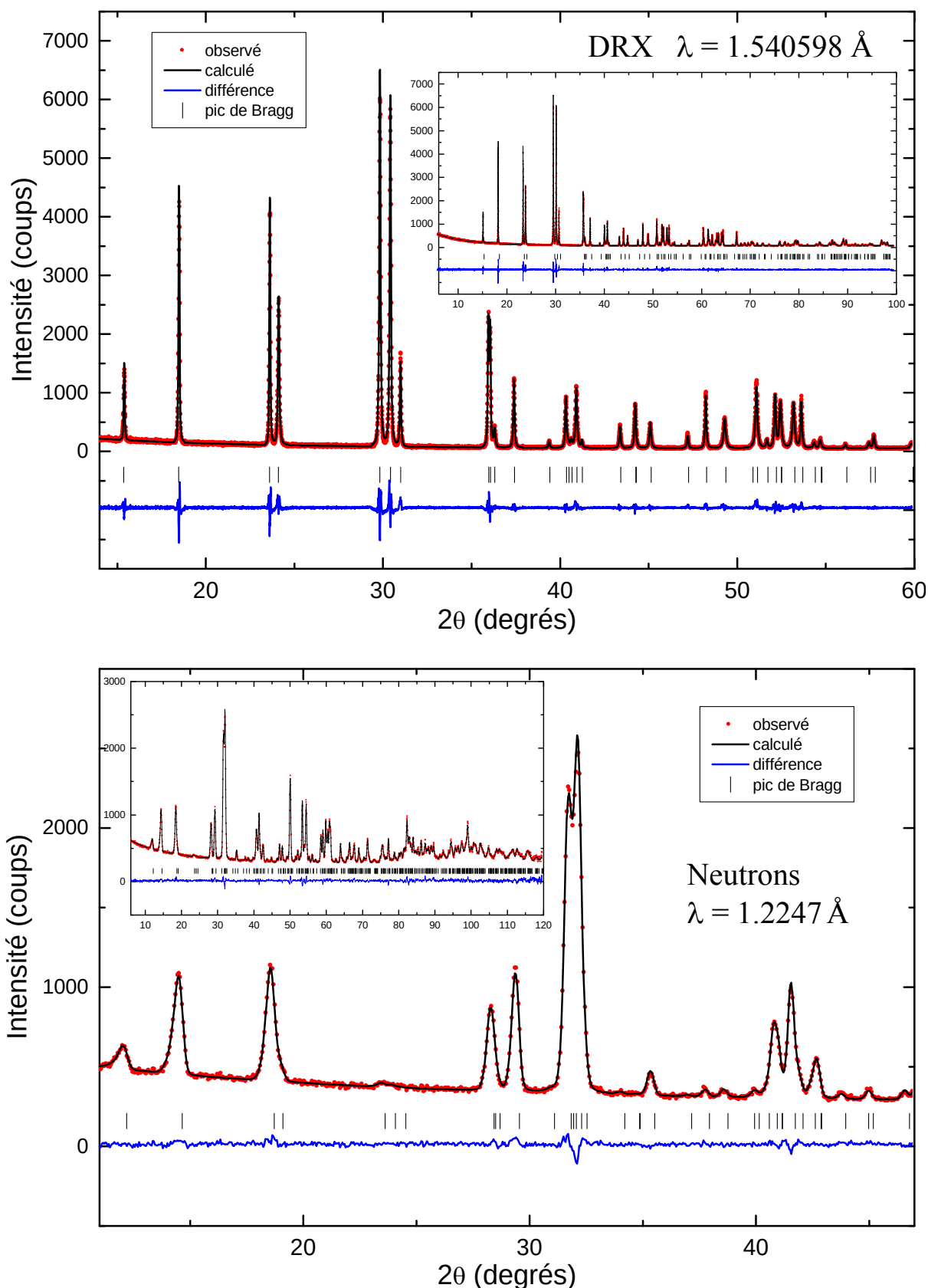
Si l'existence d'une solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  sur toute la gamme de substitution avec une transition de phase est un phénomène intéressant, il est important de se recentrer maintenant sur notre objectif, c'est à dire l'étude de l'impact de la substitution de  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{Cu}^{2+}$  dans le multiferroïque de type II  $\text{MnWO}_4$ . La diffraction des neutrons à température ambiante qui permet de discriminer les atomes de Mn et de Cu, est donc nécessaire pour mieux connaître le contenu de la maille des matériaux  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  monocliniques. Il est également possible grâce à cette technique de déterminer la stœchiométrie en oxygène, ainsi que le site et le taux de substitution précis.

## **IV-2 Affinements combinés des données de DRX et de diffraction des neutrons des échantillons de la solution solide monoclinique**

Notre but était de déterminer les taux d'occupation de la position 2f par le cuivre ainsi que les taux d'occupation, la position et les paramètres de déplacement atomique des atomes d'oxygène O1 et O2 dans les échantillons monocliniques ( $x = 0.05 ; 0.1 ; 0.15 ; 0.20 ; 0.25$  ; l'échantillon Cu30-VS n'a pas été mesuré car la symétrie de sa maille n'a pas été déterminée avec certitude). La diffraction des neutrons peut apporter des informations dans le cadre de cette étude car les valeurs des longueurs de Fermi des différents atomes sont très différentes (7.72 fm pour les atomes de Cu ; -3.73 fm pour les atomes de Mn ; 4.86 fm pour les atomes de W et 5.8 fm pour les atomes d'oxygène).

Les diffractogrammes des neutrons sur poudre (DNP) ont été obtenus à température ambiante sur 2 grammes d'échantillons non-densifiés préparés par voie solide sur le diffractomètre haute résolution 3T2 au laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay-CNRS) avec une longueur d'onde incidente  $\lambda$  de  $\approx 1.2247 \text{ \AA}$ .

La qualité des données de diffraction obtenues avec le diffractomètre haute résolution 3T2 nous a également permis d'effectuer un affinement combiné avec celles obtenues par diffraction des rayons X classique. Ce type d'affinement permet de profiter pleinement des avantages des deux techniques. En effet, si la diffraction des neutrons nous renseigne avec précision sur la position des atomes, et les taux d'occupation des sites atomiques, la diffraction des rayons X est plus adaptée pour déterminer des paramètres de maille et des caractéristiques des particules cristallines (taille, anisotropie et microdéformation) du fait d'une résolution instrumentale plus importante. La longueur d'onde incidente des neutrons, moins précise que celle des rayons X, a été affinée pour chaque échantillon puisque contrainte par les paramètres de maille. Les affinements combinés des données DRX et DNP de Cu15-VS sont donnés à titre d'exemple Figure 10.



**Figure 10. Affinements Rietveld combinés des données DRX en haut et neutrons en bas pour  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{WO}_4$ . Chaque portion de diagramme est représentée pour le même domaine de distances interréticulaires afin que les pics de diffraction obtenus par les 2 techniques s'alignent verticalement.**

Pour chaque taux de substitution, les positions et les paramètres de déplacement atomique de Cu et Mn ont été contraints sur le site 2f, puis le taux d'occupation du site a été affiné en excluant la possibilité d'avoir des lacunes. Il est en bon accord avec la valeur nominale pour tous les composés et aucun résidu de Fourier significatif n'est observé ni en DRX (maximum 1.05 et minimum -1.13) ni en DNP (maximum 0.69, minimum -0.7) comme le montre le Tableau IV. Ces résultats prouvent que les affinements sont de bonne qualité. L'affinement du taux d'occupation du site 4g de O nous informe que tous les composés sont stœchiométriques à l'erreur près, sauf dans le cas de Cu10-VS qui présente une très faible sous-stœchiométrie en O. Ce phénomène peut s'expliquer, par des traces de WO<sub>3</sub> qui faussent légèrement les résultats de l'affinement.

|                                 | Cu5     | Cu10    | Cu15    | Cu20    | Cu25    |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| <b>x affiné</b>                 | 0.04(1) | 0.09(1) | 0.14(2) | 0.21(2) | 0.25(2) |
| <b>Résidu de Fourier en DRX</b> | 0.95    | 1.05    | 0.58    | 0.6     | 0.58    |
|                                 | -1.12   | -1.13   | -0.54   | -0.86   | -0.75   |
| <b>Résidu de Fourier en DNP</b> | 0.4     | 0.3     | 0.4     | 0.65    | 0.69    |
|                                 | -0.53   | -0.3    | -0.37   | -0.7    | -0.64   |

**Tableau IV - Taux d'occupation du site 2f par Cu<sup>2+</sup> issus de l'affinement pour chaque composé ainsi que les résidus de densité électronique et de diffusion nucléaire associés à chacun de ces affinements.**

### **IV-3 Etude de l'évolution de la structure cristallographique en fonction du taux de substitution dans le domaine monoclinique.**

La qualité des affinements combinés nous permet une détermination précise des distances de liaisons M-O dans chaque composé. Elles sont représentées Figure 11 en fonction de x et comparées aux distances de liaisons M-O dans le composé CuWO<sub>4</sub>. La substitution affecte peu les distances de liaisons W-O et (Mn/Cu)-O1, mais d'importants changements sont observés lorsque x augmente pour les deux distances (Mn/Cu)-O2. Ces résultats semblent indiquer d'une part que les octaèdres WO<sub>6</sub> sont très peu touchés par la substitution et d'autre part que la substitution induit une déformation des octaèdres (Mn/Cu)O<sub>6</sub>. La liaison (Mn/Cu)-O1 la plus longue dans MnWO<sub>4</sub> (en rouge Figure 11) augmente légèrement lorsque x augmente. Or l'une de ces liaisons, équivalentes dans MnWO<sub>4</sub>, est plus longue dans CuWO<sub>4</sub> ( $d_{\text{Mn-O1}} - d_{\text{Cu-O1}} = -0.18 \text{ \AA}$ ) mais l'autre est plus courte ( $d_{\text{Mn-O1}} - d_{\text{Cu-O4}} = 0.27 \text{ \AA}$ ). L'évolution de cette liaison ne correspond donc pas à une coexistence de  $1-x d_{\text{Mn-O1}} + x/2 d_{\text{Cu-O1}} + x/2 d_{\text{Cu-O3}}$ . De la même façon, l'autre liaison (Mn/Cu)-O1 n'évolue pas significativement alors que la liaison Cu-O4 est beaucoup plus longue. En conclusion, il ne semble pas y avoir une simple coexistence d'octaèdres MnO<sub>6</sub> identiques à ceux de MnWO<sub>4</sub> et d'octaèdres CuO<sub>6</sub> identiques à ceux de CuWO<sub>4</sub> dans les matériaux monocliniques Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub>. L'effet de l'introduction de l'ion Jahn-Teller Cu<sup>2+</sup> sur les longueurs de liaisons (Mn/Cu)-O est donc plus complexe.

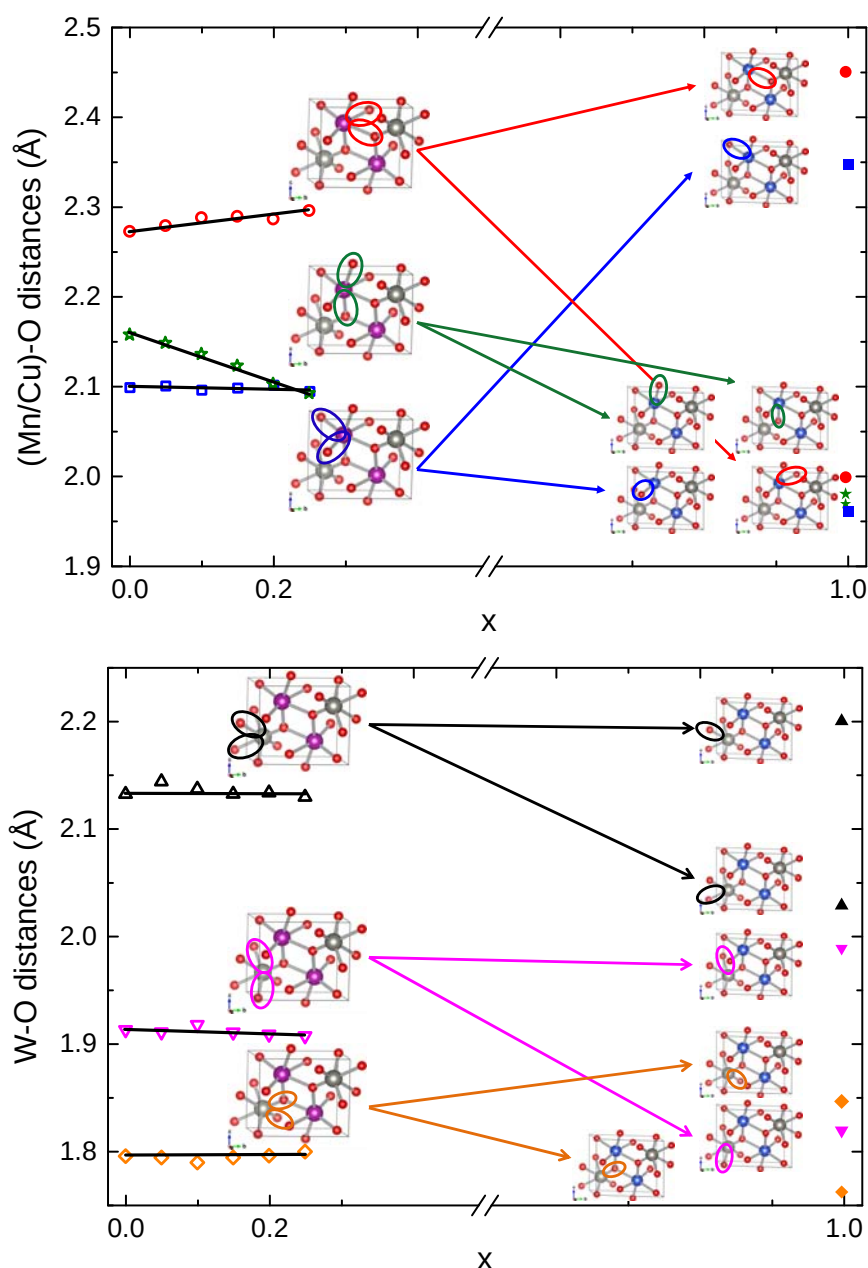
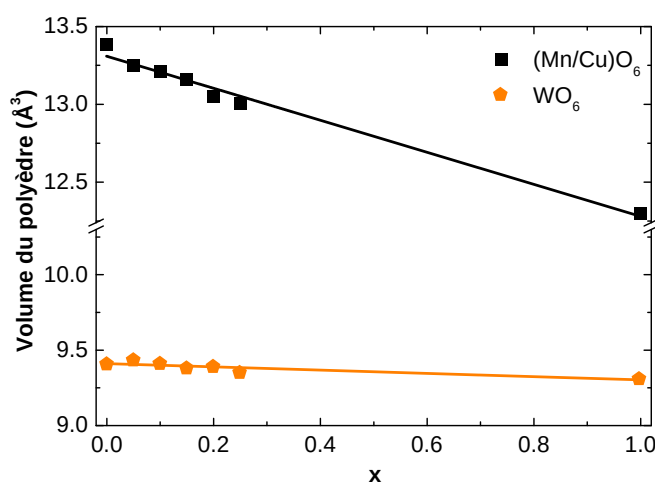


Figure 11. Variations des distances métal-oxygène en fonction de  $x$ . Les symboles non-remplis font référence à la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  avec  $x \leq 0.25$ . Sur les modèles structuraux représentant  $\text{MnWO}_4$  à gauche et  $\text{CuWO}_4$  à droite, une distance donnée est entourée de la même couleur que le symbole. Les distances (Mn/Cu)-O1 sont représentées par des carrés bleus et les deux différentes familles de distances (Mn/Cu)-O2 sont représentées par des cercles rouges et des étoiles vertes. Les deux différentes familles de distances W-O1 sont représentés par des triangles noirs et des triangles renversés magenta alors que les distances W-O2 sont représentés par des losanges orange. A cause de l'abaissement de symétrie dans  $\text{CuWO}_4$ , chaque distance mentionnée plus haut se divise en deux valeurs différentes. Ces valeurs sont reportées dans la partie droite de la figure pour  $x = 1$  en utilisant les symboles pleins qui correspondent aux symboles ouverts. Les flèches colorées sont des guides pour les yeux. Les barres d'erreur sont plus petites que la taille des symboles.

Il est intéressant d'étudier les conséquences de la variation des longueurs de liaison M-O sur le volume des octaèdres (Mn/Cu)O<sub>6</sub> et WO<sub>6</sub> représentée en fonction de x Figure 12. Le volume de WO<sub>6</sub> reste inchangé pour 0 ≤ x ≤ 0.25, ce qui est cohérent avec l'invariance des longueurs de liaisons W-O dans ce domaine de substitution. Il est possible de tracer une droite de régression passant par tous les points compris entre MnWO<sub>4</sub> et CuWO<sub>4</sub>, bien que les liaisons W-O dans ce dernier composé ne soient pas assimilables à celles de la solution solide monoclinique (Figure 11). Le volume moyen de l'octaèdre (Mn/Cu)O<sub>6</sub> décroît en fonction de x de manière linéaire entre celui de MnWO<sub>4</sub> et celui de CuWO<sub>4</sub>. La caractérisation par diffraction des rayons X est toujours une mesure de la structure moyenne d'un matériau. Cette décroissance linéaire peut donc indiquer une distribution de distance dans des octaèdres (Mn/Cu)O<sub>6</sub> équivalents ou au contraire des environnements très différents pour Mn<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> dès l'introduction de 5% de Cu dans la structure MnWO<sub>4</sub>.



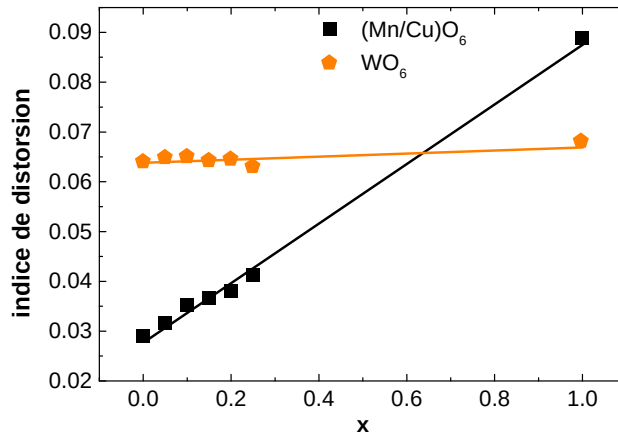
**Figure 12. Evolution des volumes des octaèdres (Mn/Cu)O<sub>6</sub> (carrés noirs) et WO<sub>6</sub> (pentagones orange) en fonction de x. Les valeurs sont issues des affinements combinés DRX-DNP. Les lignes pleines sont des droites de régression et les barres d'erreur sont comprises dans la taille des symboles.**

La variation linéaire en fonction de x de l'indice de distorsion des octaèdres (Mn/Cu)O<sub>6</sub> :

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \frac{|d_i - d_{av}|}{d_{av}}$$

est un autre argument en faveur de la différence d'environnement des ions Cu<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup> dans les composés Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> monocliniques. Dans cette équation,  $d_i$  est la distance à l'atome centrale du ième atome d'oxygène coordonnant et  $d_{av}$  est la longueur de liaison moyenne dans le polyèdre.<sup>[18]</sup> On peut voir Figure 13 que  $\Delta(x)$  des octaèdres WO<sub>6</sub> ne varie pas significativement alors que celui des octaèdres MnO<sub>6</sub> augmente de plus d'un tiers dans Cu<sub>25</sub>-VS comparé à MnWO<sub>4</sub>. Les observations faites à partir de la Figure 11 prouvent qu'il est impossible que tous les composés monocliniques présentent des octaèdres CuO<sub>6</sub> et MnO<sub>6</sub> dont l'environnement est parfaitement identique à celui dans CuWO<sub>4</sub> ou MnWO<sub>4</sub>, respectivement. Le degré de distorsion et de symétrie d'un octaèdre CuO<sub>6</sub> peut dépendre de la présence d'un autre CuO<sub>6</sub> adjacent; le même raisonnement s'applique aux octaèdres MnO<sub>6</sub>. En supposant une distribution aléatoire de Cu au sein des chaînes MnO<sub>4</sub> le long de l'axe c, la

probabilité d'un ion  $\text{Cu}^{2+}$  ayant deux  $\text{Cu}^{2+}$  à effet J-T comme plus proches voisins est  $x^2$ . La probabilité d'avoir un seul voisin de ce type est  $2x(1-x)$  et la probabilité d'avoir uniquement des voisins  $\text{Mn}^{2+}$  sans effet J-T est de  $(1-x)^2$ . Pour  $x = 0.3$ , c'est à dire la composition autour de laquelle le changement de phase à lieu, presque 1 site Mn sur 3 est occupé par un ion à effet J-T et 51% des ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont un ou deux ions à effet J-T comme voisin directe.

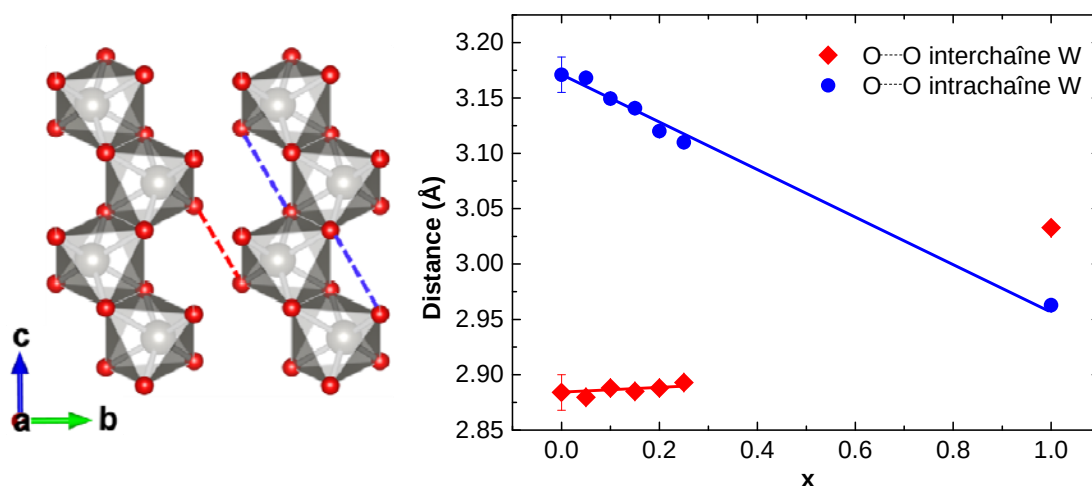


**Figure 13. Evolution de l'indice de distorsion des polyèdres  $(\text{Mn/Cu})\text{O}_6$  (carrés noirs) et  $\text{WO}_6$  (pentagones orange) en fonction de  $x$ . Les valeurs sont issues des affinements combinés DRX-DNP. Les lignes pleines sont des guides pour les yeux et les barres d'erreur sont comprises dans la taille des symboles.**

Deux cas de figure sont envisageables. Le premier est que tous les octaèdres  $\text{CuO}_6$  sont distordus par l'effet Jahn-Teller pour  $x < 0.3$ . Dans ce cas, la transition de phase peut être appréhendée comme une transition vers une distorsion J-T coopérative avec une périodicité à longue distance résultant en une structure triclinique. Cette hypothèse est cohérente avec la variation monotone des paramètres de maille dans le domaine triclinique (Figure 9).

Or, dans  $\text{MnWO}_4$ , le cation  $\text{Mn}^{2+}$  est dans un site octaédrique très déformé de symétrie ponctuelle  $C_2$ . La deuxième hypothèse est donc que la distorsion des octaèdres  $\text{CuO}_6$  dans  $\text{MnWO}_4$  est une distorsion supplémentaire superposée à celle déjà existante sans diminution de la symétrie ponctuelle locale. Dans le cas où tous les octaèdres  $(\text{Mn/Cu})\text{O}_6$  ont la symétrie ponctuelle  $C_2$  dans le domaine monoclinique, le changement de la symétrie du groupe d'espace autour de  $x = 0.3$  peut alors être considéré comme un point de basculement où tous les octaèdres  $\text{CuO}_6$  se déforment en octaèdres pseudo-tetragonaux J-T avec un alignement à longue distance des liaisons Cu-O les plus longues.

La distorsion du site Mn dans  $\text{MnWO}_4$  n'est pas due à la stabilisation du champ cristallin pour  $\text{Mn}^{2+}$  puisque cet ion a une configuration électronique  $d^5$ . La distorsion de  $\text{MnO}_6$  est donc probablement la conséquence de la structure des chaînes  $\text{WO}_4$  avec des liaisons chimiques W-O très covalentes. La Figure 14 montre que la distance  $\text{O}\cdots\text{O}$  entre les octaèdres  $\text{WO}_6$  intrachaînes diminue en fonction de  $x$ , suivant la tendance entre  $\text{MnWO}_4$  et  $\text{CuWO}_4$ . Il y a donc contraction de la chaîne W avec l'introduction de Cu. La distance entre les chaînes W, au contraire, semble inchangée sur toute la gamme de solution solide monoclinique.



**Figure 14. Evolutions des distances oxygène...oxygène entre chaînes W (triangles rouges) et entre octaèdres  $WO_6$  à l'intérieur d'une chaîne (disques bleus) en fonction de  $x$ . Ces distances sont représentées par un trait de la même couleur que les symboles sur les modèles structuraux de chaînes W vues dans le plan  $bc$ . Les lignes qui relient les symboles sont des guides pour les yeux.**

#### IV-4 Analyses de fonction de distribution de paires (PDF)

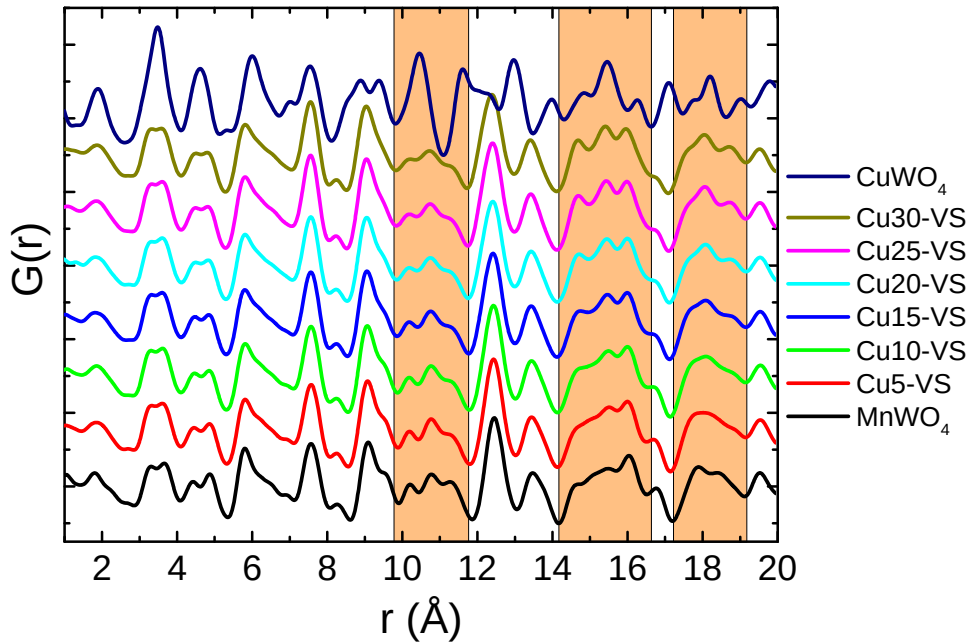
L'analyse PDF est un outil important dans cette étude car elle est sensible à la structure tant à longue distance que locale alors que les techniques de diffraction (rayons X classique et neutrons) sont des techniques permettant de sonder une structure moyenne. Or des profils de pics élargis ont été observés en DRX pour  $0.15 < x < 0.30$  et ce phénomène, bien que modélisé par les tenseurs de Stephens, reste très inhabituel, d'où la pertinence de l'utilisation d'une technique apportant des informations sur les distances interatomiques notamment à courtes distances. L'analyse PDF (fonction  $G(r)$ ) peut être vue comme un histogramme de la distribution des distances interatomiques dans un composé, avec néanmoins une normalisation qui rend l'intensité relative des pics non proportionnelle au nombre de voisins considérés. Les analyses PDF peuvent être affinées à l'aide d'un modèle structural comme en DRX classique. Ces affinements peuvent être considérés comme des affinements de type Rietveld mais dans l'espace direct.

De nouveaux diffractogrammes de DRX sur poudre ont été enregistrés à température ambiante sur un instrument Bruker D8 Advance en utilisant une source  $Mo-K_{\alpha,\beta}$  ( $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$  et  $0.713543 \text{ \AA}$ ) et un détecteur LynxEye sur un domaine angulaire  $2\theta$  compris entre  $6$  et  $150^\circ$  avec un pas de  $0.008^\circ$ . Trois diffractogrammes ont été enregistrés puis additionnés pour chaque échantillon. Les fonctions de distribution de paire observées ont été obtenues grâce au logiciel PDFgetX2 et les affinements de ces PDF ont été effectués avec le logiciel PDFgui.<sup>[19]</sup> Le changement de source de rayons X est justifié par la nécessité d'utiliser la plus petite longueur d'onde possible afin d'enregistrer à grand vecteur  $Q$  ( $Q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$ ). Le principe des analyses PDF est détaillé dans l'annexe I.

Les diagrammes de distribution des distances interatomiques ainsi obtenus sont présentés Figure 15. De prime abord, la ressemblance des diagrammes des composés monocliniques est



évidente. Le diagramme simulé pour  $\text{CuWO}_4$  à partir du fichier CIF (ICSD # 163954), situé en haut de la Figure 15, bien que visiblement différent, présente tout de même des similitudes avec celui de  $\text{MnWO}_4$  jusqu'à environ 10 Å. A plus grande distance, ces deux diagrammes sont de moins en moins proches. Les pics en dessous de 3 Å correspondent aux distances de liaisons M-O, pour les autres il est nécessaire de préciser que plus il y a d'atomes de W impliqués dans une distance, plus le pic correspondant sera intense car son pouvoir diffusant est très supérieur à celui des autres atomes dans ces matériaux. Les distances  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ ,  $\text{Mn}\cdots\text{Cu}$  et  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  ne sont donc pas directement discernables sur ce diagramme. La position des pics ne change pas de manière significative dans le domaine monoclinique par contre, l'intensité de certaines distances, marquées par un fond orange Figure 15, évolue de manière régulière lorsque  $x$  augmente dans la gamme de substitution  $0 \leq x \leq 0.25$ , mais ne semble pas forcément évoluer vers celles du diagramme de  $\text{CuWO}_4$ . Toutes ces distances sont situées au-delà de 10 Å.



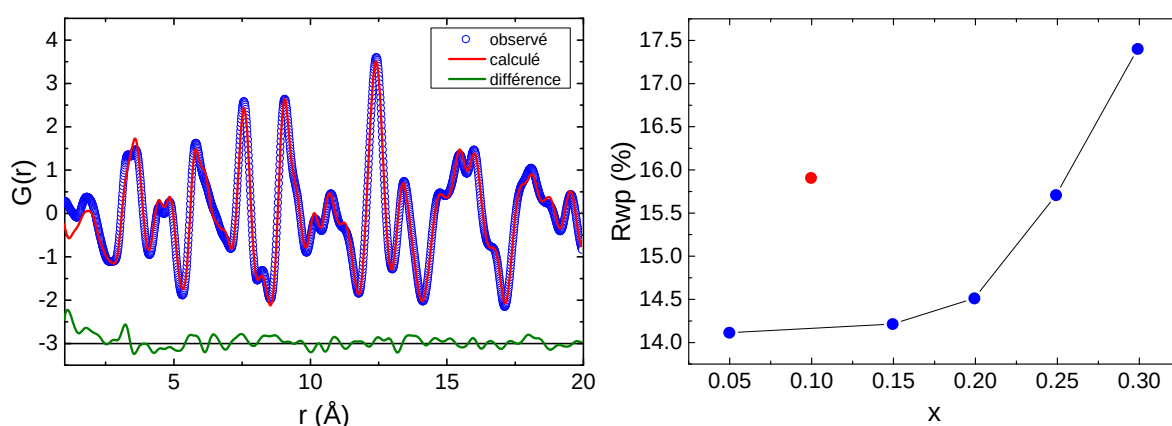
**Figure 15. Distribution des distances interatomiques entre 1 et 20 Å obtenues à partir des analyses PDF pour tous les composés  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  du domaine monoclinique. Le diagramme de  $\text{CuWO}_4$  a été simulé. Le décalage vertical entre les diagrammes a été ajouté par souci de clarté. Les fonds orange soulignent les groupes de distances les plus visiblement affectés par la substitution.**

Les PDF ont été affinées avec les modèles monocliniques  $P2/c$  issus des affinements combinés pour tous les composés, ce qui prouve que la structure locale des composés pour  $0 \leq x \leq 0.25$  est bien monoclinique en moyenne. L'affinement de  $\text{Cu15-VS}$  est donné comme exemple Figure 16. Le facteur de profil pondéré ( $R_{wp}$ ) est également représenté Figure 16 en fonction de  $x$ . Ce facteur permettant d'estimer la qualité d'un affinement structural est calculé selon l'équation :

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2}$$

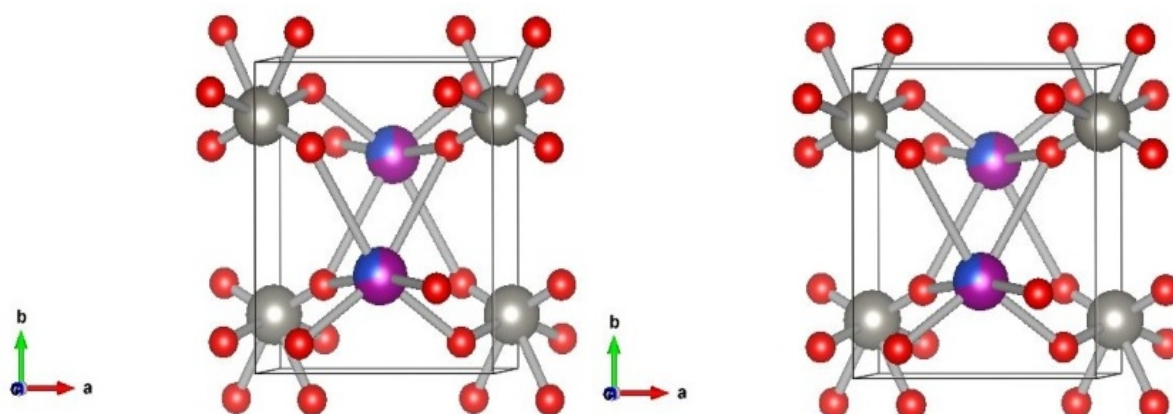


où  $y_{oi}$  est l'intensité observée au point  $i$ ,  $y_{ci}$  est l'intensité calculée au point  $i$  et  $w_i = 1/y_{oi}$  est le facteur de pondération. Ce facteur est environ égal à 14 % jusqu'à  $x = 0.2$  ; il augmente significativement pour les taux de Cu plus élevé. Le point représenté en rouge pour Cu10-VS s'écarte notablement de la tendance générale. En effet, au cours de la synthèse de ce composé, une impureté  $WO_3$  s'est formée. Après un recuit à  $850^\circ\text{C}$ , les pics caractéristiques de  $WO_3$  ne sont plus visibles en DRX classique mais l'affinement PDF est vraisemblablement affecté par ces traces de  $WO_3$ .



**Figure 16. A gauche : Affinement PDF pour  $Mn_{0.85}Cu_{0.15}WO_4$  entre 1 et 20 Å. A droite : Facteur de confiance ( $R_{wp}$ ) issu des affinements en fonction de  $x$ .**

Les modèles structuraux issus des affinements ont été observés grâce au logiciel VESTA. Ces modèles sont très proches de ceux obtenus par affinement Rietveld des DRX jusqu'à  $x = 0.2$ . Pour  $x = 0.25$  et  $x = 0.3$ , au contraire, les modèles, très semblables pour ces deux taux de substitution, montrent un important déplacement des ions (Figure 17). Plusieurs points sont à noter. Tout d'abord, les octaèdres  $WO_6$  sont très distordus, ce qui n'est pas en accord avec notre étude précédente de l'évolution structurale en fonction de  $x$  ni avec les structures  $MnWO_4$  et  $CuWO_4$ . D'autre part, les octaèdres  $(Mn/Cu)O_6$  sont également bien plus distordus que ce qui était attendu et surtout ils ne suivent pas une tendance de distorsion type élongation pseudo-tetragonal J-T.



**Figure 17. Modèles structuraux issus des affinements PDF pour Cu25-VS (à gauche) et Cu30-VS (à droite). Les W sont représentés en gris, les Mn en violet et la proportion de Cu en bleu, les O en rouge.**

On peut donc en conclure que ces modèles ne reflètent pas une structure moyenne mais bien une structure locale très déformée. L'effet moyenné sur l'ensemble de la structure permettrait donc de conserver une symétrie monoclinique. Ce désordre structural local peut expliquer l'élargissement de certains pics observé en DRX classique. A ce stade, l'utilisation d'une deuxième technique renseignant sur la force des liaisons à l'intérieur d'un composé peut se révéler intéressante pour compléter les caractérisations. C'est pourquoi des mesures Raman ont été effectuées sur l'ensemble de la solution solide monoclinique.

#### IV-5 Spectroscopie Raman

Le spectromètre Raman utilisé est un Renishaw InVia avec un laser Ar pour obtenir la longueur d'onde de 514 nm. La puissance du laser a été réduite à 0.1 mW pour éviter l'échauffement des échantillons. Grâce à cette technique, une quantité de matière définie par un spot d'un diamètre d'environ 1  $\mu\text{m}$  peut être sondée avec une résolution d'environ 1  $\text{cm}^{-1}$ . Un affaiblissement graduel du signal Raman est observé lorsque le taux de Cu augmente ce qui est cohérent avec le changement de couleur des échantillons en fonction de x. Les spectres Raman ont été analysés en utilisant le logiciel OPUS (Bruker, Inc.).

Selon la théorie des groupes, 18 modes vibrationnels actifs en Raman (8 Ag et 10 Bg) sont attendus pour  $\text{MnWO}_4$  dans la phase paramagnétique au-dessus de  $T_N$ .<sup>[20]</sup> Les bandes de vibration de  $\text{MnWO}_4$  ont été attribués à la vibration de différentes liaisons chimiques (Tableau V). Néanmoins, il est important de souligner que le réseau cristallin de  $\text{MnWO}_4$  implique que ces bandes sont en réalité dues à des vibrations de type phonon qui ne sont que dominées par la vibration de ces liaisons, il ne s'agit donc en aucun cas de modes propres contrairement aux vibrations moléculaires.<sup>[20-22]</sup> La Figure 18 montre les données Raman enregistrées à température ambiante sur les mêmes échantillons utilisés pour la PDF et la diffraction des neutrons. Dans le domaine de nombre d'onde expérimentale, c'est à dire de 100 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , 17 des 18 modes attendus pour  $\text{MnWO}_4$  sont observés (le premier mode est observable à environ 89  $\text{cm}^{-1}$ ).

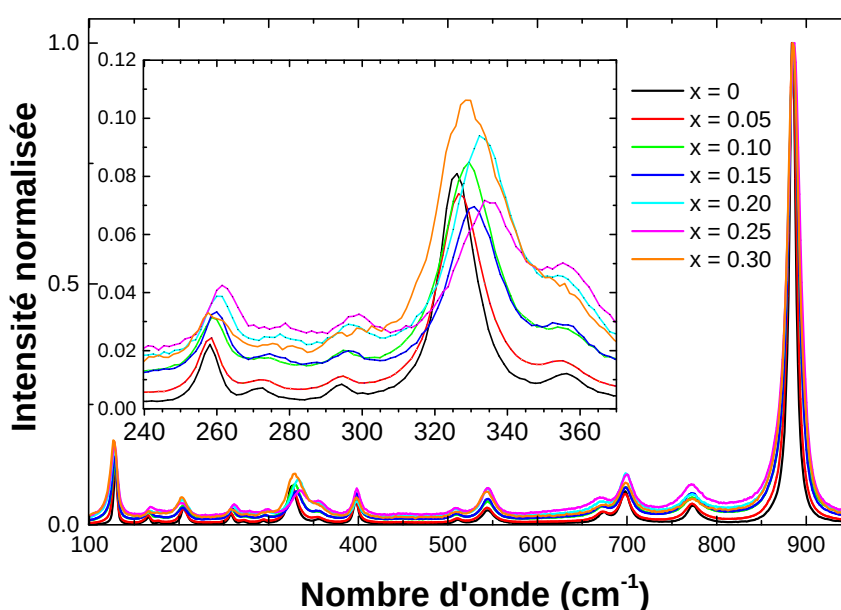
| Modes de vibration | Nombres d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Attribution                             |
|--------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|
| B <sub>g1</sub>    | 89                                 | T'(W)                                   |
| A <sub>g1</sub>    | 129                                |                                         |
| B <sub>g2</sub>    | 160                                | T'(Mn) + T'(W)                          |
| B <sub>g3</sub>    | 166                                |                                         |
| B <sub>g4</sub>    | 177                                | T'(Mn)                                  |
| A <sub>g2</sub>    | 206                                |                                         |
| A <sub>g3</sub>    | 258                                | δ(groupes W-O <sub>2</sub> )            |
| B <sub>g5</sub>    | 272                                |                                         |
| B <sub>g6</sub>    | 294                                |                                         |
| A <sub>g4</sub>    | 327                                |                                         |
| B <sub>g7</sub>    | 356                                | δ(W-O-W) + δ(groupes W-O <sub>2</sub> ) |
| A <sub>g5</sub>    | 397                                | ν(W-O-W) + δ(W-O-W)                     |
| B <sub>g8</sub>    | 512                                |                                         |
| A <sub>g6</sub>    | 545                                |                                         |
| B <sub>g9</sub>    | 674                                |                                         |
| A <sub>g7</sub>    | 698                                |                                         |
| B <sub>g10</sub>   | 774                                | ν(W-O <sub>2</sub> courtes)             |
| A <sub>g8</sub>    | 885                                |                                         |

**Tableau V - Modes de vibration visibles en Raman entre 100 et 1000 cm<sup>-1</sup>. δ correspond aux modes de déformation, ν aux modes d'élongation et T' aux modes de translation.**<sup>[18-20]</sup>

La première remarque concernant ces mesures est qu'elles ne montrent aucune bande de vibration supplémentaire, ni de dédoublement de pics (Figure 18). Les données Raman ne semblent donc pas indiquer de changement important de la symétrie locale quand x augmente sauf dans le cas des échantillons Cu30-VS. En effet, cette composition, située à la limite du changement de phase est un cas particulier car les spectres Raman diffèrent selon les échantillons. De nouveaux pics qui ne correspondent ni à une phase MnWO<sub>4</sub> ni à une phase CuWO<sub>4</sub> sont observés pour certains échantillons, alors que d'autres présentent des modes de vibration proches de ceux de MnWO<sub>4</sub>, mais la position de ces pics sort de la tendance observée pour la solution solide jusqu'à x = 0.25. Le spectre présenté pour x = 0.3 Figure 18 correspond au deuxième type d'échantillon. Il est intéressant de remarquer que la caractérisation par DRX, classique ou PDF, des échantillons Cu30-VS indiquait qu'il s'agissait dans tous les cas d'une même phase unique affinée avec un modèle monoclinique alors que la spectroscopie Raman permet de mettre à jour des différences de structure locale dans certains échantillons.

L'interprétation des spectres Raman comprend l'étude des intensités des bandes de vibration et de leur nombre d'onde associé. Concernant l'intensité des bandes, elle est de plus en plus faible à mesure que le taux de Cu augmente ce qui est cohérent avec le changement de couleurs des échantillons. A cause de cet affaiblissement du signal Raman lorsque x

augmente, les bandes de plus faible intensité deviennent indiscernables pour  $x = 0.25$  et  $0.3$ . Tous les autres modes sont observés quel que soit le taux de substitution bien que les pics soient légèrement élargis. Pour chaque taux de substitution, les pics correspondant aux modes Bg ont été affinés avec une fonction pseudo-Voigt. Ils se révèlent de type très majoritairement gaussien. Cette observation prouve que l'élargissement des pics est uniquement dû au désordre substitutionnel. D'autre part, pour chaque échantillon, plusieurs zones ont été sondées pour s'assurer de l'homogénéité de la poudre et des différences importantes sont observées dans les intensités relatives des pics. Ce phénomène est dû à la taille des grains. En effet, étant supérieure à  $0.5 \mu\text{m}$  de diamètre, ces grains sont presque des monocristaux à l'échelle de la sonde utilisée et les modes Raman étant très polarisés, l'orientation aléatoire d'une poudre est perdue exaltant ainsi certains pics au détriment d'autres. La comparaison des intensités relatives est donc impossible.



**Figure 18. Spectres Raman mesurés à température ambiante d'échantillons polycristallins  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  ( $x \leq 0.3$ ). L'encadré montre les spectres dans la région où les quatre bandes (observées à 272, 294, and 327  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{MnWO}_4$ ) qui se décalent de manière monotone vers des nombres d'onde plus élevés lorsque  $x$  augmente sont présentes.**

Le nombre d'onde associé aux bandes de vibration n'est, lui, pas du tout affecté par la taille importante des grains. Pour les spectres Raman de  $x = 0$  jusqu'à  $0.3$ , 5 pics sont décalés vers de plus grands nombres d'onde, 5 vers de plus petits et les 7 restants ne semblent pas significativement affectés par la substitution. Le fait que tous les modes ne se déplacent pas vers les plus hautes fréquences prouve deux choses ; tout d'abord que la puissance du laser est ajustée correctement pour éviter l'échauffement des échantillons, et ensuite que l'introduction de  $\text{Cu}^{2+}$  n'est pas équivalent structuralement à l'application d'une pression extérieure.<sup>[23]</sup>

Les trois modes de haute énergie observés pour  $\text{MnWO}_4$  à 885, 774 et 698  $\text{cm}^{-1}$  font partie des bandes qui se déplacent de moins de 2.0  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de  $x$ . Ces bandes

correspondent aux modes d'élongation des liaisons W-O les plus courtes, or ces liaisons sont très covalentes, ce qui explique qu'elles ne soient pas affectées par une substitution modérée.<sup>[24]</sup> A l'inverse, quatre modes, représentés sur la Figure 18, impliquant les déformations des groupes W-O<sub>2</sub> dans MnWO<sub>4</sub> (à 258, 272, 294 et 327 cm<sup>-1</sup>) ainsi qu'un mode de translation de Mn et W se décalent de manière monotone vers de plus hautes énergies lorsque x augmente. Parmi les modes décalés vers de faibles nombres d'onde, deux modes impliquent l'élongation des liaisons W-O-W et les trois autres sont des modes de translation.

Les résultats Raman confirment donc que le taux de substitution  $x = 0.3$  est bien à la limite du changement de phase, la différence entre les échantillons Cu30-VS provenant sans doute d'une légère variation de composition. D'autre part, aucune nouvelle bande de vibration n'est observable, ce qui suggère plutôt une distribution aléatoire de Cu<sup>2+</sup> dans les matériaux considérés. Il est difficile de conclure avec précision sur l'impact de l'introduction de Cu<sup>2+</sup> dans MnWO<sub>4</sub> à partir des déplacements des modes de vibration. Néanmoins le fait que les modes de déformations des groupes WO<sub>2</sub> soit les plus déplacés en fonction de x vers les hautes énergies suggère une structure locale de plus en plus contrainte à mesure que le taux de Cu<sup>2+</sup> est élevé. De plus, les modes les plus déplacés vers de basses énergies impliquent les W-O-W ce qui est en accord avec la déformation de la chaîne mise en évidence par les affinements combinés. Ces observations sont donc en accord avec la présence des ions Cu<sup>2+</sup> sur le site cristallographique de Mn<sup>2+</sup>.

#### **IV-6 Conclusion de l'étude cristallographique de la solution solide Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1)**

Cette étude a permis de mettre en évidence l'existence d'une solution solide de formule Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> pour 0 ≤ x ≤ 1. Dans cette gamme de substitution, un changement de phase a lieu autour de x = 0.3 séparant la solution solide en deux domaines cristallographiques distincts, le domaine de symétrie monoclinique *P2/c* associé au modèle cristallin MnWO<sub>4</sub> pour x < 0.3 et le domaine de symétrie triclinique *P-1* associé au modèle cristallin CuWO<sub>4</sub> pour x > 0.3. Or le but de cette étude était d'introduire des ions Cu<sup>2+</sup> dans la structure MnWO<sub>4</sub> afin d'étudier les conséquences de cette substitution sur ses propriétés magnétiques et diélectriques. Les échantillons du domaine triclinique s'éloignant significativement de la structure cristalline de MnWO<sub>4</sub>, l'étude de leurs structures et propriétés n'a pas été menée plus avant, au contraire des échantillons du domaine monoclinique. Pour ces échantillons, le site 2f de l'ion Mn<sup>2+</sup> a été confirmé comme étant le site de substitution. Le taux de Cu<sup>2+</sup> nominal ainsi que la stœchiométrie en oxygène ont également été validés expérimentalement. A l'échelle locale, la substitution crée un désordre d'autant plus important que le taux de substitution est élevé. Ce désordre est majoritairement attribuable aux octaèdres (Mn/Cu)O<sub>6</sub> dont le volume et l'indice de distorsion varient linéairement avec le taux de substitution. Les octaèdres WO<sub>6</sub> sont quant à eux en moyenne peu affectés par la substitution. Néanmoins, leur agencement à l'intérieur des chaînes W change afin d'accommoder les effets de la substitution et permettre ainsi à l'espacement entre les dites chaînes de rester identique à celui déterminé dans MnWO<sub>4</sub> sur tout le domaine monoclinique. L'étude cristallographique de la solution solide Mn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> a donc permis de déterminer le domaine de substitution le plus propice à

l'obtention de composés monocliniques dont les structures cristallines sont proches de celle de  $\text{MnWO}_4$ , malgré de nombreuses preuves d'une distorsion locale due au cation Jahn-Teller  $\text{Cu}^{2+}$ . L'impact de ce désordre local et de la création de nouvelles interactions magnétiques sur les propriétés magnétiques et diélectriques des matériaux  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  ( $x < 0.3$ ) a fait l'objet d'une étude menée en collaboration avec l'ICMCB afin d'apporter des éléments de compréhension à la relation structure-propriété dans  $\text{MnWO}_4$ .

## **V – Propriétés magnétiques et diélectriques**

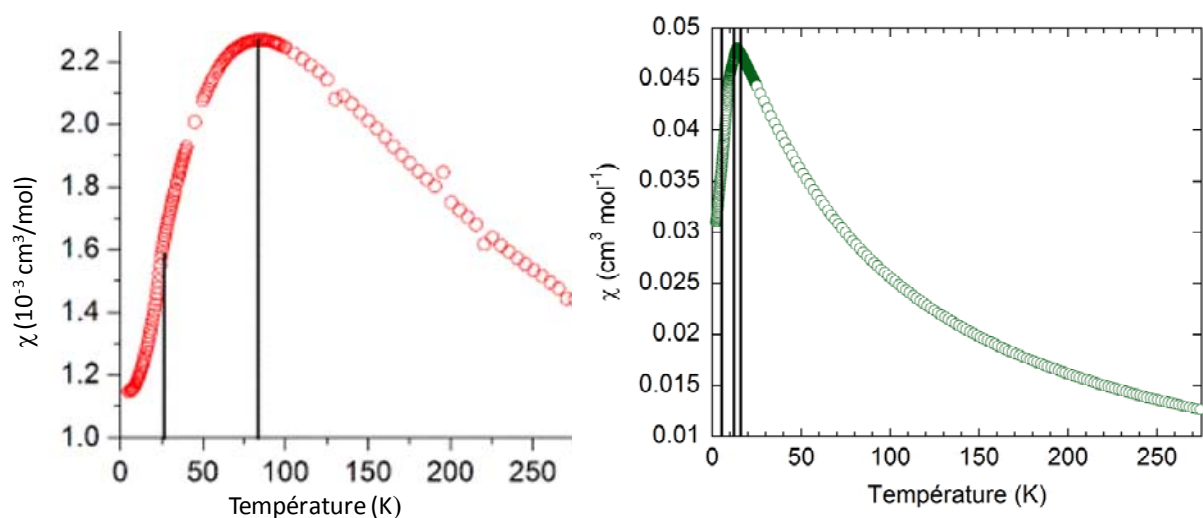
### **V-1 Mesures de susceptibilité magnétique**

La susceptibilité magnétique  $\chi(T)$  des échantillons de la solution solide monoclinique  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  ( $x \leq 0.25$ ) a été mesurée sous un champ magnétique de 1000 G après un refroidissement sans champ magnétique externe (zero field cooling, ZFC). Les mesures ZFC et FC (field cooling, soit les mesures après refroidissement sous champ magnétique externe) sont identiques pour tous les taux de substitution. La possibilité qu'une phase magnétique de type verre de spin ou verre de cluster puisse se former suite à la substitution est donc à éliminer. D'autre part, l'allure de la courbe de susceptibilité magnétique pour un taux de substitution donné est identique quelle que soit la voie de synthèse de l'échantillon avant et après densification sauf pour les échantillons synthétisés par voie sol-gel et non-densifiés qui présentent des différences, probablement dues à la présence d'impuretés magnétiques  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  en concentration trop faible pour être détectée par DRX. Nous commencerons par décrire les phénomènes de transitions magnétiques apparaissant sur ces courbes entre 2 et 25 K, puis nous nous intéresserons aux informations que l'on peut extraire du domaine paramagnétique grâce à l'étude de l'inverse de la susceptibilité. Enfin, les données extraites de ces deux domaines de température seront croisées pour donner des éléments de compréhension sur les interactions magnétiques existant dans ces différents matériaux.

#### **V-1-1 Domaine des transitions de phases magnétiques**

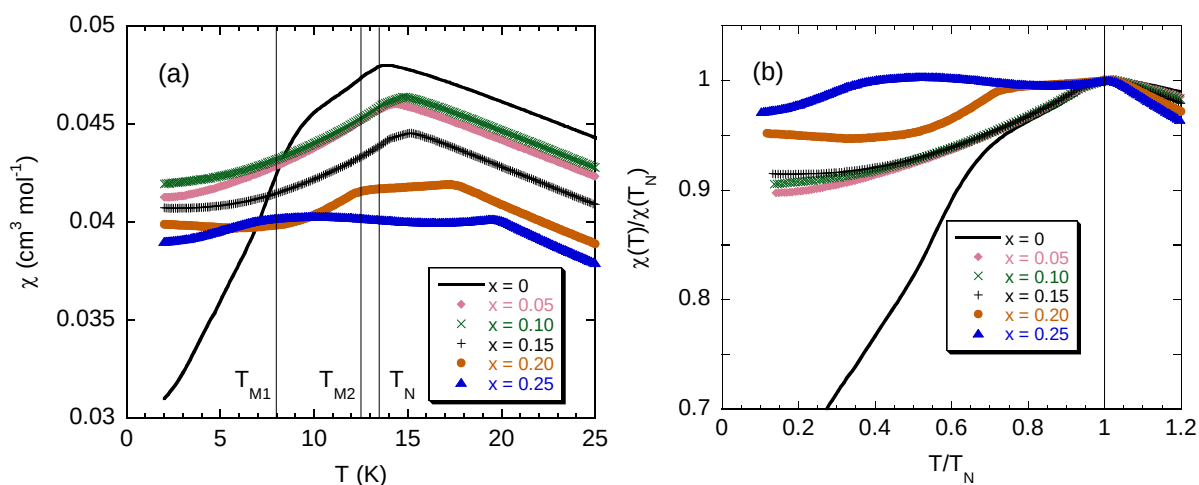
La Figure 19 compare les courbes de susceptibilité magnétique des composés  $\text{CuWO}_4$  et  $\text{MnWO}_4$ . L'ordre des spins à courte distance se propageant dans la direction  $[2 -1 0]$ , typique de  $\text{CuWO}_4$ , se manifeste par l'apparition d'un large maximum sur la courbe de susceptibilité magnétique à  $T \approx 90$  K.<sup>[10,25,26]</sup>





**Figure 19. Courbes de susceptibilité magnétique des composés  $\text{CuWO}_4$ <sup>[27]</sup> (à gauche) et  $\text{MnWO}_4$  (à droite).**

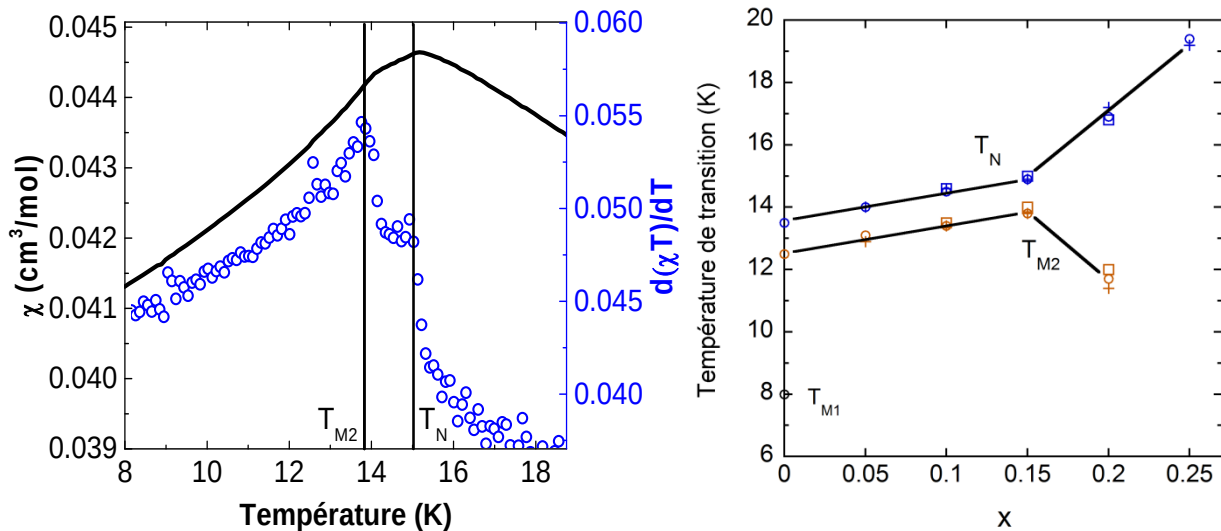
Ce large maximum, absent de la courbe de susceptibilité de  $\text{MnWO}_4$ , l'est également dans toute la gamme de la solution solide monoclinique. Ce résultat suggère qu'il ne se forme pas de clusters de type  $\text{CuWO}_4$  de taille suffisante pour permettre la mise en place d'un tel ordre dans les matériaux substitués. La Figure 20 présente les mesures de susceptibilité magnétique des échantillons substitués en fonction de la température (à gauche) et la susceptibilité normalisée en fonction de la température normalisée (à droite) uniquement dans le domaine de température pour lequel les trois transitions de phase magnétique à  $T_N = 13.5$  K,  $T_{M2} = 12.5$  K, et  $T_{M1} \approx 8$  K sont observées pour  $\text{MnWO}_4$ .



**Figure 20. A gauche : Susceptibilité magnétique  $\chi$  des échantillons polycristallins  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  monocliniques ( $x \leq 0.25$ ) densifiés en fonction de la température  $T$  à basse température. Les mesures ont été faites sous un champ magnétique de 1000 Oe. Les lignes verticales mettent en évidence les températures de transition pour  $\text{MnWO}_4$ . A droite : Dépendance de la susceptibilité normalisée  $\chi(T)/\chi(T_N)$  avec la température normalisée  $T/T_N$  pour le même jeu de données.**

Il est notable que le changement de pente de  $\chi(T)$  (à gauche Figure 20) qui apparaît à la plus basse température de transition de phase  $T_{M1}$ , très marqué dans  $MnWO_4$ , est absent dans tous les échantillons substitués. L'introduction de 5% de Cu à la place de Mn suffirait donc à supprimer la phase antiferromagnétique colinéaire  $\uparrow\uparrow\downarrow$  AF1. Par ailleurs, pour toutes les solutions solides, la décroissance de  $\chi(T)$  en-dessous de  $T_N$  est plus faible que celle attendue pour des structures AFM colinéaires, ce qui confirmerait l'hypothèse de la suppression de AF1. L'observation de la susceptibilité normalisée  $\chi(T)/\chi(T_N)$  en fonction de la température normalisée  $T/T_N$  (à droite Figure 20) apporte une autre vision du phénomène. Elle montre en effet que, pour tous les échantillons substitués, la susceptibilité magnétique normalisée est supérieure ou égale à 0.9 pour la plus faible température mesurée ( $T/T_N < 0.15$ ) et est significativement supérieure à celle de la phase colinéaire AF1 observée en dessous de  $T_{M1}/T_N \approx 0.6$  dans  $MnWO_4$ . Il est également clairement observable que les susceptibilités normalisées des échantillons  $Mn_{1-x}Cu_xWO_4$  pour  $x \leq 0.15$  sont comparables ce qui suggère que ces composés ont des structures magnétiques non-colinéaires similaires. De plus, ces susceptibilités normalisées sont très proches de celle observée pour  $MnWO_4$  au dessus de  $T_{M1}$ . En conclusion, les structures magnétiques des échantillons jusqu'à Cu15-VS pourraient ressembler aux structures non colinéaires incommensurable (IC) AF3 et AF2 de  $MnWO_4$ .

Les échantillons Cu20-VS et Cu25-VS se démarquent de cette tendance. Tout d'abord, leurs susceptibilités normalisées sont quasiment indépendantes de la température pour  $T/T_N > 0.75$ . De plus, pour des températures inférieures, leurs comportements diffèrent, ce qui suggère une différence de structure magnétique entre les deux composés.



**Figure 21. A gauche : Susceptibilité magnétique  $\chi$  en noir et dérivée  $d\chi T/dT$  de l'échantillon Cu15-VS en fonction de la température. A droite : Températures de transition de phase magnétique dans les échantillons polycristallins  $Mn_{1-x}Cu_xWO_4$  monocliniques tracés en fonction de  $x$ , la concentration en Cu.  $T_N$  (en bleu),  $T_{M2}$  (en orange) et  $T_{M1}$  ont été déterminés à partir des susceptibilités magnétiques des échantillons non-densifiés préparés par voie solide (signe plus) et des pastilles densifiées préparées à partir des poudres synthétisées par voie solide (cercle) et voie sol-gel (carré).**

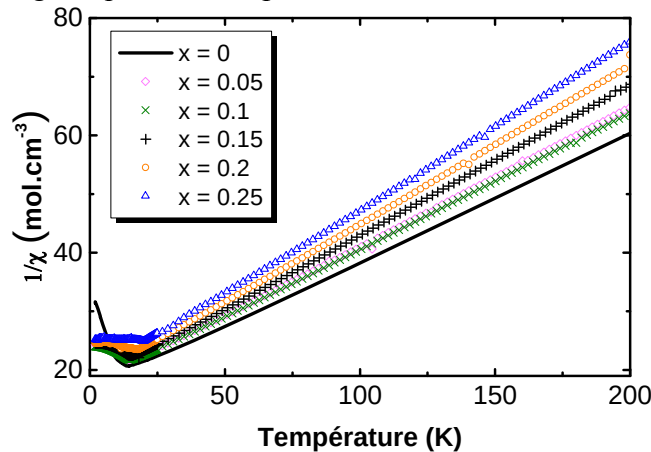


Les températures de transition  $T_N(x)$  and  $T_{M2}(x)$  ont été déterminées grâce aux courbes  $d(T, \chi)/dT$  en fonction de  $T$  car elles y apparaissent clairement sous forme de pics. La Figure 21 (à gauche) illustre cette méthode pour un échantillon Cu15-VS. Les températures de transition sont tracées en fonction de  $x$  à droite sur la même figure. Pour  $x \leq 0.15$ ,  $T_N(x)$  et  $T_{M2}(x)$  augmente linéairement avec la même pente d'environ 0.1 K pour 1 pourcent molaire de Cu. Pour  $x = 0.2$ , deux températures de transition sont encore observées mais elles ne suivent plus la tendance précédente. En effet,  $T_N(0.2)$ , à environ 17 K, continue à augmenter mais avec une pente beaucoup plus forte alors que  $T_{M2}(0.2)$ , à environ 11.5 K, décroît drastiquement. Pour  $x = 0.25$ , seule une température de transition à  $T_N(0.25) \approx 19.5$  K demeure visible bien qu'un large maximum soit observé à environ 6 K sur les courbes  $\chi = f(T)$  et  $d(\chi, T)/dT = f(T)$ .

Il est intéressant de remarquer qu'il existe une certaine dispersion ( $\approx 2$  K) des valeurs de  $T_{M2}(0.2)$  qui ne semble pas dépendante de la méthode de synthèse ou de la densification des échantillons. Ce phénomène est une exception car les autres températures de transition  $T_N(x)$  et  $T_{M2}(x)$  sont définies à 0.1 K près et ne dépendent pas de l'échantillon pour un taux de substitution donné. Cette observation suggère une répartition aléatoire de Cu dans le matériau ou un impact quasiment nul des détails microscopiques de la répartition de Cu dans les solutions solides, sauf peut-être pour  $x = 0.2$ .

### V-1-2 Domaine paramagnétique

L'étude du domaine paramagnétique au-dessus de  $T_N(x)$  peut également nous apporter des informations sur les ions magnétiques de la structure ainsi que sur leurs interactions lorsque les moments magnétiques ne sont pas ordonnés.



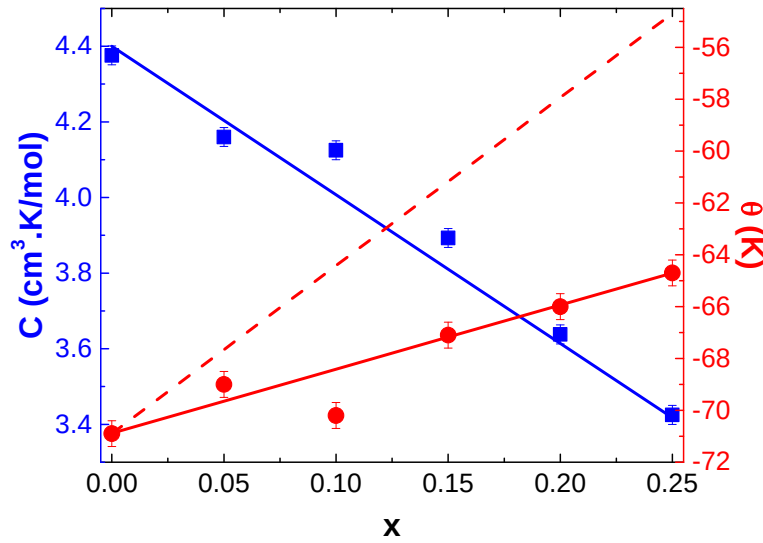
**Figure 22. Inverse de la susceptibilité magnétique  $1/\chi$  des échantillons polycristallins  $Mn_{1-x}Cu_xWO_4$  monocliniques ( $x \leq 0.25$ ) densifiés en fonction de la température. Les mesures ont été faites sous un champ magnétique de 1000 Oe.**

Pour tous les échantillons, l'inverse de la susceptibilité,  $1/\chi(T)$  au-dessus de 100 K est modélisable par la loi de Curie-Weiss  $1/\chi(T) = (T - \theta)/C$  (Figure 22). Les valeurs de constante de Curie ( $C$ ) et de température de Weiss ( $\theta$ ) extraites sont présentées en fonction de  $x$  sur la

Figure 23. Cette figure montre le bon accord entre les valeurs déterminées expérimentalement et les valeurs théoriques calculées en suivant la relation :

$$C(x) = (1-x).C(\text{Mn}^{2+}) + x.C(\text{Cu}^{2+})$$

où  $C(\text{Mn}^{2+}) = 4.4 \text{ cm}^3 \text{ K Mn-mol}^{-1}$  et  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0.47 \text{ cm}^3 \text{ K Cu-mol}^{-1}$ . La valeur initiale de  $C(\text{Mn}^{2+})$  est celle attendue pour  $S = 5/2$  et  $g = 2.0$ , alors que  $C(\text{Cu}^{2+})$  est basée sur les constantes  $S = 1/2$  et la valeur de  $g$  déterminée par spectroscopie RPE pour  $\text{ZnWO}_4$  (isostructurale de  $\text{MnWO}_4$ ) dopé par Cu,  $g = 2.24$ .<sup>[28]</sup> Mais l'étude de la constante de Curie ne donne d'information que sur les ions magnétiques présents dans la structure sans rendre compte de leurs interactions.



**Figure 23. Variation de la constante de Curie,  $C$ , et la température de Weiss,  $\theta$ , en fonction de  $x$ , la concentration en Cu pour les échantillons polycristallins  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  monocliniques ( $x \leq 0.25$ ). Ces données ont été extraites des affinements des susceptibilités magnétiques inverses,  $\chi^{-1}$ , au-dessus de 100 K. La ligne pleine bleue représente la relation théorique  $C(x) = (1-x).C(\text{Mn}^{2+}) + x.C(\text{Cu}^{2+})$ . La ligne pleine rouge est un guide pour les yeux et la ligne pointillée rouge représente la variation théorique de la température de Weiss,  $\theta = \frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_i z_i J_i$ , dans l'hypothèse où cette variation serait due uniquement à l'évolution du terme  $S(S+1)$  en fonction de  $x$ .**

L'étude de la mise en ordre des spins à basse température suggérait que les interactions entre spins étaient antiferromagnétiques dans la solution solide monoclinique. La variation de la température de Weiss,  $\theta(x)$ , peut donner des renseignements importants sur ces interactions. Les valeurs de  $\theta(x)$  sont négatives pour tous les échantillons et leurs valeurs absolues  $|\theta(x)|$  sont inférieures à 100 K, la température minimum utilisée pour l'affinement de type Curie-Weiss. Elles indiquent clairement la présence d'interactions AFM dominantes dans tous les composés de la solution solide monoclinique. La Figure 23 montre que la valeur absolue de la température de Weiss  $|\theta(x)|$  décroît de manière monotone et linéaire lorsque

le taux de Cu augmente, à l'exception de  $x = 0.10$  qui représente un point aberrant dans la tendance générale.

Il est intéressant de comparer ces valeurs expérimentales aux valeurs théoriques obtenues par l'équation :

$$\theta = \frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_i z_i J_i$$

( $J_i$  est l'interaction d'échange entre un spin central et  $z_i$  spins reliés par  $J_i$ ). Le remplacement de  $x$  ions  $Mn^{2+}$  de spins  $S = 5/2$  par  $x$  ions  $Cu^{2+}$  possédant un spin très inférieur  $S = 1/2$  pourrait suffire à expliquer la décroissance des  $|\theta(x)|$  expérimentaux. Or, il est clairement observable Figure 23 que les valeurs théoriques et expérimentales sont différentes. La décroissance des  $|\theta(x)|$  expérimentaux en fonction de  $x$  est bien plus faible que celles des  $|\theta(x)|$  calculés dans l'hypothèse où la somme des interactions,  $\sum_i z_i J_i$ , dans ces nouveaux matériaux serait identique à celle dans  $MnWO_4$ .

En conclusion, l'introduction d'ions  $Cu^{2+}$  renforce en moyenne les interactions magnétiques. Néanmoins, contrairement à ce qui est observé pour  $T_N(x)$  et  $T_{M2}(x)$ , il n'y a pas de changement visible dans l'évolution de  $\theta(x)$  entre  $x = 0.15$  and  $x = 0.20$ , ce qui suggère que cette caractéristique des variations des températures de transition dépendrait de la topologie ou de l'anisotropie magnétique mais pas de l'intensité moyenne des interactions.

### V-1-3 Analyse des résultats

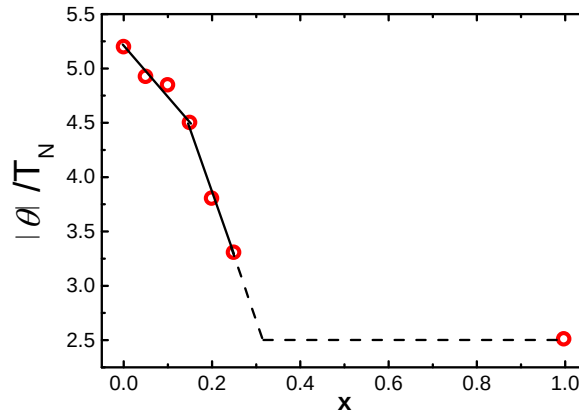
L'évolution de la variable prenant en compte les deux aspects que sont la transition de phase magnétique et les interactions magnétiques a également été étudiée. Cette variable est le facteur de réduction de la température de Néel :

$$f = |\theta| / T_N$$

Pour un système tridimensionnel,  $f \approx 1$ . Lorsqu'un phénomène est capable de repousser l'établissement de l'ordre magnétique vers les basses températures (basse dimensionnalité magnétique ou frustration),  $T_N$  est très inférieur à  $\theta$  et  $f$  devient alors supérieur à 1. Pour les systèmes frustrés,  $f$  est un indice de frustration (plus  $f$  est élevé, plus la frustration est grande).  $MnWO_4$  n'est pas un système AFM simple,  $\theta$  est la combinaison de plus de 10 interactions d'échange différentes (très majoritairement AF) mais le rapport  $|\theta| / T_N$  est tout de même considéré comme un indice de frustration.

Sur la Figure 24, le rapport  $|\theta| / T_N$  a été représenté en fonction de  $x$ . Sa valeur pour  $CuWO_4$  est très inférieure à celle de  $MnWO_4$ , même si ces deux valeurs sont difficilement comparables car le rapport  $|\theta| / T_N$  ne représente pas la frustration magnétique dans  $CuWO_4$  dont la structure AFM est colinéaire, mais plutôt la basse dimensionnalité du réseau d'interaction des spins. L'introduction de nouvelles interactions d'échange Mn-Cu et Cu-Cu

réduit la frustration magnétique dans tous les échantillons et notamment de manière beaucoup plus marquée pour les composés  $x = 0.20$  et  $0.25$ . Or l'extrapolation de la droite entre  $x = 0.15$  et  $x = 0.25$  indique que la valeur  $|\theta|/T_N$  de  $\text{CuWO}_4$  est atteinte pour  $x \approx 0.32$ , soit le taux de substitution du changement de phase cristallographique. L'observation est intéressante mais les mesures préliminaires faites sur les composés pour  $x > 0.3$  révèlent des comportements magnétiques sensiblement différents de celui de  $\text{CuWO}_4$ . Il ne semble donc pas y avoir de basculement à  $x \approx 0.32$  vers un magnétisme de type  $\text{CuWO}_4$ .

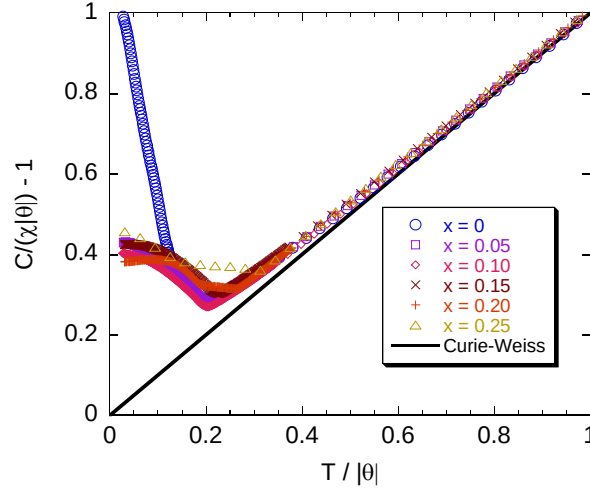


**Figure 24. Evolution du facteur de réduction de la température de Néel  $|\theta|/T_N$  en fonction du taux de substitution  $x$ . Les lignes pleines sont des guides pour les yeux. Pour  $x \leq 0.25$ , ce facteur a été déterminé à partir des valeurs expérimentales de  $\theta$  et  $T_N$  présentées et décrites plus haut. Pour  $x = 1$ , les valeurs de  $\theta$  et  $T_N$  utilisées pour le calcul sont extraites de la littérature.<sup>[25]</sup> Les lignes en pointillé illustrent l'intersection entre la valeur de ce facteur pour  $x = 1$  et la tendance de décroissance de ce facteur dans le domaine de substitution monoclinique**

Intéressons-nous maintenant à la susceptibilité paramagnétique entre  $T_N(x)$  et 100 K. En effet, à basse température, la courbe  $1/\chi = f(T)$  peut dévier de la loi de Curie-Weiss apportant ainsi des informations sur la topologie magnétique et la nature des nouvelles interactions d'échange Mn-Cu et Cu-Cu. La Figure 25 représente un rapport lié à l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température normalisée par la valeur absolue de la température de Weiss,  $T/|\theta|$ . Ce type de graphique est obtenu en réarrangeant la loi de Curie en :

$$\frac{C}{\chi|\theta|} - 1 = T/|\theta|$$

Il permet de comparer des composés à différents taux de substitution car la susceptibilité de tous les échantillons est mise à l'échelle en prenant en compte à la fois la force des interactions d'échange grâce à  $|\theta|$  et la valeur des moments paramagnétiques grâce à  $C$ . La ligne pleine sur le graphique représente le comportement de type Curie-Weiss observé pour  $T > 100$  K donc pour  $T/|\theta| > 1$ , dans tous les échantillons. Si la déviation par rapport à cette ligne est négative, cela dénote la présence d'interactions d'échange de type AF non-compensées (ferrimagnétiques) alors que si la déviation est positive, il s'agit d'interactions AF complètement compensées.



**Figure 25.** L'inverse de la susceptibilité magnétique normalisée,  $\frac{C}{\chi|\theta|} - 1$ , en fonction de la température normalisée,  $T/|\theta|$ , pour les échantillons polycristallins  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  ( $x \leq 0.25$ ). La ligne noire représente la modélisation Curie-Weiss du paramagnétisme.

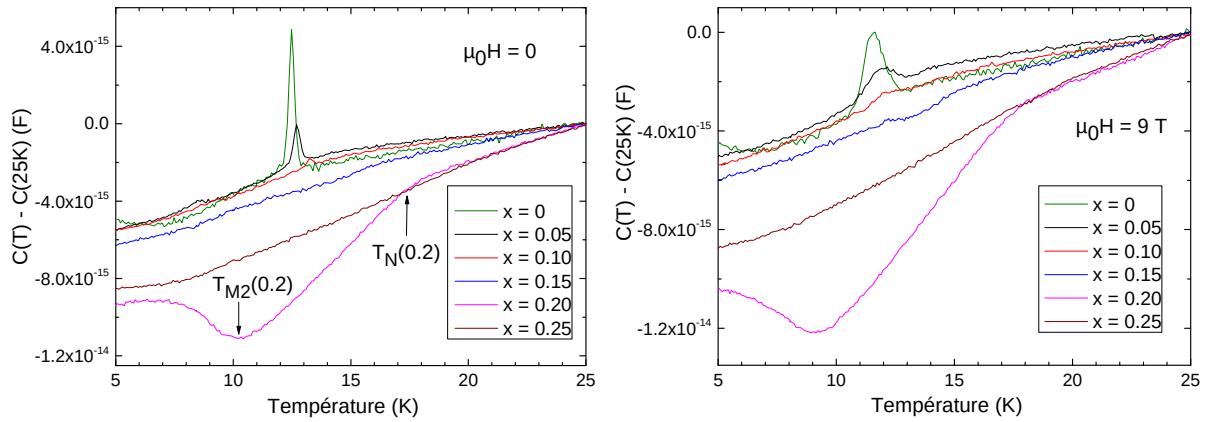
Les données obtenues obéissent à la loi de Curie-Weiss pour  $1 > T/|\theta| \geq 0.6$ . Il pourrait s'agir de la signature d'une frustration magnétique. Les déviations à la loi sont toutes positives, il n'y donc pas d'interactions magnétiques non-compensées dans les composés substitués. De plus, les déviations sont comparables et toutes bien plus faibles que ce qui est attendu pour un matériau AF non-frustré de basse dimensionnalité comme  $\text{CuWO}_4$ . Il est aussi visible que les échantillons s'ordonnent tous à des températures  $T_N(x)$  bien inférieures à  $|\theta(x)|$ .

En conclusion, les susceptibilités magnétiques de la solution solide monoclinique  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  présentent toutes les caractéristiques liées à la présence d'interactions AF magnétiques frustrées dominantes avec un indice de frustration qui diminue lorsque la concentration en Cu augmente. Cependant, les échantillons pour  $x \leq 0.15$  ont un comportement magnétique à basse température proche de celui de  $\text{MnWO}_4$ , avec la mise en place d'ordres AFM non colinéaires probablement de type AF3 et/ou AF2, alors que les échantillons pour  $x = 0.20$  et  $0.25$  présentent clairement la mise en place d'un ordre AFM non-colinéaire différent de ceux présents dans  $\text{MnWO}_4$ . Il reste à étudier les propriétés diélectriques de la solution solide monoclinique afin de déterminer si la propriété multiferroïque est conservée.

## V-2 Mesures de permittivité diélectrique

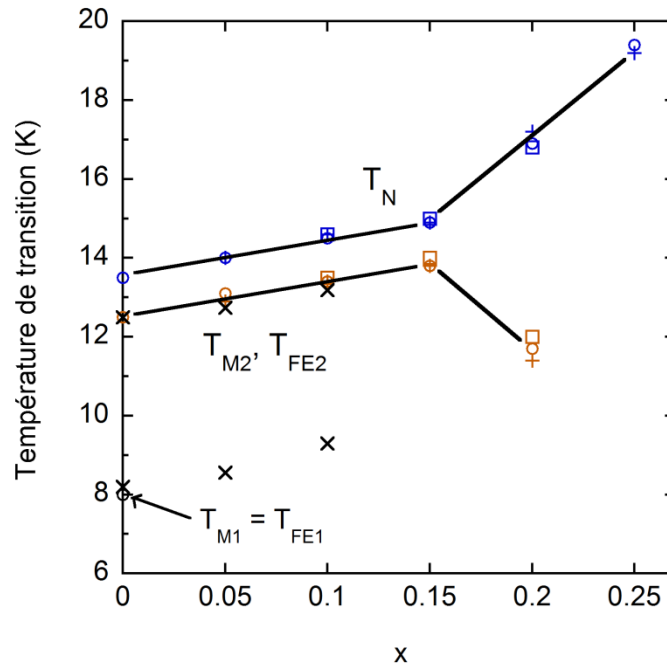
$\text{MnWO}_4$  est le seul matériau de la famille des wolframites à présenter un ordre ferroélectrique. Des données représentatives de la capacitance des échantillons, avec et sans champ magnétique extérieur, sont présentées Figure 26. Les pertes diélectriques ont également été mesurées mais l'amplitude des signaux est si faible que les données ne sont pas exploitables. Néanmoins, le fait que l'indice de pertes diélectriques soit très bas indique que les résistances électriques des échantillons sont très élevées à basse température. La

capacitance mesurée de  $\text{MnWO}_4$  montre les mêmes caractéristiques que celles reportées dans la littérature<sup>[29]</sup>, c'est à dire, un pic fin à  $T_{\text{FE2}}(x=0) \approx 12.5$  K et un accident de capacitance en forme de marche à  $T_{\text{FE1}}(x=0) \approx 7.5$  K.



**Figure 26. Variation thermique des capacitances tracée sous la forme  $C(T)-C(25\text{K})$  des pastilles polycristallines monocliniques  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  ( $x \leq 0.25$ ). Les données sont représentées à la fréquence 385 kHz pendant la rampe de montée en température sans champ magnétique extérieur (à gauche) et sous champ magnétique extérieur de  $\mu_0 H = 9$  T (à droite). Les flèches sur le graphique de gauche indiquent les transitions de phase magnétique de la pastille  $x = 0.20$ . Les valeurs de la capacitance à 25 K se situent entre  $3.0 \cdot 10^{-12}$  et  $5.4 \cdot 10^{-12}$  Farad.**

Pour les échantillons de la solution solide monoclinique avec  $x \leq 0.10$ , les pics à  $T_{\text{FE2}}$  se déplacent vers de plus hautes températures et leur amplitude diminue lorsque  $x$  augmente. Ce phénomène est indépendant de la fréquence utilisée ce qui prouve la nature ferroélectrique de ces pics de capacitance. Pour  $x = 0.05$  et  $0.10$ , des pics de très faibles amplitudes sont également discernables à plus basses températures. Les températures  $T_{\text{FE2}}$  et  $T_{\text{FE1}}$  sont tracées en fonction de la température Figure 27, où elles sont comparées aux températures de transition magnétiques.



**Figure 27. Températures de transition magnétique et diélectrique dans les échantillons polycristallins  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  monocliniques tracés en fonction de  $x$ , la concentration en Cu.  $T_N$  (en bleu),  $T_{M2}$  (en orange) et  $T_{M1}$  (cercle noir) ont été déterminées à partir des susceptibilités magnétiques des échantillons non-densifiés préparés par voie solide (signe plus) et des pastilles densifiées préparées à partir des poudres synthétisées par voie solide (cercle) et voie sol-gel (carré).  $T_{FE2}$  et  $T_{FE1}$  (croix noires) ont été déterminées à partir de la capacitance des pastilles densifiées préparées à partir des poudres synthétisées par voie solide.**

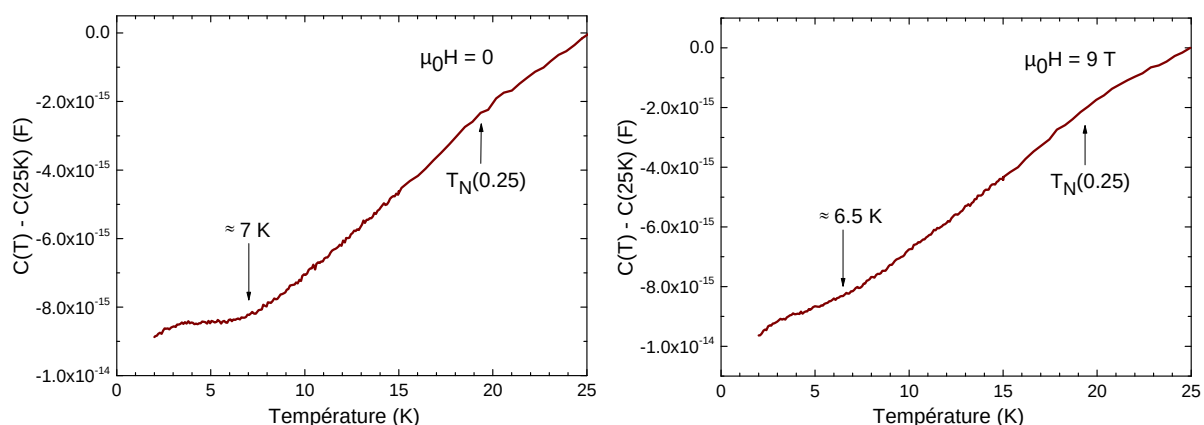
Des températures de transition ferroélectrique  $T_{FE2}$  ont donc pu être déterminées pour les échantillons Cu5-VS et Cu10-VS. Ces températures coïncident avec celles des transitions magnétiques  $T_{M2}$ . Il est donc possible d'affirmer que la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  est multiferroïque pour  $x < 0.15$ .

Pour  $x \geq 0.15$ , la capacitance sans champ magnétique ne présente plus de pic. Pourtant, la capacitance des échantillons pour  $x = 0.20$  montre un changement marqué de pente à  $T_N(0.20) \approx 17.5$  K indépendant de la fréquence et sans hystérèse thermique. De plus, un nouvel accident en forme de marche est observé avec cette fois un maximum local à  $\approx 7$  K et un minimum à  $\approx 10.5$  K. Pour un échantillon Cu20-VS donné, l'allure et la position de ces deux extrema sont indépendants de la fréquence et de la rampe de température ascendante ou descendante. Il est intéressant de noter que le minimum local apparaît à la température de transition de phase magnétique  $T_{M2}(0.2)$  observée sur la même pastille densifiée. Aux fréquences étudiées, la capacitance mesurée est dominée par les mécanismes à la fois électronique et ionique. C'est pourquoi les deux anomalies de capacitance à  $T_N$  et  $T_{M2}$  pour Cu20-VS peuvent être associées aussi bien à des effets de couplage magnéto-élastique qu'à de très légers changements dans la structure électronique lors de la mise en ordre AFM. En réalité, un changement de pente plus ou moins marqué à  $T_N$  est visible pour tous les

échantillons. Ce phénomène est donc une caractéristique générale du comportement de la capacitance.

Les réponses diélectriques ont également été mesurées sous champ magnétique jusqu'à 9 T. Un large pic à  $T_{FE2}$  est observé pour  $MnWO_4$  ce qui est cohérent avec les résultats publiés sur monocristal. Comme à 0 T, le pic de  $T_{FE2}$  se déplace vers de plus hautes températures pour  $x = 0.05$  et  $0.10$ . Par contre, les accidents de faibles amplitudes ne sont plus distinguables. Au contraire, l'échantillon  $Cu_{20}$ -VS présente toujours le fort changement de pente à  $T_N$  ainsi que le minimum de capacitance pour  $\mu_0 H = 9$  T. Si ces deux phénomènes sont toujours indépendants de la fréquence et ne présentent pas d'hystérèse thermique à 9 T, il est intéressant de constater que la position du minimum de capacitance se déplace vers les basses températures quand le champ magnétique augmente. Il pourrait s'agir d'un nouvel effet magnéto-électrique pour cette composition.

Dans la gamme de température sondée, c'est à dire entre 5 et 25 K, les capacitances des échantillons  $Cu_{25}$ -VS ne semblent pas montrer d'accident. Pourtant la courbe de capacitance Figure 26 présente un changement de pente aux alentours de 7 K à 0 T qui semble avoir disparu à 9 T. Afin de vérifier la présence d'un accident de capacitance éventuel à basse température dans les échantillons  $x = 0.25$ , un des échantillons a été mesuré de 2 à 25 K. Le résultat de ces mesures est donné pour 0 T et 385 kHz en Figure 28. Cette figure montre que le changement de pente discernable à  $\approx 7$  K est en effet un accident de capacitance. Bien moins marqué que dans le cas des  $Cu_{20}$ -VS, ce changement de pente semble néanmoins également sensible au champ magnétique (Figure 26). A 0 T, il se situe à une température similaire à celle du large maximum observé sur la courbe de susceptibilité magnétique pour le même échantillon. Il pourrait donc s'agir de la signature du même effet magnéto-électrique que celui observé pour  $Cu_{20}$ -VS.



**Figure 28. Capacitance en fonction de la température tracée sous la forme  $C(T) - C(25K)$  d'une pastille polycristalline  $Mn_{0.85}Cu_{0.25}WO_4$ . Les données sont représentées à la fréquence de 385 kHz pendant la rampe de montée en température sans champ magnétique extérieur (à gauche) et sous champ magnétique extérieur de  $\mu_0 H = 9$  T (à droite). Les flèches sur le graphique du haut indiquent les maxima de susceptibilité magnétique de la même pastille.**



### V-3 Discussion

La substitution de  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\text{MnWO}_4$  entraîne l'apparition de nouvelles interactions magnétiques Mn-Cu et Cu-Cu à courtes et peut être également à longues distances qui ne sont pas connues tout comme l'anisotropie magnétique des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans cette solution solide. Ce manque d'informations rend très difficile la compréhension des effets de cette substitution sur les propriétés magnéto-électriques de  $\text{MnWO}_4$  à l'échelle microscopique. En effet, la compétition entre les interactions d'échange isotropes et l'anisotropie magnétique est un point essentiel à la compréhension des propriétés de  $\text{MnWO}_4$  et de ses composés substitués. Dans  $\text{MnWO}_4$ , l'anisotropie magnétique est essentiellement due à une anisotropie ionique (Single Ion Anisotropy ou SIA) du type  $-DS_{iz}^2$  où  $D$  est le paramètre de SIA et  $S_{iz}$  désigne la composante du spin de  $\text{Mn}^{2+}$  le long de l'axe d'aimantation facile  $z$ . Dans les domaines colinéaires (non polaires) AF1 et AF3, la SIA positive,  $D/k_B \approx +1 \text{ K}^{[30]}$ , provoque l'alignement du moment magnétique le long de l'axe facile  $z$  dans le plan  $ac$ . La SIA est cependant suffisamment faible pour permettre aux moments magnétiques de s'écarter dans la direction  $b$  dans l'état hélicoïdal non colinéaire AF2 afin de minimiser l'énergie d'échange isotrope. Ainsi, la structure magnétique AF2 ferroélectrique peut être considérée comme le résultat d'une compétition entre les interactions d'échange isotropes à courtes distances et celles à longues distances en présence de la SIA.<sup>[30,31]</sup>

La substitution des cations  $\text{Mn}^{2+}$  influence la compétition entre les interactions d'échange isotropes et l'anisotropie magnétique. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, remplacer  $\text{Mn}^{2+}$  par des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ( $S = 2$ ,  $d^6$ ) conduit, par exemple, à la perte complète de la structure de spin hélicoïdale AF2 et par conséquent de l'ordre ferroélectrique.<sup>[32]</sup> Au contraire, une faible concentration de Co stabilise la spirale polaire AF2 au détriment de l'arrangement colinéaire AF1.<sup>[33]</sup> Une étude théorique récente a souligné que la faible différence  $T_N - T_{M2} \approx 0,8 \text{ K}$  dans  $\text{MnWO}_4$  est une conséquence de la faible SIA des ions  $\text{Mn}^{2+}$ .<sup>[34]</sup> Dans nos échantillons  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ , la différence  $T_N - T_{M2}$  reste inchangée jusqu'à  $x = 0.15$  (voir Figure 21), ce qui suggère que l'introduction d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  ne change pas de manière significative l'anisotropie magnétique globale pour  $x \leq 0.15$ . Cela semble être cohérent d'une part avec la susceptibilité AFM, qui suggère la persistance d'une structure magnétique non colinéaire en spirale et de la frustration magnétique pour  $x \leq 0.15$ , et d'autre part avec l'existence de transitions ferroélectriques dans les données diélectriques pour les échantillons légèrement dopés,  $x \leq 0.10$ . Les changements observés dans la dépendance en  $x$  de  $T_N$  et  $T_{M2}$  pour  $x > 0.15$  et la perte apparente d'activité ferroélectrique pour  $x > 0.10$  peuvent être expliquées soit par l'effet de l'augmentation du nombre interactions d'échange Cu-Cu et Cu-Mn, qui réduisent la frustration, ou par un changement brusque de l'anisotropie magnétique.

Il est généralement admis que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ne possèdent pas de SIA car ce sont des ions à spin  $S = 1/2$  et que l'anisotropie magnétique est donc essentiellement due à l'échange anisotrope, de type DM par exemple. Une étude théorique récente affirme néanmoins que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent avoir une SIA.<sup>[35]</sup> Dans la structure AFM colinéaire de  $\text{CuWO}_4$ , les moments magnétiques  $\text{Cu}^{2+}$  sont alignés le long de l'axe d'élongation des octaèdres  $\text{CuO}_6$  ce qui prouve l'importance de la SIA.<sup>[26]</sup> Il est également intéressant de remarquer que la

présence de centres d'inversion au milieu des paires Cu-Cu premiers voisins implique que l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) disparaît par symétrie dans  $\text{CuWO}_4$ . Or cette interaction est un terme d'anisotropie important dans de nombreux composés  $\text{Cu}^{2+}$ . De la même façon, il a été évoqué dans  $\text{MnWO}_4$  qu'un terme DM qui implique deux  $\text{Mn}^{2+}$  seconds voisins, c'est à dire du même sous-réseau (chapitre I), est une source additionnelle de spirnalité de spins et donc d'activité ferroélectrique puisque le terme DM est comparable en énergie à la SIA.<sup>[36,37]</sup> L'addition de  $\text{Cu}^{2+}$  ou d'un autre substituant peut donc rapidement affecter cette interaction DM et par conséquent les propriétés magnéto-électriques.

Au cours de ma thèse, alors que tous nos résultats étaient obtenus, une étude est parue sur des échantillons monocristallins  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  obtenus par fusion de zone.<sup>[38]</sup> Les compositions nominales des barreaux sont de  $x = 0.05$  et  $x = 0.1$  mais aucune caractérisation chimique et structurale n'a été effectuée. Les températures de transition  $T_N$ ,  $T_{M2}$  et  $T_{FE2}$  semblent significativement moins affectées dans ces cristaux que dans nos échantillons polycristallins. Par contre, la substitution a un effet très important sur la température de transition  $T_{FE1}$ , ce qui est en accord avec nos résultats. Cependant en l'absence d'étude structurale et d'analyses chimiques élémentaires, il est difficile de comparer plus avant ce travail au nôtre.<sup>[3]</sup>

## **VI – Conclusion**

En conclusion, les données structurales et magnétiques prouvent l'existence d'une solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$  avec un changement de phase entre un domaine de symétrie monoclinique et un domaine de symétrie triclinique autour de la composition  $x = 0.3$ . Pour  $x < 0.3$ , l'introduction d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  entraîne une augmentation de la température de Néel. D'autre part, malgré la propension de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  à créer une distorsion cristallographique, la transition multiferroïque est conservée pour les petites concentrations de Cu ( $x \leq 0.10$ ) et la température de transition multiferroïque augmente avec la concentration en Cu. De nouveaux comportements magnétiques et diélectriques apparaissent pour des compositions en Cu plus élevées. Une compréhension plus poussée des propriétés magnétiques nécessiterait l'étude des structures magnétiques.

## Références

- [1] R. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751–767.
- [2] J. D. Van Horn, *Electronic Table of Shannon Ionic Radii*, **2001**.
- [3] P. Patureau, M. Josse, R. Dessapt, J.-Y. Mevellec, F. Porcher, M. Maglione, P. Deniard, C. Payen, *Inorg. Chem.* **2015**, ASAP.
- [4] F. Yu, U. Schanz, E. Schmidbauer, *J. Cryst. Growth* **1993**, 132, 606–608.
- [5] L. Kihlberg, E. Gebert, *Acta Crystallogr. B* **1970**, 26, 1020–1026.
- [6] S. K. Arora, T. Mathew, N. M. Batra, *J. Cryst. Growth* **1988**, 88, 379–382.
- [7] S. J. Gentry, N. W. Hurst, A. Jones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1979**, 75, 1688.
- [8] E. Tomaszewicz, J. Typek, S. M. Kaczmarek, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, 98, 409–421.
- [9] L. Uitert, J. J. Rubin, W. A. Bonner, *J. Am. Ceram. Soc.* **1963**, 46, 512–512.
- [10] B. Lake, D. A. Tennant, R. A. Cowley, J. D. Axe, C. K. Chen, *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, 8, 8613.
- [11] J. Macavei, H. Schulz, *Z. Für Krist.-Cryst. Mater.* **1993**, 207, 193–208.
- [12] O. Y. Khyzhun, V. L. Bekenev, Y. M. Solonin, *J. Alloys Compd.* **2009**, 480, 184–189.
- [13] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Crystallogr. Comput. Syst.* **2006**.
- [14] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, 229, 345–352.
- [15] R. W. Cheary, A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, 25, 109–121.
- [16] P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 281–289.
- [17] N. Koriche, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *Phys. B Condens. Matter* **2012**, 407, 1175–1182.
- [18] W. H. Baur, *Acta Crystallogr. B* **1974**, 30, 1195–1215.
- [19] C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen, S. J. L. Billinge, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, 19, 335219.
- [20] H. C. Gupta, M. M. Sinha, others, *Acta Phys. Pol. A* **2012**, 122, 142–145.
- [21] M. Maczka, M. Ptak, K. Hermanowicz, A. Majchrowski, A. Pikul, J. Hanuza, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 174439.
- [22] M. Ptak, M. Maczka, K. Hermanowicz, A. Pikul, J. Hanuza, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, 86, 85–92.
- [23] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, A. Segura, J. González, F. Rodríguez, F. J. Manjón, S. Ray, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, et al., *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 224115.
- [24] L. H. Hoang, N. Hien, W. S. Choi, Y. S. Lee, K. Taniguchi, T. Arima, S. Yoon, X. B. Chen, I.-S. Yang, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, 41, 1005–1010.
- [25] J. P. Doumerc, J. M. Dance, J. P. Chaminade, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Krussanova, *Mater. Res. Bull.* **1981**, 16, 985–990.
- [26] J. B. Forsyth, C. Wilkinson, A. I. Zvyagin, *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, 3, 8433.
- [27] J. E. Yourey, J. B. Kurtz, B. M. Bartlett, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 10394–10401.
- [28] Z. Šroubek, K. Ždánský, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 3078–3083.
- [29] L. Meddar, M. Josse, M. Maglione, A. Guet, C. La, P. Deniard, R. Decourt, C. Lee, C. Tian, S. Jobic, et al., *Chem. Mater.* **2012**, 24, 353–360.
- [30] F. Ye, R. S. Fishman, J. A. Fernandez-Baca, A. A. Podlesnyak, G. Ehlers, H. A. Mook, Y. Wang, B. Lorenz, C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 140401.
- [31] C. Tian, C. Lee, H. Xiang, Y. Zhang, C. Payen, S. Jobic, M.-H. Whangbo, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 104426.
- [32] Y.-S. Song, J.-H. Chung, J. M. S. Park, Y.-N. Choi, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 224415.

- [33] K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, B. Lorenz, C. W. Chu, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 07D903.
- [34] S. Matityahu, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 174408.
- [35] J. Liu, H.-J. Koo, H. Xiang, R. K. Kremer, M.-H. Whangbo, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 124113.
- [36] N. Hollmann, Z. Hu, T. Willers, L. Bohatý, P. Becker, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, L. H. Tjeng, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 184429.
- [37] I. V. Solovyev, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 144403.
- [38] K.-C. Liang, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, B. Lorenz, C. W. Chu, *Ferroelectrics* **2014**, *470*, 43–51.

# Chapitre III – Elaboration de nanoparticules de $\text{MnWO}_4$ de morphologie contrôlée

## I – Introduction

Un des objectifs de ce travail de thèse était de synthétiser des nano-objets  $\text{MnWO}_4$ , de taille et de morphologie contrôlées, afin d'en étudier les propriétés magnétiques et diélectriques. Avec l'intérêt croissant des nanoparticules au cours des dernières décennies, la littérature regorge d'exemple de nanoparticules  $\text{MnWO}_4$  en forme de sphères, de bâtonnets, ou encore de carrés, de cocons, de fleurs, de pommes etc.<sup>[1-4]</sup> Ces morphologies sont obtenues par différentes méthodes de synthèse et, parmi elles, la synthèse en condition hydrothermale est très présente car, simple à mettre en œuvre, elle peut être pilotée en jouant sur de nombreux paramètres tels que le pH de la solution, la température, l'ajout de surfactant etc. Deux types de morphologie peuvent être obtenus par ce procédé, des particules isotropes et des bâtonnets. Plus la valeur du pH initial de la solution est faible et moins l'anisotropie est prononcée.<sup>[4-6]</sup> Cette conclusion s'étend d'ailleurs à toute la famille des wolframites.<sup>[7]</sup> L'axe de croissance des bâtonnets est difficile à déterminer, notamment à cause de la proximité des valeurs des paramètres de maille de  $\text{MnWO}_4$ , et les conclusions divergent.<sup>[1,2,7-9]</sup> En nous basant sur les résultats de la littérature, nous avons donc choisi d'utiliser la voie hydrothermale avec une température et une durée de synthèse qui semblaient propices à la formation de phase  $\text{MnWO}_4$  pure sous forme de nanoparticules, tout en faisant varier le pH afin d'en contrôler la morphologie. Ces synthèses ont abouti à l'obtention de deux types différents de nanoparticules, **les composés hydro-A et hydro-B**. Il nous a également été possible, dans les conditions expérimentales que nous avons choisies, d'isoler et d'étudier deux composés intermédiaires dans la synthèse de ces nanoparticules, **les composés A et B**, obtenus par coprécipitation à pression atmosphérique, avant le procédé de traitement hydrothermal.

Une fois isolé de sa solution mère, le composé A se présente sous forme de poudre blanche amorphe vu de la DRX classique. Il est quasiment absent de la littérature. En effet, l'apparition de colloïdes blancs après mélange de solution de précurseurs de Mn et de W est évoquée<sup>[10]</sup>, mais sans être plus détaillée. Aucun point de comparaison n'existe donc concernant la composition chimique et la structure du composé A. Le composé B, quant à lui, se présente sous forme de poudre beige cristalline et semble avoir déjà été observé. C'est en 1992 que l'on trouve pour la première fois mention d'un composé différent de  $\text{MnWO}_4$ , synthétisé par coprécipitation dans des conditions proches de celles présentées dans ce chapitre.<sup>[11]</sup> Il est reporté comme étant  $\text{MnWO}_4 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ . La teneur en eau a été déterminée par ATG/DSC. Le spectre IR de ce composé semble différent de celui de  $\text{MnWO}_4$ , suggérant une différence structurale entre ces deux matériaux. Dix ans plus tard, un composé de formule  $\text{MnWO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  est mentionné dans une publication.<sup>[12]</sup> Sa morphologie est observée par imagerie MEB, mais sa structure reste inexplorée. C'est en 2003 qu'apparaît pour la première fois un diagramme de diffraction des rayons X qui pourrait être celui du composé B, mais il est seulement reporté comme n'étant pas celui de  $\text{MnWO}_4$ , sans plus de précision.<sup>[14]</sup> Il faut

s'éloigner du domaine des nanoparticules pour trouver une proposition de structure pour un matériau de formulation  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Il est en effet cité lors de l'étude d'une série de composés hybrides organiques-inorganiques de tungstates de manganèse comme possédant probablement une structure en feuillet.<sup>[13–15]</sup> Après cette étude, des diagrammes DRX, des spectres IR et des images de microscopie correspondant à ce composé  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ont été présentés dans diverses publications<sup>[8,10,16,17]</sup>, mais la composition chimique et la structure du matériau restent largement confondues avec celles de  $\text{MnWO}_4$  et de fait n'ont pas été étudiées plus avant. Il reste donc de nombreuses incertitudes à la fois sur la formule chimique, la cristallographie et les propriétés de ce matériau.

Malgré le nombre de publications traitant de la synthèse de nanoparticules  $\text{MnWO}_4$ , il n'existe finalement que peu d'études sur la rationalisation de ces synthèses et sur la nature des intermédiaires de réaction. Il nous a donc semblé particulièrement intéressant de chercher à mieux connaître les composés intermédiaire A et B, afin notamment d'apporter des éléments de compréhension sur la formation et le contrôle de la morphologie des nanoparticules  $\text{MnWO}_4$ . Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire la synthèse des composés intermédiaires A et B puis celle des nanoparticules hydro-A et hydro-B (avant et après traitement thermique), avant de déterminer leur formule brute par différentes techniques et d'en explorer la structure.

## II – Protocoles de synthèse

La synthèse des différents matériaux étudiés dans ce chapitre est résumée Figure 1. Cette figure sera détaillée progressivement au cours de ce chapitre. Les matériaux synthétisés peuvent être classés en trois catégories, les composés A et B obtenus par coprécipitation, les matériaux hydro-A et hydro-B obtenus par voie hydrothermale à partir des composés A et B et les matériaux hydro-A-400 et hydro-B-400 obtenus par traitement thermique des précédents. Les mécanismes de formation de ces composés sont également illustrés sur le schéma.

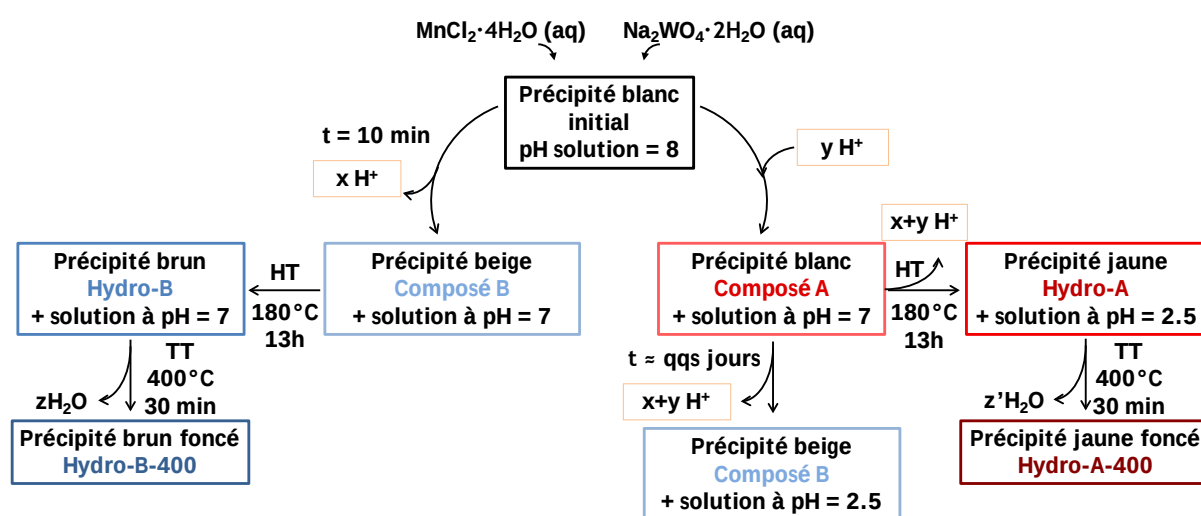


Figure 1. Représentation schématique de la synthèse des composés A, B, hydro-A, hydro-A-400, hydro-B et hydro-B-400 illustrant les échanges de protons en solution à température et pression ambiantes ainsi qu'en condition hydrothermale (HT) mais également des traitements thermiques (TT) effectués sous air sur les matériaux filtrés.

## II-1 Matériaux obtenus par coprécipitation avant synthèse hydrothermale

### II-1-1 Synthèse du composé A

Le protocole de synthèse du composé A est résumé Figure 2.  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (197.91 mg, 0.6 mmol) est dissous dans 10 mL d'eau distillée. Le pH de la solution vaut 8. En parallèle,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (118.74 mg, 0.6 mmol) est également dissous dans 10 mL d'eau distillée. Le pH de la solution vaut 5. Il est ajusté à 7 avec une solution d'ammoniaque 0.1 M afin d'éviter la précipitation de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  lors de l'introduction goutte à goutte de cette solution dans celle de  $\text{WO}_4^{2-}$ . Un précipité blanc (appelé précipité initial) se forme immédiatement donnant à la suspension l'apparence du lait. Après le mélange des solutions de tungstate et de  $\text{Mn}^{2+}$ , le pH de la suspension a une valeur de 8. Il est immédiatement ajusté à 7 avec une solution d'acide chlorhydrique 0.1 M. Lors de cette acidification, le pH a tendance à remonter rapidement entre chaque ajout de HCl avant de se stabiliser à 7. Ce phénomène est caractéristique de la mise en œuvre de réactions acido-basiques et de processus de condensation inorganique en solution. Le composé solide obtenu, aussi blanc que le précipité initial, est appelé **composé A**. Il est filtré sous vide puis lavé à l'eau et à l'éthanol avant d'être séché à l'éther, et broyé au mortier ( $m = 190$  mg).

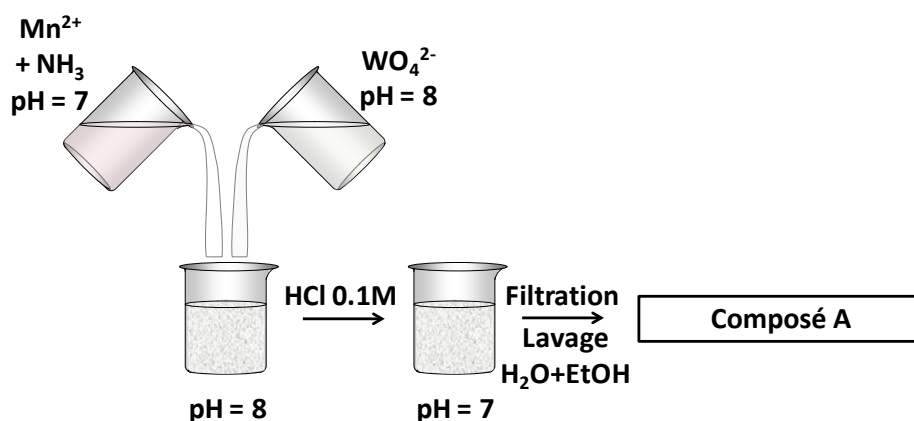
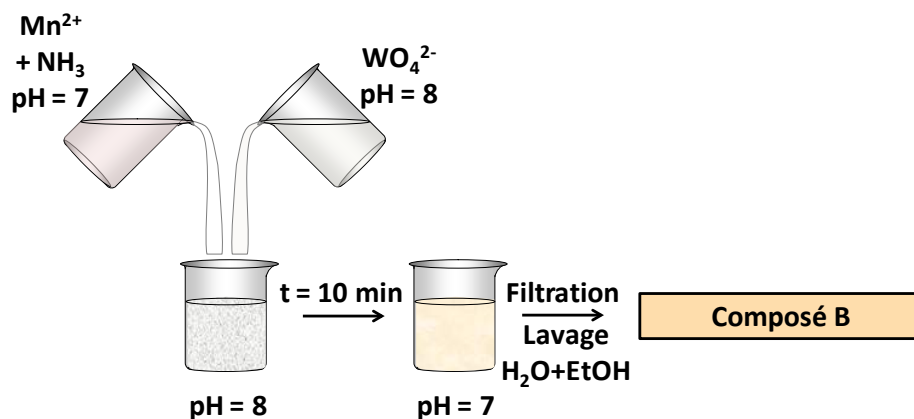


Figure 2. Schéma du protocole de synthèse du composé A.

### II-1-2 Synthèse du composé B

Le protocole de synthèse, résumé Figure 3, est identique à celui du composé A jusqu'à l'introduction au goutte à goutte de la solution de  $\text{Mn}^{2+}$  dans la solution de  $\text{WO}_4^{2-}$ . Après cette étape, la suspension à  $\text{pH} = 8$  est laissée sous agitation magnétique à température et pression ambiantes. Au bout de dix minutes, la valeur du pH chute jusqu'à 7 et simultanément le précipité devient beige clair. Ce précipité est appelé **composé B**. Il est filtré sous vide puis lavé à l'eau et à l'éthanol avant d'être séché à l'éther et broyé au mortier. La poudre ainsi obtenue ( $m = 188$  mg) a une densité de 3.15, très faible comparée à celle de  $\text{MnWO}_4$  (7.2), et une surface spécifique de  $52.4 \text{ m}^2/\text{g}$ .





**Figure 3. Schéma du protocole de synthèse du composé B.**

### II-1-3 Stabilité des composés A et B en solution

Le composé B est très stable en solution. Le composé A, au contraire évolue au cours du temps dans sa solution initiale. En effet, après 45 minutes sous agitation magnétique, le pH de la solution commence à diminuer lentement pour se stabiliser à la valeur de 2.5 au bout de quelques jours. Simultanément à la diminution du pH, la couleur du précipité évolue du blanc au beige clair. Une autre expérience consiste à isoler le composé A de sa solution mère puis une fois filtré, lavé et séché, le disperser dans 20 mL d'eau distillée à pH = 6 et laisser le mélange sous agitation magnétique pendant 24h. Ni la couleur de la suspension, ni le pH de la solution n'évoluent pendant ce laps de temps. Ces expériences prouvent que le composé A est instable dans sa solution mère, et qu'il évolue spontanément en B en libérant des protons en solution. Les relations supposées entre les précipités A et B en solution sont résumées Figure 1.

## II-2 Matériaux obtenus par synthèse hydrothermale

### II-2-1 Synthèse du composé hydro-A

Le protocole de synthèse du composé hydro-A est résumé Figure 4. La suspension contenant le précipité A dans sa solution mère à pH = 7 est versée dans une chemise en téflon, elle-même introduite dans une bombe hydrothermale. Cette dernière est placée dans une étuve à 180°C pendant 13h. Le pH du mélange contenu dans la chemise en téflon, mesuré après refroidissement de la bombe, est égal à 2.5. La suspension est composée d'une solution claire transparente et d'une fine poudre jaune. Cette dernière est filtrée sous vide puis lavée à l'eau et à l'éthanol avant d'être séchée à l'éther et broyée au mortier. La poudre ainsi obtenue (m = 142 mg) d'une couleur jaune-ocre est appelée **hydro-A**. Elle a une densité de 6.7 et une surface spécifique de 16.7 m<sup>2</sup>/g.





Figure 4. Schéma du protocole de synthèse du composé hydro-A (HT est l'abréviation de « procédé hydrothermal »).

### II-2-2 Synthèse du composé hydro-B

Le même protocole que pour l'obtention de hydro-A est appliqué au mélange contenant le composé B à pH = 7. Il est résumé Figure 5. Le pH de la suspension après la synthèse hydrothermale est toujours égal à 7. Elle est composée d'une solution claire transparente et d'une fine poudre marron clair. Cette dernière est filtrée sous vide puis lavée à l'eau et à l'éthanol avant d'être séchée à l'éther et broyée au mortier. La poudre ainsi obtenue ( $m = 133$  mg) d'une couleur brune est appelée **hydro-B**. La poudre a une densité de 6.9 et une surface spécifique de  $22.6 \text{ m}^2/\text{g}$ .



Figure 5. Schéma du protocole de synthèse du composé hydro-B (HT est l'abréviation de « procédé hydrothermal »).

### II-2-3 Synthèse des composés hydro-A-400 et hydro-B-400

Les poudres hydro-A et hydro-B sont mises au four sous air à  $400^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes avec une rampe de montée en température de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  et une rampe de descente d'environ  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , correspondant à l'inertie thermique du four (Figure 6). Après ce traitement thermique, les poudres **hydro-A-400** et **hydro-B-400** respectivement jaune foncé et brun foncé sont broyées au mortier.



Figure 6. Schéma du traitement thermique appliqué aux poudres hydro-A et hydro-B filtrées et lavées.

Toutes les synthèses présentées dans ce chapitre sont reproductibles et la composition de chacun des matériaux obtenus a été déterminée par des analyses élémentaires complétées par des analyses thermiques et par spectroscopie IR.

### **III – Détermination de la composition chimique des tungstates de Mn**

Les différents composés ont été envoyés à l'Institut des Sciences Analytiques de Villeurbanne pour y effectuer des analyses élémentaires et ainsi déterminer leur teneur en manganèse, tungstène, sodium, chlore et hydrogène. Les teneurs en Na et Cl sont très basses atteignant au maximum 0.2% molaire pour Na et 0.02% molaire pour Cl, tous composés confondus. Ces deux éléments ont donc été considérés comme absents des matériaux analysés. Chaque composé a également été caractérisé par analyses thermiques et spectroscopie IR, afin de proposer les compositions chimiques les plus précises possibles, notamment grâce à la mise en évidence de la présence d'eau physisorbée, eau de cristallisation et/ou groupements hydroxyles.

#### **III-1 Composition chimique du composé A**

Le composé A est métastable dans sa solution mère mais ne semble pas non plus stable une fois filtré et séché. En effet, sa couleur évolue de manière irréversible au cours du temps probablement à cause d'une variation de son taux d'hydratation. Les analyses élémentaires ayant pris plusieurs mois, il nous a été impossible de savoir à quel moment et avec quel délai chacun des éléments a été dosés. Le composé A a donc pu évoluer entre chaque dosage. Au contraire, des échantillons ont été préparés spécialement quelques jours avant les analyses thermiques et les mesures IR.

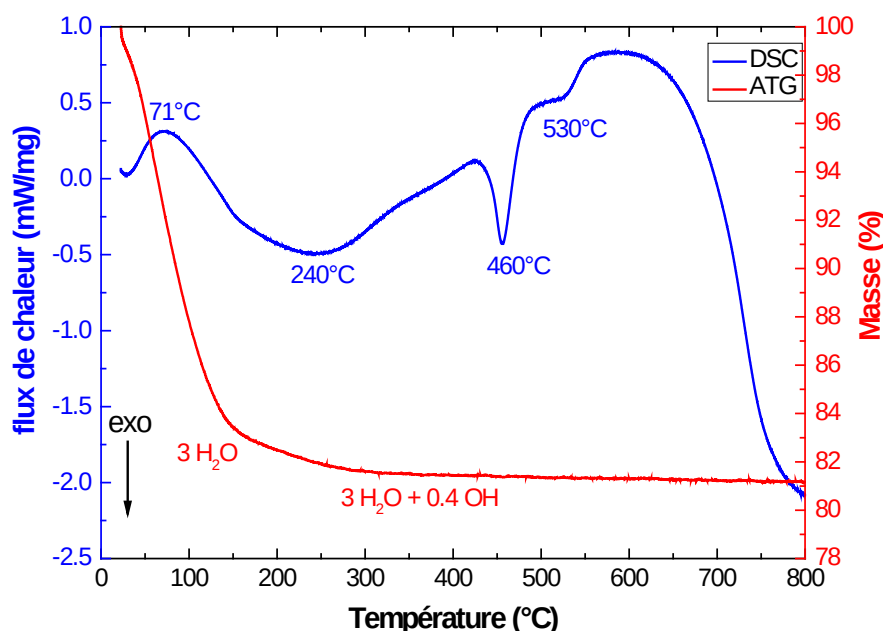
A partir des pourcentages massiques expérimentaux issus des analyses élémentaires et donnés Tableau I, les rapports entre les différents éléments ont pu être calculé,  $Mn/W = 0.8$  et  $H/M = 5.7$ . A partir de ces valeurs et en prenant soin de conserver la neutralité du matériau, il est possible de proposer une formule brute  **$H_{6.4}Mn_{0.8}WO_{7.0}$** . Grâce à cette formule, les pourcentages massiques théoriques du tungstène, du manganèse et de l'hydrogène ont été calculés et sont comparés aux valeurs expérimentales Tableau I. Ces pourcentages sont cohérents avec les pourcentages massiques expérimentaux issus de l'analyse élémentaire.

|                       | <b>W</b> | <b>Mn</b> | <b>H</b> |
|-----------------------|----------|-----------|----------|
| <b>% expérimental</b> | 53.08    | 12.77     | 1.31     |
| <b>% théorique</b>    | 53.10    | 12.70     | 1.85     |

**Tableau I - Comparaison des pourcentages massiques obtenus par l'analyse élémentaire et des pourcentages massiques de la formule chimique proposée pour le composé A.**

Le premier point à noter est que, contrairement à  $MnWO_4$ , le rapport  $Mn/W$  n'est pas égal à 1 mais à 0.8, W étant donc le cation majoritaire. D'autre part, la teneur en hydrogène est une preuve de la présence d'eau et/ou de groupements hydroxyles dans la composition du matériau A. Sur ce point, les analyses thermiques par ATG et DSC peuvent apporter un

complément d'information. L'attribution des pertes de masse présentées Figure 7 a été réalisée grâce à la formule développée hypothétique  $\text{Mn}_{0.8}\text{WO}_{3.6}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure 7. ATG (rouge) et DSC (bleu) du composé A. Le nombre de molécules d'eau et de groupements hydroxyles donnés pour chaque palier ont été calculés à partir de la formule  $\text{Mn}_{0.8}\text{WO}_{3.6}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .**

La perte de masse se fait donc sur deux domaines de température. La première perte de 17.3 %, associée à un pic endothermique caractéristique d'une déshydratation, se situe à environ 70°C. Cette perte de masse pourrait correspondre au départ de l'eau adsorbée mais il pourrait également s'agir d'eau de cristallisation faiblement liée. Néanmoins, cette perte de masse est continue jusqu'à 150°C et à ce stade, il est impossible d'affirmer qu'il s'agit uniquement du départ d'eau adsorbée. Entre 150°C et 300°C, on observe une autre perte de masse, beaucoup plus faible (1.3 %). Ce phénomène peut être relié au départ de groupements hydroxyles ou d'eau de cristallisation. Le fait que cette perte de masse soit très faible explique que le pic endothermique que l'on s'attendrait à observer dans ce domaine de température soit masqué par le large pic exothermique centré à 240°C qui correspond probablement à l'apparition d'une phase cristalline. La courbe DSC présente également des pics exothermiques à 460°C et 530°C mais qui ne sont pas associés à des pertes de masse. Ils marquent donc probablement la formation d'autres phases cristallines.

En se basant sur les résultats croisés des analyses élémentaires et thermiques et selon l'hypothèse que le composé A est un oxyhydroxyde hydraté, il est possible de proposer la formule développée  $\text{Mn}_{0.8}\text{WO}_{3.6}(\text{OH})_{0.4} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Il existe une différence de  $\approx 1.8$  % entre les pourcentages de perte de masse théoriques, calculés à partir de cette formule, et les pourcentages de perte de masse expérimentaux (Tableau II). Cette différence est importante. Or, le composé A est très hydraté et le départ de ces molécules d'eau a lieu des températures proches de la température ambiante. Il est donc probable que l'évolution de la couleur du composé A au cours du temps soit due à une déshydratation partielle de ce matériau. Les analyses élémentaires ont donc pu être effectuées alors que le composé A était déjà

partiellement déshydraté. Dans ce cas de figure, la masse molaire issue de ces analyses et utilisée pour les calculs de pertes de masse serait inférieure à la masse molaire de l'échantillon caractérisé par analyses thermiques.

|                | 150°C | 300°C |
|----------------|-------|-------|
| % expérimental | 82.7  | 81.4  |
| % théorique    | 84.4  | 83.3  |

**Tableau II - Comparaison des pourcentages de perte de masse expérimentaux obtenus par analyses thermiques et des pourcentages de perte de masse théorique calculés à partir de la formule développée pour le composé A.**

En tenant compte de cette formule, le rendement de la synthèse de A est estimé à environ 90%.

### III-2 Composition chimique du composé B

A partir des pourcentages massiques expérimentaux issus des analyses élémentaires et donnés Tableau III, les rapports entre les différents éléments ont pu être calculés,  $Mn/W = 1$  et  $H/M = 2.6$ . A partir de ces valeurs et en prenant soin de conserver la neutralité du matériau, il est possible de proposer une formule brute  $H_3MnWO_{5.5}$ . Grâce à cette formule, les pourcentages massiques théoriques du tungstène, du manganèse et de l'hydrogène ont été calculés et sont comparés aux valeurs expérimentales Tableau III. Les résultats sont cohérents malgré un écart de 3% pour W.

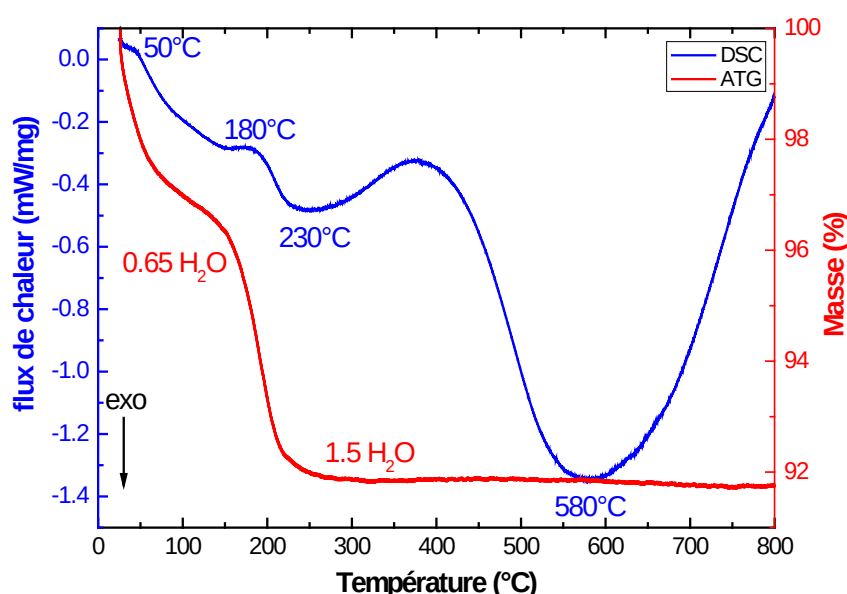
|                | W     | Mn    | H    |
|----------------|-------|-------|------|
| % expérimental | 53.55 | 16.54 | 0.77 |
| % théorique    | 56.52 | 16.66 | 0.91 |

**Tableau III - Comparaison des pourcentages massiques obtenus par l'analyse élémentaire et des pourcentages massique de la formule chimique proposée pour le composé B.**

Le rapport Mn/W égal à 1 pour le composé B et la présence non négligeable d'hydrogène dans la composition chimique indique que le composé B pourrait être une forme hydroxylée et/ou hydratée de  $MnWO_4$ . Comme dans le cas du composé A, l'étude du matériau par analyses thermiques est nécessaire pour la proposition d'une formule chimique développée. L'hypothèse que le composé B est un matériau de formule  $MnWO_4 \cdot xH_2O$  comme suggéré dans la littérature est conservée pour traiter ces données.

La courbe d'ATG (Figure 8) présente deux pertes de masse distinctes associées chacune à un pic endothermique en DSC, comme attendu lors d'une déshydratation. La première à 50°C représente 0.65  $H_2O$ . Comme dans le cas du composé A, elle pourrait correspondre au départ d'eau adsorbée ou de cristallisation faiblement liée. Néanmoins, cette première perte de masse a lieu dès la température ambiante et jusqu'à 100°C environ, elle est donc assimilée au départ de l'eau de surface. La deuxième perte de masse autour de 180°C correspond à des

groupements hydroxydes ou des molécules d'eau de cristallisation, elle représente  $0.85 \text{ H}_2\text{O}$ , soit une perte de masse totale correspondant à  $1.5 \text{ H}_2\text{O}$ . Le pic endothermique associé à cette deuxième perte de masse est proche d'un pic exothermique à  $230^\circ\text{C}$ . Ce dernier pourrait correspondre à la cristallisation de la phase  $\text{MnWO}_4$ . La courbe DSC présente un autre pic exothermique très intense centré à  $580^\circ\text{C}$ . Il pourrait correspondre à la cristallisation d'une autre phase mais le composé B, lorsqu'il est chauffé à  $900^\circ\text{C}$ , présente un diffractogramme des rayons X tout à fait similaire à celui de  $\text{MnWO}_4$  céramique sans impuretés visibles. Ce pic exothermique inexpliqué est le point de départ d'une étude à température variable sur les changements structuraux du composé B suivi in situ par des mesures de DRX en température ainsi que la cristallographie et les propriétés magnétiques des composés obtenus par traitements thermiques à différentes températures du composé B. Ce travail est présenté en annexe II.



**Figure 8. ATG (rouge) et DSC (bleu) du composé B. Le nombre de molécules d'eau donné pour chaque palier a été calculé à partir de la formule  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .**

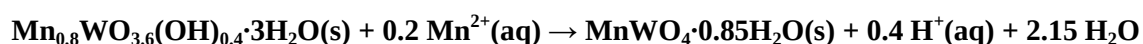
Grâce à la complémentarité des analyses élémentaires et thermiques, il est possible de proposer une formule pour le composé B :  $\text{MnWO}_4 \cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ . Néanmoins, l'analyse élémentaire ne permettant pas de distinguer l'eau adsorbée de l'eau de cristallisation, les pourcentages massiques théoriques présentés dans le Tableau III ont été calculés à partir de la formule brute  $\text{H}_3\text{MnWO}_{5.5}$  qui prend en compte l'eau en surface. Les pourcentages de perte de masse théoriques, calculés à partir de cette formule et les pourcentages de perte de masse expérimentaux sont en bon accord (Tableau IV).

|                | 100°C | 180°C |
|----------------|-------|-------|
| % expérimental | 96.3  | 91.75 |
| % théorique    | 96.3  | 91.8  |

**Tableau IV- Comparaison des pourcentages de perte de masse expérimentaux obtenus par analyses thermiques et des pourcentages de perte de masse théorique calculés à partir de la formule développée pour le composé B.**

En tenant compte de cette formule, le rendement de la synthèse de B est estimé à environ 95%. Il est intéressant de remarquer que ces résultats sont très proches de ceux de la littérature qui annonçait un composé  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  avec  $x = 1.4^{[11]}$  ou  $0.8^{[12]}$ . La différence de teneur en eau entre ces deux publications peut maintenant être comprise comme le choix des auteurs de prendre en compte ou non la première perte de masse dans la formule chimique.

En conclusion, la réaction acido-basique qui relie le composé A au composé B en solution peut s'écrire :



Connaissant cette formule et le rendement de A (90%) et B (95%), le nombre de moles de protons libérés en solution lors de la formation de B à partir de A peut être calculé, ce qui conduit à la détermination d'un pH théorique final d'une valeur de 3, très proche de la valeur du pH final expérimental (2.5). D'autre part, la nécessité d'un milieu riche en ions  $\text{Mn}^{2+}$  pour la transformation du composé A en composé B en solution concorde avec le fait que le composé A soit instable dans sa solution mère, alors qu'il n'évolue pas une fois redispersé dans l'eau distillée.

### III-3 Compositions chimiques des composés hydro-A et hydro-B

Pour les composés hydro-A et hydro-B, le rapport Mn/W est égal à 1. Néanmoins des différences apparaissent entre les deux composés pour le rapport H/M. Il est égal à 0.6 pour hydro-A et à 0.3 pour hydro-B. A partir de ces valeurs et en prenant soin de conserver la neutralité des matériaux, il est possible de proposer une formule brute pour chacun des composés.  $\text{H}_{0.88}\text{MnWO}_{4.4}$  pour hydro-A et  $\text{H}_{0.5}\text{MnWO}_{4.25}$  pour hydro-B. Grâce à ces formules, les pourcentages massiques théoriques du tungstène, du manganèse et de l'hydrogène ont été calculés et sont comparés aux valeurs expérimentales pour chacun des composés Tableau V et Tableau VI. Les résultats sont cohérents malgré une sous-estimation de H par l'analyse élémentaire pour hydro-B. Or, la limite du domaine de dosage de l'hydrogène étant de 0.3%, des erreurs sont possibles.

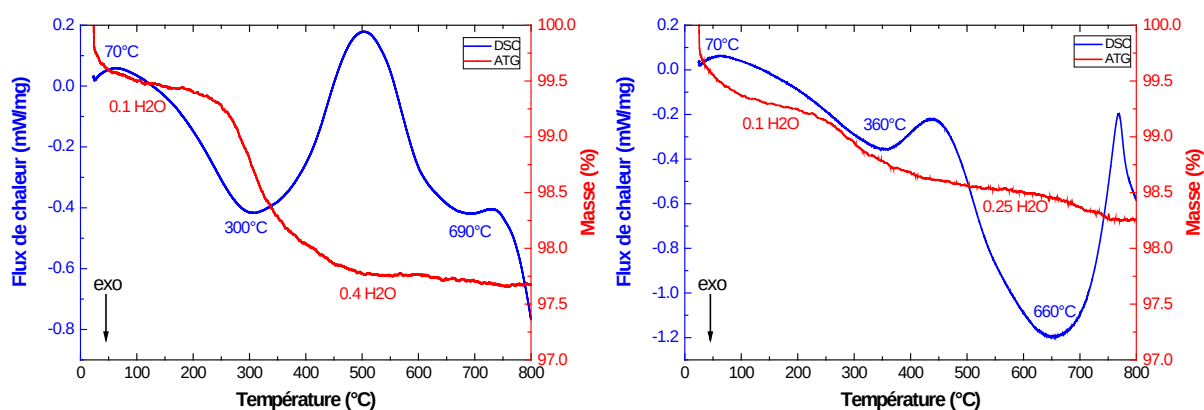
|                | W     | Mn    | H    |
|----------------|-------|-------|------|
| % expérimental | 59.21 | 17.78 | 0.20 |
| % théorique    | 59.31 | 17.73 | 0.32 |

**Tableau V - Comparaison des pourcentages massiques obtenus par l'analyse élémentaire et des pourcentages massiques de la formule chimique proposée pour le composé hydro-A.**

|                | W     | Mn    | H    |
|----------------|-------|-------|------|
| % expérimental | 59.15 | 18.55 | 0.12 |
| % théorique    | 59.84 | 17.88 | 0.33 |

**Tableau VI - Comparaison des pourcentages massiques obtenus par l'analyse élémentaire et des pourcentages massiques de la formule chimique proposée pour le composé hydro-B.**

Tout comme pour le composé B, ces résultats suggèrent que les composés hydro-A et hydro-B sont des formes hydratées et/ou hydroxylées de  $\text{MnWO}_4$ . Les données des analyses thermiques (Figure 9) ont donc également été traitées selon l'hypothèse que la formule chimique de ces matériaux est  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Les courbes ATG présentent pour les deux composés une perte de masse associée à un pic endothermique à environ 70°C correspondant à 0.1  $\text{H}_2\text{O}$  molécule d'eau adsorbée et une autre perte de masse concomitante d'un pic exothermique suffisamment intense pour masquer le pic endothermique associé à la déshydratation ou deshydroxylation aux environs de 320°C. Cette deuxième perte de masse correspond à 0.3  $\text{H}_2\text{O}$  pour hydro-A et 0.15  $\text{H}_2\text{O}$  pour hydro-B. Il est intéressant de remarquer qu'elle apparaît à une température significativement plus élevée dans ces matériaux que dans le composé B, confirmant ainsi la différence structurale évoquée dans la littérature entre ces composés. Un deuxième pic exothermique est situé entre 500°C et 750°C pour les deux composés hydro. Il pourrait correspondre à un phénomène de croissance cristalline, néanmoins il semble associé à une très faible perte de masse dans le cas de hydro-B ce qui suggérerait plutôt une dégradation du matériau.



**Figure 9. ATG (rouge) et DSC (bleu) du composé hydro-A (à gauche) et hydro-B (à droite). Le nombre de molécules d'eau donné pour chaque palier a été calculé à partir de la formule  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .**

Les formules chimiques proposées à partir de ces résultats sont donc  $\text{MnWO}_4 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  pour le composé hydro-A et  $\text{MnWO}_4 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$  pour le composé hydro-B. Comme pour le composé B, ce sont les formules brutes prenant en compte l'eau qui ont été utilisées pour calculer les pourcentages massiques théoriques des différents éléments et les comparer aux pourcentages expérimentaux. Les pourcentages de perte de masse théoriques, calculés à partir de cette formule et les pourcentages de perte de masse expérimentaux sont en bon accord (Tableau VII).

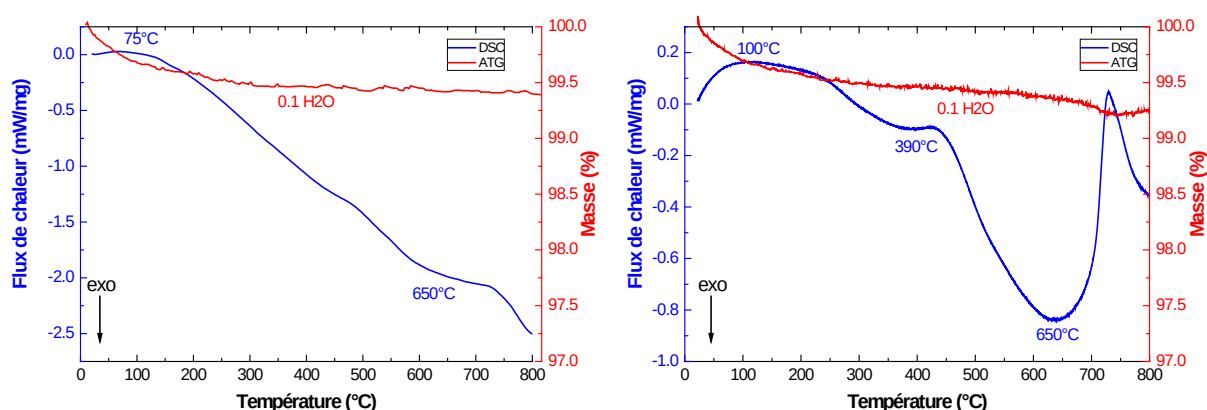
|                | Hydro-A |       | Hydro-B |      |
|----------------|---------|-------|---------|------|
|                | 100°C   | 320°C | 100°C   | 320  |
| % expérimental | 99.4    | 97.7  | 99.3    | 98.5 |
| % théorique    | 99.4    | 97.7  | 99.4    | 98.5 |

**Tableau VII - Comparaison des pourcentages de perte de masse expérimentaux obtenus par analyses thermiques et des pourcentages de perte de masse théorique calculés à partir de la formule développée pour le composé hydro-A (à gauche) et hydro-B (à droite).**



### III-4 Compositions chimiques des composés hydro-A-400 et hydro-B-400

Le but du traitement thermique des composés hydro-A et hydro-B était d'obtenir des matériaux déshydratés/déshydroxylés de formule  $\text{MnWO}_4$  sans modifier la taille ni la morphologie des particules initiales. La proximité du deuxième pic exothermique à 650°C et de la deuxième perte de masse à 350°C sur les analyses thermiques des composés hydro-A et hydro-B (Figure 9) justifie le choix du palier de température à 400°C. En effet, cette température se situe juste à la fin de la perte de masse, voire même légèrement avant, et évite ainsi le domaine en température de croissance cristalline ou d'éventuelle dégradation des matériaux. Les analyses thermiques des composés hydro après le traitement thermique à 400°C sont présentées Figure 10.



**Figure 10. ATG (rouge) et DSC (bleu) du composé hydro-A-400 (à gauche) et hydro-B-400 (à droite). Le nombre de molécules d'eau donné pour chaque palier a été calculé à partir de la formule  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .**

La première perte de masse à environ 100°C observée Figure 9 est également présente pour hydro-A-400 et hydro-B-400, représentant 0.1 H<sub>2</sub>O, la teneur exacte calculée pour les composés hydro. Cette première observation confirme que la perte de masse à 100°C correspond bien à de l'eau adsorbée dans les composés hydro avant et après traitement thermique. La deuxième perte de masse observée à 320°C pour les composés hydro est absente sur les courbes ATG des composés hydro-A-400 et hydro-B-400. La déshydratation et/ou déshydroxylation des composés hydro semblent donc complète après un traitement thermique à 400°C sous air. La formule chimique de hydro-A-400 et hydro-B-400 est donc  $\text{MnWO}_4$ .

Des formules chimiques ont donc pu être proposées pour chacun des matériaux synthétisés. Il est néanmoins important de rappeler à ce stade que les teneurs en eau de cristallisation et en groupements hydroxyles qui sont indiquées dans ses formules ont été calculées dans l'hypothèse de matériaux ne contenant que des ions Mn à l'état d'oxydation +II et des ions W à l'état d'oxydation +VI. Une légère intervalence est néanmoins tout à fait possible. Si les analyses élémentaires et thermiques ne permettent en aucun cas de différencier l'eau de cristallisation des groupements hydroxyles, la spectroscopie IR le peut. Des mesures ont donc été effectuées dans le domaine proche et moyen IR.

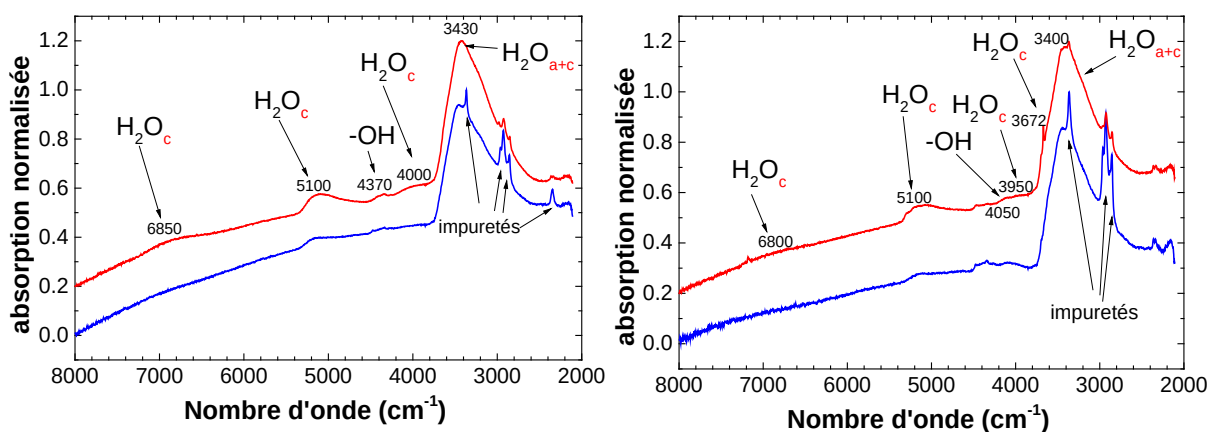


## III-5 Caractérisation par spectroscopie IR

### III-5-1 Domaine du proche IR

Les spectres en proche IR ont été enregistrés en réflexion diffuse sur les échantillons non dispersés dans le KBr. L'appareil utilisé est un FT-IR Bruker Vertex 70. Pour tous les matériaux traités dans ce chapitre, les seules vibrations attendues dans cette gamme sont celles de l'eau adsorbée et éventuellement de l'eau de cristallisation, et des groupements hydroxyles.<sup>[18,19]</sup> Cependant, si elle permet de mettre en évidence la présence de ces entités, il est important de souligner que cette technique de caractérisation n'est pas quantitative.

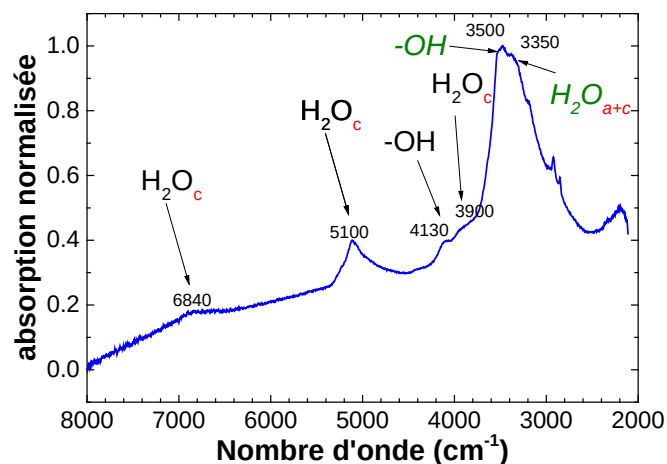
La différence entre les spectres proche IR avant et après déshydratation est présentée Figure 11. Les spectres IR des composés hydro-A et hydro-B se ressemblent beaucoup. Ils présentent tous deux un large pic à environ  $3400\text{ cm}^{-1}$ , typique des vibrations de l'eau adsorbée et/ou de cristallisation. A plus haute énergie, les bandes à  $5100\text{ cm}^{-1}$  et  $6800\text{ cm}^{-1}$  sont, elles, caractéristiques de molécules d'eau de cristallisation. Elles disparaissent quasiment complètement dans les spectres des composés hydro-A-400 et hydro-B-400. Entre  $3900\text{ cm}^{-1}$  et  $4500\text{ cm}^{-1}$ , deux bandes sont présentes dans les spectres des composés hydro-A et hydro-B, celle de plus faible énergie correspond encore à de l'eau de cristallisation mais celle à plus haute énergie correspond à la vibration de groupements hydroxyles. Cette dernière bande est encore discernable bien que de moindre intensité dans les spectres de hydro-A-400 et hydro-B-400. Enfin, le spectre de hydro-B présente une dernière bande de vibration caractéristique d'eau de cristallisation à  $3672\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 11. Comparaison en absorption des spectres proche IR des composés hydro-A (à gauche) et hydro-B (à droite) avant (en rouge) et après (en bleu) déshydratation à  $400^{\circ}\text{C}$  sous air (hydro-400). Les pics attribués aux groupements hydroxyles sont désignés par -OH et les pics attribués aux molécules d'eau par  $\text{H}_2\text{O}$  avec un c rouge en indice lorsqu'il s'agit d'eau de cristallisation et un a rouge lorsqu'il s'agit d'eau adsorbée.**

Le spectre proche IR du composé B (Figure 12) présente lui aussi des bandes caractéristiques de molécules d'eau de constitution à  $3900$ ,  $5100$  et  $6840\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande caractéristique de groupements hydroxyles à  $4130\text{ cm}^{-1}$ . Il est intéressant de remarquer que la bande correspondant à l'eau de constitution à  $5100\text{ cm}^{-1}$  a une allure significativement différente de celles visibles sur les spectres des composés hydro-A et hydro-B, prouvant ainsi

la différence structurale entre le composé B et ces matériaux. De plus, on observe un dédoublement du pic à  $3450\text{ cm}^{-1}$ . Or, ce type de dédoublement, un pic à  $3350\text{ cm}^{-1}$  et un autre pic à  $3500\text{ cm}^{-1}$ , a déjà été observé pour des structures en feuillets hydroxylés séparés par des molécules d'eau<sup>[20]</sup>, d'où la proposition d'attribution de ces pics (en vert sur la figure).



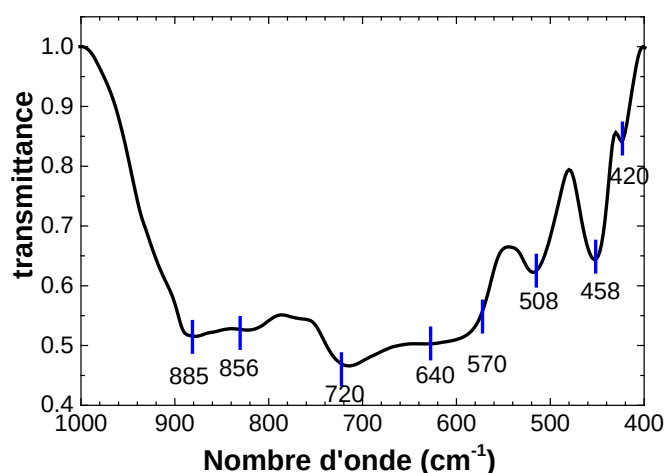
**Figure 12. Spectre proche IR du composé B. Les pics attribués aux groupements hydroxyles sont désignés par –OH et les pics attribués aux molécules d’eau par H<sub>2</sub>O avec un c rouge en indice lorsqu’il s’agit d’eau de cristallisation et un a rouge lorsqu’il s’agit d’eau adsorbée. Les légendes en vert correspondent à des attributions basées sur l’hypothèse d’une structure en feuillet.**

En conclusion, les mesures en proche IR ont mis en évidence la présence d’eau de cristallisation mais également de groupements hydroxyles pour les composés hydro-A et hydro-B. La proportion de l’un et de l’autre est impossible à déterminer, mais il s’agit néanmoins d’un point important, jamais encore reporté dans la littérature pour des nanoparticules MnWO<sub>4</sub> et qui est à prendre en compte dans la suite de notre étude. La comparaison de ces spectres avec les composés hydro-A-400 et hydro-B-400 suggèrent que le traitement thermique à 400°C déshydrate et déshydroxyle en grande partie les composés hydro-A et hydro-B. Le composé B présente également des bandes de vibrations caractéristiques d’eau de cristallisation et de groupements hydroxyles et l’hypothèse d’une structure en feuillet pour ce matériau est toujours envisagée.

### III-5-2 Domaine du moyen IR

Les matériaux ont été dispersés dans du KBr, puis le mélange a été pastillé. Les spectres en transmittance enregistrés en FT-IR pour ces pastilles sont présentés de 1000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les pics ont été traités avec le logiciel OPUS selon un modèle pseudo-Voigt. Cette gamme de nombre d’ondes ne donne d’informations prépondérantes que sur les vibrations des groupements tungstates de MnWO<sub>4</sub> micrométrique.<sup>[8,21–23]</sup> Les vibrations impliquant les atomes de manganèse se situent dans le moyen et proche IR, en deçà de 400  $\text{cm}^{-1}$ . Rappelons que, comme dans le cas de la spectroscopie Raman, le caractère cristallin de MnWO<sub>4</sub> induit que les vibrations observées sont celles de phonon et non pas d’une unique liaison comme dans le cas d’une molécule.<sup>[24]</sup> Dans la gamme choisie, MnWO<sub>4</sub> micrométrique présente 8

bandes de vibration chacune dominée par la vibration de liaisons listées Tableau VIII<sup>[25]</sup>. Ces bandes de vibration sont bien présentes sur le spectre expérimental présenté Figure 13.

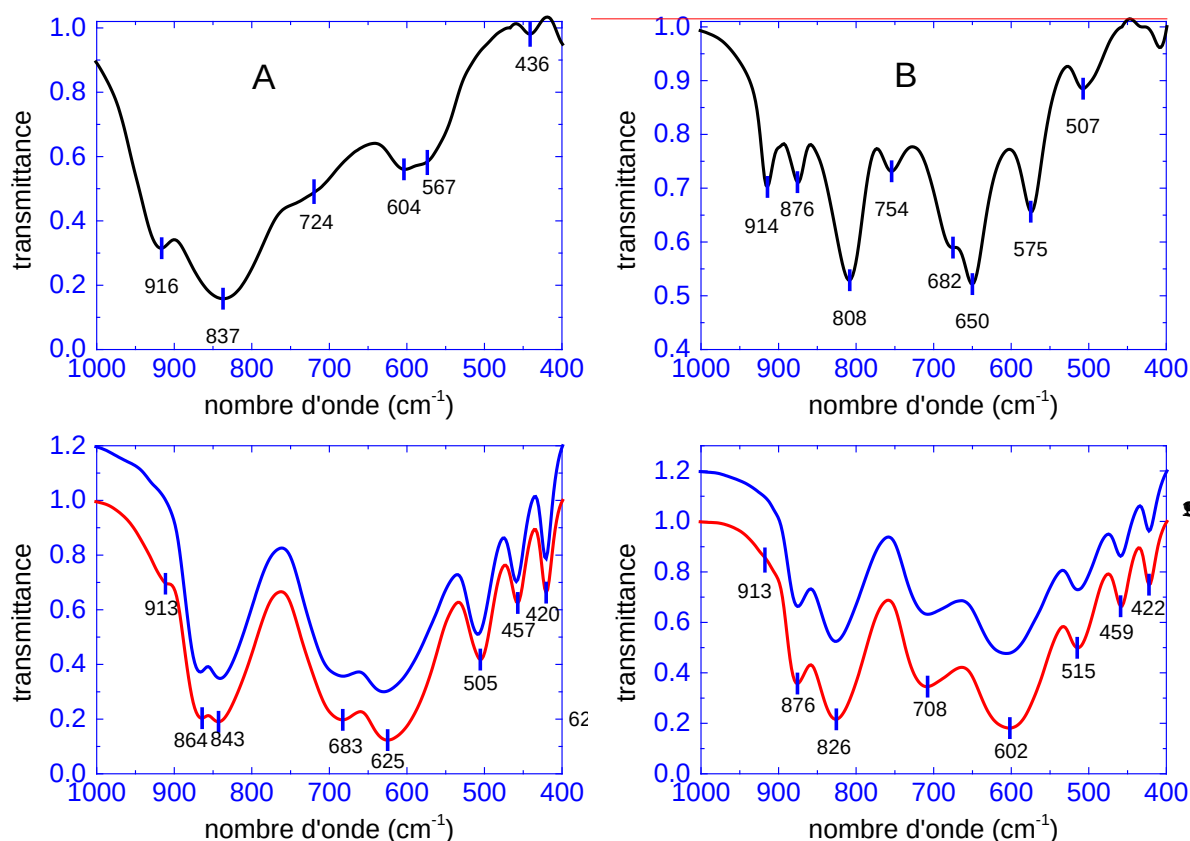


**Figure 13. Spectre moyen IR en transmittance de MnWO<sub>4</sub>.**

| Modes de vibration                 | A <sub>u5</sub>                       | B <sub>u7</sub> | A <sub>u6</sub> | B <sub>u8</sub> | A <sub>u7</sub> | B <sub>u9</sub> | A <sub>u8</sub>      | B <sub>u10</sub> |
|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|------------------|
| Nombres d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | 420(w)                                | 458(m)          | 495(m)          | 577(s)          | 656(m)          | 739(sh)         | 861(s)               | 885(m)           |
| Attribution                        | $\delta$ (octaèdres WO <sub>6</sub> ) |                 |                 | $\nu$ (W-O1-W)  |                 |                 | $\nu$ (W-O2 courtes) |                  |

**Tableau VIII - Modes de vibration visibles en IR entre 400 et 1000 cm<sup>-1</sup>.  $\delta$  correspond aux modes de déformation et  $\nu$  aux modes d'élongation.**

La comparaison du spectre de MnWO<sub>4</sub> micrométrique avec ceux des matériaux synthétisés (Figure 14) permet une conclusion immédiate : aucun des spectres des matériaux synthétisés n'est superposable à celui de MnWO<sub>4</sub> micrométrique. En ce qui concerne le matériau A, il n'existe aucun point de comparaison issu de la littérature et de ce fait la seule conclusion possible est qu'il ne s'agit pas, comme attendu au vu de la formule chimique, d'un composé de type MnWO<sub>4</sub> micrométrique. Au contraire, il est possible de comparer le spectre moyen IR du composé B avec ceux présentés dans la littérature pour le composé MnWO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O en feuillet.<sup>[10,11,13]</sup> Les spectres expérimentaux de la présente étude et ceux issus de la littérature sont très similaires tant sur le positionnement des pics que sur leur intensité relative.



**Figure 14. Spectre moyen IR en transmittance des composés A (en haut à gauche) et B (en haut à droite) et la comparaison des spectres moyen IR en transmittance des composés hydro-A (en bas à gauche) et hydro-B (en bas à droite) avant (en rouge) et après déshydratation (hydro-400, en bleu).**

Les spectres de hydro-A et hydro-B (en bas Figure 14) se ressemblent beaucoup malgré la différence significative de positionnement de certaines bandes. Des spectres très similaires sont présentés dans la littérature pour des nanoparticules de formule annoncée comme étant  $\text{MnWO}_4$ .<sup>[8,23]</sup> Ces publications évoquent le phénomène de déplacement des bandes en fonction de la taille, de la morphologie et de l'état d'agrégation des nanoparticules sans pour autant qu'une tendance générale impliquant l'attribution des pics ne soit proposée. De la même façon, la bande à  $913\text{ cm}^{-1}$ , absente du spectre IR de  $\text{MnWO}_4$ , est communément attribuée à des défauts de surface<sup>[23]</sup>, voire même une couche désordonnée de  $1.8\text{ nm}$  d'épaisseur en surface des nanoparticules<sup>[22]</sup>. Néanmoins, cette bande disparaît complètement des spectres IR de hydro-A et hydro-B après traitement thermique à  $400^\circ\text{C}$  (Figure 14), ce qui suggère qu'elle est plutôt due à la vibration de liaisons OH, probablement attribuable à des groupements hydroxyles à cette énergie. On retrouve un pic à  $914\text{ cm}^{-1}$  pour B et  $916\text{ cm}^{-1}$  pour A.

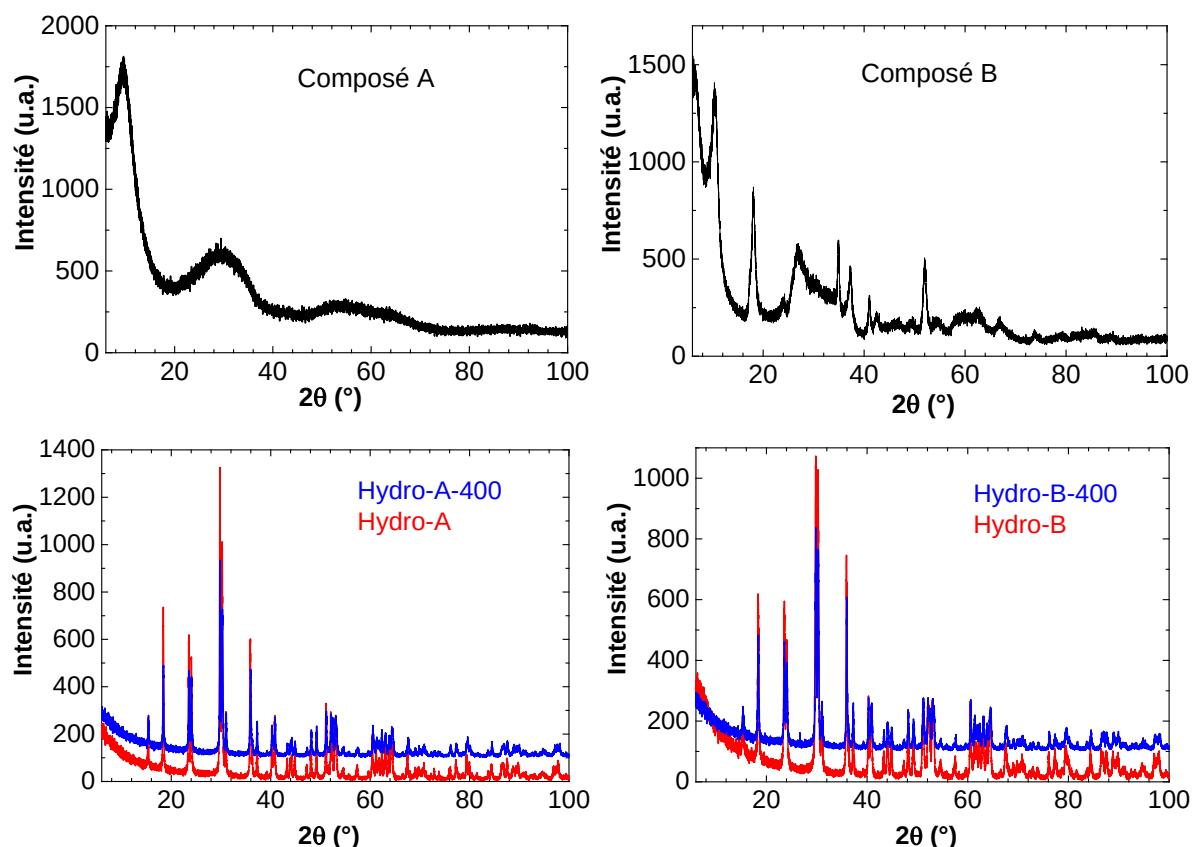
Grâce aux différentes techniques mises en œuvre, les compositions chimiques des quatre composés ont pu être déterminées et une formule a été proposée pour chacun d'entre eux. Pour les composés B, hydro-A et hydro-B, la présence de groupements hydroxyles a été mise en évidence mais sans qu'ils puissent être quantifiés. Ils ne seront pas pris en compte dans les formules de ces composés qui resteront donc sous la forme  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . D'autre part, malgré des recoupements avec les données de la littérature, il reste qu'à ce stade, nous n'avons d'informations ni sur la structure cristalline des composés synthétisés, ni sur la

morphologie des particules. Ces aspects sont primordiaux pour l'étude de leurs propriétés magnéto-électriques. Nous avons donc utilisé la DRX classique puis les microscopies électroniques à transmission et à balayage (MET et MEB), ainsi que l'analyse PDF et enfin la spectroscopie XAS. Ces matériaux ont ainsi été caractérisés de l'échelle micrométrique à celle de l'Ångström.

## **IV - Etude de la structure et de la morphologie des composés**

### **IV-1 Diffraction des rayons X classique**

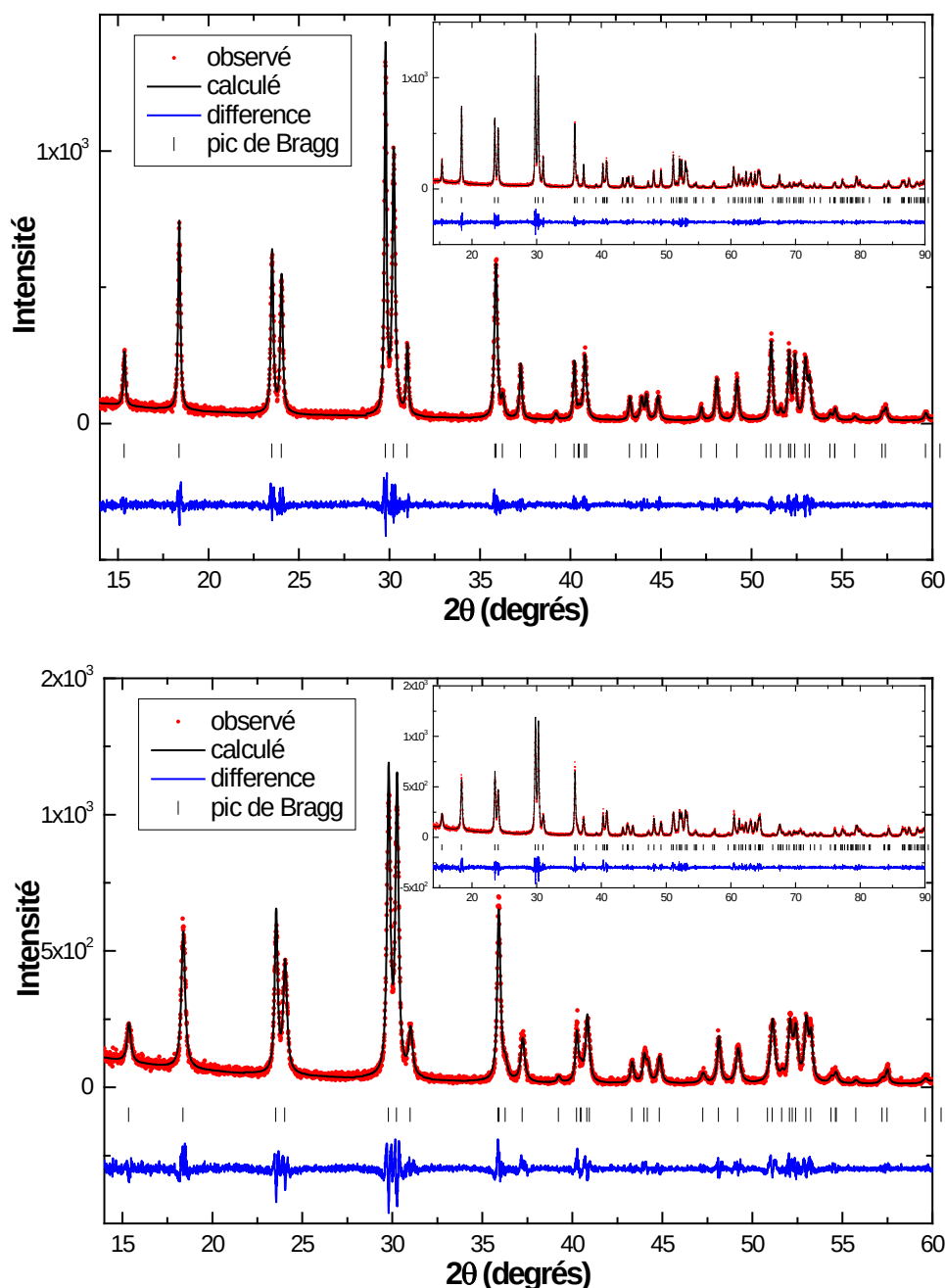
La DRX mesurée à température ambiante entre 6 et 100 ° avec un pas de 0.06 ° montre que le composé A semble désordonné alors que le composé B, lui, est cristallisé (en haut Figure 15). Les pics du diffractogramme présentent une certaine distribution de largeur à mi-hauteur qui pourrait évoquer un mélange de phases de cristallinités différentes. Néanmoins, une phase unique pourrait aussi expliquer un tel diagramme, soit à cause d'une très forte anisotropie de taille de cristallites, soit à cause d'une basse symétrie cristalline conduisant à la présence des pics larges qui ne seraient que la convolution d'un grand nombre de pics fins. Il est néanmoins possible d'affirmer que cette phase ne correspond pas à  $\text{MnWO}_4$ .



**Figure 15. Diffractogrammes des rayons X ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) des composés A et B (en haut en noir) et hydro-A (en bas à gauche) et hydro-B (en bas à droite) avant (en rouge) et après (en bleu) déshydratation.**

Les diffractogrammes des poudres hydro-A et hydro-B (en bas Figure 15) montrent des phases de type  $\text{MnWO}_4$ . Les diffractogrammes des poudres hydro-A-400 et hydro-B-400 sont

à première vue très similaires aux DRX des poudres avant traitement thermique. Un affinement Rietveld avec le modèle wolframite  $\text{MnWO}_4$  a été fait pour chacun d'entre eux en utilisant les paramètres fondamentaux. Les affinements des DRX de hydro-A et hydro-B sont donnés, à titre d'exemple, Figure 16. Les résultats de ces affinements indiquent que les poudres hydro-B et hydro-B-400 seraient composées de cristallites anisotropes selon  $c$  de 40 nm de long sur 20 nm de section en moyenne. Les poudres hydro-A et hydro-A-400 seraient, quant à elles, composées de cristallites de 80 nm pour une section de 60 nm selon  $b$ , soit une morphologie en forme de galets. Les résultats de DRX indiquent donc une taille et une morphologie différente selon le composé introduit en bombe hydrothermale ainsi que la préservation de ces caractéristiques après traitement thermique des poudres à 400°C sous air.



**Figure 16. Affinements Rietveld des composés hydro-A et hydro-B. Les encadrés montrent les diffractogrammes complets.**

Il est étonnant de constater que l'eau de cristallisation et les groupements hydroxyles des composés hydro-A et hydro-B ont si peu d'effet sur leurs diagrammes de DRX. On remarque néanmoins une légère distorsion de la maille. Les paramètres  $a$  et  $\beta$  sont comparables à ceux de  $\text{MnWO}_4$ , mais les paramètres  $b$  et  $c$  sont plus grands. La différence est faible, ces paramètres déviant au maximum de 0.01 Å dans le cas de hydro-A et quasiment moitié moins pour hydro-B, mais néanmoins très reproductible. L'affinement des diagrammes de DRX obtenus après déshydratation de ces poudres permet de déterminer des paramètres de maille identiques à l'erreur près à ceux de  $\text{MnWO}_4$ . C'est un point important qui prouve que la taille nanométrique de ces particules n'est pas responsable de la dilatation de la maille.

La diffraction des rayons X classique a donc révélé le possible caractère amorphe du composé A et mis en évidence la différence structurale évidente entre le composé B et  $\text{MnWO}_4$  wolframite. Elle a également permis de confirmer le caractère monocristallin des nanoparticules hydro-A et hydro-B, d'améliorer la détermination de la taille moyenne des cristallites et même de leur morphologie, et enfin de conclure que l'hydratation et hydroxylation de ces particules n'a qu'un impact très limité sur la structure cristalline moyenne. Néanmoins, il est possible que les particules soient composées de plusieurs cristallites. Il est donc nécessaire de les observer directement par microscopie électronique.

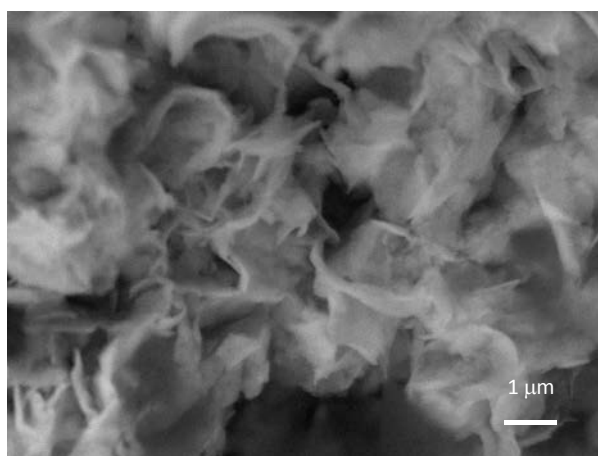
## **IV-2 Microscopie électronique**

Tous les composés synthétisés présentent un caractère isolant électrique mais surtout une tendance à se dégrader sous le faisceau d'électron qui a rendu difficile la caractérisation par microscopies MEB et MET. Néanmoins, des images ont pu être obtenues grâce, notamment, à l'utilisation d'un porte-échantillon muni d'un Dewar permettant de réaliser la caractérisation par MET à la température de l'azote liquide. Seul le composé A, trop instable, n'a pas pu être observé de manière satisfaisante.

Pour chaque composé (à l'exception du composé A), de nombreux échantillons ont été observés par imagerie MEB afin de s'assurer de la reproductibilité des synthèses. La technique de microscopie électronique à transmission est plus difficile à mettre en œuvre et seul un échantillon par composé a pu être observé par ce biais. Néanmoins, les tailles et les morphologies des composés sont similaires quel que soit le type de microscopie utilisée. Les images récoltées en MEB et en MET sont donc représentatives des matériaux étudiés.

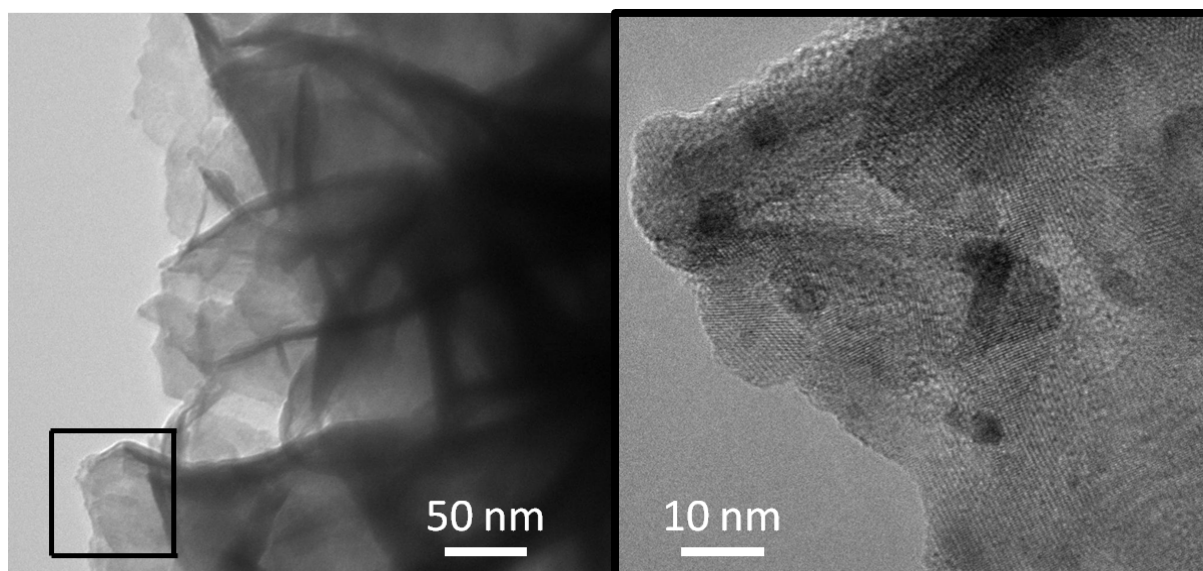


Les images MEB du composé B ont été enregistrées grâce à un mode d'imagerie des électrons rétrodiffusés. Elles montrent des agrégats de quelques  $\mu\text{m}$  diamètre qui semblent composés de feuillets froissés (Figure 17).



**Figure 17. Image MEB du composé B.**

Cette structure en feuillet est également visible sur l'image MET à gauche sur la Figure 18. L'agrandissement de la zone représentée par un carré noir permet d'apercevoir des rangées d'atomes ordonnées sur une dizaine de nanomètres maximum. Ces feuillets micrométriques sont donc en réalité composés de nanoparticules cristallines.

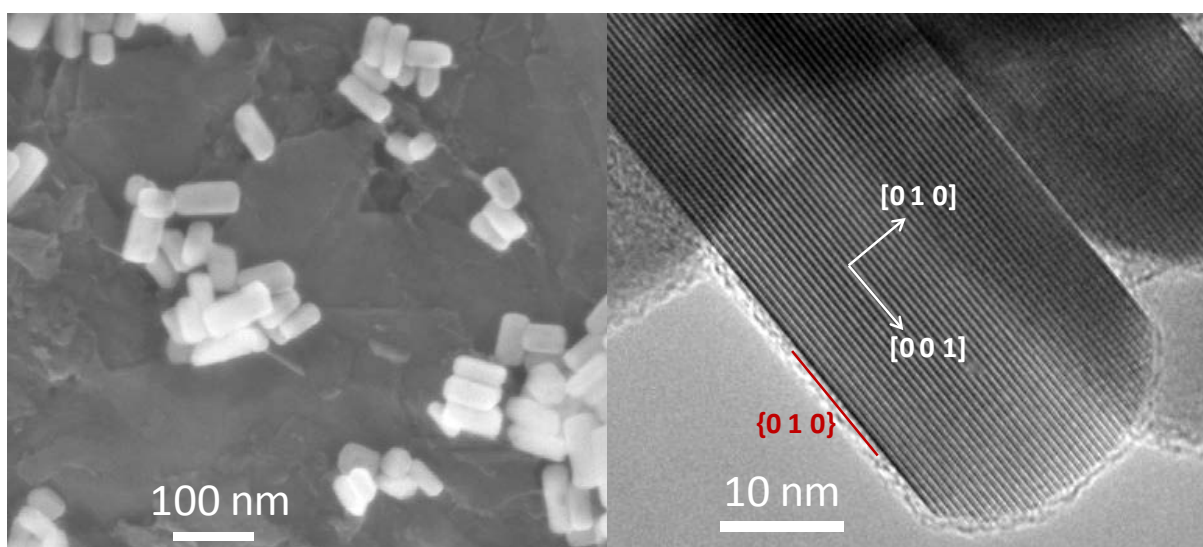


**Figure 18. Images MET du composé B. L'image de droite est un agrandissement d'une zone de l'image de gauche représentée par le carré noir.**

Les images MEB du composé hydro-B montrent des nano-objets anisotropes (Figure 19). Ils ont la forme de petits bâtonnets et leur taille moyenne est estimée à 50 nm de longueur sur 25 nm de largeur. La haute résolution des images MET permet d'apercevoir des rangées d'atomes, et on peut conclure grâce à ces observations que chaque nano-objet est monocristallin. Bien que la morphologie en bâtonnet soit cohérente avec les analyses des

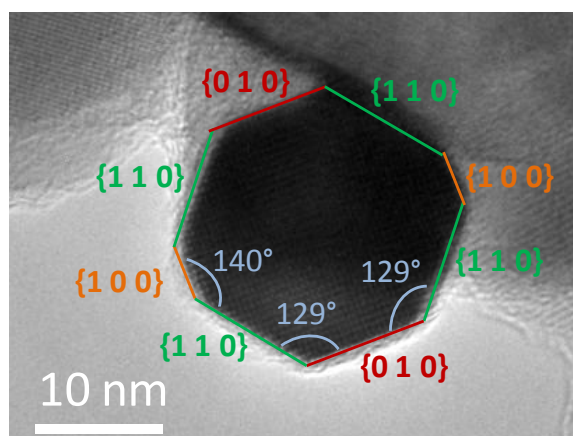


diffractogrammes, la taille des particules déterminée par DRX est inférieure à celle déterminée par microscopie électronique. Un biais d'observation qui aurait amené à ignorer les plus petites particules lors de cette détermination par microscopie est tout à fait possible, alors que la technique de DRX permet d'obtenir une information moyenne. La différence des résultats est néanmoins suffisamment faible pour considérer que l'utilisation de ces deux techniques confirme la nature monocristalline des particules ainsi que leur morphologie. Néanmoins, la qualité des images MET est insuffisante pour déterminer l'orientation cristalline des nanoparticules par transformée de Fourier. La distance séparant les rangées d'atomes visibles sur la Figure 19 a donc été déterminée par simple analyse d'images grâce au logiciel Gatan DigitalMicrograph. Elle est égale à 5.7 Å. L'utilisation de la même méthode appliquée à d'autres images MET du même échantillon donne une distance différente (3.8 Å), il s'agit donc de deux faces distinctes qu'il est possible d'attribuer sur la base du modèle structural de  $\text{MnWO}_4$ , l'une au plan cristallographique  $\{0\ 1\ 0\}$  (5.7 Å) et l'autre au plan  $\{1\ 1\ 0\}$  (3.8 Å). Il est notable qu'aucune de ces facettes n'a de composante cristallographique selon  $c$ . La croissance cristalline des bâtonnets pourrait donc être orientée selon cette direction. Or rappelons que dans la structure de  $\text{MnWO}_4$ , la seule direction selon laquelle les octaèdres  $\text{MO}_6$  sont reliés par des arêtes est la direction  $c$ . Selon  $a$  et  $b$ , les octaèdres sont reliés par les sommets. La direction de l'anisotropie des bâtonnets hydro-B correspondrait alors à la direction des chaînes en zigzag Mn et W.



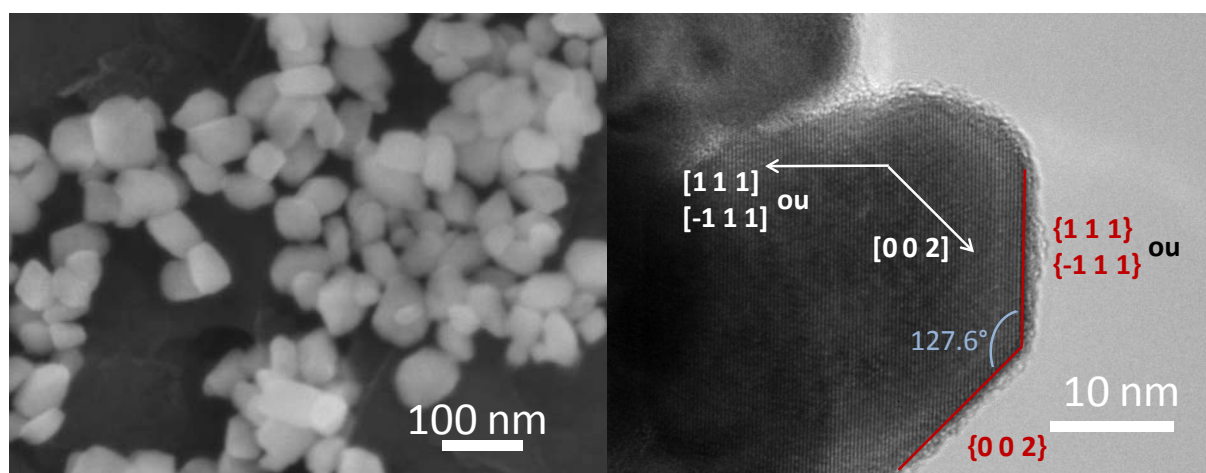
**Figure 19. Images MEB (à gauche) et MET (à droite) du composé hydro-B. La facette  $\{0\ 1\ 0\}$  a été marquée en rouge. L'orientation supposée de la particule monocristalline est indiquée par l'axe blanc.**

La Figure 20 montre une nanoparticule hydro-B qui serait, selon cette hypothèse, orientée dans le plan  $ab$ , i.e. le plan perpendiculaire à la direction d'anisotropie. Les angles entre les faces les plus grandes sont égaux à  $129^\circ$ , soit l'angle attendu entre un plan  $\{0\ 1\ 0\}$  et un plan  $\{1\ 1\ 0\}$  dans le modèle wolframite  $\text{MnWO}_4$ . Les angles entre une grande face et une petite face sont égaux à  $140^\circ$ , soit l'angle attendu entre un plan  $\{1\ 0\ 0\}$  et un plan  $\{1\ 1\ 0\}$ . On peut donc attribuer toutes les facettes de cette particule monocristalline à un plan cristallographique et valider son orientation dans le plan  $ab$ .



**Figure 20. Images MET du composé hydro-B vu dans le plan ab. Les facettes  $\{0\ 1\ 0\}$  ont été marquées en rouge, les facettes  $\{1\ 1\ 0\}$  en vert et les facettes  $\{1\ 0\ 0\}$  en orange. Les angles entre les facettes sont égaux aux angles entre les plans cristallographiques correspondants dans le modèle wolframite  $\text{MnWO}_4$ .**

Les images MEB du composé hydro-A montrent des nanoparticules de 70 nm en moyenne qui ressemblent à des galets dont les images MET prouvent le caractère monocristallin (Figure 21). Comme dans le cas de hydro-B, la distance entre les rangées atomiques visibles diffère selon la particule observée. Deux facettes des nanoparticules hydro-B sont mises en évidence, la facette  $\{1\ 1\ 1\}$  ou  $\{-1\ 1\ 1\}$  (respectivement 2.93 Å et 2.97 Å, la résolution n'étant pas suffisante pour les différencier) et la facette  $\{0\ 0\ 2\}$  (2.55 Å).



**Figure 21. Images MEB (à gauche) et MET (à droite) du composé hydro-A. Les facettes  $\{0\ 0\ 2\}$  et  $\{1\ 1\ 1\}$  ou  $\{-1\ 1\ 1\}$  ont été marquées en rouge. L'angle entre ces facettes est égal à l'angle entre les plans cristallographiques correspondant dans le modèle wolframite  $\text{MnWO}_4$ . L'orientation de la particule monocristalline déduite de la position de ces plans est indiquée par l'axe blanc.**

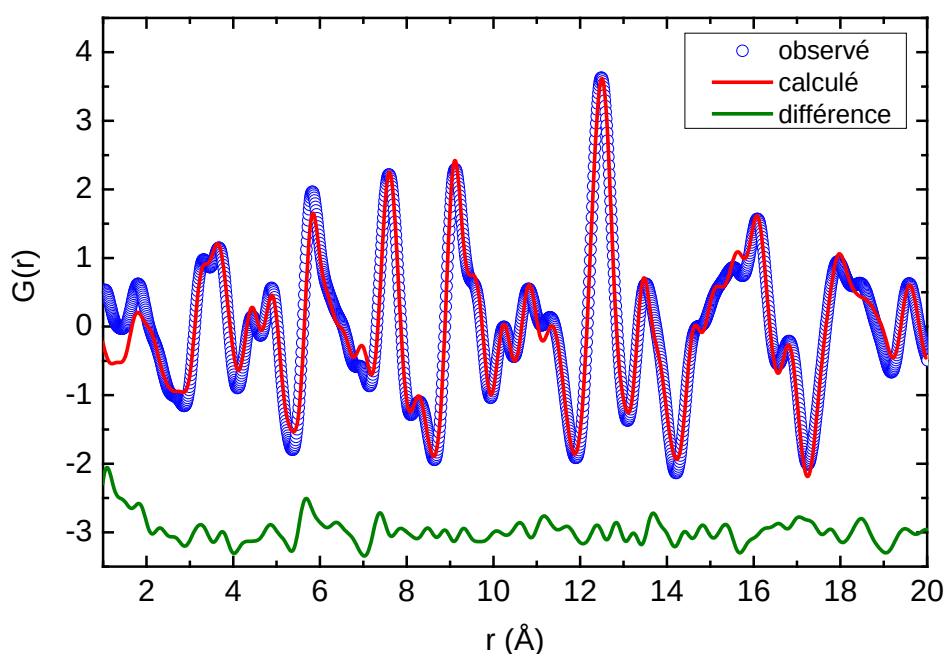
Les poudres hydro-A et hydro-B obtenues après déshydratation par traitement thermique sous air à 400°C ont également été observées par microscopie électronique et les particules sont en tous points identiques à celles présentées respectivement Figure 21 et Figure 19 ce qui confirme les résultats DRX. Il est donc possible d'affirmer que le traitement thermique à

400°C permet d'obtenir des nanoparticules  $\text{MnWO}_4$  sans favoriser de croissance cristalline et en conservant leur morphologie.

La complémentarité des techniques d'imagerie par microscopie électronique et de la diffraction des Rayons X classique, a permis de déterminer avec précision la taille et la morphologie des particules hydro et hydro-400. Néanmoins, à ce stade de l'étude, aucune information structurale précise n'est disponible pour les composés A et B. D'autre part, les mesures IR présentaient des bandes de vibration très déplacées entre hydro-A, hydro-B (avant et après déshydratation) et  $\text{MnWO}_4$ . L'analyse PDF et la spectroscopie XANES, permettant d'obtenir des informations sur la structure locale, sont donc les caractérisations indiquées pour approfondir notre connaissance de ces matériaux.

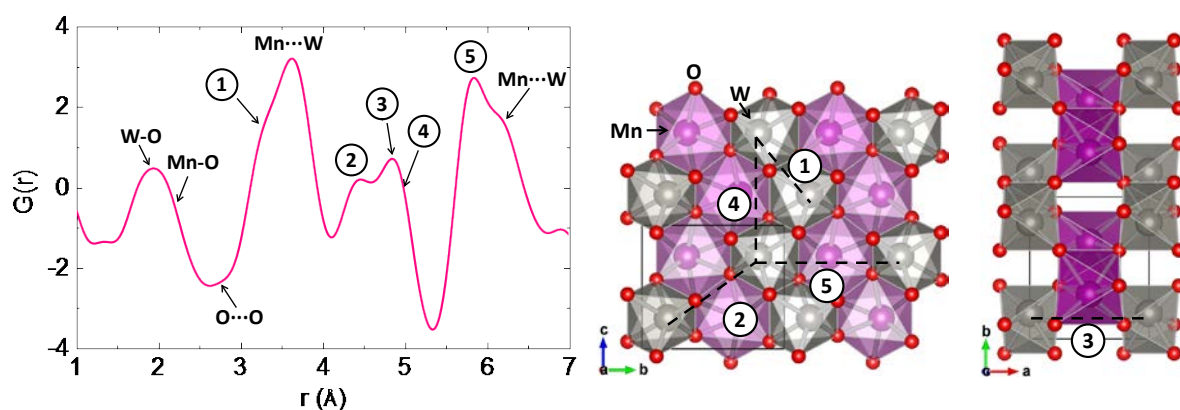
### IV-3 Analyses PDF des composés

Il a été vu chapitre II que les données PDF peuvent être affinées à l'aide d'un modèle structural comme en DRX classique (annexe I). La Figure 22 présente ce type d'affinement pour un échantillon  $\text{MnWO}_4$  micrométrique.



**Figure 22. Affinement de la PDF ( $\text{Mo K}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$ ,  $\lambda = 0.70926$  et  $0.713543$  Å) de  $\text{MnWO}_4$ .**

Grâce à ce modèle, il est possible d'attribuer à chaque pic la ou les distances interatomiques ayant une contribution dominante. Il est néanmoins nécessaire de préciser que plus il y a d'atomes de W impliqués dans une paire d'atomes, plus le pic correspondant sera intense (à nombre de paires équivalentes), car son pouvoir diffusant est très supérieur à celui des autres atomes du matériau. A partir de 3 Å, les distances observées sont donc très majoritairement attribuables aux distances  $\text{W}\cdots\text{W}$  et  $\text{Mn}\cdots\text{W}$ . A titre d'illustration, ces distances entre 1 et 5.7 Å sont représentées dans les plans  $bc$  et  $ab$  Figure 23 et reportées Tableau IX.

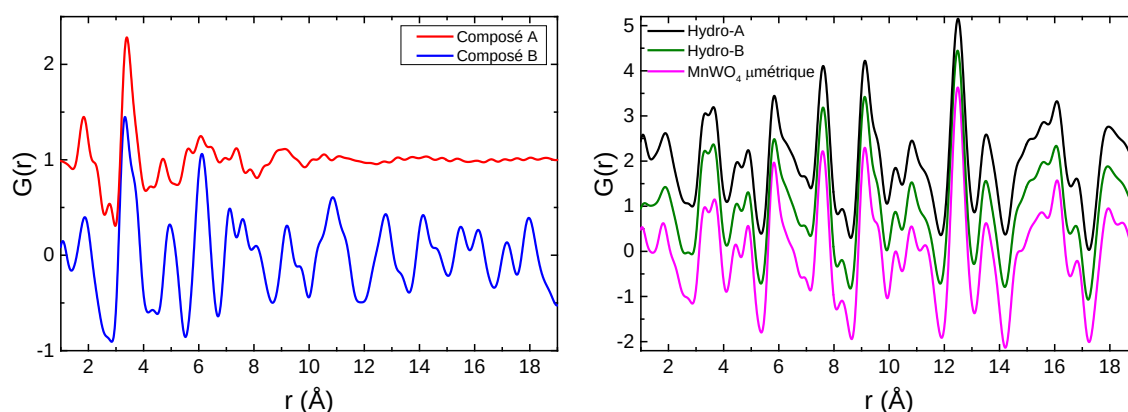


**Figure 23.** Attribution des pics de l'analyse PDF calculée à partir du modèle  $\text{MnWO}_4$  entre 1 et 7 Å (à gauche), ainsi que la représentation des 5 premières distances  $\text{W}\cdots\text{W}$  inter et intrachâînes correspondantes dans  $\text{MnWO}_4$  dans le plan  $bc$  (au milieu) et dans le plan  $ab$  (à droite).

| numérotation                         | 1                 | 2                 | 3         | 4         | 5         |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| Distances (Å)                        | 3.3               | 4.45              | 4.8       | 5.0       | 5.7       |
| Plan ou direction cristallographique | dans le plan $bc$ | dans le plan $bc$ | selon $a$ | selon $c$ | selon $b$ |

**Tableau IX - Distances  $d_{\text{W}\cdots\text{W}}$  jusqu'à 6 Å et position cristallographique des atomes de W mis en jeu dans ces distances.**

Les analyses PDF des composés A et B sont présentées Figure 24. En première observation, l'analyse PDF du composé A ne présente plus de pics discernables au-delà de 11 Å (les oscillations visibles à plus grandes distances étant liées à des problèmes de fenêtres d'apodisation, voir annexe) et la distribution des distances dans le composé B est différente de celle de  $\text{MnWO}_4$ . Les analyses PDF des composés hydro-A et hydro-B sont comparées à celle de  $\text{MnWO}_4$  micrométrique à droite Figure 24. Ces trois distributions de distances sont superposables. Présenter les affinements de ces analyses n'est donc pas nécessaire pour conclure que la structure locale de ces matériaux est identique à celle du modèle  $\text{MnWO}_4$ . La suite de notre étude des analyses PDF se concentrera donc sur les composés A et B.

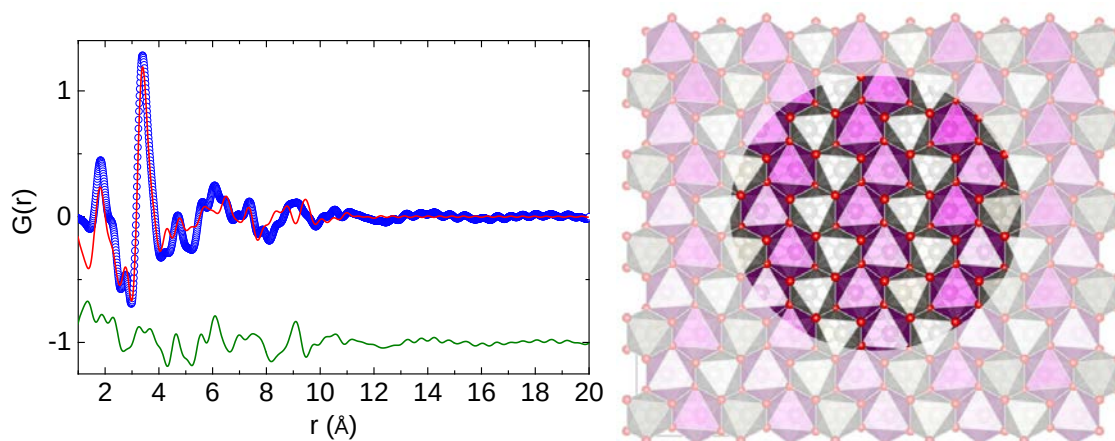


**Figure 24.** Comparaison des analyses PDF des composés A et B à gauche et des composés hydro-A, hydro-B et  $\text{MnWO}_4$  micrométrique à droite.



### IV-3-1 Composé A

Pour les faibles distances, on observe des similitudes entre le composé A et le modèle  $\text{MnWO}_4$ . Les deux premières distances caractéristiques, situées à environ 1.8 et 2.3 Å, correspondent aux moyennes des liaisons M-O. Les distances oxygène-oxygène ( $d_{\text{O}\cdots\text{O}}$ ) sont la contribution majoritaire du troisième pic de moindre intensité à environ 2.9 Å. Enfin les deux derniers pics communs à tous les matériaux sont situés à 3.3 et 3.6 Å, le premier correspondant aux distances intrachaînes entre W premiers voisins et le deuxième correspondant aux distances entre Mn et W premiers voisins dans  $\text{MnWO}_4$  (Figure 23). La présence de ces deux derniers pics est un point très important pour la détermination de la structure du composé A. En effet, la distance  $d_{\text{W}\cdots\text{W}}$  à 3.3 Å est caractéristique de deux octaèdres  $\text{WO}_6$  reliés par une arête. Or les atomes de W sont en environnement tétraédrique dans le précurseur  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  utilisé pour la synthèse. La présence d'un pic à 3.3 Å permet donc de faire l'hypothèse d'un enchaînement d'au minimum deux octaèdres  $\text{WO}_6$  reliés par les arêtes dans le composé A. D'autre part, le fait que le pic de la distance  $d_{\text{Mn}\cdots\text{W}}$  soit conservé autour de 3.6 Å suggère la proximité de polyèdres  $\text{MnO}_x$  et  $\text{WO}_6$  dans le composé. La légère différence de positionnement de ce pic pour le composé A suggère qu'il y a dans ces entités nanométriques une relaxation à longue distance des distances par rapport à  $\text{MnWO}_4$ .



**Figure 25. Affinement de l'analyse PDF du composé A (à gauche) avec un modèle de particule isolée wolframite  $\text{MnWO}_4$ . La figure de droite représente en couleurs vives un cercle d'environ 1.3 nm de diamètre dans le plan bc d'une structure wolframite  $\text{MnWO}_4$ .**

Au-delà de 4 Å, la comparaison détaillée de l'analyse PDF du composé A avec celle de  $\text{MnWO}_4$  n'est plus pertinente au vu des différences trop importantes. Néanmoins, les informations réunies grâce à l'étude des premiers pics nous permettent de faire des hypothèses de structure et de tenter ainsi l'affinement de l'analyse PDF du composé A. La première hypothèse formulée est la taille de la particule A. On la suppose proche de 1 nm environ, au vu de la disparition des pics au-delà de cette distance. La deuxième hypothèse est que les octaèdres de W, étant reliés par les arêtes, forment d'ores et déjà des chaînes en zigzag  $\text{WO}_4$ . Dans cette hypothèse, les chaînes d'octaèdres de  $\text{MnO}_6$  sont sans doute également présentes. Finalement, le modèle choisi, après beaucoup d'autres modèles testés, pour affiner la structure du composé A est une particule de structure identique à celle de  $\text{MnWO}_4$  micrométrique

d'environ 1 nm. L'affinement présenté Figure 25 est de bonne qualité jusqu'à 6 Å environ. La difficulté d'affinement de l'analyse PDF du composé A au-delà de cette distance s'explique aisément dans le cas d'une nanoparticule de taille aussi faible (la taille affinée des particules est de  $1.3 \pm 0.3$  nm) du fait d'effets de surface et de défauts exaltés ainsi que d'une souplesse de la structure bien plus importante que dans un modèle issu d'une structure infinie rigide. D'autre part, à cette échelle de taille de particule l'ajout ou la suppression d'un octaèdre  $\text{MO}_6$  peut avoir un impact très fort sur le rapport Mn/W et il est très probable que la taille, le rapport Mn/W et la surface varient pour chaque particule (à droite Figure 25). Il n'est donc pas surprenant que les résultats de l'analyse élémentaire indique un rapport  $\text{Mn/W} \neq 1$  pour le composé A. Enfin, la présence de molécules d'eau de cristallisation et de groupements hydroxyles a très certainement un impact sur la structure wolframite du composé A.

### IV-3-2 Composé B

En 2005, Ingham et al ont publié une étude sur une série de matériaux dont la structure semble composée de feuillets de tungstate de manganèse séparés par des chaînes alkyles diamine.<sup>[15]</sup> Lors de ces travaux, ces matériaux ont été comparés à  $\text{MnWO}_4$  d'une part et à  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  d'autre part. Les bandes de vibrations observées par spectroscopie IR dans le domaine caractéristique des vibrations des liaisons impliquant le tungstène sont très semblables pour tous les matériaux lamellaires ainsi que pour  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , mais différent visiblement de celles de  $\text{MnWO}_4$ . Grâce à la diffraction des électrons et à la spectroscopie EXAFS, une alternance entre les cations  $\text{W}^{6+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  a été mise en évidence selon un des axes cristallographiques du feuillet.<sup>[13–15]</sup> Les similitudes observées en IR entre ce composé et le composé B justifient l'hypothèse d'une structure en feuillet pour le composé B. Néanmoins, si la proposition d'un modèle structural pour le composé A était possible en considérant simplement une particule  $\text{MnWO}_4$  d'une dizaine d'Ångström, la création d'un modèle structural en feuillet est beaucoup plus complexe. Tout d'abord, il faut déterminer l'axe cristallographique de l'empilement des feuillets. Pour cela, l'analyse PDF du composé B est comparée à celle expérimentale de  $\text{MnWO}_4$  (Figure 26). L'attribution des pics à partir du modèle  $\text{MnWO}_4$  et listée Tableau IX, sont reportées sur cette Figure 26.

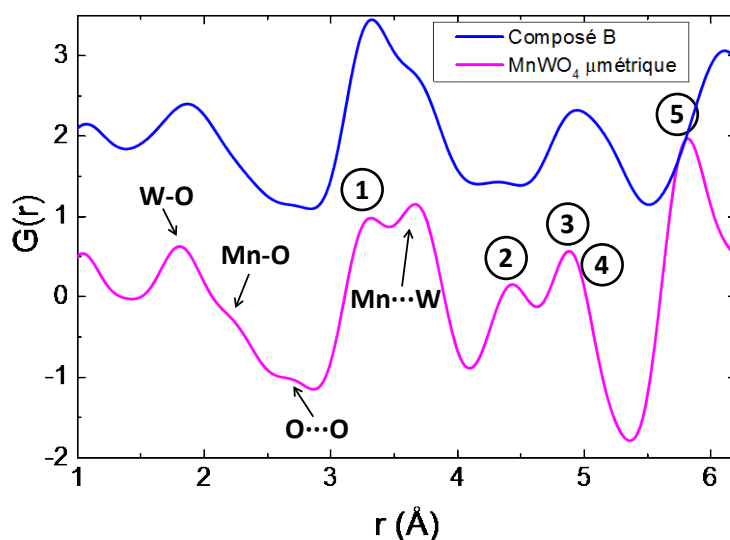


Figure 26. Comparaison des analyses PDF du composé B et de  $\text{MnWO}_4$  micrométrique.

Tout d'abord, comme dans le cas du composé A, l'observation des pics à 3.3 Å et 3.6 Å sur la PDF du composé B nous permet de faire l'hypothèse de la présence d'octaèdres WO<sub>6</sub> reliés par les arêtes et de polyèdres MnO<sub>x</sub> et WO<sub>6</sub> proches les uns des autres, peut-être reliés par les sommets. L'intensité relative des deux pics diffère néanmoins de celle observée pour MnWO<sub>4</sub>. En effet, dans la wolframite micrométrique, le pic des distances  $d_{\text{Mn}\cdots\text{W}}$  centré à 3.6 Å est légèrement plus intense que celui de la  $d_{\text{W}\cdots\text{W}}$  à 3.3 Å, alors que dans le composé B, son intensité est visiblement plus faible. Cette observation suggère que le nombre d'atomes impliqués dans ces distances est moins important dans le composé B que dans MnWO<sub>4</sub>. Ce résultat n'infirme pas l'hypothèse d'une structure en feuillet.

Etudions maintenant les pics entre 4 et 6 Å (Figure 26). Tout d'abord, le pic noté 2 à 4.45 Å correspondant à des distances  $d_{\text{W}\cdots\text{W}}$  dans le plan *bc*, disparaît presque complètement. Ensuite, le pic à 4.9 Å, résultat de la convolution des distances notées 3 à 4.8 Å et 4 à 5.0 Å, correspondant respectivement aux  $d_{\text{W}\cdots\text{W}}$  selon *a* et  $d_{\text{W}\cdots\text{W}}$  selon *c*, est considérablement élargi pour le composé B bien que l'intensité relative de ces pics semblent comparables à celles observées pour MnWO<sub>4</sub>. Le pic 4 est en effet déplacé vers de plus grandes distances ( $\approx 5.2$  Å). Dans l'hypothèse d'une structure en feuillet, il est possible que l'angle entre les octaèdres WO<sub>6</sub> soit plus grand à l'intérieur de la chaîne WO<sub>4</sub> car cette dernière est moins contrainte que dans MnWO<sub>4</sub>. Tout comme le pic 2 à 4.45 Å, le pic 5 à 5.7 Å correspondant aux  $d_{\text{W}\cdots\text{W}}$  selon *b* semble avoir disparu dans le composé B. Ces deux pics correspondant aux distances  $d_{\text{W}\cdots\text{W}}$  dans le plan *bc* ou selon *b*, il est possible de formuler l'hypothèse que le composé B est constitué de feuillets s'étendant dans le plan *ac*. Différents modèles de structure en feuillet basés sur les résultats de la littérature et l'hypothèse de feuillet s'étendant dans le plan *ac* ont donc été créés et utilisés pour affiner l'analyse PDF du composé B. Malheureusement aucun n'a donné de résultats satisfaisants. En effet, l'absence d'informations concernant l'agencement de l'empilement de ces feuillets hypothétiques conduit à un trop grand nombre de degrés de liberté.

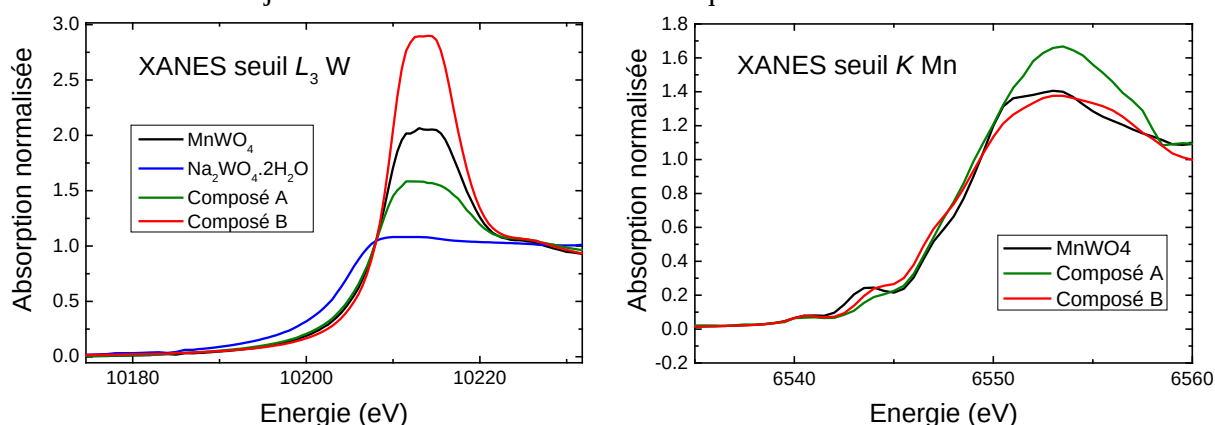
La DRX sur poudre et l'analyse PDF ont permis de valider l'hypothèse d'une structure type MnWO<sub>4</sub> pour hydro-A et hydro-B tout en mettant en évidence une légère dilatation de la maille directement liée à la présence d'eau de cristallisation et d'hydroxyles dans ces matériaux. L'analyse PDF a notamment permis une avancée significative dans la connaissance du composé A. Amorphe vu des DRX, ce matériau s'est révélé être composé d'entités nanométriques isolées d'environ 1.3 nm de diamètre dont la structure cristallographique est celle de MnWO<sub>4</sub>. Le composé B semble présenter de grandes similitudes avec la structure de MnWO<sub>4</sub> au niveau de l'agencement des octaèdres mais l'hypothèse d'une structure en feuillet, bien que demeurant probable, n'a pas pu être validée par un modèle cristallographique. C'est pourquoi des mesures de XAS ont été enregistrées au synchrotron SOLEIL afin de confirmer les résultats des analyses PDF et nos hypothèses structurales par l'analyse fine de l'environnement à courtes distances des cations métalliques.

#### IV-4 Spectroscopie XANES

Les mesures structurales par absorption de rayons X ou XAS consistent à étudier la façon dont les rayons X sont absorbés par un atome à des énergies proches (XANES) ou supérieures

(EXAFS) à celles de leurs niveaux de cœur.<sup>[26]</sup> Elles ont été réalisées sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL (domaine d'énergie de 4 à 43 keV). Les mesures ont pu être faites en transmission et en fluorescence. Cette seconde technique permettant d'obtenir des données exploitables dans le cas d'échantillons très absorbants et/ou ayant une assez forte dispersion de tailles de particules. Seules les données XANES seront présentées ici, les données EXAFS nécessitant un temps d'exploitation plus important du fait de problèmes techniques rencontrés pour certains échantillons. Les mesures XANES apportent des informations sur l'environnement et l'état d'oxydation de l'élément considéré, notamment le nombre de ligands de cet élément.

Les spectres XANES au seuil  $L_3$  du tungstène des composés A et B ont été comparés à ceux de deux références,  $MnWO_4$  et  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  sur la Figure 27. En effet,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  est utilisé comme précurseur de W lors des synthèses. Or le tungstène est en environnement tétraédrique dans ce matériau et les analyses PDF ont montré que le composé A possédait une structure wolframite, tout comme  $MnWO_4$ , dans laquelle les ions W à l'état d'oxydation +VI sont en environnement octaédrique. D'autre part, les analyses PDF ont montré que, bien que la structure de B ne soit pas de type wolframite, les ions  $W^{6+}$  y sont en environnement octaédrique également. Il est donc important de vérifier grâce à cette technique de caractérisation sélective vis à vis des éléments considérés que, dans les composés A et B, tous les ions  $W^{6+}$  sont déjà bien en environnement octaédrique.



**Figure 27. Spectres XANES au seuil  $L_3$  du tungstène des composés A et B comparés à ceux de  $MnWO_4$  et  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (à gauche) et spectres XANES au seuil K du manganèse des composés A et B comparés à celui de  $MnWO_4$  (à droite).**

Visuellement, la position des pics des composés A et B est quasiment confondue avec celle du pic de  $MnWO_4$ . Le seuil d'absorption de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  est en effet légèrement plus faible que les autres. Or, le tungstène étant à l'état d'oxydation +VI dans les deux références, ce décalage ne peut en aucun cas être relié à une différence de valence entre les composés. D'autre part, la dérivée seconde de ce pic, situé à environ 10210 eV et aussi appelé raie blanche, donne accès à la valeur de la bande interdite, car ce pic est en réalité composé de deux contributions distinctes.<sup>[27]</sup> Lorsque cette valeur est inférieure à environ 3.5 eV, le W est en environnement tétraédrique, lorsqu'elle est supérieure à 3.5 eV, le W est en environnement octaédrique. Les composés A et B ayant tous deux une bande interdite de 5 eV, l'étude de la raie blanche située au seuil  $L_3$  du tungstène confirme par une simple observation directe les



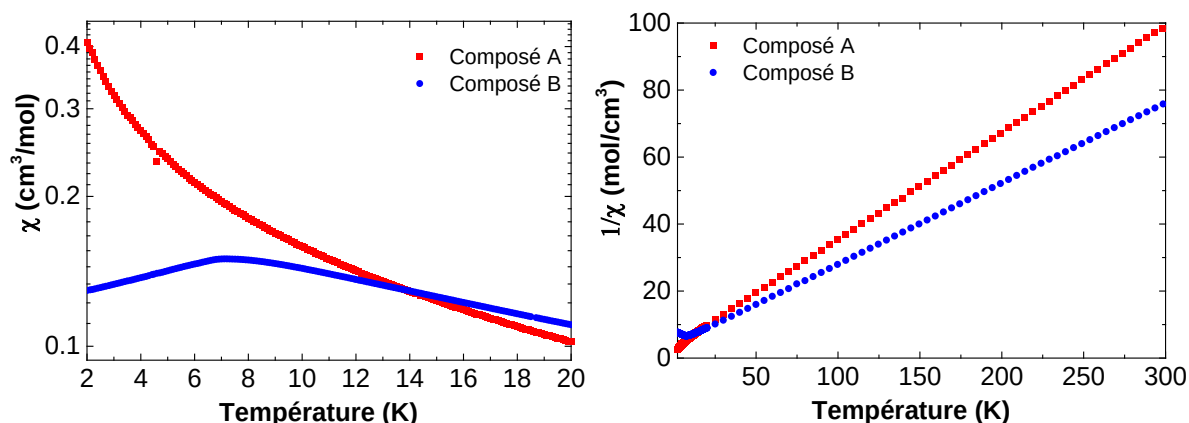
résultats de l'analyse PDF, i.e. que l'environnement de cet élément est uniquement octaédrique dans ces deux composés.

Les spectres XANES au seuil *K* du manganèse des composés A et B ont été comparés à celui de  $\text{MnWO}_4$  Figure 27. La faible intensité du pic situé à environ 6543 eV pour tous les composés est caractéristique d'un environnement octaédrique de Mn.<sup>[28,29]</sup> Le fait que ces pics soient plus larges pour les composés A et B en comparaison de celui de  $\text{MnWO}_4$  peut indiquer un site octaédrique moins symétrique dans les composés A et B. Le seuil d'énergie situé juste après ce pic est estimé à 6545.5 eV pour tous les composés. Le fait que la position de ce seuil ne varie pas semble indiquer un état d'oxydation +II pour les manganèses de tous les composés.<sup>[28-30]</sup> Néanmoins, ce résultat est à nuancer. En effet, l'augmentation en énergie de ce seuil entre un composé dans lequel tous les Mn sont à l'état d'oxydation +II et un composé dans lequel tous les Mn sont à l'état d'oxydation +III n'est que de 20 eV, soit 0.3% de la valeur du seuil. Il est donc possible d'affirmer que le Mn est très majoritairement à l'état d'oxydation +II dans les composés A et B mais la présence d'une faible proportion de Mn à l'état d'oxydation +III n'est pas impossible.

Grâce à la spectroscopie XANES, il a donc été possible de confirmer les environnements octaédriques des éléments W et Mn dans les composés A et B. Mais, bien que ces mesures aient prouvé que l'état d'oxydation de Mn était très majoritairement +II, la présence de  $\text{Mn}^{3+}$  n'a pas été exclue. Or les mesures magnétiques peuvent être très sensibles à l'état d'oxydation des ions et constituent donc un complément de caractérisation pour ces composés.

## **V – Propriétés magnétiques des composés A et B**

L'étude des propriétés magnétiques et diélectriques des composés hydro et hydro-400 sera présentée de manière complète dans le chapitre IV. La susceptibilité magnétique  $\chi(T)$  des composés A et B a été mesurée sous un champ magnétique de 1000 G après un refroidissement sans champ magnétique externe (zero field cooling ZFC) et après refroidissement sous champ magnétique externe (field cooling FC).



**Figure 28. Représentations de la susceptibilité magnétique ZFC des composés A et B dans le domaine de température des transitions magnétiques de  $\text{MnWO}_4$  (à gauche) ; et de l'inverse de la susceptibilité magnétique  $1/\chi$  de ces composés en fonction de la température *T* jusqu'à 300 K (à droite). Les mesures ont été faites sous un champ magnétique de 1000 G.**

Les mesures de susceptibilité magnétique des composés A et B enregistrées en ZFC sous champ magnétique de 1000 G sont présentées Figure 28 entre 2 K et 20 K ; les mesures FC ne sont pas reportées car elles ne présentent pas de différences significatives avec les mesures ZFC pour le composé A et une différence relative à hauteur de  $(FC-ZFC)/ZFC = 2\%$  maximum pour le composé B. La courbe de susceptibilité magnétique du composé A ne présente aucun changement de pente indiquant une transition de phase magnétique. Il semble donc que ce composé soit paramagnétique sur toute la gamme de température sondée, c'est à dire de 2 K à 298 K. Pour le composé B, un maximum de susceptibilité est observable à basse température. La température de cette transition a été déterminée à partir des courbes  $d(\chi T)/dT = f(T)$  ; elle est reportée dans le Tableau X. Elle est significativement plus faible que celles des transitions magnétiques de type  $T_N = 13.5$  K et  $T_2 = 12.5$  K de  $MnWO_4$ . La détermination à partir de la courbe  $1/\chi = f(T)$  (Figure 28) des constantes de Curie et des températures de Weiss des deux matériaux apportent des informations intéressantes. Ces résultats sont reportés Tableau X.

|   | $T_{transition}$ (K) | C ( $cm^3.K/mol$ ) | $\theta$ (K) |
|---|----------------------|--------------------|--------------|
| A | -                    | 3.1                | -11          |
| B | 6.5                  | 4.1                | -16          |

**Tableau X - Comparaison de la température de transition magnétique, de la constante de Curie et de la température de Weiss des composés A et B.**

Tout d'abord, la constante de Curie du composé A est égale, à l'erreur près, à celle attendue pour  $0.8 Mn^{2+}$  comme dans la formule  $Mn_{0.8}WO_{3.6}(OH)_{0.4} \cdot 3H_2O$  déterminée par l'analyse élémentaire. La constante de Curie du composé B est quant à elle tout à fait en accord avec un matériau dans lequel le magnétisme est uniquement porté par des centres  $Mn^{2+}$ , et pour un ion  $Mn^{2+}$  par formule. Des résultats proches ont été reportés en 2008 pour ce qui pourrait être le composé B, bien qu'il ait été assimilé à  $MnWO_4$ .<sup>[16]</sup> D'autre part, les valeurs absolues des températures de Weiss sont proches pour les composés A et B mais très faibles en comparaison de celle de  $MnWO_4$ . Une telle différence met en évidence des structures dans lesquelles les interactions antiferromagnétiques entre centres paramagnétiques sont moins importantes et/ou moins nombreuses que dans  $MnWO_4$ . Les températures de Weiss des composés A et B, bien que leurs valeurs soient proches, peuvent donc refléter des phénomènes magnétiques et structuraux très différents pour chacun de ces matériaux.

En conclusion, les composés A et B ne présentent pas des comportements magnétiques équivalents à celui de  $MnWO_4$ . Les constantes de Curie sont par ailleurs compatibles avec la présence d'ions  $Mn^{2+}$  ( $S=5/2$ ) et d'ions  $W^{6+}$  ( $S=0$ ) dans les proportions déterminées par analyses élémentaires.

## **VI – Conclusion**

Le mélange d'une quantité stœchiométrique de solutions aqueuses de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  et de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  a permis d'isoler six composés différents selon le pH, la voie de synthèse et les traitements thermiques utilisés. Les composés A et B, obtenus par coprécipitation, avaient été jusque là peu étudiés. Grâce à des techniques croisées de caractérisation, nous sommes en

mesure de proposer une formule chimique voire même un modèle cristallographique pour chacun d'entre eux. Le composé A,  $\text{Mn}_{0.8}\text{WO}_{3.6}(\text{OH})_{0.4}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , est formé de particules de  $13 \pm 3$  Å dont la structure cristallographique est celle de  $\text{MnWO}_4$  mais dont les propriétés magnétiques sont très différentes. En effet, d'une part, elles ne présentent plus de transitions magnétiques vers des phases ordonnées pour  $T > 2$  K et d'autre part, les interactions antiferromagnétiques au sein de ce composé sont significativement plus faibles et/ou moins nombreuses que celles observées dans  $\text{MnWO}_4$ . Le composé B,  $\text{MnWO}_4\cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ , est composé d'octaèdres  $\text{WO}_6$  et  $\text{MnO}_6$  et pourrait posséder une structure lamellaire. Les propriétés magnétiques de ce composé indiquent des interactions antiferromagnétiques là encore beaucoup plus faibles et/ou moins nombreuses que celles de  $\text{MnWO}_4$  et une transition de phase magnétique à basse température. Les composés synthétisés par voie hydrothermale à partir des composés A et B dans leur solution mère sont quant à eux des nanoparticules de formule  $\text{MnWO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$  (avec  $x = 0.3$  pour hydro-A et  $x = 0.15$  pour hydro-B) dont la structure cristalline est équivalente à celle de  $\text{MnWO}_4$  micrométrique malgré une très légère dilatation de la maille avant déshydratation. Ces résultats sont résumés Figure 29.

La Figure 1, présentée en tout début de chapitre, a été reprise Figure 29 et complétée par les résultats des différentes techniques de caractérisation utilisées. Il a été déterminé que le composé A était instable dans sa solution mère et se transformait en composé B en consommant des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et en libérant des protons, d'où un pH d'une valeur de 2.5 en sortie de bombe pour la synthèse de hydro-A. L'introduction en bombe hydrothermale de deux composés différents au même pH mène donc à des particules de morphologies différentes et à un pH final très différent. La différence de morphologie des nano-objets hydro-A et hydro-B est donc directement liée à la nature du composé introduit en bombe. L'obtention de nanoparticules de  $\text{MnWO}_4$  wolframite mais hydratées est par ailleurs un résultat important qui n'a, à notre connaissance, jamais été reporté dans la littérature. Ces nanoparticules ont pu être déshydratées sans changer ni leur taille ni leur morphologie. La formule et la structure de ces nano-objets étant désormais connue, il est intéressant de se pencher sur leurs propriétés afin de déterminer l'influence de la taille mais également de la morphologie et même du taux d'hydratation et hydroxylation des particules sur le mécanisme multiferroïque. Le chapitre IV décrira donc les méthodes employées à cette fin ainsi que les résultats obtenus.

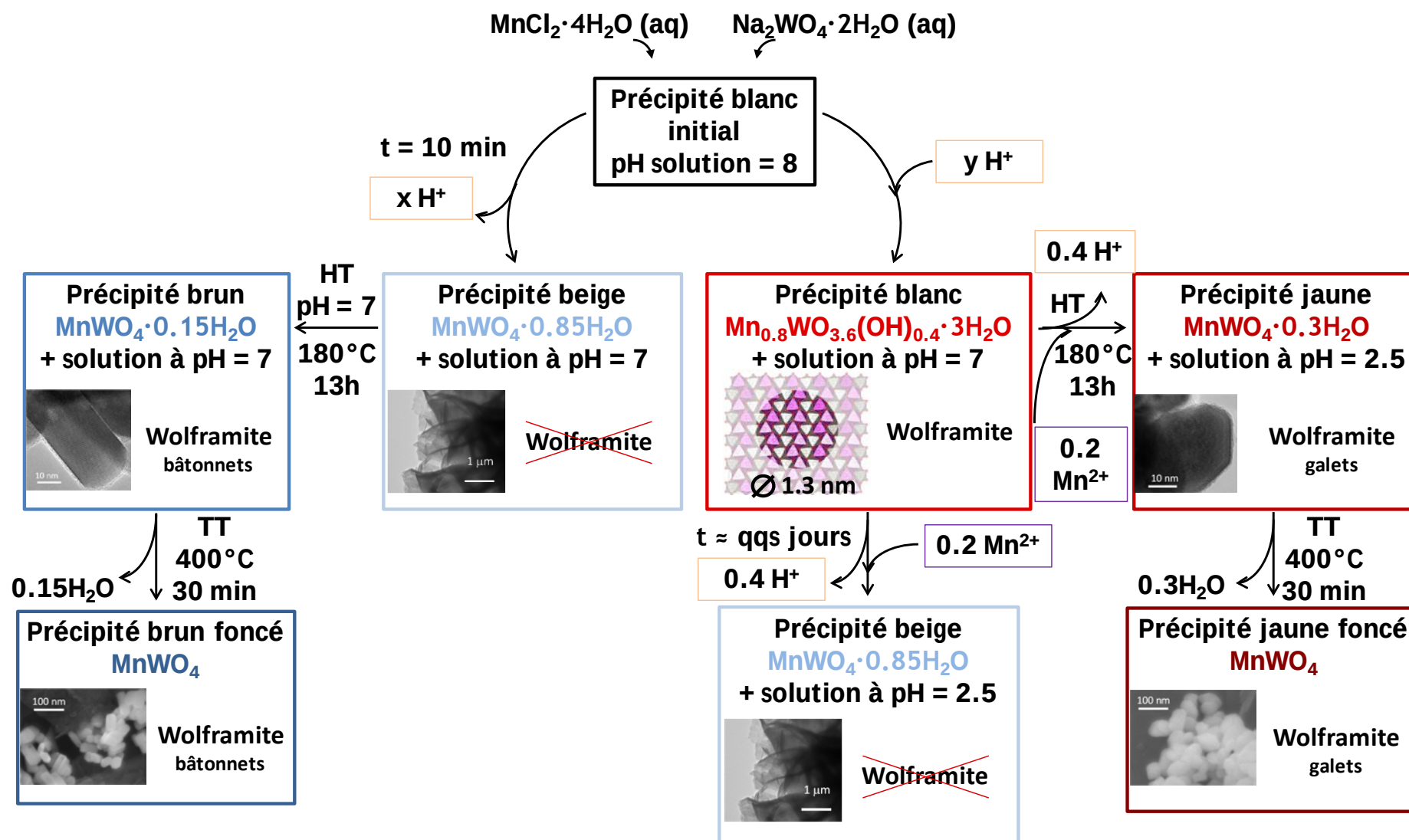


Figure 29. Schéma récapitulatif des synthèses, des structures et des relations entre les différents composés étudiés dans le chapitre.

## Références

- [1] Y. Xing, S. Song, J. Feng, Y. Lei, M. Li, H. Zhang, *Solid State Sciences* **2008**, *10*, 1299–1304.
- [2] T.-D. Nguyen, D. Mrabet, C.-T. Dinh, T.-O. Do, others, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1450–1460.
- [3] W. B. Hu, X. L. Nie, Y. Z. Mi, *Materials Characterization* **2010**, *61*, 85–89.
- [4] S.-J. Chen, X.-T. Chen, Z. Xue, J.-H. Zhou, J. Li, J.-M. Hong, X.-Z. You, *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1132–1135.
- [5] Y. Wang, L. Yang, Y. Wang, X. Wang, G. Han, *Ceramics International* **2014**, *40*, 5085–5090.
- [6] L. Yang, Y. Wang, Y. Wang, X. Wang, L. Wang, G. Han, *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *578*, 215–219.
- [7] S.-H. Yu, B. Liu, M.-S. Mo, J.-H. Huang, X.-M. Liu, Y.-T. Qian, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 639–647.
- [8] M. Mączka, M. Ptak, M. Kurnatowska, L. Kępiński, P. Tomaszewski, J. Hanuza, *Journal of Solid State Chemistry* **2011**, *184*, 2446–2457.
- [9] S. Muthamizh, R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Praveen Kumar, S. Munusamy, V. Narayanan, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *619*, 601–609.
- [10] S. Thongtem, S. Wannapop, A. Phuruangrat, T. Thongtem, *Materials Letters* **2009**, *63*, 833–836.
- [11] S. Krustev, K. Ivanov, D. Klissurski, *Journal of Alloys and Compounds* **1992**, *182*, 189–193.
- [12] M. Jang, T. J. Weakley, K. M. Doxsee, *Chemistry of materials* **2001**, *13*, 519–525.
- [13] B. Ingham, S. V. Chong, J. L. Tallon, *Current Applied Physics* **2006**, *6*, 553–556.
- [14] B. Ingham, S. Chong, J. Tallon, *Organic-Inorganic Layered Hybrid Materials*, K.I. Dillon, **2007**.
- [15] B. Ingham, J. L. Tallon, S. V. Chong, R.-S. Liu, L.-Y. Jang, *travail non publié disponible sur l'archive ouverte archive arXiv : <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0405241>* **2005**.
- [16] H. Zhou, Y. Yiu, M. C. Aronson, S. S. Wong, *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, *181*, 1539–1545.
- [17] M. Rahimi-Nasrabadi, S. M. Pourmortazavi, M. Khalilian-Shalamzari, S. S. Hajimirsadeghi, M. M. Zahedi, *Central European Journal of Chemistry* **2013**, *11*, 1393–1401.
- [18] P. Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P. F. McMillan, X. Cong, *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 742–748.
- [19] K. Lauger, O. W. Florke, *Fortschr. Miner* **1974**, *52*, 17–51.
- [20] R. Mostari, *Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique*, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, **2006**.
- [21] M. Daturi, G. Busca, M. M. Borel, A. Leclaire, P. Piaggio, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 4358–4369.
- [22] W. Tong, L. Li, W. Hu, T. Yan, X. Guan, G. Li, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15298–15305.
- [23] M. Mączka, M. Ptak, A. Pikul, L. Kępiński, P. E. Tomaszewski, J. Hanuza, *Vibrational Spectroscopy* **2012**, *58*, 163–168.
- [24] W. S. Choi, K. Taniguchi, S. J. Moon, S. S. A. Seo, T. Arima, H. Hoang, I.-S. Yang, T. W. Noh, Y. S. Lee, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 205111.

- [25] M. Maczka, M. Ptak, K. Hermanowicz, A. Majchrowski, A. Pikul, J. Hanuza, *Physical Review B* **2011**, 83, 174439.
- [26] M. Newville, *Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago (USA)* **2004**.
- [27] S. Yamazoe, al., *Envir Sci, Research Frontiers* **2008**, 138–139.
- [28] M. Belli, A. Scafati, A. Bianconi, S. Mobilio, L. Palladino, A. Reale, E. Burattini, *Solid State Communications* **1980**, 35, 355–361.
- [29] F. Farges, *Physical review B* **2005**, 71, 155109.
- [30] K.-W. Nam, M. G. Kim, K.-B. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 749–758.

# Chapitre IV - Propriétés magnétiques et diélectriques des nanoparticules synthétisées par voie hydrothermale

## I – Introduction

Les propriétés magnétiques des nanoparticules  $\text{MnWO}_4$  ont été très peu étudiées jusque là. En 2008, des microsphères en forme d'oursins composées de bâtonnets de 240 nm de longueur avec une section d'une trentaine de nm ont été synthétisées par voie hydrothermale à  $\text{pH} = 10$  en présence d'un surfactant.<sup>[1]</sup> Ces microsphères d'environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, dont la structure de type wolframite est reportée comme étant  $\text{MnWO}_4$ , ont été caractérisées par des mesures magnétiques. La variation de la susceptibilité en fonction de la température montre un large maximum à 19.5 K, une température beaucoup plus élevée que la température  $T_N = 13.5$  K de  $\text{MnWO}_4$ . Une forte différence apparaît entre les mesures FC et ZFC, ce qui implique une importante irréversibilité magnétique. Une autre courbe de susceptibilité magnétique est présentée sur des bâtonnets obtenus à  $\text{pH} = 7$ , plus courts que ceux obtenus à  $\text{pH} = 10$ , les conditions hydrothermales exactes ne sont pas précisées. Ni la synthèse, ni la structure de ces bâtonnets n'ont par ailleurs été décrites dans la publication. La courbe de susceptibilité de ces nanoparticules obtenues à  $\text{pH} = 7$  présente un maximum dont la qualité des données ne permet de déterminer s'il est large ou non, centré à 12.5 K. L'irréversibilité magnétique semble beaucoup moins marquée pour cet échantillon ((FC-ZFC)/ZFC  $\approx$  5% maximum).

En 2012, une autre étude rapporte la variation thermique de la susceptibilité magnétique massique mesurée entre 2 et 20 K sous un champ magnétique de 1000 G de nanoparticules synthétisées dans des conditions hydrothermales très proches de celles utilisées pour la synthèse de hydro-B.<sup>[2]</sup> Il est impossible d'extraire une constante de Curie et une température de Weiss d'une telle courbe mais le comportement magnétique de ces nanoparticules à basse température est intéressant car il présente un large maximum de susceptibilité centré à 11 K. Ce maximum est associé à un pic de capacité calorifique tout aussi large à 11.4 K. Les auteurs voient dans ce pic la trace des transitions à  $T_N$  et  $T_2$  dans  $\text{MnWO}_4$  mais confondues à cause de la distribution de taille des nanoparticules. La transition à  $T_1$  à  $\approx$  8 K est complètement absente de ces courbes.

En 2014, une équipe reporte la synthèse de nanoparticules en forme de flocons d'environ 150 nm, de filaments de 75 nm de diamètre et de « grains de riz » de 90 nm de longueur sur 25 nm de section obtenus par coprécipitation en présence de molécules d'ADN et avec traitement micro-onde.<sup>[3]</sup> Les courbes de susceptibilité magnétique de ces composés mesurées sous un champ magnétique de 100 G présentent toutes une transition qui pourrait être attribuée à la mise en place d'un ordre antiferromagnétique autour de 8 K. La morphologie et la taille des particules ne semblent avoir que très peu d'impact sur le comportement magnétique à basse température. Néanmoins, là encore, aucune constante de Curie ni température de Weiss ne sont données. La différence entre ces résultats et ceux de 2012 est flagrante et pourrait être expliquée, au moins en partie, par la voie de synthèse utilisée.



En 2015, une nouvelle publication paraît, rapportant les propriétés magnétiques de nanoparticules ultrafines (11 nm de long sur 5 nm de large).<sup>[4]</sup> Ces particules, préparées par coprécipitation dans du diéthylène glycol, présentent un comportement magnétique encore différent des précédents. En effet, sur les courbes de susceptibilité magnétique à bas champ (100 G), ces particules présentent une transition de phase paramagnétique-antiferromagnétique à environ 6 K. Cette transition est dépendante du champ magnétique puisque le pic de transition est élargi au point de presque disparaître pour les mesures de susceptibilité sous 10 000 G. La constante de Curie calculée pour ces particules dans le domaine paramagnétique est supérieure à celle attendue pour un matériau  $\text{MnWO}_4$  dans lequel seuls les cations  $\text{Mn}^{2+}$  contribuent au magnétisme. Néanmoins la température de Weiss ( $\theta = -69$  K) est en bon accord avec celle de  $\text{MnWO}_4$ . Il est donc possible que les nanoparticules présentées ne soient pas tout à fait de formule  $\text{MnWO}_4$ .

Il est donc difficile de tirer une conclusion sur ces études disparates concernant les propriétés des nanoparticules considérées comme étant  $\text{MnWO}_4$ . Quant aux études portant sur les propriétés diélectriques de ces nanoparticules, il n'en existe pas à notre connaissance. Le premier but de ce chapitre sera donc d'étudier en détail les propriétés magnétiques des nanomatériaux hydro et hydro-400 en tenant compte de leur taux d'hydratation et d'hydroxylation ainsi que de leur morphologie. Il conviendra ensuite de déterminer les conditions optimales de densification pour chacune des poudres par procédé SPS puis les pastilles obtenues seront caractérisées par des mesures de susceptibilité magnétique et de permittivité diélectrique.

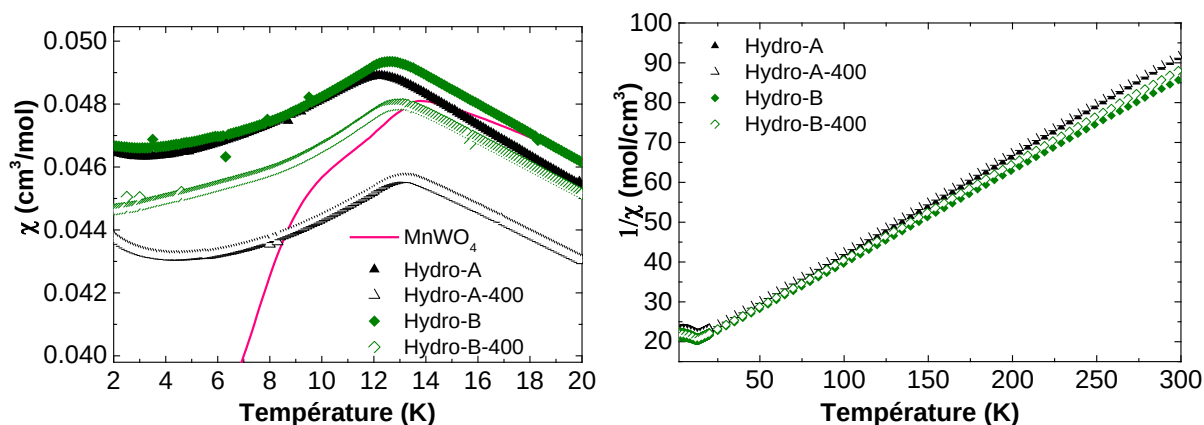
## **II – Propriétés magnétiques des composés hydro- et hydro-400**

Les composés hydro et hydro-400 synthétisés précédemment ont été caractérisés par des mesures de susceptibilité magnétique sous un champ magnétique de 1000 G puis de 100 G. Afin de compléter ces mesures, les composés hydro-400 ont également été caractérisés par des mesures sous champ alternatif (ac) à différentes fréquences.

### **II-1 Susceptibilités magnétiques mesurées à 1000 G**

Les données magnétiques ont été traitées en considérant pour chaque composé la masse molaire correspondant à la formule déterminée au chapitre III et en prenant en compte l'eau adsorbée. Toutes les courbes de susceptibilité magnétique présentent un seul et unique changement de pente cohérent avec une mise en ordre de type antiferromagnétique (à gauche Figure 1). La différence (FC-ZFC)/ZFC étant de moins de 2% quel que soit le composé, elle n'est pas considérée comme le signe d'une transition vers un état gelé impliquant la totalité du matériau. Pour chaque composé, les températures de transition reportées dans le Tableau I ont été déterminées à partir des courbes  $d(\chi T)/dT = f(T)$ . Les constantes de Curie et les températures de Weiss ont été extraites des courbes  $1/\chi$ , linéaires sur un large domaine de température (à droite Figure 1). Les constantes de Curie ont toutes des valeurs cohérentes avec un paramagnétisme porté uniquement par des centres  $\text{Mn}^{2+}$ . Les composés hydro-A-400, hydro-B-400 et hydro-B présentent des températures de Weiss en accord avec le modèle  $\text{MnWO}_4$  et des températures de transitions de phase magnétique très proches de celle de la transition magnétique entre la phase magnétique incommensurable AF3 et la phase

multiferroïque AF2 ( $T_2$ ) dans  $\text{MnWO}_4$ . Le composé hydro-A possède, quant à lui, une température de Weiss supérieure à celle de  $\text{MnWO}_4$  et une température de transition magnétique inférieure à  $T_2$ . Ces variations marquent des différences entre les interactions magnétiques dans hydro-A et dans  $\text{MnWO}_4$ . Au vu de la disparition de ces particularités dans hydro-A-400, elles semblent uniquement dues à l'état d'hydratation et hydroxylation du composé hydro-A.



**Figure 1.** Représentation de la susceptibilité magnétique ZFC des composés hydro et hydro-400 dans le domaine de température des transitions magnétiques de  $\text{MnWO}_4$  (à gauche) et de l'inverse de la susceptibilité magnétique  $1/\chi$  en fonction de la température  $T$  pour les composés hydro et hydro-400 (à droite). Les mesures ont été effectuées sous un champ magnétique de 1000 G.

|                                             | $C$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ ) | $\theta$ (K) | $T_{\text{transition}}$ (K) |
|---------------------------------------------|------------------------------------------|--------------|-----------------------------|
| <b><math>\text{MnWO}_4</math> μmétrique</b> | 4.3                                      | -70          | 13.5, 12 et 8               |
| <b>Hydro-A</b>                              | 4.1                                      | -65          | 11.3                        |
| <b>Hydro-A-400</b>                          | 4.1                                      | -71          | 12.4                        |
| <b>Hydro-B</b>                              | 4.3                                      | -72          | 12.0                        |
| <b>Hydro-B-400</b>                          | 4.2                                      | -72          | 12.3                        |

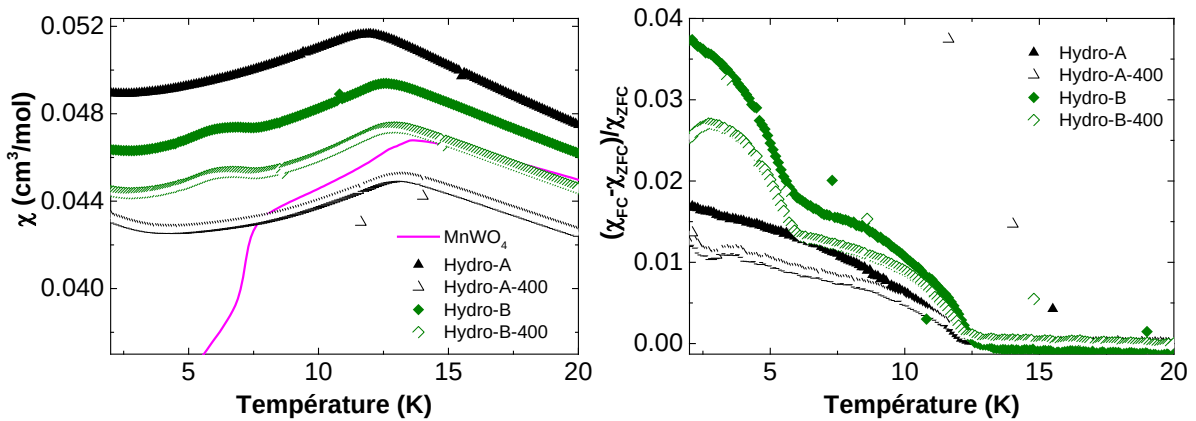
**Tableau I - Comparaison de la constante de Curie, de la température de Weiss et de la température de transition magnétique des composés hydro et hydro-400.**

Ces mesures apportent un certain nombre d'informations sur ces systèmes magnétiques ; néanmoins un champ magnétique de 1000 G peut être considéré comme élevé pour caractériser des nanoparticules. Une autre série de mesure a donc été effectuée sous un champ de 100 G.

## II-2 Susceptibilités magnétiques mesurées à 100 G

La détermination des constantes de Curie et des températures de Weiss ainsi que des températures de transition magnétique à partir des mesures à 100 G donne des résultats similaires à ceux des mesures effectués à 1000 G. Concernant l'allure de la courbe de susceptibilité magnétique dans le domaine de température des transitions magnétiques de  $\text{MnWO}_4$ , elle est également très proche de celle observée à 1000 G pour les composés hydro-A et hydro-A-400 (à gauche Figure 2) avec une différence (FC-ZFC)/ZFC toujours

inférieure à 2% (à droite Figure 2). Au contraire, une différence notable apparaît dans ce domaine de température sur les courbes de susceptibilité magnétique de hydro-B et hydro-B-400. Il s'agit d'un pic large qui apparaît à environ 6 K. Ce pic se traduit par un changement de pente marqué à cette température dans les courbes  $(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\chi_{ZFC} = f(T)$  amenant une différence maximale de plus de 2%. Il pourrait marquer une transition de type verre de spin impliquant une partie des moments magnétiques. Afin d'explorer cette éventualité mais également de vérifier l'hypothèse d'une transition de type matériau massif à 12 K, des mesures de type ac, c'est à dire en champ magnétique alternatif, ont été effectuées à différentes fréquences pour les composés hydro-A-400 et hydro-B-400.

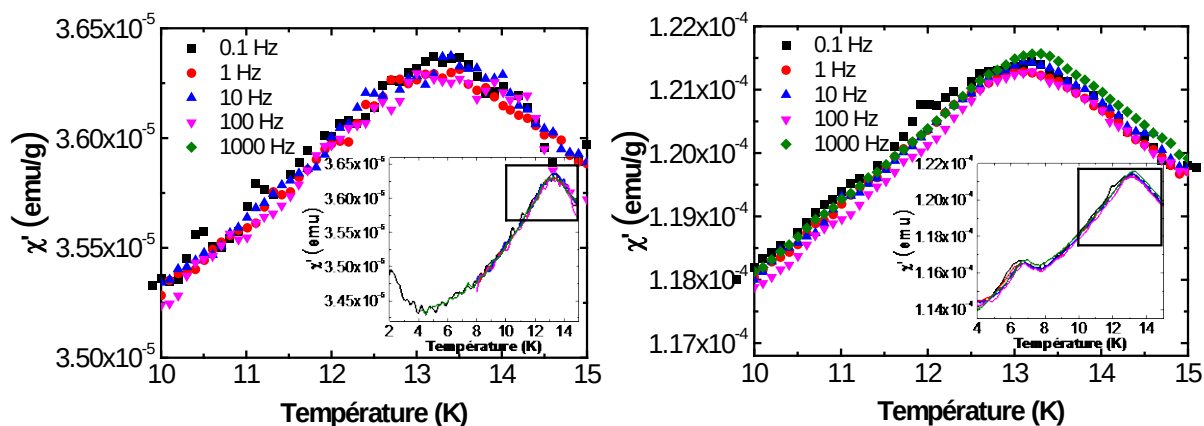


**Figure 2. Représentation dans le domaine de température des transitions magnétiques dans  $\text{MnWO}_4$  de la susceptibilité magnétique FC et ZFC mesurée sous champ magnétique de 100 G des composés hydro et hydro-400 (à gauche) et de la différence entre les susceptibilités magnétiques obtenues par mesures FC et celles obtenues par mesure ZFC pour ces composés (à droite).**

### II-3 Susceptibilités magnétiques alternatives

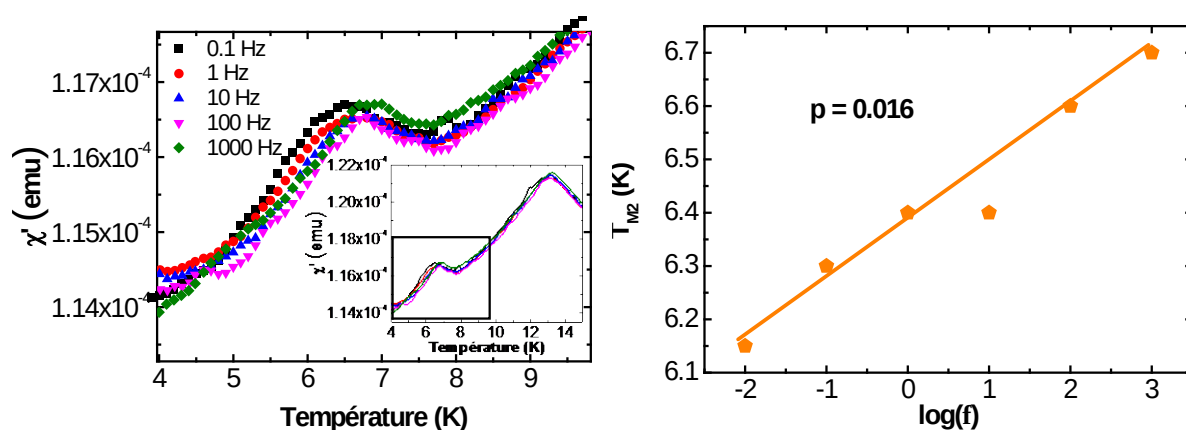
L'irréversibilité magnétique est un phénomène complexe. Dans les nanoparticules non ferro- ou ferrimagnétiques, elle peut être synonyme de superparamagnétisme ou de la présence d'un verre de spin ou encore d'un ensemble de phénomènes d'origines diverses que nous ne détaillerons pas ici. Les mesures ac constituent un moyen pour différencier les transitions du type verre de spin des autres phénomènes. En effet ce type de transition induit un décalage de la composante réelle de la susceptibilité en fonction de la fréquence. Si la variation de la position du maximum de susceptibilité  $\chi'$  est proportionnelle au logarithme de la fréquence, il est alors possible de déterminer la valeur du coefficient  $p = \Delta(T_{\text{transition}})/[T_{\text{transition}}\Delta(\log f)]$ . Il a été déterminé de manière empirique que pour les verres de spin, ce coefficient est compris entre 0.005 et 0.28.<sup>[5,6]</sup>

La Figure 3 présente les courbes  $\chi' = f(T)$  obtenues pour les composés hydro-A-400 et hydro-B-400 à différentes fréquences dans la gamme de température du premier accident de susceptibilité en descente en température (unique accident dans le cas de hydro-A-400). Au premier abord, il ne semble pas y avoir de déplacement significatif des maxima de susceptibilité en fonction de la fréquence. L'affinement de ces pics avec une fonction de type gaussienne confirme cette observation. Comme le laissait présager la faible différence entre les mesures FC et ZFC, la transition magnétique qui a lieu à environ 12 K dans ces composés n'est donc pas de type verre de spin.



**Figure 3. Composante réelle  $\chi'$  des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif ac du composé hydro-A-400 (à gauche) et du composé hydro-B-400 (à droite) dans le domaine de température du premier maximum de susceptibilité. Les encarts présentent les mesures de 2 à 15 K avec la zone agrandie encadrée en noir.**

Au contraire, la position du deuxième maximum de susceptibilité visible à 6.15 K en mesure dc pour le composé hydro-B-400 évolue en fonction de la fréquence (à gauche Figure 4). La température de ce maximum de susceptibilité a été déterminée pour chaque fréquence en affinant la courbe par une gaussienne, comme précédemment. L'évolution de la température  $T_{M2}$  en fonction du logarithme de la fréquence est linéaire (à droite Figure 4, le point à 10 Hz a été considéré comme aberrant et a été écarté de l'analyse de la courbe). Le coefficient  $p = \Delta(T_{\text{transition}})/[T_{\text{transition}}\Delta(\log f)]$  a donc pu être déterminé à partir de la pente de la droite moyenne. Sa valeur de 0.016 indique que cette transition est de type verre de spin. Il est possible que cette transition soit le reflet d'un désordre de surface.



**Figure 4. Composante réelle  $\chi'$  des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif ac du composé hydro-B-400 (à gauche) et variation de la température du maximum de susceptibilité en fonction du logarithme de la fréquence (à droite). L'encart présente les mesures de 2 à 15 K avec la zone agrandie encadrée en noir.**

## II-4 Premières conclusions

La première conclusion à tirer des mesures de susceptibilité magnétique des composés hydro et hydro-400 est que les courbes de susceptibilité de ces matériaux ont une allure relativement proche de celle de  $\text{MnWO}_4$  micrométrique. En effet, malgré l'absence de changement de pente à  $T_1$ , le maximum centré à 12 K qui est observé pour ces composés indique la mise en place d'un ordre antiferromagnétique à une température proche de la température de transition  $T_2$  observée dans  $\text{MnWO}_4$ . Les constantes de Curie et les températures de Weiss déterminées pour ces composés sont également similaires à celle de  $\text{MnWO}_4$ , exception faite du composé hydro-A. En effet, ce composé est le seul dont la température de Weiss s'éloigne légèrement du modèle  $\text{MnWO}_4$ . Cette observation prouve que, malgré la taille nanométrique des particules, seul un taux d'hydratation et d'hydroxylation équivalent à  $0.3 \text{ H}_2\text{O}$  modifie les interactions magnétiques entre les manganèses dans le domaine paramagnétique. D'autre part, la morphologie des particules pourrait jouer un rôle dans leurs propriétés magnétiques car seules les poudres composées de bâtonnets, hydro-B-400, présentent une transition de type verre de spin à environ 6 K.

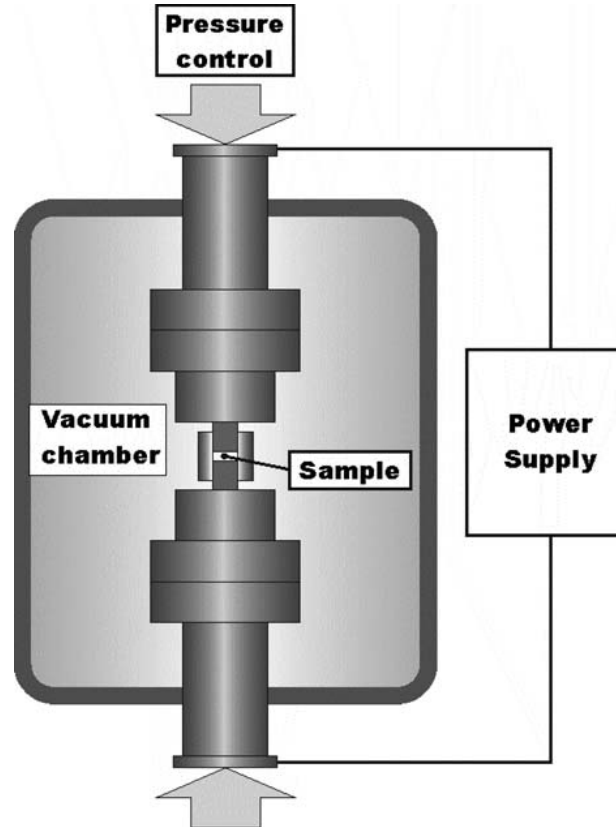
A ce stade, il est donc possible d'affirmer qu'un ordre antiferromagnétique apparaît dans les composés hydro et hydro-400 à basse température. Il est néanmoins intéressant de noter que ces mesures de susceptibilité magnétique se distinguent de celles présentées dans la littérature et décrites dans l'introduction de ce chapitre. Afin de déterminer si cette mise en ordre magnétique est couplée à l'apparition d'une polarisation électrique dans ces matériaux nanométriques, il est nécessaire d'effectuer des mesures de permittivité diélectrique. Pour obtenir les pastilles denses nécessaires à ces mesures sans pour autant favoriser la croissance des particules, l'utilisation de la technique de frittage flash ou spark plasma sintering (SPS) permettant de densifier des poudres à basse température s'est révélée nécessaire.

## **III – Densification des nanoparticules par procédé SPS**

### **III-1 Introduction au procédé SPS**

L'idée d'utiliser un courant électrique pour aider à la densification de matériaux est apparue la première fois en 1933.<sup>[7]</sup> Le concept a été breveté, développé et le premier équipement Spark Plasma Sintering (SPS) permettant le frittage d'une quantité importante de poudre sur des durées très courtes et à des températures modérées est utilisé pour la recherche en chimie du solide depuis les années 90.<sup>[8,9]</sup> Le schéma simplifié d'un tel appareillage est présenté Figure 5. Le principe est d'envoyer des impulsions de courant au travers du moule afin d'en élever très rapidement la température. Le générateur de courant est également associé à un contrôle de la pression et les expériences se font dans un sas sous vide ou sous atmosphère inerte. Ce procédé s'est rapidement popularisé dans les laboratoires de recherche car il permet la densification très rapide de poudres sensibles à la température sans croissance cristalline ni dégradation. Néanmoins, l'apparente simplicité du principe est à nuancer par le nombre et la complexité des phénomènes qui ont lieu lors de l'envoi des impulsions électriques. L'apparition d'un plasma, qui a pourtant donné son nom à cette technique, est, par exemple, aujourd'hui encore largement débattue et il ne semble pas y avoir de preuves formelles d'un tel phénomène. Le rôle et les conséquences exactes de l'effet Joule semblent également plus difficiles à interpréter que l'on ne pourrait le supposer.<sup>[10]</sup> Finalement, le

procédé SPS, malgré certains éléments de compréhension du mécanisme, reste encore aujourd'hui une « boîte noire ». Pour autant, des connaissances empiriques issues de très nombreuses études menées sur différentes catégories de matériaux permettent de guider l'expérimentateur dans le choix du protocole à appliquer. En effet, ce type d'équipement permet de moduler de nombreux paramètres comme la taille et la nature du moule, la température et la durée du palier, la vitesse de la rampe en température, l'atmosphère de la chambre etc. Dans le cadre de nos expériences, certains de ces paramètres ont été fixés.



**Figure 5. Schéma d'un équipement pour frittage SPS.<sup>[11]</sup>**

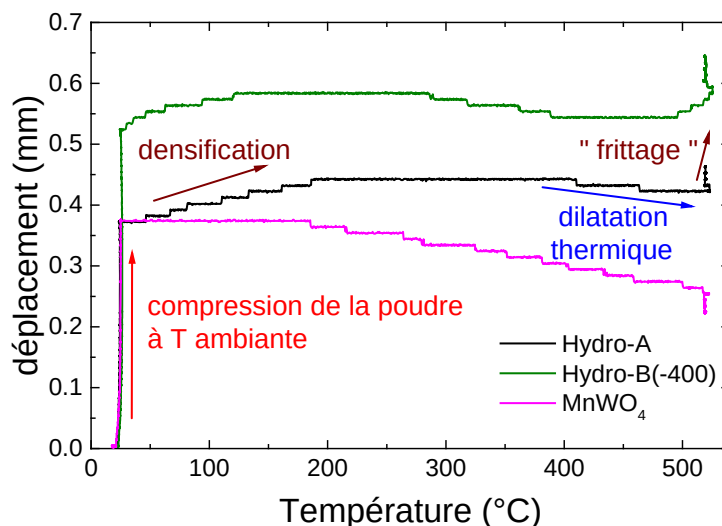
L'appareil utilisé pour ces expériences est le Dr. Sinter lab<sup>®</sup> 515S de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. La température est suivie pendant le processus SPS grâce à un thermocouple placé en contact direct avec le moule. La densification des matériaux est mesurée grâce à un dilatomètre qui suit en continu l'évolution de la hauteur du piston supérieur. Les essais de densification ont été effectués dans un moule en carbure de tungstène de forme cylindrique de 6 mm de diamètre. Il existe des moules en graphite mais leur tenue mécanique aurait été insuffisante pour supporter l'application d'une force élevée sur un si petit diamètre. Le moule a été isolé de la poudre ( $m = 250$  mg) par des feuilles de graphite (papyex) afin de le protéger, d'éviter la contamination de la poudre par un échantillon précédent et d'aider au démoulage de la pastille après l'expérience. La durée du palier en température a été fixée à 10 minutes pour tous les essais. Ils ont été effectués sous une pression de 450 MPa à l'exception des deux essais à la température la plus haute (600 °C), effectuées sous une pression de 110 MPa, soit la pression minimale nécessaire à la mise en contact des électrodes et des pistons. En effet, il est connu que pour garder des nanoparticules intactes pendant le processus SPS tout en densifiant la poudre de manière satisfaisante, il est nécessaire d'appliquer une pression d'autant plus forte que la température du palier est faible.<sup>[11]</sup> La rampe de montée et de descente en température ainsi que l'environnement à l'intérieur de la chambre (vide ou Ar) ont été modifiés sans que cela semble avoir eu d'impact



sur le résultat des essais. Chaque pastille obtenue a été polie à la main sur une feuille de SiC afin d'éliminer les résidus de papyex sur leurs faces et sur leur tranche avant d'être caractérisée par imagerie MEB et diffraction des rayons X sur pastille entière. La compacité de chaque pastille a également été calculée à partir de la masse volumique de  $\text{MnWO}_4$ . Des mesures magnétiques et diélectriques ont ensuite été effectuées sur toutes les pastilles. Les mesures diélectriques ont nécessité le dépôt de laque d'argent sur les faces des pastilles.

### III-2 Essais de densification sous une pression de 450 MPa

La Figure 6 représente le comportement des poudres dans le moule grâce au déplacement du piston supérieur en fonction de la température pendant le processus SPS avec une pression de 450 MPa et une température de palier de 520 °C. La montée initiale correspond à l'application de la pression avant la montée en température. Les poudres sont alors compressées à température ambiante dans la pastilleuse. Dès le début de la rampe de montée en température, une deuxième augmentation du déplacement indique une probable densification des poudres. Le déplacement des poudres hydro-B et hydro-B-400 atteint un palier autour de 120 °C avant de diminuer à cause de la dilatation thermique à 285 °C alors que le palier de déplacement pour la poudre hydro-A est atteint autour de 185 °C et quitté à 410 °C. Les différences de taille et de morphologie de ces particules peuvent tout à fait expliquer ces différences de comportement en température avec un comportement tout à fait similaire pour les poudres hydro-B et hydro-B-400. Enfin, une deuxième rampe de densification, qu'il est possible d'attribuer de prime abord à un « frittage », commence autour de 500 °C pour toutes les poudres. Il est intéressant de remarquer que, dans des conditions similaires de température et de pression, une poudre composée de particules micrométriques de  $\text{MnWO}_4$  ne présente pas d'augmentation du déplacement quelle que soit la température. La taille et la morphologie des particules jouent donc un rôle primordial dans leur densification par procédé SPS.



**Figure 6. Diagramme représentatif de la dilatation et de la contraction des poudres hydro-A (en noir) et des poudres hydro-B et hydro-B-400 (en vert) comparée à celui d'une poudre  $\text{MnWO}_4$  micrométrique (rose) en fonction de la température sous une pression de 450 MPa.**

Cette figure permet de prendre en compte les différentes étapes de densification des poudres nanométriques dans le choix des essais à effectuer pour obtenir des pastilles suffisamment denses pour les mesures diélectriques, sans dégrader les matériaux, et en conservant la taille et la morphologie des poudres initiales. Les premiers essais ont donc été

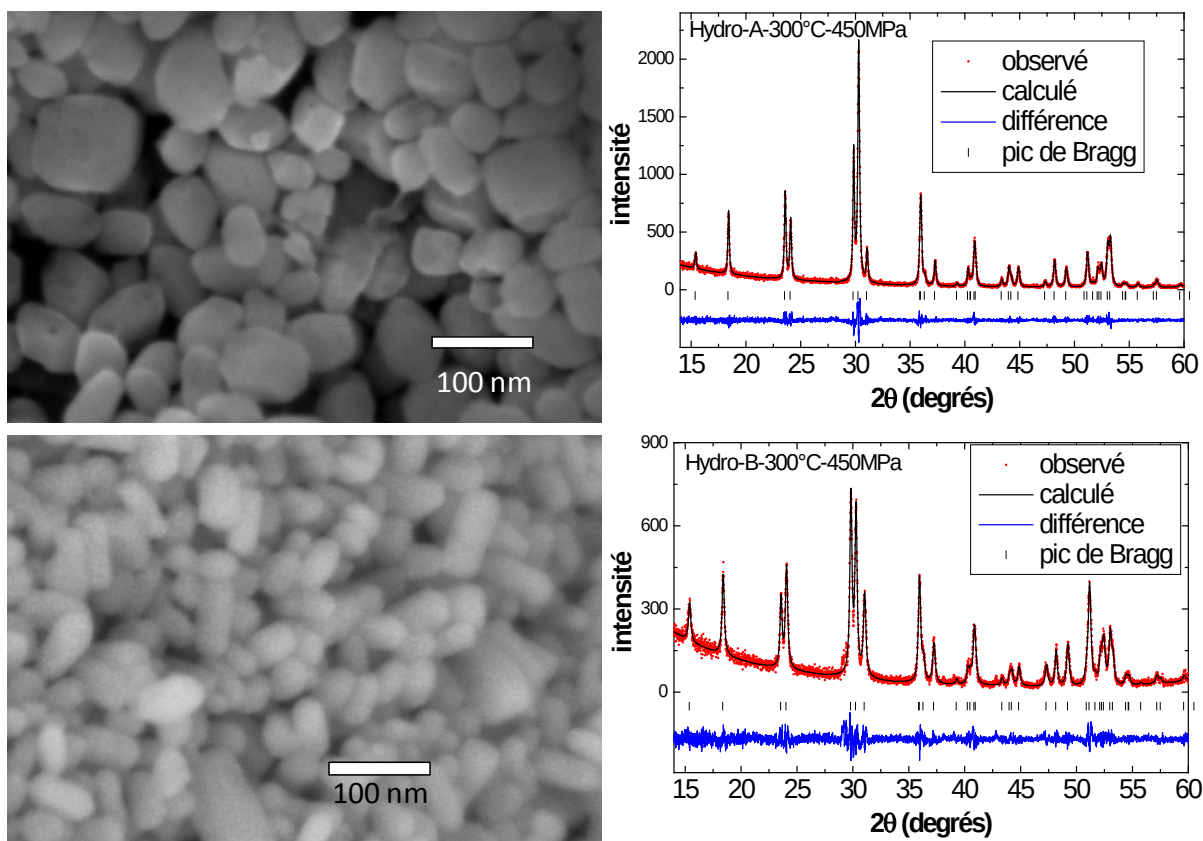


effectués à 200 °C, juste après la première densification, puis les températures de palier ont été graduellement augmentées jusqu'à 520 °C.

### III-2-1 Essais de densification à des températures inférieures à 400 °C

Les mesures d'ATG/DSC des composés hydro-A et hydro-B présentées chapitre III, montraient que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles a lieu autour de 400 °C. Or le composé hydro-A a montré des différences intéressantes au niveau des interactions magnétiques par rapport au modèle  $\text{MnWO}_4$  mais également par rapport à hydro-A-400. Il est alors possible que des différences apparaissent également entre les propriétés diélectriques des composés hydratés et celles des composés déshydratés. L'utilisation d'une température inférieure à 400 °C dans le protocole de densification par SPS a donc pour but d'obtenir des pastilles manipulables, mesurables en permittivité diélectrique sans déshydrater les poudres hydro-A et hydro-B.

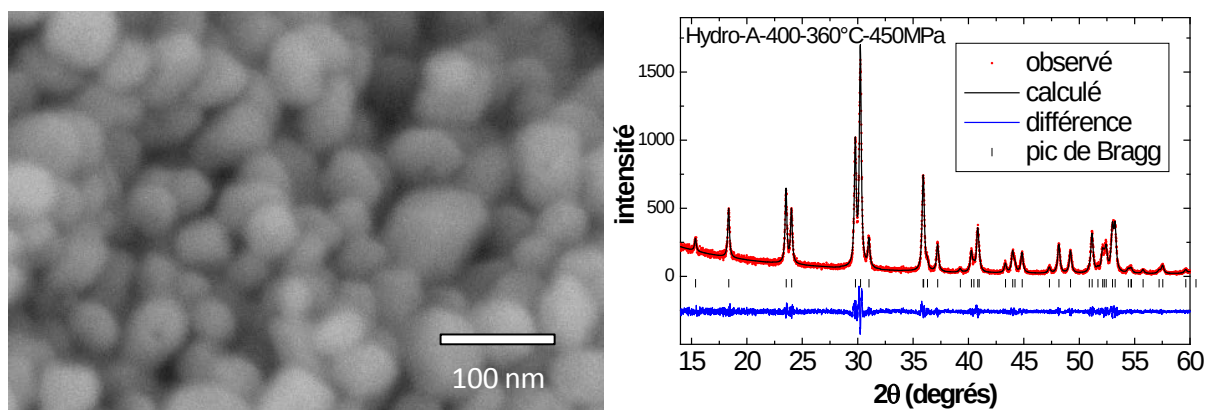
Des essais de densification ont donc été effectués avec une température de palier de **200 °C sous une pression de 450 MPa**. Quelle que soit la poudre utilisée, les pastilles ainsi obtenues ne sont pas cohésives et s'effritent immédiatement au démoulage. Cette température étant insuffisante pour densifier les échantillons, d'autres tests ont été effectués avec une température de palier de **300 °C cette fois, toujours sous une pression de 450 MPa** pour les poudres hydro-A et hydro-B d'une part et les poudres hydro-A-400 et hydro-B-400 d'autre part. A cette température, les essais impliquant les poudres **hydro-A et hydro-B** donnent des résultats positifs. En effet des pastilles cohésives ont pu être obtenues, bien que leurs surfaces paraissent légèrement friables. La surface moyenne des pastilles, dont certaines ont été cassées pendant le démoulage, a pu être déterminée à partir d'analyse d'image grâce au logiciel Imagetool et l'épaisseur moyenne des pastilles a été mesurée grâce à un pied à coulisse. La compacité calculée à partir de ces données est de  $66 \pm 2$  % pour la pastille du composé hydro-A et de  $63 \pm 1$  % pour la pastille du composé hydro-B. Les images MEB montrent des nanostructures peu denses mais composées de nanoparticules de taille et de morphologie similaires à celles des poudres initiales (à gauche Figure 7).



**Figure 7. En haut : Images MEB (à gauche) de la nanostructure des pastilles obtenues après densification par SPS à 300 °C et 450 MPa et affinement Le Bail des diffractogrammes de ces pastilles (à droite) pour hydro-A (en haut) et hydro-B (en bas). Les images proviennent de la tranche de morceaux de pastille.**

Des mesures par DRX ont également pu être effectuées sur ces pastilles. A cause de leur texturation seul un affinement par la méthode de Le Bail a pu être conduit. Ces affinements représentés à droite Figure 7 sont de bonne qualité et ont permis de déterminer des tailles de cristallites similaires à celles des poudres avant « frittage » SPS. Concernant les paramètres de maille, il est intéressant de remarquer qu'ils sont, pour les deux pastilles, situés entre les paramètres de mailles des poudres hydro-400 et ceux des poudres hydro indiquant que la déshydratation et/ou déshydroxylation des poudres pendant le processus SPS à cette température n'est que partielle. D'autre part, dans le cas de la pastille hydro-A-300-450MPa, le pic à 30.25° correspondant à la diffraction des plans (1 1 1) est très exalté mettant ainsi en évidence une orientation préférentielle des particules dans cette direction. Ce phénomène est probablement dû à une texturation des particules sous la pression appliquée.

La deuxième catégorie d'essais à 300 °C et 450 MPa concerne les poudres **hydro-A-400 et hydro-B-400**. Dans ces conditions de « frittage », les pastilles formées se sont révélées extrêmement fragiles et peu cohésives, finalement impossibles à manipuler. Ce résultat prouve l'importance de l'état d'hydratation et d'hydroxylation des poudres initiales. En effet, une fois déshydratées leur réactivité lors du processus de frittage semble diminuer et ce phénomène défavorise leur densification par procédé SPS à des températures modérées. La température de palier minimale pour l'obtention d'une pastille suffisamment cohésive pour être manipulée à partir de la poudre hydro-A-400 a été déterminée à **360 °C sous une pression de 450 MPa** (Figure 8).

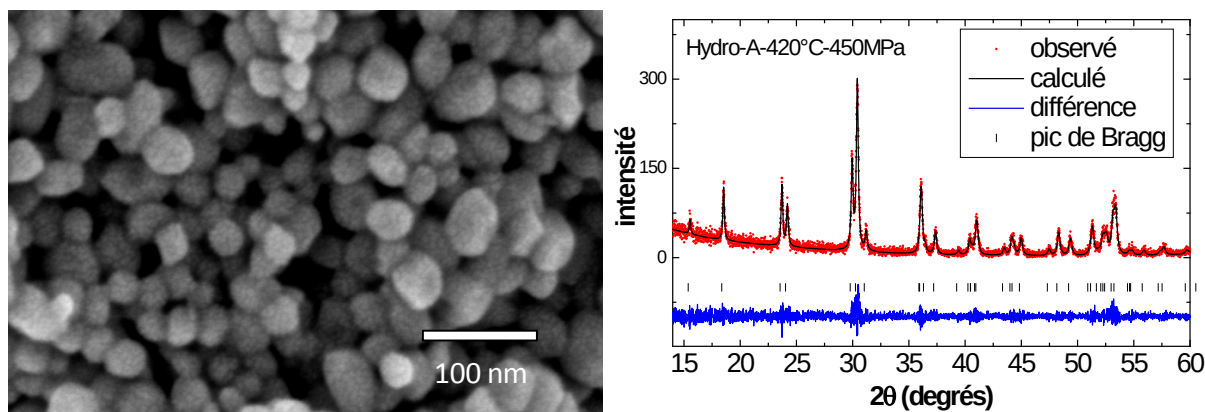


**Figure 8. Image MEB de la nanostructure de la pastille obtenue après densification par SPS à 360 °C et 450 MPa de la poudre hydro-A-400 (à gauche) et affinement Le Bail du diffractogramme de cette pastille (à droite). L'image provient de la tranche de morceaux de pastille cassée.**

L'affinement par la méthode de Le Bail du diffractogramme de cette pastille confirme, tout comme l'imagerie MEB (Figure 8), la conservation de la taille et de la morphologie des cristallites mais également de l'orientation préférentielle des nanoparticules dans la pastille. Les paramètres de maille obtenus sont identiques, à l'erreur près, à ceux de la poudre hydro-A-400. Néanmoins, cette pastille n'a une compacité que de  $57 \pm 2 \%$  ce qui pourrait se révéler trop faible pour une mesure diélectrique. Des essais de densification ont donc été effectués à des températures plus élevées.

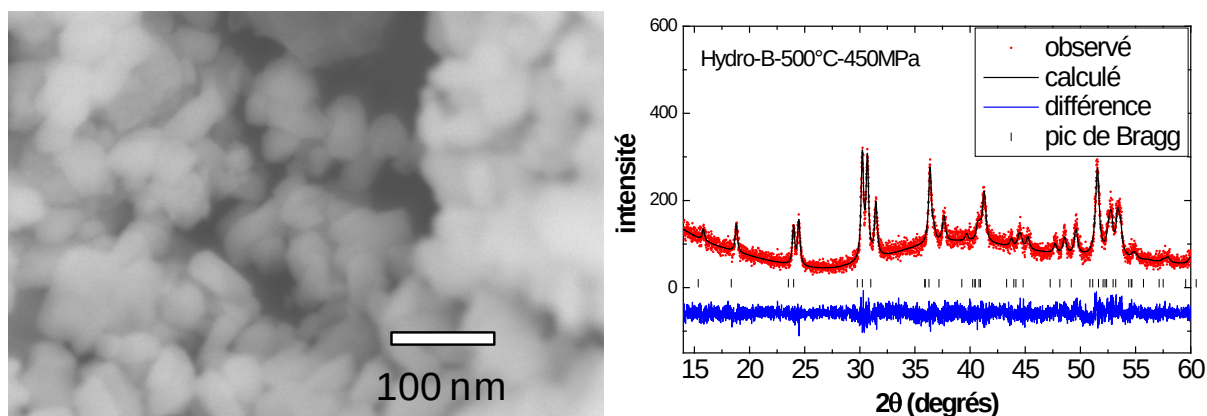
### III-2-2 Essais de densification à des températures supérieures à 400 °C

Pour les essais de densification à des températures supérieures à 400 °C, il est nécessaire de rappeler l'existence du large pic exothermique observé en DSC entre 450-500 °C et 750 °C pour les composés hydro et hydro-400. Ce pic pourrait correspondre à une croissance cristalline ou même à une dégradation des matériaux, deux phénomènes très défavorables à notre étude de densification. Un essai de densification a donc été effectué pour la poudre **hydro-A à 420 °C**. La pastille obtenue possède une compacité de  $73 \pm 1\%$ , ce qui est plus proche de la valeur recherchée. L'observation de cette pastille par MEB montre des particules dont la morphologie est très proche de celle de hydro-A et hydro-A-400 (Figure 9). Leur taille semble plus faible après densification mais il s'agit d'un biais d'observation induit par le profil de fracture du morceau de pastille étudié. La taille des nanoparticules est d'ailleurs confirmée par la taille des cristallites obtenues par l'affinement par la méthode de Le Bail du diffractogramme. Il s'agit bien du même ordre de grandeur que les nanoparticules hydro-A. Les paramètres de maille sont par ailleurs identiques à l'erreur près à ceux de hydro-A-400.



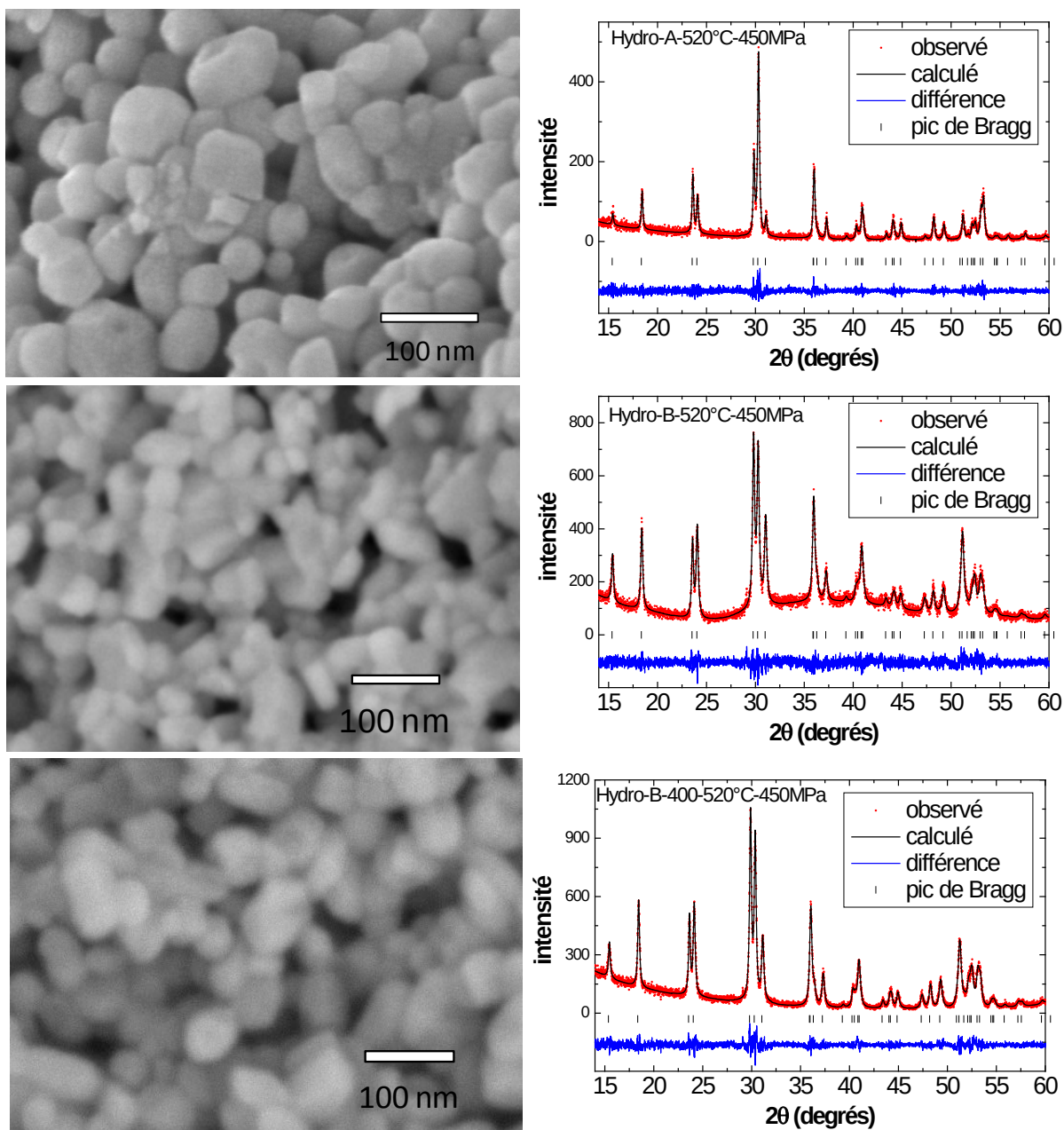
**Figure 9.** Image MEB de la nanostructure de la pastille obtenue après densification par SPS à 420 °C et 450 MPa de la poudre hydro-A (à gauche) et affinement Le Bail du diffractogramme de cette pastille (à droite). Les images proviennent de la tranche de morceaux de pastille cassée.

La température de palier a encore été augmentée pour se situer au début de la densification de type frittage, c'est à dire 500 °C (Figure 6) pour **hydro-B**. La pastille obtenue possède une compacité de  $74 \pm 1$  %, c'est à dire égale, à l'erreur près, à celle de la pastille hydro-A-420°C-450MPa. La nanostructure et le diffractogramme affiné par la méthode de Le Bail de cette pastille sont présentés Figure 10.



**Figure 10.** Image MEB de la nanostructure de la pastille obtenue après densification de la poudre hydro-B par SPS sous vide à 500 °C et 450 MPa (à gauche) et affinement Le Bail du diffractogramme de cette pastille (à droite). L'image provient de poudre grattée à la surface de la pastille.

Pour obtenir des compacités encore plus importantes, des essais ont été effectués à 520 °C, soit une température se situant dans la zone de « frittage » mais au tout début du pic exothermique observé par DSC. Les pastilles obtenues pour les poudres **hydro-A**, **hydro-B** et **hydro-B-400** ont une compacité de  $76 \pm 1$  %,  $79 \pm 1$  %,  $75 \pm 1$  %. Les valeurs sont plus élevées que les précédentes pour hydro-A et hydro-B. La pastille hydro-B-400-520°C-450MPa est néanmoins moins dense que celle obtenue pour la poudre hydro-B, confirmant les observations faites à basse température sur le manque de réactivité des poudres déshydratées et/ou déshydroxylées. Les images MEB et les diffractogrammes affinés par la méthode de Le Bail de ces pastilles sont présentés Figure 11.

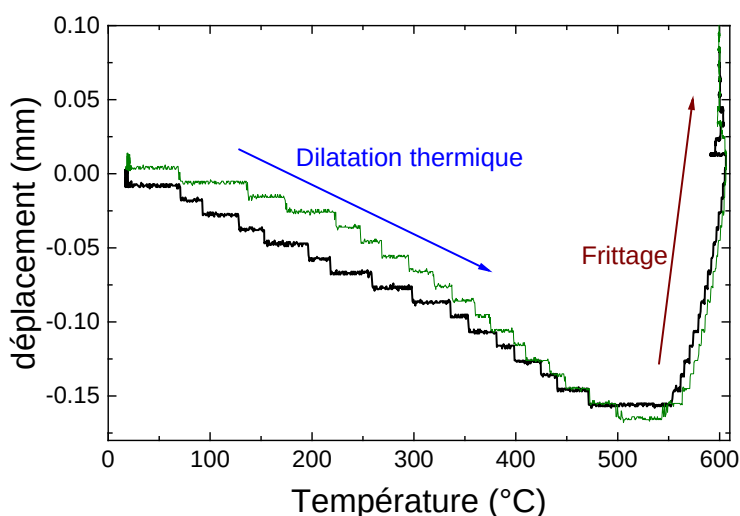


**Figure 11. Images MEB de la nanostructure des pastilles obtenues après densification par SPS à 520 °C et 450 MPa de la poudre (à gauche) et affinement Le Bail des diffractogrammes de ces pastilles (à droite) pour hydro-A (en haut), hydro-B (au milieu) et hydro-B-400 (en bas). Les images proviennent de la tranche de morceaux de pastille.**



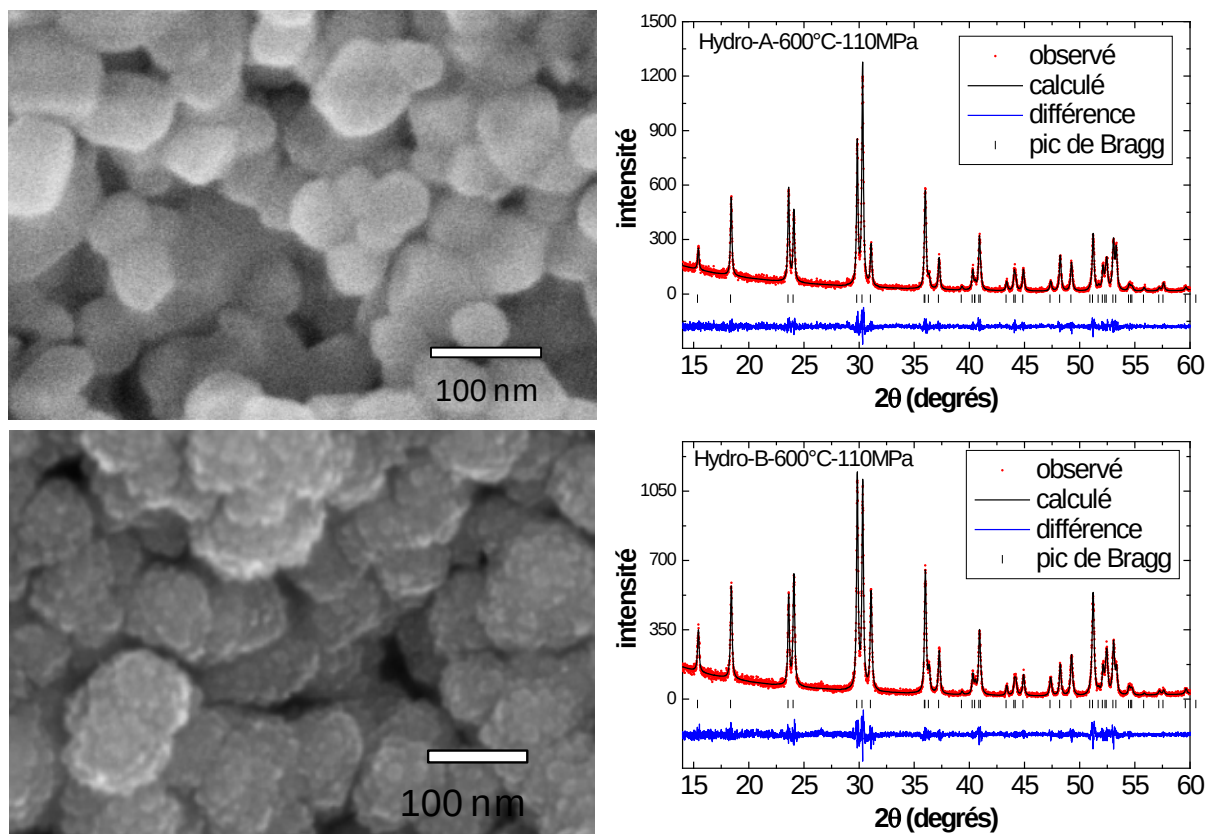
### III-3 Essais de densification à 110 MPa et 600 °C

Il a été vu Figure 6 que la température de frittage se situe probablement autour de 500 °C pour tous les composés. En se plaçant à une température de 100 °C supérieure à celle du début de la densification, il est possible que l'application d'une forte pression ne soit plus nécessaire, ce qui justifie l'utilisation ici d'une pression de 110 MPa, correspondant à la pression nécessaire au contact des différents éléments mécaniques à l'intérieur de l'appareil de SPS. Comme le montre la Figure 12, cette pression est insuffisante pour créer une compression des poudres à température ambiante. La première densification en température visible Figure 6 jusqu'à environ 200 °C est elle aussi absente (Figure 12) et remplacée par une dilatation thermique immédiate de la poudre jusqu'à 460 °C pour hydro-A et 500 °C pour hydro-B. A partir d'environ 550 °C, les deux courbes remontent rapidement, signe d'une densification probablement du type frittage.



**Figure 12. Diagramme représentatif de la dilatation et de la contraction des poudres hydro-A (en noir) et des poudres hydro-B (en vert) en fonction de la température.**

Les surfaces des pastilles obtenues sont lisses et brillantes. L'observation par MEB de la pastille **hydro-A-600°C-110MPa** d'une compacité de  $82 \pm 1$  % (en haut à gauche Figure 13) montre des nanoparticules dont la taille et la morphologie sont identiques à celle de la poudre initiale hydro-A. La taille de cristallites obtenue par l'affinement par la méthode de Le Bail du diffractogramme de cette pastille est en accord avec ces observations et les paramètres de maille sont ceux de  $\text{MnWO}_4$  exception faite de l'angle bêta plus élevé pour cette pastille. Il est intéressant de souligner que l'orientation préférentielle remarquée pour les pastilles obtenues à 450 MPa est toujours visible sur ce diffractogramme. Une pression de 110 MPa semble donc suffisante pour observer ce phénomène.



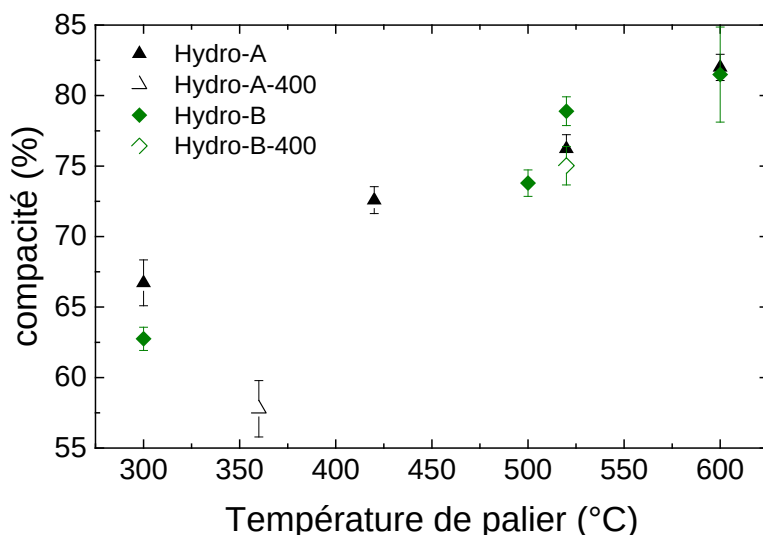
**Figure 13. Images MEB (à gauche) de la nanostructure des pastilles obtenues après densification par SPS à 600 °C et 110 MPa et affinement Le Bail des diffractogrammes de ces pastilles (à droite) pour hydro-A (en haut) et hydro-B (en bas). Les images proviennent de la tranche de morceaux de pastille.**

L'observation par MEB de la pastille **hydro-B-600°C-110MPa**, d'une compacité de  $82 \pm 4 \%$ , (en bas à gauche Figure 13) montre au contraire des nanoparticules dont la morphologie est très différente de celle de hydro-B. La détermination de la taille de ces particules est rendue difficile par leur aspect granuleux mais il est tout de même possible d'affirmer qu'elle n'excède pas 60 nm en moyenne. La détermination de la taille des cristallites obtenue par l'affinement par la méthode de Le Bail du diffractogramme de cette pastille est par ailleurs cohérente avec les bâtonnets hydro-B. Comme dans le cas de hydro-A-600°C-110MPa, les paramètres de maille obtenus par l'affinement la méthode de Le Bail du diffractogramme de cette pastille sont cohérents avec  $\text{MnWO}_4$  sauf bêta, plus élevé.

### III-4 Conclusion sur la densification des poudres par SPS

Dix pastilles de compacités variables ont donc pu être obtenues au terme de ces essais de densification. Leurs compacités sont présentées en fonction de la température de palier Figure 14. La première observation est que, sous une pression de 450 MPa, la gamme de température pour obtenir des pastilles se situe entre 300 °C et 520 °C ; lorsque la température de palier augmente, la compacité augmente également. Le rôle de la température est confirmé par les essais sous une pression de 110 MPa à 600 °C puisqu'ils permettent d'obtenir des pastilles en moyenne plus denses que celles obtenues à des températures inférieures sous 450 MPa.





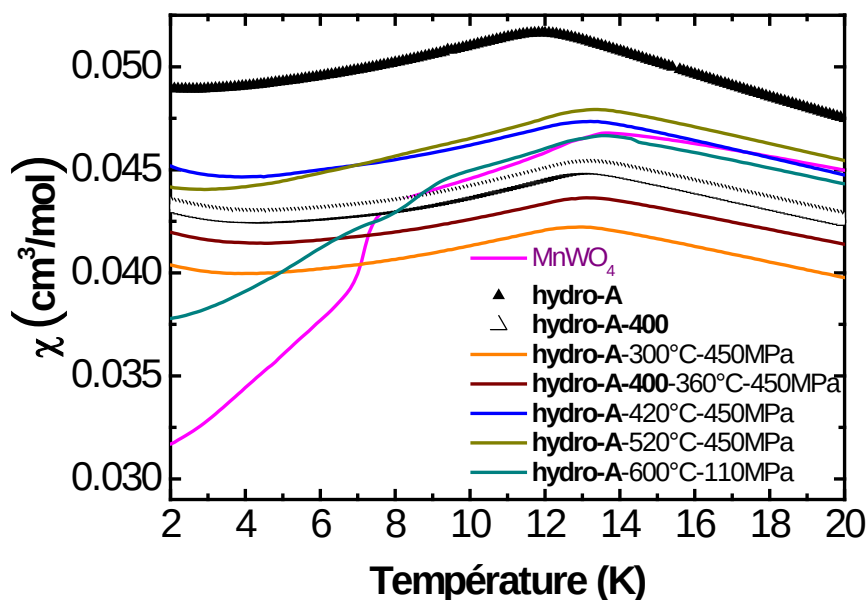
**Figure 14. Diagramme de la compacité des pastilles en fonction de leur température de densification. Les pastilles obtenues à 600 °C ont été densifiées sous une pression de 110 MPa, les autres sous une pression de 450 MPa.**

Les pastilles obtenues à 300 °C, hydro-A-300°C-450MPa et hydro-A-300°C-450MPa, présentent des paramètres de maille indiquant que les poudres ne sont que partiellement déshydratées et/ou deshydroxylées. Les pastilles obtenues entre 360 °C et 520 °C présentent toutes des paramètres de maille équivalents à ceux de  $\text{MnWO}_4$ . Il est néanmoins notable que les poudres hydro-A-400 et hydro-B-400 sont plus difficiles à densifier que les poudres hydro-A et hydro-B ce qui suggère que **l'hydratation et l'hydroxylation des matériaux favorise la densification par SPS**. D'autre part, les pastilles obtenues à 600 °C présentent un paramètre de maille bêta anormalement élevé et la morphologie des nanoparticules composant hydro-B-600°C-110MPa est visiblement dégradée.

## **IV – Propriétés magnétiques et diélectriques des pastilles**

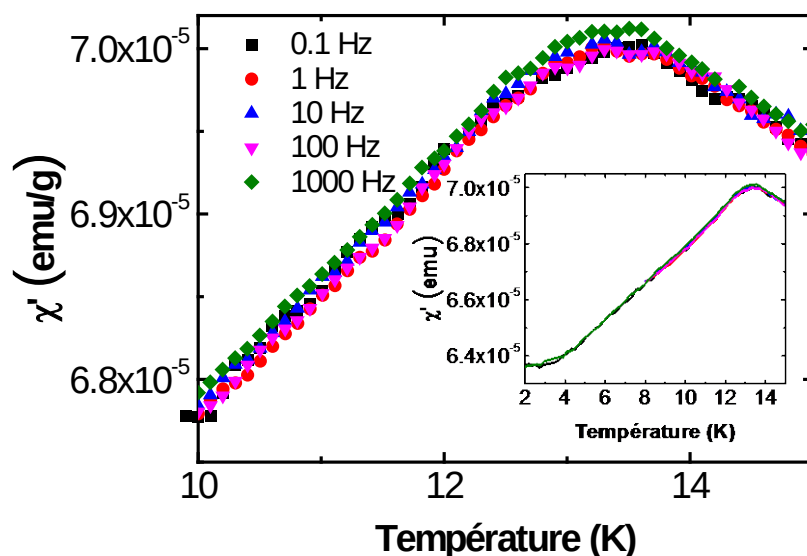
### **IV-1 Propriétés magnétiques des pastilles hydro-A et hydro-A-400**

L'allure des courbes de susceptibilité, mesurées à 100 G, des pastilles obtenues sous une pression de 450 MPa est très similaire à celle de hydro-A et hydro-A-400 (Figure 15). La différence relative (FC-ZFC)/ZFC demeure inférieure à 2% pour chacune des pastilles. Elles présentent un maximum de susceptibilité, auquel il est possible d'associer une température de transition antiferromagnétique d'environ 12 K d'après les courbes  $d(\chi T)/dT$ . Les données magnétiques de ces pastilles ont été traitées en utilisant la masse molaire de  $\text{MnWO}_4$ . Les constantes de Curie et températures de Weiss de ces pastilles sont tout à fait similaires à celles de  $\text{MnWO}_4$  exception faite de hydro-A-300°C-450MPa dont la constante de Curie est trop basse. Si l'évolution des paramètres de maille est considérée comme linéaire en fonction de x pour la formule  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , il est possible de calculer que hydro-A-300°C-450MPa contient l'équivalent de 0.11 molécule d'eau de cristallisation. En traitant les données magnétiques avec la masse molaire associée à cette nouvelle formule, une nouvelle constante de Curie est déterminée, cohérente cette fois avec un paramagnétisme porté par des ions  $\text{Mn}^{2+}$ . La poudre composant hydro-A-300°C-450MPa est donc toujours hydratée et/ou hydroxylée mais elle présente néanmoins des températures de transition et de Weiss équivalentes à celles de hydro-A-400 et non plus à celles de hydro-A.



**Figure 15. Comparaison des courbes de susceptibilités mesurées à 100 G en ZFC des pastilles obtenues à partir des poudres hydro-B et hydro-B-400.**

La courbe de susceptibilité magnétique de hydro-A-600°C-110MPa se démarque des autres. En effet, elle s'éloigne de l'allure de celles de hydro-A ou hydro-A-400 mais ne correspond pas non plus à celle de  $\text{MnWO}_4$  micrométrique. La courbe  $d(\chi T)/dT$  présente de nombreux pics. Les deux premiers, à 13.3 K et 12 K, pourraient être assimilés à des températures de transition  $T_N$  et  $T_2$ , comme dans le modèle  $\text{MnWO}_4$ , mais l'attribution des deux autres, à 9 K et 5 K est plus difficile. Ces mesures confirment donc que la densification par SPS à 600 °C sous une pression de 110 MPa ne permet pas de préserver les propriétés magnétiques des nanoparticules hydro-A.



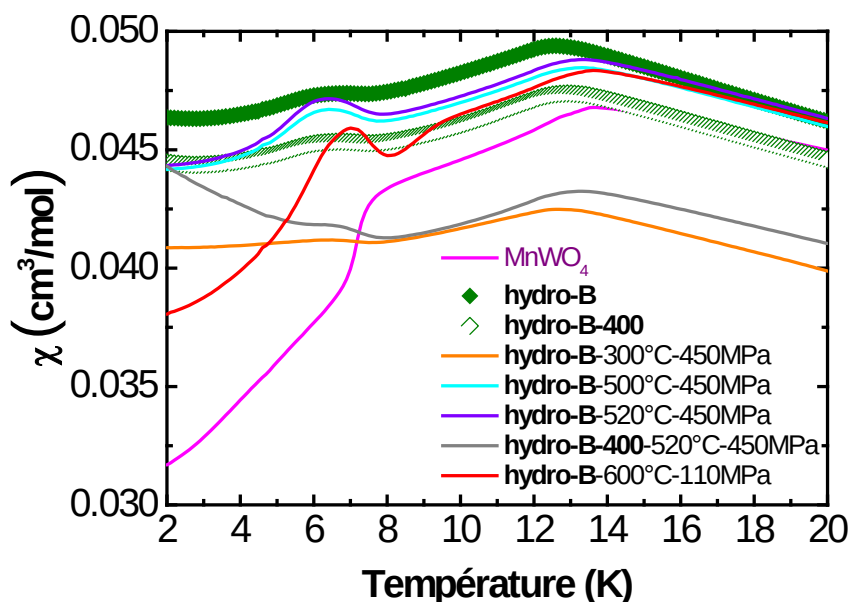
**Figure 16. Composante réelle  $\chi'$  des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif ac de la pastille hydro-A-520°C-450MPa.**

La susceptibilité magnétique de la pastille hydro-A-520°C-450MPa a été mesurée en champ alternatif à différentes fréquences afin de s'assurer que la transition observée à 12 K en mesure dc pour cette pastille était bien de même nature que celle de hydro-A-400. Ces mesures présentées Figure 16 ne montrent aucune évolution notable de la position du maximum de susceptibilité avec la fréquence, pas plus que l'apparition d'autres pics. La

transition magnétique à 12 K pour cette pastille n'est donc pas une transition du type verre de spin.

## IV-2 Propriétés magnétiques des pastilles hydro-B et hydro-B-400

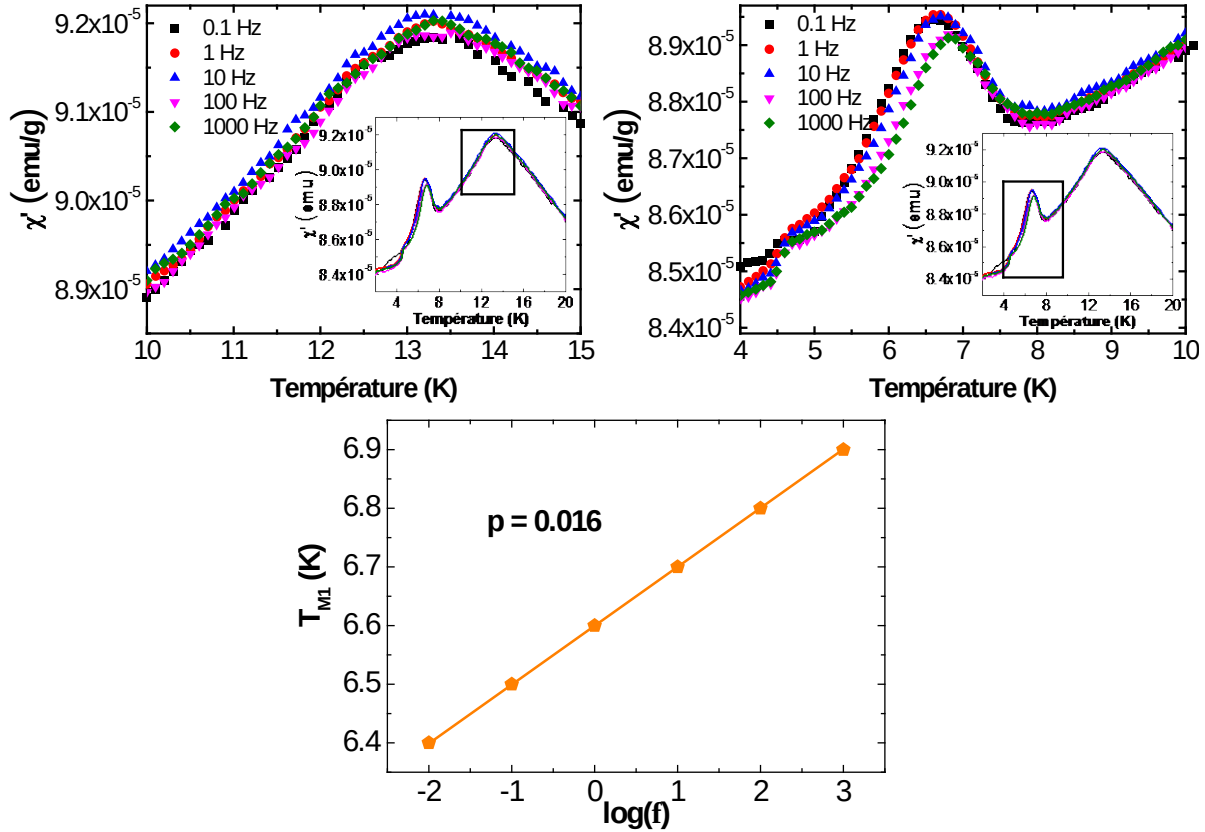
L'allure des courbes de susceptibilité mesurées à 100 G des pastilles obtenues sous une pression de 450 MPa est très proche de celle de hydro-B et hydro-B-400 (Figure 17). Elles présentent un maximum de susceptibilité, auquel il est possible d'associer une température de transition antiferromagnétique d'environ 12 K d'après les courbes  $d(\chi T)/dT$  ainsi qu'un accident à 6.5 K. Comme dans le cas de hydro-A-300°C-450MPa, les données magnétiques de la pastille hydro-B-300°C-450MPa ont été traitées en utilisant la masse molaire de la formule déterminée à partir des paramètres de maille,  $\text{MnWO}_4 \cdot 0.05\text{H}_2\text{O}$ . Les données magnétiques des autres pastilles ont été traitées en utilisant la masse molaire de  $\text{MnWO}_4$ . Les constantes de Curie et les températures de Weiss déterminées à partir des courbes  $1/\chi = f(T)$  sont très proches de celles de  $\text{MnWO}_4$ .



**Figure 17. Comparaison des courbes de susceptibilités des pastilles obtenues à partir des poudres hydro-B et hydro-B-400.**

Il est visible sur la Figure 17 que la pastille obtenue à 600 °C sous une pression de 110 MPa présente un comportement à basse température différent de celui des autres pastilles. En effet, la courbe  $d(\chi T)/dT$  révèle un pic à 13.3 K, un autre à 12 K et un dernier pic à 9 K en plus de l'accident à 7 K dont la forme est moins arrondie que celle des autres pastilles. D'autre part, si la constante de Curie déterminée pour cette pastille est cohérente avec un paramagnétisme porté par l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ , la valeur absolue de la température de Weiss est plus élevée que celle de  $\text{MnWO}_4$ . L'ensemble de ces observations amène à la conclusion que cette pastille ne reflète pas un comportement identique à ceux de hydro-B et hydro-B-400 et que la densification de la poudre hydro-B par SPS à 600 °C et 110 MPa est défavorable à la conservation des propriétés magnétiques de cette poudre.

La susceptibilité magnétique de la pastille hydro-B-520°C-450MPa a été mesurée en champ alternatif à différentes fréquences. Ce type de mesure a révélé deux types de transition pour la poudre hydro-B-400 ; la première de type antiferromagnétique matériau massif à 12 K, et une transition de type verre de spin à environ 6 K caractérisé par un coefficient  $p = \Delta(T_{\text{transition}})/[T_{\text{transition}}\Delta(\log f)]$  de 0.016. Un comportement très similaire est observable Figure 18 pour la pastille hydro-B-520°C-450MPa. La valeur du coefficient  $p$  extrait de l'évolution de la température de la transition à basse température en fonction de la fréquence est exactement la même que pour hydro-B-400.



**Figure 18.** Composante réelle  $\chi'$  des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif ac du composé hydro-B-400 dans le domaine de température du premier maximum de susceptibilité (à gauche) et du deuxième maximum de susceptibilité (à droite). Les encarts présentent les mesures de 2 à 20 K avec la zone agrandie encadrée en noir. En bas : variation de la température du deuxième maximum de susceptibilité en fonction du logarithme de la fréquence.

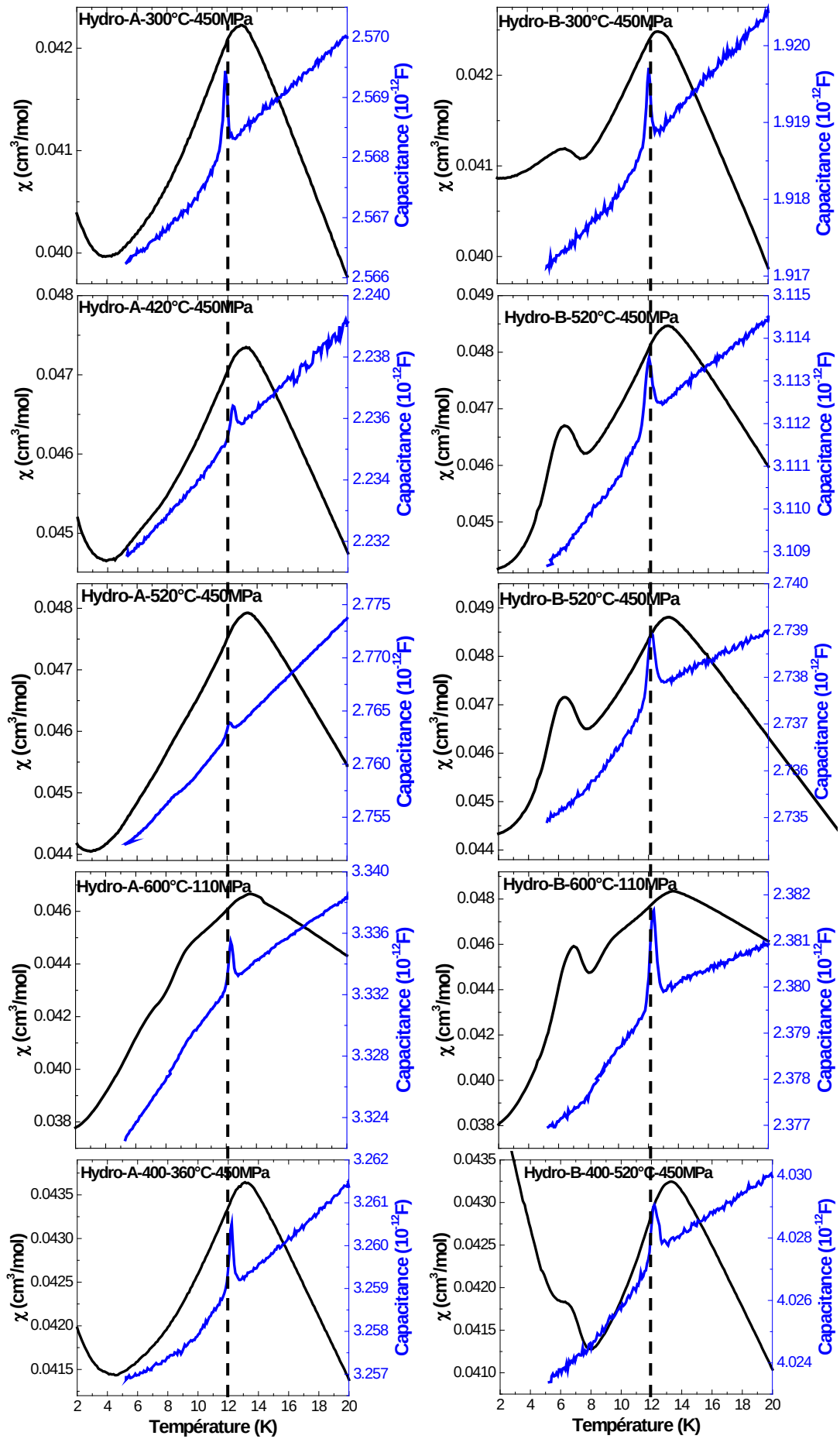
Grâce aux mesures de susceptibilité magnétique dc et ac, il a été mis en évidence que les pastilles obtenues à des températures inférieures ou égales à 520 °C présentent toutes un comportement magnétique similaire aux poudres hydro-A-400 ou hydro-B-400 et que l'utilisation d'une température supérieure à 520 °C pour densifier entraîne l'obtention de pastilles dont les propriétés magnétiques s'éloignent de celles de la poudre de départ.

### IV-3 Propriétés magnéto-électriques des pastilles densifiées

Toutes les pastilles obtenues ont fait l'objet de mesures diélectriques. Les courbes de capacitance mesurées à 0 T pour une fréquence de 385 kHz sont présentées, associées aux courbes de susceptibilité magnétique mesurées à 100 G en ZFC, Figure 19. L'observation la plus évidente est que toutes les courbes de capacitance présente un pic à  $12 \pm 0.2$  K. Ce pic est indépendant de la fréquence de mesure, comme attendu dans le cas d'une transition ferroélectrique. Or il a été déterminé précédemment que toutes les pastilles présentent une transition magnétique à environ 12 K. Il est donc d'ores et déjà possible de conclure qu'un phénomène multiferroïque magnéto-électrique existe dans ces pastilles quelles que soient la température et la pression utilisées pour les densifier et que ce phénomène apparaît à la même température que pour  $\text{MnWO}_4$  micrométrique. Aucun autre accident de capacitance n'est observable.

## V – Conclusion

Les propriétés magnétiques des poudres hydro-A, hydro-B, hydro-A-400 et hydro-B-400 ont été explorées et comparées à celles de  $\text{MnWO}_4$  micrométrique. Cette étude a permis de mettre en évidence trois facteurs influençant les propriétés magnétiques de ces poudres. Le premier est la taille des particules. En effet, si les constantes de Curie et les températures de Weiss déterminées pour ces poudres sont proches de celles de  $\text{MnWO}_4$  micrométrique, les transitions de phase magnétique à basse température présentent des différences notables. En effet, en lieu et place des changements de pentes assez marquées à  $T_N = 13.3$  K et  $T_2 = 12$  K pour  $\text{MnWO}_4$ , toutes les poudres présentent un maximum à 12 K excepté hydro-A pour lequel ce maximum de susceptibilité se situe à 11 K. Ce composé est également le seul à posséder une température de Weiss dont la valeur absolue est légèrement plus faible que celle de  $\text{MnWO}_4$ . Ces particularités de hydro-A nous amènent au deuxième facteur influençant les propriétés magnétiques des nanoparticules ; leur taux d'hydratation et d'hydroxylation. Il a en effet été déterminé dans le chapitre III que le composé hydro-A possédait deux fois plus de molécules d'eau de cristallisation et de groupements hydroxyles que le composé hydro-B, et qu'il était possible de le déshydrater complètement par traitement thermique à 400 °C. Le fait que le composé hydro-B et le composé hydro-A-400 présentent tous les deux des températures de Weiss et de transition similaires entre eux mais différentes de celles de hydro-A prouvent que les interactions antiferromagnétiques dans ce composé sont directement affectées par son taux d'hydratation et d'hydroxylation élevé en comparaison des autres composés étudiés. Enfin, le troisième facteur important pour le comportement magnétique des nanoparticules est leur morphologie. En effet, les composés hydro-A et hydro-A-400 dont les particules ont une forme de galet ne présentent, en termes d'accident de susceptibilité à basse température, que le maximum correspondant à la transition antiferromagnétique à 12 K. Les composés hydro-B et hydro-B-400, dont les particules ont une forme de bâtonnets se développant selon l'axe de propagation des chaînes en zigzag, présentent un deuxième accident de susceptibilité autour de 6 K visible grâce aux mesures magnétiques à 100 G.



**Figure 19 Propriétés multiferroïques magnéto-électriques des pastilles obtenues par densification SPS à partir de hydro-A(-400) (à gauche) et de hydro-B(-400) (à droite).**

Les mesures magnétiques sous champ alternatif effectuées pour hydro-B-400 ont révélé que cette transition, qui semble uniquement due à la morphologie en bâtonnet, était de type verre de spin alors que la transition à 12 K était de type matériau massif. Les mesures effectuées pour hydro-A-400 confirment que pour cette poudre également la transition à 12 K est du type matériau massif. Les poudres hydro-A et hydro-B ont pu être densifiées grâce au procédé SPS sans affecter la morphologie et la taille des nanoparticules de 300 °C à 520 °C sous une pression de 450 MPa. La compacité des pastilles obtenues augmente avec la température du palier. Avec une température de palier de 300 °C, il a même été possible d'obtenir des pastilles qui, bien que peu denses, sont composées de nanoparticules dont la déshydratation n'est que partielle. Toutes ces pastilles présentent des comportements magnétiques identiques à ceux de poudres hydro-A-400 et hydro-B-400. Les pastilles obtenues à partir des poudres hydro-A et hydro-B à 600 °C sous 110 MPa se démarquent des autres par un comportement magnétique différent, voire une dégradation visible par imagerie MEB des nanoparticules dans le cas de hydro-B. Les poudres hydro-A-400 et hydro-B-400 ont été plus difficiles à densifier à basse température (minimum 360 °C) et les pastilles résultantes ont une compacité moins importantes que celles obtenues à partir des poudres hydro-A ou hydro-B dans les mêmes conditions. Ces observations indiquent clairement que la déshydratation et deshydroxylation des poudres in situ, pendant le processus SPS, même incomplètes, favorise fortement la densification des poudres.

Enfin, les mesures diélectriques révèlent pour toutes les pastilles, quelle que soit leur compacité et même lorsqu'elles sont composées de poudre dégradée, un unique accident de capacitance à 12 K. Les transitions magnétiques et diélectriques ayant lieu à la même température, il est possible de conclure que les poudres hydro-A et hydro-B, partiellement ou complètement déshydratées, et les poudres hydro-A-400 et hydro-B-400 présentent un couplage de leurs propriétés magnétiques et diélectriques et sont donc des multiferroïques de type II, tout comme  $\text{MnWO}_4$  à 12 K. La très grande ressemblance des structures cristallographiques, des formules développées et des températures de transition multiferroïques et de Weiss entre les poudres nanométriques et  $\text{MnWO}_4$  suggère que cette phase multiferroïque apparaissant à 12 K pourrait être due à un arrangement des spins en hélice comme dans la phase multiferroïque AF2 de  $\text{MnWO}_4$ . La disparition de la température de transition  $T_1$ , tant dans les données magnétiques que diélectriques des pastilles peut signifier que la phase magnétique AF1  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ , collinéaire et commensurable, dont l'énergie n'est que légèrement plus basse que celle de l'hélice de spin<sup>[12]</sup> peine à se mettre en place dans des nano-objets.



## Références

- [1] Y.-X. Zhou, Q. Zhang, J.-Y. Gong, S.-H. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13383–13389.
- [2] M. Mączka, M. Ptak, A. Pikul, L. Kępiński, P. E. Tomaszewski, J. Hanuza, *Vib. Spectrosc.* **2012**, *58*, 163–168.
- [3] U. Nithiyantham, S. R. Ede, T. Kesavan, P. Ragupathy, M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, S. Kundu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 38169–38181.
- [4] J. Ungelenk, S. Roming, P. Adler, W. Schnelle, J. Winterlik, C. Felser, C. Feldmann, *Solid State Sci.* **2015**, *46*, 89–94.
- [5] J. A. Mydosh, *Spin Glass : An Experimental Introduction*, Taylor And Francis, **1993**.
- [6] I. G. Deac, J. F. Mitchell, P. Schiffer, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 172408.
- [7] G. Taylor, *Apparatus for Making Hard Metal Compositions*, **1933**, US Patent 1,896,854.
- [8] M. Tokita, in *Proceeding NEDO Int. Symp. Funct. Graded Mater.*, Japan, **1999**, p. 22.
- [9] M. Tokita, in *Mater. Sci. Forum*, Trans Tech Publ, **1999**, pp. 83–88.
- [10] M. Suárez, A. Fernández, J. L. Menéndez, R. Torrecillas, H. U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel, in *Sinter. Appl.*, **2013**, pp. 319–342.
- [11] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 763–777.
- [12] I. V. Solov'yev, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 144403.



## Conclusion et perspectives

Le but de notre premier projet de recherche était d'étudier l'effet de la substitution partielle dans  $\text{MnWO}_4$  de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  par l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  à effet Jahn-Teller. Après validation des protocoles de synthèse (par voies solide et citrate) et de densification, les rapports cationiques de la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  ont été vérifiés par analyses EDX. L'étude des structures cristallines de ces matériaux par DRX a ensuite permis de mettre en évidence un changement de phase à  $x \approx 0.3$ , qui peut être la conséquence d'un effet Jahn-Teller coopératif. Les diffractogrammes des matériaux substitués à des taux de substitution inférieurs à  $x = 0.3$  s'affinent avec le modèle monoclinique  $\text{MnWO}_4$ , alors que ceux des matériaux substitués avec des taux supérieurs à  $x = 0.3$  s'affinent avec le modèle triclinique  $\text{CuWO}_4$ . Il était cohérent, au vu du but initial de cette étude, de se focaliser sur le domaine monoclinique de la solution solide. Les affinements combinés des données de DRX et DN, par la méthode de Rietveld, de la solution solide monoclinique ont permis de confirmer l'occupation partagée du site cristallographique  $2f$  par les ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ , ainsi que la concordance, à l'erreur près, des taux de substitution nominaux et expérimentaux. La stœchiométrie en oxygène a également pu être validée par ces affinements. Il a aussi été déterminé que le volume et l'indice de distorsion des octaèdres  $(\text{Mn/Cu})\text{O}_6$  augmentaient linéairement avec le taux de substitution. L'effet de la substitution chimique sur les octaèdres  $\text{WO}_6$  voisins est très différent car ces octaèdres ne sont affectés qu'au niveau de leur agencement à l'intérieur des chaînes  $\text{WO}_4$ . En effet, dans ces composés substitués, les octaèdres  $\text{WO}_6$  sont comparables en termes de volume et de distorsion à ceux présents dans  $\text{MnWO}_4$ , mais la valeur de l'angle W-O-W permettant de décrire la topologie en zigzag de la chaîne  $\text{WO}_4$  augmente avec le taux de substitution, alors que l'espacement entre les chaînes reste inchangé. Ces propriétés structurales sont l'expression de la force de la liaison covalente W-O. Enfin, si la spectroscopie Raman n'apporte pas de preuves d'une forte distorsion de la structure dans ces composés affectant la symétrie locale, les affinements des analyses PDF avec le modèle  $\text{MnWO}_4$  montrent que les composés dont le taux de substitution est proche du changement de phase présentent des structures locales très distordues.

Concernant les propriétés magnétiques de la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  monoclinique, deux types de comportements sont visibles à partir des courbes de susceptibilité. D'une part, les composés pour  $x \leq 0.15$  présentent des courbes de susceptibilité caractéristiques d'un comportement antiferromagnétique qui ressemble à celui de  $\text{MnWO}_4$ , et ce, malgré la perte de l'accident de susceptibilité à  $T_1$  dès  $x = 0.05$ . Il y a donc mise en place, en dessous de la température de Néel, d'ordres AFM non-colinéaires, probablement de type AF3 et/ou AF2. D'autre part, les composés pour  $0.15 < x \leq 0.25$  présentent des courbes de susceptibilité qui s'éloignent significativement de l'allure de celle de  $\text{MnWO}_4$ . Ces deux types de comportements se retrouvent dans l'évolution des températures de transition magnétique avec le taux de dopage. En effet, malgré la disparition de la transition à  $T_1$ , les températures de transition  $T_N$  et  $T_{M2}$  augmentent linéairement avec  $x$  pour  $0 \leq x \leq 0.15$ , impliquant un renforcement des interactions magnétiques par la substitution. Pour les taux de substitution

plus élevés, la température  $T_N$  augmente drastiquement alors que  $T_{M2}$  décroît pour  $x = 0.20$  et disparaît pour  $x = 0.25$ . Néanmoins, l'évolution linéaire des températures de Weiss suggère que la brusque augmentation (diminution) de  $T_N$  ( $T_{M2}$ ) à partir de  $x = 0.20$  est plus liée à un changement de topologie ou d'anisotropie magnétiques qu'à une variation brutale de l'intensité des interactions. Les susceptibilités paramagnétiques et l'indice de frustration  $|\theta|/T_N$ , bien que décroissant avec  $x$ , sont compatibles avec la présence d'interactions AF magnétiques frustrées dans toute la gamme de solution solide monoclinique. Un ordre AFM non-colinéaire différent de ceux observés dans  $MnWO_4$  existe donc probablement dans les composés pour  $x > 0.15$ . Enfin, les mesures diélectriques montrent que la transition multiferroïque est conservée jusqu'à  $x \leq 0.10$ , malgré une forte diminution de l'intensité du pic de permittivité diélectrique avec  $x$ , et un possible nouvel effet magnéto-électrique, différent de celui de  $MnWO_4$ , apparaissant pour  $x > 0.15$ .

Pour compléter cette étude des composés  $Mn_{1-x}Cu_xWO_4$ , des mesures EXAFS ont été envisagées pour préciser l'environnement local des cations  $Mn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ . Une simulation des signaux EXAFS de  $MnWO_4$  et  $CuWO_4$  a montré que ces signaux sont trop peu déphasés [S. Belin, communication privée] pour espérer obtenir des informations analysables. Il serait également intéressant d'étudier plus en détail l'éventuel nouveau couplage magnéto-électrique présent pour  $x = 0.20$  et  $x = 0.25$ , pour l'instant inconnu. Pour cela, la détermination de la structure magnétique à basse température par diffraction des neutrons serait sans doute nécessaire. D'autre part, il reste à explorer les matériaux de la solution solide dans le domaine triclinique. Des mesures magnétiques préliminaires ont été enregistrées pour ces matériaux à la fin de ce travail mais restent à analyser.

Le but de notre deuxième projet de recherche était de synthétiser des nanoparticules cristallines de  $MnWO_4$  d'une taille inférieure à 100 nm, afin d'en étudier les propriétés magnétiques et diélectriques. La première étape de ce projet était donc, d'obtenir ces nanoparticules de manière reproductible, de déterminer leur formule chimique avec le plus de précision possible et de caractériser leur structure cristalline. Une étude bibliographique a révélé que la voie hydrothermale permet d'obtenir des nanoparticules, de formule reportée comme étant  $MnWO_4$ , à partir des précurseurs commerciaux  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  et  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  en milieu aqueux. Les morphologies des nanoparticules peuvent être finement contrôlées en jouant notamment sur le pH initial de synthèse. Deux types de nanoparticules ont ainsi été obtenues ; des nanoparticules du composé hydro-A, en forme de galets, et des nanoparticules du composé hydro-B, en forme de bâtonnets. Les résultats complémentaires des analyses élémentaires et des analyses thermiques ont permis de proposer une formule pour chacun de ces composés. Notre étude a révélé que, contrairement à ce qui est souvent énoncé dans la littérature, les formules des nanoparticules sont du type  $MnWO_4 \cdot xH_2O$ , avec  $x = 0.3$  pour hydro-A et  $x = 0.15$  pour hydro-B. Néanmoins, des pics caractéristiques d'eau de cristallisation, mais également de groupements hydroxyles, sont visibles par spectroscopie proche IR, la proportion de l'un et de l'autre étant malheureusement impossible à déterminer. La DRX a confirmé que ces composés possèdent une structure cristalline wolframite, proche de celle de  $MnWO_4$  malgré une petite dilatation de la maille, plus importante pour le composé hydro-A que pour hydro-B. L'affinement des diffractogrammes par la méthode de Rietveld

ainsi que la microscopie électronique ont confirmé les deux morphologies, et les images MET ont même permis de déterminer que l'axe d'anisotropie des bâtonnets correspond à la direction cristallographique *c*. La taille des galets est donc d'environ 80 nm sur une épaisseur de 60 nm et la taille des bâtonnets d'environ 45 nm sur une section d'environ 20 nm. Les analyses PDF montrent une structure locale identique à celle de  $\text{MnWO}_4$ . Les spectres en IR moyen sont comparables à ceux présentés dans la littérature. Un traitement thermique à 400°C a ensuite été effectué sous air pour les poudres hydro-A et hydro-B. Les poudres ainsi obtenues, hydro-A-400 et hydro-B-400, ont été caractérisées selon la même démarche que celle utilisée pour les poudres hydro-A et hydro-B. Il a ainsi été prouvé que, tout en conservant la morphologie et la taille des nanoparticules avant traitement thermique, ces poudres sont toutes deux de formule  $\text{MnWO}_4$ . D'autre part, la dilatation de la maille observée précédemment disparaît après traitement thermique, ce qui prouve que cette dilatation n'était pas due à la taille des particules mais bien à leur état d'hydratation/hydroxylation.

Le critère prédominant pour l'obtention de l'une ou l'autre de ces morphologies, galet ou bâtonnet, est la nature du précipité intermédiaire qui se forme à pression atmosphérique lors de la réaction entre  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , avant le traitement hydrothermal. En effet, à  $\text{pH} = 7$ , il est possible d'isoler deux types de composés précurseurs des nanoparticules ; le composé A et le composé B. Le composé A est instable dans sa solution mère et évolue au cours du temps en composé B en consommant des ions  $\text{Mn}^{2+}$  présents en solution et en libérant des protons. Néanmoins, malgré une probable tendance à la déshydratation après filtration, le composé A n'évolue pas en composé B une fois isolé de sa solution. Les formules de ces composés ont été déterminées par les mêmes méthodes que pour les composés hydro-A et hydro-B. La formule du composé A serait  $\text{Mn}_{0.8}\text{WO}_{3.6}(\text{OH})_{0.4} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et celle du composé B  $\text{MnWO}_4 \cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ . Pour ce dernier, les spectres de proche IR ont prouvé la présence d'eau de cristallisation et de groupements hydroxyles. Si le composé A semble être absent de la littérature, le composé B a été observé et pourrait être un matériau lamellaire. Les spectres de moyen IR des composés A et B ne sont comparables ni entre eux, ni à celui de  $\text{MnWO}_4$ . La DRX a révélé que le composé A ne semble à prime abord pas cristallin, et que le composé B ne possède pas la même structure que  $\text{MnWO}_4$  et ne correspond, à notre connaissance, à aucune autre structure cristalline reportée dans la littérature. Les analyses PDF ont, au contraire de la DRX classique, apporté de nombreuses informations. La première, obtenue par affinement de la PDF du composé A avec le modèle  $\text{MnWO}_4$ , est que le composé A est composé d'entités nanométriques de  $1.3 \pm 0.3$  nm de diamètre dont la structure cristallographique est déjà celle de  $\text{MnWO}_4$ . La deuxième information, obtenue par comparaison avec les PDF partielles de  $\text{MnWO}_4$ , est que le composé B est composé d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  et  $\text{WO}_6$  et que les pics correspondant aux distances interatomiques le long de l'axe cristallographique *b* dans  $\text{MnWO}_4$  ont une intensité moindre dans le composé B. Ceci serait cohérent avec l'hypothèse d'une structure en feuillets, qui se propagent parallèlement au plan *ac*. La spectroscopie XANES a confirmé l'environnement octaédrique des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{W}^{6+}$  dans les deux composés. Enfin, les mesures de susceptibilité magnétique des composés A et B révèlent des comportements très différents de celui de  $\text{MnWO}_4$  massif bien que les constantes de Curie soient compatibles avec la présence d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S=5/2$ ) et d'ions  $\text{W}^{6+}$  ( $S=0$ ) dans les proportions déterminées par analyses élémentaires.

Les températures de Weiss révèlent, elles, la présence d'interactions AF moins fortes et/ou moins nombreuses que dans  $\text{MnWO}_4$ .

Les propriétés magnétiques des poudres hydro-A, hydro-B, hydro-A-400 et hydro-B-400 présentent, au contraire, de nombreuses similitudes avec celles de  $\text{MnWO}_4$ . Les constantes de Curie et les températures de Weiss sont équivalentes, à l'erreur près, à celle de  $\text{MnWO}_4$ , exception faite du composé hydro-A. La température de Weiss de ce dernier indique des interactions AF légèrement moins fortes et/ou moins nombreuses que dans  $\text{MnWO}_4$ , ce qui peut être directement lié à la présence de molécules d'eau de cristallisation et/ou groupements hydroxyles dans la structure. Dans le domaine des transitions de phases magnétiques de  $\text{MnWO}_4$ , les comportements des poudres nanométriques dépendent de la morphologie. Chacune d'entre elles présente cependant un maximum quelque peu « arrondi » correspondant à une transition magnétique à environ 12 K (équivalent de  $T_2$  pour  $\text{MnWO}_4$ ), stable sous champ alternatif de fréquence variable. En accord avec la différence entre les températures de Weiss  $\theta$ , la température de transition est légèrement plus faible pour hydro-A (11 K). La différence entre les morphologies se situe à basse température. Un phénomène particulier apparaît pour les bâtonnets uniquement (hydratés ou non), et lorsque les susceptibilités sont mesurées sous faible champ magnétique (inférieur ou égal à 100 G). Il s'agit d'un accident de susceptibilité apparaissant à  $\approx 6$  K dont la position varie avec la fréquence d'un très faible champ alternatif comme dans le cas d'une transition de type verre de spins.

Les essais de densification des nanoparticules ont permis d'obtenir des pastilles pour des températures comprises entre 300°C à 520°C, sous une pression de 450 MPa, sans affecter ni la taille, ni la morphologie des nanoparticules, grâce à l'utilisation du procédé SPS. La compacité de ces pastilles augmente avec la température de palier. D'autre part, la comparaison des pastilles obtenues à partir des poudres hydro-A et hydro-B avec celles obtenues à partir des poudres hydro-A-400 et hydro-B-400 montre que le départ (même partiel) des molécules d'eau de cristallisation et des groupements hydroxyles favorise la densification par procédé SPS. Les mesures de susceptibilités magnétiques (dc et ac) de ces pastilles sont identiques à celles des poudres non-densifiées hydro-A-400 et hydro-B-400. D'autres pastilles ont été obtenues à 600°C sous 110 MPa, mais les observations par microscopie électronique et leurs susceptibilités magnétiques révèlent une dégradation des particules. Les mesures diélectriques présentent un unique pic de capacitance à 12 K pour toutes les pastilles, y compris celles obtenues à 600°C. Les pastilles, d'une compacité de 57 % minimum à 82 % maximum, ont toutes le comportement d'un composé multiferroïque de type II.

Les résultats obtenus répondent donc positivement à la question initiale: une nanoparticule cristalline de  $\text{MnWO}_4$  de taille inférieure à 100 nm est-elle toujours multiferroïque ? Il a même été déterminé que la température de transition multiferroïque était conservée à 12 K bien que la transition à  $T_1$  semble avoir disparu. Néanmoins, il reste des zones d'ombre dans cette étude des nanoparticules. Tout d'abord, la structure cristallographique du composé B reste à l'état d'hypothèse. Des résultats EXAFS, en cours de traitement, pourraient nous apporter des éléments de réponse pour ce composé. Il serait

également intéressant de tenter de le densifier à des températures inférieures à 200°C, voire même grâce à un simple pressage à froid puisqu'il a été montré que des pastilles, obtenues par SPS, de compacité très faible présentaient tout de même un pic de permittivité. En effet, si ce matériau possède des feuillets où l'alternance des chaînes  $\text{MnO}_4$  et  $\text{WO}_4$  est conservée, il est envisageable qu'un couplage magnéto-électrique puisse exister. Ce matériau serait alors une base d'étude prometteuse pour la création de multiferroïques hybrides.

Les comportements magnétiques des composés hydro-B et hydro-B-400 restent également à comprendre. En effet, ces matériaux semblent associer un comportement magnétique de type microscopique, avec une transition magnétique à 12 K, et un autre comportement de type nanométrique avec une transition verre de spins à 6 K. Cette association pourrait être la conséquence d'un effet cœur-écorce apparaissant lors de l'augmentation du rapport surface sur volume. Mais il pourrait également s'agir d'effets plus fins et complexes.

Mes travaux de thèse ont donc permis d'apporter de nouveaux éléments de compréhension de ses propriétés multiferroïques du matériau  $\text{MnWO}_4$ . Un des résultats les plus importants est que la mise en place de l'hélice de spin, et donc l'apparition de la polarisation électrique, est uniquement dépendante de la structure magnétique.





# Annexes



## Annexe I : PDF - fonction de distribution de paires

La fonction de distribution de paires, PDF, a longtemps été uniquement utilisée pour caractériser l'ordre local des structures amorphes, telles que les verres ou les liquides.<sup>[1-3]</sup> Mais récemment, son utilisation s'est étendue aux matériaux cristallins ainsi qu'à l'étude de cas intermédiaires complexes.<sup>[4,5]</sup> Expérimentalement, la fonction de distribution de paires est obtenue par transformée de Fourier (TF) d'un diffractogramme de poudre, permettant l'obtention de ce qui peut être considéré comme un histogramme des distances interatomiques à l'intérieur d'un matériau. Sur les diffractogrammes de poudre, il est difficile, voire impossible, d'étudier le désordre local d'un composé par analyse directe. En effet, bien que de nombreuses informations puissent être obtenues par affinement des diffractogrammes de poudre de matériaux cristallins par la méthode de Rietveld, seule l'ordre à longue distance de ces composés est alors considéré. Pour les matériaux amorphes, aucune information ne peut être extraite d'un diffractogramme sans passer par la PDF qui permet de s'affranchir de toute notion de plans atomiques. Il a été démontré que, pour les composés cristallins et les cas intermédiaires, l'ordre local accessible par la PDF pouvait être très différent de l'ordre à longue distance, amenant ainsi des éléments de compréhension à l'apparition de propriétés jusqu'alors mal comprises.<sup>[6]</sup> Mais cette technique n'est pas qu'une sonde locale et est très complémentaire de mesures XAS par exemple. En effet, la PDF, qui n'est pas sélective vis à vis d'un élément contrairement au XAS, permet l'étude d'une structure aussi bien à courte qu'à longue distances.

Nous utilisons dans cette thèse le formalisme de la fonction de distribution de paires réduite  $G(r)$  développée par Billinge et Proffen pour les structures cristallines.<sup>[4-7]</sup> La première variable à définir est l'intensité diffusée normalisée  $S(Q)$  selon l'expression :

$$S(Q) - 1 = \frac{\frac{I(Q)}{N} - \langle |b|^2 \rangle}{|\langle b \rangle|^2} \quad (1)$$

où  $I$  est l'intensité diffractée cohérente (intensité corrigée de la diffusion de Compton, de la fluorescence et de la contribution du porte-échantillon...),  $N$  le nombre d'atomes et  $\langle b \rangle$  le facteur de diffusion moyen de l'échantillon. En effet, c'est cette variable qui est utilisée dans la transformée de Fourier pour obtenir la PDF ou fonction  $G(r)$  expérimentale selon :

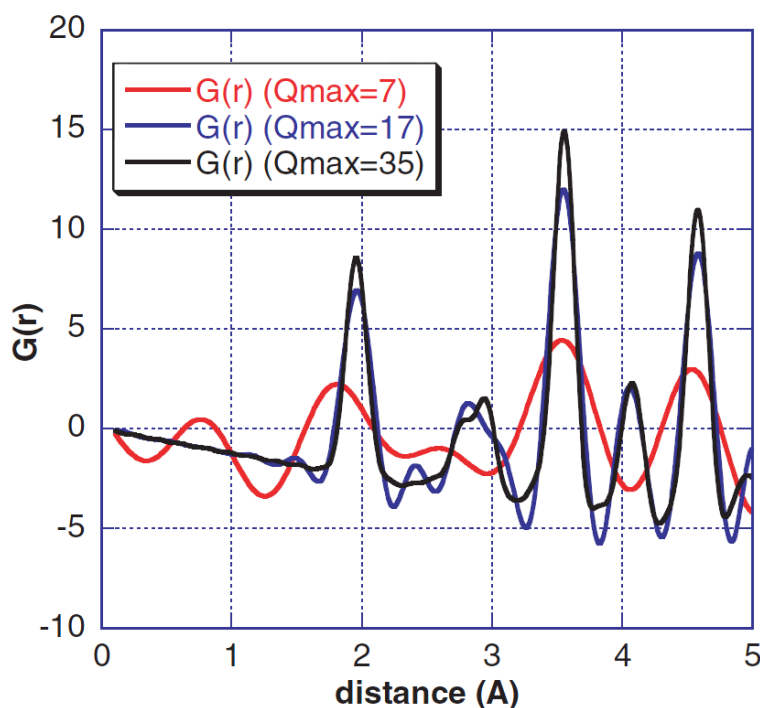
$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (2)$$

où  $\rho_0$  est la densité numérique du composé, soit le nombre d'atomes par unité de volume et  $\rho(r)$  la densité de paires d'atomes à la distance  $r$  et diffusée normalisée. Le vecteur de

diffusion  $Q$  doit être choisi le plus grand possible. En effet, la valeur de  $Q_{max}$  détermine la qualité de la PDF comme montré sur la Figure 1. Plus  $Q_{max}$  est élevé, meilleure est la qualité de la PDF car les effets de coupure de la TF sont limités par un grand vecteur de diffusion. Or  $Q_{max}$  est inversement proportionnel à la valeur de la longueur d'onde utilisée selon l'équation :

$$Q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda \quad (3)$$

Il est donc important d'utiliser une source produisant des rayons X une petite longueur d'onde ainsi que de réaliser un enregistrement jusqu'à de très grands angles. C'est la raison pour laquelle il a longtemps été considéré qu'une PDF de bonne qualité ne pouvait être obtenue qu'à partir d'un diffractogramme enregistré sur de grands instruments. Pourtant, la longueur d'onde d'une source Mo ( $\lambda \approx 0.71 \text{ \AA}$ ) est tout à fait adaptée et accessible aux instruments de laboratoire.  $Q_{max}$  est alors d'environ  $17 \text{ \AA}^{-1}$  pour un angle de diffraction maximum de  $150^\circ$  en  $2\theta$ , ce qui semble conduire à une résolution suffisante pour l'interprétation d'une PDF (Figure 1). La largeur des pics représente la distribution d'une distance donnée autour d'une valeur moyenne. Cette distribution peut être uniquement due à la vibration des liaisons induite par l'énergie thermique mais elle peut également être liée à un désordre structural. D'autre part, le volume de poudre doit être suffisamment important pour éviter toute contribution du support en géométrie Bragg-Brentano qui est celle que nous avons choisie pour ce travail. En effet, la contribution du support, généralement amorphe, peut être négligée en DRX classique alors qu'il peut induire des pics indésirables en PDF.



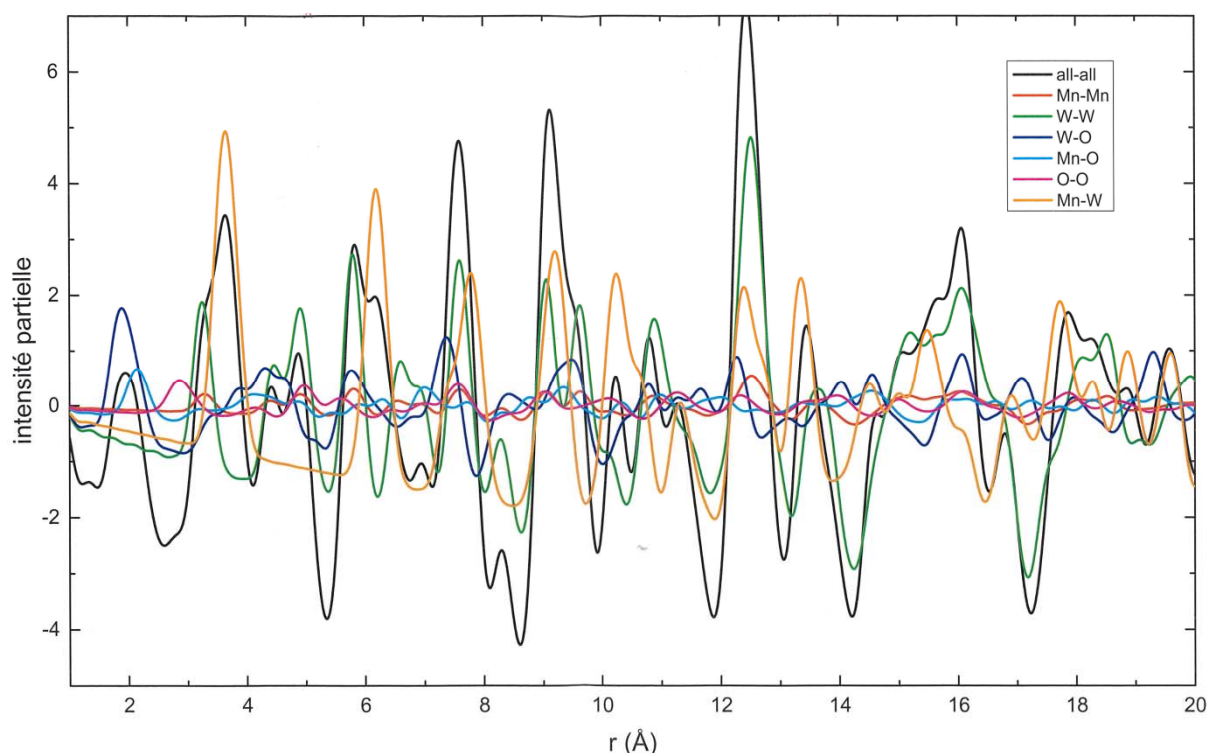
**Figure 1. Comparaison de PDF simulées pour des valeurs différentes de  $Q_{max}$ , la première ( $7 \text{ \AA}^{-1}$ ) correspond à une source Cu, la deuxième ( $17 \text{ \AA}^{-1}$ ) à une source Mo et la troisième ( $35 \text{ \AA}^{-1}$ ) à une source uniquement accessible au synchrotron.**

Il est également possible de calculer une PDF à partir d'un modèle structural grâce à la formule<sup>[8]</sup> :

$$G_c(r) = \frac{1}{r} \sum_i \sum_j \left[ \frac{b_i b_j}{\langle b \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r \rho_0 \quad (4)$$

où  $b_i$  et  $b_j$  sont les pouvoirs diffusants de l'atome  $i$  et  $j$  respectivement,  $\langle b \rangle$  étant le facteur de diffusion moyen de l'échantillon. Ces atomes sont séparés par la distance  $r_{ij}$ .

$\delta$  étant la fonction de Dirac, lorsque la valeur de  $r$  correspond à celle de  $r_{ij}$ , un pic apparaît. L'intensité de ce pic sera proportionnelle au pouvoir diffusant des atomes  $i$  et  $j$ . Elle dépendra également du nombre de paires d'atomes séparées par cette distance. Les contributions des différentes paires d'atomes d'un matériau se superposent mais il est possible de visualiser la contribution d'un seul type de paires d'atomes grâce au calcul de PDF partielles. Un exemple de ce type de calculs, utilisé dans le chapitre III est donné Figure 2. Il est notamment possible de simuler ce type de diagramme en choisissant un vecteur de diffusion  $Q_{max}$  équivalent à celui de l'expérience et en utilisant des paramètres de déplacement atomique raisonnables pour tous les atomes. On obtient ainsi des PDF dont la résolution et la largeur de pic sont comparables à celles de la PDF expérimentale.



**Figure 2. PDF totale (en noir) et partielles de MnWO<sub>4</sub>.**

Des outils informatiques, tels que PDFgui<sup>[9]</sup>, ont été développés pour réaliser un affinement structural à partir de la PDF expérimentale et de la PDF calculée à partir d'un modèle, en optimisant les paramètres par moindre carré. Ce traitement des données peut être comparé à un affinement de type Rietveld mais dans l'espace direct.<sup>[7]</sup> Il existe une autre grande méthode de modélisation d'une structure à partir de sa PDF expérimentale grâce à la création d'un modèle structural dans lequel les atomes sont distribués de manière plus ou

moins aléatoire mais elles n'a pas été utilisée au cours de cette thèse et ne sera donc pas décrite ici.<sup>[8]</sup>

En conclusion, l'analyse PDF est un outil très complémentaire de la DRX classique. L'utilisation qui en a été faite lors de cette thèse illustre bien les différents contextes dans lesquels les informations qu'elle apporte peuvent faire une réelle différence. En effet, lors de l'étude de la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  dans le domaine monoclinique, les matériaux considérés étaient bien cristallisés et de taille micrométrique. L'affinement des PDF obtenues pour ces matériaux avec le modèle structural  $\text{MnWO}_4$  a révélé un désordre local très important pour les taux de substitution les plus élevés, expliquant un élargissement de certains pics visible en DRX classique et jusqu'alors incompris malgré une caractérisation poussée de ces échantillons. Au contraire, l'étude des nanoparticules  $\text{MnWO}_4$  et de leurs précurseurs solides a nécessité une analyse PDF différente. En effet, le composé A était « amorphe » vu de la DRX classique et le composé B possédait une structure différente de celle de  $\text{MnWO}_4$  impossible à modéliser. Seule la PDF nous a permis de déterminer la structure wolframite du composé A ainsi que la taille moyenne des cristallites. Concernant le composé B, bien que sa structure exacte reste inconnue, l'environnement octaédrique des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{W}^{6+}$  a été déterminé par l'analyse PDF. D'autre part, l'utilisation des PDF partielles calculées a permis de formuler l'hypothèse d'une structure en feuillet s'étendant dans le plan cristallographique *ac* du modèle  $\text{MnWO}_4$ .



## Références

- [1] K. Skold, D. L. Price, *Methods of Experimental Physics: Neutron Scattering*, Academic Press, **1986**.
- [2] Y. Waseda, others, *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill New York, **1980**.
- [3] D. L. Price, in *Proc. Meet. Sch. Neutron Appl. Mater. Sci. Eng. At. Energy Can.*, **1994**.
- [4] T. Egami, S. J. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*, Elsevier, **2003**.
- [5] T. Proffen, S. J. L. Billinge, T. Egami, D. Louca, *Z. Für Krist. J. Struct. Phys. Chem. Asp. Cryst. Mater.* **2003**, 218, 132–143.
- [6] S. J. L. Billinge, T. Egami, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 14386–14406.
- [7] T. Proffen, S. J. L. Billinge, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 572–575.
- [8] P. Bordet, in *Collect. Société Fr. Neutron.*, EDP Sciences, **2008**, pp. 139–147.
- [9] C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen, S. J. L. Billinge, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, 19, 335219.



# Annexe II : Etude du composé B à température variable

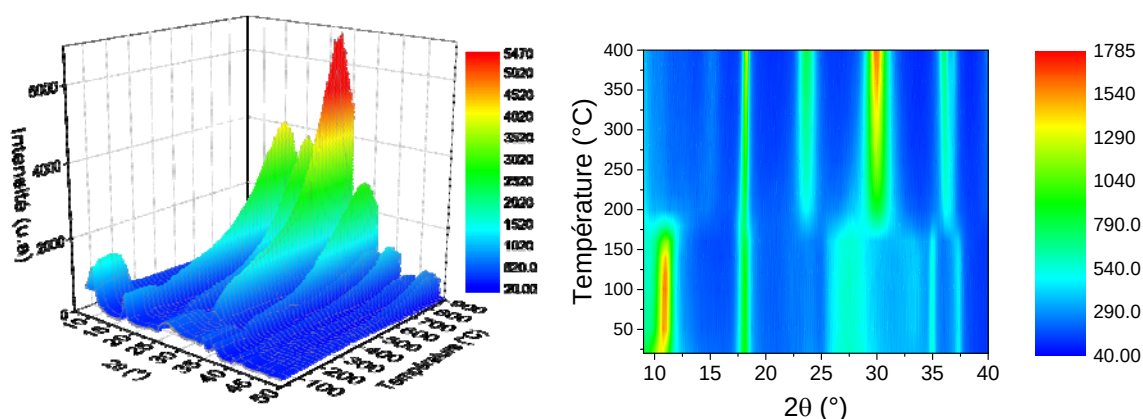
## Sommaire

|                                                                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>I – Etude structurale in situ à température variable .....</b>                                                          | <b>156</b> |
| <b>II – Caractéristiques structurales et propriétés magnétiques du composé B après traitements thermiques à l’air.....</b> | <b>160</b> |
| <b>II-1 Diffraction des rayons X des matériaux obtenus par traitements thermiques du composé B.....</b>                    | <b>160</b> |
| <b>II-2 Mesures de susceptibilité magnétique des matériaux obtenus par traitements thermiques du composé B .....</b>       | <b>163</b> |
| II-2-1 Domaine paramagnétique .....                                                                                        | 163        |
| II-2-2 Domaine des transitions de phases magnétiques de $\text{MnWO}_4$ .....                                              | 165        |
| <b>III – Conclusion .....</b>                                                                                              | <b>167</b> |

Les analyses thermiques du composé B, présentées chapitre III, montrent une déshydratation et déshydroxylation complète du composé B à environ 180°C. Cette déshydratation, également associée à un pic exothermique à 230°C laisse supposer la formation d'une phase wolframite  $\text{MnWO}_4$  à cette température. Pourtant, un large pic exothermique est visible à environ 580°C. S'agit-il simplement d'une augmentation de la cristallinité du matériau ou de la cristallisation d'une nouvelle phase ? Pour répondre à cette question, deux approches ont été choisies et comparées. La première consiste à étudier les transformations structurales du composé B par diffraction des rayons X à température croissante in situ. La deuxième consiste à effectuer des traitements thermiques, sous air et avec refroidissement lent, du composé B. Les températures de traitement thermique ont été choisies à partir des résultats de la DRX en température variable et des analyses thermiques. Les composés ainsi obtenus ont été caractérisés par DRX et mesures de susceptibilités magnétiques.

### **I – Etude structurale in situ à température variable**

Les échantillons ont été analysés avec un diffractomètre D8 Advance (géométrie de type Bragg-Brentano), équipé d'une chambre haute température Anton Paar XRK 900. Les mesures ont été effectuées avec un tube RX muni d'une anode en Cu, une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Le diffractomètre possède un détecteur rapide à gaz à une dimension (détecteur « Vantec ») dont la gamme angulaire d'acquisition a été restreinte à 3° en 2 $\theta$  afin d'améliorer la résolution des diagrammes. Un diffractogramme a été enregistré tous les 20°C, de la température ambiante jusqu'à 900°C, avec un palier d'une heure à chaque température. Les diffractogrammes obtenus grâce à cette technique sont représentés en fonction de la température à gauche Figure 1.

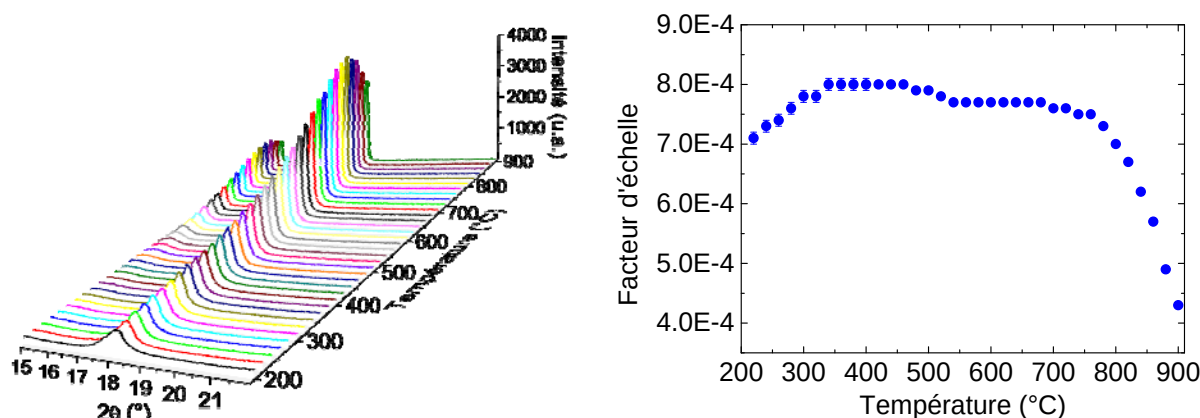


**Figure 1. A gauche : Diffractogrammes du composé B obtenus par DRX en fonction de la température. A droite : Représentation de ces diffractogrammes sous forme de diagramme en 2 dimensions dans la gamme de température du changement de structure cristalline. Les échelles de couleurs représentent l'évolution des intensités.**

Un changement de structure est bien visible à température modérée. Afin de mieux appréhender ce phénomène, les diffractogrammes dans ce domaine de température ont été

représentés en 2D avec une échelle de couleurs pour les intensités. Le changement de phase est bien visible entre 180°C et 200°C, confirmant les résultats des analyses thermiques. D'autre part, la structure présente à  $T > 180^\circ\text{C}$  est bien de type wolframite. Deux autres phénomènes sont discernables sur le graphique à gauche Figure 1. Tout d'abord, la hauteur des pics augmente avec la température jusqu'à 800°C, ce qui est attendu lorsque la cristallinité d'un composé augmente. Mais, pour des températures supérieures, les hauteurs des pics décroissent. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le changement de densité entre le composé B (3.15) et  $\text{MnWO}_4$  (7.2) entraînant une diminution drastique du volume de poudre mesuré. Mais le changement de phase ayant lieu bien avant la décroissance des maxima des pics, cette explication seule n'est pas satisfaisante. L'évolution de la hauteur des pics évoque une augmentation de la cristallinité du matériau mais également de la taille des grains. Or, si le volume de poudre est déjà très affecté par le changement de phase, la croissance des grains par diffusion augmente encore la contraction de la poudre dans le porte-échantillon. Il est donc possible que la décroissance des hauteurs des pics à partir de 800°C soit directement liée au volume de poudre mesuré. Le deuxième phénomène remarquable concernant la hauteur des pics de la phase wolframite est le caractère non-linéaire de son évolution. Un changement de pente est parfaitement discernable sur les pics les plus intenses. Or ce changement de pente a lieu autour de 580°C, la température du phénomène exothermique inexpliqué. Le fait que l'augmentation de l'intensité de diffraction en fonction de la température soit plus forte pour  $T > 580^\circ\text{C}$  est un argument en faveur de l'hypothèse d'une augmentation de la cristallinité du matériau.

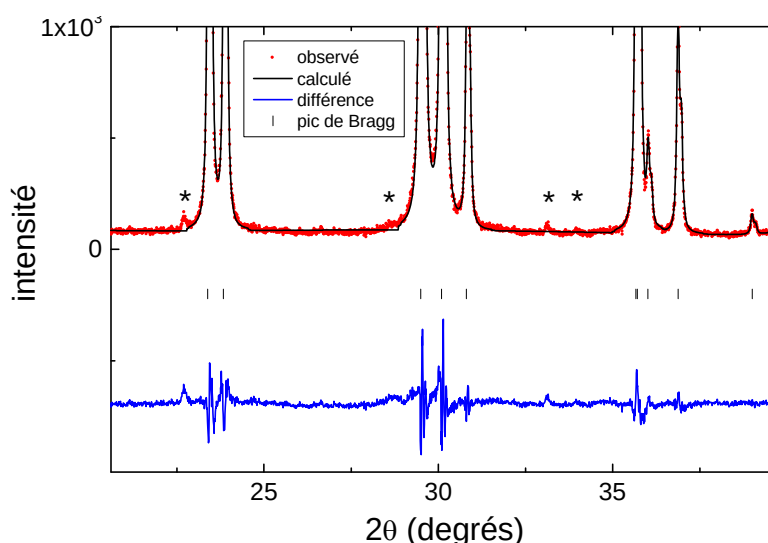
L'affinement par la méthode de Le Bail de chaque diffractogramme apporte néanmoins de nouveaux éléments. Tout d'abord, rappelons que l'intensité d'un pic n'est pas la hauteur du pic mais la surface sous ce pic. Elle est directement liée au facteur d'échelle et au pouvoir diffusant des atomes. Ces valeurs sont invariantes pour un matériau donné et c'est pourquoi l'augmentation de la taille des grains en température affecte la hauteur des pics mais, ces derniers s'affinant, pas leur intensité. Or, le facteur d'échelle des composés en fonction de la température (Figure 2), extrait des affinements Le Bail varie.



**Figure 2. Diffractogrammes du composé B obtenus par DRX à température variable et variation thermique du facteur d'échelle.**

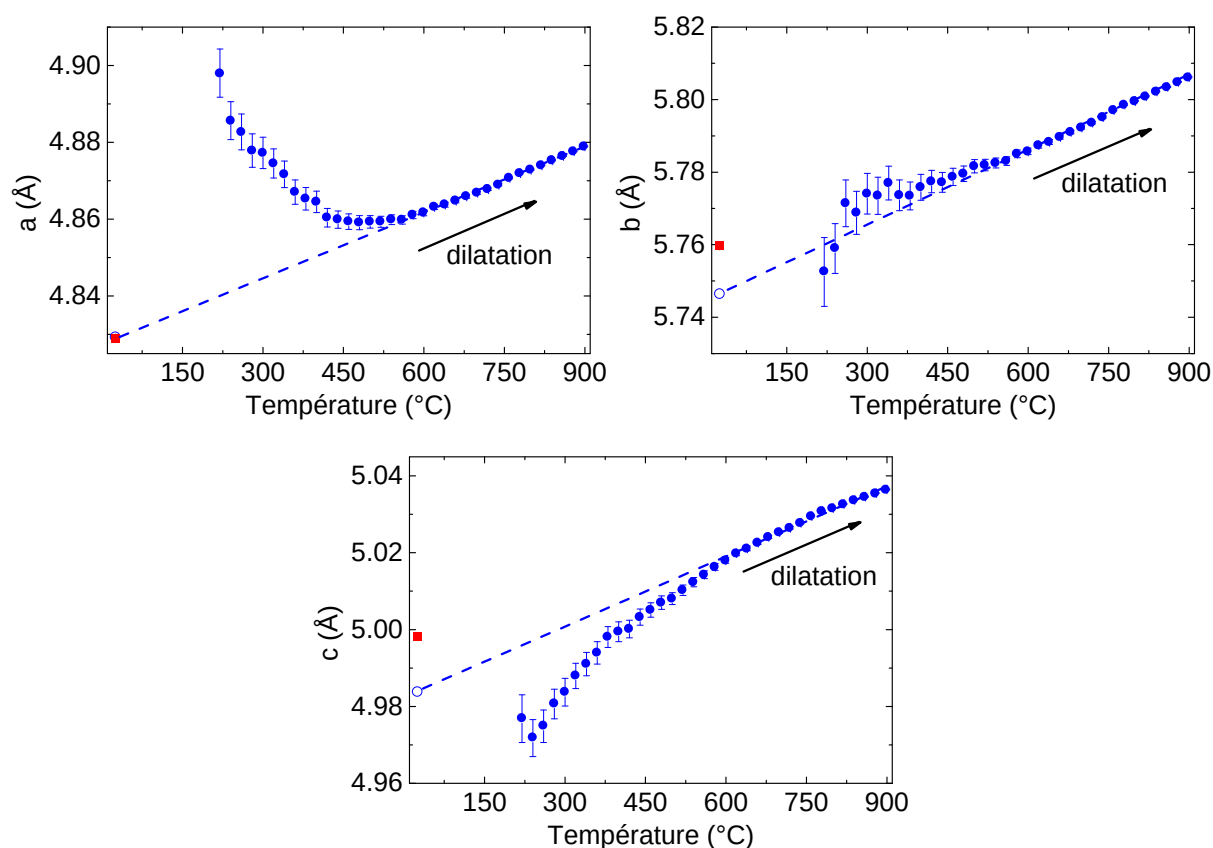
L'augmentation initiale de ce facteur, entre 200 et 400 °C environ suggère la formation d'une phase cristalline. Il est donc possible que les composés situés dans cette gamme de température ne soit en réalité pas tout à fait  $\text{MnWO}_4$ . Le plateau observé à partir de 400°C est cohérent avec cette hypothèse, le matériau obtenu serait alors stable. Mais une légère décroissance du facteur d'échelle est observée autour de 500°C. A ce stade, ce phénomène reste inexpliqué. Un nouveau plateau est observable de 540°C à 740°C environ. Pour des températures plus élevées, la valeur du facteur d'échelle chute drastiquement. L'explication la plus probable de ce comportement est la décrépitation de la poudre à haute température. La chute du facteur d'échelle apparaît autour de 740 °C ; pourtant la hauteur des pics ne semble affectée qu'à partir de 840°C (Figure 2). Cette observation est cohérente avec une compétition entre la croissance des grains à haute température et la perte d'une partie de la poudre par décrépitation.

Les affinements des diagrammes mettent également en évidence l'apparition de pics d'impuretés sur le diffractogramme à 600°C. Ces pics ont pu être attribués à une phase secondaire de formule  $\text{WO}_{2.9}$  grâce au logiciel EVA. Dans ce matériau, 0.2 ions  $\text{W}^{6+}$  sont réduits en ions  $\text{W}^{5+}$  par unité formulaire.<sup>[1]</sup> Les pics caractéristiques de cette phase demeurent bien visibles jusqu'à la température de 860°C (Figure 3). Le diffractogramme enregistré à cette température présente une phase unique de type wolframite. A ce stade, il est tout à fait possible d'imaginer qu'une phase  $\text{WO}_3$ , présente dès 200°C, a été réduite en  $\text{WO}_{2.9}$  à 600°C. Dans ce cas, sachant que le rapport Mn/W est égal à 1 dans le composé B initial, il est plus que probable qu'un oxyde de manganèse de formule  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  était également présent bien qu'indiscernable. Dans ce type d'oxyde, l'état d'oxydation +II du manganèse est favorisé lorsque la température augmente. Cette caractéristique nous permet de formuler l'hypothèse qu'à des températures proches de 860°C, une phase de type MnO (l'oxyde de manganèse stable à cette température à l'air) a réagi avec la phase  $\text{WO}_{2.9}$  pour former *in fine*  $\text{MnWO}_4$ . Dans cette hypothèse, le matériau final contiendrait une faible proportion d'ions  $\text{W}^{5+}$  et de fait une légère sous stœchiométrie en oxygène pour conserver la neutralité du composé.



**Figure 3. Affinement du diffractogramme à 800 °C avec le modèle  $\text{MnWO}_4$ . Les pics attribués à  $\text{WO}_{2.9}$  sont marqués par des étoiles.**

A partir des affinements par la méthode de Le Bail, il est également possible d'extraire les paramètres de maille des différents composés et de les tracer en fonction de la température (Figure 4). Deux domaines de température se distinguent sur ces diagrammes. Le premier est compris entre 220°C et 580°C et le deuxième entre 580°C et 900°C. Dans ce dernier, la variation linéaire des paramètres de maille en fonction de la température peut être attribuée à la dilatation thermique de la maille. L'interpolation de ces droites avec la température ambiante permet d'obtenir les paramètres de maille attendus pour ces matériaux à la température ambiante. Ces paramètres, excepté le paramètre  $a$ , sont inférieurs d'environ 0.2 % à la valeur des paramètres de maille de  $\text{MnWO}_4$  préparé par une méthode haute température. Les composés obtenus à partir de 580°C sont donc considérés comme étant  $\text{MnWO}_4$  de structure wolframite. Après avoir laissé refroidir la chambre de mesure, un diffractogramme a été enregistré à 25°C puis affiné par la méthode de Le Bail. Les paramètres de maille déterminés grâce à cet affinement sont égaux à l'erreur près à ceux du modèle  $\text{MnWO}_4$ , confirmant qu'après avoir été chauffé à 900°C, le composé B présente une structure cristalline équivalente à celle de  $\text{MnWO}_4$ .



**Figure 4. Paramètres de maille extraits des affinements du composé B par la méthode de Le Bail avec le modèle  $\text{MnWO}_4$   $P2/c$  en fonction de la température. Les paramètres de maille de  $\text{MnWO}_4$  à température ambiante ont été reportés en rouge sur les graphiques et le phénomène de dilatation thermique visible à haute température, représentée par une ligne pointillée, a été interpolée jusqu'à température ambiante. Les valeurs extrapolées des paramètres de maille à 25°C sont représentées par des cercles bleus.**

Les paramètres de maille déterminés pour des températures inférieures à 580°C s'écartent significativement de la droite de dilatation thermique. Seul le paramètre  $b$  semble présenter un comportement proche de celui attendu pour une dilatation linéaire. L'étude des paramètres de maille apporte donc une information primordiale à la compréhension de ce système, les composés formés entre 200°C et 580°C sont de type wolframite mais ne sont pas  $\text{MnWO}_4$ . Afin de mieux comprendre et étudier les différents matériaux qui se forment lorsque le composé B est chauffé à l'air, des matériaux ont été préparés par traitements thermiques du composé B à différentes températures, puis caractérisés par diffraction des rayons X et mesures de susceptibilité magnétique.

## **II – Caractéristiques structurales et propriétés magnétiques du composé B après traitements thermiques à l'air.**

Les traitements thermiques du composé B ont été effectués sous air avec un plateau de 15 h et avec des rampes de montée et descente en température de 100°C/h. Les composés obtenus sont donc considérés comme thermodynamiquement favorisés. Il est donc nécessaire de comparer attentivement les structures cristallines de ces composés à celles observées pendant l'expérience de DRX à température variable.

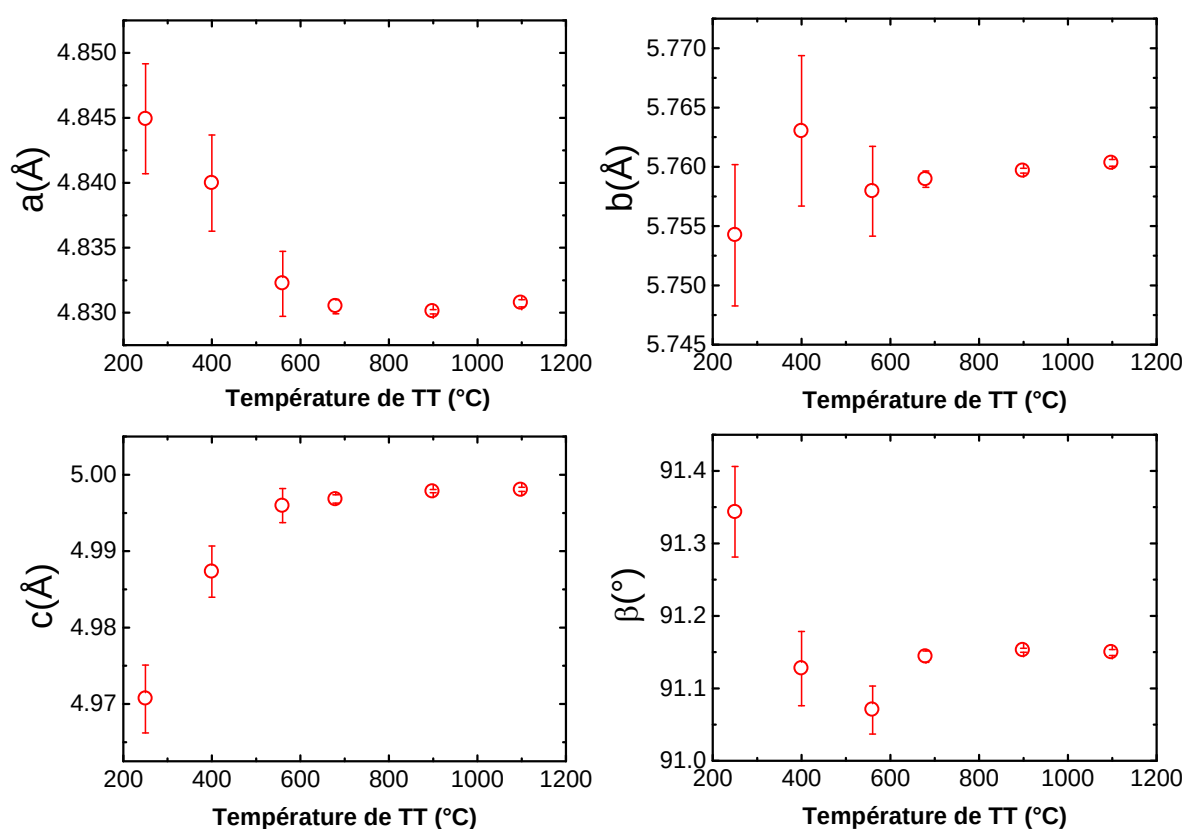
Sept températures de traitements thermiques différentes ont été choisies en fonction des résultats de l'ATG et de la DRX à température variable. Un traitement thermique du composé B a été fait, (i) à 100°C, avant le changement de phase entre la structure type composé B et la structure wolframite, (ii) à 250°C, juste après ce changement de phase (iii) à 400°C, soit une température située entre le changement de phase et l'apparition des composés  $\text{MnWO}_4$ . Les composés supposés isostructuraux de  $\text{MnWO}_4$  ont également été explorés grâce à des traitements thermiques à 560°C, 680°C, 900°C et 1100°C. Les composés ainsi obtenus ont été nommés à partir du composé de départ (le composé B) et de la température de traitement thermique. Ainsi, par exemple, le matériau obtenu à partir du traitement thermique de B à 100°C est appelé composé B-100.

### **II-1 Diffraction des rayons X des matériaux obtenus par traitements thermiques du composé B**

Le diffractogramme du composé B-100 est similaire à celui mesuré à 100°C en DRX à température variable. Ce résultat prouve que cette phase est thermodynamiquement stable. Sur le plan structural, en l'absence de modèle, il est impossible de tirer plus d'informations concernant cette phase. Les diffractogrammes de tous les autres composés obtenus par traitements thermiques du composé B ont pu être affinés par la méthode de Le Bail en utilisant les paramètres de maille et le groupe d'espace de  $\text{MnWO}_4$ . Les composés B-250, B-400, B-560 et B-680 présentent des diffractogrammes dont tous les pics sont attribuables à une phase unique de type wolframite. Or, la DRX à température variable a révélé la formation d'une phase secondaire  $\text{WO}_{2.9}$  entre 600°C et 860°C. Le composé B-680 aurait donc pu

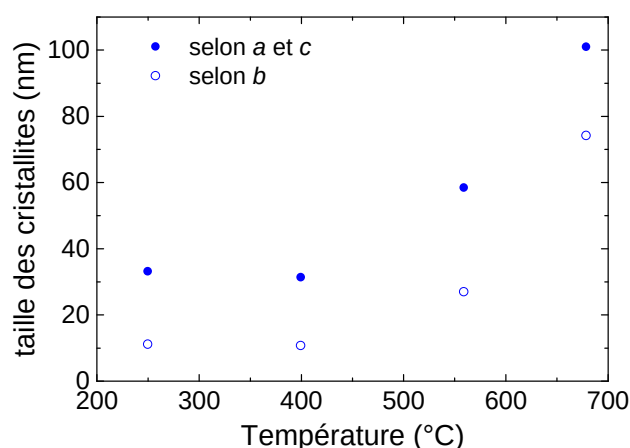


présenter des pics correspondant à cette phase secondaire mais il semble qu'un long palier en température suivi d'un refroidissement lent favorise la disparition de cette phase secondaire. Les diffractogrammes des composés B-900 et B-1100 présentent des pics asymétriques ce qui n'était pas le cas à 900°C en DRX à température variable. Ce phénomène pourrait révéler une phase secondaire proche de  $\text{MnWO}_4$ . Il est possible que l'augmentation de la durée du palier de température ait favorisé non pas la formation mais la croissance cristalline d'une phase secondaire, indétectable en DRX à température variable. Cette hypothèse est étayée par la différence entre tailles de cristallite extraites pour le diffractogramme enregistré à 900°C et celui du composé-B-900 enregistré à température ambiante. En effet, l'affinement par la méthode de Le Bail du premier révèle des cristallites d'environ 200 nm en moyenne alors que le même type d'affinement appliqué au deuxième diffractogramme révèle des cristallites de tailles supérieures ou égales à 500 nm. Si les cristallites d'une phase ont pu croître grâce au long palier en température, il est envisageable que, s'il y avait une phase secondaire indétectable jusque là, la taille de ses cristallites ait également crû. Le même raisonnement peut s'appliquer au composé B-1100 dont les cristallites ont une taille comparable ou supérieure à celle du composé B-900. Malgré ces phénomènes, les paramètres de maille de la phase unique ou principale, selon les composés, ont pu être déterminés. Ils sont reportés Figure 5 en fonction de la température de traitement thermique (TT).



**Figure 5. Paramètres de maille extraits des affinements par la méthode de Le Bail (avec le modèle  $\text{MnWO}_4$ ) des composés obtenus par traitement thermique (TT) du composé B à différentes températures.**

Des tendances similaires à celles observées lors de la DRX à température variable sont observables. En effet, tous les paramètres de maille sont équivalents à l'erreur près à ceux de  $\text{MnWO}_4$  pour une température de traitement thermique de  $560^\circ\text{C}$ . Ce résultat confirme que les composés qui se forment entre  $200^\circ\text{C}$  et  $560^\circ\text{C}$ , bien que possédant une structure de type wolframite, ne sont pas  $\text{MnWO}_4$ . Pour tenter de comprendre ce phénomène, les tailles de cristallites des composés obtenus entre  $250$  et  $680^\circ\text{C}$  ont également été tracées en fonction de la température de traitement thermique (Figure 6). Ils présentent tous des cristallites de type galets, plus fines selon  $b$ . Il est notable que le pourcentage d'anisotropie des cristallites ne varie pas de manière significative d'un composé à l'autre. Les cristallites des composés B-250 et B-400 semblent posséder des tailles et des morphologies équivalentes puis la taille moyenne des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de traitement thermique. Pour les composés B-900 et B-1100, les épaulements des pics, dus à la phase secondaire, empêchent une détermination précise de la morphologie de leurs cristallites. D'autre part, la taille moyenne de leur cristallite ne peut pas être estimée avec précision étant supérieure ou égale à  $500\text{ nm}$ , soit la limite supérieure de détermination de la taille des cristallites, cette taille ayant atteint la résolution instrumentale de notre diffractomètre de laboratoire.



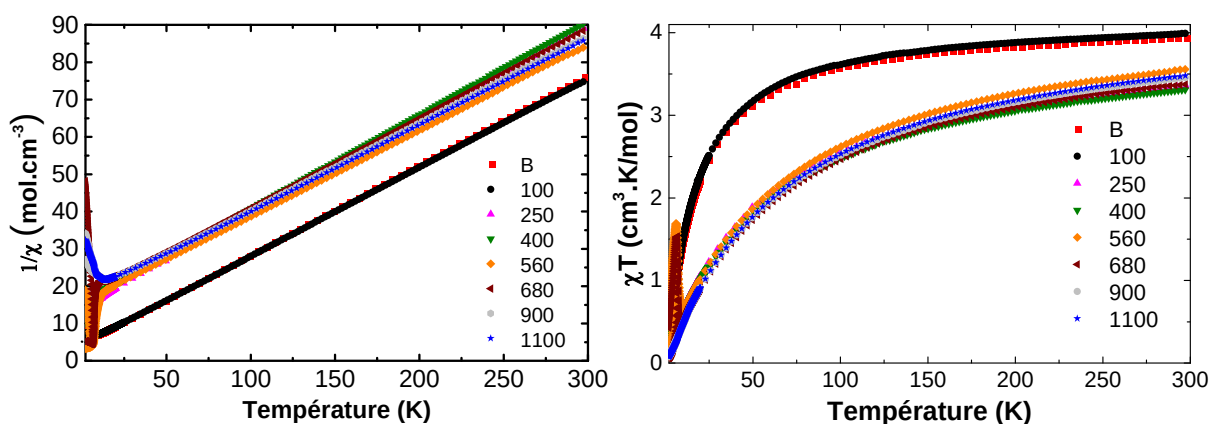
**Figure 6. Taille et anisotropie des cristallites issues des affinements par la méthode de Le Bail en fonction de la température de traitement thermique.**

Le fait que la taille et l'anisotropie des cristallites des composés B-250 et B-400 sont similaires, alors que leurs paramètres de maille ne le sont pas, montrent clairement que la taille nanométrique des cristallites n'est pas seule responsable des variations structurales dans ces composés. Malheureusement, la faible cristallinité de ces composés rend impossible un affinement par la méthode de Rietveld et l'étude structurale ne nous apportera donc pas plus d'informations. Néanmoins, la caractérisation de ces matériaux par mesures de susceptibilité magnétique, très sensibles notamment aux degrés d'oxydation des ions, peut apporter de nouveaux éléments de compréhension sur cette série de matériaux.

## II-2 Mesures de susceptibilité magnétique des matériaux obtenus par traitements thermiques du composé B

### II-2-1 Domaine paramagnétique

La susceptibilité magnétique des composés obtenus après traitements thermiques du composé B a été mesurée sous champ magnétique de 100 G en modes FC et ZFC. Les données ont été traitées différemment selon les températures de traitement thermique utilisées. En effet, la température de déshydratation du composé B issue des analyses thermiques se situe autour de 230°C. Cette température correspond également à l'apparition de la phase wolframite  $\text{MnWO}_4$  en DRX à température variable. La masse molaire considérée pour les composés B et B-100 correspond donc à celle du matériau hydraté  $\text{MnWO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . La masse molaire des composés obtenus à des températures supérieures à 230°C devraient donc être celle de  $\text{MnWO}_4$ . La détermination des constantes de Curie,  $C$ , à partir des courbes  $1/\chi = f(T)$  (Figure 7) valide ces hypothèses de masse molaire car chaque matériaux possède une constante de Curie cohérente avec un ion  $\text{Mn}^{2+}$  par formule unitaire, exception faite du composé B-240. La constante de Curie déterminée pour ce composé est significativement plus faible que celle des autres composés. Les données brutes de susceptibilité magnétique du composé B-240 ont donc été traitées à nouveau avec la formule  $\text{MnWO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en considérant différent taux d'hydratation. Ces essais révèlent que la valeur de la constante de Curie n'est similaire à celle des autres que pour un nombre de moles de molécules d'eau égal à 0.5 par mole de  $\text{MnWO}_4$ . Le diffractogramme obtenu pour ce composé ne laisse pourtant aucun doute sur la structure de type wolframite de ce matériau bien que les variations de paramètres de maille par rapport à  $\text{MnWO}_4$  prouvent que la structure n'est pas tout à fait celle de  $\text{MnWO}_4$ .

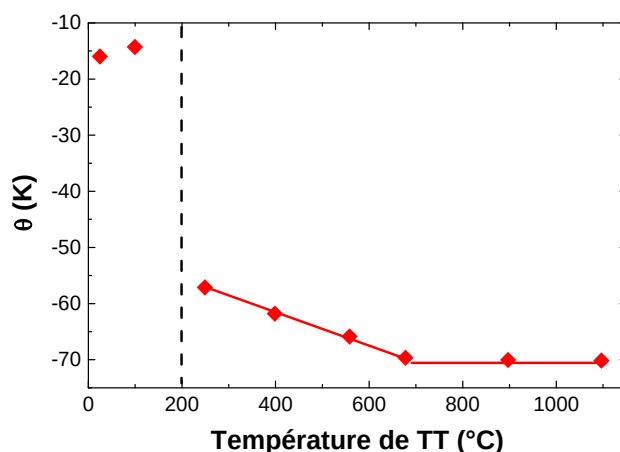


**Figure 7. Comportements des susceptibilités magnétiques des composés B traités thermiquement dans le domaine paramagnétique, observés grâce aux courbes  $1/\chi = f(T)$  (à gauche) et  $\chi T = f(T)$  (à droite).**

Le fait que la susceptibilité magnétique du composé B-400 a pu être traitée avec la masse molaire de  $\text{MnWO}_4$  alors que la taille et l'anisotropie des cristallites sont identiques pour les composés B-250 et B-400 prouve que ces paramètres de taille et d'anisotropie ne sont pas prédominant dans l'explication du phénomène. Néanmoins, la DRX ne donne pas

d'information sur la taille des particules, qui pourraient être polycristallines, ni leur état d'agglomération. Ces deux facteurs pourraient être importants pour la réactivité de surface des composés. Les courbes  $1/\chi = f(T)$  des différents composés après traitement des données avec la masse molaire pertinente pour chacun sont présentées à gauche Figure 7. Les composés obtenus à partir de 250°C présentent un comportement similaire de 25 à 300 K. Les courbes des composés B et B-100 se confondent, leur comportement différent clairement de ceux des autres matériaux. Cette observation est confirmée par les courbes  $\chi T = f(T)$  à droite Figure 7. En effet, si toutes les courbes tendent, à très haute température, vers une constante de Curie supérieure à 4 cm<sup>3</sup>.K/mol, les courbes des composés B et B-100 ont presque atteint leur plateau à 100 K et n'augmentent plus que très lentement au dessus de 100 K.

Les températures de Weiss déterminées à partir des courbes  $1/\chi = f(T)$  sont reportées en fonction de la température de traitement thermique des composés Figure 8. Plusieurs phénomènes sont notables. Tout d'abord, les températures de Weiss des composés B et B-100 sont trop proches l'une de l'autre mais leur valeur absolue est significativement plus faible que celle de MnWO<sub>4</sub> et des autres composés. Cela signifie que les interactions sont majoritairement antiferromagnétiques dans ces composés mais moins fortes et/ou moins nombreuses que dans MnWO<sub>4</sub>. Néanmoins, si la valeur absolue de la température de Weiss du composé B-250 est plus proche de celle de MnWO<sub>4</sub> que de celle du composé B, elle reste faible. Il est intéressant de noter que les températures de Weiss des composés B-250, B-400, B-560 et B-680 décroissent linéairement jusqu'à la valeur de -70 K, c'est à dire celle attendue pour MnWO<sub>4</sub>. Ces résultats pourraient s'expliquer par la différence structurale entre les composés B-250, B-400 et MnWO<sub>4</sub>, mais le composé B-560 a été déterminé comme cristallisant dans une maille identique à celle de MnWO<sub>4</sub>.



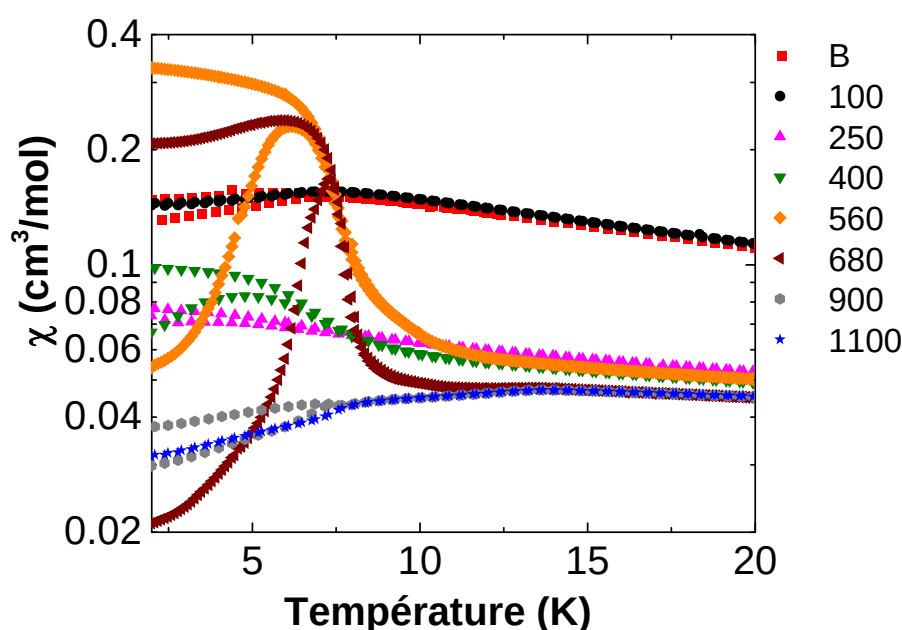
**Figure 8. Températures de Weiss des composés tracées en fonction de la température de traitement thermique (TT) du composé B. Les lignes pleines rouges sont des guides pour les yeux. La ligne pointillée noire marque la température du changement de phase structurale.**

L'étude des propriétés magnétiques de ces composés dans le domaine paramagnétique a soulevé un certain nombre de questions. La comparaison des propriétés magnétiques des composés B après TT et celles de MnWO<sub>4</sub> dans le domaine de température des transitions de

phases magnétique de ce dernier pourrait nous apporter de nouvelles informations sur ces systèmes complexes.

## II-2-2 Domaine des transitions de phases magnétiques de $\text{MnWO}_4$

La première observation concernant les susceptibilités magnétiques à basse température des composés obtenus par traitements thermiques est que les comportements semblent très différents d'un composé à l'autre (Figure 9). Les composés B et B-100 présentent des comportements très similaires, les courbes de susceptibilité  $\chi = f(T)$  étant confondues jusqu'au maximum de susceptibilité. La température de cette transition antiferromagnétique a été déterminée égale à 6.5 K grâce aux courbes  $d(\chi T)/dT = f(T)$ . Une légère irréversibilité magnétique est visible après ce maximum pour le composé B sous forme d'une différence entre mesures FC et mesures ZFC. La différence relative  $(\text{FC-ZFC})/\text{ZFC}$  est inférieure ou égale à 2% maximum. Cette irréversibilité est absente pour le composé B-100.

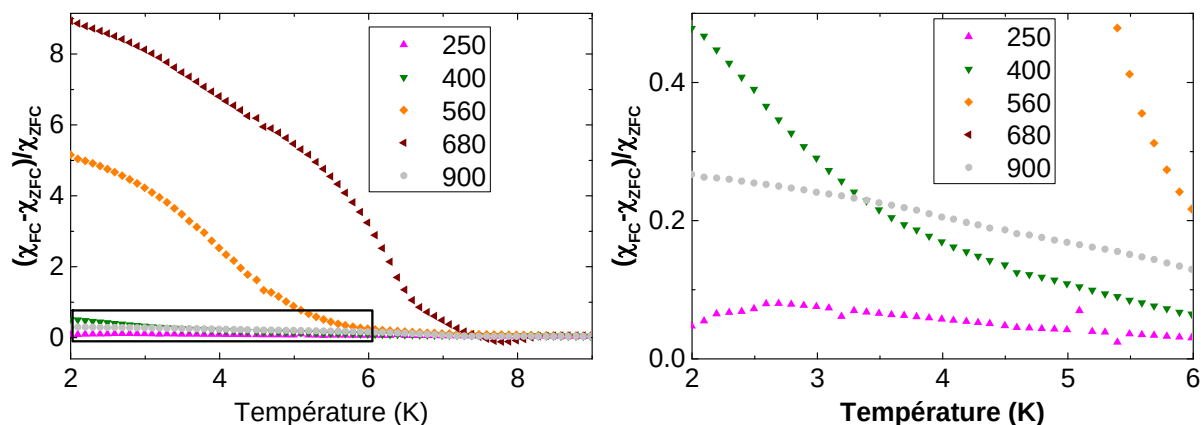


**Figure 9. Susceptibilité magnétique des composés B obtenus par traitement thermique.**

Les mesures FC et ZFC sont présentées pour chaque composé, les mesures FC étant celles dont les valeurs de susceptibilité sont les plus élevées pour une couleur donnée. Afin de permettre une meilleure distinction des symboles utilisés, certaines courbes ne comportent qu'un point de mesure sur quatre. La susceptibilité est présentée en échelle logarithmique pour rendre la figure plus lisible.

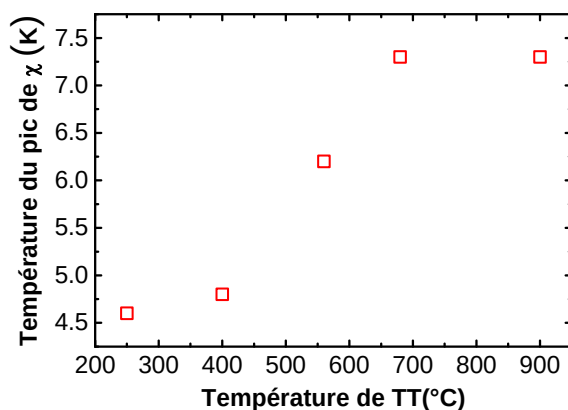
Le composé B-250 présente un comportement très différent de celui des deux précédents. En effet, il présente un maximum de susceptibilité large et de très faible intensité centré à 4.6 K environ. Ce maximum n'apparaît que sur la mesure ZFC ce qui implique une irréversibilité magnétique non négligeable. Les composés B-400, B-560, B-680 et B-900 présentent également des pics de susceptibilité au sommet desquels une différence entre les mesures FC et ZFC apparaît. L'intensité de ce pic varie selon les composés. Un tel pic est absent de la

courbe de susceptibilité du composé B-1100. La différence (FC-ZFC)/FC pour chaque composé dans lequel il apparaît est présentée Figure 10. Cette différence est très importante pour les composés B-560 et B-680 mais il est visible, à droite Figure 10, qu'elle n'est pas négligeable pour les autres composés.



**Figure 10. Représentation dans le domaine de température du pic ou maximum de susceptibilité de la différence relative entre les susceptibilités magnétiques obtenues par mesures FC et celles obtenues par mesures ZFC pour les composés (à gauche). Un agrandissement de la zone encadrée en noir est présenté à droite.**

Ce type de pic est caractéristique d'interactions ferro- ou ferrimagnétiques dans les matériaux. La température du maximum de susceptibilité est tracée en fonction de la température de traitement thermique des composés. Cette température a tendance à augmenter en fonction de la température de TT (Figure 11).



**Figure 11. Température du maximum de susceptibilité en fonction de la température de traitement thermique (TT) des composés.**

Il est possible que les interactions responsables du pic et de l'irréversibilité soient dépendantes de la taille des particules. La présence d'interactions ferro- ou ferrimagnétiques dans des structures wolframites équivalentes à celle de  $\text{MnWO}_4$  prouve que l'état d'oxydation de certains ions Mn et/ou W ne sont pas ceux attendus pour  $\text{MnWO}_4$  micrométrique. La constante de Curie étant très proche de celle attendue pour un paramagnétisme uniquement

portée par des ions  $\text{Mn}^{2+}$ , il est possible qu'une faible proportion de  $\text{Mn}^{3+}$  et/ou  $\text{W}^{5+}$  soit présente dans ces composés du fait des températures de TT assez faibles qui favorisent des degrés d'oxydation supérieurs à deux pour l'ion Mn. La possibilité de phases secondaires  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  qui n'auraient pas été détectées en DRX, car en très faibles quantités est à écarter car les températures de transition des oxydes de manganèse sont beaucoup plus élevées (entre 40 et 80 K environ).

Les composés B-250 et B-560 ne présentent en termes de transitions que ce pic de susceptibilité. Au contraire, le composé B-680 présente lui deux transitions antiferromagnétiques en plus du pic, l'une à  $T_N = 13.5$  K et l'autre à  $T_2 = 12$  K. Ces transitions sont équivalentes à celle de  $\text{MnWO}_4$ . Néanmoins, la transition à  $T_1$  observable à environ 8 K dans  $\text{MnWO}_4$  est absente. Le composé B-900 présente quant à lui, en plus du pic de susceptibilité, trois transitions antiferromagnétiques à  $T_N = 13.5$  K,  $T_2 = 12$  K et  $T_1 = 7.5$  K. Ces trois transitions sont également présentes, aux mêmes températures, dans le composé B-1100. Dans ces trois derniers composés (B-680, B-900 et B-1100), les températures de Weiss et les températures de Néel sont tout à fait similaires à celles de  $\text{MnWO}_4$  micrométrique alors que deux d'entre eux présentent un pic ferro- ou ferrimagnétique. Ce résultat confirme que la stœchiométrie de ces composés reste très proche de celle de  $\text{MnWO}_4$ .

### **III – Conclusion**

Pour conclure sur cette étude, la DRX à température variable a confirmé, d'une part le changement de phase entre la structure type composé B et la structure wolframite aux environs de 200 °C, d'autre part l'existence de composés possédant une structure wolframite non-équivalente à celle de  $\text{MnWO}_4$  jusqu'à une température proche de 560°C, c'est à dire la température du pic exothermique inexplicée observée par analyses thermiques. Il a ensuite été démontré que ce type de structure pouvait être obtenu par traitement thermique du composé B incluant un refroidissement lent. Enfin les mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur ces composés montrent, qu'il existe probablement une intervalence  $\text{Mn}^{2+/3+}$  et/ou  $\text{W}^{6+/5+}$  dans tous les composés de structure wolframite à l'exception du matériau obtenu à 1100°C, mais que la quantité d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  et/ou  $\text{W}^{5+}$  ne peut être que très faible.

## Référence

- [1] J. Booth, T. Ekström, E. Iguchi, R. J. D. Tilley, *J. Solid State Chem.* **1982**, *41*, 293–307.





# Thèse de Doctorat

Pascaline PATUREAU

## Synthèse et caractérisations de matériaux à propriétés magnéto-électriques

### Synthesis and characterisations of magneto-electric materials

#### Résumé

Cette thèse est centrée sur l'étude du matériau multiferroïque de type II  $\text{MnWO}_4$ . L'arrangement en hélice des spins des ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans le domaine de température compris entre 8 et 12.3 K induit, à l'échelle micrométrique, un ordre ferroélectrique. Afin d'apporter des éléments de compréhension du couplage magnétique-diélectrique et une meilleure connaissance de la relation structure-propriétés, nous avons défini deux axes de recherche. Le premier est la substitution de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  par l'ion à effet Jahn-Teller  $\text{Cu}^{2+}$ . L'existence d'une solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$  avec un changement de phase cristalline pour  $x \approx 0.3$  a été démontrée. Les mesures de susceptibilités magnétiques et diélectriques ont mises en évidence la conservation des propriétés multiferroïques au sein des matériaux pour  $x < 0.15$  et l'apparition de nouvelles interactions magnéto-électriques pour  $x < 0.3$ . Le deuxième axe de recherche a consisté à diminuer la taille des cristallites de  $\text{MnWO}_4$  jusqu'à l'échelle nanométrique. Des nanoparticules de taille inférieure à 100 nm, de morphologie contrôlée et possédant une structure wolframite ont été synthétisées par voie hydrothermale. La présence d'eau de cristallisation et de groupement hydroxyles dans ces composés a été démontrée pour la première fois. Des composés intermédiaires dans la synthèse de ces nanoparticules ont également été étudiés, révélant une variété de formules chimiques et de structures intéressante. Enfin, la densification par SPS (Spark Plasma Sintering) des nanoparticules a permis de prouver le maintien de la propriété multiferroïque dans des matériaux de formule  $\text{MnWO}_4$  et de structure wolframite à cette échelle de taille.

#### Mots clés

**Multiferroïque, magnéto-électrique,  $\text{MnWO}_4$ , relations structure-propriété, cristallographie, nanomatériaux, solution solide**

#### Abstract

This thesis is centered on the study of type II multiferroic material  $\text{MnWO}_4$ . The helical arrangement of the spins carried by  $\text{Mn}^{2+}$  ions in the temperature range between 8 and 12.3 K induces, at the micrometric level, the onset of a ferroelectric order. In order to better understand both the strong magnetic-dielectric coupling and the structure-properties relationships, we defined two main research directions. One is the chemical substitution of Jahn-Teller  $\text{Cu}^{2+}$  ions for  $\text{Mn}^{2+}$  ions. The existence of a  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  solid solution for  $0 \leq x \leq 1$  with a crystalline phase change at  $x \approx 0.3$  was demonstrated. Magnetic susceptibility and dielectric measurements have highlighted the preservation of the multiferroic properties for  $x < 0.15$  and the emergence of new magnetic interactions within the materials for  $x < 0.3$ . The research direction is to reduce the size of  $\text{MnWO}_4$  particles to the nanoscale. Nanoparticles with sizes under 100 nm and a controlled morphology, having a wolframite structure, were synthesized using the hydrothermal route. The presence of crystallization water and hydroxyl groups in these compounds was demonstrated for the first time. Intermediate compounds in the synthesis of these nanoparticles were also studied, revealing an interesting variety of chemical formulas and structures. Finally, Spark Plasma Sintering densification of powder compacts allowed to prove the multiferroic property of nanometric materials having both the  $\text{MnWO}_4$  chemical formula and the wolframite structure.

#### Key Words

**Multiferroic, magneto-electric,  $\text{MnWO}_4$ , structure-property relationships, crystallography, nanomaterials, solid solution**