

Faculté des Sciences et Techniques
 Settat

THÈSE DE DOCTORAT
Pour l'obtention de grade de Docteur en chimie

Formation Doctorale: chimie appliquée et environnement

Spécialité: Chimie physique et sciences des matériaux

Sous le thème
Titre de la thèse
**Elaboration, caractérisation structurale et étude des
 transitions de phases de nouveaux pérovskites type
 $A_{2-x}A'_xBTeO_6$ (A, A' = Ba, Sr, Ca; B = Ca, Cd).**
Présentée par :
Rachida HALOUI
Soutenu le: 22 décembre 2021

A la Faculté des Sciences et Techniques de Settat devant le jury composé de :

Pr. Hafida MOUNTACER	PES	FST Settat	Présidente
Pr. Said BENMOKHTAR	PES	FS Ben M'Sik	Rapporteur
Pr. Elmadani SAAD	PES	FST Settat	Rapporteur
Pr. Mohamed AZROUR	PES	FST Errachidia	Rapporteur
Pr. Aziz HAIMOUTI	PH	FP Khouribga	Examineur
Pr. Bouchaib MANOUN	PES	FST Settat	Directeur de thèse

Année Universitaire: 2020/2021
Résumé

Dans ce travail, nous proposons de synthétiser de nouveaux matériaux d'oxydes en utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman à température ambiante, nous avons étudié les transitions de phases induites par la composition dans les doubles pérovskites à base de tellure de formule $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$). Pour les composés formant les doubles pérovskites $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ($0 \leq x \leq 3$), nous avons étudié les transitions de phases induites par la composition et la synthèse de nouveaux matériaux d'oxydes en utilisant la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman à température ambiante et à haute température et la spectroscopie d'absorption UV/Visible.

L'étude des structures cristallines à l'ambiante et les transitions de phases induites par la composition a été réalisée par le moyen de l'affinement Rietveld et l'étude des dépendances des modes vibrationnelles Raman en fonction de la composition (les modes de translations et de rotations des octaèdres AO_6 and TeO_6 ainsi que les modes d'étirements $Te-O$) montre que la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) adopte la séquence des transitions cubique ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow quadratique ($I4/m$) \rightarrow monoclinique ($I2/m$) \rightarrow monoclinique ($P2_1/n$), la série des doubles pérovskites $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ($0 \leq x \leq 3$) présente une transition de la phase triclinique de groupe d'espace $P\bar{1}$ vers le système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$. Une étude vibrationnelle Raman à température ambiante et à haute température ont été effectuée et qui affirment les résultats trouvées par la méthode Rietveld par la diffraction des Rayon X. L'étude par la spectroscopie d'absorption UV/Visible a montré le comportement des semi-conducteurs de l'ensemble des solutions solides des doubles pérovskites $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ($0 \leq x \leq 3$).

Enfin, nous espérons que nos travaux et recherches fourniront des orientations utiles pour les futures études empiriques et théoriques.

Abstract

In this work, we propose to synthesize new oxide materials using X-ray diffraction and Raman spectroscopy; we studied composition-induced phase transitions in tellurium-based double perovskites of formula $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$). For compounds forming the double perovskites $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ($0 \leq x \leq 3$), we studied the phase transitions induced by the composition and synthesized new oxide materials using X-ray diffraction, Raman spectroscopy and UV/ visible spectroscopy.

The crystal structure stability and the composition induced phase transitions are discussed. Both Rietveld refinement and the composition dependence of the Raman modes (translational and rotational mode of AO_6 and TeO_6 -octahedra, $O-Te-O$ bending mode and $Te-O$ stretching modes) show that the series $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) adopt the sequence of cubic transitions ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow tetragonal ($I4/m$) \rightarrow monoclinic ($I2/m$) \rightarrow monoclinic ($P2_1/n$), the series $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ($0 \leq x \leq 3$) has a transition phase triclinic group space $P\bar{1}$ to the monoclinic space group $P2_1/n$. UV/Visible absorption spectroscopy reveals that all samples exhibit a semiconductor behavior, which is in good agreement with the obtained band gap energies obtained from the optical properties.

Finally, we hope that our work and research will provide useful directions for future empirical and theoretical studies.

 Prénom et NOM :
 Rachida HALOUI

 TITRE : Elaboration, caractérisation structurale et étude des
 transitions de phases de nouveaux pérovskites type $A_{2-x}A'_xBTeO_6$
 (A, A' = Ba, Sr, Ca; B = Ca, Cd).

 Année : 2020/2021
 Chimie Appliquée et Environnement

A mon mari et mes deux anges Myssam et Alyas

A la mémoire de ma sœur fatna halouï

A la mémoire de mes parents

A mon frère

A mes sœurs

A mes amis

*« Tout le monde peut faire des erreurs,
c'est pour ça qu'il y a des gommes au bout des crayons. »*

Lenny Leonard.

Remerciement

Cette thèse est une expérience scientifique forte enrichissante, que je vienne
sein du laboratoire Rayonnement Matière et Instrumentation
Premier, sous la direction du Prof. **Bouchaib MANOUN** fois de plus pour moi

nt au sein du laboratoire, alliant rigueur scientifique

Je reste forte reconnaissante envers les Drs. **Youssef TAMRAOUI** et **Fatima Ezzahra
MIRINIOUI, Fatima EL BACHRAOUI** et **Zakaria CHCHIYAI** pour leurs orientations
compétences et de leurs intuitions toujours opportunes. Leurs nombreuses qualités humaines

Je remercie vivement le prof. **P. LAZOR** suède pour son
nos échantillons.

Zahra AZIZA et **Mohamed HALOUI, Fatna HALOUI,**
mes parents , soyez encore physiquement parmi nous, pour partager ces moments
de joie. Soyez, une fois de plus, rassurés de toute mon ineffable déférence. Que vous tous,
ntes, collègues et amis qui, dans
affection.

caux. Je remercie pour leur amitié Asma, Asmaa, Karym,
Fatima, Lahcen, Jaafar, Said, Abdellehaddi, Sara, Zakia, Mohcein

Table des Matières

Table des matières	
<i>Liste des Figures</i>	viii
<i>Liste des Tableaux</i>	iv
<i>Liste des Publications et des Communications</i>	viii
<i>Résumé de la thèse</i>	xv
<i>Thesis Abstract</i>	xvi
<i>Introduction Générale</i>	1
<i>Chapitre 1 : Caractéristiques générales des produits de type doubles pérovskites.</i>	3
I. Généralité sur les pérovskites.....	4
1. Approche structural	4
a. La structure pérovskite prototype	4
2. Critère de stabilité de la structure pérovskite	6
Ionicité des liaisons.....	6
Facteur de Goldschmidt [7].....	7
3. Les écarts à la structure prototype	7
II. Propriétés physiques et Applications de matériaux pérovskites.	12
<i>Chapitre 2. Méthodes de caractérisation des produits de type doubles pérovskites.</i>	16
I. Méthode de synthèse.....	17
I.1. Synthèse en phase solide.....	17
II. Méthodes de caractérisation structurales	17
II.1. Diffraction des rayons X (Van Meersche M. 1973, Ouahes. R 1990) [1]	17
II.2. Diffraction sur poudre (Rietveldt H.M 1965, Pannetier J. 1995) [2]	18
II.3. Spectroscopie de diffusion Raman	23
a. Principe de la technique	23
b. Raman à température ambiante	25
c. Raman à hautes températures.....	27
III. Méthodes de caractérisation optiques	28
.....	28
.....	28
III.1.2. Mesures de réflectivité spéculaire	31

Table des Matières

<i>Chapitre 3. Synthèse et affinement des doubles pérovskites de formule générale</i>	
<i>Ba_{2-x}Sr_xCaTeO₆ (0 ≤ x ≤ 2)</i>	35
I. Travaux Antérieures	35
II. Partie expérimentale	36
1. Synthèse des échantillons	36
III. Etude Cristallochimique	37
III.1. Diffraction des Rayons X	37
III. 2. Détermination de la maille cristalline	38
	40
méthode Rietveld des doubles pérovskites Ba _{2-x} Sr _x CaTeO ₆	53
<i>a. Position atomique des compositions cubiques (0 ≤ x ≤ 0,4)</i>	53
<i>b. Description de la structure cubique</i>	54
<i>c. Principales distances interatomiques</i>	55
méthode Rietveld du composé quadratique Ba _{1,4} Sr _{0,6} CaTeO ₆	56
<i>a. Position atomique de la composition quadratique</i>	56
<i>b. Description de la structure quadratique</i>	56
<i>c. Principales distances interatomiques de la composition quadratique</i>	57
méthode Rietveld des compositions monocliniques Ba _{2-x} Sr _x CaTeO ₆	58
<i>a. Position atomique des compositions Monocliniques (0,8 ≤ x ≤ 1,4)</i>	58
<i>b. Description de la structure monoclinique (I2/m)</i>	59
<i>c. Principales distances interatomiques des compositions monocliniques (I2/m)</i>	60
méthode Rietveld des compositions monocliniques P2 ₁ /n.....	61
<i>a. Position atomique des compositions Monoclinique (1,6 ≤ x ≤ 2)</i>	61
<i>b. Description de la structure monoclinique P2₁/n</i>	62
<i>c. Principales distances interatomiques des compositions monocliniques P2₁/n</i>	63
III.4. Évolution du Facteur de tolérance observé.....	65

Table des Matières

IV. Spectroscopie Raman.....	67
IV.1. Analyse par la théorie des groupes des modes Raman actifs dans les doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	67
IV.2. Spectroscopie Raman à température ambiante pour la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Ca_xCdTeO_6$	70
V. Conclusion	76
<i>Chapitre 4. Etude des nouvelles séries des doubles pérovskites à base de tellures $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ($0 \leq x \leq 3$) Par la diffraction des Rayons X, par la spectroscopie Raman à température ambiante et par la spectroscopie d'absorption UV/ Visible.....</i>	
I. Introduction	79
II. Résultats et discussion	80
1. Synthèse des échantillons	80
2. Méthodes de caractérisation structurales du $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$	81
2.1. Étude par la diffraction des rayons X.....	81
2.1.1. Détermination de la maille cristalline	82
2.1.2. Affinement par la méthode Rietveld	84
a. Position atomiques et distances interatomiques	
Rietveld de la composition triclinique P1	96
a.1. Position atomique de la composition triclinique P1	96
a.2. Description de la structure de la composition triclinique P1	96
a. 3. Distances interatomiques pour les compositions tricliniques.....	97
Rietveld des doubles pérovskites Monoclinique $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$	100
b. 1. Position atomique compositions monoclinique $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ($1 \leq x \leq 3$).	100
b. 2. Description de la structure monoclinique du $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ($1 \leq x \leq 3$).	102
b.3. Distances interatomiques des compositions Monocliniques de $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ($1 \leq x \leq 3$).	103
2.2. Etude par la spectroscopie Raman à température ambiante du $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$	105
2.2.1. Analyse par la théorie des groupes des modes Raman actifs dans les doubles pérovskites $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$	105
2.3. Etude par la spectroscopie Raman à haute température du $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$	110

Table des Matières

2.3.1. Étude de la température de la double pérovskite Ca_3TeO_6	110
2.3.2. Étude de la température de la double pérovskite $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$	113
3. Méthodes de caractérisation optique	115
III. Conclusion.....	120
Conclusion Générale	121

Liste des Figures

Liste des Figures

Figures chapitre 1.

Figure 1. Structure pérovskite prototype ABO_3	5
Figure 2. Structure double pérovskite prototype de $A_2B_2O_6$	6
Figure 3. a) Octaèdres non pivotés ; b) Octaèdres pivotés en phase suivant [001] ; c) Octaèdres pivotés en antipha ...	9
Figure 4. Diagramme des relations groupe à sous-groupe dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phase de groupe à sous-groupe qui sont nécessaireme	10
Figure 5. Modifications structurales possibles dans le cas d	12

Figures chapitre 2.

Figure 1. Schéma de principe de la diffusion R	25
Figure 2. gistrement des	27
Photo1. Photo du montage réel	28
Figure 3. Schéma présentant le principe de la spectrophotométrie de réflectivité spéculaire..	30
Figure 4. (a) Diagramme de Perrin- dialcoxytétrazine	31
Figure 5. Schéma présentant le principe de la spectropho .	32

Figures chapitre 3.

Figure 1. Diffractogrammes des Rayons X pour $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	37
Figure 2. Evolution des paramètres cristallins en fonction du taux de substitution x dans la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	39

Liste des Figures

- Figure 3.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $\text{Ba}_2\text{CaTeO}_6$ de la série des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($x=0$) 43
- Figure 4.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences de la composition quadratique $\text{Ba}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{CaTeO}_6$ 44
- Figure 5.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $\text{Ba}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CaTeO}_6$ de la série des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($x=0,4$) 45
- Figure 6.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences des pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($0,6 = x$) 46
- Figure 7.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $\text{Ba}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CaTeO}_6$ de la série des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($0,8=x$) 47
- Figure 8.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($x=1$) 48
- Figure 9.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{CaTeO}_6$ de la série des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($1,2=x$) 49
- Figure 10.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{CaTeO}_6$ de la série des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($x=1,4$) 50
- Figure 11.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{CaTeO}_6$ de la série $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($1,6=x$) 51
- Figure 12.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{1,8}\text{CaTeO}_6$ de la série $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($1,8=x$) 52
- Figure 13.** Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $\text{Sr}_2\text{CaTeO}_6$ de la série $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($x=2$) 53

Liste des Figures

Figure 14. Projection de la maille élémentaire selon le plan (100) de la composition cubique $Ba_{1,8}Sr_{0,2}CaTeO_6$	55
Figure 15. Projection de la maille élémentaire selon le plan (100) et le plan (010) de la composition quadratique $Ba_{1,4}Sr_{0,6}CaTeO_6$	57
Figure 16. Projection de la maille élémentaire selon le plan (100) et le plan (010) de la composition monoclinique $Ba_{0,6}Sr_{1,4}CaTeO_6$	60
Figure 17. Projection de la maille élémentaire selon le plan (100) et le plan (010) de la composition monoclinique $Ba_{0,2}Sr_{1,8}CaTeO_6$	63
Figure 18. Environnement de coordination dans le site mixte Ba/Sr dans $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ pour Ba_2CaTeO_6 (fig (A)), $Ba_{1,4}Sr_{1,6}CaTeO_6$ (fig (B)), $Ba_{0,8}Sr_{1,2}CaTeO_6$ (fig (C)), et Sr_2CaTeO_6	65
Figure 19. Facteur de tolérance observé (calculé à partir des distances affinées par la méthode Rietveld) en fonction de la quantité de strontium dans la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	67
Figure 20. Spectres Raman de la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	71
Figure 21. Modes Raman à $106,53\text{ cm}^{-1}$ de la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ en fonction de la quantité de strontium x , la transition de la symétrie cubique vers la symétrie quadratique montre des considérables changements dans les	73
Figure 22. Les modes Raman à $400,66\text{ cm}^{-1}$ des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ en considérables changements dans les modes R	75
Figures chapitre 4.	
Figure 1. Diffractogrammes des rayons X sur poudre pour $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$	83
Figure 2. Evolution des paramètres de réseau cristallin en fonction du taux de substitution x dans $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$	84
Figure 3. Typique affinement du composé Ca_3TeO_6 $P\bar{1}$. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe	87

Liste des Figures

Figure 4. Typique affinement du composé $\text{Ca}_{2.5}\text{Cd}_{0.5}\text{TeO}_6$ de symétrie triclinique ($P\bar{1}$). Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg.	88
Figure 5. Affinement final par la méthode Rietveld pour les doubles pérovskites $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de diffère	91
Figure 6. Affinement final par la méthode Rietveld pour les doubles pérovskites $\text{Ca}_{1.5}\text{Cd}_{1.5}\text{TeO}_6$. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de différence.	92
Figure 7. Affinement final par la méthode Rietveld pour les doubles pérovskites $\text{CaCd}_2\text{TeO}_6$. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma	93
Figure 8. Affinement final par la méthode Rietveld pour les doubles pérovskites $\text{Ca}_{0.5}\text{Cd}_{2.5}\text{TeO}_6$. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de différence.	94
Figure 9. Affinement final par la méthode Rietveld pour les doubles pérovskites Cd_3TeO_6 . Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de différence	95
Figure 10. Illustration de la coordination du site mixte Ca dans la structure triclinique du composé Ca_3TeO_6	97
Figure 11. Tilts des octaèdres Te et Ca/Cd de coordinance six présents dans la structure monoclinique du composé $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$	102
Figure 12. Environnement de coordination d	103
Figure 13. Diagrammes de corrélations des vibrations Raman actives du monoclinique ($P2_1/n$) et triclinique ($P\bar{1}$). ...	106
Figure 14. Spectres Raman des doubles pérovskites Ca3-	108

Liste des Figures

Figure 15. Illustrations des modes Raman de la série des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$	
La transition de la phase triclinique vers la phase monoclinique se trouve entre $x=0$ et $x=0,5$	109
Figure 16. Spectres Raman de Ca_3TeO_6 obtenue à haute températures	111
Figure 17. Modes Raman Ca_3TeO_6 en fonction de la température, la transition d'une symétrie à l'autre montre des changements considérables dans la dépendance à la	112
Figure 18. Modes Raman du composé $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$ en fonction de la température, aucune	114
Figure 19. visible- NIR à température ambiante des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$	115
Figure 20. $\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les différents composés des double pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$	118
Figure 21. Variation de la bande interdite E_g en fonction de la composition en cadmium des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$	119

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tables chapitre 1.

Tableau 1. Propriétés et applications existantes de matériaux pérov	14
--	-----------

Tables chapitre 3.

Tableau 1. Evolution des paramètres cristallins de $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	38
Tableau 2. série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	42
Tableau 3. Positions atomiques des compositions $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	54
Tableau 4. Distances interatomiques et les angles O Te O des compositions cubiques de la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	55
Tableau 5. Position atomique de la composition quadratique $Ba_{1,4}Sr_{0,6}CaTeO_6$	56
Tableau 6. Distances interatomiques et angles O Te O de la composition quadratique $Ba_{1,4}Sr_{0,6}CaTeO_6$	58
Tableau 7. compositions monocliniques $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	59
Tableau 8. Distances interatomiques et angles O Te O pour les compositions monoclinique (I2/m) $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	61
Tableau 9. Positions atomiques des compositions de $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	62
Tableau 10. Distances interatomiques et angles Ca O Te des compositions monocliniques $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	64
Tableau 11. Analyse du groupe facteur des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$	69

Tables chapitre 4.

Tableau 1. Evolution des paramètres cristallins de $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ (0	83
Tableau 2. Paramètres de raffinement structural du Ca_3TeO_6 et $Ca_{2,5}Cd_{0,5}TeO_6$	85
Tableau 3. Paramètres Cristallographiques pour les compositions $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ (1	90
Tableau 4. Distances interatomiques (Å) pour la composition triclinique Ca_3TeO_6 et $Ca_{2,5}Cd_{0,5}TeO_6$	99
Tableau 5 thermiques des compositions monocliniques $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$	101

Liste des Tableaux

Tableau 6. Distances interatomiques et les angles O Te O des compositions monocliniques de la série $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$	104
Tableau 7. Analyse du groupe facteur pour $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$.. 106

Liste des Publications et des Communications

Liste des Publications et des Communications

Liste des articles publiés

- 1.** Bouchaib Manoun, A. Ezzahi, S. Benmokhtar, L. Bihc, Y. Tamraoui, **R. Haloui**, F. Mirinioui, S. Addakiri, J.M. Igartua, P. Lazor. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions in $Ba_{2-x}Sr_xMWO_6$. Journal of Molecular Structure 1045 (2013) 1-14.
- 2.** Y. Tamraoui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, **R. Haloui** and P. Lazor. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions in $Ba_{2-x}Sr_xMgTeO_6$. Journal of alloys & compound, 603 (2014) 86-94.
- 3.** **R. Haloui**, Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, S. Louihi, M. Jahid, A. El Hachmi, R. Abkar, M. A. El aamrani, O. Ait Sidi Ahmed, L. Bih and P. Lazor. Crystal structure and phase transitions in new series of double perovskite oxides $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ -ray diffraction and Raman spectroscopy studies. Journal of applied surfaces and interfaces 1 (1-3) (2017).
- 4.** Y. Tamraoui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, I. Saadoune, **R. Haloui**, A. Elhachmi, E. Saad, P. Lazor. Temperature and composition induced phase transitions in $Sr_{2-x}Ca_{1+x}TeO_6$ oxides. Journal of Molecular Structure 1131 (2017) 103e113.
- 5.** Abdelhadi El Hachmi, Y. Tamraoui, Bouchaib Manoun, **R. Haloui**, M.A. Elaamrani, I. Saadoune, L. Bih, and P. Lazor. Synthesis and Rietveld refinements of new ceramics $Sr_2CaFe_2WO_9$ and $Sr_2PbFe_2TeO_9$ perovskites. Journal of Powder Diffraction, Vol. 0, No. 0, 2018.

Liste des articles soumis

- 1.** X-Ray diffraction and Raman spectroscopy studies of a new series of tellurium double oxides $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ($0 \leq x \leq 3$). Rachida Haloui, B. Manoun, Z. CHCHIYAI, Y. Tamraoui and P. Lazor, submitted to Journal of molecular structure impact factor 1.780

Liste des communications

- 1.** B. Manoun, S. Benmokhtar, A.Ezzahi, Y.Tamraoui, **R.Haloui**, F. Mirinioui, A. Ider, L. Bih, M. Azrou and P.Lazor. $Ba_{2-x}Sr_xMWO_6$ double perovskite oxides (M= Ni, Co, Zn, Mg, Ca) and (conditions: composition, high temperature and high pressure induced phase transitions. Journée laboration, caractérisation et modélisation des nanoparticules métalliques à la F
le 10 Octobre 2012.

Liste des Publications et des Communications

2. F. Mirinioui, B. Manoun, A. Ezzahi, Y. Tamraoui, **R. Haloui**, A. Ider, S. Benmokhtar, M. Sahal, M. Lamire and P. Lazor. Temperature and composition induced phase transitions in tungsten double perovskites oxides $Ba_{2-x}Sr_xCaWO_6$ -ray diffraction and Raman spectroscopy tools. XIIème Rencontre Marocaine **du 21 au 23 novembre 2012 Casablanca-Maroc.**

3. B. Manoun, **R. Haloui**, Y. Tamraoui, F. Mirinioui, A. Ider, M. Sahal, S. Benmokhtar, M. Lamire and P. Lazor. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions in $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$) oxides. **du 21 au 23 novembre 2012 Casablanca-Maroc.**

4. B. Manoun, A. Ezzahi, Y. Tamraoui, **R. Haloui**, F. Mirinioui, A. Ider, S. Benmokhtar, L. Bih, M. Lamire and P. Lazor. Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of temperature and composition induced phase transitions in $Ba_{2-x}Sr_xCoTeO_6$ **du 21 au 23 novembre 2012 Casablanca-Maroc.**

5. Y. Tamraoui, B. Manoun, F. Mirinioui, **R. Haloui**, A. Ider, K. Moustaid, S. Benmokhtar, M. Lamire and P. Lazor. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions in $Ba_{2-x}Sr_xMgTeO_6$ **du 21 au 23 novembre 2012 Casablanca-Maroc.**

6. **R. Haloui**, B. Manoun, Y. Tamraoui, F. Mirinioui, A. Ider, S. Benmokhtar, M. Lamire and P. Lazor. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of a new series of tellurium double perovskites oxides $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ **du 21 au 23 novembre 2012 Casablanca-Maroc.**

7. Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, F. Mirinioui, **R. Haloui**, A. Ider, A. Bakkali, S. Benmokhtar, M. Lamire and P. Lazor. On a new series of tellurium double perovskites oxides $Sr_{3-x}Ca_xTeO_6$ X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions. XIIème Rencontre **du 21 au 23 novembre 2012 Casablanca-Maroc.**

8. F. Mirinioui, Manoun Bouchaib, A. Ezzahi, Youssef Tamraoui, **R. Haloui**, A. Ider, S. Benmokhtar, M. Sahal and P. Lazor. Temperature and compositions induced phase transitions in tungsten double perovskite oxides $Ba_{2-x}Sr_xCaWO_6$ 1^{ère} éditions de la journée doctorant CEDoc Sciences et Technique, Université Hassan 1^{er} Settat, **jeudi 13 décembre 2012.**

9. Y. Tamraoui, B. Manoun, F. Mirinioui, **R. Haloui**, A. Ider, A. Bakkali, S. Benmokhtar and P. Lazor. On a new series of tellurium double perovskite oxides $Ca_{3-x}Sr_xTeO_6$ -Ray diffraction and Raman Spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions. 1^{ère} éditions de la journée doctorant CEDoc Sciences et Technique, Université Hassan 1^{er} Settat, **jeudi 13 décembre 2012.**

10. **R. Haloui**, B. Manoun, Y. Tamraoui, F. Mirinioui, A. Ider, M. Sahal, S. Benmokhtar and P. Lazor. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions in

Liste des Publications et des Communications

$Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ 2) double pérovskite oxides. 1^{ère} éditions de la journée doctorant CEDoc Sciences et Technique, Université Hassan 1^{er} Settat, **jeudi 13 décembre 2012.**

11. Y. Tamraoui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, **R. Haloui**, A. Ider, K. Moustaid, S. Benmokhtar and P. Lazor. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions in $Ba_{2-x}Sr_xMgTeO_6$ 2) double perovskite oxides. 1^{ère} éditions de la journée doctorant CEDoc Sciences et Technique, Université Hassan 1^{er} Settat, **jeudi 13 décembre 2012.**

12. F. Mirinioui, Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, **R. Haloui**, M. Elkhachi, S. Benmokhtar and P. Lazor. X-Ray diffraction and Raman spectroscopy studies on $Sr_2M_{1-x}Ni_xWO_6$ 1)) double perovskite-type oxides. 12th international conference on condensed matter and statistical physics (ICCMSP), **30 October to 01 November 2013, FSTS Errachidia, Morocco.**

13. Y. Tamraoui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, **R. Haloui**, M. Azrou and P. Lazor. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of tellurium double perovskites oxides $Ba_{3-x}Sr_xTeO_6$. 12th international conference on condensed matter and statistical physics (ICCMSP), **30 October to 01 November 2013, FSTS Errachidia, Morocco.**

14. **R. Haloui**, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, Y. Tamraoui, A. Ider and P. Lazor. Crystal structure and phase transition analyzed by X-Ray Diffraction and Raman spectroscopy of Ca_2CdTeO_6 perovskite oxide. 2^{ème} Edition de la journée doctorant, FST Settat, **12 février 2014.**

15. Y. Tamraoui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, **R. Haloui** and P. Lazor. Phase transitions in heated Ba_2SrTeO_6 double perovskite oxide probed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. 2^{ème} Edition de la journée doctorant, FST Settat, **12 février 2014.**

16. F. Mirinioui, Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, **R. Haloui** et P. Lazor. Structure and phase transition investigations of $Sr_2Zn_{0.75}Ni_{0.25}WO_6$ double perovskite oxide. 2^{ème} Edition de la journée doctorant, FST Settat, **12 février 2014.**

17. F. Mirinioui, Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, **R. Haloui**, S. Benmokhtar and P. Lazor. Temperature and composition induced phase transitions in $Sr_2Zn_{1-x}Cu_xWO_6$. 3^{ème} Colloque International sur Matériaux Pollution et Environnement, à Tanger **du 19 au 20 Février 2014.**

18. Y. Tamraoui, B. Manoun, F. Mirinioui, **R. Haloui**, S. Benmokhtar and P. Lazor. On a new series of double perovskites oxides $Sr_{3-x}Ca_xWO_6$ -ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions. 3^{ème} Colloque International sur Matériaux Pollution et Environnement, à Tanger **du 19 au 20 Février 2014.**

19. **R. Haloui**, Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, F. Mirinioui and P. Lazor. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions in $Sr_{2-x}Ca_xCdTeO_6$ 2) oxides. 3^{ème} Colloque International sur Matériaux Pollution et Environnement, à Tanger **du 19 au 20 Février 2014.**

Liste des Publications et des Communications

- 20.** R. Haloui, Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, F. Mirinioui and P. Lazor. On the composition and high temperature induced phase transition in $\text{Sr}_2\text{CaTeO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{CdTeO}_6$ double perovskite. Journée scientifique intra-laboratoire organisée à la Faculté des Sciences Polydisciplinaire de Khouribga (FPK) **le 03 mars 2015**.
- 21.** R. Haloui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, Y. Tamraoui, A. Ider and P. Lazor. crystal structure and temperature phase transition of Ca_3TeO_6 double perovskite. IIIèmes Journées Internationales « Matériaux et Environnement », FSTS le **18 et 19 mars 2015**.
- 22.** Y. Tamraoui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, R. Haloui, E. Saad and P. Lazor. Crystal structure and phase transition in $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{WO}_6$ -ray diffraction and Raman spectroscopy. 3^{ème} édition de la journée doctorant, CEDoc Sciences et Technique, Université Hassan 1^{er}, FST, Settat **le mardi 16 Juin 2015**.
- 23.** F. Mirinioui, Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, R. Haloui, E. Saad and P. Lazor. X-Ray diffraction and Spectroscopy Raman studies of temperature and composition induced phase transition in $\text{Sr}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{WO}_6$ 1) oxides. 4^{ème} édition de la journée doctorant, CEDoc Sciences et Technique, Université Hassan 1^{er}, FST, Settat **20 et 21 Avril 2016**.
- 24.** R. Haloui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, Y. Tamraoui, E. Saad and P. Lazor. X-Ray diffraction and Spectroscopy Raman studies of temperature and composition induced phase transition in A_2MTeO_6 (A= Ba, Sr and Ca) and (M= Ca, Cd). 4^{ème} édition de la journée doctorant, CEDoc Sciences et Technique, Université Hassan 1^{er}, FST, Settat **20 et 21 Avril 2016**.
- 25.** F. Mirinioui, Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, R. Haloui, E. Saad and P. Lazor. On a new series of double perovskite oxides $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{TeO}_6$ 3) X-Ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and composition induced in phase transitions. International meeting of nano and smart materials for renewable Energy **28 – 29th April 2016**.
- 26.** F. Ezz. Mirinioui, B. Manoun, Y. Tamraoui, R. Haloui, A. Elhachmi, M. A. EL Aamrani, R. Abkar and P. Lazor. X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of temperature and nickel substitution effects on the phase transitions in the $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{TeO}_6$ double perovskites oxides. Journée scientifique sur les matériaux avancés : Applications et Devenir, Le Laboratoire des Sciences des Matériaux, des Milieux et de la Modélisation (LS3M) le **2 juin 2016** à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga.
- 27.** R. Haloui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, Y. Tamraoui, E. Saad and P. Lazor. Crystal structure and phase transitions $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ Devenir, Le Laboratoire des Sciences des Matériaux, des Milieux et de la Modélisation (LS3M) le **2 juin 2016** à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga.
- 28.** Y. Tamraoui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, R. Haloui, A. Elhachimi, R. Abkar and P. Lazor. Phase transition and crystal structure stability of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MgWO}_6$ double perovskite at room conditions. Journée

Liste des Publications et des Communications

scientifique sur les matériaux avancés : Applications et Devenir, Le Laboratoire des Sciences des Matériaux, des Milieux et de la Modélisation (LS3M) le **2 juin 2016** à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga.

29. Y. Tamraoui, Bouchaïb Manoun, F. Mirinioui, **R. Haloui**, E. Saad and P. Lazor. double perovskites oxides $Ba_{2-x}Sr_xSrTeO_6$ -ray diffraction and raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions, PIRM-V'2015 Faculty of Sciences, Chouaïb Doukkali University, El Jadida, MOROCCO, **May 5-7, 2015**.

30. F. Mirinioui, Bouchaïb Manoun, Y. Tamraoui, **R. Haloui**, E. Saad and P. Lazor. x-ray diffraction and raman spectroscopy studies of $Ba_2Ba_{1-x}Sr_xTeO_6$ -type oxides, PIRM-V'2015 Faculty of Sciences, Chouaïb Doukkali University, El Jadida, MOROCCO, **May 5-7, 2015**.

Résumé de la thèse

de type pérovskite ABO_3 , depuis nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toute sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B.

Dans ce travail, nous proposons de synthétiser de nouveaux matériaux d'oxydes en utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman à température ambiante, nous avons étudié les transitions de phases induites par la composition dans les doubles pérovskites à base de tellure de formule $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ (). Pour les composés formant les doubles pérovskites $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ (), nous avons étudié les transitions de phases induites par la composition et la synthèse de nouveaux matériaux d'oxydes en utilisant la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman à température ambiante et à haute température et la spectroscopie on UV/Visible.

des modes vibrationnelles Raman en fonction de la composition (les modes de translations et de rotations des octaèdres AO_6 and TeO_6

que la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$

$\bar{3}$

noclinique ($P2_1/n$), la série des doubles

pérovskites $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ () présente une transition de la phase triclinique de groupe

$\bar{1}$

$\bar{1}/n$. Une étude vibrationnelle

Raman à température ambiante et à haute température ont été effectuée et qui affirment les résultats trouvées par la méthode Rietveld par la diffraction des Rayon X. L

-conducteurs de

pérovskites $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ ().

Mots clés: doubles pérovskites, $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$, $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$, transition de phase, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, Affinement Rietveld, Spectroscopie d'absorption UV/visible.

Thesis Abstract

Since many years, much interest for perovskite ABO_3 because the ease of changing the nature of the cations A and B present in his structure. Changes in these elements result in a change of the intrinsic properties of the material leaving the door open to a variety of physical properties depending on the chemical nature and electronic the A and B atoms.

In this work, we propose to synthesize new oxide materials using X-ray diffraction and Raman spectroscopy; we studied composition-induced phase transitions in tellurium-based double perovskites of formula $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ perovskites $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ composition and synthesized new oxide materials using X-ray diffraction, Raman spectroscopy and UV/ visible spectroscopy.

The crystal structure stability and the composition induced phase transitions are discussed. Both Rietveld refinement and the composition dependence of the Raman modes (translational and rotational mode of AO_6 and TeO_6 -octahedra, O Te O bending mode and Te O stretching modes) show that the series $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ () adopt the sequence of cubic transitions ($Fm\bar{3}$ $1/n$), the series $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$ () has a transition phase triclinic group space $P\bar{1}$ to the monoclinic space group $P2_1/n$. UV/Visible absorption spectroscopy reveals that all samples exhibit a semiconductor behavior, which is in good agreement with the obtained band gap energies obtained from the optical properties.

Keywords: double perovskite oxides, $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$, $Ca_{3-x}Cd_xTeO_6$, phase transition, Rietveld refinement, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV/Visible absorption spectroscopy.

Introduction Générale

Durant ces années de thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la

Pour concevoir de nouveaux matériaux, la mise en place de systématique structurale est un

mère » et par divers mécanisme il est possible

intéressantes. La pérovskite, structure de base en chimie de solide, a joué le rôle de structure « mère » dans notre étude. Elle sera présentée dans le **chapitre 1**. Les différentes techniques expérimentales utilisées seront présentées dans le **Chapitre 2**.

Partant de cette idée, notre premier but a été de synthétiser et de caractériser de nouveaux composés appartenant à ces nouvelles familles de type A_2O_6 . La première famille de phase que nous avons étudiée a pour formule générale $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 < x < 2$) et sera développée dans le **chapitre 3**.

cette formule a été proposé par les auteurs W.T. Fu et J. Timothy qui ont étudié des extrémités de la série étudiée et ont révélé les structures cubique et monoclinique pour les deux composés Ba_2CaTeO_6 et Sr_2CaTeO_6 respectivement. Notre contribution, dans ce domaine, a été l

s rayons X, constitue la première phase de cette étude, la deuxième étant consacré à la caractérisation de ces composés par la spectroscopie Raman qui ont été réalisé en collaboration avec différentes laboratoires (Suède, Uppsala).

Les composés faisant le **chapitre 4** le chapitre 3 et qui ont comme formule $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$). Plusieurs études ont étudié les extrémités (Ca_3TeO_6 et Cd_3TeO_6) formant cette série des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$). En raison de leurs propriétés physiques et optiques, une étude par la absorption UV/ Visible a été faite pour voir le comportement optiques des solutions solide des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$).

notre travail.

Chapitre 1 : Caractéristiques générales des produits de type doubles pérovskites.

Chapitre 1

Ce premier chapitre est un rappel des notions importantes, et a pour but de présenter les généralités sur les pérovskites. Au cours de ces généralités, nous présenterons leurs principales caractéristiques structurales

I. Généralité sur les pérovskites

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde. Cette description ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$) correspond à la composition de référence CaTiO_3 dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions ($\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$) et ($\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$) sont également connues depuis longtemps [Wels 1962, Ward 1966] [1].

1. Approche structural

a. La structure pérovskite prototype

$\text{Pm}\bar{3}$

du cube, de plans compacts ABX_3

$\{1\ 1\ 1\}$

faces

ités

octaédriques ainsi formées.

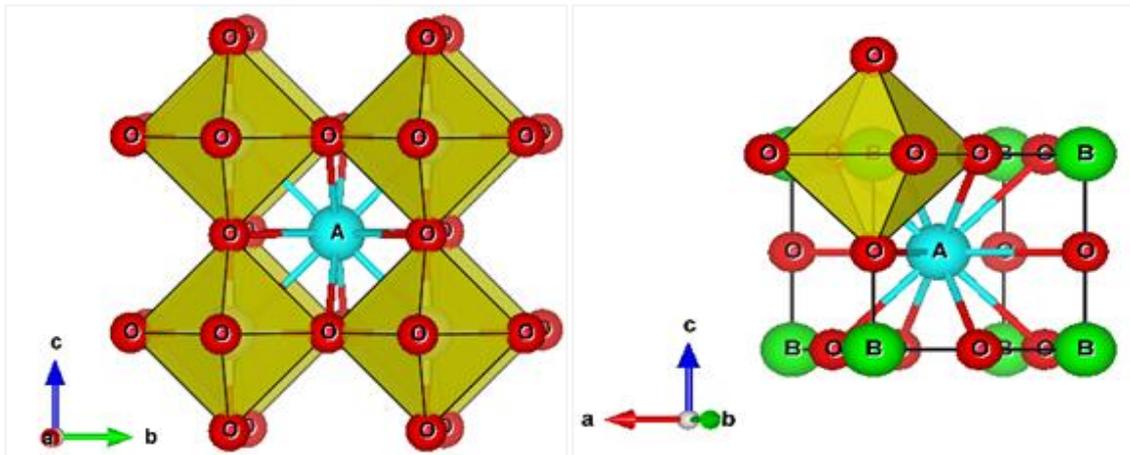


Figure 1. Structure pérovskite prototype ABO_3 .

Ces composés ont pour formulation générale ABX_3 , où A est un cation de grande taille (Ca généralement O^{2-} ou F

BO_6 réguliers liés par leurs sommets le long des directions $\{100\}$ du cube. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres BO_6 . Les angles de liaison de B X B sont linéaires (180°), et les angles de liaison X B X sont droits (90°). La structure de pérovskite idéale est représentée avec diverses représentations de la

figure 1. Dans la structure de pérovskite de ABX_3 : $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) les atomes A occupent les position de Wyckoff $1b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; les atomes B occupent les positions $1a(0,0,0)$; et les atomes X adoptent les position de Wyckoff $3d(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$. Cette structure est celle, par exemple, du composé $SrTiO_3$ à température ambiante [2]. Lié à la structure de pérovskite, la structure de double pérovskite a pour formule générale $A_2BB'O_6$, ce type de structure est aussi appelée la structure elpasolite, nommé d'après par Cross et Hillebrand [3] qui a été trouvé le minérale K_2NaAlF_6 [3]. Dans la structure double pérovskite $A_2BB'O_6$ $\bar{3}m$) A, B et B' sont

placés à $8c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), $4b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) et $4a$ (0,0,0) respectivement; les atomes d'oxygène occupent les positions $24e$ (0, 0, z) **Figure 2**.

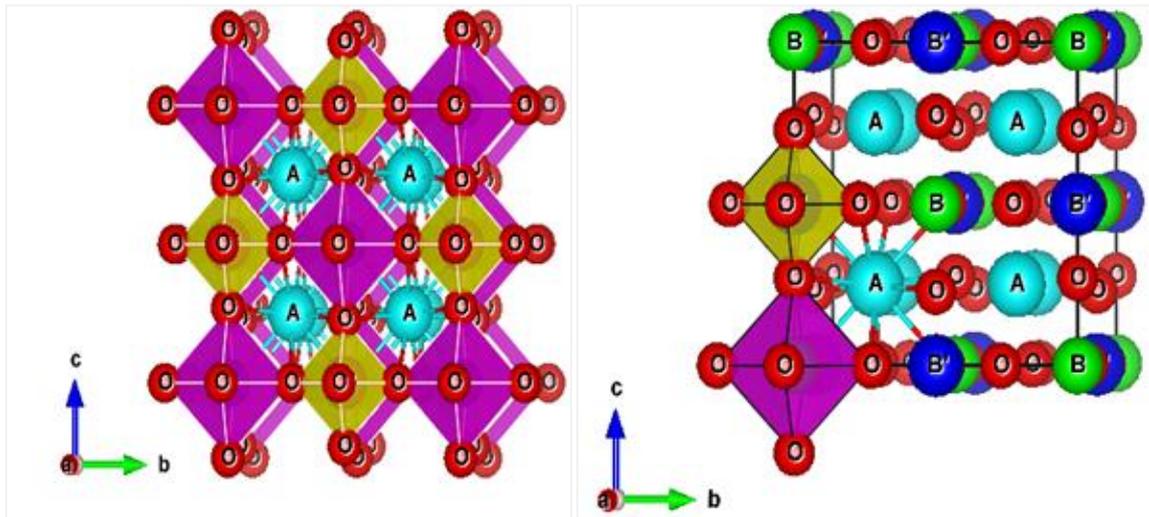


Figure 2. Structure double pérovskite prototype de A_2 6.

2. Critère de stabilité de la structure pérovskite

Dans le cas des pérovskites ABO_3 étudiées, suivant le type de cations A et B impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut être abaissée. En effet, dans la structure idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO_6 sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et des anions, ainsi que de [4-5-6].

Ionicité des liaisons

cation anion est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} - \chi_{B-O}}{2}$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O}
oxygènes associés.

Facteur de Goldschmidt [7].

empilement de sphères rigides et dans le cas de la structure prototype idéale, les cations et les anions sont tangents entre eux ce qui peut se traduire par la relation suivante :

$$\frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}} = 1$$

Où R_A et R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A (en coordinance

Tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure. Goldschmidt a donc

G

$t \neq 1$:

$$\frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}} = t$$

Le facteur de tolérance pour les doubles pérovskites :

$$\frac{R_A + R_O}{\left(\frac{R_B + R_B}{2} + R_O\right)\sqrt{2}} = t$$

3. Les écarts à la structure prototype

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0,88 < t < 1,05$ ce qui permet grand nombre de composés de cette structure. Selon la valeur de t , on observe des

modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique.

■ Si $t > 1$, le cation A remplit intégralement la cavité cuboctaédrique et le cation B est plus petit que la cavité octaédrique. Dans ce cas, ce dernier se déplace hors du centre de sa cavité, suivant un des axes de symétrie principaux pour réduire certaines distances B-O et diminuer la coordinence de B. Cette situation est

observée pour SrTiO_3 et PbTiO_3 à température ambiante, pour lesquels les cations Ti^{4+} occupent les sites octaédriques. Deux exemples, les cations A sont

■ Si $t < 1$, le cation B remplit intégralement la cavité octaédrique et le cation A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. Il en résulte généralement une déformation de cette dernière par la rotation des octaèdres, permettant de minimiser les distances A-O et

augmenter les distances B-O, pour lequel les octaèdres ont subi une rotation. Dans les deux cas ($t < 1$ et $t > 1$), la symétrie de la maille est abaissée et une déformation de celle-ci est observée.

Selon Glazer [8], il existe 23 systèmes possibles de rotation des octaèdres [8]. Ces systèmes sont identifiés par une notation symbolique descriptive dans laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation. Une lettre (a, b ou c) est attribuée à chacun de ces axes, représentant une amplitude (ou angle) de rotation.

(Les lettres a, b et c peuvent être différentes ou égales, représentant des rotations identiques suivant les trois axes). De plus, chacune de ces lettres est affect

à un site spécifique (par exemple, a pour les sites octaédriques, b pour les sites cuboctaédriques et c pour les sites tétraédriques) et est utilisé lorsque les octaèdres pivotent en phase (c'est-à-

octaèdres pivotent en antiphase (c'est-à-dans le sens contraire de ceux de la couche n+1) (**Figure 3**).

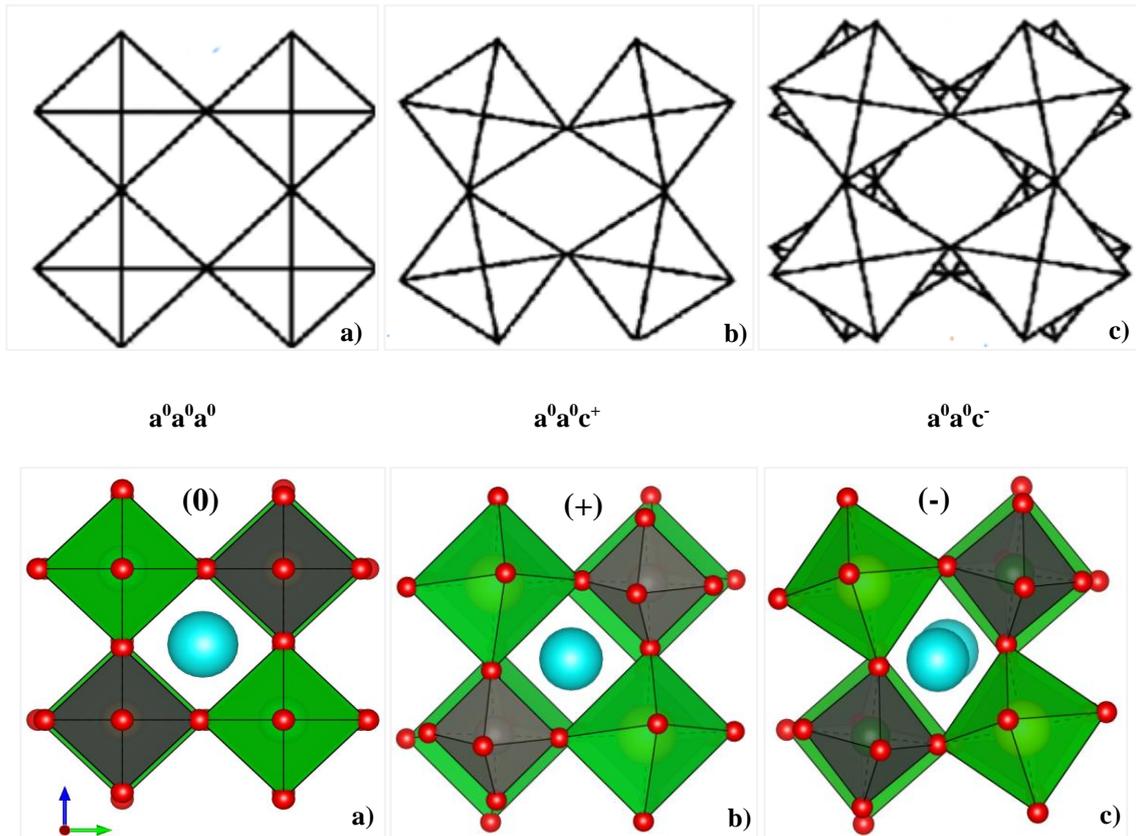


Figure 3. a) Octaèdres non pivotés ; b) Octaèdres pivotés en phase suivant [001] ; c) Octaèdres pivotés en antiphase suivant [001].

$${}^0b^+c$$

à des rotations en phase selon b et en antiphase selon c. Dans le cas de CaTiO_3 ($a^+b^+a^-$), les octaèdres ont pivoté en antiphase suivant a et c avec le même angle de rotation et en phase avec un angle différent suivant b.

Plus récemment Howard et Stokes [9] ont abaissé le nombre de systèmes possibles à 15 et ont établi les relations de groupe à sous-groupe existant entre eux. Ces relations sont reportées sur la **figure 4** et la **figure 5**.

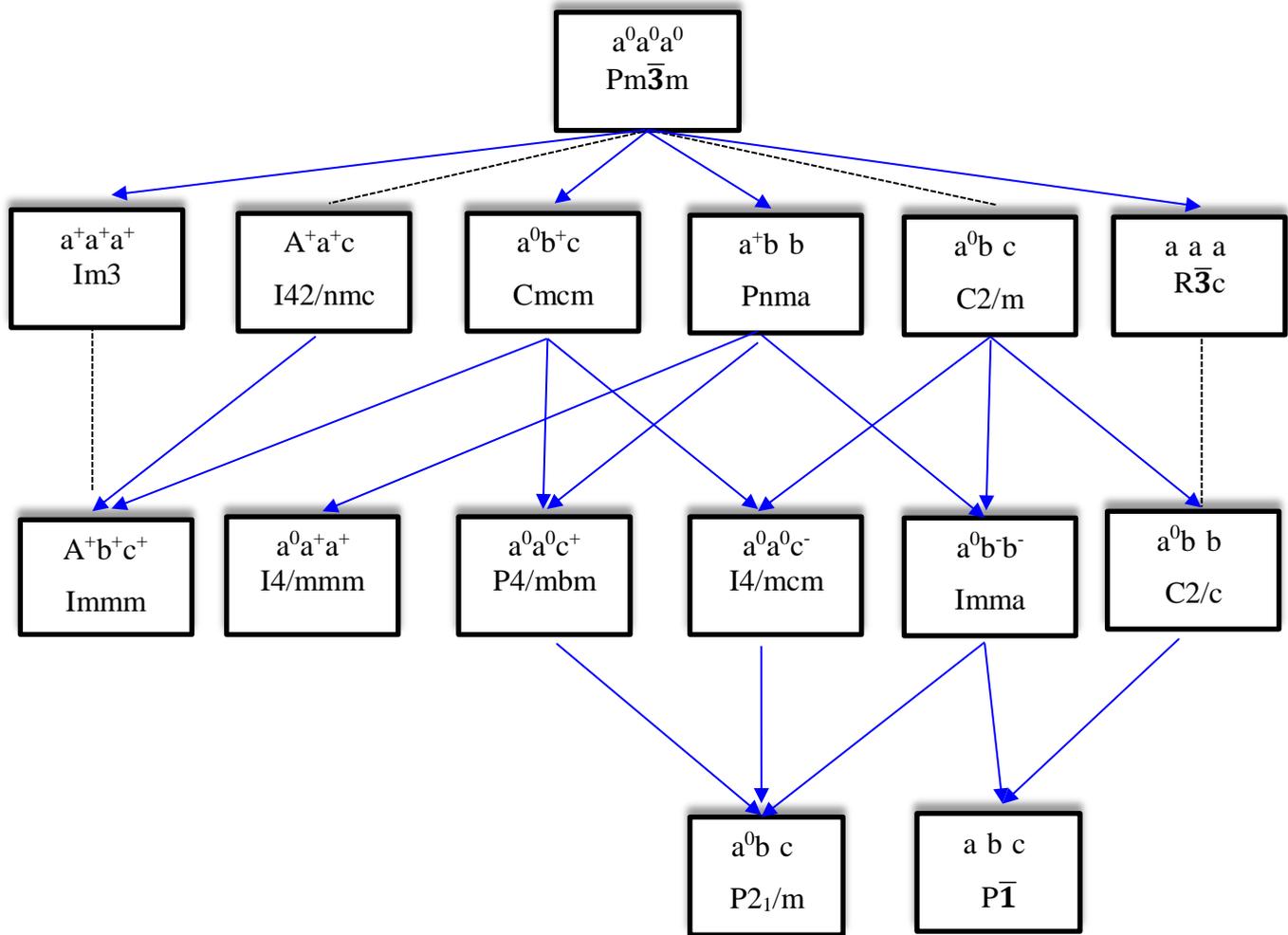


Figure 4. Diagramme des relations groupe à sous-groupe pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phase de groupe à sous-groupe qui sont nécessairement de 1^{er} ordre [7].

La question des modifications possibles de la structure de la pérovskite a d'abord été étudiée par Glazer [8]. Il a supposé que la structure pérovskite simple (ABX₃) est composée d'octaèdres rigides égaux : les atomes B sont au centre des octaèdres, les atomes X sont sur les sommets et les atomes A occupent les espaces interstitiels entre les octaèdres. Il a trouvé 23 inclinaisons possibles de ces octaèdres. Puis, par inspection, il attribua un groupe d'espaces à chacune de ces inclinaisons possibles. Plus tard, Woodward [10] a généralisé ce schéma de classification pour le cas des matériaux pérovskites doubles ordonnés 1:1

($A_2BB'X_6$). Cela a été fait par la détermination d'un sous-groupe qui permet d'ordonner entre les cations B et qui préserve les octaèdres non déformés, pour chacun des groupes de Glazer. Sur la base de considérations de théorie des groupes, le nombre de groupes spatiaux possibles a été réduit à 15 par Howard et Stokes [9], pour le cas des structures pérovskites simples. En suivant le même formalisme que dans [9] nous avons identifié 12 groupes spatiaux possibles pour le cas de l'ordre 1:1 (fig 1). Ce sont des sous-groupes d'isotropie de $Fm\bar{3}m$ correspondant à la représentation réductible $\Gamma_4^+ \oplus X_3^+$. Les trois systèmes d'inclinaison qui ne sont pas inclus dans la figure 5, par rapport à la référence [9], sont $a^0b^-c^-$, $a^-b^-c^-$ et $a^+b^-c^-$. Ces systèmes d'inclinaison n'apparaissent pas dans l'analyse de représentation, ce qui signifie qu'ils ne peuvent pas être obtenus par l'action de paramètres à deux ordres de symétries Γ_4^+ et X_3^+ . La figure 5 montre également les transitions de phase possibles dues aux inclinaisons des octaèdres dans les doubles pérovskites. Les lignes pointillées représentent les transitions qui doivent être du premier ordre selon la théorie des transitions de phase de Landau et les lignes continues représentent les relations pour lesquelles les transitions du second ordre sont autorisées.

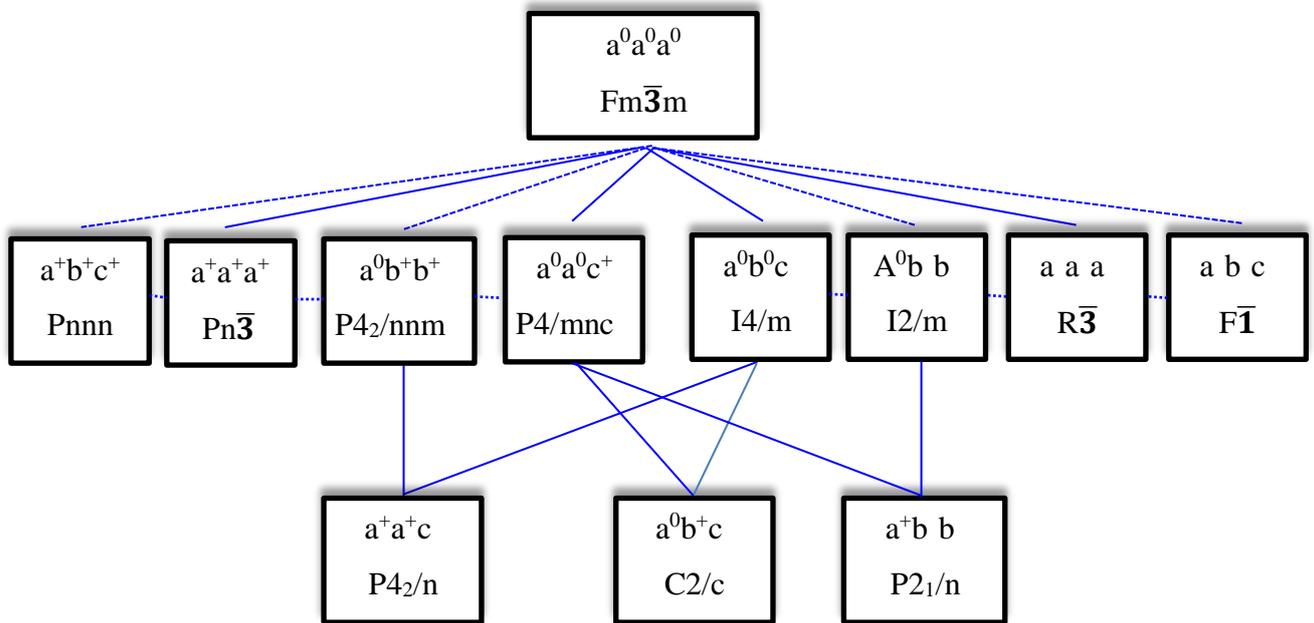


Figure 5. Modifications structurales possibles dans le cas des pérovskites doubles.

II. Propriétés physiques et Applications de matériaux pérovskites.

Les pérovskites ont une large gamme d'applications de la technologie, en particulier à l'état solide ioniques. Les pérovskites sont actuellement utilisés dans les capteurs, les dispositifs de mémoire (RAM), les amplificateurs, les piles à combustible, les supraconducteurs et les périphériques électrooptiques. Les pérovskites Orthorhombiques telles que BaZrO_3 et SrZrO_3 sont actuellement en cours de développement en tant que matériau d'électrolyte solide pour piles à combustible à oxyde (SOFC). Les pérovskites ont une tolérance anormalement élevé pour les postes vacants d'ions d'oxygène, ce qui en fait un matériau idéal pour les piles à combustible à électrolyte ou de la cathode. Les postes vacants de l'oxygène peuvent être créés dans le matériau par dopage avec des éléments de terres rares tels que Y^{+3} ou Yb^{+3} , qui remplacent l'atome B, et créent un poste vacant de l'oxygène peuvent changer de manière significative la conductivité du matériau et en faire un électrolyte très efficace.

Un autre domaine actuel de la recherche impliquant des pérovskites supraconducteurs à haute température (HTSCs). Le type cuprate-pérovskite est un type spécifique de matériau supraconducteur qui pourrait avoir la capacité d'opérer sous STP à l'avenir. Cuprate-pérovskites sont liés aux pérovskites de type CaTiO_3 , avec une différence de coordination pour les atomes B qui ont huit fois coordonnées avec atomes d'oxygène. En partant du prototype CaTiO_3 et allant à $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, Ba et Y substitut pour Ca, tandis que les atomes de Cu substitués pour Ti. Certains HTSCs céramique cuprate-pérovskite ont actuellement une température de fonctionnement de 90°K , ce qui est significativement plus élevé que la plupart des autres matériaux supraconducteurs. Toutefois, beaucoup de travail reste à faire pour les matériaux supraconducteurs afin de fonctionner à 273°K .

Quelques autres propriétés uniques des pérovskites qui les définit à part et les rend idéal pour les applications technologiques comprennent: elle est la seule structure cristalline qui est ferroélectrique (alignement spontané des dipôles électriques causées par des interactions entre eux) non pas parce que d'un champ magnétique externe, mais en raison de sa structure cristalline, et les propriétés ferro-, pyro- et piézo-électriques, et des propriétés structurelles telles que la durabilité chimique et la flexibilité. Dans le **tableau 1**, nous illustrons les propriétés et les applications existantes de certains composés pérovskite importants.

Tableau 1. Propriétés et applications existantes de matériaux pérovskites.

Référence du composé	Propriétés	Applications et potentielles existantes	Notes
BaTiO_3	Ferroélectricité, piézoélectricité, haute constante diélectrique	Condensateurs multicouches (MLCC), résistances PTCR, capacité intégré	Plus largement utilisé, céramique diélectrique TC = 125 ° C
$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$	Propriétés diélectriques non linéaires	Dispositifs accordables hyperfréquences	Utilisé dans l'état paraélectrique
$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$	Ferroélectricité, piézoélectricité	Transducteurs piézoélectriques et actionneurs, les mémoires ferroélectriques (FERAMs)	PZT: matériau piézoélectrique la plus réussie
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Ferroélectrique avec haute température de Curie	Haute température actionneurs, (FERAMs)	Composé Aurivillius TC = 675 ° C
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3, \text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	Ferroélectricité, piézoélectricité	Piezocéramiques sans plomb	Performances pas encore comparables à PZT, mais des progrès rapides
$(\text{Pb,Lu})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$	Ferroélectrique transparente	dispositifs optoélectroniques	Première céramique ferroélectrique transparente
BiFeO_3	Magnétoélectrique couplage, haute température de Curie	Détecteurs de champ magnétique, souvenirs	Plus étudiée composé multiferroïque. TC = 850 ° C
$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$	Relaxeur ferroélectrique	Condensateurs, actionneurs	Haute permittivité, de grands coefficients électrostrictifs, les propriétés dépendant de la fréquence
SrRuO_3	Ferromagnétisme	Matériau de l'électrode pour les films minces ferroélectriques épitaxiales	
$(\text{La, A})\text{MnO}_3 \text{ A} = \text{Ca, Sr, Ba}$	Ferromagnétisme, girant magnétorésistance, polarisé en spin électrons	Capteurs de champ magnétique, filent appareils électroniques	
SrTiO_3	ferroélectricité naissante, pouvoir thermoélectrique métallique électronique conduction Quand dopé n conduction mixte quand p-dopé photocatalyseur	Alternative matériau diélectrique de grille, les condensateurs de la couche de barrière, le substrat pour la croissance épitaxiale, le fractionnement de l'eau et photochimiques	matériau multifonctionnel
$\text{LaGaO}_3, \text{BaIn}_2\text{O}_5$	Oxyde-ion conduction	Électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	BaIn_2O_5 est une pérovskite déficiente en oxygène avec la structure brownmillerite.
$\text{BaCeO}_3, \text{BaZrO}_3$	Conduction Proton	Électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide protoniques (P-SOFC)	Haute conduction protonique à 500-700 ° C
$(\text{La,Sr})\text{BO}_3 \text{ (B} = \text{Mn, Fe, Co)}$	Conduction mixte, catalyseur	Matériau de cathode dans les SOFC, des membranes de séparation d'oxygène, des réacteurs à membrane, oxydation ménagée des hydrocarbures,	Utilisé pour cathodes SOFC
$\text{LaAlO}_3, \text{YAlO}_3$	Matières d'accueil pour des ions de terres rares luminescentes,	Lasers substrats pour le dépôt du film épitaxiale	

Références du chapitre 1.

- [1] Holleck, H., *J. Less Common Metals* 52 (1977) 167.
- [2] Mitchell, R.H., *Pérovskites : moderne et ancien*. 2002: Almaz Presse.
- [3] Cross, Hillebrand, *U.S. Geol. Surv. Bull.* 20 (1883) 57.
- [4] Michael W. Lufaso. *Acta Cryst.* (2004). B60, 10-20
- [5] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, and M. T. Casais. *Inorg. Chem.*, 39, (2000) 917-923
- [6] K. I. Kugel' and D. I. Khomskii. *Sov. Phys. Usp.* 25(4) (1982) 231-254
- [7]. J.M.E. Goldschmidt, *Solid State communications*, V74 (1990) 1165.
- [8]. A. M. Glazer (1972) *acta Cryst. B* 28 3384 3392
- [9]. Howard, C.J. et H.T. Stokes, analyse de in perovskites de basculement octaédriques groupe théorique. *Acta Crystallogr*, 1998 B54: p. 782-789.
- [http:// dx. Doi. Org/ 10.1107/S0108768198004200](http://dx.Doi.Org/10.1107/S0108768198004200).
- [10] Woodward P M 1997 *Acta Crystallogr. B* 53 32

Chapitre 2. Méthodes de caractérisation des produits de type doubles pérovskites.

Chapitre 2

Ce chapitre est consacré à la méthode de synthèse et aux techniques de caractérisations structurales utilisées lors de ce travail : la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV/visible. Les

à la compréhension de ce

3 et 4 de la deuxième partie.

I. Méthode de synthèse

I.1. Synthèse en phase solide

épart, sous forme de poudre, sont

élangées intimement dans un

des températures de calcination élevées

nt industrialisable.

II. Méthodes de caractérisation structurales

II.1. Diffraction des rayons X (Van Meersche M. 1973, Ouahes. R 1990) [1]

Après avoir synthétisé de nouveaux matériaux, la technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X. dans un premier temps, celle-ci nous permet

de la réaction et la pureté de nos positions atomiques dans la maille cristalline.

Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

Structure périodique du cristal

Nature électromagnétique des rayons X

II.2. Diffraction sur poudre (Rietveld H.M 1965, Pannetier J. 1995) [2]

de de la diffraction des rayons X par des solides cristallisés sous forme polycristalline à orientation supposée parfaitement statistique.

Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites, un certain nombre qui présentent au compatible avec la relation de Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$ réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg, ce qui a pour conséquence le chevauchement (ou superposition) des réflexions se

paramètres de maille, depuis la fin des années 70, H. M. Rietveld proposa une méthode neutrons (suivit par les rayons X). Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un rvée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles.

Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. Cependant, la méthode Rietveld

moindres carrés de structure, elle repose donc entièrement sur une hypothèse structurale de synchrotron rendent possible les déterminations structurales ab initio, à partir de données obtenues sur poudre.

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. Dans notre cas, celles-ci sont réalisées sur le diffractomètre $\lambda\text{CuK}\alpha = 1,5406\text{\AA}$ et la géométrie Bragg-10 à 100 (2 θ).

résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues

- La position des raies;
-
- La forme des raies;
- Le fond continu.

reproductibles et de bonne qualité, voici globalement quelques précautions à prendre :

Il faut si possible avoir un produit monophasé (évite la superposition des raies de diffractions avec les raies des phases parasites), en quantité suffisante (porte échantillon -Brentano) et des cristallites de taille e 20 microns).

-Brentano) possible

remplissage latéral) sinon il est possible de corriger dans le traitement informatique des

de répartition des cristallites.

Pour conclure, le diffractomètre doit être correctement réglé.

Après avoir enregistré le diffractogramme de diffraction X, notre méthodologie peut être résumée ainsi :

- ♣ Indexation du diagramme de diffraction (relation de Bragg)
- ♣
moindres carrés [3], le cas échéant avec étalon interne.
- ♣ Affinement du profil total

FULLPROF [4]

de profil (à condition de connaître les paramètres de maille approximatifs) :

- ♣ La position des raies
- ♣ La largeur à mi-hauteur (FWHM)
- ♣ La forme des raies (Gaussienne, Lorentzienne, Pseudo-Voigt,...)
- ♣
- ♣ Bruit de fond
- ♣ Analyse de Rietveld.

Une fois que les paramètres de profil des raies sont déterminés précisément, il convient

Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quant à la façon de procéder :

- ♣
- ♣ Décalage du zéro ou d
- ♣ Paramètre de maille,
- ♣ Positions atomiques,
- ♣ Paramètre de fonction de profil et asymétrie,
- ♣ Paramètre de déplacement atomique isotrope individuel,
- ♣

Rietveld, basée sur le principe statistique des moindres carrés, la quantité à minimiser est :

$$\sum_i W_i (Y_{iobs} - Y_{ical})^2$$

Avec :

Y_{iobs}

W_i : Poids statistique de chaque mesure $W_i = \frac{1}{\sigma^2(Y_{iobs})}$

$\sigma^2(Y_{iobs})$: étant la variance

Y_{ical} : intensité calculée pour un angle de $2\theta_i$, $Y_{ical} = Y_{iBF} + s \sum_h L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h$

Avec :

Y_{iBF} : Intensité i)

S : Facteur

L_h : Correction de Lorentz-Polarisation et multiplicité de la réflexion

F_h : Facteur de structure

$\Omega(x)$: Fonction de profil pour la réflexion h en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux

$2\theta_i$: se i

$2\theta_h$: Angle de diffraction pour la réflexion h

A_h

P_h

diagramme observé semble encore être la source la plus pertinente pour la détection des séparés en deux groupes:

- *Les facteurs d'accord de profil*

$$R_F = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs}}, \quad R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}$$

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs} - y_{iBF}}, \quad cR_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}, \quad Chi2 = \left(\frac{R_{WP}}{R_{exp}}\right)^2$$

- *Le facteur d'accord de structure*

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcal}|}{\sum_k I_{kobs}}$$

Où I_{kobs} :

Dans les notations ci- nombre de paramètres variables, le nombre de contrainte et N-P+C représente donc le nombre de degrés de liberté du système.

II.3. Spectroscopie de diffusion Raman

la vibration des liaisons ent

Lorsque de la lumière monochromatique est dirigée sur une molécule, elle peut être diffusée ou absorbée. La majeure partie de la lumière diffusée le sera à la même fréquence que la lumière incidente. On appelle ce phénomène «diffusion de Rayleigh» ou «diffusion élastique» (**Figure 1**).

Cependant, une petite fraction de la lumière (~1 sur 10⁷ photons) sera diffusée de manière inélastique, à des fréquences différentes des photons incidents. La différence vibration des molécules diffusantes.

vibrationnelles des atomes à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière.

Le spectre Raman est alors constitué de bandes fines dont les fréquences sont comprises entre 100 et 3000 cm⁻¹.

propre de vibration.

a. Principe de la technique

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple, il consiste à envoyer une processus mis en jeu est le suivant : les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à

créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) **Figure 1**). Deux types de règles régissent dans ce a symétrie qui dépendent du matériau étudié.

mineuse incidente et les modes de vibration des molécules du matériau.

Lorsque cette onde monochromatique de fréquence ν_0 arrive sur le matériau, elle donne

-à-dire à la même fréquence ν_0 incidente.

Cette diffusion appelée diffusion Rayleigh est de très loin la plus probable.

Des ondes diffusées inélastiquement qui sont :

fréquence $\nu_0 - \nu_{vib}$ du photon incident vers la molécule.

-Stokes, de fréquence $\nu_0 + \nu_{vib}$ inverse du précédent.

Ces différents processus sont schématisés sur la **figure 1**. Sur un spectre Raman sera reporté en abscisse le déplacement Raman (en cm^{-1}), obtenu en mesurant le décalage en fréquence par rapport à la fréquence laser excitatrice.

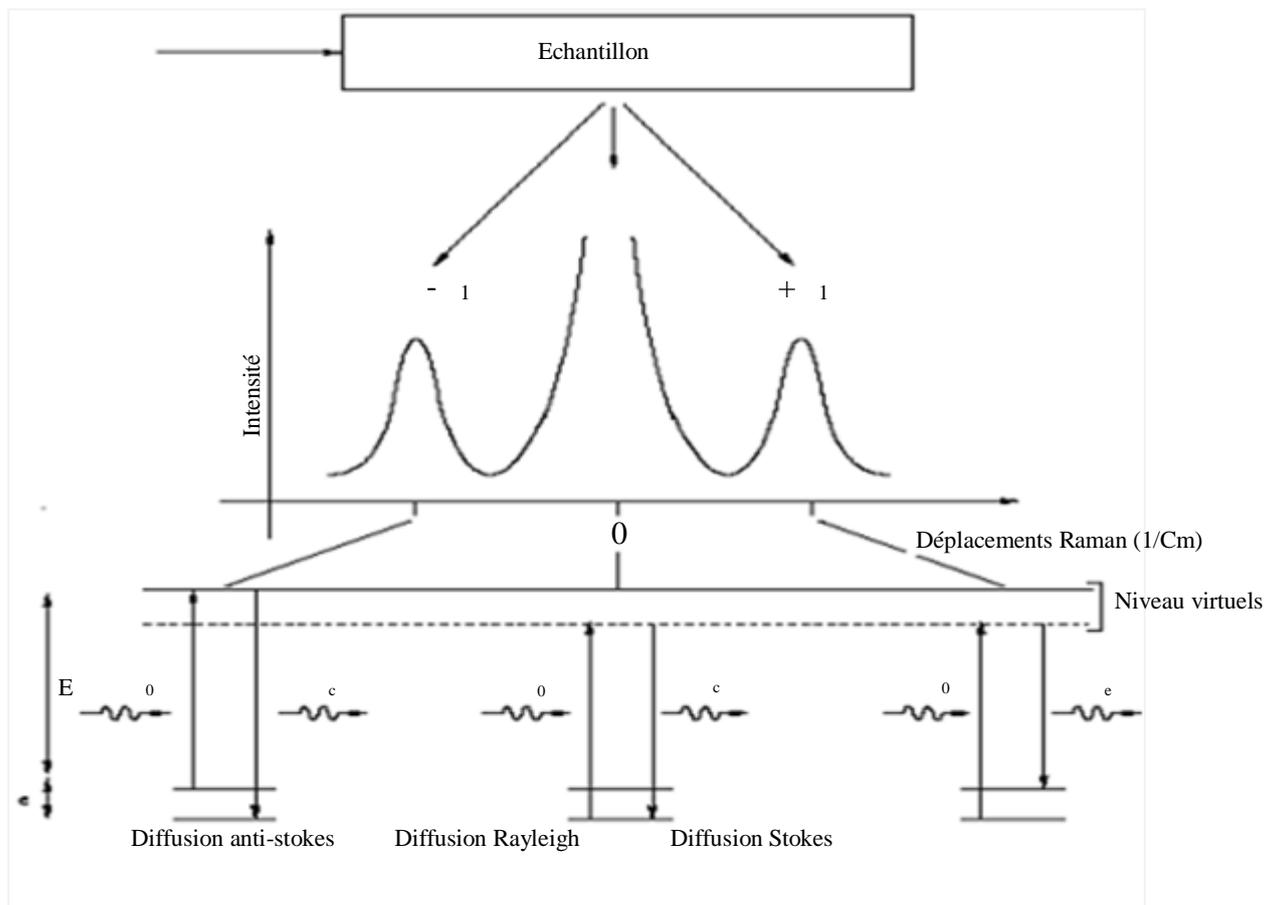


Figure 1. Schéma de principe de la diffusion Raman.

b. Raman à température ambiante

Les spectres Raman ont été enregistrés par un spectromètre imageur (HoloSpec f/1,8i, Kaiser Optical Systems) (Figure 2

ie thermoélectriquement (Newton, Andor Technology, 1600*400 pixels ; 60°C). Un laser

choisie. Le spectromètre a été calibré par fluorescence des lignes dans la lampe au néon. La gamme est entre 180 et 2280 cm^{-1} $^{-1}$. La précision des

conditions expérimentales, il est estimé à environ 1,5 cm^{-1} .

Les erreurs, obtenues en pointe unique, varient entre 0,04 et 0,7 cm^{-1} , et le temps

Le miroir M1 est mobile et est utilisé pour aligner le faisceau avec les optiques. Le miroir M2 est fixe et permet de renvoyer le faisceau sur un filtre «notch» qui joue aussi le rôle de miroir. Ce filtre coupe les fréquences comprises entre -100 cm^{-1} et 100 cm^{-1} par rapport à la beaucoup plus importante que la diffusion Raman et qui gênerait son observation et faisceau incident, polarisé ou non est

CCD refroidie par effet Pelletier.

Dans les matériaux cristallins, les bandes Raman sont étroites et la théorie des groupes

rendant

sur la comparaison des cristaux de même composition.

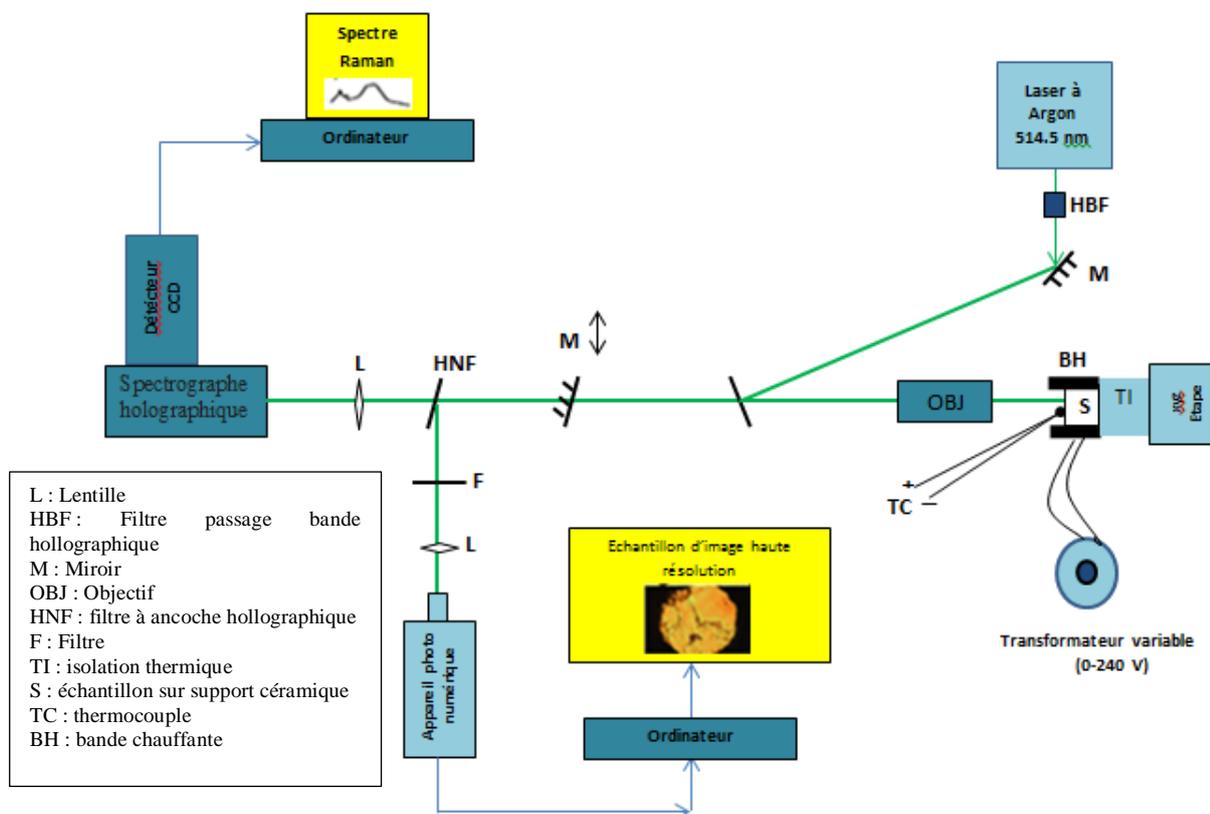


Figure 2. Raman [5].

c. Raman à hautes températures

Après chauffage, le refroidissement a été accompli en utilisant un réchauffeur de bande isolée par mica (DuraBand, 200W, Tempco Electric Heater Corporation (**Photo 1**)) monté ransformateur variable.

Des changements de température pendant les cycles de chauffage-refroidissement ont été induits et commandés en ajustant la tension du transformateur (0 – 20V) et surveillés avec une exactitude de $\pm 1K$ par un thermocouple de K-type à

Pendant les acquisitions spectrales de 100 à 4000 cm^{-1} , les températures ont été stabilisées à moins de 1 et 3°C, respectivement pour les basses (25°C) et les hautes (680°C) mesures de température.

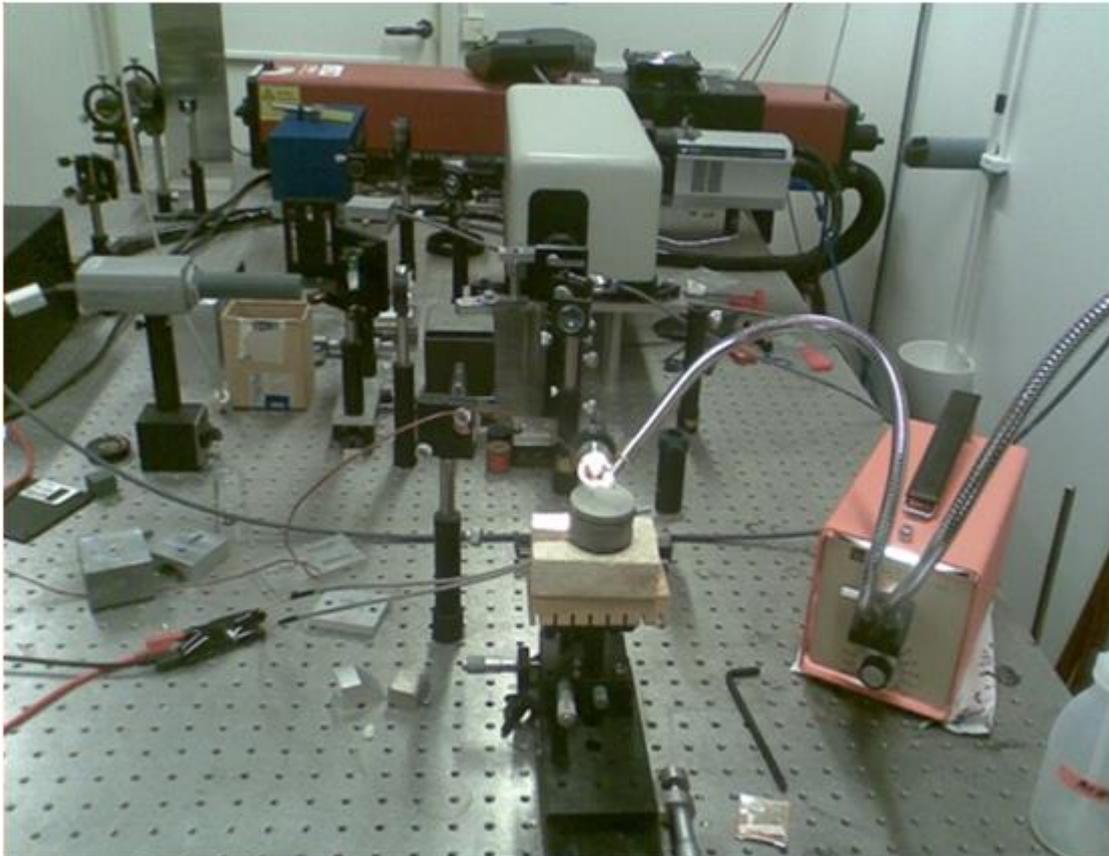


Photo1. Photo du montage réel du spectromètre Raman [6].

III. Méthodes de caractérisation optiques

III.1. Spectroscopie d'absorption UV / Visible

III.1.1. Mesures d'absorption optique

s techniques les plus largement utilisées pour caractériser les matériaux solides ou les molécules en solution. Elle permet

oniques.

0

I_t est mesurée pour
même le rapport entre

intensité lumineuse transmise I_t et initiale I_0

densité

optique (DO), et est définie par la relation suivante :

$$A = -\log T = -\log \frac{I_t(\lambda)}{I_0}$$

température ambiante avec un spectrophotomètre UV/Visible. Lambda 1050 de la marque Perkin-Elmer. Les sources lumineuses utilisées sont une lampe au tungstène pour le spectre visible complétée par une lampe au deutérium pour le spectre ultra-violet (UV). La longueur d'onde incidente est sélectionnée grâce à un monochromateur puis ce faisceau passe à travers une lame semi-transparente dans la voie de référence et dans la voie de mesure. Des photos détectrices identiques permettent alors de mesurer I_0 et I_t en fonction de la longueur d'onde (voir **figure 3**).

Absorption dans les semi-conducteurs

Dans le cas des semi-conducteurs, les photons incidents sont absorbés lorsque leur énergie est suffisante pour exciter un électron, un électron est promu de la bande de valence à la bande de conduction. La bande de conduction formant un continuum

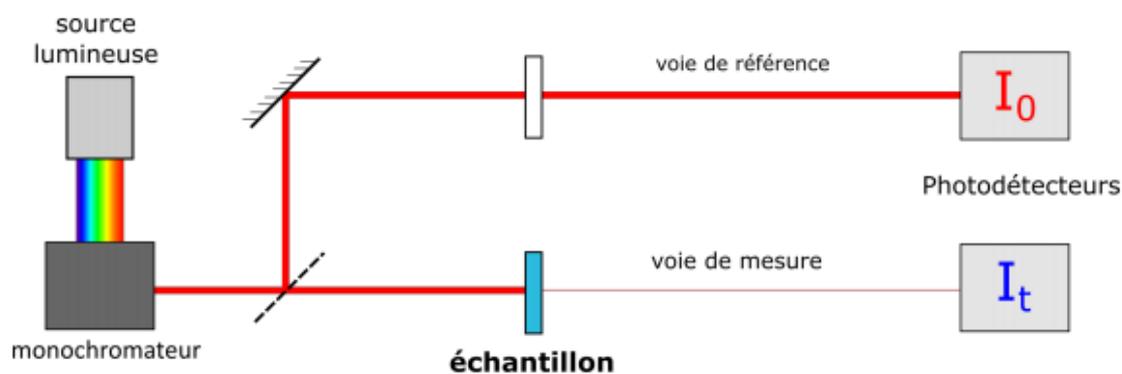


Figure 3.

UV/Visible.

Les effets excitoniques

Absorption dans les molécules

de ceux des semi-

sont représentés dans un diagramme de Perrin-Jablonski (**figure 4(a)**)

différente

les

depuis S_0

correspond généralement au passage de la plus haute orbitale occupée (HOMO) à la plus basse orbitale vacante (LUMO) de la molécule. Si la transition est autorisée, la molécule peu

1. Cette transition

pendant

aux différentes transitions $S_0 \rightarrow S_1$ et $S_0 \rightarrow S_2$ (**figure 4(b)**).

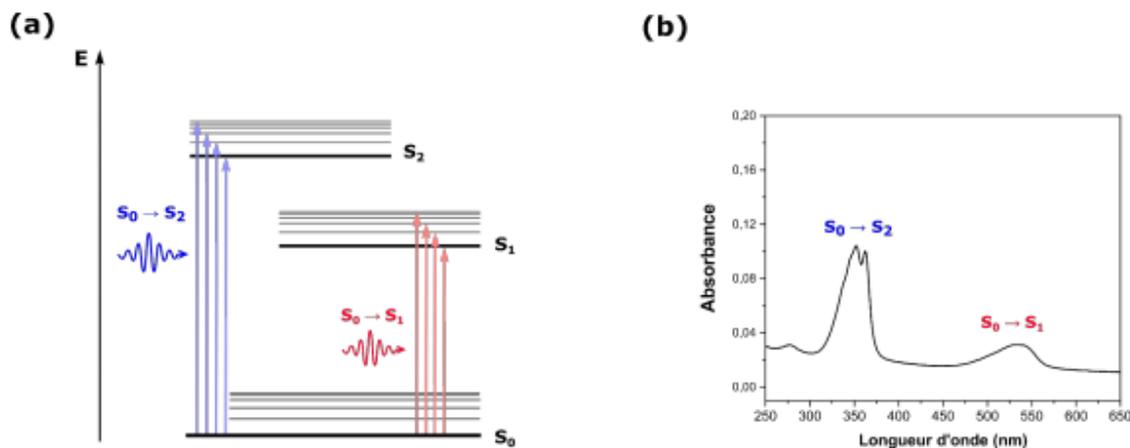


Figure 4. (a) Diagramme de Perrin- photons dans dialcoxytétrazine.

III.1.2. Mesures de réflectivité spéculaire

Le spectrophotomètre UV/Visible, lambda 1050 utilisé pendant ma thèse est aussi pourvue principe de la mesure de réflectivité est de manière générale le même que pour la mesure

Un faisceau I_0 est envoyé sur un échantillon. Le faisceau

Un photodétecteur

I_r , L

calcule ensuite

lumineuse incidente : $R = \frac{I_r}{I_0}$ (figure 5). Elle est généralement donnée en %.

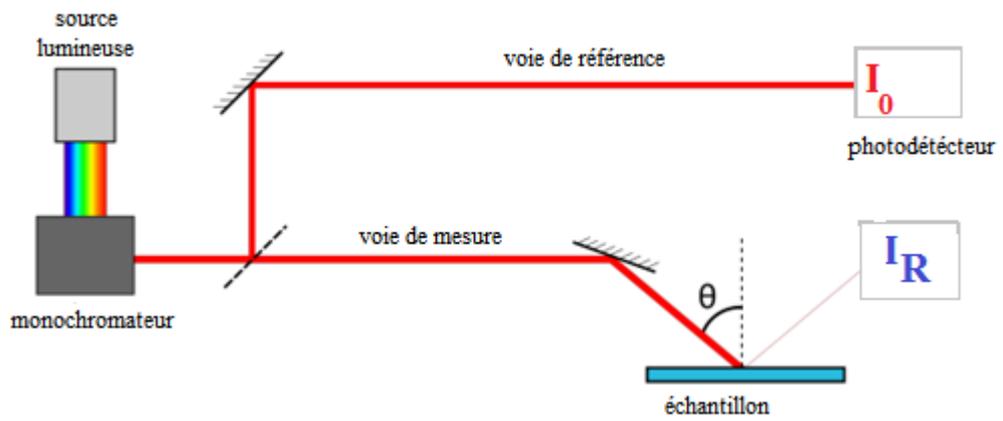


Figure 5. Schéma présentant le principe de la spectrophotométrie de réflectivité spéculaire.

Les logiciels et programmes informatiques utilisés

DHKL : Pour le calcul des distances inter-réticulaires

CAMAIL : Pour le calcul approximatif des paramètres de maille.

AFPAR

DICVOL

maille.

CP. ATOMS/ VESTTA : Pour le dessin des structures.

WINPLOTR : Pour

FULLPROF : Pour la résolution structurale.

LABSPEC : Pour la déconvolution des courbe Raman et la détermination des largeurs mi-hauteur FWHM.

ANDOR conversion des fichiers SIF
en fichiers ASC.

Origin lab : Pour le traitement absorption UV/Visible
(présentation de la réflectance R) et le
calcul de la fonction de Kubelka-Munk.

Références du chapitre 2.

- [1]. Ouahes R., Eléments de radiocristallographie, Publisud, 1990.
- [2]. RIETVEDT H.M., J. Appl. Crystallogr., 2, 65, 19965.
- [3]. H.M. Rietveld, Acta. Crystallogr. 22 (1967) 151.
- [4]. Rodriguez Carvajal, FULLPROF, LLB Saclay , France, 1995.
- [5]. B. Manoun, J. M. Igartua, P. Lazoe. J. Mol. Struct. 971 (2010) 18.
- [6]. F. Tutti, P. Lazor, J. Phys. Chem des solides 69 (2008).

*Chapitre 3. Synthèse et affinement des doubles pérovskites de
formule générale $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$).*

Chapitre 3

Cétude. Nous solutions solides de type double pérovskite de formule générale $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$

crystallographiques des phases par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie de diffusion Raman à température ambiante. Cette étude nous a permis de montrer la variété et strontium. Enfin nous terminerons par une analyse et une discussion des résultats obtenus.

I. Travaux Antérieures

Les composés de pérovskite, de formule générale $A_2B'B''O_6$, ont été étudiés tant du point de vue de la cristallographie que des propriétés physiques adaptées, comme les propriétés magnétiques, électriques et diélectriques [1]. Par exemple, les structures cristallines et les propriétés magnétiques des pérovskites Sr_2NiWO_6 et Sr_2NiTeO_6 ordonnées au site B ont été étudiées [2]. En utilisant l'analyse par diffraction des rayons X, Sr_2NiWO_6 et Sr_2NiTeO_6 ont été rapportés comme structure quadratique et monoclinique. En conséquence, la substitution de W et de Te dans le site B'' a un effet sur la structure cristalline et cela implique sur la propriété du matériau. La substitution partielle de cations est une méthode très courante pour adapter les propriétés des composés de pérovskite. Cette substitution peut avoir lieu soit sur le site A ou B, soit à des degrés divers. Cependant, ces dernières années, il a eu un intérêt particulier dans le cas où exactement la moitié des cations du site B sont remplacés par un autre cation. Dans ce cas, les deux cations différents, B' et B'', peuvent rester désordonnés au site B, ou ils peuvent commander, formant un soi-disant site B ordonné pérovskite double,

$A_2B'B'O_6$ et plusieurs études sont rapportées [3-7]. Plus récemment, Tamraoui et al. [8] étudie l'effet de la substitution dans un site A. Ils rapportent la structure cristalline et les transitions de phase induites par la substitution de Ba^{2+} par Sr^{2+} dans la série des doubles pérovskites oxyde $Ba_{2-x}Sr_xMgTeO_6$. La plus petite taille de Sr^{2+} est responsable de la distorsion quadratique et également de la distorsion monoclinique plus importante lorsque le baryum est complètement remplacé par du strontium. Fu et al. [9] ont rapporté les systèmes d'inclinaison intermédiaires dans les pérovskites doubles $Ba_xSr_xCaWO_6$ et $Ba_{2-x}Sr_xYSbO_6$. Dans ce chapitre, nous rendons compte des transitions de phase induites par la composition dans de nouvelles séries d'oxydes de pérovskite double: $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$

Raman.

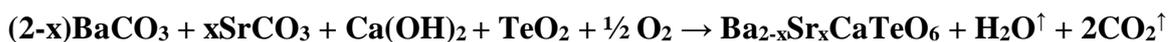
II. Partie expérimentale

1. Synthèse des échantillons

Les composés de formule générale $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$, ($0 \leq x \leq 2$) avec un pas de 0,2 ont été synthétisés à partir des précurseurs suivants ; les carbonates de baryum et de strontium ($BaCO_3$, pureté de 99.98% ; $SrCO_3$, 99.9%), $Ca(OH)_2$, 99.995%) et l'oxyde de tellure (TeO_2), qui sont

homogène de particule fines. Ce mélange est ensuite placé dans des creusets en alumine et enfin soumis à des traitements thermiques (600 °C/24 h, 800°C/24 h, and 1100 °C/24 h), avec des broyages intermédiaire dans chaque palier de température.

décrivant le processus de synthèse est la suivante :



Toutes les compositions de cette solution solide ($x= 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,2 ; 1,4 ; 1,6 ; 1,8 ; 2$) sont contrôlé par la diffraction des rayons X pour évaluer la cristallinité et la pureté des matériaux préparés.

III. Etude Cristallochimique

III.1. Diffraction des Rayons X

Les échantillons, de la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$), sont systématiquement vérifiés par la diffraction des rayons X à température ambiante. Aucune trace

La figure 1 représente les diffractogrammes des rayons X des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$), les paramètres de maille ont été affinés à partir des angles de Bragg par la méthode des moindres carrés, ils sont donnés dans le tableau 1.

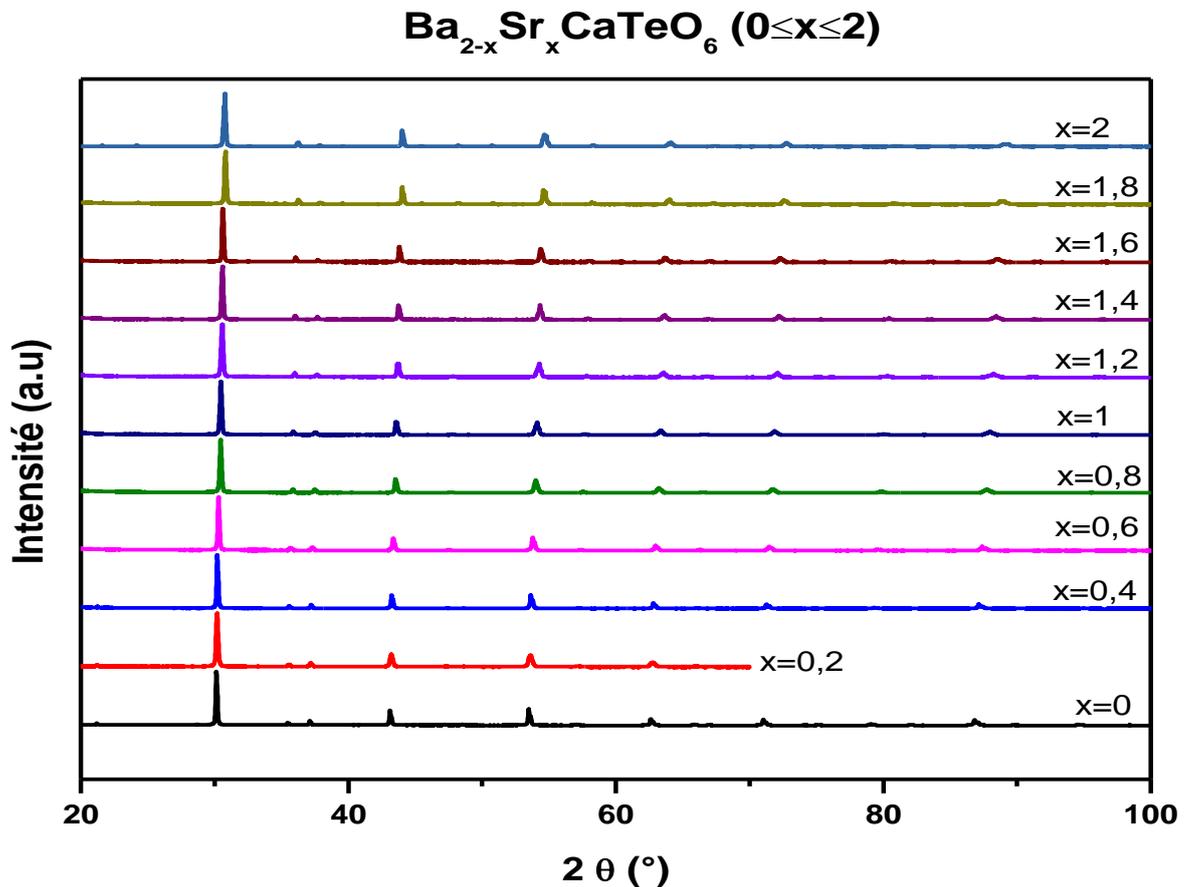


Figure 1. Diffractogrammes des Rayons X pour $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$

Tableau 1. Evolution des paramètres cristallins de $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$).

Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V ((Å ³))	symétrie
0	8,3890 (1)				590,37(1)	Cubique Fm $\bar{3}$ m
0,2	8,3806 (1)				588,60 (1)	
0,4	8,3611 (1)				584,50 (1)	
0,6	5,8988 (1)		8,3513 (2)		290,59 (1)	Quadratique I4/m
0,8	5,8876 (4)	5,8881 (4)	8,3363 (5)	90,18 (4)	288,99 (3)	Monoclinique I2/m
1	5,8929 (1)	5,8688 (1)	8,2986 (2)	90,13 (1)	287,00 (1)	
1,2	5,8813 (1)	5,8570 (1)	8,2821 (2)	90,17 (2)	285,29 (1)	
1,4	5,8612 (1)	5,8466 (1)	8,2671 (1)	90,17 (1)	283,30 (1)	
1,6	5,8464 (1)	5,8454 (1)	8,2597 (1)	90,16 (1)	282,27 (1)	Monoclinique P2 ₁ /n
1,8	5,8265 (1)	5,8389 (2)	8,2435 (2)	90,20 (2)	280,45 (1)	
2	5,7985 (1)	5,8307 (1)	8,2136 (1)	90,20 (1)	277,69 (1)	

III. 2. Détermination de la maille cristalline

solutions solides $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$),

programme Dicvol [10] nous a permis

concentration en strontium :

- Pour les compositions de $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ont une symétrie de maille cubique avec le $\bar{3}m$;
- Pour la composition de $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($x = 0,6$), a une symétrie de maille quadratique avec le I4/m ;
- Pour les compositions de $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ont une symétrie de maille I2/m ;
- Pour les compositions de $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ont une symétrie de maille monoclinique avec le P2₁/n.

La **Figure 2** illustre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la quantité en strontium, ces paramètres de maille diminuent linéairement avec le taux de substitution du baryum par le strontium étant donné que les rayons ioniques ($r_{Ba^{2+}} = 1,61\text{\AA}$ et $r_{Sr^{2+}} = 1,44\text{\AA}$) sont relativement différents. La **figure 2**, illustre la présence des trois transitions de phase : de la symétrie cubique à la symétrie quadratique entre $x=0,4$ et $x=0,6$; de la symétrie quadratique vers la symétrie monoclinique entre $x=0,6$ et $x=0,8$ et de la symétrie monoclinique vers la symétrie monoclinique entre $x=1,4$ et $x=1,6$.

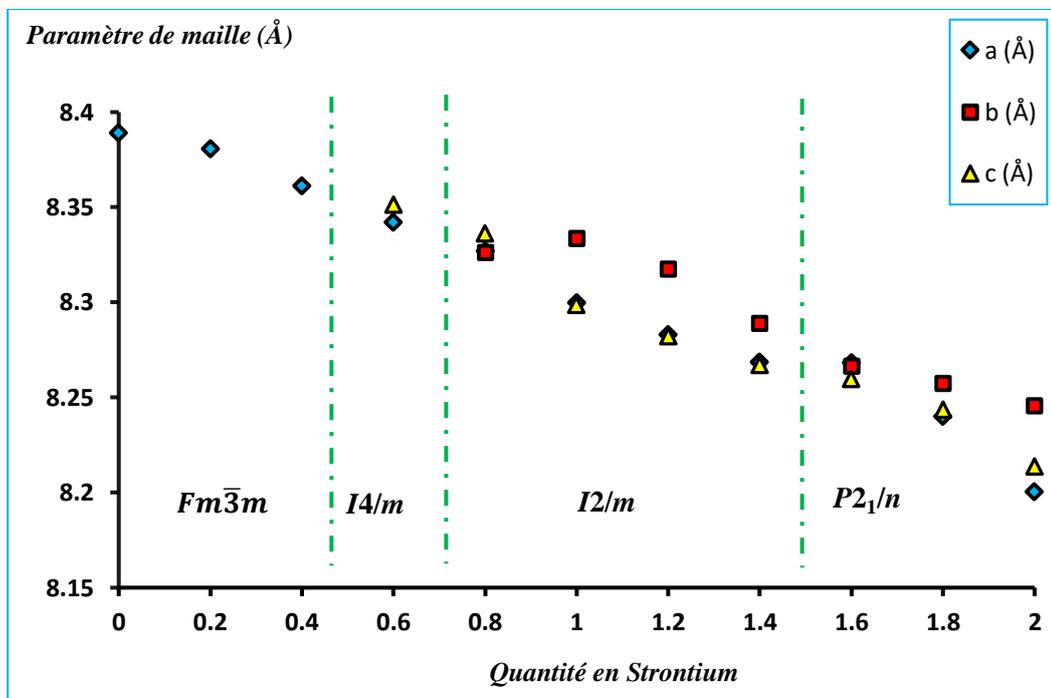


Figure 2. Evolution des paramètres cristallins en fonction du taux de substitution x dans la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$

Pour la clarté du graphe, les valeurs de a et b dans la maille quadratique et la maille monoclinique ont été multipliées par la valeur $\sqrt{2}$. La transition cubique à la transition quadratique est observée entre $x = 0,4$ et $x = 0,6$, la transition quadratique à la transition monoclinique ($I2/m$) est observée entre $x = 0,6$ et $x = 0,8$, et la transition de la monoclinique $I2 / m$ à la transition monoclinique $P2_1/n$ est observé entre $x = 1,4$ et $x = 1,6$.

III.3. L'affinement structurale par la méthode Rietveld

Le formalisme de Rietveld permet l'exploitation très efficace des données de diffraction des rayons X ou de neutrons. Les principales informations obtenues sont : les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes dans la maille élémentaire, les taux d'occupations de différents atomes et les facteurs thermiques. Pour effectuer des affinements de structure en utilisant la méthode de Rietveld, divers logiciels ont été développés tels que : GSAS [11], FullProf [12-13], Rietan [14-15]. Dans ce travail nous avons utilisé le programme FullProf. Ce programme effectue la minimisation par moindres carrés de la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Les paramètres de maille obtenus par Dicvol (voir **tableau 1**), paramètres instrumentaux et structuraux sont utilisés comme des données de départ pour Rietveld des composés de la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$. Les affinements sont réalisés avec une fonction polynomiale de bruit de fond. Les profils ont été décrits en utilisant une fonction pseudo-Voigt ($PV = L + G$).

Le **tableau 2** résume des rayons X de la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$

Dans la structure cubique de $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 0,4$) $\bar{3}m$ les atomes Ba^{2+}/Sr^{2+} occupent les sites $8c(1/4; 1/4; 1/4)$, alors que les sites $4a(0; 0; 0)$ et $4b(1/2; 1/2; 1/2)$ sont occupés par les atomes Ca^{2+} et Te^{6+} oxygène occupent la position $24e(x; 0; 0)$. Avec l'augmentation de la quantité de strontium, la symétrie quadratique a lieu à $x = 0,6$ et les atomes de Ba^{2+}/Sr^{2+} occupent les sites $4d(0; 1/2; 1/4)$, alors que les atomes Ca^{2+} et Te^{6+} sont placés sur les sites $2a(0; 0; 0)$ et $2b(0; 0; 1/2)$ respectivement et les atomes oxygènes occupent les sites cristallographiques $O(1) 4e(0; 0; z)$ et $O(2) 8h(x; y; 0)$. Pour les compositions monocliniques de la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ont été affinés dans deux modèles cristallographiques le monoclinique $I2/m$ [16] et le monoclinique $P2_1/n$ [17]. Dans le premier modèle les atomes Ba^{2+}/Sr^{2+} sont placés sur le site $4i(x; 1/2; z)$ tandis que les atomes

Ca^{2+} et Te^{6+} occupent les sites $2c(\frac{1}{2}; 0; 0)$ et $2b(0, \frac{1}{2}, 0)$ respectivement. Les atomes sites cristallographiques distincts $O(1) 4i(x; 0; z)$ et $O(2) 8j(x; y; z)$; $45,16; 50,56$ (voir **Fig.14**), ces réflexions ne peuvent pas être indexées en utilisant le système monoclin signalé dans nos travaux précédents [18] pour distinguer entre les deux modèles $I2/m$ et $P2_1/n$. Selon Howard et al. [19] et Saines et al. [20], les diagrammes de diffraction des composés dans le modèle $P2_1/n$ devraient présenter ce type de réflexions supplémentaires en tant que réflexions de super-réseau supplémentaires. Ainsi, la symétrie monoclinique avec $P2_1/n$ a lieu dont les cations Ba^{2+}/Sr^{2+} , Ca^{2+} et Te^{6+} sont mis en trois positions particulières respectivement à $4e(x; y; z)$, $2b(0; \frac{1}{2}; 0)$ et $2c(\frac{1}{2}; 0; 0)$ en trois positions distinctes dans la maille $O(4e(x; y; z))$ Rietveld des différentes compositions de la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$) sont représentés sur **les figures (3 – 13)**.

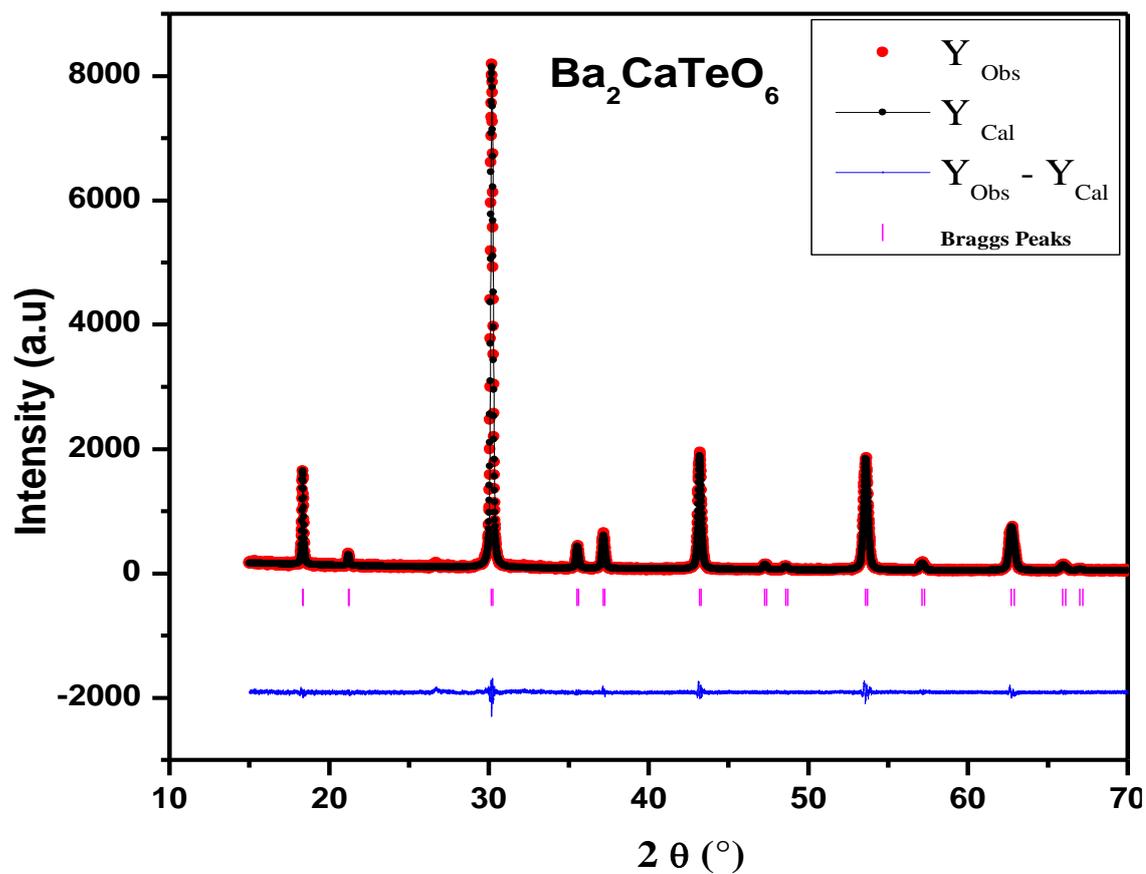


Figure 3. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences des $\bar{3}m$ du composé $\text{Ba}_2\text{CaTeO}_6$ de la série des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($x=0$).

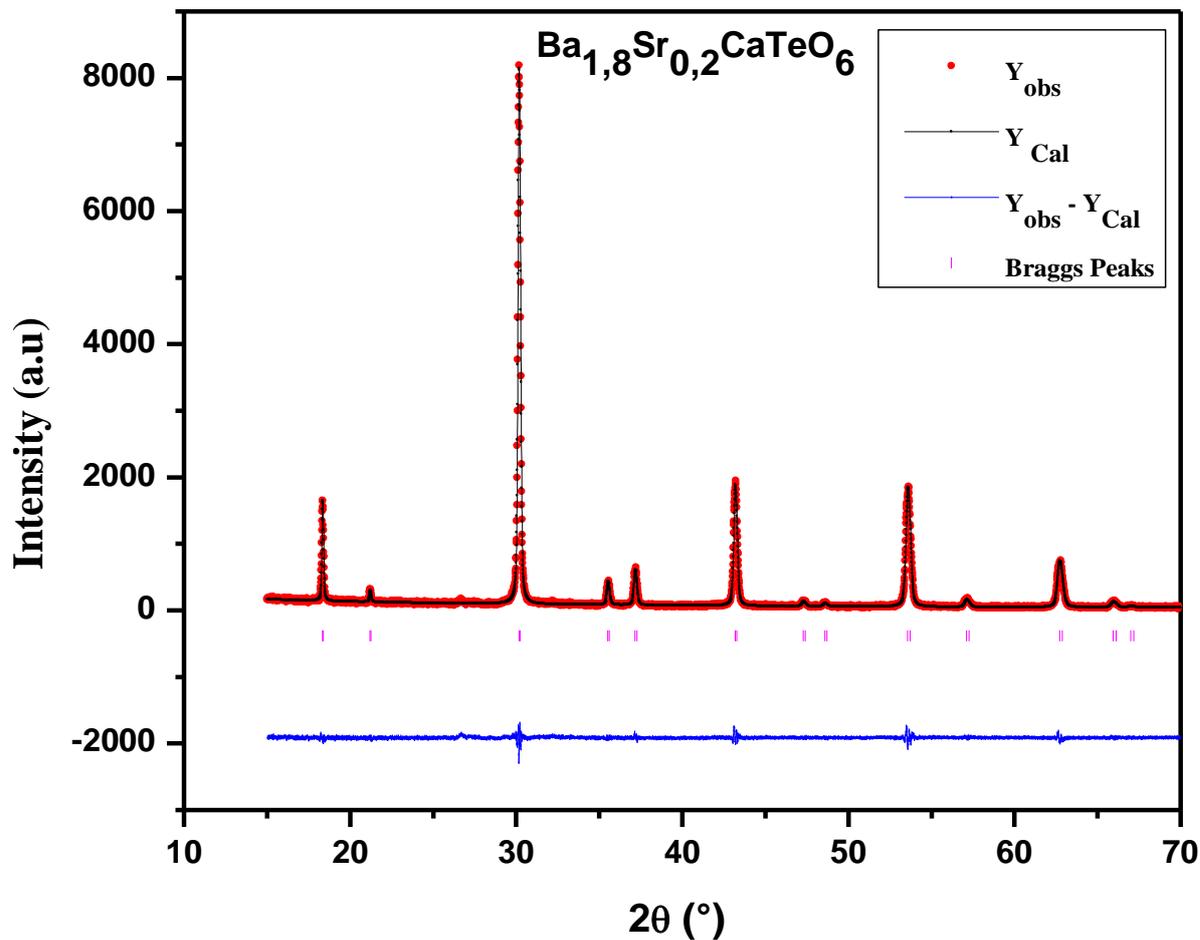


Figure 4. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences des $\bar{3}m$ du composé $Ba_{1.8}Sr_{0.2}CaTeO_6$ de la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($x=0,2$).

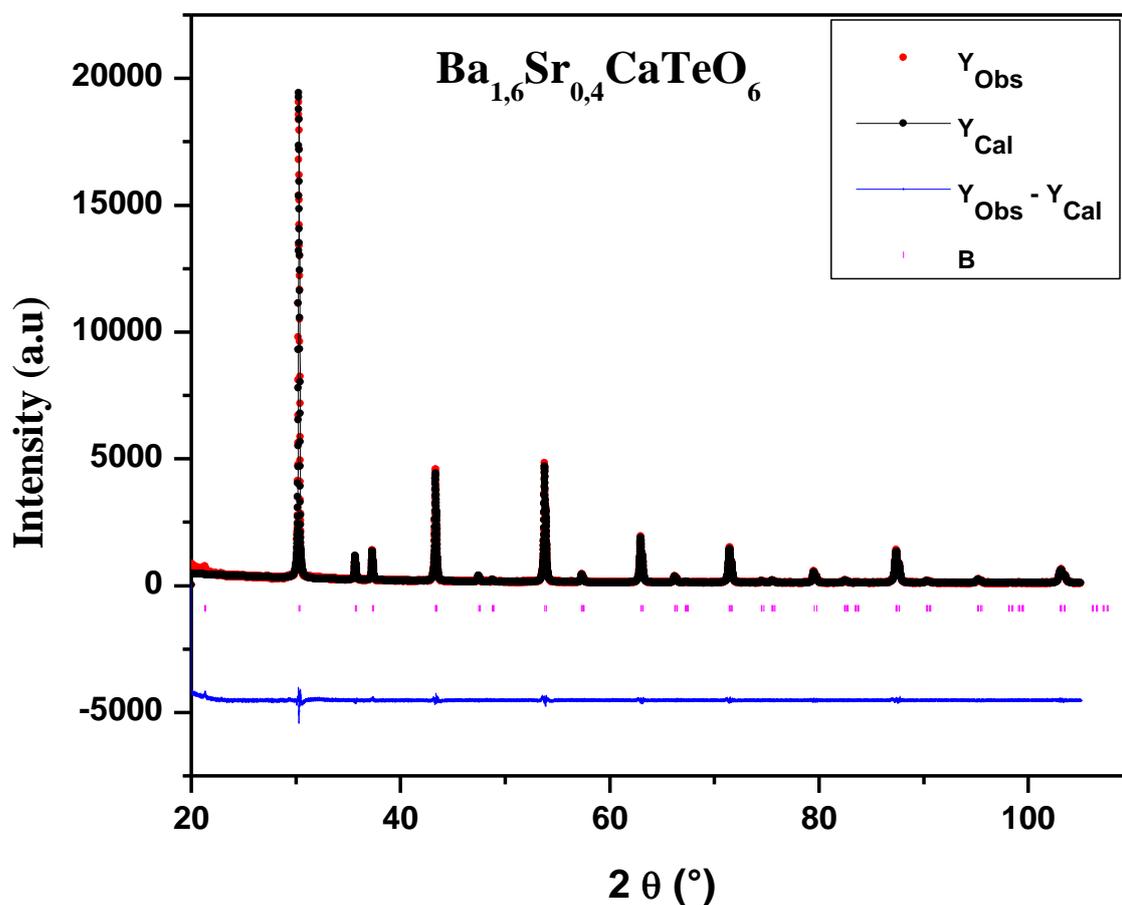


Figure 5. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences des $\bar{3}m$ du composé $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaTeO}_6$ de la série des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($x=0,4$).

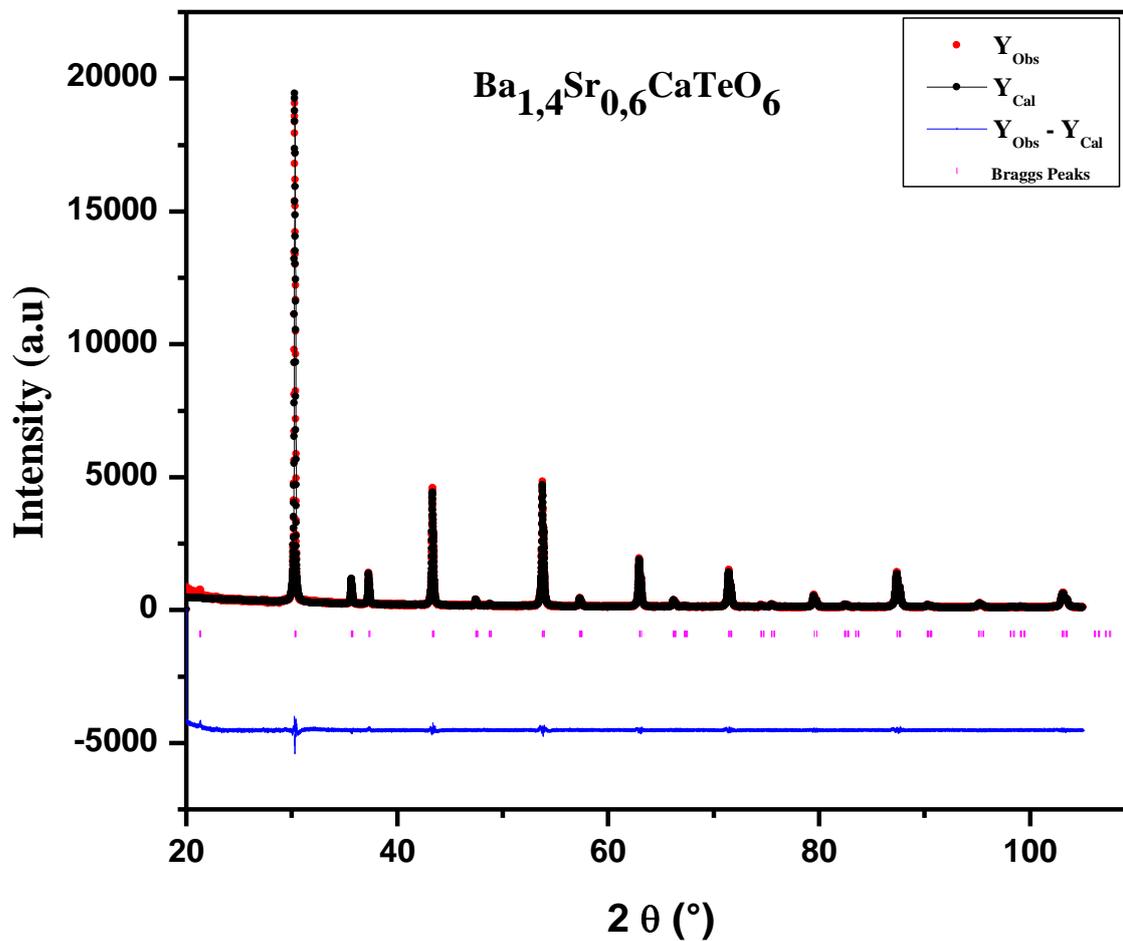


Figure 6. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences de la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0,6 = x$).

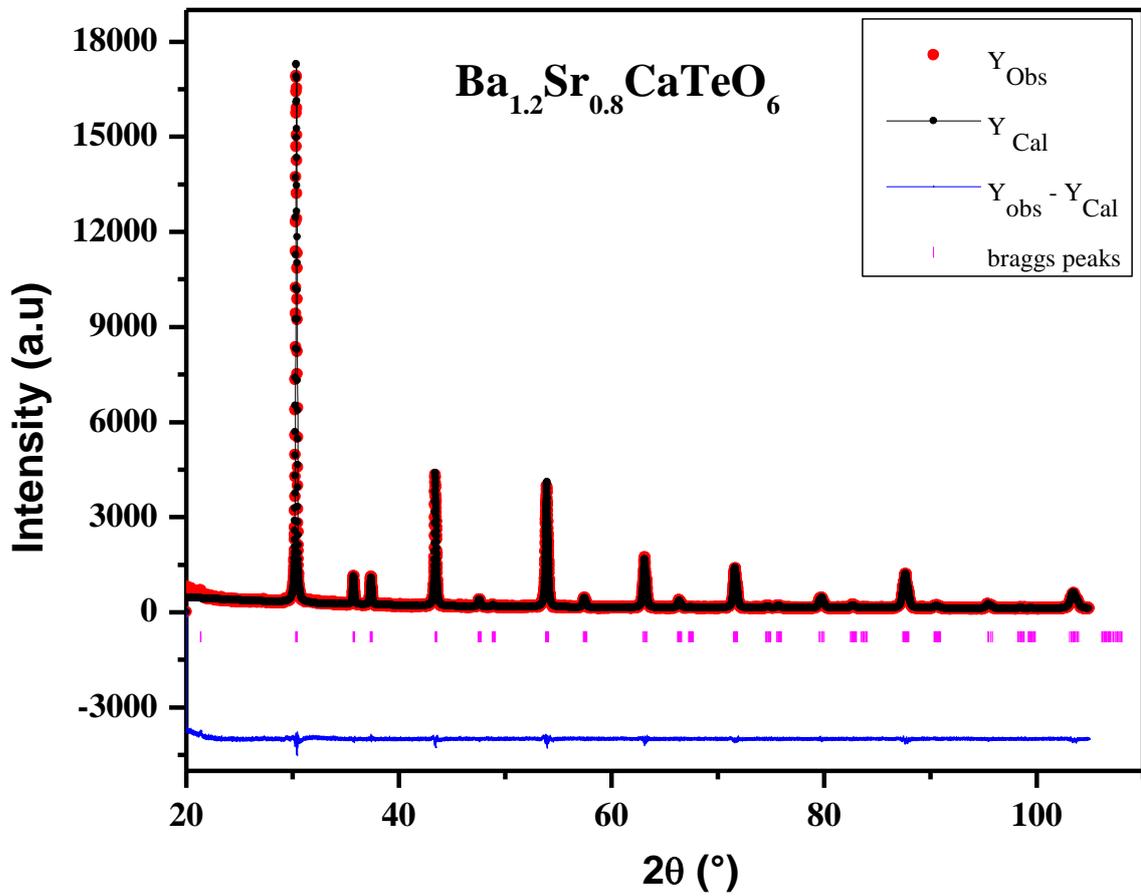


Figure 7. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $Ba_{1.2}Sr_{0.8}CaTeO_6$ série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0,8=x$).

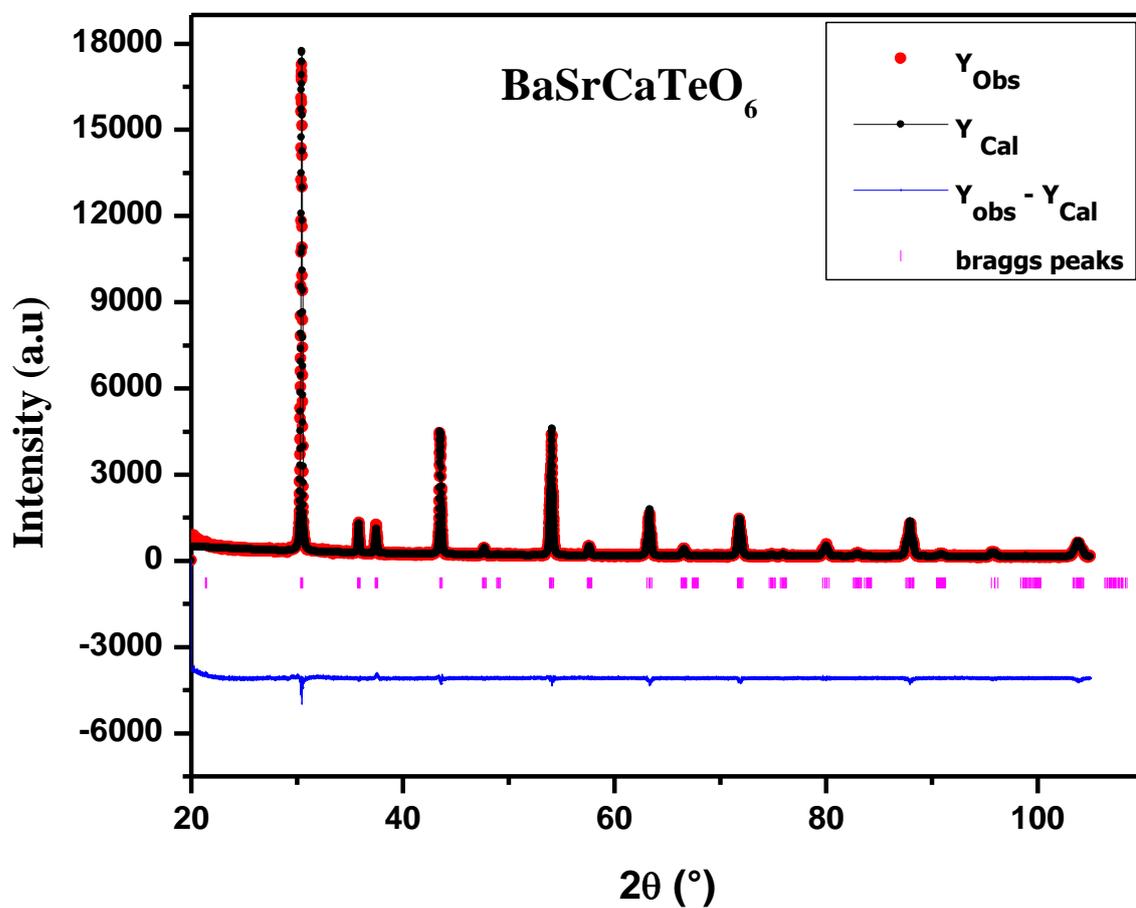


Figure 8. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé BaSrCaTeO_6
 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($x=1$).

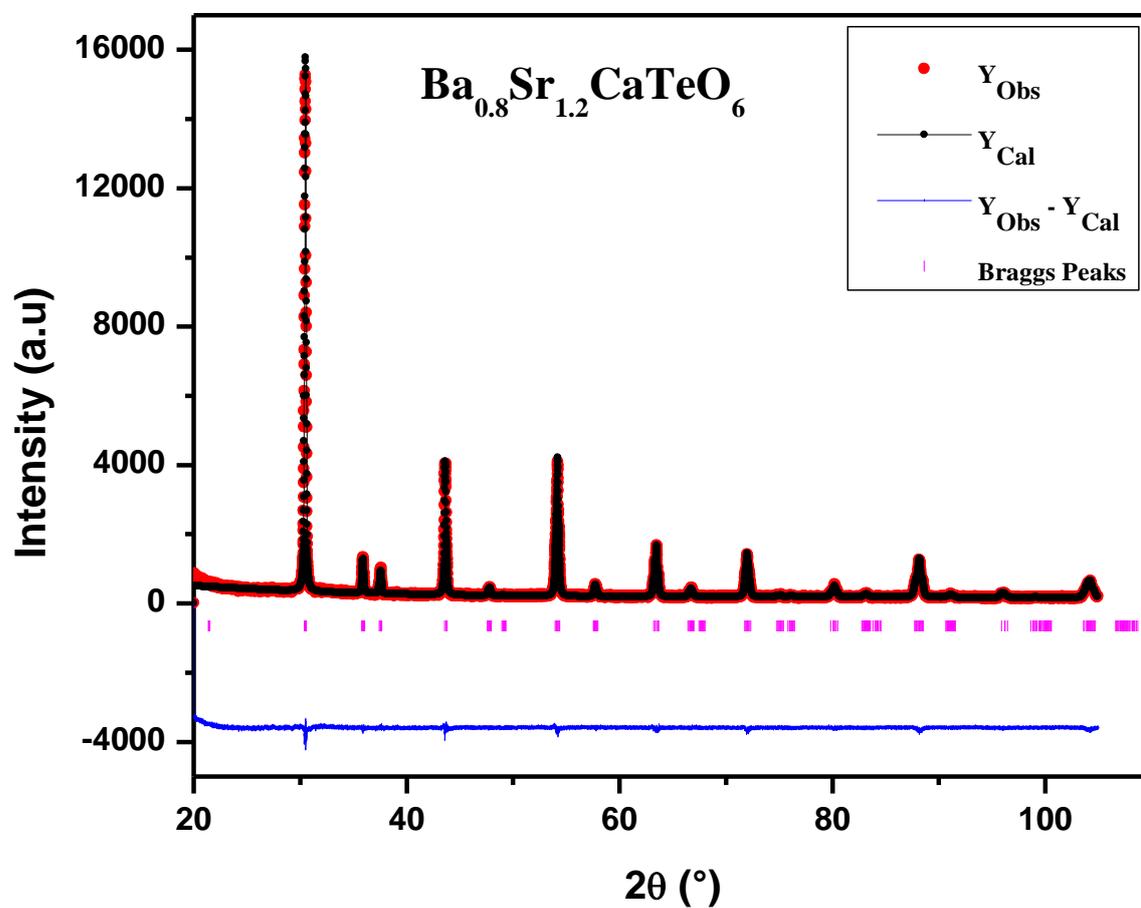


Figure 9. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CaTeO}_6$ série des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($1,2=x$).

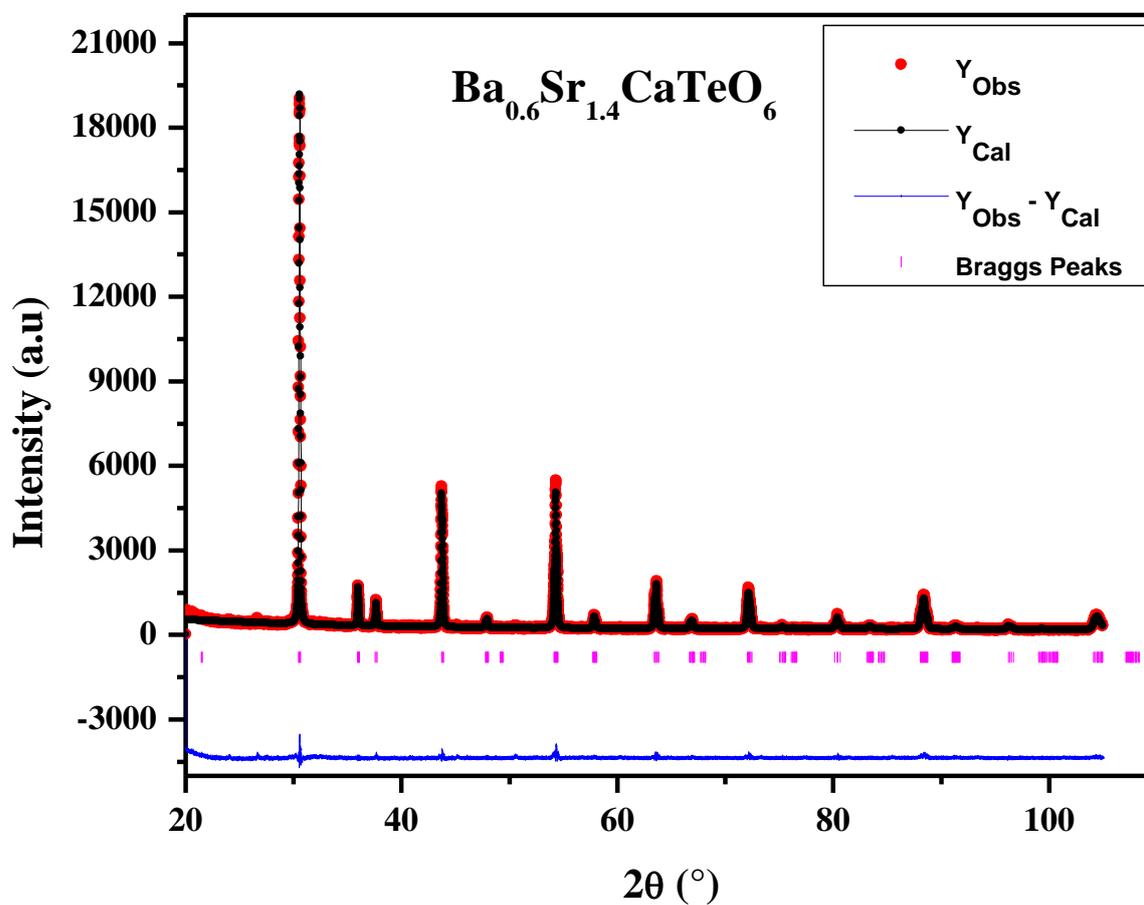


Figure 10. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CaTeO}_6$ pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($x=1,4$).

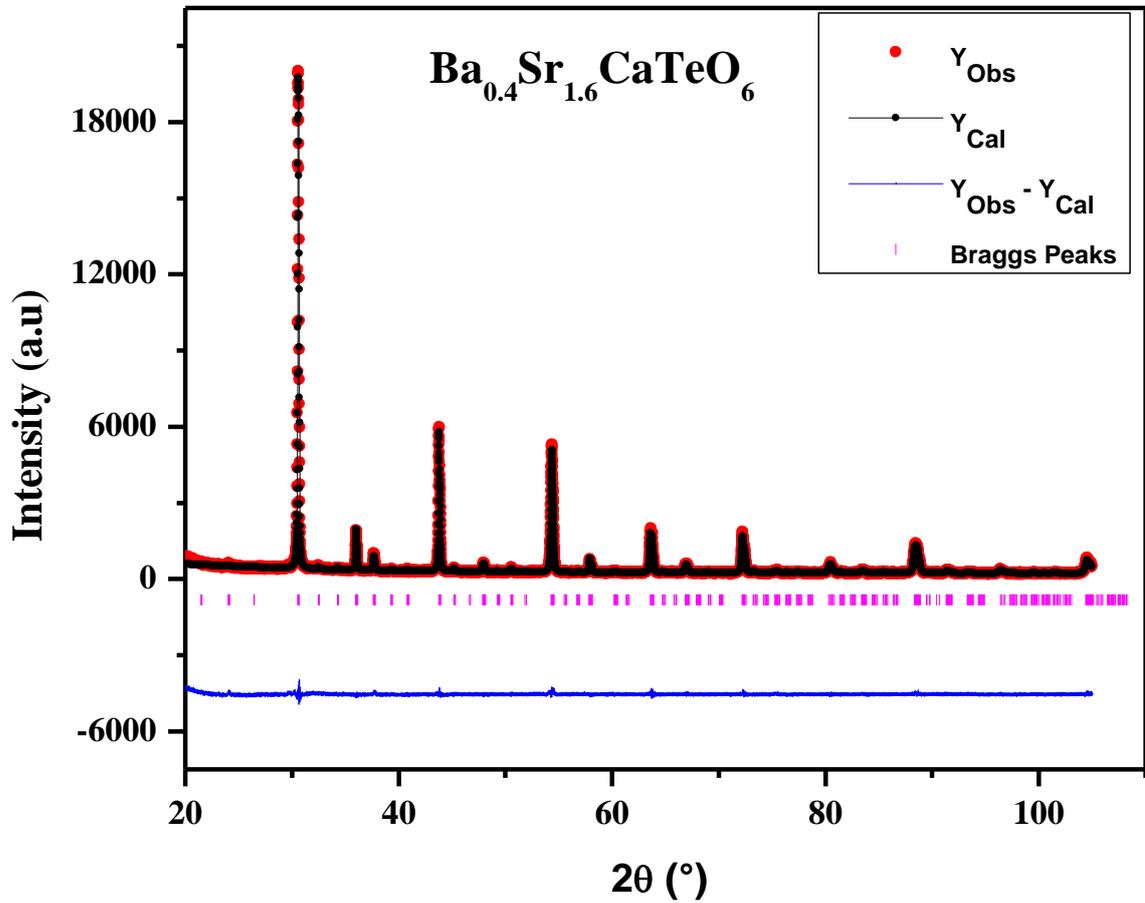


Figure 11. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $Ba_{0.4}Sr_{1.6}CaTeO_6$ $1/n$ de la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($1,6=x$).

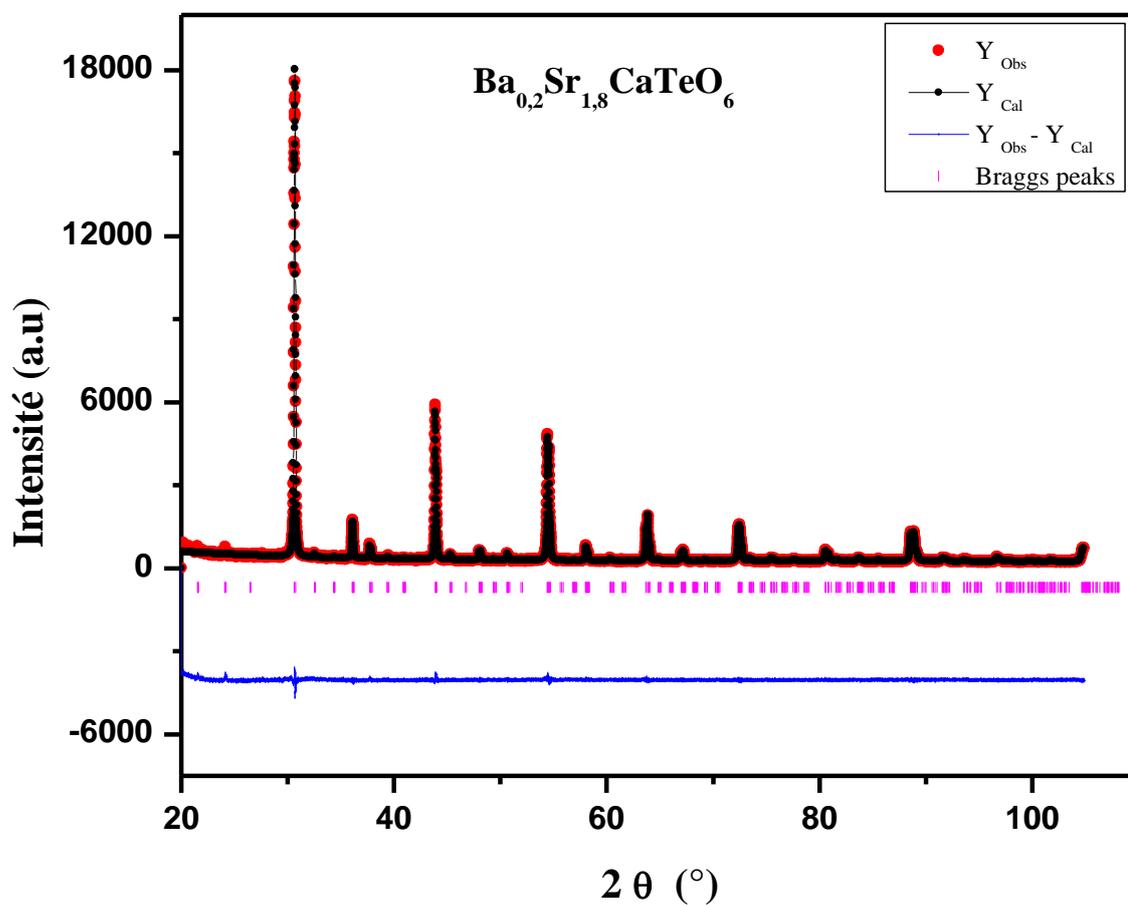


Figure 12. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé $Ba_{0.2}Sr_{1.8}CaTeO_6$ $1/n$ de la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($1,8=x$).

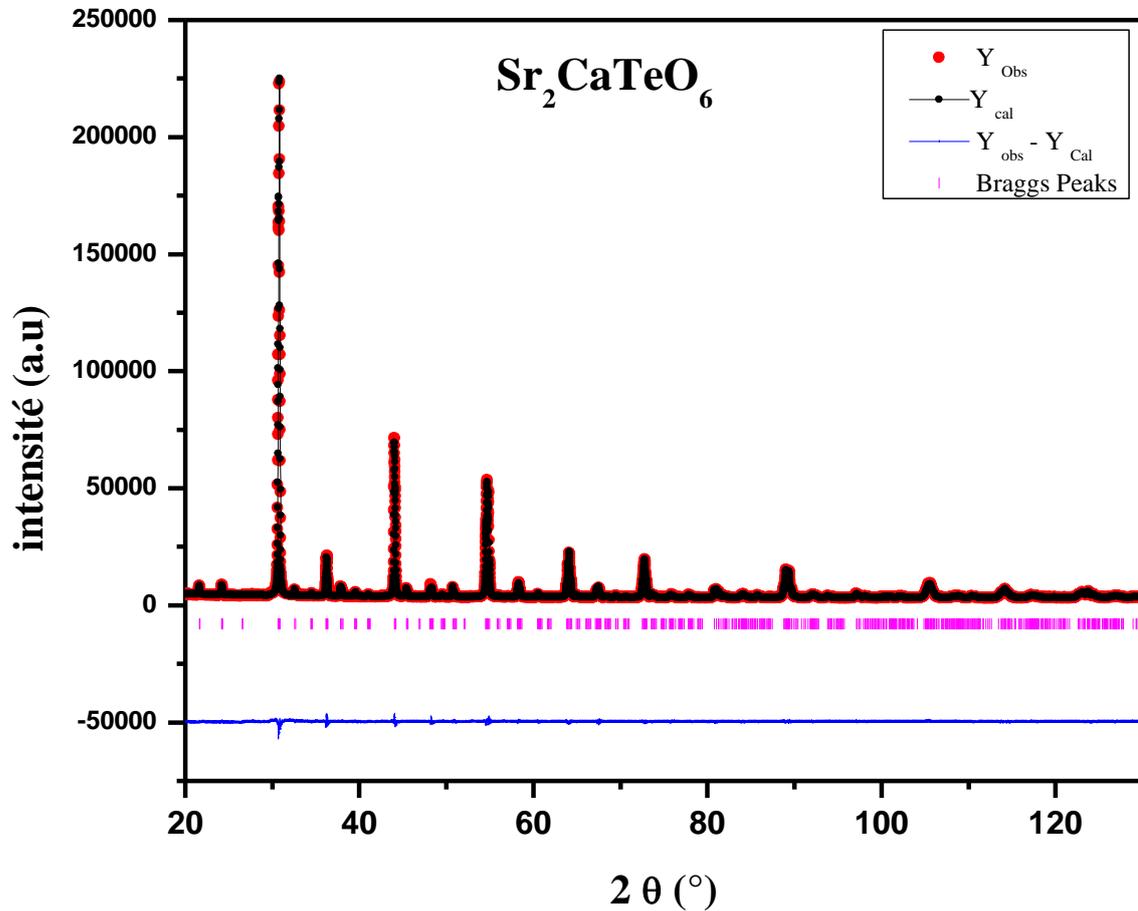


Figure 13. Diffractogrammes X observés (pointillés) et calculés (trait plein) et leurs différences du composé Sr_2CaTeO_6 $1/n$ de la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($x=2$).

III.3.1. Position atomiques et distances interatomiques résultants de l'affinement par la méthode Rietveld des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 0,4$).

a. Position atomique des compositions cubiques ($0 \leq x \leq 0,4$).

thermiques des compositions cubiques $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 0,4$) sont regroupés dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Positions atomiques des compositions $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 0,4$).

Composition	Atomes	site	x	y	z	B (Å ²)	Occupation
x = 0 (<i>Fm</i> $\bar{3}m$)	Ba	8c	0,25	0,25	0,25	0,76(2)	2
	Ca	4b	0	0	0	0,35(6)	1
	Te	4a	0,5	0,5	0,5	0,39(2)	1
	O	24e	0,2724(5)	0	0	0,76(8)	6
x = 0,2 (<i>Fm</i> $\bar{3}m$)	Ba	8c	0,25	0,25	0,25	0,84(2)	1,8
	Sr	8c	0,25	0,25	0,25	0,84(2)	0,2
	Ca	4b	0	0	0	0,59(6)	1
	Te	4a	0,5	0,5	0,5	0,42(2)	1
	O	24e	0,2694(5)	0	0	1,01(8)	6
x = 0,4 (<i>Fm</i> $\bar{3}m$)	Ba	8c	0,25	0,25	0,25	0,76(2)	1,6
	Sr	8c	0,25	0,25	0,25	0,76(2)	0,4
	Ca	4b	0	0	0	0,53(6)	1
	Te	4a	0,5	0,5	0,5	0,34(2)	1
	O	24e	0,2714(6)	0	0	1,23(9)	6

b. Description de la structure cubique

$Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 0,4$), montre que les cations de Ca^{+2} et Te^{+6} forment des octaèdres entourés par les sommets et étendus dans les trois dimensions.

les octaèdres dans les trois directions x , y et z typique Ca O Te dans tous les compositions. La structure cristalline est $Fm\bar{3}m$ et les

octaèdres le long des axes a , b et c en arrangement avec la notation de Glazer ($a^0a^0a^0$) [21-22]. La représentation spatiale de la maille élémentaire cubique est représentée sur la figure 14 (exemple $Ba_{1,8}Sr_{0,2}CaTeO_6$).

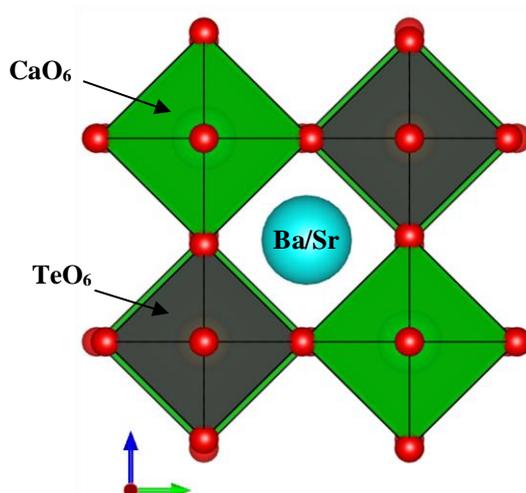


Figure 14. Projection de la maille élémentaire selon le plan (100) de la composition cubique $Ba_{1,8}Sr_{0,2}CaTeO_6$.

c. Principales distances interatomiques

L'analyse des distances interatomiques des compositions cubiques montre que les atomes Ba/Sr forment des polyèdres $(Ba/Sr)O_{12}$, avec une distance $(Ba/Sr)-O$ variant entre 2,961 et 2,971 Å. Les atomes de calcium et de tellure ont une coordination de six octaédrique $(Ca/Te)O_6$ avec une distance $Ca-O$ variant entre 2,258 et 2,285 Å et une distance $Te-O$ variant entre 1,909 et 1,932 Å. Le **tableau 4** résume les angles $O-Te-O$ des compositions cubiques.

Tableau 4. Distances interatomiques et les angles $O-Te-O$ des compositions cubiques de la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 0,4$).

Compositions cubiques	x= 0	x= 0,2	x= 0,4
6×Te–O	1,9093(3)	1,9322(3)	1,9110(1)
6×Ca–O	2,2851(5)	2,2580(7)	2,2695(3)
12×Ba/Sr–O	2,9718(9)	2,9674(6)	2,9615(1)
3×O–Te–O	180	180	180
12×O–Te–O	90	90	90

III.3.2. Positions atomiques et distances interatomiques résultants de l'affinement par la méthode Rietveld du composé quadratique $Ba_{1,4}Sr_{0,6}CaTeO_6$.

a. Position atomique de la composition quadratique.

cette composition avec la symétrie cubique ($Fm\bar{3}m$). Nous indexées avec cette maille pour cette composition. Le programme de données de diffractogrammes des rayons X de cette composition montre que le système quadratique ($I4/m$) est le plus approprié. Cette composition est représentée dans le **tableau 5**.

Tableau 5. Position atomique de la composition quadratique $Ba_{1,4}Sr_{0,6}CaTeO_6$.

Compositions	atomes	sites	x	Y	Z	$B_{iso}(\text{Å}^2)$	Occupations
$x = 0,6$ ($I4/m$)	Ba	4d	0	0,5	0,25	0,78(2)	1,4
	Sr	4d	0	0,5	0,25	0,78(2)	0,6
	Ca	2a	0	0	0	0,42(9)	1
	Te	2b	0	0	0,5	0,48(3)	1
	O1	4e	0	0	0,2739(3)	0,47(23)	2
	O2	8h	0,2402(7)	0,3004(3)	0	0,47(23)	4

b. Description de la structure quadratique

Les paramètres cristallographiques de la composition quadratique $Ba_{1,4}Sr_{0,6}CaTeO_6$, montre que les cations de Ca^{+2} et Te^{+6} forment des octaèdres entourés par six oxygènes et TeO_6 sont alternativement liés par les sommets et TeO_6 .

La structure typique $CaO(2)Te$ dans la composition quadratique $I4/m$ et les positions de $O(2)8h$ ($0;0;z$) et $O(2)8h$ ($0;0;z$) sont indiquées en degrés.

c. la distorsion appréciable est observée par un angle typique $CaO(2)$ qui satisfait la

notation de Glazer (a^0b^0c) [21-22]. La projection de la structure cristalline de la composition $Ba_{1,4}Sr_{0,6}CaTeO_6$ suivant les plans (001) et (010) est présentée sur la **Figure 15** et qui montre arrangement des polyèdres TeO_6 et CaO_6 et la présente distorsion.

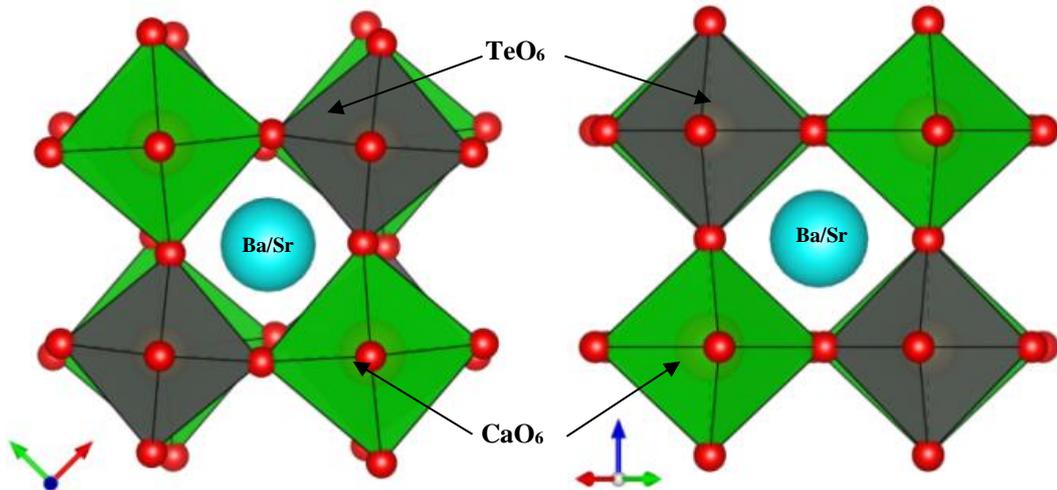
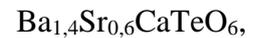


Figure 15. Projection de la maille élémentaire selon le plan (100) et le plan (010) de la composition quadratique $Ba_{1,4}Sr_{0,6}CaTeO_6$.

c. Principales distances interatomiques de la composition quadratique



montre que les atomes Ba/Sr forment des polyèdres Ba/Sr O en coordinance douze, avec une $2,7844$ et $3,138 \text{ \AA}$ et avec une valeur moyenne de $2,95953 \text{ \AA}$ et les atomes Ca et Te forment des octaèdres TeO_6 et CaO_6 , avec une distance de Ca O varie entre $2,268$ et $2,287 \text{ \AA}$ et une distance de Te O varie entre $1,8881$ et $1,9328 \text{ \AA}$. ensemble des distances interatomiques ainsi que les angles O Te O de la composition quadratique sont représentés dans le **tableau 6**.

Tableau 6. Distances interatomiques et angles O Te O de la composition quadratique $Ba_{1,4}Sr_{0,6}CaTeO_6$.

Composition quadratique I4/m	x = 0,6
2× Te–O1	1,8881(4)
4× Te–O2	1,9328(2)
Moyen < Te–O>	1,918
2×Ca–O1	2,2875(1)
4×Ca–O2	2,2685(7)
Moyen < Ca–O>	2,275
4×Ba/Sr–O1	2,9561(6)
4×Ba/Sr–O2	2,7844(4)
4×Ba/Sr–O2	3,1380(1)
Moyen <Ba/Sr–O>	2,959
1×O1–Te–O1	180
8×O1–Te–O2	90
2×O2–Te–O2	180
4×O2–Te–O2	90

III.3.3. Positions atomiques et distances interatomiques résultants de l’affinement par la méthode Rietveld des compositions monocliniques $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0,8 \leq x \leq 1,4$).

a. Position atomique des compositions Monocliniques ($0,8 \leq x \leq 1,4$).

Les positions atomiques des compositions monocliniques représentés dans le tableau 7.

Tableau 7. Positions atomiques, F compositions monocliniques $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0,8 \leq x \leq 1,4$).

Composition	Atomes	site	x	Y	Z	B (Å ²)	Occupation
x = 0,8 (I2/m)	Ba	4i	0,4995(10)	0,5	0,2493(6)	0,74(10)	1,2
	Sr	4i	0,4995(10)	0,5	0,2493(6)	0,74(10)	0,8
	Ca	2c	0,5	0	0	0,55(10)	1
	Te	2b	0	0,5	0	0,44(10)	1
	O1	4i	0,4999(8)	0,5	0,2753(5)	0,56(10)	2
	O2	8j	0,2664(4)	0,3033(3)	-0,0088(3)	0,56(10)	4
	x = 1 (I2/m)	Ba	4i	0,4976 (9)	0,5	0,2505(4)	0,45(4)
Sr		4i	0,4976 (9)	0,5	0,2505(4)	0,45(4)	1
Ca		2c	0,5	0	0	0,85(9)	1
Te		2b	0	0,5	0	0,32(4)	1
O1		4i	0,5504(3)	0	0,2690(2)	0,56(10)	2
O2		8j	0,2298(2)	0,2719(2)	0,0271(13)	0,56(10)	4
x = 1,2 (I2/m)		Ba	4i	0,4933(5)	0,5	0,2493 (4)	0,45(4)
	Sr	4i	0,4933(5)	0,5	0,2493 (4)	0,45(4)	1,2
	Ca	2c	0,5	0	0	0,13 (9)	1
	Te	2b	0	0,5	0	0,34 (4)	1
	O1	4i	0,5609(3)	0	0,2703(2)	0,65 (10)	2
	O2	8j	0,2329(2)	0,2792(2)	0,0312(3)	0,65 (10)	4
	x = 1,4 (I2/m)	Ba	4i	0,4958 (10)	0,5	0,2491 (5)	1,21 (4)
Sr		4i	0,4958 (10)	0,5	0,2491 (5)	1,21 (4)	0,6
Ca		2c	0,5	0	0	0,58 (10)	1
Te		2b	0	0,5	0	0,74 (10)	1
O1		4i	0,5666 (4)	0	0,2665(3)	0,46 (10)	2
O2		8j	0,2317 (9)	0,2843(9)	0,0373 (5)	0,46 (10)	4

b. Description de la structure monoclinique (I2/m).

de la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0,8 \leq x \leq 1,4$) montre que les cations Ca^{+2} et Te^{+6} forment des octaèdres CaO_6 et TeO_6 Ces octaèdres sont alternativement connectés et xygène (O1) relie les octaèdres CaO_6 et TeO_6 les remarquables distorsions sont observée avec une angle typique Ca O(1) ($179,97203^\circ$), et à partir de 1 Ca O(2) Te ($163,53621^\circ$) en raison d ;y ;z). Ce satisfait la notation de Glazer ($a^0b b$) [21-22]. Un exemple de la

projection de la structure cristalline de la composition $Ba_{0,6}Sr_{1,4}CaTeO_6$ présentée sur la **Figure 16** montre l'arrangement des polyèdres TeO_6 et CaO_6 le long des axes a, b et c.

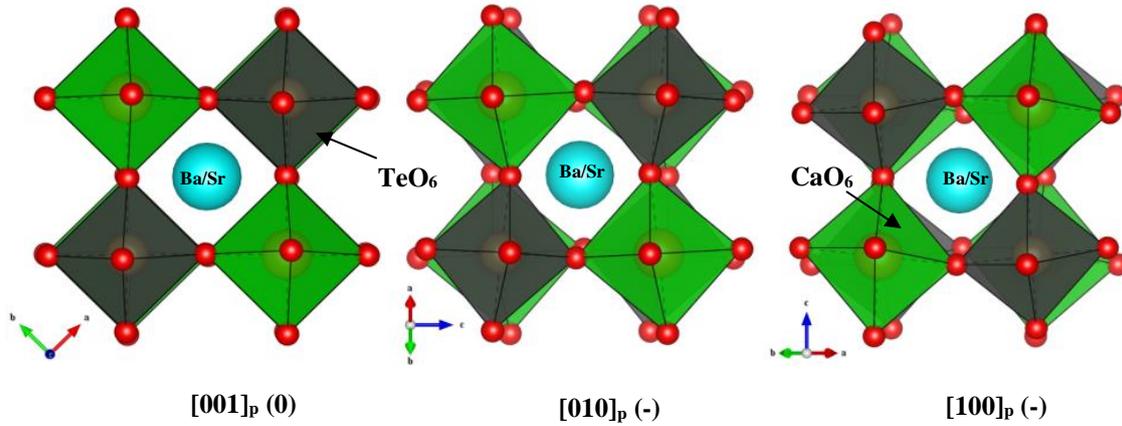


Figure 16. Projection de la maille élémentaire selon le plan (100) et le plan (010) de la composition monoclinique $Ba_{0,6}Sr_{1,4}CaTeO_6$.

c. Principales distances interatomiques des compositions monocliniques ($I2/m$)

atomiques pour les compositions monocliniques $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ (0,8 x 1,4) (**tableau 8**), montre que les atomes Ba/Sr forment des $(Ba/Sr)O_{12}$ en coordination douze, avec une distance Ba/Sr O varie entre 2,9470 et 3,2984 valeur moyenne de 2,947885 Å. Les cations Ca^{2+} et Te^{6+} forment des octaèdres avec des distances de Ca O comprises entre 2,2362Å et 2,2934 Å. Et des distances de Te O varient entre 1,8744 Å et 1,9706 Å.

Tableau 8. Distances interatomiques et angles O-Te-O pour les compositions monoclinique (I2/m) $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0,8 \leq x \leq 1,4$).

Monoclinique I2/m	x = 0,8	x = 1	x = 1,2	1,4
2×Te-O1	1,8744(6)	1,9405(2)	1,9370(4)	1,9706(4)
4×Te-O2	1,9515(6)	1,9171(6)	1,9008(1)	1,8784(7)
Moyen <Te-O>	1,91295	1,9288	1,9189	1,9245
2×Ca-O1	2,2934(2)	2,2512(1)	2,2659(3)	2,2362(7)
4×Ca-O2	2,2548(6)	2,2656(3)	2,2829(3)	2,3091(9)
Moyen <Ca-O>	2,2741	2,2584	2,2744	2,27265
2×(Ba/Sr)-O1	2,9516(4)	2,9548(7)	2,9604(4)	2,9560(8)
1×(Ba/Sr)-O1	2,9550(6)	2,6688(5)	2,6272(8)	3,2984(6)
1×(Ba/Sr)-O1	2,9470(4)	3,2327(6)	3,2631(3)	2,5684(5)
2×(Ba/Sr)-O2	2,6974(6)	2,7757(2)	2,6950(4)	2,6523(3)
2×(Ba/Sr)-O2	2,7986(6)	2,7853(1)	3,1117(8)	2,7700(4)
2×(Ba/Sr)-O2	3,1153(7)	3,1104(7)	3,1770(1)	3,1255(5)
2×(Ba/Sr)-O2	3,2160(6)	3,1137(9)	2,7865(3)	3,2146(1)
Moyen <(Ba/Sr)-O>	2,9544	2,9488	2,9458	2,9407
2×O2-Te-O2	107,20(10)	91,41(5)	94,26(7)	95,637(1)
2×O2-Te-O2	72,80(1)	88,59(6)	85,74(3)	84,36(10)
2×O2-Te-O2	180	180	179,97(1)	179,97(1)
1×O1-Te-O1	180	179,97	180	180
4×O1-Te-O2	92,28(3)	90,36	89,90(6)	90,90(1)
4×O1-Te-O2	87,72(7)	89,64	90,10(4)	89,10(9)

III.3.4. Positions atomiques et distances interatomiques résultants de l'affinement par la méthode Rietveld des compositions monocliniques $P2_1/n$.

a. Position atomique des compositions Monoclinique ($1,6 \leq x \leq 2$).

Les composés $x=1,6$; $x=1,8$ et $x=2$ sont affinés avec le système $P2_1/n$ donnant lieu à des valeurs des facteurs de reliabilité (R_F , R_B) très satisfaisants. Dans le **tableau 9** nous avons représentés les thermiques des composés monocliniques de la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($1,6 \leq x \leq 2$).

Tableau 9. Positions atomiques des compositions de $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($1,6 \leq x \leq 2$).

Composition	Atomes	sites	x	y	z	B (Å ²)	Occupation
x = 1,6 (<i>P2₁/n</i>)	Ba	4e	0,5036(7)	0,5191(2)	0,2505(6)	0,76(4)	0,4
	Sr	4e	0,5036(7)	0,5191(2)	0,2505(6)	0,76(4)	1,6
	Ca	2c	0	0,5	0	0,42(11)	1
	Te	2d	0,5	0	0	0,43(3)	1
	O1	4e	0,3408(9)	0,2821(8)	-0,0033(9)	0,24(18)	2
	O2	4e	0,2684(9)	0,7618(6)	-0,0364(6)	0,24(18)	2
	O3	4e	0,4406(7)	-0,0048(9)	0,2228(5)	0,24(18)	2
x = 1,8 (<i>P2₁/n</i>)	Ba	4e	0,5063(8)	0,5254(2)	0,2491(8)	0,65(4)	0,2
	Sr	4e	0,5063(8)	0,5254(2)	0,2491(8)	0,65(4)	1,8
	Ca	2c	0	0,5	0	0,33(9)	1
	Te	2d	0,5	0	0	0,28(3)	1
	O1	4e	0,3237(3)	0,2821(8)	0,0204(3)	0,60(4)	2
	O2	4e	0,2515(3)	0,2789(6)	0,0271(1)	0,60(4)	2
	O3	4e	0,5808(2)	-0,0147(7)	0,2286(1)	0,60(4)	2
x = 2 (<i>P2₁/n</i>)	Sr	4e	0,5063(8)	0,5305(2)	0,2514(5)	0,73(3)	2
	Ca	2c	0	0,5	0	0,84(7)	1
	Te	2d	0,5	0	0	0,24(2)	1
	O1	4e	0,3165(7)	0,2641(1)	0,0238(6)	1,78(4)	2
	O2	4e	0,2285(1)	0,8117(2)	0,0247(3)	1,78(4)	2
	O3	4e	0,5703(7)	-0,0129(4)	0,2409(8)	1,78(4)	2

b. Description de la structure monoclinique P2₁/n.

Le système cristallin des composés monocliniques $P2_1/n$, montre trois inclinaisons selon la notation de Glazer [21-22] ($a^-b^-c^+$), deux inclinaisons des octaèdres le long du plan-ab sont observées à partir des angles Ca O(1) Te ($154,95073^\circ$) et les angles Ca O(2) Te ($165,0211^\circ$) et une troisième inclinaison des octaèdres une angle Ca O(3) Te ($153,67694^\circ$). On traite comme exemple le composé $Ba_{0,2}Sr_{1,8}CaTeO_6$ représenté dans la **figure 17** qui montre les inclinaisons citées selon les

trois axes.

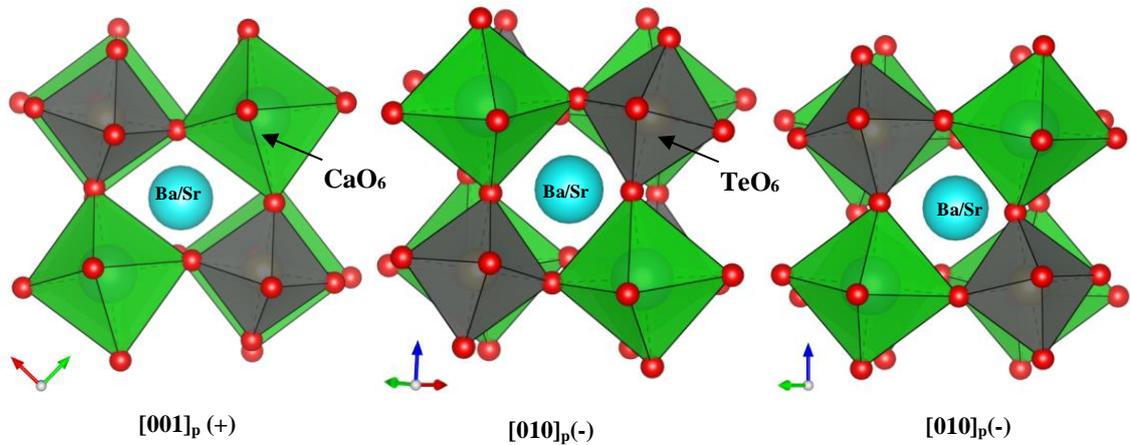


Figure 17. Projection de la maille élémentaire selon le plan (100) et le plan (010) de la composition monoclinique $Ba_{0,2}Sr_{1,8}CaTeO_6$.

c. Principales distances interatomiques des compositions monocliniques $P2_1/n$.

$1/n$) des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($1,6 \times 2$), montre que les atomes Ba/Sr forment des polyèdres en coordination douze dont Ba/Sr de 2,4816 Å et 3,4344Å avec une distance moyenne de 2,9374Å. Les cations Ca^{2+} et Te^{6+} forment des octaèdres de coordinances six avec une distance Ca O de 1,8741Å à 1,9644Å. Le **tableau 10**, regroupe le détail des distances interatomiques ainsi que les angles Ca O Te.

Tableau 10. Distances interatomiques et angles Ca O Te des compositions monocliniques $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$

Monoclinique $P2_1/n$	1,6	1,8	2
2×Te–O1	1,8937(7)	1,9328(3)	1,8822(2)
2×Te–O2	1,9644(9)	1,9190(1)	1,9306(9)
2×Te–O3	1,8741(6)	1,9428(7)	2,0204(1)
Moyen <Te–O>	1,894	1,933	1,882
2×Ca–O1	2,3648(1)	2,2913(3)	2,3013(1)
2×Ca–O2	2,2132(4)	2,2406(5)	2,2577(1)
2×Ca–O2	2,3147(1)	2,2892(9)	2,1692(3)
Moyen <Ca–O>	2,298	2,274	2,243
4×(Ba/Sr)–O1	2,6851(3)	2,5975(3)	2,6600(3)
	3,2864(7)	3,0858(3)	2,9571(9)
	2,5212(3)	2,6905(3)	2,7645(7)
	3,3312(7)	3,3979(2)	3,3479(3)
4×(Ba/Sr)–O2	3,0822(9)	2,8084(9)	2,9479(5)
	3,2234(3)	2,7568(8)	2,6163(5)
	2,7593(1)	3,2472(7)	3,3986(8)
	2,6679(7)	2,9078(5)	2,7490(8)
4×(Ba/Sr)–O3	3,0932(5)	3,1876(1)	3,1921(6)
	2,8160(5)	2,7257(9)	2,6918(0)
	2,6109(4)	3,4344(3)	3,3405(9)
	3,2590(6)	2,4232(6)	2,4816(8)
Moyen <(Ba/Sr)–O>	2,945	2,939	2,929
Ca–O1–Te	152,00(1)	154,95(7)	158,60(6)
Ca–O2–Te	163,31(4)	165,02(1)	157,95(2)
Ca–O2–Te	160,63(8)	153,68(9)	157,16(7)

La projection de la structure cristalline de la symétrie cubique (exemple Ba_2CaTeO_6) (**figure 18A**), la symétrie quadratique (exemple $Ba_{1,4}Sr_{0,6}CaTeO_6$) (**figure 18B**), la symétrie monoclinique ($I2/m$) (exemple $Ba_{0,8}Sr_{1,2}CaTeO_6$) (**figure 18C**) et la symétrie monoclinique ($P2_1/n$) (exemple Sr_2CaTeO_6) (**figure 18D**) représentées sur la **figure 18** montre toute en augmentant la teneur en strontium, symétrie cubique $Fm\bar{3}m$ vers une basse symétrie monoclinique $P2_1/n$

De même on illustre

dans le site mixte (Ba/Sr) sur la figure 13.

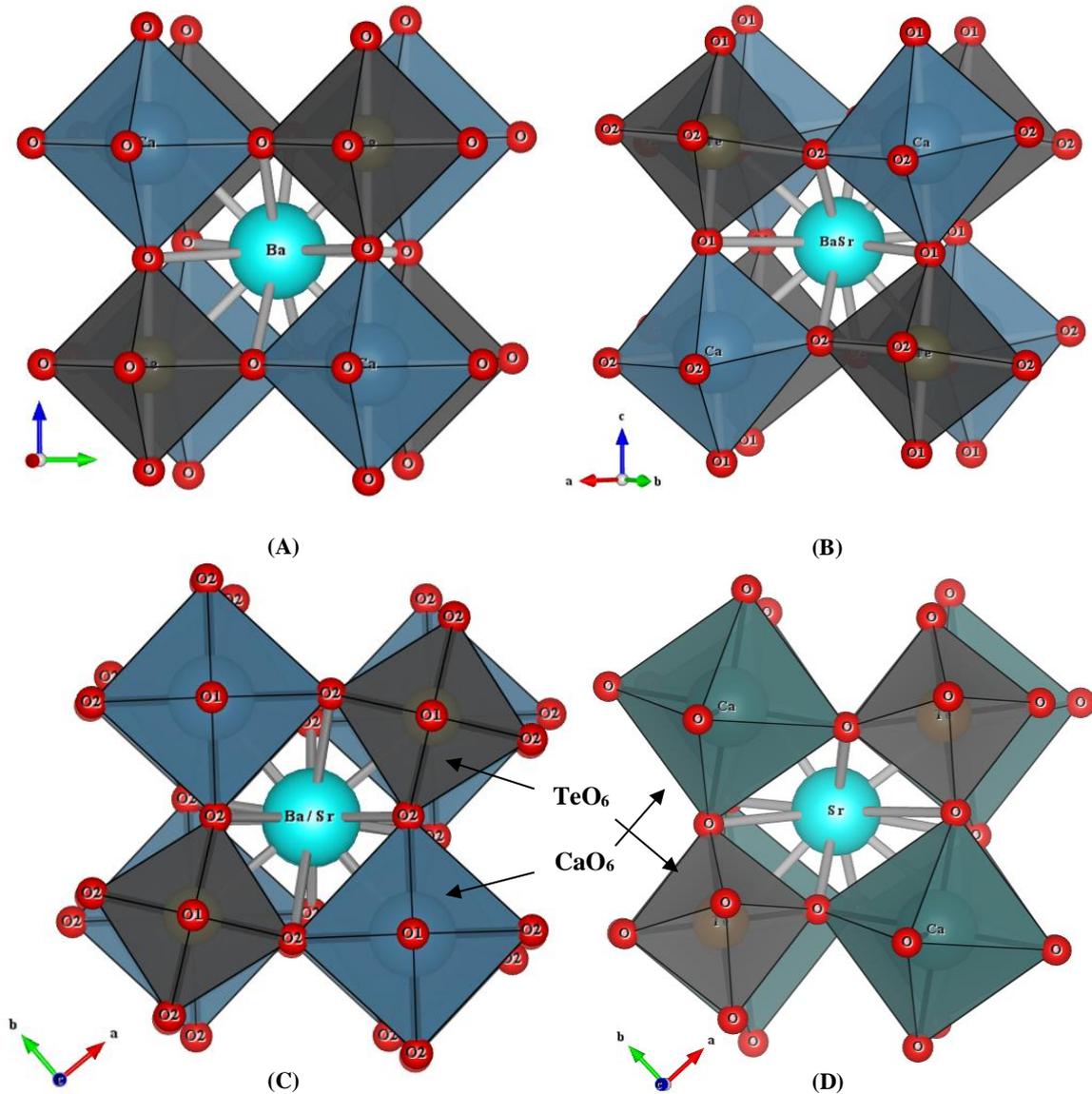


Figure 18. Environnement de coordination dans le site mixte Ba/Sr dans $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ pour Ba_2CaTeO_6 (fig (A)), $Ba_{1.4}Sr_{1.6}CaTeO_6$ (fig (B)), $Ba_{0.8}Sr_{1.2}CaTeO_6$ (fig (C)), et Sr_2CaTeO_6 (fig (D)).

III.4. Évolution du Facteur de tolérance observé

Le facteur de tolérance décrit par Goldschmidt reste parmi les techniques de Prédiction de la symétrie cristalline des pérovskites. Sur la **figure 19**

tolérance observé (calculé à partir des distances interatomiques obtenues par les affinements Rietveld) en fonction de la quantité de strontium dans la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$). Il est à noter que les distances de Te-O sont considérablement plus courtes que celles attendues (1,96 Å) par rapport aux rayons ioniques de Shannon de Te^{6+} (0,56 Å) [23] et O^{2-} (1,4 Å) [23]. Les valeurs de Ca-O sont très proches de ce qui est attendu à 2,71 Å. A partir de cette figure la transition de la phase cubique ($Fm\bar{3}m$) vers la phase quadratique ($I4/m$) se produit entre $x= 0,4$ et $x = 0,6$; la transition de la phase quadratique vers la phase monoclinique ($I2/m$) est illustrée entre $x = 0,6$ et $x = 0,8$ et finalement une grande distorsion se traduit par une transition du système monoclinique ($I2/m$) vers un autre système monoclinique ($P2_1/n$) entre $x= 1,4$ et $x = 1,6$. Comme on peut le voir, les distances interatomiques moyennes sont graduelles lorsque le remplacement par Sr^{2+} augmente, compatible avec le rayon ionique inférieur de Sr^{2+} (1,44 Å) [23] par rapport à celui de Ba^{2+} (1,61 Å) [23]. Cette plus petite taille de Sr^{2+} est responsable de la distorsion quadratique ainsi que de la distorsion monoclinique $I2/m$ et $P2_1/n$. Ces résultats sont en accord avec celles qui sont trouvés par la méthode Rietveld.

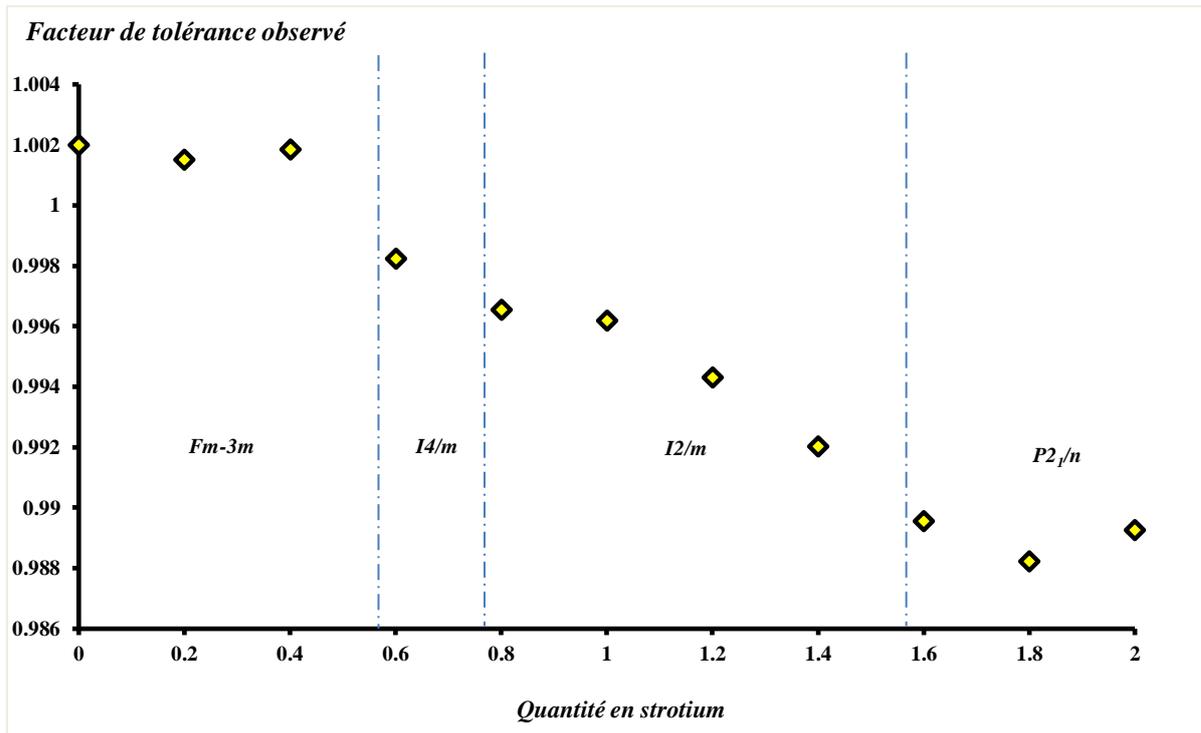


Figure 19. Facteur de tolérance observé (calculé à partir des distances affinées par la méthode Rietveld) en fonction de la quantité de strontium dans la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$.

IV. Spectroscopie Raman

IV.1. Analyse par la théorie des groupes des modes Raman actifs dans les doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$).

A température ambiante, les composés de la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ dans la structure cubique ($Fm\bar{3}m$), quadratique ($I4/m$), monoclinique ($I2/m$) et monoclinique ($P2_1/n$) correspondant aux $(a^0a^0a^0)$, $(a^0a^0c^-)$, $(a^0b^-b^-)$, et $(a^-b^-c^+)$ respectivement dans la notation de Glazer. Dans les compositions cubiques, les ions Ca et Te occupent les sites de Wyckoff 2a et 2b respectivement avec une symétrie $m\bar{3}m$, les atomes Ba/Sr sont placés sur les sites 8c avec une symétrie de $-43m$ e occupent les sites 24e de Wyckoff avec une symétrie $4m.m$. Dans la composition quadratique, les ions Ca et Te occupent les sites de Wyckoff 2a et 2b respectivement avec une symétrie de $4/m$, les atomes Ba/Sr sont placés sur les sites 4d avec une symétrie -4 , $4etm$. dans

sites de Wyckoff 2c et 2b respectivement avec une symétrie $2/m$, pour les atomes Ba/Sr occupent les sites 4i de Wyckoff avec une symétrie m

les sites 8j et 4i avec des symétries I et m . pour les compositions de structure monoclinique ($P2_1/n$), les ions Ca et Te sont placés sur les sites 2c et 2d respectivement avec une symétrie -1 I .

Selon ces occupations de sites, la distribution en mode peut être décomposé en termes de représentations irréductibles de la $m\bar{3}m$, $4/m$, $2/m$ et -1 du groupe facteur pour le système cubique ($Fm\bar{3}m$), quadratique ($I4/m$), et monocliniques ($I2/m$, et $P2_1/n$) [13] en tant que donnée dans le Tableau 11. Ces relations de compatibilité nous permettent de suivre les changements de symétrie, des compositions cubiques qui sont riches en baryum vers les compositions quadratiques ou monocliniques, riche en soumis à des variations de températures.

Tableau 11. Analyse du groupe facteur des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$).

Groupe d'espace	atomes	site	symétrie	distribution	Groupe d'espace	atomes	site	symétrie	distribution
Fm$\bar{3}m$	(Ba/Sr)	8c	$-43m$	$T_{2g} + T_{1u}$	I4/m	(Ba/Sr)	4d	-4	$A_u + B_g + {}^1E_g + {}^1E_u + {}^2E_g + {}^2E_u$
	Ca	4a	$m\bar{3}m$	T_{1u}		Ca	2a	$4/m$	$A_u + {}^1E_u + {}^2E_u$
	Te	4b	$m\bar{3}m$	T_{1u}		Te	2b	$4/m$	$A_u + {}^1E_u + {}^2E_u$
	O	18h	$4m. m$	$A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u}$		O1	4e	4	$A_g + A_u + {}^1E_g + {}^1E_u + {}^2E_g + {}^2E_u$
						${}^1g + E_g + 2T_{2g} + 5T_{1u}$ acoustic = T_{1u} Raman = $A_{1g} + E_g + 2T_{2g}$ IR = $4T_{1u}$			
I2/m	(Ba/Sr)	4i	m	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	P2$_1$/n	(Ba/Sr)	4e	I	$3A_u + 3B_u$
	Ca	2a	$2/m$	$A_u + 2B_u$		Ca	2c	$-I$	$3A_u + 3B_u$
	Te	2d	$2/m$	$A_u + 2B_g$		Te	2d	$-I$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
	O1	4i	m	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$		O1	4e	I	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
	O2	8j	I	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$		O2	4e	I	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
	O3	4e	I	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$		O3	4e	I	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
				${}^g + 7A_u + 5B_g + 11B_u$ acoustic = $A_u + 2B_u$ Raman = $7A_g + 5B_g$ IR = $6A_u + 10B_u$					${}^g + 18A_u + 12B_g + 18B_u$ Acoustic = $A_u + 2B_u$ Raman = $12A_g + 12B_g$ IR = $11A_u + 10B_u$

IV.2. Spectroscopie Raman à température ambiante pour la série des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CdTeO}_6$ ($0 \leq x \leq 2$).

La **figure 20** illustre les spectres Raman de la série des doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$

observés peuvent être classés en trois familles de vibrations du réseau: une translation des $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, translation et/ou rotation des octaèdres TeO_6 à des fréquences inférieures à 200 cm^{-1} ; vibrations O Te O dans la région de 200 à 500 cm^{-1} et étirement des modes Te O à des fréquences de plus de 500 cm^{-1} . Ces familles de fréquences ont également été observées dans les pérovskites doubles, comme $\text{Sr}_2\text{MgTeO}_6$ [17] et dans $\text{Sr}_2\text{ZnTeO}_6$ [24], A_2CoBO_6 ($\text{A} = \text{Sr}$ et Ca , $\text{B} = \text{Te}$ et W) [16].

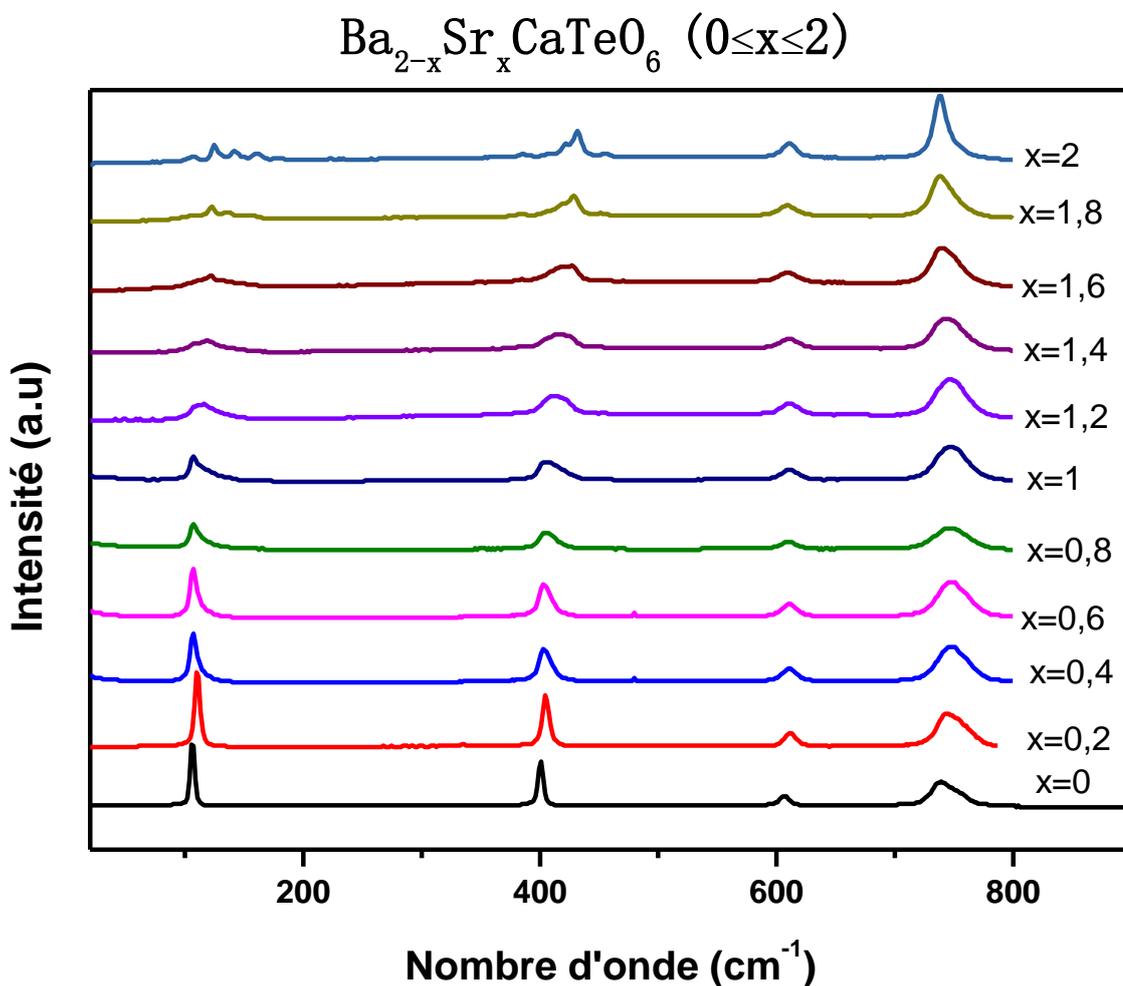


Figure 20. Spectres Raman de la série $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ conditions ambiantes.

L'analyse des spectres Raman enregistré dans les conditions ambiantes des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ pour la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$. Sur la **figure 21** nous traçons les modes Raman en fonction de la quantité de strontium des modes centrés à $106,53\text{ cm}^{-1}$. Des changements clairs ont été observés dans le nombre de modes de Raman actifs à des fréquences inférieures à 200 cm^{-1} (translations et modes de rotation): dans la gamme $x = 0$ à $x = 0,6$ des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$, le mode Raman montre une remarquable rupture de la pente entre $x = 0,4$ et $0,6$ et la seconde rupture de pente entre $x = 0,6$ et $0,8$

indiquant le premier et deuxième transition de phase induite par la composition. Avec l'augmentation de la concentration de strontium le nombre de modes Raman centrée à $106,53 \text{ cm}^{-1}$ se développent de plus en plus (pour Sr_2CaTeO_6 il y a cinq modes centrés à $106,58, 125,11, 141,94, 161,02,$ et $179,02 \text{ cm}^{-1}$) et qu'il est un excellent indice de la deuxième et la troisième transition de phase. Selon l'évolution du mode Raman centrée à $106,53 \text{ cm}^{-1}$; la transition du système cubique au système quadratique est observée entre $x = 0,4$ et $0,6$; la deuxième transition de la structure quadratique au structure monoclinique se trouve entre $x = 0,6$ et $0,8$. La troisième transition de la structure monoclinique ($I2/m$) à la structure monoclinique ($P2_1/n$) a lieu à $x = 1,6$.

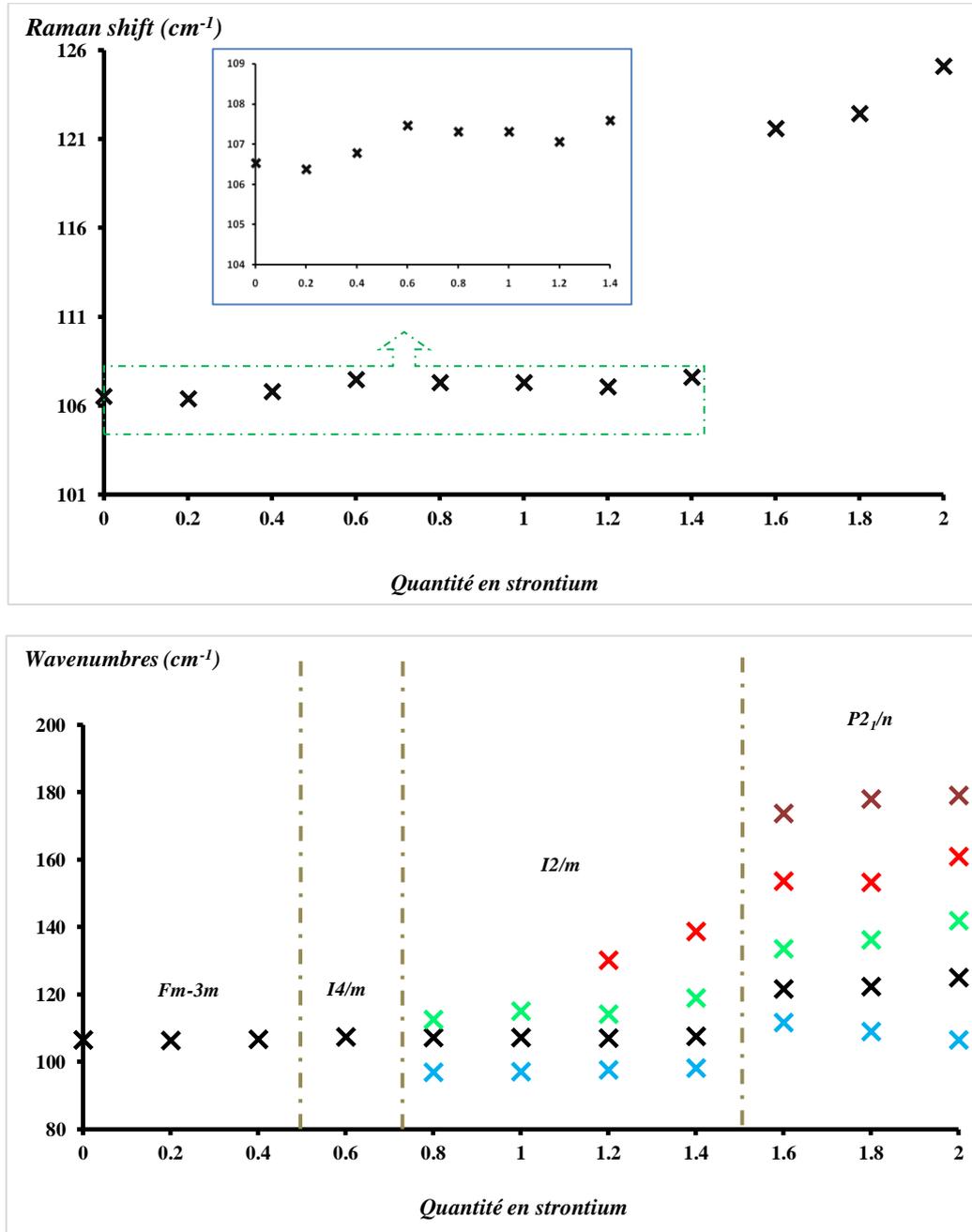


Figure 21. Modes Raman à 106.53 cm^{-1} de la série des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ en fonction de la quantité de strontium x , la transition de la symétrie cubique vers la symétrie quadratique montre des considérables changements dans les modes.

Les mêmes changements remarquables sont observées pour la région des vibrations de flexion O Te O (mode Raman centrée à $400,66 \text{ cm}^{-1}$) avec une croissance traumatique du nombre de modes Raman et les changements de pente (voir **fig. 22**), montrant que la quadratique est situé pour $x = 0,6$, la symétrie monoclinique ($I2/m$) a lieu entre $x = 0,8$ et $1,4$ et la symétrie monoclinique $P2_1/n$ adoptée pour les composition confirmant ainsi les études trouvées par les raffinements Rietveld.

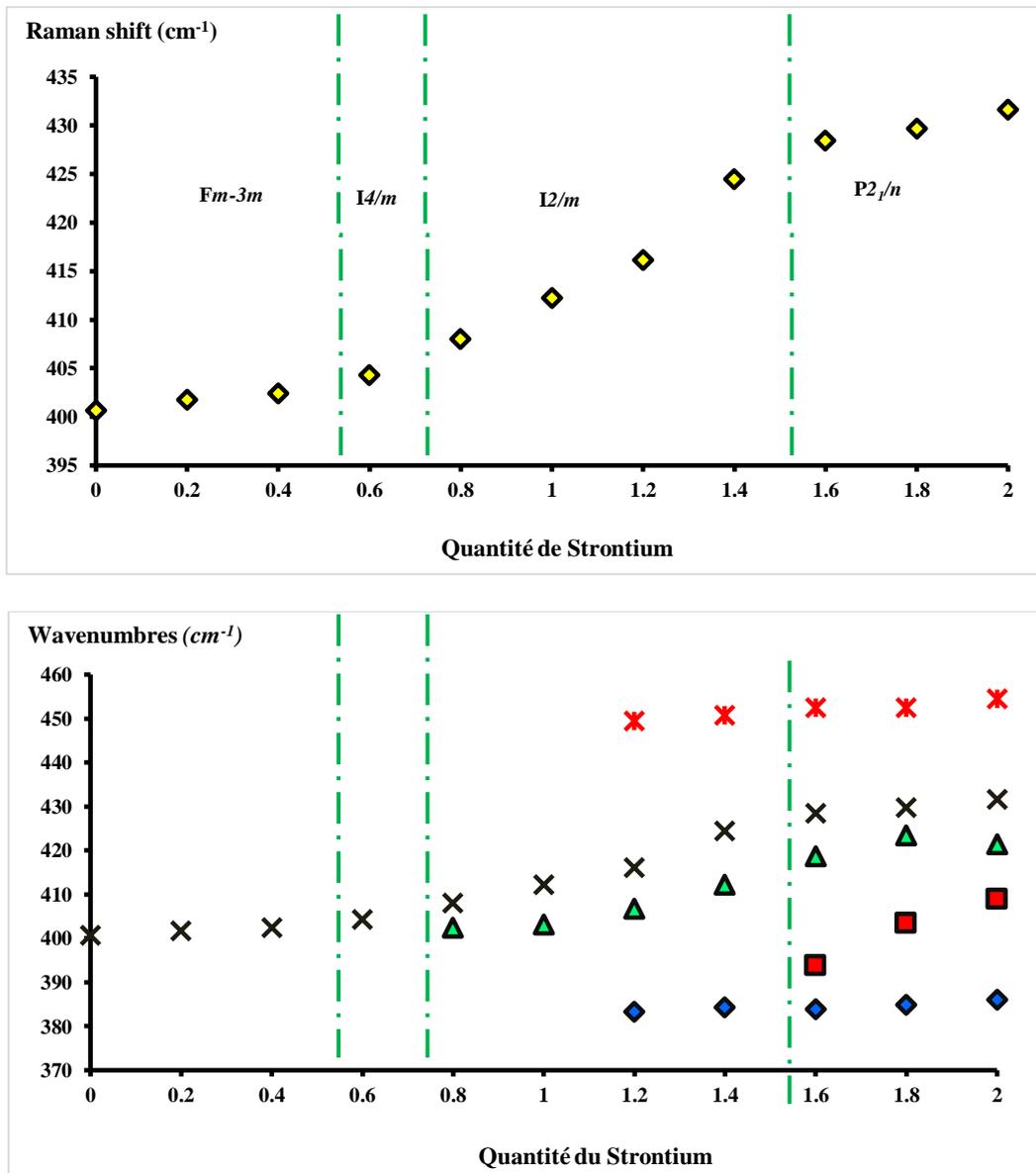


Figure 22. Les modes Raman à $400,66 \text{ cm}^{-1}$ des doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ en fonction de la quantité de strontium x , changements dans les modes Raman.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les transitions de phase induites dans les doubles $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$), en utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman à température ambiante,

Ce travail nous a permis de synthétiser et caractériser sur le plan structural, une nouvelle série de composés $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0 \leq x \leq 2$), et de montrer les transitions de phase possibles.

Les composés sont classés en fonction de leur structure cristalline : cubique $Fm\bar{3}m$ pour $x = 0,6$; monoclinique $C2/m$ pour $x = 0,4$; et monoclinique $C1/n$ pour $x = 1,4$ et $x = 1,6$.

La première transition de la phase cubique ($Fm\bar{3}m$) vers la phase monoclinique ($C2/m$) a été observée à $x = 0,6$. Les affinements Rietveld effectués et les études par spectroscopie Raman à température ambiante ont prouvé que cette transition qui a eu lieu entre $x = 0,4$ et $x = 0,6$.

En augmentant la quantité du strontium, dans les doubles pérovskites $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($0,8 \leq x \leq 1,4$), une deuxième transition de la phase quadratique ($I4/m$) vers la phase monoclinique ($I2/m$) se manifeste.

De la même manière, la substitution du baryum avec le strontium suivi pour les composés $Ba_{2-x}Sr_xCaTeO_6$ ($1,6 \leq x \leq 2$), révèle une transition de phase vers le système monoclinique de $C1/n$.

Ces trois transitions de phase ont été approuvées par la spectroscopie Raman à température ambiante en strontium x .

Reference chapitre 3

- [1] F.S. Galasso, Structure, Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds, Pergamon Press, Oxford, 1969.
- [2] Daisuke Iwanaga, Yoshiyuki Inaguma, Mitsuru Itoh. Materials Research Bulletin 35 (2000) 449–457.
- [3] A. Dhahri, J. Dhahri, M. Oumezzine. Materials Letters 63 (2009) 121–123.
- [4] Keka R. Chakraborty, A. Das, P.S.R. Krishna, S.M. Yusuf, S.J. Patwe, S.N. Achary, A.K. Tyagi. Journal of Alloys and Compounds 457 (2008) 15–18.
- [5] Timothy J. Prior, Victoria J. Couper, Peter D. Battle. Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 153–157.
- [6] B. L. Ramakrishna, D. Reinen and M. Atanasov. Journal of Solid State Chemistry 129 (1997) 117–122.
- [7] W. Zhong, N.J. Tang, X.L. Wu, W. Liu, W. Chen, H.Y. Jiang, Y.W. Du. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 282 (2004) 151–155.
- [8] Y. Tamraoui, Bouchaib Manoun, F. Mirinioui, R. Haloui, P. Lazor. Journal of Alloys and Compounds 603 (2014) 86–94.
- [9] W.T. Fu, S. Akerboom, D.J.W. IJdo. Journal of Alloys and Compounds 476 (2009) L11–L15.
- [10] A. Boultif, D. Louer, J. Appl. Crystallogr. 24 (1991) 987.
- [11] A. C. Larson et R. B. Von Dreele, GSAS (General Structure Analysis System) Program, Los Alamos National Laboratory Report No. LA-UR-86-748.
- [12] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, (Toulouse, France), 127 (1990).
- [13] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum 378 (2001) 118.
- [14] F. Izumi, Nippon Kessho Gakkai Shi, 27, 23 (1985).
- [15] F. Izumi, Rigaku J., 6, No. 1, 10 (1989).
- [16] Q. Zhou, B.J. Kennedy, M.M. Elcombe, J. Solid State Chem. 180 (2007) 541.
- [17] Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, P. Lazor, and Wenge Yang. Applied Physics Letters 103 (2013) 261908
- [18] F. Mirinioui, Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, P. Lazor. Journal of Solid State Chemistry 232 (2015) 182–192.
- [19] C.J. Howard, B.J. Kennedy, P.M. Woodward, Acta Cryst. B59 (2003) 463–471.
- [20] P. J. Saines, J. R. Spencer, B. J. Kennedy, M. Avdeev, J. Solid State Chem. , 180 (2007) 2991–3000.
- [21] A.M. Glazer, Acta Crystallogr. B 28 (1972) 3384.
- [22] A.M. Glazer, Acta Cryst. A 31 (1975) 756.
- [23] R. D. Shannon Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. A32 (1976) 751.
- [24] Anderson Dias, Ganesanpotti Subodh, Mailadil T. Sebastianb and Roberto L. Moreira. J. Raman Spectrosc. 41(2010) 702–706.

Chapitre 4. Etude des nouvelles séries des doubles pérovskites à base de tellures $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$) Par la diffraction des Rayons X, par la spectroscopie Raman à température ambiante et par la spectroscopie d'absorption UV/ Visible.

D pérovskite de cadmium et de calcium de formule $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$), nous présentons les méthodes caractérisations par la diffraction des Rayons X, la spectroscopie Raman à température ambiante et la spectroscopie μSR . Enfin nous terminerons par une analyse et une discussion des résultats obtenus. Nous traitons la série des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$) de la même manière dont on a étudié la série précédente $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) dans le chapitre 3, pour un x allant de 0 à 3 avec un pas de 0,5.

I. Introduction

Les métaux de transition à base de tellures comprennent une famille de composés qui ont une variété de propriétés physiques et le couplage d'exposition entre les phénomènes de spin, de charge et de maille. Les ions de tellure jouent un rôle important dans ces composés [1-3]. Récemment, des oxydes métalliques complexes de formule A_3TeO_6 (ATO) ont commencé à recueillir un regain d'intérêt dans la communauté scientifique en raison de leurs propriétés magnétiques à basse température [4-7]. Ces matériaux sont connus pour présenter des propriétés diversifiées en raison de la flexibilité de composition, cependant, bien que les ATO ont été étudiés dans les années 1970 et 80, notre compréhension de la manipulation de ce type de structure est encore faible par rapport aux structures pérovskites [8]. Dans les structures de plusieurs ATO tellurates, il est possible de trouver une relation avec la structure pérovskite, cependant, la présence de nouveaux sites non équivalents

cristallographiquement de cations magnétiques fournit des degrés de liberté supplémentaires pour la manipulation de la structure offrant une souplesse de composition supplémentaire.

Dans les années 1970, les propriétés de la structure cristalline et diélectriques du composé Cd_3TeO_6 ont été rapporté [9], mais ils ont peu attiré l'attention depuis, pour étudier sa thermoélectrique et ces propriétés optiques [10-12]. Des études menées sur le composé Cd_3TeO_6 -conducteur avec un intervalle de bande large de $w = 2,8\text{eV}$ et ses propriétés électriques sont largement accordables au moyen de transformations chimiques simples, Cd_3TeO_6 satisfait au critère nécessaire pour un conducteur transparent: une combinaison de haute conductivité avec une grande largeur de bande interdite. Par conséquent, il montre prometteur comme un matériau d'oxyde conducteur transparent (TCO).

En raison de leurs importantes applications dans divers domaines, y compris les matériaux ferroélectriques, supraconducteurs à haute température, les matériaux présentant des effets magnétocolossales, conducteurs ioniques, etc. Les oxydes de structure pérovskite dans des matériaux modernes continuent de croître. Pour contribuer à une meilleure enquête de ce type de composés, nous avons entrepris la synthèse par la méthode à l'état solide d'un grand nombre d'oxydes de formule $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 < x < 3$) et de les caractériser en utilisant la diffraction des rayons X et la techniques de la spectroscopie Raman à température ambiante et la spectroscopie visible. Nous rapportons dans ce travail l'effet de substitution des atomes de calcium dans le site A par les atomes de cadmium dans le site B.

II. Résultats et discussion

1. Synthèse des échantillons

Nous avons utilisé la procédure de synthèse à l'état solide. Comme précurseurs nous $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et TeO_2 qui sont intimement mélangées dans un mortier en agate. Le mélange est placé dans des creusés en alumines. Des recuits successifs sont nécessaires à 650°C pendant une nuit pour que la

réaction soit complète, puis un recuit final de 1050°C pendant 48 heures. recuits est suivie par la diffraction des rayons X.

L'équation chimique décrivant le processus de synthèse est la suivante:



Toutes les compositions ($x = 0; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5$ et 3) ont été préparées simultanément (nous avons en effet travaillé avec des quantités relativement faibles : ~ 1 g pour chaque composition).

2. Méthodes de caractérisation structurales du $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$)

2.1. Étude par la diffraction des rayons X

Les progrès de chaque synthèse ont été tracés par diffraction des rayons X sur poudre en utilisant une radiation $\text{CuK}\alpha$. Les améliorations structurelles ont été entreprises à partir des données de la poudre. Les données de diffraction ont été recueillis à température ambiante à $\theta = 2\theta$ (Brentano (-)), en 2θ (kV et 30 mA). La collecte des données a été effectuée à $2\theta = 100^\circ$. Une a été effectuée à partir des 15 premières raies de diffraction, en utilisant le programme [13],

Les intensités individuelles sont extraites après affinement du diffractogramme des rayons X par la méthode Rietveld « Pattern matching » du programme Fullprof [14-15]. Cette méthode ne nécessite pas la connaissance du modèle structural car seuls sont affinés les paramètres de maille et de profil tels que le décalage origine, les métrie, les coefficients U, V et W relatifs à la largeur à mi-hauteur et le facteur -Voigt utilisée pour modéliser le profil des raies. Ce premier affinement du diffractogramme dans son ensemble permet de séparer encore mieux

intensités intégrées nécessaires pour commencer la résolution structurale.

des différents

facteurs de fiabilité.

profil des raies, affinés lors du « Pattern matching » on structure.

2.1.1. Détermination de la maille cristalline

Les spectres de la série $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ par la méthode de diffraction des rayons X, sont facilement identifiables à opter la structure pérovskite. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été assignés à une symétrie $\text{P}\bar{1}$ pour les composés Ca_3TeO_6 , $\text{Ca}_{2,5}\text{Cd}_{0,5}\text{TeO}_6$ et une symétrie monoclinique avec le $\text{P}2_1/n$ pour les composés $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ (1). Les positions des pics se déplacent avec en fonction de x qui signifie que le volume de la cellule diminue avec l'augmentation de x due à la substitution de plus grand Ca^{2+} par le petit Cd^{2+} .

Les diffractogrammes des rayons X des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$, sont présentés sur la **figure 1**, les paramètres de maille ont été affinés à partir des angles de Bragg par la méthode des moindres carrés, ils sont donnés dans le **tableau 1**. Sur la **figure 2**, on

substitution x pour la série des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$. Les paramètres de maille diminue linéairement avec le taux de substitution du calcium par le cadmium étant donné que les rayons ioniques ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 1,30\text{\AA}$) et ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,34\text{\AA}$) sont relativement différents. Les valeurs des paramètres cristallins a et b ont été multipliés par $\sqrt{2}$ pour la clarté du graphe.

Tableau 1. Evolution des paramètres cristallins de $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$

X	a(Å)	b(Å)	c(Å)				V(Å ³)	Symétrie
0	5,5740(1)	5,7937(2)	8,0104(1)	90,0011(37)	90,2181(5)	89,9991(41)	258.690(4)	Triclinique
0,5	5,5667(2)	5,7725(2)	7,9975(2)	90,0018(40)	90,2272(13)	90,0207(42)	256.988(13)	Triclinique
1	5,5558(1)	5,749(1)	7,9898(2)	90	90,2202(10)	90	255,195(10)	Monoclinique
1,5	5,5449(1)	5,7217(1)	7,9912(2)	90	90,179(10)	90	253,527(9)	Monoclinique
2	5,5292(1)	5,6903(2)	7,9947(2)	90	90,1106(14)	90	251,549(11)	Monoclinique
2,5	5,5153(1)	5,669(2)	7,9964(2)	90	90,0597(25)	90	250,015(12)	Monoclinique
3	5,4977(2)	5,6342(2)	8,0157(3)	90	90,0029(173)	90	248,289(15)	Monoclinique

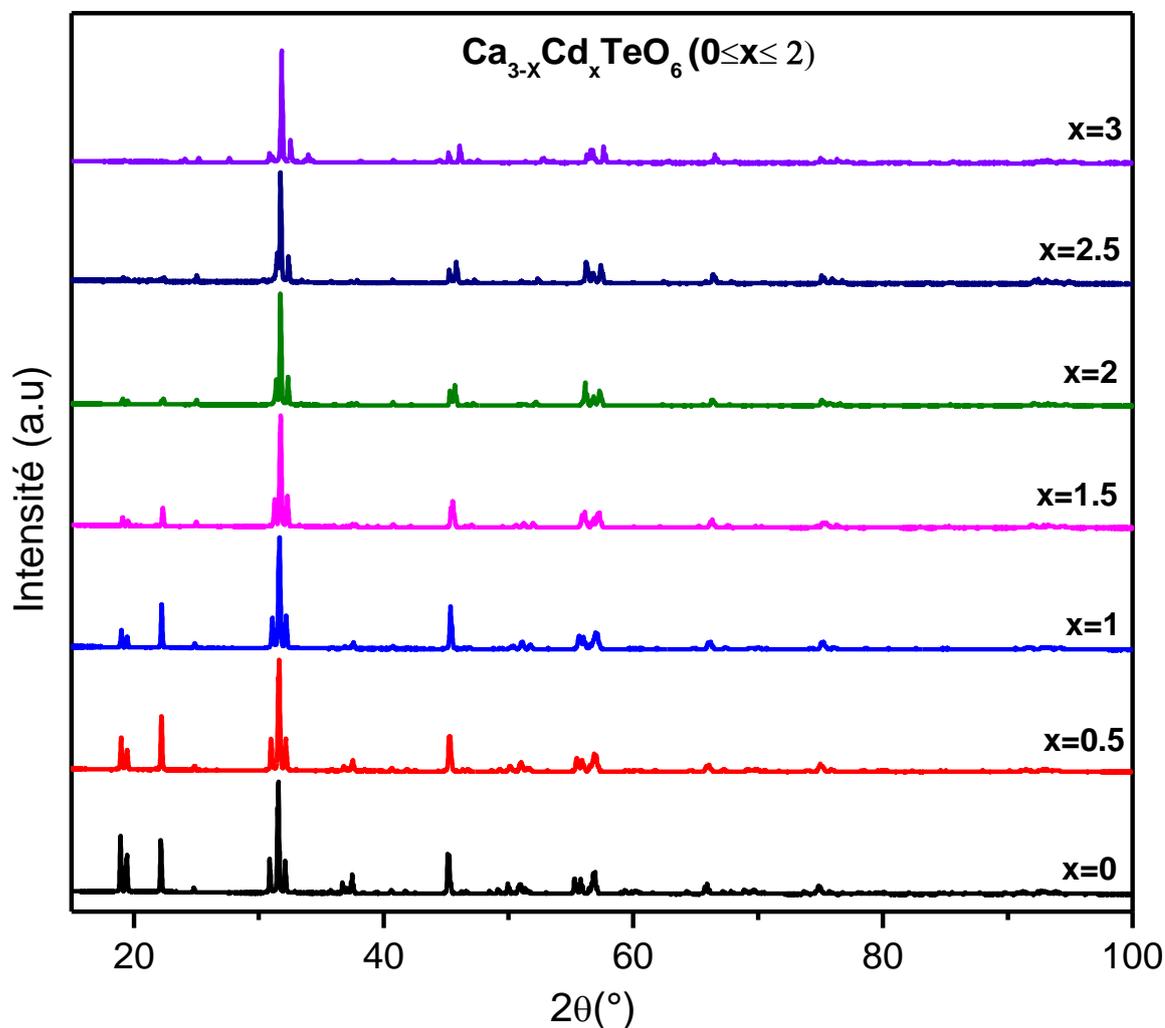


Figure 1. Diffractogrammes des rayons X sur poudre pour $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$

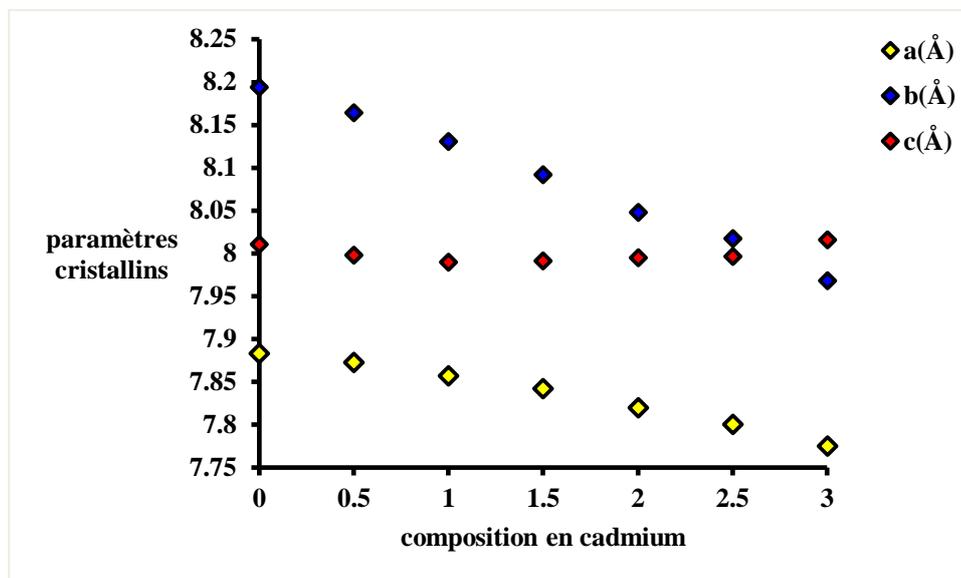


Figure 2. Evolution des paramètres de réseau cristallin en fonction du taux de substitution de cadmium dans $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$

2.1.2. Affinement par la méthode Rietveld

Rietveld en utilisant le programme Fullprof. Les paramètres de maille affinés précédemment (**tableau 1**

. La structure de $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($x=0$), ont été affiné à Ca_3WO_6 [3] avec le groupe $\bar{1}$. Dans ce modèle le calcium occupe quatre sites cristallographique $\text{Ca}(1)(x;y;z)$, $\text{Ca}(2)(x;y;z)$, $\text{Ca}(3)(0;1/2;0)$ et $\text{Ca}(4)(1/2;0;1/2)$, les atomes de tellure sont placés dans deux sites cristallographiquement distinctes $\text{Te}(1)(1/2;0;0)$ et $\text{Te}(2)(0;1/2;1/2)$. Il existe six atomes d'oxygène cristallographiquement distinctes $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$, $\text{O}(4)$, $\text{O}(5)$ et $\text{O}(6)(x;y;z)$ présentent dans la cellule unitaire. Les B_{iso} de $\text{Te}(1)$, et $\text{Te}(2)$ sont égaux ainsi que celles de $\text{Ca}(1)$ et $\text{Ca}(2)$ sont égaux, de même les B_{iso} de $\text{Ca}(3)$ et $\text{Ca}(4)$ sont égaux et enfin les B_{iso} de $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$, $\text{O}(4)$, $\text{O}(5)$ et $\text{O}(6)$ sont égaux.

triclinique

en attribuant un

isotrope individuel à chacun des atomes.

Tableau 2. Paramètres de raffinement structural et les positions atomiques des composés de symétrie triclinique Ca_3TeO_6 et $\text{Ca}_{2,5}\text{Cd}_{0,5}\text{TeO}_6$.

Composé		Ca_3TeO_6				Composé		$\text{Ca}_{2,5}\text{Cd}_{0,5}\text{TeO}_6$			
A	5,5740(1)	Rwp (%)	7,64			A	5,5667(2)	Rwp(%)	10,4		
B	5,7937(2)	Rp (%)	5,59			B	5,7725(2)	Rp (%)	8,01		
C	8,0105(1)	R _{Bragg} (%)	3,08			C	7,9975(2)	R _{Bragg} (%)	9,17		
	90,0011(37)	R _F (%)	3,13				90,0018(40)	R _F (%)	6,97		
	90,2181(5)	N° ref,	553				90,2272(13)	N° ref,	573		
	89,9991(41)	N° variables	48				90,0207(42)	N° variables	44		
Atomes	x	Y	z	B _{iso} (Å ²)	Occupation	Atomes	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	Occupation
Te(1)	0,5	0	0	0,43(30)	0,5	Te(1)	0,5	0	0	0	0,5
Te(2)	0	0,5	0,5	0,43(30)	0,5	Te(2)	0	0,5	0,5	0	0,5
Ca(1)	0,495(126)	0,5518(177)	0,2592(88)	0,68(44)	1	Ca(1)	0,4742(139)	0,5143(98)	0,2486(81)	0	1
Ca(2)	0,9797(120)	0,9473(179)	0,7478(92)	0,68(44)	1	Ca(2)	0,9914(186)	0,9365(121)	0,7533(122)	0	0,8889
Ca(3)	0	0,5	0	0,81(50)	0,5	Cd(2)	0,9914(186)	0,9365(121)	0,7533(122)	0	0,1111
Ca(4)	0,5	0	0,5	0,81(50)	0,5	Ca(3)	0	0,5	0	0	0,2111
O(1)	0,321(301)	0,269(266)	0,051(207)	0,85(100)	1	Cd(3)	0	0,5	0	0	0,2889
O(2)	0,161(293)	0,785(270)	0,415(200)	0,85(100)	1	Ca(4)	0,5	0	0,5	0	0,4
O(3)	0,293(280)	0,342(229)	0,455(216)	0,85(100)	1	Cd(4)	0,5	0	0,5	0	0,1
O(4)	0,232(275)	0,8(229)	0,057(222)	0,85(100)	1	O(1)	0,3167(302)	0,2812(272)	0,0604(283)	0	1
O(5)	0,596(267)	0,931(265)	0,234(213)	0,85(100)	1	O(2)	0,0546(403)	1,0805(457)	0,2186(316)	0	1
O(6)	-0,122(266)	0,466(304)	0,278(203)	0,85(100)	1	O(3)	0,2353(345)	0,2952(280)	0,4532(279)	0	1
						O(4)	0,4528(393)	0,9392(296)	-0,0093(362)	0	1
						O(5)	0,5872(263)	0,9506(269)	0,2427(238)	0	1
						O(6)	-0,1353(270)	0,4494(314)	0,2793(259)	0	1

entre les données observées et calculées est représenté par les différents facteurs de fiabilité dans le **tableau 2**. La stabilité de la structure de la double pérovskite Ca_3TeO_6 , $\bar{1}$, est vérifiée par le raffinement Rietveld sur la poudre des profils XRD observées. Le raffinement Rietveld donne un excellent ajustement à la symétrie triclinique $P\bar{1}$.
de points de fond avec des hauteurs raffinables été utilisée pour ajuster l'arrière-plan. Les profils ont été décrits en utilisant une fonction pseudo-Voigt. Pour toutes les compositions étudiées ici, les raffinements d'un taux d'occupation de tous les atomes ne montrent aucun écart significatif par rapport à leurs valeurs . Significativement des bonnes résidus des améliorations ($R_F = 3,12$ et $R_{\text{Brag}} = 3,06$). La **figure 3** présente un modèle de raffinement Rietveld typiques à température ambiante pour le composé Ca_3TeO_6 de symétrie triclinique $P\bar{1}$

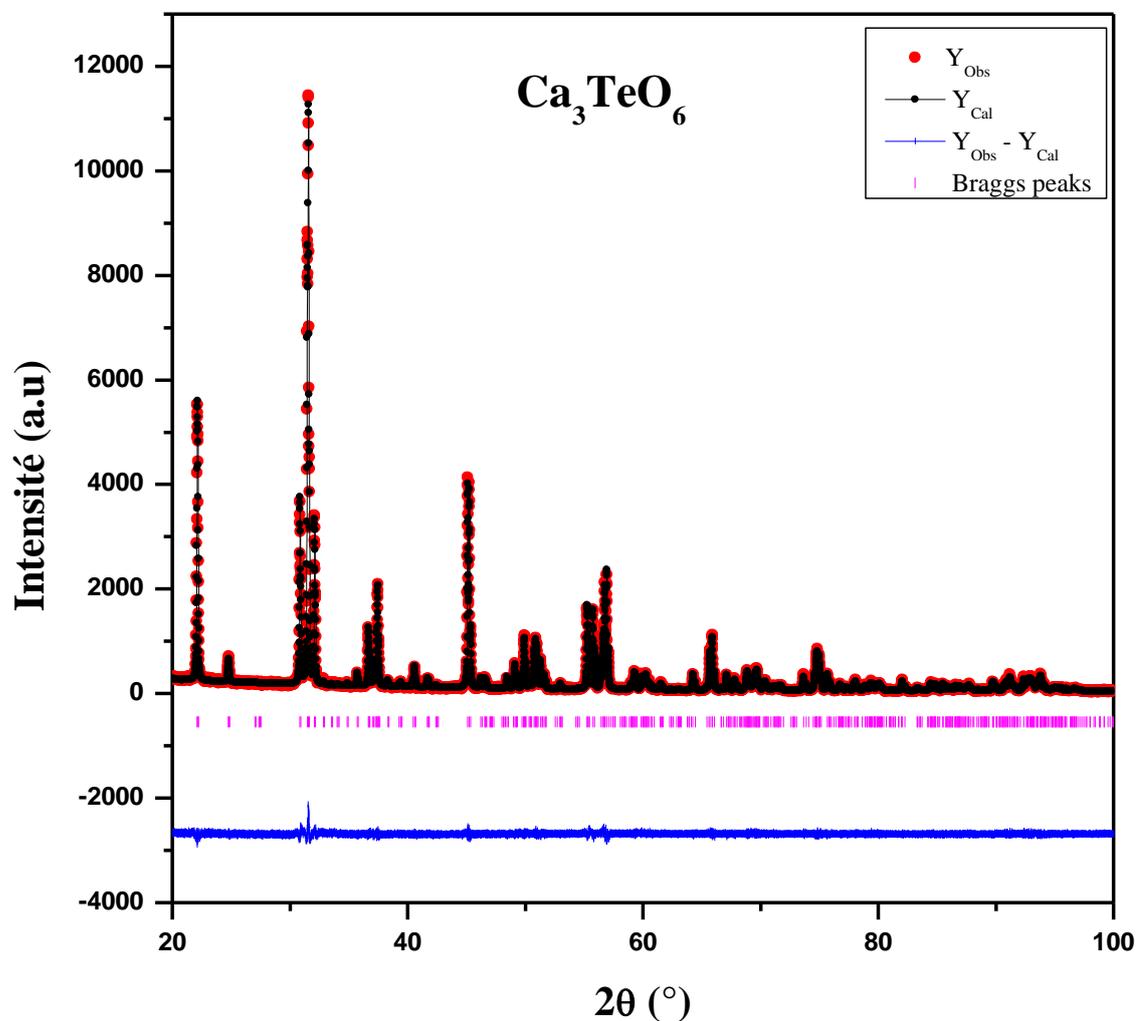


Figure 3. Typique affinement du composé Ca_3TeO_6 $P\bar{1}$. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles pointillés) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de différence.

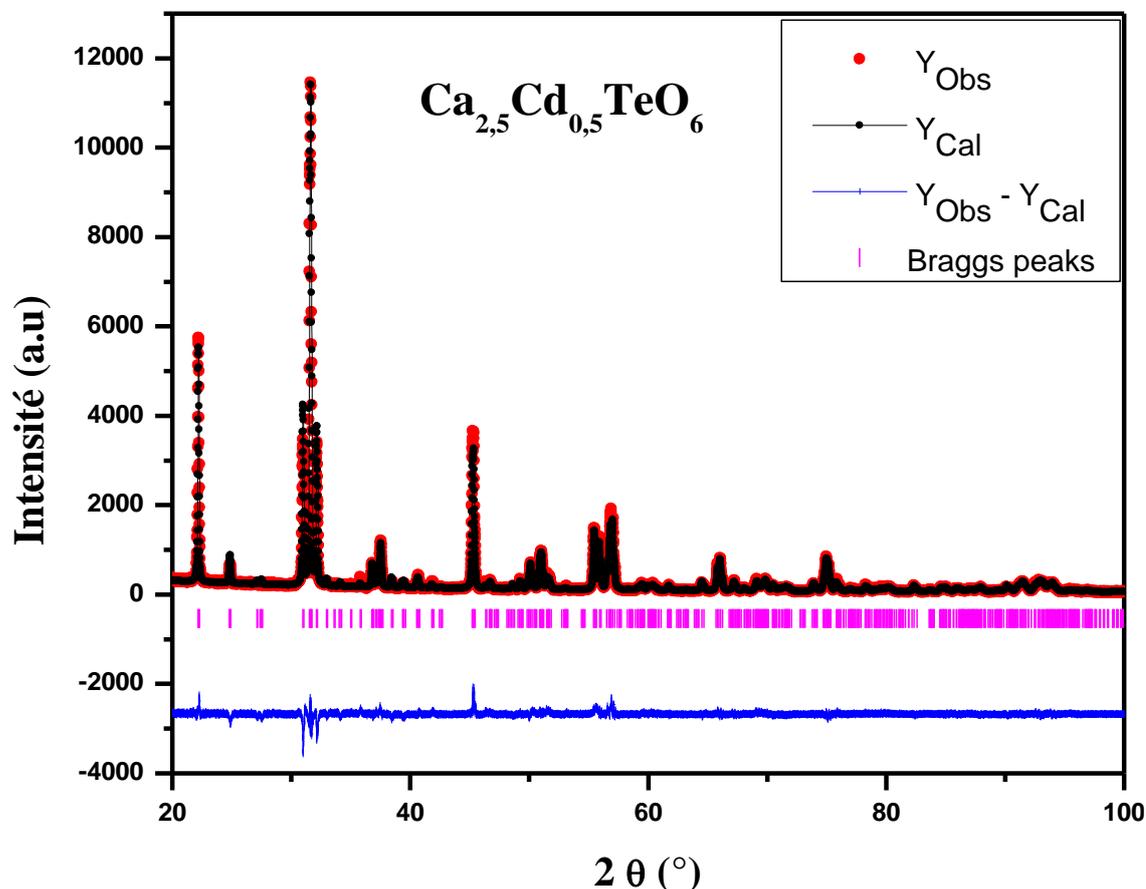


Figure 4. Typique affinement du composé $\text{Ca}_{2,5}\text{Cd}_{0,5}\text{TeO}_6$ de symétrie triclinique ($\text{P}\bar{1}$). Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de différence.

Pour le composé $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$ ($x = 1$), les raffinements des diagrammes des rayons X sur poudre ont été réalisés avec deux symétries : un modèle de symétrie triclinique avec le

$\text{P}\bar{1}$) et un modèle de $\text{P}2_1/n$.

Les facteurs de reliabilité étaient beaucoup mieux avec la symétrie monoclinique ($\text{P}2_1/n$).

Les doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ (1 ont été affinées

symétrie monoclinique [16] de groupe $\text{P}2_1/n$. Dans ce modèle les atomes Ca^{2+} et

Cd^{2+} sont placées respectivement dans les sites $4e(x; y; z)$ et $2c(0; \frac{1}{2}; 0)$, les atomes Te^{6+} occupent les sites $2d(\frac{1}{2}; 0; 0)$.

distinctes dans la maille $4e(x; y; z)$.

obtenu entre les données observées et calculées est représentés par les différents facteurs de reliabilité dans le **tableau 3** pour les doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ (1). Les **figures 4, 5, 6, 7 et 8** présentent les modèles de raffinement Rietveld typiques à température ambiante pour les compositions monocliniques $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ (1).

Tableau 3. Paramètres Cristallographiques pour les doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ (1 – 3).

Composition	x = 1	x = 1,5	x= 2	x = 2,5	x= 3
Décalage à l'origine ($2\theta^\circ$)	0,015(12)	0,0259(12)	0,0281(14)	0,0700(15)	0,0097(19)
Fonction de profil $PV = \eta L + (1 - \eta) G$	0,4816(55)	,5121(61)	,6039(89)	,8028(126)	,8028(0)
Paramètres de Caglioti	U= 0,0891(39)	U= 0,0653(35)	U = 0,0568(47)	U= 0,0283(48)	U= 0,0381(51)
	V= 0,0287(31)	V=-0,0176(31)	V = 0,0152(41)	V= 0,0099(46)	V= 0,0173(49)
	W= 0,0121(6)	W= 0,0088(6)	W= 0,0076(8)	W= 0,0021(1)	W= 0,0084(1)
N° de réflexion	568/2	558/2	549/2	543/2	535/2
N° de paramètres affinés	35	35	35	35	34
a (Å)	5,5558(1)	5,5449(2)	5,5293(2)	5,5153(2)	5,4977(2)
V (Å ³)	255,195(10)	253,527(9)	251,549(11)	250,015(12)	248,289(15)
Z	2	2	2	2	2
Nombre d'atomes	8	8	8	8	6
R _F	4,69	3,98	5,34	11,2	15,2
R _B	4,42	4,08	5,51	8,72	16,0
R _p	6,04	6,51	8,49	7,54	13,7
R _{wp}	7,93	8,67	11,5	9,93	22,1
CR	5,95	6,40	8,26	7,40	28,7
CR _{wp}	7,83	8,53	11,3	9,75	34,9
Radiation (Å): = 1,5406, domaine angulaire (°): 15-105, Programme: FULLPROF					

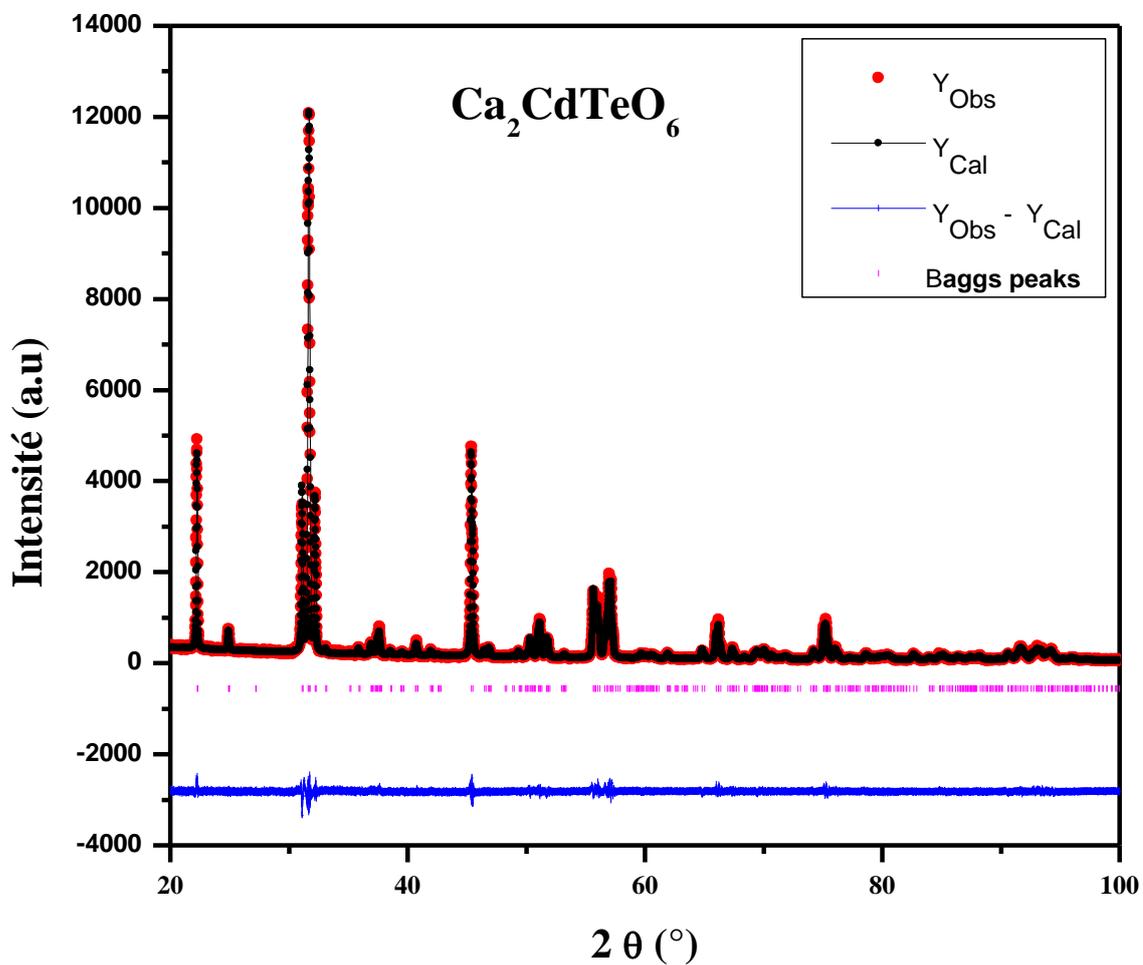


Figure 5. Affinement final par la méthode Rietveld pour les doubles pérovskites $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de différence.

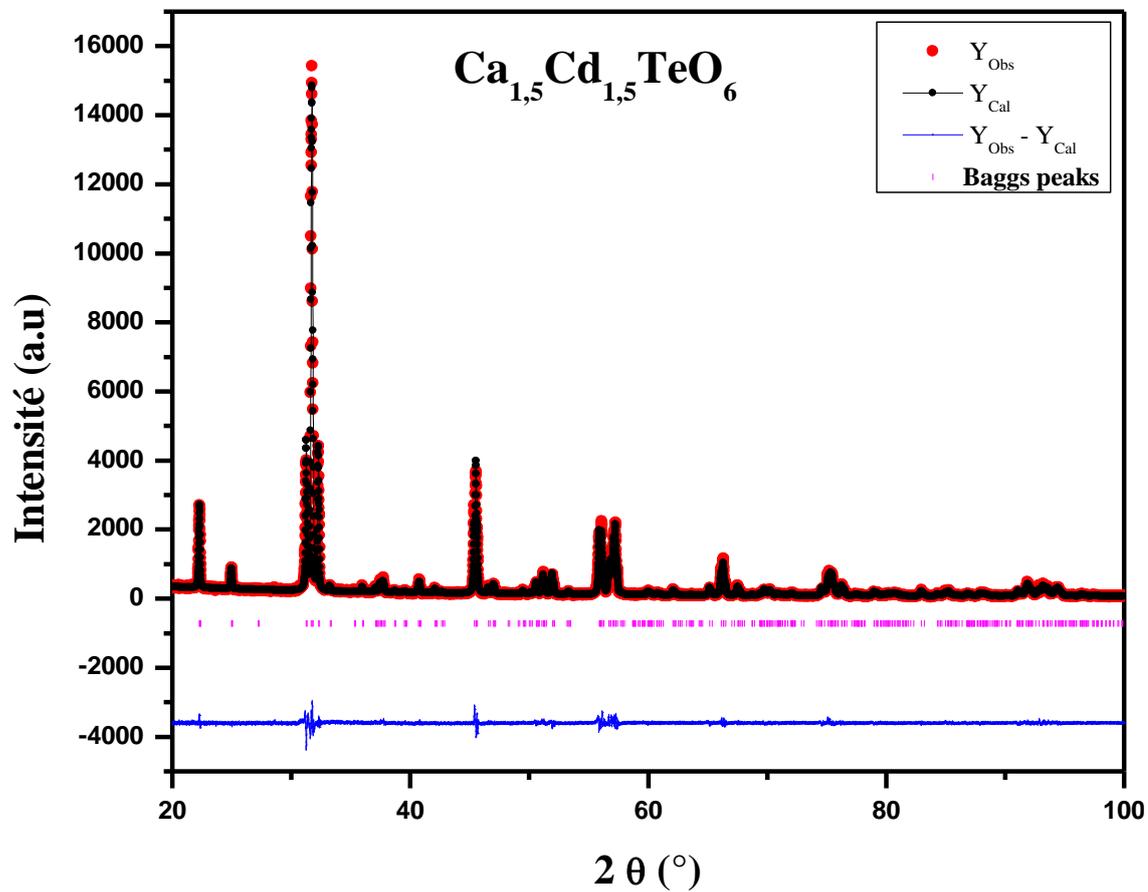


Figure 6. Affinement final par la méthode Rietveld pour les doubles pérovskites $\text{Ca}_{1.5}\text{Cd}_{1.5}\text{TeO}_6$. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de différence.

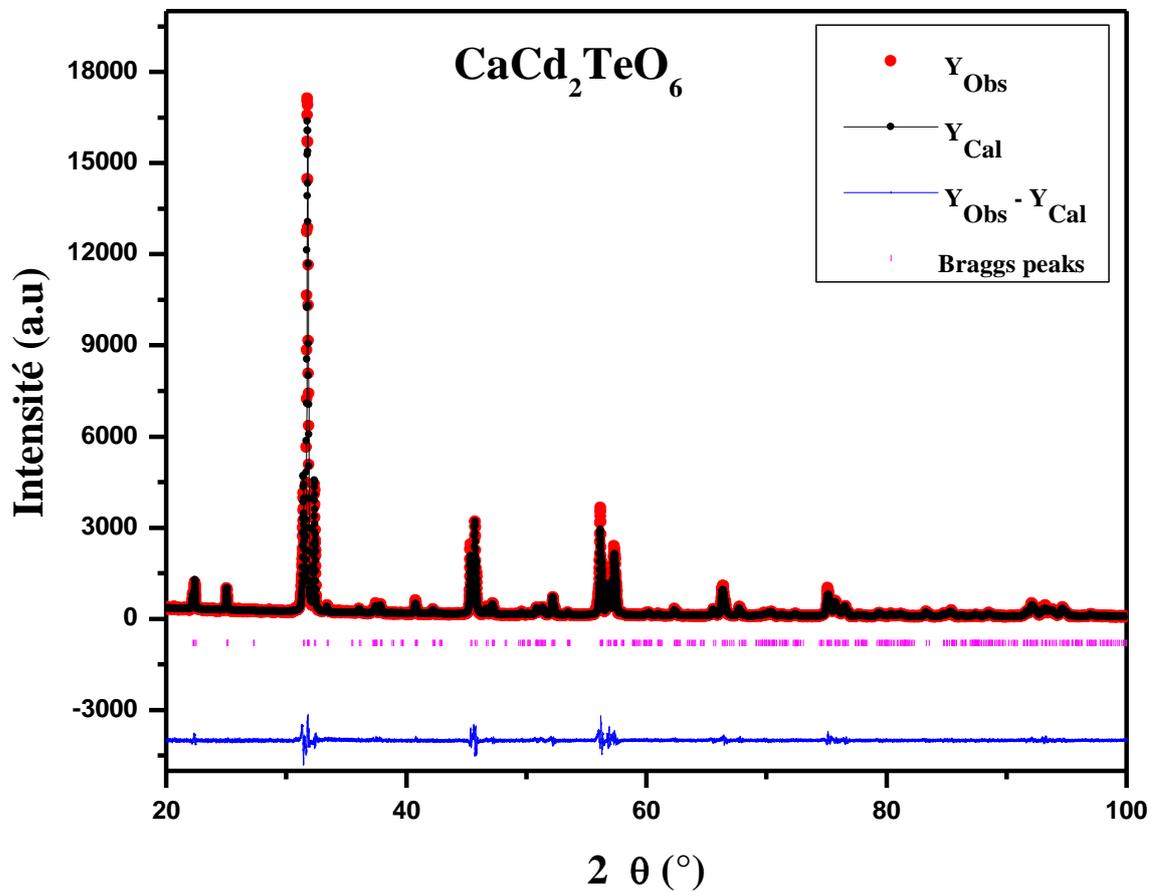


Figure 7. Affinement final par la méthode Rietveld pour les doubles pérovskites $\text{CaCd}_2\text{TeO}_6$. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de différence.

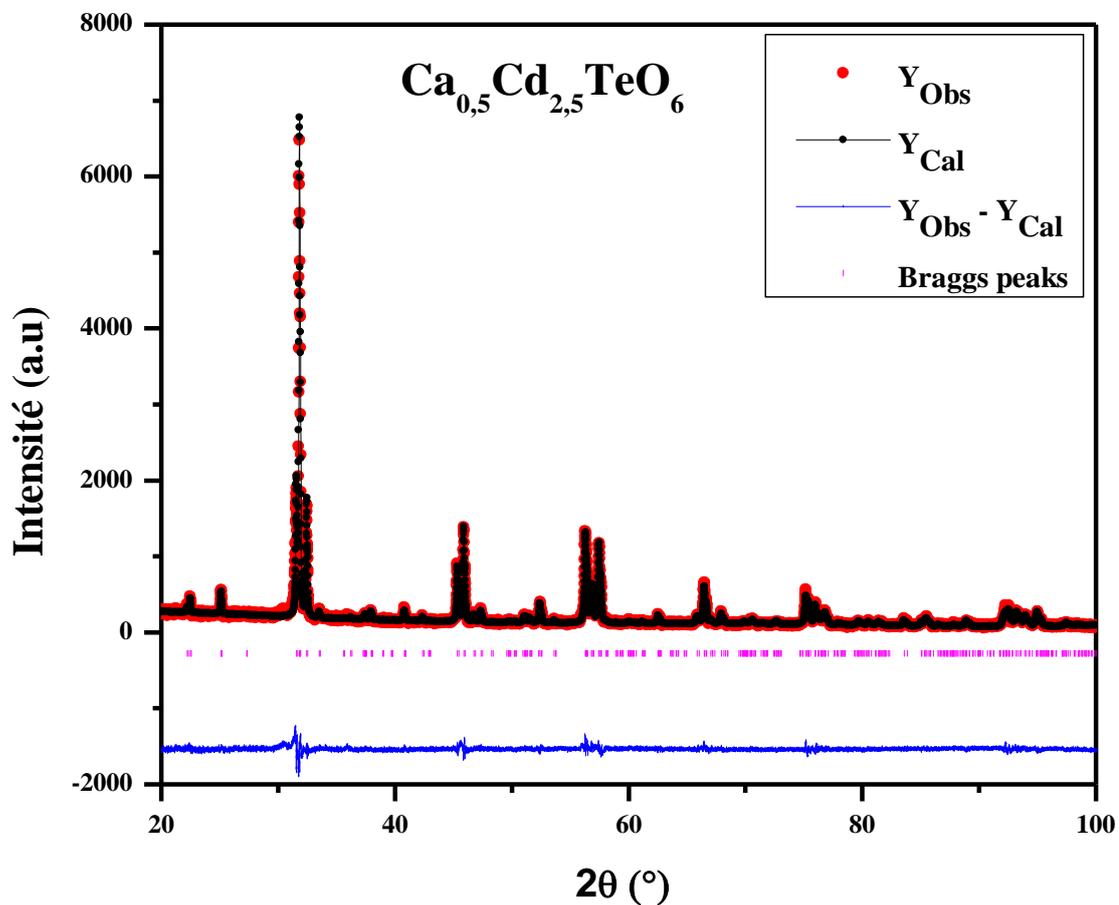


Figure 8. Affinement final par la méthode Rietveld pour les doubles pérovskites $\text{Ca}_{0,5}\text{Cd}_{2,5}\text{TeO}_6$. Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de différence.

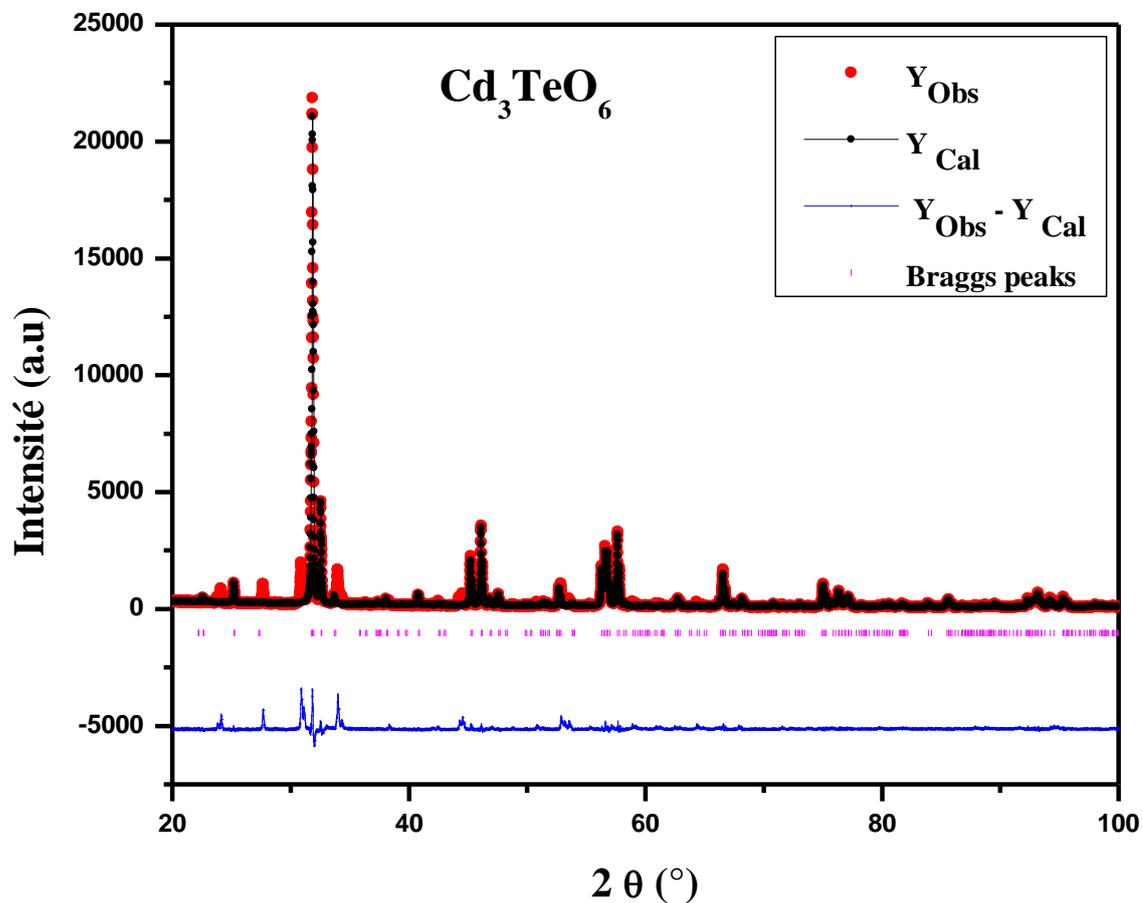


Figure 9. Affinement final par la méthode Rietveld pour les doubles pérovskites Cd_3TeO_6 . Les symboles supérieurs illustrent les données observées (cercles) et le modèle calculé (trait plein). Les marqueurs verticaux montrent les positions calculées des réflexions de Bragg. La courbe inférieure représente le schéma de différence.

a. Position atomiques et distances interatomiques résultants de l'affinement par la méthode Rietveld de la composition triclinique $P\bar{1}$.

a.1. Position atomique de la composition triclinique $P\bar{1}$.

L

thermiques pour le composé de symétrie triclinique $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 < x < 3$) sont regroupés dans le **tableau 2**.

a.2. Description de la structure de la composition triclinique $P\bar{1}$.

La projection de la structure du composé Ca_3TeO_6 , suivant la direction $[001]$, présentée sur la **figure 9**

et $\text{Ca}(4)_{1f}\text{O}_6$ suivant cette direction.

$\text{Te}(1)_{1d}\text{O}_6$ et $\text{Ca}(3)_{1c}\text{O}_6$

plan ab .

des polyèdres de coordinance

$_{1d}\text{O}_6$ et $\text{Ca}(3)_{1c}\text{O}_6$, $\text{Te}(2)_{1g}\text{O}_6$

$_{1g}\text{O}_6$ et $\text{Ca}(4)_{1f}\text{O}_6$ et les atomes

. Les atomes $\text{Ca}(1)_{2i}$ et $\text{Ca}(2)_{2i}$ forment

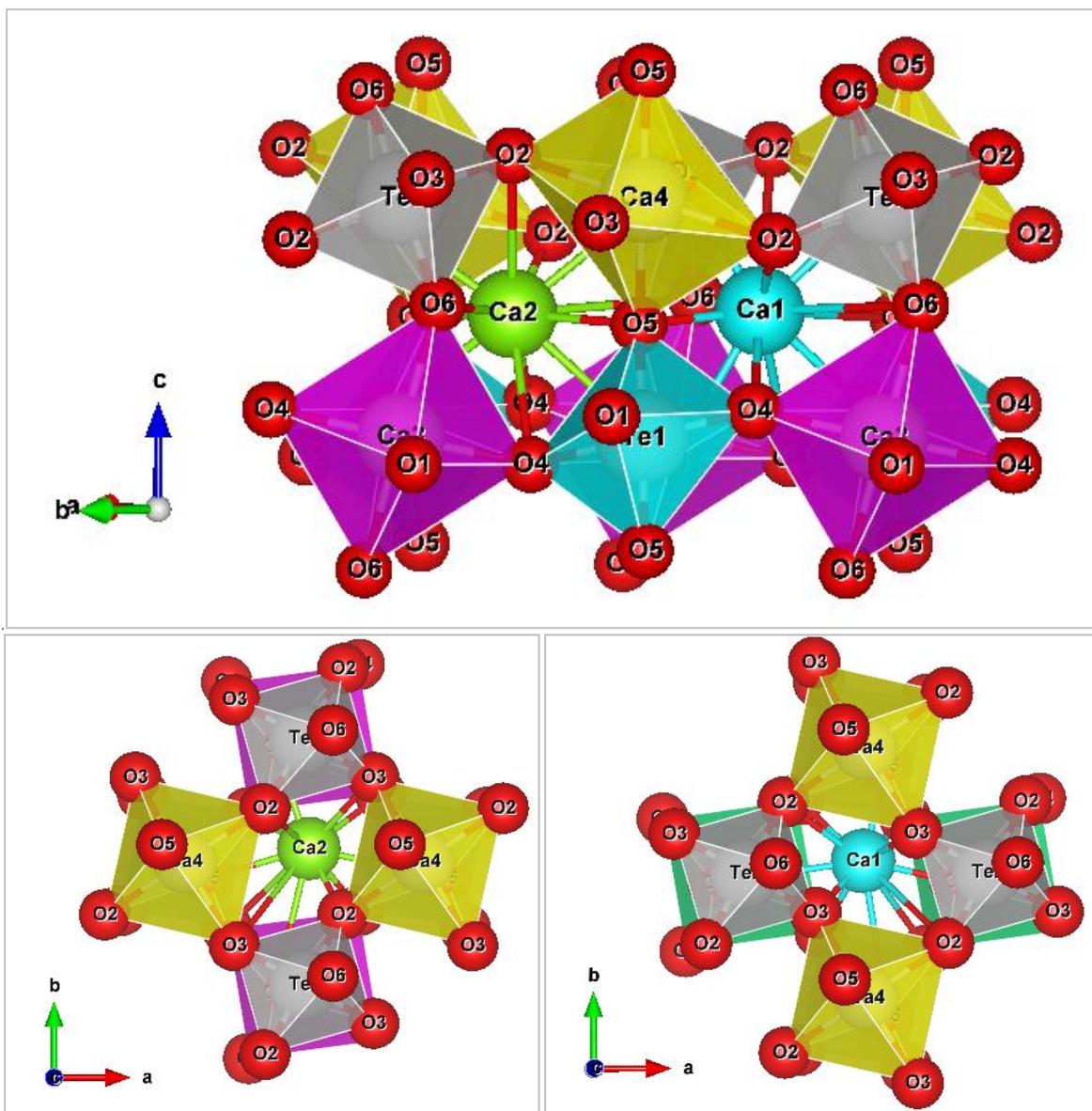


Figure 10. Illustration de la coordination du site mixte Ca dans la structure triclinique du composé Ca_3TeO_6 .

a. 3. Distances interatomiques pour les compositions tricliniques

paramètres cristallographiques des double pérovskite $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ pour les compositions de symétrie triclinique (**tableau 4**) indique que les atomes de Calcium Ca(1) et Ca(2) forment des polyèdres de coordination douze avec les $\text{O}^{(1)}/\text{Ca}^{(2)}\text{O}_{12}$. Pour le composé Ca_3TeO_6 , la distance $\text{Ca}^{(1)}\text{O}$, varie de

2,1958Å et **3,6483Å** et pour une distance moyenne de **2,8787Å**. La distance de $\text{Ca}^{(2)}\text{O}_{12}$ varie de **2,1687Å** et **3,7173Å** avec une valeur moyenne de d est d'environ **2,9277Å**. Les atomes de $\text{Ca}(3)$, $\text{Ca}(4)$, $\text{Te}(1)$ et $\text{Te}(2)$ sont alternativement connectés et dispersés en trois dimensions. Les longueurs de liaison pour $\text{Ca}^{(3)}/\text{Ca}^{(4)}\text{O}_6$ comprise entre **2,215Å** et **2,3612Å** et la valeur moyenne de d est d'environ **2,2909Å**. Les longueurs de liaison $\text{Te}^{(1)}/\text{Te}^{(2)}\text{O}_6$ sont **1,8977Å** et **2,0024Å** et la valeur moyenne de d est de l'ordre de **1,9414Å**.

Pour le composé $\text{Ca}_{2,5}\text{Cd}_{0,5}\text{TeO}_6$, la distance $\text{Ca}^{(1)}\text{O}$, varie de **2,1731Å** et **3,7533Å** et pour une distance moyenne de **2,8855Å**. La distance de $\text{Ca}^{(2)}\text{O}_{12}$ varie de **2,1208Å** et **3,6718Å** avec une valeur moyenne de d est d'environ **2,9093Å**. Les atomes de $\text{Cd}(3)$, $\text{Cd}(4)$, $\text{Te}(1)$ et $\text{Te}(2)$ sont alternativement connectés et dispersés en trois dimensions. Les longueurs de liaison pour $\text{Cd}^{(3)}/\text{Cd}^{(4)}\text{O}_6$ comprise entre **2,2116Å** et **2,3595Å** et la valeur moyenne de d est d'environ **2,2874Å**. Les longueurs de liaison $\text{Te}^{(1)}/\text{Te}^{(2)}\text{O}_6$ de **1,8942Å** et **1,9983Å** et la valeur moyenne de d est de l'ordre de **1,9472Å**.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) pour les composés tricliniques Ca_3TeO_6 et $\text{Ca}_{2,5}\text{Cd}_{0,5}\text{TeO}_6$.

Le composé Ca_3TeO_6				Le composé $\text{Ca}_{2,5}\text{Cd}_{0,5}\text{TeO}_6$			
2x Te(1)–O(1)	1,8977	2x Te(2)–O(2)	2,0024	2x Te(1)–O(1)	1,8942	2x Te(2)–O(2)	1,9983
2x Te(1)–O(4)	1,9457	2x Te(2)–O(3)	1,9052	2x Te(1)–O(4)	1,9436	2x Te(2)–O(3)	1,9036
2x Te(1)–O(5)	1,9870	2x Te(2)–O(6)	1,9105	2x Te(1)–O(5)	1,9851	2x Te(2)–O(6)	1,9092
Moy <Te(1) – O>	1,9435	Moy <Te(2)– O>	1,9394	Moy <Te(1) –O>	1,941	Moy <Te(2) –O>	1,937
2x Ca(3)–O(1)	2,2683	2x Ca(4)–O(2)	2,3612	2x Cd(3)/Ca(3)–O(1)	2,2650	2x Cd(4)/Ca(4)–O(2)	2,3595
2x Ca(3)–O(4)	2,215	2x Ca(4)–O(3)	2,3233	2x Cd(3)/Ca(3)–O(4)	2,2116	2x Ca(4)–O(3)	2,3181
2x Ca(3)–O(6)	2,3418	2x Ca(4)–O(5)	2,2358	2x Cd(3)/Ca(3)–O(6)	2,3403	2x Ca(4)–O(5)	2,2345
Moy<Ca(3)–O>	2,2750	Moy<Ca(4)–O>	2,3068	Moy<Cd(3)–O>	2,2723	Moy<Cd(4)–O>	2,304
1x Ca(1)–O(1)	2,5283	1x Ca(2)–O(1)	3,5994	1x Ca(1)–O(1)	2,6461	1x Ca(2)–O(1)	3,4201
1x Ca(1)–O(1)	2,8851	1x Ca(2)–O(1)	2,6454	1x Ca(1)–O(1)	2,8957	1x Ca(2)–O(1)	2,6762
1x Ca(1)–O(2)	2,6183	1x Ca(2)–O(2)	3,009	1x Ca(1)–O(2)	2,5691	1x Ca(2)–O(2)	3,1613
1x Ca(1)–O(2)	3,7781	1x Ca(2)–O(2)	2,1687	1x Ca(1)..–O(2)	3,7533	1x Ca(2)–O(2)	2,1208
1x Ca(1)–O(3)	2,284	1x Ca(2)–O(3)	3,7173	1x Ca(1)–O(3)	2,3063	1x Ca(2)–O(3)	3,6718
1x Ca(1)–O(3)	2,646	1x Ca(2)–O(3)	2,7819	1x Ca(1)–O(3)	2,5464	1x Ca(2)–O(3)	2,9643
1x Ca(1)–O(4)	2,609	1x Ca(2)–O(4)	2,9729	1x Ca(1)–O(4)	2,6228	1x Ca(2)–O(4)	2,9252
1x Ca(1)–O(4)	3,5959	1x Ca(2)–O(4)	2,4464	1x Ca(1)–O(4)	3,6756	1x Ca(2)–O(4)	2,2763
1x Ca(1)–O(5)	3,6483	1x Ca(2)–O(5)	3,2877	1x Ca(1)–O(5)	3,7276	1x Ca(2)–O(5)	3,266
1x Ca(1)–O(5)	2,2745	1x Ca(2)–O(5)	2,4746	1x Ca(1)–O(5)	2,1774	1x Ca(2)–O(5)	2,408
1x Ca(1)–O(6)	3,481	1x Ca(2)–O(6)	2,5299	1x Ca(1)–O(6)	3,5329	1x Ca(2)–O(6)	2,6995
1x Ca(1)–O(6)	2,1958	1x Ca(2)–O(6)	3,4993	1x Ca(1)–O(6)	2,1731	1x Ca(2)–O(6)	3,3225
Moy <Ca(1)–O>	2,8787	Moy <Ca(2)–O>	2,9277	Moy <Ca(1)–O>	2,8855	Moy <Ca(2)–O>	2,9093
1xO(1)–Te(1)–O(1)	180	1xO(2)–Te(2)–O(2)	180	1x O(1)–Te(1)–O(1)	180	1x O(2)–Te(2)–O(2)	180
2xO(1)–Te(1)–O(4)	91,9282	2xO(2)–Te(2)–O(3)	86,8489	2x O(1)–Te(1)–O(4)	91,79112	2x O(2)–Te(2)–O(3)	86,73726
2xO(1)–Te(1)–O(4)	88,0718	2xO(2)–Te(2)–O(3)	93,1511	2x O(1)–Te(1)–O(4)	88,20887	2x O(2)–Te(2)–O(3)	93,26275
2xO(1)–Te(1)–O(5)	95,921	2xO(2)–Te(2)–O(6)	85,8189	2x O(1)–Te(1)–O(5)	95,85073	2xO(2)–Te(2)– O(6)	85,83939
2xO(1)–Te(1)–O(5)	84,0790	2xO(2)–Te(2)–O(6)	94,1811	2x O(1)–Te(1)–O(5)	84,14927	2x O(2)–Te(2)–O(6)	94,16061
1xO(4)–Te(1)–O(4)	179,972	1xO(3)–Te(1)–O(3)	180	1x O(4)–Te(1)–O(4)	180	1x O(3)–Te(1)–O(3)	180
2xO(4)–Te(1)–O(5)	81,9212	2xO(3)–Te(1)–O(6)	94,3806	2x O(4)–Te(1)–O(5)	81,97128	2x O(3)–Te(1)–O(6)	94,37447
2xO(4)–Te(1)–O(5)	98,0788	2xO(3)–Te(1)–O(6)	85,6194	2x O(4)–Te(1)–O(5)	98,02871	2x O(3)–Te(1)–O(6)	85,62554
1xO(5)–Te(1)–O(5)	180	1xO(6)–Te(1)–O(6)	180	1x O(5)–Te(1)–O(5)	180	1x O(6)–Te(1)–O(6)	180

b. Positions atomiques et distances interatomiques résultants de l'affinement par la méthode Rietveld des doubles pérovskites Monoclinique $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($1 \leq x \leq 3$).

b. 1. Position atomique compositions monoclinique $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($1 \leq x \leq 3$).

Le tableau 5

Tableau 5. Positions atomiques, taux thermiques des compositions monocliniques $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$

	Atomes	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$	Occupation
$\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$	Te	0.500(0)	0.000(0)	0.000(0)	0.607(40)	1.000(0)
	Ca(1)	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	1.515(64)	0.499(2)
	Cd(1)	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	1.515(64)	0.501(2)
	Cd(2)	0.4897(48)	0.5474(22)	0.2543(27)	1.651(49)	0.499(2)
	Ca(2)	0.4897(48)	0.5474(22)	0.2543(27)	1.651(49)	1.501(2)
	O(1)	0.3333(122)	0.2665(138)	0.0657 (103)	0.110(113)	2.000(0)
	O(2)	0.2258(137)	0.8235(120)	0.0549(108)	0.110(113)	2.000(0)
	O(3)	0.6055(101)	-0.0546(97)	0.2239(102)	0.110(113)	2.000(0)
$\text{Ca}_{1.5}\text{Cd}_{1.5}\text{TeO}_6$	Te	0.500(0)	0.000(0)	0.000(0)	0.685(47)	1.000(0)
	Ca(1)	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	1.440(72)	0.359(3)
	Cd(1)	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	1.440(72)	0.641(3)
	Cd(2)	0.4898(41)	0.5465 (19)	0.2546(30)	1.464(50)	0.859(3)
	Ca(2)	0.4898(41)	0.5465 (19)	0.2546(30)	1.464(50)	1.141(3)
	O(1)	0.3418(151)	0.2689 (168)	0.0617 (124)	0.406(135)	2.000(0)
	O(2)	0.2185(159)	0.8268(146)	0.0485 (127)	0.406(135)	2.000(0)
	O(3)	0.6145(117)	-0.0624 (116)	0.2236 (125)	0.406(135)	2.000(0)
$\text{CaCd}_2\text{TeO}_6$	Te	0.500(0)	0.000(0)	0.000(0)	0.585(75)	1.000(0)
	Ca(1)	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	1.294(104)	0.264(5)
	Cd(1)	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	1.294(104)	0.736(5)
	Cd(2)	0.4896(53)	0.5452(24)	0.2554(48)	1.372(71)	1.264(5)
	Ca(2)	0.4896(53)	0.5452(24)	0.2554 (48)	1.372(71)	0.736(5)
	O(1)	0.3465(257)	0.2694(261)	0.0594(211)	0.701(216)	2.000(0)
	O(2)	0.2183(276)	0.8314(245)	0.0508(207)	0.701(216)	2.000(0)
	O(3)	0.6223(181)	-0.0740(195)	0.2255(214)	0.701(216)	2.000(0)
$\text{Ca}_{0.5}\text{Cd}_{2.5}\text{TeO}_6$	Te	0.500(0)	0.000(0)	0.000(0)	1.738(116)	1.000(0)
	Cd(1)	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	2.125(160)	0.871(10)
	Ca(1)	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	2.125(160)	0.129(10)
	Cd(2)	0.4881(63)	0.5445(31)	0.2555(83)	2.421(90)	1.629(10)
	Ca(2)	0.4881(63)	0.5445(31)	0.2555(83)	2.421(90)	0.371(10)
	O(1)	0.3130(387)	0.2878(360)	0.0735(327)	0.246(262)	2.000(0)
	O(2)	0.2094(442)	0.8466(336)	0.0498(311)	0.246(262)	2.000(0)
	O(3)	0.6076(203)	-0.0581(251)	0.2293(306)	0.246(262)	2.000(0)
Cd_3TeO_6	Te	0.500(0)	0.000(0)	0.000(0)	3.445(304)	1.000(0)
	Cd(1)	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	3.045(295)	1.000(0)
	Cd(2)	0.4887(83)	0.5468(43)	0.2543(124)	3.490(133)	2.000(0)
	O(1)	0.3244(747)	0.2625(780)	0.0952(775)	3.985(601)	2.000(0)
	O(2)	0.2070(899)	0.8352(726)	0.0523(621)	3.985(601)	2.000(0)
	O(3)	0.6117(454)	-0.0662(538)	0.2195(588)	3.985(601)	2.000(0)

b. 2. Description de la structure monoclinique du $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($1 \leq x \leq 3$).

La projection de la structure cristalline du composé $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$ suivant la direction $[001]$, présentée sur la **figure 11** indique que $(\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+})_{2c}$ et $(\text{Te}^{6+})_{2d}$ sont en coordination six avec $\text{O}(2)$ et $\text{O}(3)$ et $(\text{Cd}/\text{Ca})_{2c}\text{O}_6$. Les octaèdres $(\text{Cd}/\text{Ca})_{2c}\text{O}_6$ et TeO_6 sont alternativement connectés et étendus en trois dimensions.

Les atomes $\text{O}(3)$ les relie le long du plan ab . Sur la **figure 12**, nous illustrons l'environnement $(\text{Sr}/\text{Ca})_{4e}$.

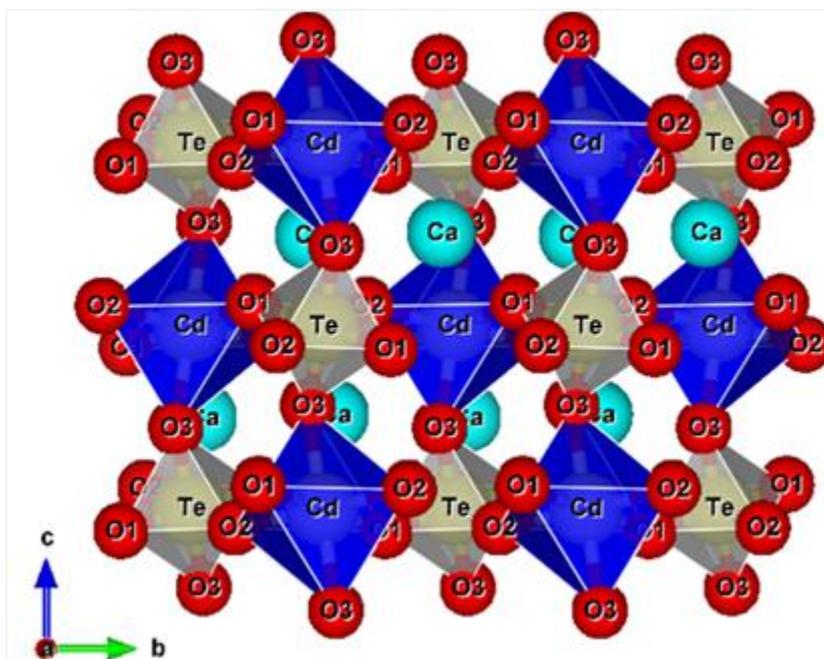


Figure 11. Tilts des octaèdres Te et Ca/Cd de coordination six présents dans la structure monoclinique du composé $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$.

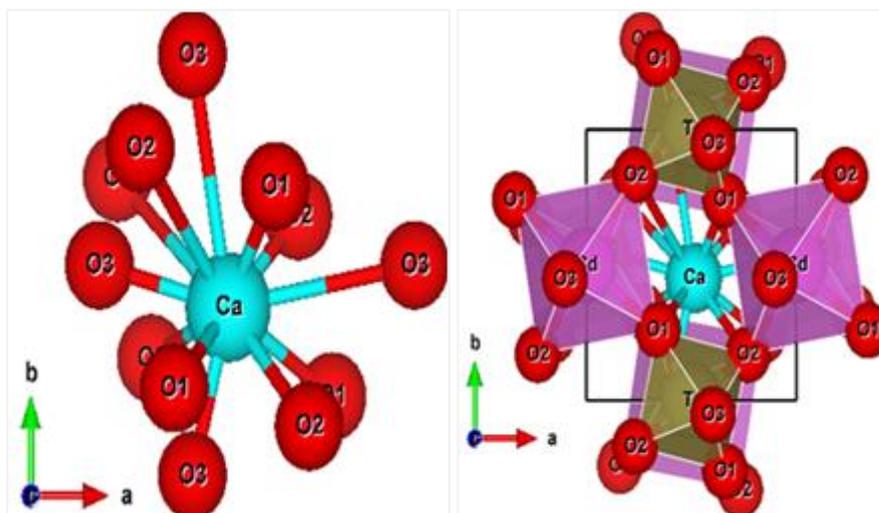


Figure 12. Environnement de coordination dans le site mixte Ca/Cd.

b.3. Distances interatomiques des compositions Monocliniques de $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($1 \leq x \leq 3$).

L'analyse des raffinements cristallographiques des différentes distances interatomiques pour les compositions de symétrie monoclinique des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($1 \leq x \leq 3$) illustre que les atomes de calcium forment des polyèdres de coordination douze CaO_{12} avec une distance de liaison Ca-O variée de 2,20781Å et 3,72952Å avec une distance moyenne de 2,8789Å. Les cations Cd^{2+} et Te^{6+} sont en des distances interatomiques Cd-O variées de 2,1842 et 2,36186Å avec une distance moyenne de 2,3064Å et des distances interatomiques de Te-O entre 1,83929Å et 2,01782Å avec une distance moyenne de 1,9029Å. Les distances interatomiques sont données dans le **tableau 6** et qui sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature pour des composés analogues.

Tableau 6. Distances interatomiques et les angles O-Te-O des compositions monocliniques de la série $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$).

Monoclinique P2 ₁ /n	x = 1	x = 1,5	x = 2	x = 2,5	x = 3
2x Te-O(1)	1,86675	1,83929	1,81608	2,01782	1,92394
2x Te-O(2)	1,88354	1,89033	1,87443	1,86642	1,9059
2x Te-O(3)	1,90676	1,92787	1,96974	1,95425	1,90041
Moy <Te-O>	1,88568	1,88583	1,88675	1,94616	1,91008
2x Cd(1)-O(1)	2,34503	2,36186	2,36936	2,1842	2,35668
2x Cd(1)-O(2)	2,28494	2,26071	2,27523	2,31383	2,2443
2x Cd(1)-O(3)	2,30579	2,32747	2,33599	2,26941	2,36053
Moy <Cd - O>	2,3119	2,3167	2,3269	2,2558	2,3205
1x Ca-O(1)	2,37118	2,35829	2,35368	2,27281	2,23765
1x Ca-O(1)	2,62561	2,67799	2,6983	2,55681	2,42808
1x Ca-O(1)	2,94423	2,89679	2,87755	3,00511	3,17171
1x Ca-O(1)	3,61349	3,61448	3,60381	3,63536	3,72952
1x Ca-O(2)	2,68126	2,74396	2,75125	2,82775	2,7678
1x Ca-O(2)	2,33008	2,32398	2,28199	2,20781	2,23239
1x Ca-O(2)	3,63009	3,6153	3,63479	3,69663	3,66981
1x Ca-O(2)	2,83119	2,76298	2,76698	2,72099	2,75457
1x Ca-O(3)	3,5287	3,56072	3,60741	3,48545	3,53022
1x Ca-O(3)	2,38943	2,35537	2,30007	2,35651	2,30004
1x Ca-O(3)	3,36364	3,41287	3,45424	3,33909	3,36818
1x Ca-O(3)	2,33	2,28732	2,25561	2,30742	2,29693
Moy <Ca-O>	2,8866	2,88417	2,88214	2,86765	2,87391
1x O(1)-Te-O(1)	179,97203	179,97203	180	180	180
1x O(2)-Te-O(2)	179,97204	180	180	180	180
1x O(3)-Te-O(3)	180	180	180	180	180
2x O(1)-Te-O(2)	88,50536	89,36264	89,21194	82,83751	82,14088
2x O(1)-Te-O(2)	91,49464	90,63737	90,78807	97,16248	97,8591
2x O(1)-Te-O(3)	91,2674	93,56263	95,79063	91,02729	86,89185
2x O(1)-Te-O(3)	88,73259	86,43738	84,20938	88,97272	93,10813
2x O(2)-Te-O(3)	86,49953	88,99197	88,63589	88,92741	88,50622
2x O(2)-Te-O(3)	93,50047	91,00803	91,36411	91,07259	91,49377

2.2. Etude par la spectroscopie Raman à température ambiante du $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$)

2.2.1. Analyse par la théorie des groupes des modes Raman actifs dans les doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$).

Pour les compositions $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ raffinées dans la structure monoclinique avec le $P2_1/n$ (C_{2h} ($2/m$), N° 14, la notation de Glazer $a^+b^-c^-$), qui est dérivé du prototype de la structure cubique $Fm\bar{3}m$, les atomes de coordinance ix (Cd^{+2} et Te^{+6}) occupent les sites de Wyckoff 2b et 2c respectivement, tandis que les atomes de coordinance douze (Sr, Ca)²⁺ occupent les sites de Wyckoff 4e. Les atomes d'oxygène sont placés dans les sites 4e. Pour les compositions raffinées dans la structure triclinique $P\bar{1}$ (C_i , N° 2, (un $a^\pm b^\pm c^\pm$) du système d'inclinaison), les atomes de coordination douze sont placés dans des sites Wyckoff 2i, les atomes de coordination six Ca^{+2} sont placés dans les sites 1c et 1f. Pour Te^{+6} il y a deux types de positions indépendantes; $\text{Te}(1)$ sont placés dans le site 1d et $\text{Te}(2)$ sont placés dans les sites 1g. Les atomes d'oxygène occupent les sites de Wyckoff 2i. Puis Selon les occupations des sites, la distribution de mode peut être décomposée en termes de représentations irréductibles [17]. Pour compositions monoclinique ($P2_1/n$) et triclinique ($P\bar{1}$) comme indiqué dans le **tableau 7**. Sur la **figure 13** nous montrent les corrélations de compatibilité entre les groupes d'espace $P2_1/n$ et $P\bar{1}$.

Tableau 7. Analyse du groupe facteur pour $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ à la température ambiante.

Symétrie	Atomes	sites	distributions
P2_{1/n}	Te	2c	$3A_u+3B_u$
	Cd	2b	$3A_u+3B_u$
	Ca,Cd	4e	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$
	O1	4e	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$
	O2	4e	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$
	O3	4e	$3A_g+3A_u+3B_g+3B_u$
	$\Gamma=12A_g+18A_u+12B_g+18B_u$ Acoustic = A_u+2B_u Raman = $12A_g+12B_g$ IR = $11A_u+10B_u$		
P$\bar{1}$	Te1	1d	$3A_u$
	Te2	1g	$3A_u$
	Ca1	1c	$3A_u$
	Ca2	1f	$3A_u$
	Ca3	2i	$3A_g+3A_u$
	Ca4	2i	$3A_g+3A_u$
	O1	2i	$3A_g+3A_u$
	O2	2i	$3A_g+3A_u$
	O3	2i	$3A_g+3A_u$
	O4	2i	$3A_g+3A_u$
	O5	2i	$3A_g+3A_u$
	O6	2i	$3A_g+3A_u$
$\Gamma=24A_g+36A_u$ Acoustic = $3A_u$ Raman = $24A_g$ IR = $33A_u$			

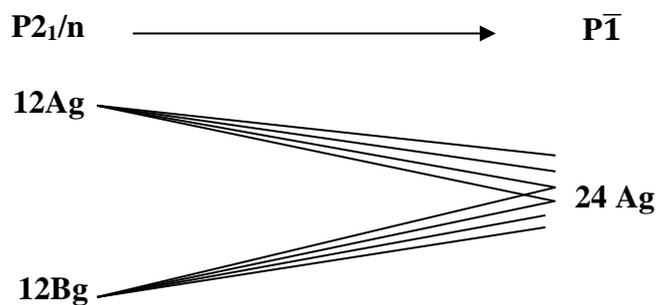


Figure 13. Diagrammes de corrélations des vibrations Raman actives du monoclinique ($\text{P2}_{1/n}$) et du triclinique ($\text{P}\bar{1}$).

Les spectres Raman de $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ enregistrés dans les conditions ambiantes sont illustrés sur la **figure 14**. Pour toutes les compositions tricliniques ($P\bar{1}$) et monocliniques ($P2_1/n$), les modes Raman observés peuvent être classés en trois familles générales: vibrations du réseau: translation du cations $(\text{Ca}/\text{Cd})^{2+}$, ainsi que de translation/rotation des octaèdres TeO_6 , à des fréquences inférieures à 200 cm^{-1} ; flexion des angles O-Te-O, dans la région de 200 cm^{-1} à 500 cm^{-1} ; et étirement des modes Te-O, à des fréquences de plus de 500 cm^{-1} . Ces familles de fréquences ont également été observées dans les pérovskites doubles, comme $\text{Sr}_2\text{MgTeO}_6$ [18], $\text{Sr}_2\text{ZnTeO}_6$ [19] et dans A_2CoBO_6 (A = Sr et Ca, B = Te et W) [20]. L'analyse des spectres Raman enregistré dans les conditions ambiantes de la double pérovskite $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ montre que la transition de phase dans la série en étude se trouve entre les compositions $x = 0,5$ et $x = 1$.

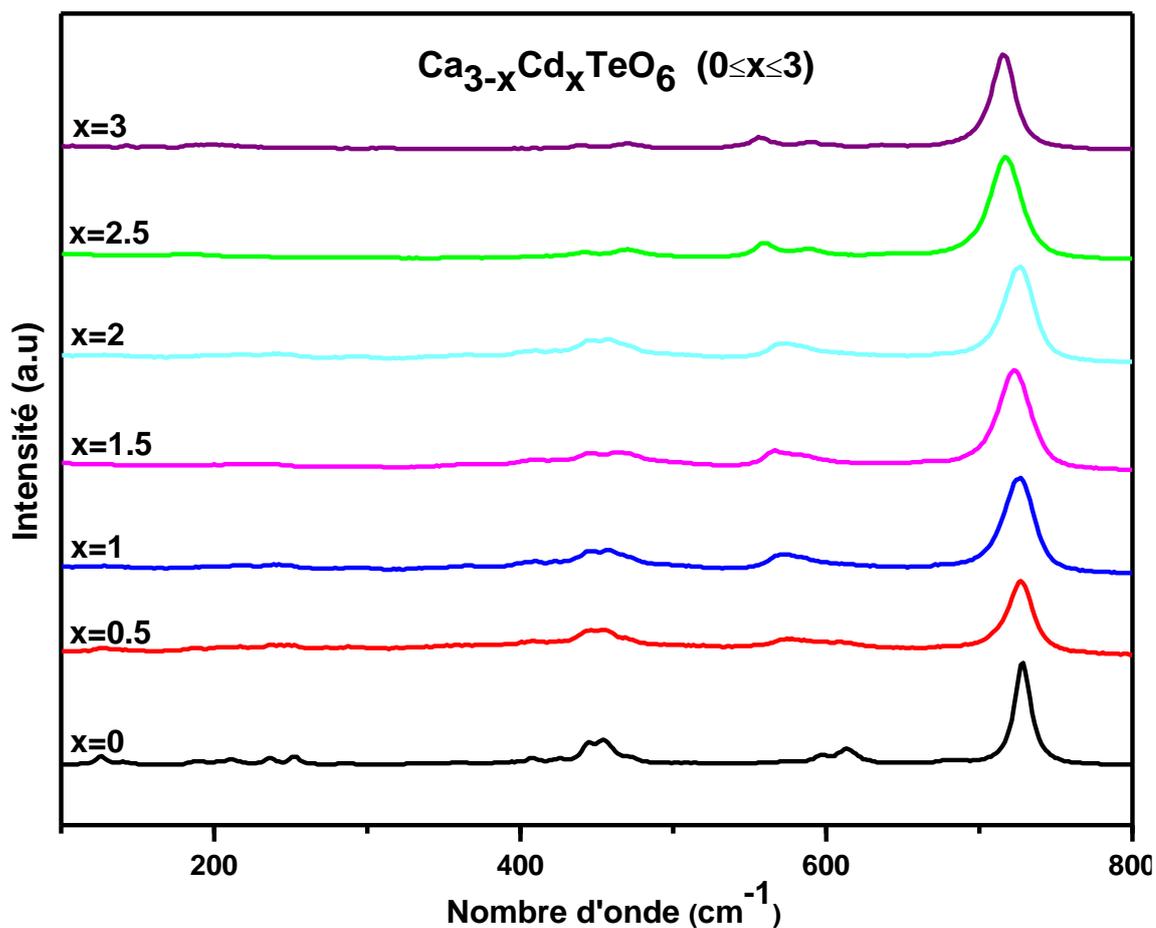


Figure 14. Spectres Raman des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$) enregistré dans les conditions ambiantes.

Dans le but de confirmer les résultats trouvés par la diffraction des rayons X cité dans la partie cristallographique, nous avons étudié les modes Raman les plus intenses à température ambiante en fonction de la teneur en cadmium des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$

figure 15 illustre les modes Raman les plus intenses en fonction de la quantité en cadmium pour dans les doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$

clairs ont été observés dans la pente des modes centrés (**Fig. 15(b)**) à $597,22\text{cm}^{-1}$ et $578,75\text{cm}^{-1}$ (étirage modes) illustrant que la transition de phase se produit entre $x=0,5$ et $x=1$. Ces résultats sont en accord avec celles trouvées par la diffraction des rayons X par la méthode Rietveld.

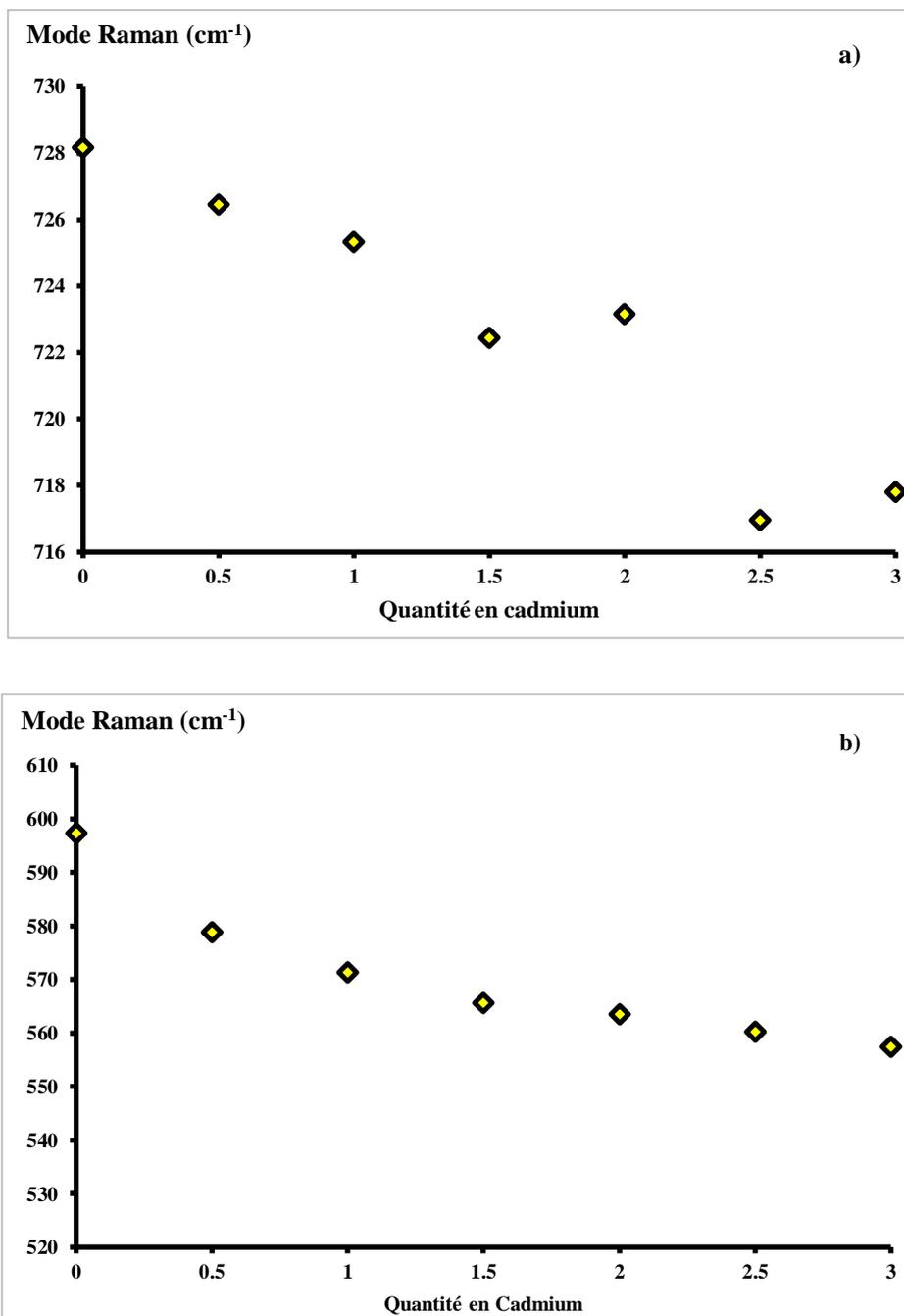


Figure 15 (a et b). Illustrations des modes Raman de la série des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ en fonction de la quantité en Cadmium x pour différentes fréquences de vibration. La transition de la phase triclinique vers la phase monoclinique se trouve entre $x=0,5$ et $x=1$.

2.3. Etude par la spectroscopie Raman à haute température du $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$)

Dans ce paragraphe par la spectroscopie Raman à haute température afin de confirmer les résultats trouvés par la diffraction des rayons X pour certains composés des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$, Ca_3TeO_6 et $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$ issues de la série des pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$.

2.3.1. Étude de la température de la double pérovskite Ca_3TeO_6

Pour une double pérovskite de formule générale A_3BO_6 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Te}, \text{W}$), peu d'études fiables des transitions de phase induites par la température ont été publiées. Par exemple, les transitions de phase induites par la température dans Sr_3WO_6 sont signalées par M. Drache et al, [21], dans ce composé quatre transitions de phase ont été examinées par diffraction des rayons X, des mesures diélectriques et micro-DTA. La première transition de phase a été observée autour de 112 °C, la seconde est d'environ 470 °C et la troisième et la quatrième sont à 545 °C et 1025 °C respectivement.

La présente expérience pour Ca_3TeO_6 a été effectuée à des températures élevées et de pression ambiantes, jusqu'à 400 °C. Les spectres Raman obtenus à plusieurs températures pour le composé Ca_3TeO_6 sont présentés sur la **Fig.16**. Sur la **Fig.17**, on présente le comportement des modes Raman centrés à 443,83 cm^{-1} et 454,4 cm^{-1} ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur en fonction de la température pour le composé Ca_3TeO_6 .

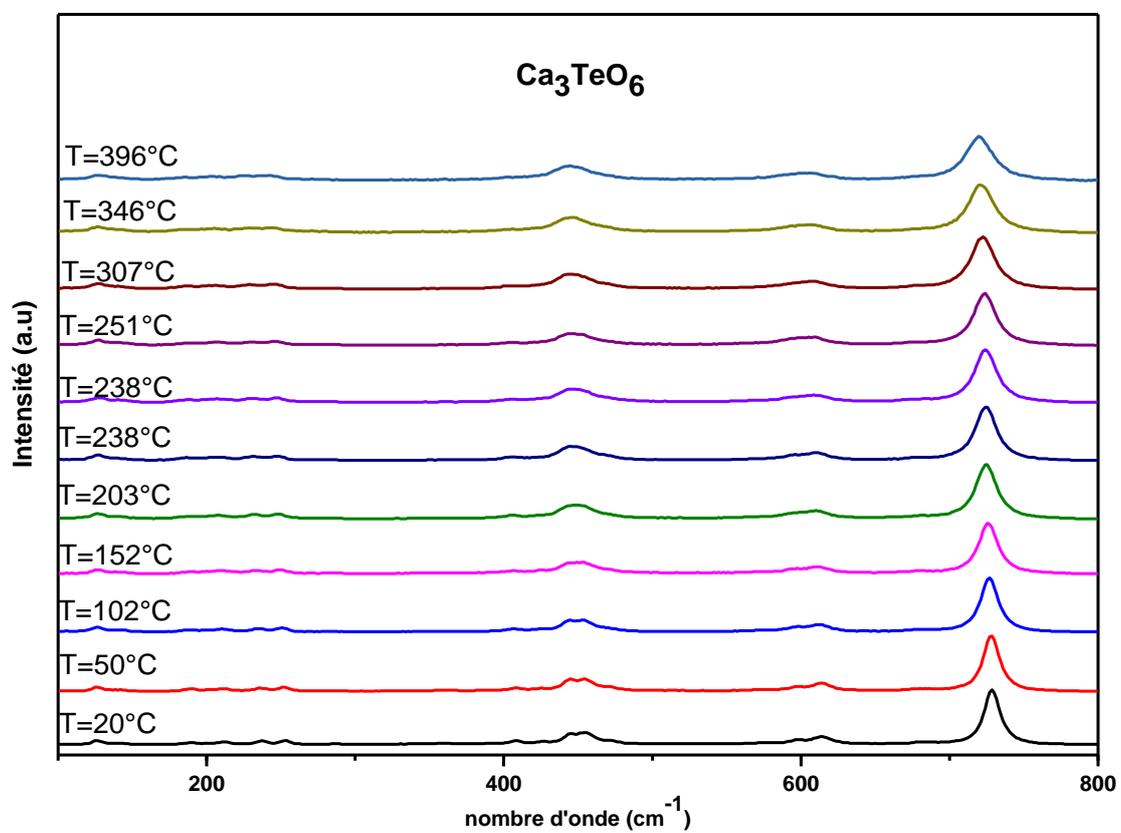


Figure 16. Spectres Raman de Ca_3TeO_6 obtenue à haute températures sélectionnées.

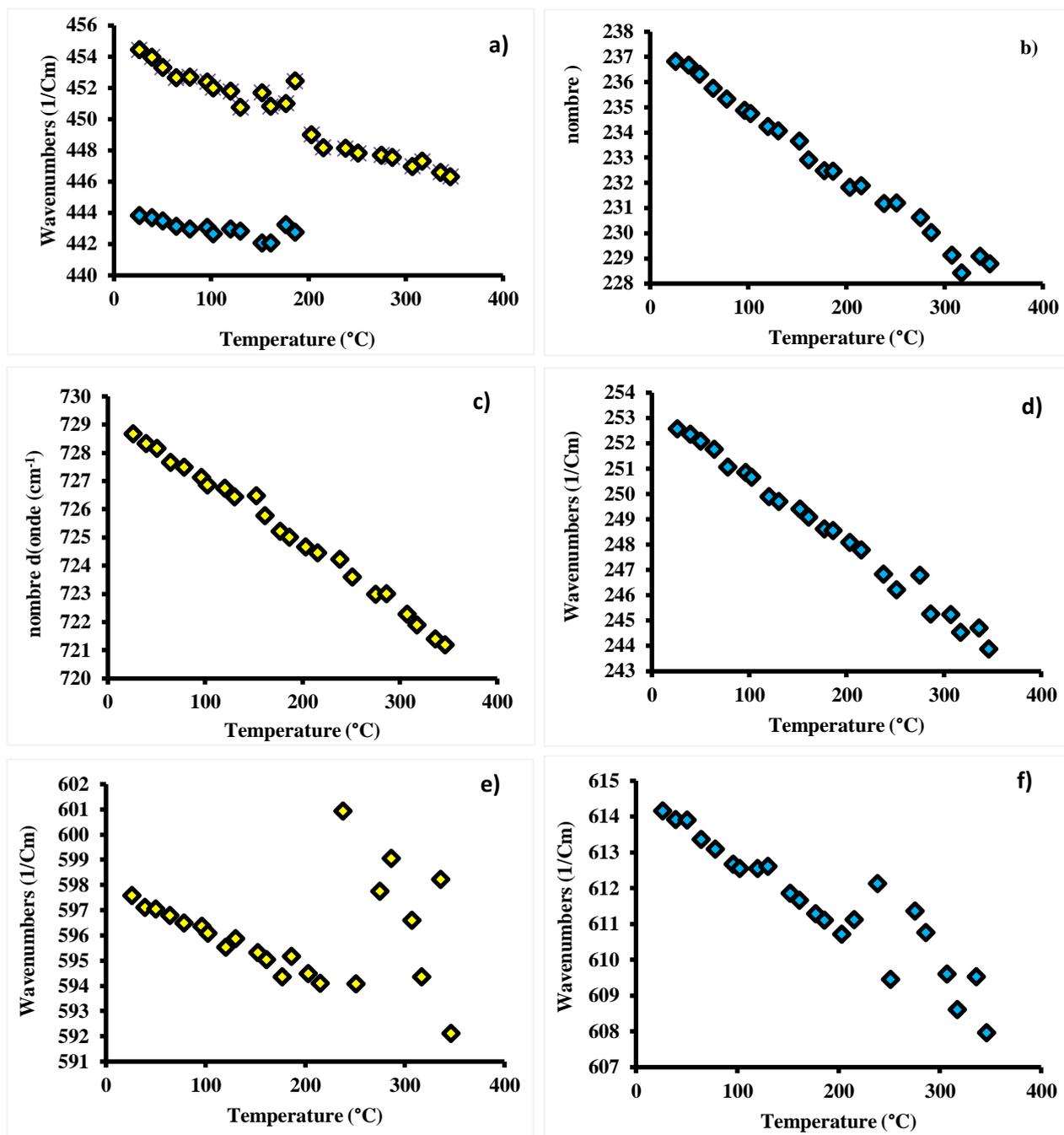


Figure 17. Modes Raman $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$, en fonction de la température, la transition d'une symétrie à l'autre montre des changements considérables dans la dépendance à la température des modes.

Des remarquables variations de la dépendance en température des modes sont illustrées, les modes centrés à $443,83 \text{ cm}^{-1}$ et $454,4 \text{ cm}^{-1}$ se fondent autour de $102 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Fig.17 a**). Le mode centrée à $234,81 \text{ cm}^{-1}$, $252,58 \text{ cm}^{-1}$, et $728,67 \text{ cm}^{-1}$ indique une modification de la pente à la même température (**Figs, 17b, 17c, 17d**). La dépendance en température des modes les plus intenses dans les spectres Ca_3TeO_6 a été étudiée par la présente étude, nous avons obtenu un guide sensible à l'apparition de la transition de phase.

Sur la **figure 17 (Figs, 17e, 17f)** on observe un comportement quasi similaire des modes Raman en fonction de la température. On observe une diminution linéaire des fréquences des modes a été observée indiquant ainsi la transition de phase qui est de la structure $\text{ce } (P\bar{1})$ à la structure monoclinique $P2_1/n$.

2.3.2. Étude de la température de la double pérovskite $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$

Les spectres Raman du composé $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$ ont été recueillis in situ à haute température jusqu'à $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Sur les **figs. (18a, 18b, 18c)** nous avons présenté le mode Raman en fonction de la température. Pour ce composé aucun changement remarquable de la dépendance en . Le mode centrée à $443,01 \text{ cm}^{-1}$, $724,79 \text{ cm}^{-1}$ et $570,58 \text{ cm}^{-1}$ ne montre aucune variation de la pente en fonction de la température. La dépendance en température des modes les plus intenses dans les spectres du composé $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$ a été étudiée; par cette étude, nous n'avons obtenu aucun guide sensible à l'apparition de la transition de phase. Sur la **figure 18** on observe une diminution progressive des modes Raman d'une manière linéaire en fonction de la température, aucune sition de phase pour ce composé.

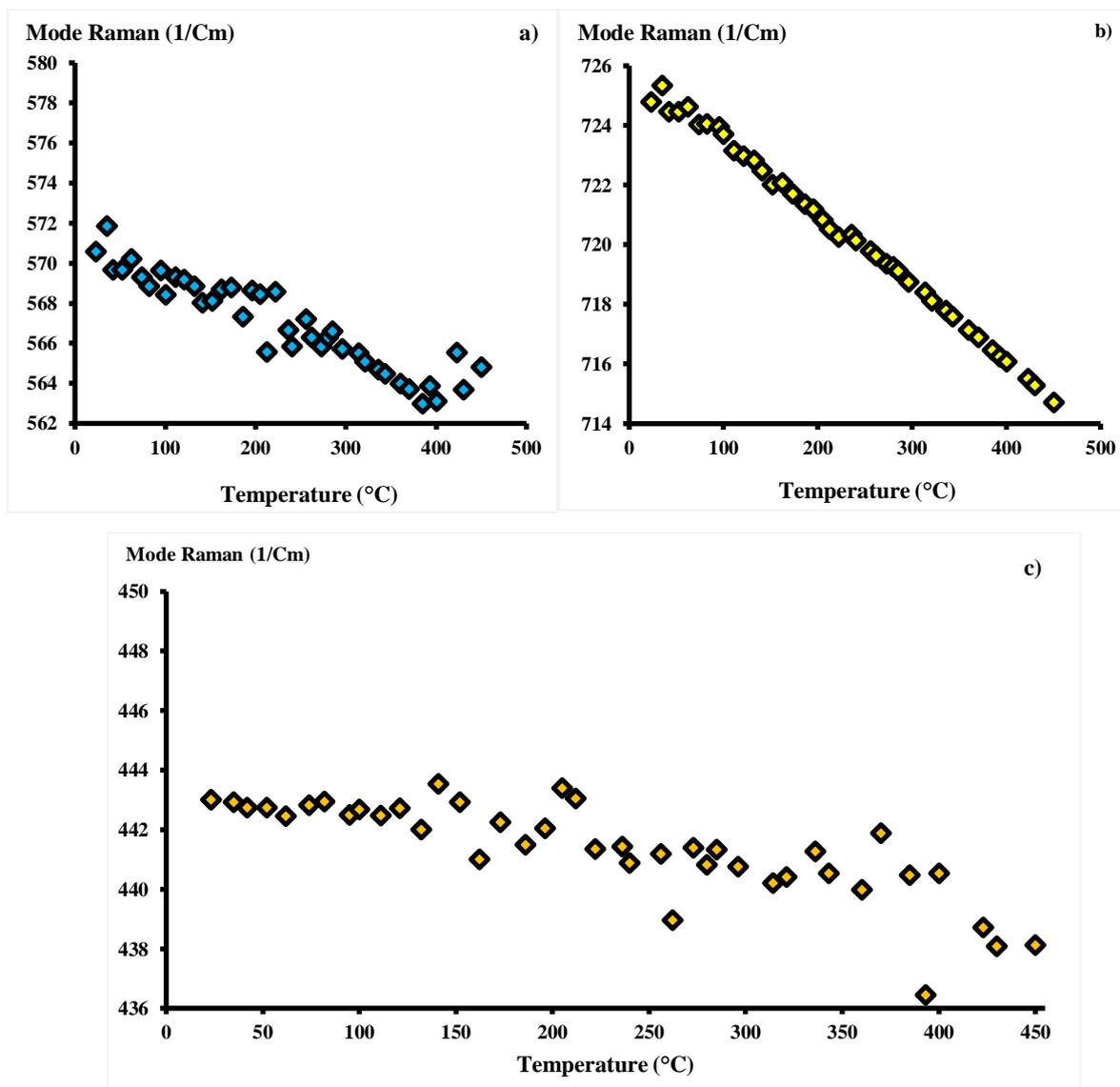


Figure 18. Modes Raman du composé $\text{Ca}_2\text{CdTeO}_6$ en fonction de la température, aucune transition

3. Méthodes de caractérisation optique

3.1. Etude par la spectroscopie d'absorption UV/ Visible

Les spectres d'absorption UV vis NIR à température ambiante des échantillons des solutions solides formant les doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ dans la gamme de longueurs d'onde de 200 800 nm sont indiqués sur la **figure 19**.

bande interdite de tous les composés de la double pérovskite $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ mesurent entre 350 410 nm.

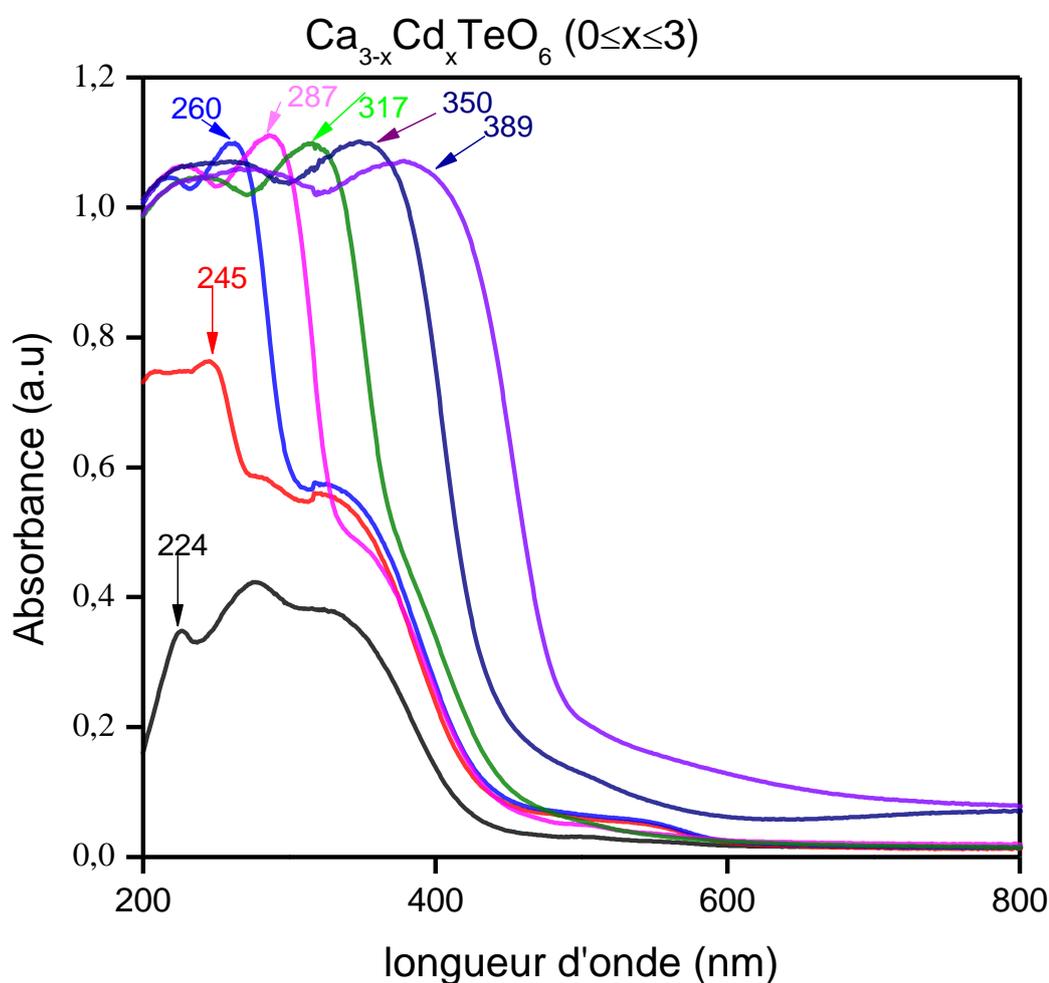


Figure 19.
 $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$

visible- NIR à température ambiante des doubles pérovskites

Les compositions de la solution solide de type double pérovskite $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ montrent une compositions ne présentent aucune absorption. Lorsque la quantité des éléments de substitution augmente (**Fig. 19**), le pic d'absorption du BTO décale le pic d'absorption jusqu'à 400nm, ce qui entraîne un grand rétrécissement de l'énergie de la bande interdite optique et confère aux matériaux la caractéristique d'absorption de la lumière visible.

à 224nm ; 273 nm et 329nm.

ne part, en augmentant la teneur en Cadmium dans la structure double pérovskite, une montrer un comportement très similaire à la composition de la double pérovskite Cd_3TeO_6 . En observant les deux pics à 224nm et 273nm de la composition Ca_3TeO_6 , on remarque premier pic devient plus intense que le pic détectée à 224nm, en outre les deux pics 273 nm et 329nm, commencent à se chevaucher à partir de $x=0,5$. Pour le pic observé à 224nm, les résultats montrent une disparition à partir de $x=2,5$.

un comportement proche de celui de Cd_3TeO_6 .

sont convertis en spectres de réflectances diffusées équivalents en utilisant la fonction de Kubelka Munk [22-23] :

$$\alpha = F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (\text{Eq. 1})$$

Où - le coefficient d'absorption et s est le coefficient de diffusion.

La fonction $F(R)$ a ensuite été utilisée pour examiner le type de transitions inter-bandes en appliquant l'analyse de McLean, la bande interdite optique (E_g) peut être calculée en utilisant la relation de tracé de Tauc.

$$F(R)h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Eq. 2})$$

Où $F(R) \equiv \alpha(\lambda) = \frac{K}{s}$ est le coefficient d'absorption, A est une constante dépendante de la transmittance, appelée paramètre de queue de bande. Le coefficient $\nu = C/\lambda$ est la fréquence lumineuse et h est la constante de planches $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Joules sec. Les valeurs possibles de l'indice n sont égales à 1/2, 2, 3/2 ou 3 et chacune décrit respectivement le type de transitions directes autorisées, indirectes autorisées, directes interdites et indirectes interdites. À partir de l'équation 2, l'extrapolation de la ligne tangentielle à partir d'une énergie photonique élevée donne la valeur de la bande interdite optique.

Comme représenté sur les **Figs 20(a) – (g)**, $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ La valeur de la bande interdite directe (E_g) correspond à l'intersection 2 avec l'axe () (Wood-Tauc méthode).

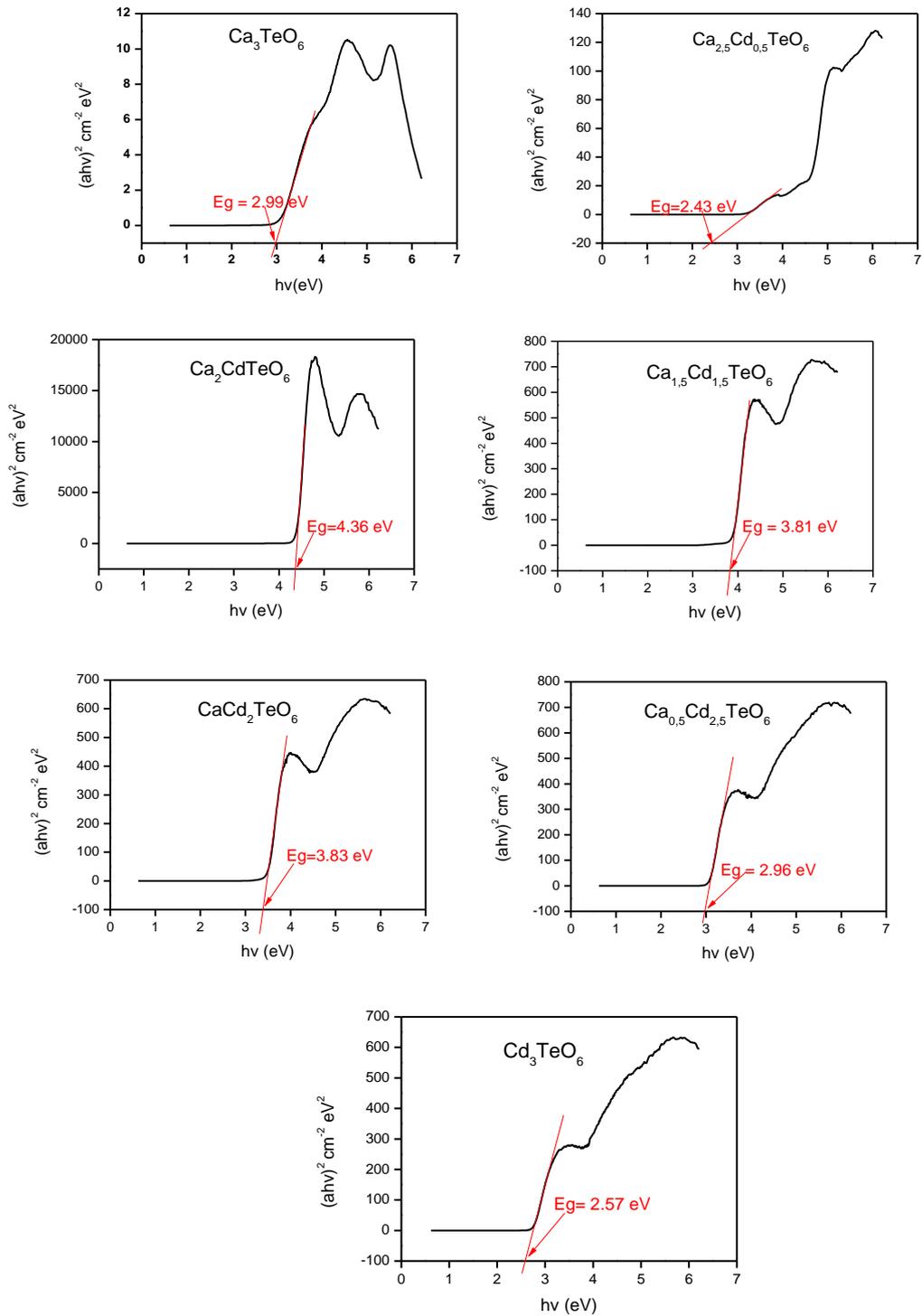


Figure 20 $(ah\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les différents composés des double pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$.

La **figure 21** montre la composition en cadmium une discontinuité de la diminution de la bande interdite pérovskite présente deux comportements en fonction de la teneur en Cd. Les compositions avec $x < 1$ présentent une diminution continue de la bande interdite. Au point $x = 1$, on observe une discontinuité de cette diminution et la bande interdite est $4,36\text{eV}$ au bout duquel on observe une autre diminution de la bande interdite des compositions avec $x > 1$. Les bandes interdites des compositions $x = 0,5$ sont comprises entre $2,43\text{ eV}$ et $2,99\text{ eV}$.

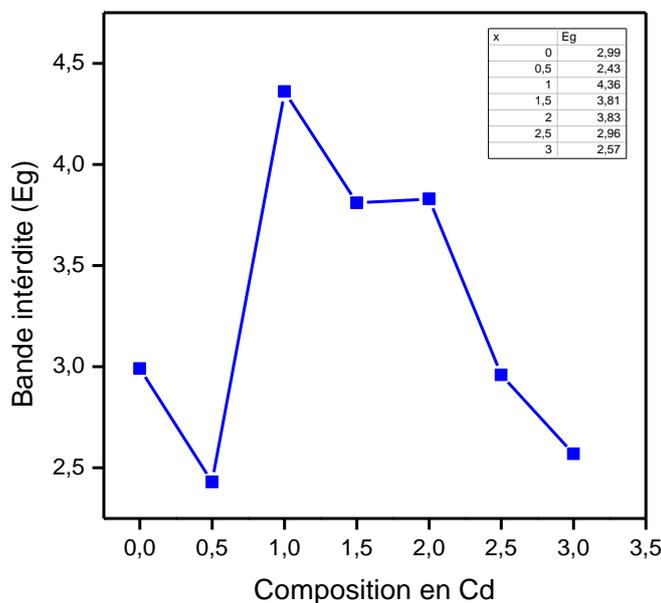


Figure 21. Variation de la bande interdite E_g en fonction de la composition en cadmium des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$.

La bande interdite des compositions étudiées dans ce travail présente des valeurs entre $2,43\text{eV}$ et $4,36\text{eV}$, ces valeurs obtenues montrent que les matériaux présentent un comportement des Semi-conducteurs est de nature de directe autorisée $n=1/2$.

III. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la synthèse des doubles pérovskites de formule générale $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$, ses solutions solides ont été préparées par réaction . Ses structures ont été affinées dans le système triclinique $\bar{1}$ pour les composés $x = 0$ et $x = 0,5$, et un système monoclinique de $\text{P2}_1/\text{n}$ pour les composés (1-3) déterminées à partir des données de diffraction des Rayons X par la méthode de Rietveld et confirmées par la spectroscopie Raman à température ambiante.

Les atomes de Calcium ont une coordina
atomes de cadmium forment des octaèdres de coordinance six avec les atomes .

dépend de la composition est réduit de 4,36 eV à 2,57 eV lorsque la composition varie de $x = 1$ à $x = 3$.

Tous les échantillons des doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$, présentent un comportement des Semi-conducteurs, qui est en accord avec les énergies des bandes interdites obtenues à partir des propriétés optiques.

Référence Chapitre 4

- [1] M. Johnsson, K. W. Tornroos, P. Lemmens, and P. Millet. *Chem.Mater.* 15. 68 (2003).
- [2] M. Pregelj, O. Zaharko, A. Zorko, Z. Kutnjak, P. Jeglic, P. J. Brown, M. Jagodic, Z. Jaglicic, H. Berger, and D. Arcon. *Phys. Rev. Lett.* 103. 147202 (2009).
- [3] I. Zivkovic, K. Prsa, O. Zaharko, and H. Berger. *J. Phys. Condens. Matter* 22. 056002 (2010).
- [4] N.V.Golubko, V. Yu. Proidakova, G. M. Kaleva, S. A. Ivanov, A.V. Mosunov, S. Yu. Stefanovich, N. V. Sadovskaya, E. D. Politova, and P. Nordblad. *Bull. Russ. Acad. Science: Physics.* 2010. 74. 724;
- [5] S. A. Ivanov, P. Nordblad, R. Mathieu, R. Tellgren, C. Ritter, N. Golubko, E. D. Politova, and M. Weil. *Mater. Res. Bull.*, 2011. 46. 1870.
- [6] J. Zupan, D. Kolar, V. Urbanc. *Materials Research Bulletin.* 1971. 6. 1353.
- [7] K.Y. Choi, P. Lemmens, E.S. Choi, H. Berger. *J. Phys.: Condens.Matter.* 2008. 20. 505214
- [8] R. H. .Thunder Bay. Almaz Press . 2002.
- [9] E.D. Politova, Y.N. Venevtsev. *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 319.
- [10] Y.J. Shan, K. Sasaki, K. Sudo, H. Imoto, M. Itoh. *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 780.
- [11] W. Luan, Y.J. Shan, M. Itoh, H. Imoto. *Ceram. Int.* 31 (2005) 129.
- [12] H. Tetsuka, Y.J. Shan, K. Tezuka, H. Imoto. *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1223.
- [13] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* 24 (1991) 987.
- [14] J. Rodriguez-Carvajal, *Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, (Toulouse, France), 127 (1990).*
- [15] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum* 378 (2001) 118.
- [16] The crystal and electronic structures of oxides containing d^0 transition metals in octahedral coordination by HANK W. ENG. B.S., B.A. (2003).
- [17] E. Kroumova, M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev, H. Wondratschek. *Phase Transit.* 76 (2003) 155. <http://www.cryst.ehu.es/>
- [18] Bouchaib Manoun, Y. Tamraoui, P. Lazor, and Wenge Yang. *Applied Physics Letters* 103. (2013) 261908
- [19] Anderson Dias, Ganesanpotti Subodh, Mailadil T. Sebastian and Roberto L. Moreira. *J. Raman Spectrosc.* 41(2010) 702-706.
- [20] Q. Zhou, B.J. Kennedy, M.M. Elcombe. *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 541.
- [21] M. Drache, J. Ravez et P. Hagenmuller . *Solid State Communications.* Vol. 37 (1981) 139-143.
- [22] W.W. Wendlandt, H.G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy,* (1966).
- [23] S.P. Tandon, J.P. Gupta, Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique, *Phys. Status Solidi* 38 (1970) 363-367, [https:// doi.org/10.1002/pssb.19700380136](https://doi.org/10.1002/pssb.19700380136).

Conclusion Générale

Les résultats de ces études se résument comme suit :

1. $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($0 \leq x \leq 2$).

Les doubles pérovskites $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($0 \leq x \leq 2$) ont été préparées à l'état solide à 1050°C . A température ambiante et à partir des données de diffraction des rayons X, la méthode de Rietveld a montré trois transitions de phase : une structure cubique de groupe $\bar{3}m$ pour les compositions ($0 \leq x \leq 0,4$) ; une structure quadratique de groupe espace $I4/m$ pour la composition ($x=0,6$) ; une structure monoclinique avec le groupe ($0,8 \leq x \leq 1,4$) et enfin une structure monoclinique de $1/n$ pour les compositions ($1,6 \leq x \leq 2$). Ces transitions de phases ont été confirmées par la spectroscopie Raman à la température ambiante.

$\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaTeO}_6$ ($0 \leq x \leq 0,4$) pour les structures cubiques nous a montré que les octaèdres CaO_6 et TeO_6 sont réguliers et alternative . Les analyses des distances interatomique pour la composition cubique montrent que les atomes de Ba/Sr formant les polyèdres $(\text{Ba/Sr})\text{O}_{12}$ avec une distance $(\text{Ba/Sr}) - \text{O}$ $2,96613\text{\AA}$, les cations Ca^{2+} et Te^{6+} ont une coordinance octaédrique avec des distance de $\text{Ca} - \text{O}$ et de $\text{Te} - \text{O}$.

Pour la composition quadratique ($x= 0,6$) cristallographiques indique que les atomes Ba/Sr forment des polyèdres Ba/Sr O en atomes Ca et Te forment des polyèdres TeO_6 et CaO_6 avec une distance de $\text{Ca} - \text{O}$ entre

2,2686 Å et 2,2875 Å et une distance de Te-O entre 1,8881 Å et 1,9328 Å. Les cations Ca^{2+} et Te^{6+} . Les octaèdres TeO_6 et CaO_6 dispersé en trois dimensions. TeO_6 et CaO_6

(0,8 x 1,4) a montré que les atomes Ba/Sr forment des polyèdres avec les en coordinance 12 avec une distance entre distance moyenne de 2,9333 Å. Les cations forment des octaèdres en coordinance 6 avec les ec des distances variant de 2,212 Å à 2,294 Å pour Ca-O et de 1,882 Å à 1,980 Å pour Te-O.

P2₁/n (1,6 x 2) montre que les atomes Ba/Sr forment des polyèdres en coordinance douze dont Ba/Sr-O est entre 2,456 Å et 3,432 Å avec une distance moyenne de 2,944 Å. Les cations Ca^{2+} et Te^{6+} forment des octaèdres de coordinances six avec une distance entre 2,184 Å et 2,525 Å pour Ca-O et entre 1,748 Å et 1,976 Å pour Te-O.

2. $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ ($0 \leq x \leq 3$)

Les doubles pérovskites $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ (3) ont été préparées à l'état solide à 1050°C et caractérisées par diffraction des rayons X à température a montré une structure $\bar{1}$ pour les composés Ca_3TeO_6 et $\text{Ca}_{2,5}\text{Cd}_{0,5}\text{TeO}_6$ et une structure 1 composés de $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x\text{TeO}_6$ (1-3).

$\text{Cd}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ et Te^{6+} sont en coordinence octaédrique avec des atomes d'oxygène. Les octaèdres Cd/ CaO_6 et TeO_6 sont

encore connectés et étendu en trois dimensions. O(3) relie les octaèdres Cd/CaO₆ et TeO₆ le long de l'axe c, et les relie le long du plan ab. L'analyse des différentes distances interatomiques montre que les atomes Ca forment des polyèdres en coordination douze CaO-12 avec des longueurs de liaison Ca-O variant entre **2,8787Å** et **2,9093Å**. Les octaèdres Cd⁺² et Te⁺⁶ ont une coordination de six avec des longueurs de liaison Cd-O variant entre **2,2874Å** et 2,2909Å et les Te-O entre **1,9414Å** et **1,9472Å**.

transition de phase, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par la diffraction des rayons X. nous avons pu montrer par la spectroscopie Raman à haute température (°C), une transition de phase pour le composé Ca₃TeO₆ justifiée par une diminution linéaire des fréquences des modes avec l'augmentation de la température. À 203°C où une rupture de la pente des modes a été observée,

$P\bar{1}$ à la structure monoclinique P2₁/n.

Semi-conducteurs pour les doubles pérovskites Ca_{3-x}Cd_xTeO₆ (0 ≤ x ≤ 3).