

THÈSE

en vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre des Sciences des Matériaux
Structure de Recherche : Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux
Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux

Présentée et Soutenue le : 09 / 03 / 2024

par :

Fouad ALLOUN

Synthèse, étude structurale et propriétés magnétique, électrique et catalytique de nouveaux orthophosphates à base du fer et du cobalt

Devant le JURY :

Nacer KHACHANI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Président
Boujemaâ JABER	PES	Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique	Examineur/Rapporteur
Mohammed BENAÏSSA	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur/Rapporteur
Abdelkader BEN-ALI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur/Rapporteur
Hassan AIT AHSAINI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Mohammed HADOUCHI	PA	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Invité
Mohamed SAADI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Co-Directeur de thèse
Abderrazzak ASSANI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023 - 24

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A la mémoire de mon père

Qui a été toujours dans mon esprit
et dans mon cœur, je te dédie aujourd'hui
ma réussite. Que Dieu, le miséricordieux,
t'accueille dans son éternel paradis.

A ma mère

Qui quoi que je fasse et quoi que
je dise je ne saurai te remercier tant,
ton affection me couvre, ta bienveillance
me guide, et ta présence à mes cotes
et ta confiance en moi ont toujours été
une source de force et d'inspiration.

A tous ceux et celles qui m'ont chers,

Qui m'ont soutenu inconditionnellement
tout au long de mon parcours
et à chaque étape de la préparation de cette thèse

Fouad ALLOUN

Remerciements

Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été menées au Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM), Centre des Sciences des Matériaux, Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction des Professeurs **Abderrazzak ASSANI** et **Mohamed SAADI**, qui m'ont chaleureusement accueillie au sein de leur structure de recherche.

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à mon directeur de thèse Monsieur **Abderrazzak ASSANI**, Professeur à la faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat, dont son expertise et sa disponibilité ont été des piliers essentiels tout au long de cette thèse. Ses conseils éclairés tout au long de mon développement académique et la volonté de partager ses connaissances ont contribué de manière significative à la qualité ainsi qu'à l'aboutissement et la réussite de ce travail.

Je voudrais adresser ma profonde gratitude envers mon co-directeur de thèse Monsieur **Mohamed SAADI**, Professeur à la faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat. Son soutien inconditionnel et ses directives fructueuses ont été d'une importance majeure pour la concrétisation de cette thèse. Ses compétences techniques et son engagement à me guider ont considérablement enrichi mon expérience de recherche, tout comme sa bienveillance et son dévouement qui ont créé un environnement propice à la réalisation de ce travail.

Je souhaite remercier infiniment Monsieur **Nacer KHACHANI**, Professeur à la faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat, pour l'honneur de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Je suis reconnaissant de l'honneur qui m'est fait par Monsieur **Boujemaâ JABER**, d'avoir pris le temps de juger ce travail et d'avoir participé à ce jury de thèse. Je vous prie d'accepter mes remerciements les plus vifs.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Mohammed BENAÏSSA**, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat, qui m'a fait le grand honneur en acceptant de rapporter ce travail de thèse et d'être membre du jury.

Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur **Abdelkader BEN-ALI**, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat, pour le temps qu'il a accordé à l'évaluation de cette thèse et pour avoir été membre du jury.

Je suis également reconnaissant envers Monsieur **Hassan AIT AHSAINI**, Professeur à l'Université Mohammed V, Rabat, de bien vouloir examiner ce travail de thèse et faire partie des membres du jury.

Je tiens à remercier spécialement Monsieur **Mohammed HADOUCHI**, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat, pour sa collaboration, ses efforts, et le temps consacrés au succès de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Abdelilah LAHMAR**, Habilité à Diriger des Recherches à l'Université de Picardie Jules Verne (France) pour les mesures magnétiques réalisées à Amiens.

Je ne peux oublier de remercier Monsieur **Henrik HASPEL**, professeur au département de chimie appliquée et environnementale de l'université de Szeged-Hongrie, pour m'avoir accueillie dans son équipe lors de mon stage à Szeged en 2023 et pour les discussions fructueuses partagée.

Un grand merci à Monsieur **Daoud MEZZANE**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques - Université Cadi Ayyad de Marrakech pour les mesures électrique réalisées.

Je voudrais remercier chaleureusement **Ayoub KAAOUASS** pour son amitié et son soutien tout au long de ces années. J'avais besoin de sentir que quelqu'un m'écoutait et comprenait mes difficultés. Merci pour ton aide et tous les bons moments que nous avons partagés.

Je ne saurais oublier de remercier mes collègues du département de chimie appliquée et environnementale de l'université de Szeged, Gergő, Arvin, Saheed, Mahsa et Ghazaleh pour leurs aides et leurs soutiens.

Mes remerciements vont, aussi, à tous mes collègues du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) de la Faculté des Sciences de Rabat, pour leurs sympathies et l'esprit de travail.

Résumé

La présente thèse porte sur l'élaboration, l'étude structurale ainsi que l'étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux orthophosphates à base du fer et du cobalt : $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$. Leurs structures cristallines ont été déterminées à partir des données de la diffraction de rayons X sur monocristal.

La forme pulvérulente de chacun de ces phosphates a été caractérisée par DRX, par spectroscopie vibrationnelle Raman-Infrarouge ainsi que par microscopie électronique à balayage. La spectroscopie UV-Visible a révélé une bande interdite directe de 3,08eV pour $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ alors que l'énergie de gap a été estimée à 2,83eV, 2,57eV et 2,69eV pour $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ respectivement.

L'étude des propriétés magnétiques a mis en évidence un ordre antiferromagnétique à $T_N = 20\text{K}$ pour $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et à $T_N = 14,18\text{K}$ pour $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ avec un comportement ferrimagnétique à $T_C = 16\text{K}$ pour ce dernier. Quant au phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, il a manifesté un ordre antiferromagnétique à $T_N = 10\text{K}$ tandis que le phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ a exhibé un comportement ferrimagnétique à $T_C = 17\text{K}$. De même, l'étude de la conductivité du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ a révélé que $\sigma = 2,6.10^{-3}\text{ Scm}^{-1}$ à 500°C . Le phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ a été testé comme photocatalyseur dans la dégradation du phénol.

Mots clés : Phosphate, DRX, Etude structurale, Propriétés magnétique et optique, Photocatalyse

Abstract

This thesis deals with the synthesis, structural study and physico-chemical properties of new iron- and cobalt-based orthophosphates: $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ and $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$. Their crystal structures were determined from single-crystal X-ray diffraction data.

The powder form of each of these phosphates was characterized by XRD, vibrational Raman-Infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. UV-Visible spectroscopy revealed a direct band gap of 3.08 eV for $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, while the gap energy was estimated at 2.83 eV, 2.57 eV and 2.69 eV for $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ and $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ respectively.

The study of the magnetic properties revealed an antiferromagnetic order at $T_N = 20\text{K}$ for $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ and at $T_N = 14.18\text{K}$ for $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, with ferrimagnetic behavior at $T_C = 16\text{K}$ for the last one. The phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ exhibits antiferromagnetic order at $T_N = 10\text{K}$, while the phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ exhibits ferrimagnetic behavior at $T_C = 17\text{K}$. Similarly, the conductivity study of the $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ phosphate revealed that $\sigma = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ at 500°C . The phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ was tested as a photocatalyst in the degradation of phenol.

Key words: Phosphate, XRD, Structural study, Magnetic and optical properties, Photocatalysis

Listes des publications

- F. Alloun, M. Hadouchi, S. El Arni, A. Assani, M. Saadi, M. El Marssi, A. Lahmar, L. El Ammari, A novel phosphate with CoII square planar coordination, $\text{BaCo}_{0.5}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$: structural and magnetic features, Dalt. Trans. (2024). <https://doi.org/10.1039/D3DT03539E>.
- F. Alloun, S. El Maataoui, M. Hadouchi, J. Khmias, A. Assani, M. Saadi, Lahcen El Ammari, $\text{Pb}_{0.93}\text{Co}_{1.86}\text{Cr}_{1.14}(\text{PO}_4)_3$: A Novel Non-stoichiometric Phosphate with α - CrPO_4 - Type Structure, Nano World J. 9 (2023) 455–459. <https://doi.org/10.17756/nwj.2023-s2-077>.
- F. Alloun, S. El Maataoui, M. Hadouchi, J. Khmias, Abderrazzak Assani, M. Saadi, Lahcen El Ammari, A novale Non-stoichiometric Phosphate $\text{Ba}_{0.94}\text{Co}_{0.81}\text{Cr}_{1.84}(\text{PO}_4)_3$ with the α - CrPO_4 Structure: Synthesis and Crystal Structure, Nano World J. 9 (2023) 761–765. <https://doi.org/10.17756/nwj.2023-s2-075>.
- F. Alloun, M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, A. Lahmar, M. El Marssi, L. El Ammari, Synthesis, structural characterization and magnetic behavior of a novel phosphate: $\text{K}_4(\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_4(\text{PO}_4)_5$, Solid State Sci. 139 (2023) 107170. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107170>.
- F. Alloun, M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, A. Lahmar, M. El Marssi, D. Mezzane, L. El Ammari, Synthesis, crystal structure, electrical and magnetic properties of a novel phosphate: $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, J. Solid State Chem. 322 (2023) 124006. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124006>.
- F. Alloun, M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, A. Kaaouass, L. El Ammari, Crystal growth and structure of a new langbeinite-type phosphate: $\text{Pb}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, Mater. Today Proc. 58 (2022) 1374–1379. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.235>.

Listes des figures

Figure I- 1-Image du minérale Natrolite, Nasik district, Maharashtra, India [98]	10
Figure I- 2-Arrangement atomique de la structure natrolite $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10
Figure I- 3-Projection de la structure de la Langbeinite suivant la direction [111] [99].....	12
Figure II- 1- Protocol adopte lors de la croissance cristalline.....	17
Figure II- 2- Image du cristal avec les faces indexées	17
Figure II- 3-Environnement des phosphores P1, P2, P3 et P4 dans $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	25
Figure II- 4- Environnement bipyramidal à base triangulaire de l'atome de cobalt dans $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	25
Figure II- 5- Environnement octaédrique et pyramidale à base rectangulaire des atomes de Fe(1) et Fe(2) respectivement dans le phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	26
Figure II- 6- Coordination des atomes de calcium, Ca(1) et Ca(2), dans $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	26
Figure II- 7-Projection du 1 ^{ère} type d'anneau à 8 polyèdres.....	27
Figure II- 8a- Projection du premier type de feuillet dans le plan (a, b)	27
Figure II- 8b- Projection des feuillets de 1 ^{er} type dans le plan (a, c).....	28
Figure II- 9- Deuxième type d'anneau à 8 polyèdres.....	28
Figure II- 10- Projection du deuxième type de feuillet dans le plan (a, b).....	29
Figure II- 11- Projection des feuillets de 2 ^{ème} type dans le plan (a, c)	29
Figure II- 12- Empilement du double feuillet (2 ^{ème} type) dans le plan (a, c)	30
Figure II- 13- Projection de la structure cristalline du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dans le plan (a, c).....	31
Figure II- 14-Diagramme de diffraction des rayons X calcule et observe du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	33
Figure II- 15- Spectres Infrarouge (a) et Raman (b) du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	34
Figure II- 16- Images du MEB et cartographie des éléments du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. 35	
Figure II- 17-Spectre EDS du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	35
Figure II- 18-a) Spectre d'absorption du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. b) Représentation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (hv)	37
Figure II- 19- Octaèdres des trois atomes de fer dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	49
Figure II- 20- Environnement carrée plan des atomes Co1A et Co1B dans la structure du $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	50
Figure II- 21- Environnement pyramide a base carrée d'atome de Co2 dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	51
Figure II- 22- Tétraèdres des atomes de phosphore au sein du $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	52
Figure II- 23- Environnement des ions Ba^{2+} dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	53
Figure II- 24- Entité $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$ dans la structure du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	54
Figure II- 25-Anneaux à 8 polyèdres de type 1 et 2 et représentation du 1 ^{er} type de feuillet infini dans le plan (b, c) et (a, b)	55
Figure II- 26- Anneau à 10 polyèdres de type 3 et à 7 polyèdres de type 4. Représentation du 2 ^{ème} type de feuillet infini dans le plan (b, c) et (a, b).....	56
Figure II- 27- Projection de la structure cristalline du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dans le plan (b, c).....	57

Figure II- 28- Diffractogramme calculé, observé et leur différence ainsi que les positions de Bragg de la phase $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	59
Figure II- 29- Spectres Infrarouge (a) et RAMAN (b) du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	60
Figure II- 30- Images MEB et cartographie des éléments du phosphate synthétisé	61
Figure II- 31-Spectre EDS du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	61
Figure II- 32- a) Spectre d'absorption du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. b) Représentation de la courbe $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$	62
Figure II- 33- Susceptibilité magnétique et inverse en fonction de la température pour $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. La droite représente le fit de la loi de Curie-Weiss.....	64
Figure II- 34- Evolution de la susceptibilité en fonction de la température obtenue dans les modes ZFC et FCC à des champs appliqués de 500 Oe, 1kOe, 5kOe et 10 kOe.....	64
Figure II- 35- Magnétisation en fonction du champ appliqué autour de la transition à $T_N \sim 20\text{K}$	65
Figure III- 1- Environnement de l'atome du phosphore dans la structure $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	75
Figure III- 2- Octaèdre du cobalt dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	76
Figure III- 3-Octaèdre du fer dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	76
Figure III- 4-Coordination des atomes Ba1, Ba1A, Ba2 et Ba2A dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	78
Figure III- 5- Représentation de l'unité $\text{CoFeP}_3\text{O}_{18}$	79
Figure III- 6- Structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ en projection selon la direction [111]	79
Figure III- 7- Diffractogrammes (DRX) calculé, observé et leur différence pour le phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	80
Figure III- 9- Images MEB de la poudre du $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ et cartographie des éléments	83
Figure III- 10- Spectre EDS du phosphate synthétisé	83
Figure III- 11- Variation de χ et $1/\chi$ mesurée en fonction de la température pour le phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	84
Figure III- 12- Susceptibilité molaire, selon les modes ZFC et FC à différents champs	85
Figure III- 13- Cycles d'hystérésis aux températures 8 K, 14 K et 18 K.....	86
Figure IV- 1- Tétraèdres P(1)O ₄ , P(2)O ₄ et P(3)O ₄ dans la structure de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	97
Figure IV- 2- Octaèdres Fe(1)O ₆ et Fe(2)O ₆ dans la structure de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	98
Figure IV- 3- Environnement d'octaèdre du cobalt dans la structure de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	98
Figure IV- 4- Coordination des atomes d'argent Ag(1) et Ag(5) dans la structure de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	99
Figure IV- 5- Environnement des atomes Ag(2), Ag(6), Ag(3) et Ag(4) dans la structure de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	99
Figure IV- 6-Représentation d'entité 1 et la chaîne infinie selon la direction [001]	100
Figure IV- 7- Représentation de l'entité 2	101
Figure IV- 8- Projection de la structure dans le plan (a, c)	101
Figure IV- 9-Projection de la structure $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dans le plan (a, b)	102
Figure IV- 10- Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé ainsi que leur différence pour le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	103
Figure IV- 11-Spectres d'analyse vibrationnel (a-IR et b-Raman) du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	104
Figure IV- 12- Images MEB et analyse EDS du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	106

Figure IV- 13- Spectre d'absorption UV-visible du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	107
Figure IV- 14- Diagramme d'impédance obtenu à différentes températures 400 , 450 et 500°C	108
Figure IV- 15- Variation de la conductivité en fonction de l'inverse de température	109
Figure IV- 16- Variation de la susceptibilité et de la susceptibilité inverse en fonction de la température pour le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	110
Figure IV- 17- Magnétisation isotherme en fonction du champ appliqué à 6K, 50K et 300K	111
Figure IV- 18- Variation de la susceptibilité molaire en fonction de la température à différents champs appliqués	112
Figure IV- 19- Représentations des chemins des interactions magnétiques	113
Figure V- 1- Environnement tétraédrique des deux atomes de phosphore dans la structure de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	122
Figure V- 2- Environnement bipyramidal à base triangulaire des sites Fe/Co dans la structure de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	123
Figure V- 3- Environnement du potassium dans la structure de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	124
Figure V- 4- Représentation de l'entité $[(\text{Fe}/\text{Co})_4\text{P}_4\text{O}_{24}]$ dans la structure de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	124
Figure V- 5- Représentation de la chaîne infinie suivant de la direction $[0\ 0\ 1]$	125
Figure V- 6- Projection de la structure du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ suivant l'axe c	125
Figure V- 7- Diagrammes de diffraction de rayons-X observé et calculé	127
Figure V- 8- Spectres vibrationnel (a-IR et b-Raman) du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	128
Figure V- 9- Images MEB et spectre EDS de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	130
Figure V- 11- Variation de la susceptibilité magnétique molaire et son inverse en fonction de la température pour $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	132
Figure V- 12- Variation de la susceptibilité molaire pour différents champs magnétiques...	133
Figure V- 13- Cycles d'hystérésis à différentes températures	134
Figure V- 14- Interaction de super-échange entre les sites Fe/Co dans un réseau de tétraèdres de spin	134
Figure V- 15- Variation du taux de dégradation en fonction du temps pour différentes quantités des catalyseurs.....	137
Figure A- 1- Photo du diffractomètre Bruker D8 Venture Super DUO	145
Figure A- 2- Image de la binoculaire	146
Figure A- 3- Photo du microscope Raman.....	149
Figure A- 4- Photo d'équipement de l'analyse morphologique	150
Figure A- 5- Photo de la source lumineuse et le spectromètre Ocean Optics	151
Figure A- 6- Schéma des différents cercles d'impédance (plan de Nyquist).....	152
Figure A- 7- Orientation des moments magnétiques et variation de la susceptibilité dans un matériau diamagnétique	153
Figure A- 8- Moments magnétiques orientées et variation de la susceptibilité dans un matériau paramagnétique	154
Figure A- 9- Moments magnétiques orientées et variation de la susceptibilité dans un matériau ferromagnétique	154

Figure A- 10- Moments magnétiques orientées et variation de la susceptibilité dans un matériau ferrimagnétique	155
Figure A- 11- Moments magnétiques orientées et la variation de la susceptibilité dans un matériau antiferromagnétique	155
Figure A- 12-Photo du PPMS DynaCool.....	156
Figure A- 13- Schéma du principe de la photocatalyse	157
Figure A- 14-Photo du montage photocatalytique	158
Figure A- 15-Photo du chromatographe liquide haute performance (HPLC).....	158

Listes des tableaux

Tableau I-1- Données cristallographiques des orthophosphates de type $A_xM_y(PO_4)_4$	7
Tableau I-2- Données cristallographiques des orthophosphates de type natrolite	11
Tableau I-3- Exemples de phosphates de type Langbeinite avec ses données cristallographiques	12
Tableau II-1- Données cristallographiques et détails des collectes des intensités de $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	18
Tableau II-2- Résultats d'affinement structural de $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	19
Tableau II-3- Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents du $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	20
Tableau II-4- Valeurs de déplacements atomiques anisotropes ($\text{\AA}^2$) dans $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	21
Tableau II-5- Distances interatomiques, angles ($\text{\AA}$, $^\circ$) et valence de liaison (VL) dans la structure de $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	22
Tableau II-6- Résultats d'affinement par la méthode de La Bail	33
Tableau II-7- Rapports des pourcentages théoriques et expérimentaux	36
Tableau II-8- Données cristallographiques et détails d'enregistrement des intensités diffractées du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	39
Tableau II-9- Facteurs de reliabilités du dernier cycle d'affinement structural du $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	40
Tableau II-10- Positions et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	41
Tableau II-11- Facteurs des déplacements atomiques anisotropes du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	43
Tableau II-12- Distances ($\text{\AA}$), angles interatomiques ($^\circ$) et calcul de valence de liaisons (VL) des cations dans la structure de $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	45
Tableau II-13- Données cristallographiques des composés isotypes	58
Tableau II-14- Paramètres de profil affinés de la poudre du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	59
Tableau II-15- Géométrie des principaux échanges magnétiques	66
Tableau III- 1-Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement des intensités de $Ba_2CoFe(PO_4)_3$	70
Tableau III- 2- Résultats du dernier cycle d'affinement du $Ba_2CoFe(PO_4)_3$	71
Tableau III- 3- Coordonnés et paramètres de déplacements atomiques isotropes ($\text{\AA}^2$) du phosphate $Ba_2CoFe(PO_4)_3$	71
Tableau III- 4- Facteurs de déplacements atomiques anisotropes ($\text{\AA}^2$) de $Ba_2CoFe(PO_4)_3$	72
Tableau III- 5- Les distances interatomiques ($\text{\AA}$), valence de liaison des cation (VL) et angles ($^\circ$) dans le phosphate $Ba_2CoFe(PO_4)_3$	73
Tableau III- 6-Paramètres affinés par la méthode de Le Bail	81
Tableau IV- 1- Données cristallographiques, conditions d'enregistrement des intensités diffractées et Facteurs de reliabilités d'affinement structural de $Ag_4CoFe_2(PO_4)_4$	90
Tableau IV- 2- Coordonnées et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents du phosphate $Ag_4CoFe_2(PO_4)_4$	92
Tableau IV- 3- Facteurs des déplacements atomiques anisotropes dans le phosphate $Ag_4CoFe_2(PO_4)_4$	93

Tableau IV- 4- Distances (Å) et angles interatomiques (°) dans la structure de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	94
Tableau IV- 5- Valences des liaisons des cations dans le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	96
Tableau IV- 6- Paramètres d'affinement par la méthode Le Bail	104
Tableau IV- 7- Fréquences Infrarouge et Raman observées pour le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	105
Tableau V- 1-Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des données	117
Tableau V- 2- Valeurs des facteurs de reliabilités après affinement du profil total de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	118
Tableau V- 3- Coordonnées atomiques, facteurs de déplacements isotropes équivalents du $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	118
Tableau V- 4- Facteurs des déplacements atomiques anisotropes du $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	119
Tableau V- 5- Les principales distances, valence de liaison des cations et angles interatomiques dans la structure du $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	120
Tableau V- 6- Données cristallographiques résultant de l'affinement par Rietveld	127
Tableau V- 7- Fréquences Infrarouge et Raman observées pour le phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	129
Tableau V- 8- Données magnétiques et cristallographiques des phosphates de type natrolite	135

Sommaire

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Résumé	iv
Abstract	v
Listes des publications	vi
Listes des figures.....	vii
Listes des tableaux.....	xi
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Généralités sur les composés phosphatés	3
I. Introduction	4
I-1. Rappel sur la définition et la classification des composés phosphatés	4
I-2. Les monophosphates (ou orthophosphates) des éléments de transition.....	5
I-3. Rappels sur les tetra-orthophosphates de formule $A_xM_y(PO_4)_4$	6
I-4. Rappels sur les composés de type Natrolite.....	9
I-5. Rappels sur les composés de type Langbeinite	11
Chapitre II. Synthèse, étude structurale, propriétés optiques et magnétiques de nouveaux orthophosphates $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$ et $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	15
Introduction	16
II-1. Synthèse des cristaux du phosphate $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	16
II-1-1. Étude structurale du phosphate $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	17
II-1-2. Résolution et affinement structurale du phosphate $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	19
II-1-3. Description structurale du phosphate $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	21
II-1-4. Synthèse et caractérisations de la forme polycristalline du phosphate $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	31
II-1-4-1. Synthèse de la forme polycristallines de $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$	32
II-1-4-2. Caractérisation de la forme polycristallines par diffraction de rayons X.....	32
II-1-4-3. Caractérisation par spectroscopies Infrarouge et Raman	33
II-1-4-4. Caractérisation de la morphologie et l'analyse élémentaire (MEB-EDS)	35
II-1-5. Propriétés optiques	36
II-2. Synthèse et étude structural sur monocristal du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	37
II-2-1. Synthèse des monocristaux du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	37
II-2-2. Détermination structurale du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	38
II-2-2-1. Résolution et affinement de la structure du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$	39

II-2-2-2. Description structurale du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	44
II-2-3. Elaboration de la forme polycristalline du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	58
II-2-3-1. Caractérisation et affinement du diagramme de DRX par la méthode Le Bail..	58
II-2-3-2. Caractérisation Vibrationnelle (IR et Raman) du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$..	59
II-2-3-3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	60
II-2-4. Propriétés optiques	61
II-2-5. Comportement magnétique du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	62
II-2-7. Conclusion.....	66
Chapitre III. Synthèse, étude structurale et propriété magnétique du nouveau orthophosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$.....	68
Introduction	69
III-1. Synthèse et étude structural du $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	69
III-1-1. Elaboration des monocristaux de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	69
III-1-2. Etude structurale du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	69
III-1-2-1. Collecte et traitement des données de DRX	69
III-1-2-2. Résolution et affinement de la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	70
III-1-2-3. Description structural du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	72
III-2. Essai de synthèse du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ sous forme poudre	80
III-2-1. Affinement du diagramme de DRX sur poudre de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	80
III-2-2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge et Raman de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	81
III-2-3. Analyse par microscopie électronique à balayage de la poudre de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	82
III-3. Etude des propriétés magnétiques du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$	83
III-4. Conclusion.....	87
Chapitre IV. Synthèse, étude structurale et propriétés électrique et magnétique du nouveau orthophosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$.....	88
Introduction	89
IV-1. Essai de synthèse des monocristaux de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	89
IV-2. Etude structurale sur monocristal du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	89
IV-2-1. Résolution et affinement structural de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	89
IV-2-2. Description structurale du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	93
IV-3. Synthèse et caractérisation de la poudre du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	102
IV-3-1. Synthèse sous forme pulvérulente du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	102
IV-3-2. Caractérisation de poudre par diffraction de rayons X	103
IV-3-3. Caractérisation vibrationnelle par spectroscopies Raman et Infrarouge	104

IV-3-4. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	105
IV-4. Etude optique	106
IV-5. Etude de la conductivité de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	107
IV-5-1. Préparation de la pastille.....	107
IV-5-2. Analyse des diagrammes d'impédance (diagramme de Nyquist).....	107
IV-5-3. Evolution de la conductivité en fonction de la température	109
IV-6. Etude des propriétés magnétiques du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$	109
IV-7. Conclusion	113
Chapitre V. Synthèse, étude structurale et propriétés magnétique et catalytique d'un nouveau orthophosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$.....	115
Introduction	116
V-1. Essais de synthèse des monocristaux de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	116
V-2. Etude structurale du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	116
V-2-1. Résolution et affinement de la structure cristalline du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	116
V-2-2. Description structurale du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	119
V-3. Synthèse et caractérisation de la poudre du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	126
V-3-1. Synthèse de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ sous forme polycristalline.....	126
V-3-2. Analyse du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ par diffraction de rayons X sur poudre.....	126
V-3-3. Caractérisation par spectroscopies Infrarouge et Raman	127
V-3-4. Caractérisation du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ par microscopie électronique à balayage	129
V-4. Propriétés optiques	130
V-5. Etude des propriétés magnétiques du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	131
V-6. Évaluation de l'activité photocatalytique du $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ vis-à-vis la dégradation du phénol dans l'eau	135
V-7. Conclusion.....	138
Conclusion générale et perspectives	139
Annexe : Méthodes de synthèse et de caractérisation	143
A-1. Méthodes de synthèses	144
A-1-1. Synthèse des monocristaux	144
A-1-2. Synthèse des poudres	144
A-2. Analyse par diffraction des rayons X	145
A-2-1. Diffraction des Rayons X sur monocristal	145
A-2-2. Diffraction des rayons X sur poudre	147

A-3. Caractérisation vibrationnelle.....	148
A-3-1. Spectroscopie FT-IR	149
A-3-2. Spectroscopie Raman.....	149
A-4. Microscope Electronique à Balayage	150
A-5. Spectroscopie UV-Visible	150
A-6. Mesure par spectroscopie d'impédance de la conductivité ionique	151
A-7. Mesures magnétiques	152
A-7-1. Généralités sur les propriétés magnétiques	152
A-8. Photocatalyse.....	156
REFERENCES.....	159

Introduction générale

Les phosphates, qui constituent la plus grande richesse minérale de notre pays [1], connaissent un grand essor en raison de leur potentiel d'utilisation dans divers domaines de la technologie moderne. De nombreux travaux scientifiques ont été réalisés dans cet axe de recherche pour répondre au besoin accru de nouveaux matériaux fonctionnels destinés à différents types d'applications technologique.

Citons par exemple, LiFePO_4 (LFP), de structure olivine, qui est utilisé comme électrodes des batteries rechargeables au lithium [2]. Ces batteries LFP sont actuellement l'un des principaux produits de l'industrie mondiale des véhicules électriques [3]. Si nous prenons l'exemple de la Chine, la proportion de la capacité installée des batteries LFP en 2020 était de 38,3 % et atteint 51,7 % en 2021 [4]. Ces batteries LFP sont largement utilisées dans les véhicules à autonomie moyenne en raison de leur durée de vie plus longue, de leur coût plus faible et de leur meilleure performance environnementale.

De même, l'importance accordée aux phosphates KTiOPO_4 (KTP) et $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$ (KDP) est due à ses excellentes propriétés non-linéaires, électro-optiques et acousto-optiques qui sont à l'origine de son application dans les lasers utilisés dans les domaines industriel, de la défense et scientifique [5–10].

Récemment, une investigation approfondie a été menée sur un mélange ternaire de polyphosphates composé de 33,33 % de LiPO_3 , 33,33 % de NaPO_3 et 33,33 % de KPO_3 en raison de ses propriétés exceptionnelles de stockage de chaleur à des températures élevées. Ce mélange offre, en effet, une large plage de fonctionnement pouvant atteindre 850 °C [11]. D'autres phosphates ont été étudiés dans le domaine de stockage d'énergie qui peuvent potentiellement être utilisés comme cathode avancée pour le stockage de l'énergie au lithium ou au sodium [12–18].

Quant aux phosphates de type NASICON, ils sont généralement utilisés pour leurs propriétés de la conductivité ionique [19–22]. Par exemple, les phosphates $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sont distingués par leur conductivité ionique très élevée [23–27]. En outre, les phosphates de calcium apatitique sont utilisés comme des biomatériaux dans le domaine médical grâce à leur stabilité thermodynamique dans des conditions physiologiques [28–34].

Dans le domaine de la catalyse, nous pouvons citer l'exemple du phosphate $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, utilisé comme catalyseur d'oxydation de l'eau [35]. Bien d'autres phosphates

sont connus pour leur performance en tant que catalyseurs des réactions d'oxydoréduction [36–39].

Le présent travail constitue une contribution à l'un des axes de recherches développé par le Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) de l'Université Mohammed V de Rabat et qui consiste en l'élaboration et la caractérisation structurale de nouveaux matériaux phosphatés ainsi que l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. Ces propriétés ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Physique de La Matière Condensée (LPMC), Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France, le 'Department of Applied and Environmental Chemistry'- Université de Szeged en Hongrie et Laboratoire des Matériaux Innovants, Energie et Développement Durable (IMED-Lab), Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, Université Cadi Ayyad.

Ce travail porte, ainsi, sur la synthèse et l'étude structurale de nouveaux phosphates à base du fer et du cobalt ainsi que l'étude de leurs propriétés magnétique, électrique et catalytique.

Après cette introduction générale, le présent manuscrit comporte cinq chapitres qui relatent les différents résultats obtenus, suivi d'une conclusion générale et d'une annexe.

Dans un premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique élaborée sur des familles de phosphates, en étroite relation avec les résultats obtenus dans notre travail de recherche, relatant leurs caractéristiques structurales et leurs principales propriétés.

Au deuxième chapitre, nous exposerons la méthode de synthèse, la détermination structurale, la caractérisation vibrationnelle, morphologique et optique des nouveaux phosphates $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. Une étude des propriétés magnétiques a été réalisée sur le phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$.

Le troisième chapitre porte sur la synthèse, la détermination de la structure ainsi que l'étude optique et magnétique du nouveau phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$.

Quant au quatrième chapitre, il est dédié aux résultats de l'élaboration, des études structurale, vibrationnelle et morphologique du phosphate de formule $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. Les propriétés optiques, magnétiques ainsi qu'électriques de ce phosphate y sont, également, relatées et discutées.

Finalement, le cinquième chapitre V est consacré à l'élaboration, à l'étude structurale ainsi qu'aux propriétés magnétique et photocatalytique du nouveau phosphate de formule $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$.

Chapitre I. Généralités sur les composés phosphatés

I. Introduction

Les matériaux phosphatés contenant des métaux de transition possèdent des propriétés physiques et chimiques uniques. Ces matériaux inorganiques servent dans divers domaines, notamment la technologie des batteries [40–44], les catalyseurs [45], les pigments [46], les composites céramiques [47–49] ainsi que des propriétés magnétiques fascinantes [50]. Depuis que le phosphate de lithium, LiFePO_4 , a été proposé comme candidat prometteur pour une nouvelle génération de matériaux de stockage d'énergie, avec ses avantages inoffensifs pour l'environnement [51], la recherche dans le domaine des matériaux inorganiques avec une grande stabilité s'est étendue de manière spectaculaire et a captivé l'attention de la majorité des chercheurs durant les dernières décennies.

La richesse et la diversité structurale des matériaux phosphatés à base de métaux de transition leur confèrent des caractéristiques et des propriétés physico-chimiques uniques et exceptionnelles. Dans ce contexte, l'étude de ces phosphates s'est avérée cruciale et ne cesse de marquer des avancées dans le domaine des sciences des matériaux en offrant de nouveaux matériaux qui répondent aux attentes de l'industrie et de la recherche scientifique. De telles avancées, amplement justifiées par le nombre considérable de publications élaborées chaque année dans ce domaine, ont contribué à l'approfondissement et la compréhension de la corrélation entre structure cristalline et propriétés physiques qui permettent de mieux optimiser leur utilisation et accroître leur potentiel d'application dans diverses industries

Nos activités de recherche, qui seront développées dans le présent travail, s'inscrivent dans cette thématique et sont axées principalement sur l'élaboration et l'étude cristallographique de nouveaux phosphates ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

I-1. Rappel sur la définition et la classification des composés phosphatés

En 1669, l'Allemand Henning Brand a réussi à séparer l'élément phosphore de l'urine humaine en procédant à une série d'étapes consécutives impliquant l'évaporation et la distillation [52]. Le phosphore est classé dans le bloc p du tableau périodique et a la particularité de former entre 3 et 5 liaisons, du fait de la légère différence d'énergie qui sépare ses orbitales 3s et 3d qui permettent aux orbitales d de s'hybrider, lui conférant ainsi une valence de +5 [53].

Le terme « phosphate » se réfère à des oxydes dans lesquels un phosphore (V) est associé à quatre anions d'oxygène, créant une structure tétraédrique. Les composés résultants de la substitution d'un ou plusieurs oxygène par d'autres éléments tels que le soufre (S), l'hydrogène

(H) ou le fluor (F), sont respectivement appelés des « thiophosphates substitués », des « hydrogénophosphates » ou des « fluorophosphates » [54].

Actuellement, les phosphates sont répartis en quatre grandes familles selon différentes géométries d'anions :

Les monophosphates (ou phosphates non condensés) : Ils se distinguent par l'entité anionique $(\text{PO}_4)^{3-}$ isolée. Puisqu'ils sont les seuls phosphates présents dans la nature et les plus stables, les monophosphates sont le type le plus fréquent.

Les phosphates condensés : Ce terme s'applique aux composées possédant des entités anioniques du groupe PO_4 partageant un sommet, qui se traduit par la présence de la liaison P-O-P. Cette famille comprend trois variantes :

Les polyphosphates : Un polyphosphate est une séquence linéaire de tétraèdres PO_4 finie ou infinie partageant des sommets de formule $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$. Si n varie entre 2 et 5 on parle d'oligophosphates.

Les cyclophosphates : il s'agit de phosphates condensés issus de la formation de groupement anioniques cycliques qui sont construits par un ensemble de tétraèdres partageant des sommets selon la formule anionique suivante $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$.

Les ultraphosphates : Il s'agit de phosphates enrichis en P_2O_5 , leurs tétraèdres pouvant disposer de trois sommets communs avec leurs homologues de formule $[\text{P}_{2m+n}\text{O}_{5m+3n}]^{n-}$.

Les adduits : il s'agit de composés contenant deux types d'anions formant des unités indépendantes : le premier est un phosphate et l'autre peut être un phosphate, carbonate, un chromate, un nitrate, un sulfate ou un hydroxyle.

Hétéropolyphosphates : il s'agit des chaînes (qui peuvent être infinies ou finies) formées par des anions de phosphate condensés dont les tétraèdres partageant des arrêts ou des sommets.

I-2. Les monophosphates (ou orthophosphates) des éléments de transition

Les groupements PO_4 sont appelés monophosphates et ils ont un rapport atomique O/P de 4. Auparavant, ils étaient également connus sous le nom d'orthophosphates. Ils sont reconnus pour leur unique partie anionique, qui consiste en un groupe tétraédrique isolé $(\text{PO}_4)^{3-}$ [55,56]. Ce groupement est composé de quatre atomes d'oxygène disposés aux sommets d'un tétraèdre presque régulier entourant un atome de phosphore central. Ils sont les plus courants car ils ont

été les premiers à être étudiés et sont les plus stables. C'est pourquoi ils sont les seuls phosphates présents dans la nature.

Les monophosphates de métaux de transition sont des composés chimiques qui contiennent un métal de transition, tels que le manganèse, le cuivre, ou le zinc etc, lié à un groupe phosphate. Ce type de phosphate peut être synthétisé par diverses méthodes, telles que la synthèse par voie humide ou la méthode de réaction à l'état solide. Ces composés présentent des propriétés physico-chimiques variées telles que la conductivité ionique [57], la magnétisation [58], la fluorescence [59] et la catalyse [60].

Les propriétés des monophosphates de métaux de transition dépendent notamment de l'identité du métal de transition présent dans le composé ainsi qu'à la diversité structurale de ces phosphates. Nous mentionnerons quelques propriétés de certains composés.

Une série de composés contenant des métaux de transition tels que (Fe, Ni, Co) font l'objet des études fascinantes. $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$, par exemple, montre un comportement antiferromagnétique en dessous de 25 K [61]. Par ailleurs, le phosphate de structure NASICON, $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, marque un ordre antiferromagnétique à $T_N = 47$ K [62]. Le phosphate à base de cobalt $\text{Na}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ présente également un ordre magnétique à $T_N = 11$ K [63].

L'utilisation de matériaux de type NASICON, dont $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ présente une excellente conductivité ionique et il est avantageuse pour la production d'électrolytes pour les batteries au sodium [64]. Récemment, le phosphate $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ de type NASICON présente une valeur élevée de conductivité de $7,8 \times 10^{-4}$ S/cm à l'ambiante et une faible valeur de 0,17 eV d'énergie d'activation avec une teneur en dopage Y de 0,075, ce qui a permis d'améliorer la conductivité aux joints de grains et a abouti à une conductivité électrique environ 2 fois plus élevée que celle du phosphate $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ non dopé [65]. En ce qui concerne les propriétés électrochimiques, il existe des phosphates avec une structure de type olivine qui sont largement étudiés, comme LiFePO_4 utilisé comme électrode des batteries de lithium [66].

I-3. Rappels sur les tetra-orthophosphates de formule $\text{A}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_4$

De nombreux matériaux de formule générale $\text{A}_n\text{M}_x(\text{PO}_4)_4$ (A est un cation mono- ou bivalent, M est un élément de transition et x, y sont des indices qui dépendent des états d'oxydation des cations A et M). Le tableau I-1 rassemble les données cristallographiques de quelques exemples de ce type de phosphates.

Tableau I-1- Données cristallographiques des orthophosphates de type $A_xM_y(PO_4)_4$

Composés	Group d'espace	Paramètres des mailles					Ref
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°) β (°) γ (°)	V (Å ³)	
$Pb_3Fe_2(PO_4)_4$	P2 ₁ /c	9,007(6)	9,057 (6)	9,306(6)	$\beta=116,88(4)$	677,1(8)	[67]
$Pb_3Cr_2(PO_4)_4$	P4 ₁ 2 ₁ 2	9,597(1)	9,597(1)	4,80(1)		1321,2 (4)	[68]
$Ba_2Bi_2Mn(PO_4)_4$	Pnma	9,052(5)	15,63(8)	10,29(5)		1455,6(1)	[69]
$Ba_2Bi_2Ni(PO_4)_4$	Pnma	9,073(2)	15,48(3)	10,17(2)		1428,3(5)	
$Ba_2Bi_2Cu(PO_4)_4$	Pnma	9,003(2)	16,125(3)	9,912(2)		1439,0(5)	
$Ba_2Fe_3(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$	Pbca	6,712(10)	10,607(2)	20,997(5)		-	[70]
$Ba_3Bi_2(PO_4)_4$	C2/c	20,298(20)	8,730(3)	8,766(3)	$\beta=109,98(6)$	1460,0 (7)	[71]
$Ca_3Cu_2Ni(PO_4)_4$	P2 ₁ /a	17,713(9)	4,885(2)	8,846(5)	$\beta=123,84(3)$	635,8 (2)	[72]
$Na_3V_3(PO_4)_4$	C2/c	19,672(4)	6,404(10)	10,589(2)	$\beta=91,96(2)$	1333,3 (2)	[73]
$Na_3Fe_3(PO_4)_4$	C2/c	19,649(3)	6,392(1)	10,596(2)	$\beta=91,77(1)$	1330 (2)	[74]
$Ca_3Cu_3(PO_4)_4$	P2/a	17,619(2)	4,899(4)	8,917(1)	$\beta=124,08(1)$	637,6 (4)	[75]
$Sr_3Cu_3(PO_4)_4$	C2/c	18,035(4)	4,921(2)	17,337(4)	$\beta=117,20(1)$	1368,5 (3)	[76]
$Pb_3Cu_3(PO_4)_4$	A2/a	17,895(6)	4,929(2)	17,756(6)	$\beta=116,15(2)$	1405,9 (4)	
$K_3Cr_3(PO_4)_4$	Cmca	10,524(4)	20,466(6)	6,374(2)		1372,9 (8)	[77]
$K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$	P2/n	20,871(1)	6,529(1)	10,727(1)	$\beta=90,23(1)$	1457 (2)	[78]
$Na_2Zn_5(PO_4)_4$	Pbcn	10,381(2)	8,507(1)	16,568(3)		1463,2 (2)	[79]
$Na_2Cd_5(PO_4)_4$	P2 ₁ /a	8,276(1)	9,301(3)	9,455(2)	$\beta=111,82$ (1)	675,6 (2)	[80]
$Cs_2Zn_5(PO_4)_4$	C2/c	13,690(3)	8,810(16)	14,182(3)	$\beta=97,45(2)$	1969 (5)	[81]

$\text{NaCaFe}_3(\text{PO}_4)_4$	Pcab	8,71(4)	9,41(1)	29,21(6)		2393 (2)	[82]
$\text{Ca}_3\text{Co}_3(\text{PO}_4)_4$	C2/c	22,77 (4)	10,03 (2)	17,18 (3)	$\beta=99,91 (2)$	3864,3(1)	[83]
$\text{Ca}_3\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_4$	C2/c	22,942(3)	9,997 (1)	17,081(3)	$\beta=99,92(9)$	3858,9 (2)	[83]
$\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$	$\text{P}\bar{1}$	6,036(1)	9,221(2)	11,41(2)	$\alpha=75,57(1)$ $\beta=80,25(1)$ $\gamma=74,15(1)$	588,4(2)	[84]
$\text{K}_6\text{V}_2(\text{PO}_4)_4$	$\text{P}2_1/\text{c}$	9,578(1)	11,097(1)	18,13(2)	$\beta=121,67$ (1)	1640 (2)	[85]
$\text{Na}_5\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$	Cc	11,071(3)	13,951(4)	10,511(3)	$\beta=119,34(1)$	1415,2(2)	[86]
$(\text{H}_3\text{O})\text{Ca}_2\text{Zn}_{3,5}(\text{PO}_4)_4$	$\text{P}\bar{4}_2/\text{c}$	16,731(5)	16,731(5)	10,097(3)		2826,86(2)	[87]
$\text{Ba}_2\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2$	$\text{P}2_1/\text{c}$	8,092(7)	9,150(6)	9,820(8)	$\beta=100,86(8)$	714,15(2)	
$\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$	Pbca	9,335 (7)	8,734(6)	29,422 (2)		2399,0 (3)	[88]
$\text{Na}_3\text{Cd}_3\text{B}(\text{PO}_4)_4$	$\text{Pmc}2_1$	13,685 (3)	5,334(2)	18,216(4)		1329,9(5)	[89]
$\text{K}_3\text{V}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pnna	10,716 (4)	20,849 (10)	6,531 (2)		1459,35(2)	[90]
$\text{Pb}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})$	$\text{P}4_12_12$	9,044(10)	9,044(10)	16,766(3)		1371,4(3)	[91]
$\text{Cs}_3\text{W}_4\text{O}_7(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{P}2_12_12_1$	6,316(3)	18,449(2)	19,546(2)		2277,6(2)	[92]

Ces phosphates peuvent être désignés par des formules générales $\text{A}_3\text{M}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{A}_2\text{M}_5(\text{PO}_4)_4$ ou $\text{M}_3(\text{M}/\text{M}')_3(\text{PO}_4)_4$ (avec A, M et M' correspondant respectivement aux cations monovalents, bivalents et trivalents) et ils cristallisent dans différents systèmes cristallins présentant des groupes d'espace différents selon la nature et la disposition des atomes. Les membres du groupe des phosphates $\text{A}_3\text{M}_3(\text{PO}_4)_4$ adoptent généralement une symétrie monoclinique avec différents groupes d'espaces, tandis que les phosphates de formule $\text{A}_2\text{M}_5(\text{PO}_4)_4$ possèdent plusieurs structures cristallines avec des systèmes triclinique, monoclinique, quadratique ou hexagonal. Les tetra-orthophosphates de formules $\text{M}_3(\text{M}/\text{M}')_3(\text{PO}_4)_4$ présentent des structures qui

cristallisent dans un système monoclinique ou orthorhombiques. Par ailleurs, ces types de matériaux ont récemment attiré l'attention de nombreux chercheurs. Les caractéristiques structurales de ces phases donnent lieu à des propriétés physiques prometteuses, telles que les propriétés électrochimiques, magnétiques et catalytiques

A titre d'exemple, $\text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_4$ [68], $\text{Ca}_3\text{NiCu}_2(\text{PO}_4)_4$ [72], $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_4$ [69], $\text{Ca}_3\text{CuNi}_2(\text{PO}_4)_4$ [93], $\text{NaCaFe}_3(\text{PO}_4)_4$ [82] et $\text{Ca}_3\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_4$ [83] sont des phosphates qui présentent un comportement antiferromagnétique. D'autres phosphates comme $\text{Ba}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [70], $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{M}(\text{PO}_4)_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) [69], $\text{Cu}_3\text{A}_3(\text{PO}_4)_4$ ($\text{A} = \text{Pb}, \text{Sr}$) [76] ont un ordre ferro- et ferrimagnétiques à basses températures.

Les propriétés électrochimiques ont été étudiées dans le cas des phosphates $\text{Na}_3\text{V}_3(\text{PO}_4)_4$ [73] et $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ [75], qui présentent des performances exceptionnelles en termes de cycles de charge et de capacité de courant. Au niveau des batteries au potassium, le phosphate $\text{K}_3\text{V}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ montre des niveaux de charge et de décharge importante par rapport K/K^+ et il est considéré comme une structure hydratée stable permettant une application plus large en tant qu'hôte d'intercalation potentiel pour les systèmes électrochimiques aqueux basés sur les ions K^+ [78].

Les propriétés optiques ont été étudiées pour les phosphates dopés aux éléments de terres rares. Le phosphate $\text{Na}_5\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ dopé par Eu^{2+} se caractérise par une bande d'émission verte intense et large. Le co-dopage de Ce^{3+} augmente l'émission de Eu^{2+} lors d'une excitation lumineuse proche de l'UV. Ce composé phosphorescent présente des utilisations potentielles en éclairage [86]. Une étude de luminescence montre que le phosphate $(\text{H}_3\text{O})\text{Ca}_2\text{Zn}_{3.5}(\text{PO}_4)_4$ émet une lumière bleu [87].

I-4. Rappels sur les composés de type Natrolite

Les composés de type zéolite représentent une famille de matériaux microporeux qui sont exploités dans diverses applications pratiques telles que la catalyse [94]. Généralement, les zéolites cristallisent sous différentes structures résultant de réseaux de tétraèdres interconnectés à leurs sommets, formant des cavités et des tunnels de grandes dimensions [95]. Parmi les zéolithes à base d'aluminosilicate, la natrolite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a été découverte au début des années 1800 [96] (**Figure I-1**), tandis que sa structure cristalline a été révélée par PAULING en 1930 [97]. La natrolite a une structure composée d'unité $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, avec des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 créant des chaînes infinies suivant l'axe c . Ces chaînes s'entrelacent pour créer une chaîne elliptique bidimensionnelle, présentant huit anneaux dans le plan (a b), à l'intérieur

desquels se trouvent des cations de sodium Na et des molécules d'eau (**Figure I-2**). Le tableau I-2 présente les données cristallographiques des phosphates qui adoptent la structure natrolite existant à ce jour.



Figure I- 1-Image du minérale Natrolite, Nasik district, Maharashtra, India [98]

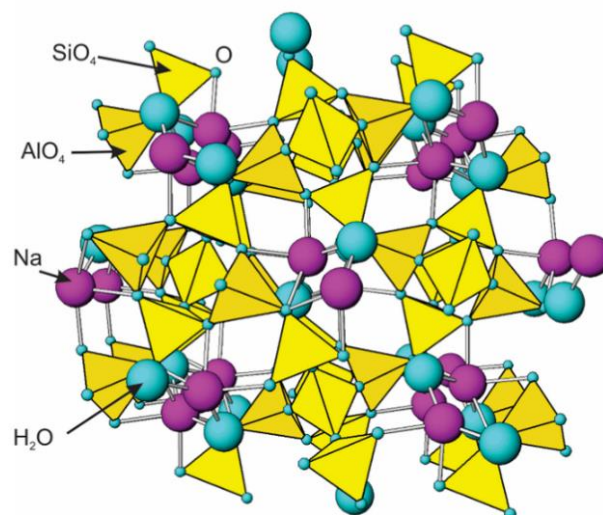


Figure I- 2-Arrangement atomique de la structure natrolite $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [99]

Tableau I-2- Données cristallographiques des orthophosphates de type natrolite

Composé	Groupe d'espace	Paramètres et volume de la maille				Ref
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	
K ₄ Fe ₄ P ₅ O ₂₀	P $\bar{4}$ 2c	9,7450 (7)	9,7450 (7)	9,3800 (9)	890,77 (2)	[100]
K ₄ MgFe ₃ (PO ₄) ₅	P $\bar{4}$ 2 ₁ c	9,714 (2)	9,714 (2)	9,493 (5)	895,9 (2)	[101]
K ₄ NiFe ₃ (PO ₄) ₅	P $\bar{4}$ 2 ₁ c	9,6881 (2)	9,6881 (2)	9,4307 (4)	885,16 (5)	[102]
K _{3.84} Ni _{0.78} Fe _{3.19} (PO ₄) ₅	P $\bar{4}$ 2 ₁ c	9,6622 (6)	9,6622 (6)	9,380 (1)	875,70 (2)	[103]

La natrolite, l'une des structures zéolithiques naturelles la plus connue, est composée de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, et ses caractéristiques chimiques et structurales ont attiré beaucoup d'attention [104–107]. Nous pouvons mentionner, à titre d'exemple, les travaux de synthèse, de caractérisation structurale et d'étude du comportement magnétique du phosphate K₄NiFe₃(PO₄)₅ [102], réalisés au sein de notre laboratoire, ainsi que K₄Fe₄P₅O₂₀ [108]. De telles études ont montré que ces deux phosphates sont apparentés à la natrolite et manifestent un ordre ferrimagnétique à des températures de Curie de 7 K et 17 K respectivement.

I-5. Rappels sur les composés de type Langbeinite

Le sulfate minéral connu sous le nom de Langbeinite, dont la formule chimique est K₂Mg₂(SO₄)₃, a été nommé d'après le chimiste A. Langbein de Leopoldshall. Les chercheurs A. Zemann et J. Zemann ont publié la première description de la structure cristalline en 1957 [109]. La structure cristallise dans un système cubique ayant P₂₁3 comme groupe d'espace avec le paramètre de maille a = 9,920 Å.

Cette structure cristalline est construite à partir d'un assemblage de deux octaèdres MgO₆ et de tétraèdres SO₄. La connexion des sommets entre les tétraèdres et les octaèdres produit un empilement d'unités Mg₂S₃O₁₈, chacun est formé de deux octaèdres reliés par trois tétraèdres (**Figure I-3**). Le potassium occupe deux positions. Le potassium K(1) est entouré de 12 oxygènes tandis que le potassium K(2) réside dans un environnement à 9 oxygènes.

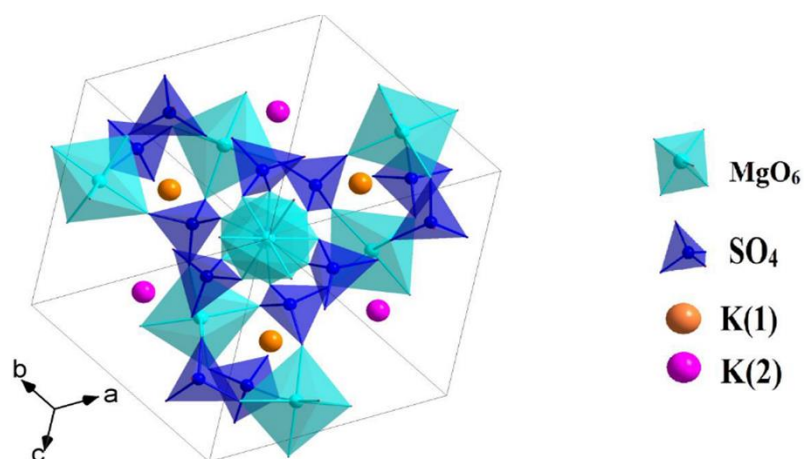


Figure I- 3-Projection de la structure de la Langbeinite suivant la direction [111] [99]

Le tableau I-3 regroupe la composition et les données cristallographiques des phosphates de type Langbeinite.

Tableau I-3- Exemples de phosphates de type Langbeinite avec ses données cristallographiques

Phosphate	Paramètre de maille (Å)	Volume (Å ³)	Ref
$K_2FeZrP_3O_{12}$	10,0554(3)	1016,71(5)	[110]
$Pb_{1.5}V_2(PO_4)_3$	9,7881(2)	937,77(5)	[111]
$K_2Ti_{1.5}Co_{0.5}(PO_4)_3$	9,9030(2)	971,20(2)	[112]
$K_2Mn_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$	9,8445(2)	954,10(2)	
$K_2FeSn(PO_4)_3$	9,9217(4)	976,00(1)	[113]
$K_2YbSn(PO_4)_3$	10,1583(4)	1048,00(1)	
$PbFe_3O(PO_4)_3$	9,7831(2)	936,33	[114]
$K_{0.845}Rb_{0.743}Ti_{1.707}Co_{0.293}(PO_4)_3$	9,8527(1)	959,46(2)	[115]
$RbMgBaZr(PO_4)_3$	9,8540(3)	956,83(4)	[116]
$PbKTiMg(PO_4)_3$	9,914(1)	974,42(1)	
$RbTiPbMg(PO_4)_3$	9,9090(1)	972,94(2)	
$BaKTiMg(PO_4)_3$	9,954(2)	986,26(3)	
$KMgSrZr(PO_4)_3$	10,165(2)	1060,36(8)	
$BaRbMgTi(PO_4)_3$	10,111(9)	1033,94(3)	
$KMgPbZr(PO_4)_3$	10,106(5)	1032,31(2)	

SrCsMgZr(PO ₄) ₃	10,218(4)	1066,96(4)	
RbMgPbZr(PO ₄) ₃	10,178(3)	1054,46(8)	
KZrBaMg(PO ₄) ₃	10,178(2)	1054,42(1)	
MgRbSrZr(PO ₄) ₃	10,561(3)	1178,01(4)	
PbKFe ₂ (PO ₄) ₃	9,7332(5)	922,08(1)	[117]
KCr ₂ Pb(PO ₄) ₃	9,8325(3)	947,99(1)	
K ₂ LuZr(PO ₄) ₃	10,3528(2)	1109,61(1)	[118]
K ₂ EuZr(PO ₄) ₃	10,324(4)	1100(1)	
K ₂ YbZr(PO ₄) ₃	10,328(4)	1101(1)	
K ₂ ZrPr(PO ₄) ₃	10,306(4)	1094(1)	
K ₂ SmZr(PO ₄) ₃	10,323(4)	1100(1)	
K ₂ HoZr(PO ₄) ₃	10,297(4)	1091(1)	
K ₂ ZrTm(PO ₄) ₃	10,296(4)	1092(1)	
K ₂ ZrDy(PO ₄) ₃	10,271(4)	1083(1)	
K ₂ GdZr(PO ₄) ₃	10,266(4)	1081(1)	
K ₂ ZrY(PO ₄) ₃	10,266(4)	1081(1)	
K ₂ ErZr(PO ₄) ₃	10,249(4)	1077(1)	
Rb ₂ FeZr(PO ₄) ₃	10,1199(2)	1036,40(1)	[119]
Cs ₂ Mg _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	10,2886(9)	1089,10	[120]
Na ₂ FeTi(PO ₄) ₃	9,837(3)	951,9(1)	[121]
Na ₂ CrTi(PO ₄) ₃	9,775(3)	936,3(1)	
K _{1.75} Ti ₂ (PO ₄) ₃	9,8559(6)	957,39(2)	[122]
K ₂ Ti ₂ (PO ₄) ₃	9,8688(6)	961,15(2)	
KcsFeZr(PO ₄) ₃	10,103 (2)	1031 (1)	[123]
K _{1.96} Zr _{1.43} Mn _{0.57} (PO ₄) ₃	10,2106(12)	1064,5(2)	[124]
Hf _{1.47} K _{1.93} Mn _{0.53} (PO ₄) ₃	10,1896(9)	1057,97(2)	
K _{1.822} Nd _{0.822} Zr _{1.178} (PO ₄) ₃	10,3228(2)	1100,00(4)	[125]
K ₂ LuZr(PO ₄) ₃	10,29668(5)	1091,672(2)	
Cs ₂ Mn _{0.5} Zr _{1.5} (PO ₄) ₃	10,3163(1)	1097,93(1)	[126]
K _{1.928} Fe _{0.485} Ti _{1.515} (PO ₄) ₃	9,8592(5)	958,35(8)	[127]
KbaFe ₂ (PO ₄) ₃	9,8732(1)	962,44(1)	[128]
KbaCr ₂ (PO ₄)	9,7890(1)	938,02(1)	[129]
KsrFe ₂ (PO ₄) ₃	9,809(2)	943,8(2)	[130]

$\text{Eu}_{0.805}\text{Cs}_{1.805}\text{Zr}_{1.195}(\text{PO}_4)_3$	10,49690 (2)	1156,60 (2)	[131]
$\text{Zr}_{1.207}\text{Gd}_{0.793}\text{Cs}_{1.793}(\text{PO}_4)_3$	10,4752 (5)	1149,44 (2)	
$\text{Cs}_{1.87}\text{Tb}_{0.87}\text{Zr}_{1.13}(\text{PO}_4)_3$	10,4920 (2)	1155,0 (2)	
$\text{Cs}_{1.67}\text{Dy}_{0.67}\text{Zr}_{1.33}(\text{PO}_4)_3$	10,42900 (2)	1134,30 (2)	
$\text{Cs}_{1.745}\text{Ho}_{0.745}\text{Zr}_{1.255}(\text{PO}_4)_3$	10,43720 (2)	1136,98 (2)	
$\text{Cs}_{1.775}\text{Er}_{0.775}\text{Zr}_{1.225}(\text{PO}_4)_3$	10,4142 (2)	1129,48 (4)	
$\text{Cs}_{1.70}\text{Tm}_{0.70}\text{Zr}_{1.30}(\text{PO}_4)_3$	10,39820 (2)	1124,28 (2)	
$\text{Cs}_{1.515}\text{Yb}_{0.515}\text{Zr}_{1.485}(\text{PO}_4)_3$	10,36160 (2)	1112,45 (2)	
$\text{Cs}_{1.625}\text{Lu}_{0.625}\text{Zr}_{1.375}(\text{PO}_4)_3$	10,38651 (2)	1120,49 (3)	

De nombreux phosphates à structure Langbeinite ont été développés durant cette dernière vingtaine d'années pour être utilisés dans des applications ferroélastiques et électro-optiques [128,129]. D'autres matériaux ont été proposés comme matériaux magnétiques, à savoir : $\text{KFe}_2\text{Sr}(\text{PO}_4)_3$ [130], $\text{K}_2\text{Ti}_{1,5}\text{M}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) [112], $\text{Pb}_{1,5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [111], $\text{BaKCr}_2(\text{PO}_4)_3$ [129], et $\text{KBaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ [128] avec des comportements ferri-, ferro- et antiferro.

Les matériaux réputés luminescents comprennent $\text{K}_2\text{GdZr}(\text{PO}_4)_3$ [118], $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ [132], $\text{KSc}_2\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) [133] et $\text{Nd}^{3+}:\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ [134]. Récemment, $\text{BaKIn}_2(\text{PO}_4)_3$ [135] et $\text{Ba}_3\text{In}_4(\text{PO}_4)_6$ [136] ont été identifiés comme d'excellents matériaux hôtes pour les luminophores à couleur réglable.

Les propriétés électriques ont été étudiées pour des composés $\text{Na}_2\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) qui ont révélé des valeurs d'énergie d'activation spécifiques, telles que $E_a = 0,88$ eV pour le phosphate de fer et 1,40 eV pour le phosphate de chrome [121]. À une température de 800°C, une conductivité relativement faible de $\sigma = 1,19 \cdot 10^{-3}$ S/cm a été observée pour le composé $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ [118].

Chapitre II. Synthèse, étude structurale, propriétés optiques et magnétiques de nouveaux orthophosphates $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Une partie des résultats obtenus dans ce chapitre a été publiée dans un journal international dont la référence est:

A novel phosphate with CoII square planar coordination, $\text{BaCo}_{0.5}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$: structural and magnetic features.

*F. Alloun, M. Hadouchi, S. El Arni, A. Assani, M. Saadi, M. El Marssi, A. Lahmar, L. El Ammari
Dalt. Trans. (2024).*

<https://doi.org/10.1039/D3DT03539E>

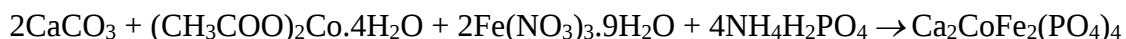
Introduction

Au sein de notre Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM), des travaux de recherche portant sur l'investigation des quaternaires $MO/(A_2O)-CoO-Fe_2O_3-P_2O_5$ ($M = Sr, Ba, Pb$; $A = Na, Ag, K$ et Rb) et en utilisant aussi bien la méthode de synthèse hydrothermale que la méthode de diffusion à l'état solide ont été menés avec succès par Adam Bouraima et col [137–142]. Ces travaux ont abouti à l'élaboration et la caractérisation structurale de nouveaux phosphates à charpente ouverte à tunnels ou à feuillets : $PbCo_3(HPO_4)(PO_4)_2$, $M(A_2)Co_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Sr, Ba, Pb$; $A = Na, Ag$) apparentés à la fameuse structure $\alpha-CrPO_4$ en plus des phosphates type zéolitique $ACoFe(PO_4)_2$ ($A' = K, Rb$).

Dans la continuité de cette investigation, le présent travail vise à élaborer de nouveaux phosphates caractérisés par le rapport molaire $M : Co : Fe : P = 2 : 1 : 2 : 4$, au sein du quaternaire $MO-CoO-Fe_2O_3-P_2O_5$ ($M = Ca, Ba, Sr$ et Pb). Ces travaux ont été couronné par l'élaboration des orthophosphates $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$ et $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$ dont les conditions de synthèse, les résultats de la détermination structurale, la caractérisation par spectroscopies infrarouge et RAMAN et par microscope électronique à balayage couplée à l'EDS ainsi que leurs propriétés optiques seront développées dans la suite de ce chapitre. Également, le comportement magnétique du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$ a été mis en évidence.

II-1. Synthèse des cristaux du phosphate $Ca_2CoFe_2(PO_4)_4$

Le nouveau phosphate $Ca_2MgFe_2(PO_4)_4$ a été élaboré sous forme de monocristaux par la méthode de fusion directe, à partir des quantités stœchiométriques de $CaCO_3$ (Fisher Chemical 98%), $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$ ($\geq 99.0\%$, Merck), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ($\geq 98.0\%$, Analar) et $NH_4H_2PO_4$ ($\geq 99.6\%$, Acros Organics) selon l'équation de la réaction :



Dans un bécher, ces réactifs ont été dissous dans l'eau distillée en présence de 2ml de HNO_3 (l'ajout de HNO_3 est utilisé pour s'assurer de la dissolution totale de $CaCO_3$). La solution ainsi obtenue est portée à $80^\circ C$ sous agitation pendant une nuit. Après séchage, le résidu est mis dans un creuset en porcelaine pour subir des prétraitements à $200^\circ C$, $300^\circ C$ et $400^\circ C$ entrecoupés de broyage.

Après ces prétraitements, le mélange réactionnel est porté à la fusion dans un creuset en platine à $1080^\circ C$ et est maintenu à cette température pendant 1h avant d'être refroidi à $880^\circ C$ à une

vitesse de 5°C /h. Le refroidissement de 880°C jusqu'à la température ambiante est assuré par inertie du four. Ce protocole de croissance cristalline est illustré dans la **figure II-1**

Au terme de la croissance cristalline, l'observation à l'aide d'une binoculaire a confirmé l'existence des cristaux de couleur marron transparente de forme parallélépipédique.

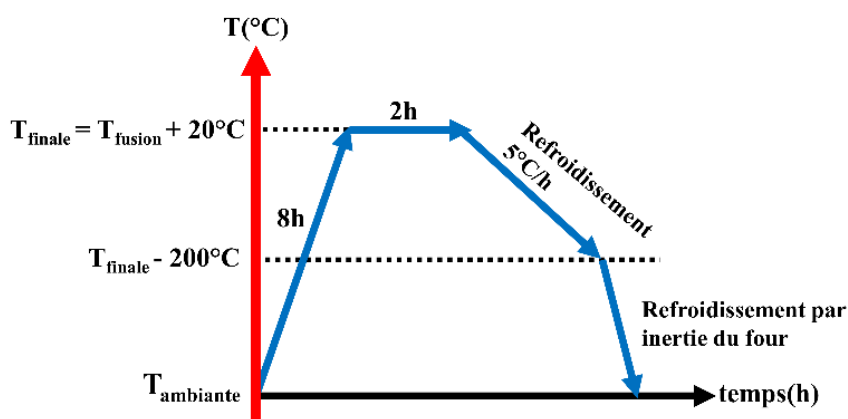


Figure II- 1- Protocol adopté lors de la croissance cristalline

II-1-1. Étude structurale du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

L'un des cristaux obtenus de bonne qualité (**Figure II-2**), a été sélectionné et monté sur une fine fibre de verre pour être testé et vérifier l'absence de macle afin de déterminer les paramètres de maille via un diffractomètre de type Bruker D8 Venture Super DUO équipé du détecteur de surface PHOTON100 CMOS et du rayonnement monochromatique $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) appartenant à la plate-forme de la Faculté des sciences de Rabat.

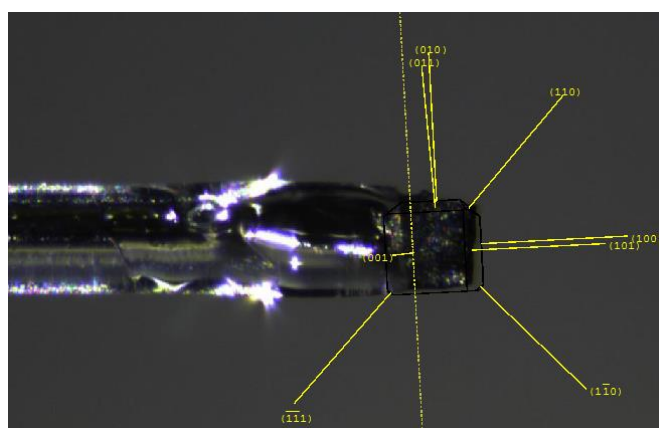


Figure II- 2- Image du cristal avec les faces indexées

Un test préliminaire a été effectué afin de déterminer les paramètres de la maille et le groupe d'espace, et d'en évaluer la qualité du cristal choisi. Les paramètres de mailles obtenus sont confrontés à ceux présents dans la base de données de cristallographie (COD).

Le logiciel APEX3 [143] a été employé pour la collecte des données et la correction d'absorption a été effectuée par la méthode semi-empirique à balayage multiple à l'aide du logiciel SADABS [144]. Les intensités intégrées sont corrigées de polarisation et de facteurs de Lorentz via le programme SAINT [145].

Les conditions d'enregistrement des données cristallographiques sont indiquées dans le tableau II-1. La réduction des données et les corrections d'intensité pour ce phosphate ont mené à un total de 84506 réflexions observées, dans lesquelles 3486 sont indépendantes et 3430 réflexions ont des intensités $I > 2\sigma(I)$.

Tableau II-1- Données cristallographiques et détails des collectes des intensités de $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$
Système, groupe d'espace	Orthorhombique, <i>Pbca</i>
a, b, c (Å)	9,3148 (4), 8,7659 (4), 29,3867 (2)
V (Å ³)	2399,50 (2)
Z	8
Masse Molaire	630,6648 (g/mol)
Taille du cristal (mm)	0,31 x 0,23 x 0,26
μ (mm ⁻¹)	5,24
Type de radiation	Mo K α
Collecte des données	
Diffractomètre	Bruker D8 VENTURE Super DUO
Réflexions mesurées	84506
Réflexions uniques	3486
Réflexions à $I \geq 2\sigma(I)$	3430
R _{int}	0,033
Espace réciproque mesuré	$h = -13 \rightarrow 9$ $k = -12 \rightarrow 12$ $l = -41 \rightarrow 41$
Domaine de θ (°)	$\theta_{\min} = 2.6^\circ$, $\theta_{\max} = 30.0^\circ$

II-1-2. Résolution et affinement structurale du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

La structure cristalline de ce nouveau phosphate a été résolue dans une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace $Pbca$ en utilisant le programme SHELXS 2013 [146] et a été affinée par le programme SHELXL-2013 de Sheldrick [147]. Tous ces programmes sont intégrés dans l'interface de WinGX [148]. Les atomes de calcium, cobalt, fer et phosphore sont localisés à travers la méthode directe. La synthèse de Fourier différence nous a permis de repérer les 16 atomes d'oxygène. Après plusieurs cycles d'affinement de tous les atomes, ainsi que leur taux d'occupation, nous avons abouti à une composition stœchiométrique et de faibles valeurs des facteurs de reliabilités, attestant de la bonne qualité d'affinement (Tableau II-2).

Tableau II-2- Résultats d'affinement structural de $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Résultats d'affinement		
Facteurs :	R	0,026
	wR	0,065
	S	1,22
Nombre de réflexions		6575
Nombre de paramètres affinés		229
Densité résiduelle ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,60$	
	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,91$	

Les positions des atomes et les facteurs des déplacements isotropes équivalents et anisotropes du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ sont regroupées dans les tableaux II-3 et II-4.

Tableau II-3- Coordonnées atomiques et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents du $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Atome	x	y	z	U_{iso}
Fe1	0,6448 (4)	0,6107 (4)	0,1963 (2)	0,0048 (8)
Fe2	0,6978 (4)	0,5460 (4)	0,0435 (2)	0,0085 (9)
Co	0,3325 (4)	0,7718 (4)	0,1294 (2)	0,0125 (9)
P1	0,3591 (7)	0,8139 (7)	0,2359 (2)	0,0043 (2)
P2	0,4478 (7)	0,0057 (2)	0,1194 (2)	0,4432 (7)
P3	0,8845 (7)	0,4130 (7)	0,1326 (2)	0,0057 (2)
P4	0,4072 (7)	0,7348 (7)	0,0157 (2)	0,0074 (2)
Ca1	1,0346 (5)	0,6666 (6)	0,1906 (2)	0,0078 (2)
Ca2	0,3912 (6)	1,0833 (7)	0,0619 (2)	0,0142 (2)
O1	0,2666 (2)	0,7749 (2)	0,1947 (6)	0,0100 (3)
O2	0,3664 (2)	0,9881 (2)	0,2437 (6)	0,0074 (3)
O3	0,3029 (2)	0,7380 (2)	0,2792 (6)	0,0076 (3)
O4	0,5122 (2)	0,0092 (3)	0,2298 (6)	0,7516 (2)
O5	0,5166 (2)	0,4581 (2)	0,1666 (6)	0,0101 (3)
O6	0,5508 (2)	0,4685 (3)	0,0805 (7)	0,0197 (5)
O7	0,3924 (2)	0,2769 (2)	0,1164 (6)	0,0097 (3)
O8	0,3193 (2)	0,5505 (2)	0,1147 (7)	0,0139 (4)
O9	1,0453 (2)	0,4607 (2)	0,1359 (7)	0,0140 (4)
O10	0,8125 (2)	0,5077 (2)	0,1693 (7)	0,0111 (4)
O11	0,8767 (3)	0,2413 (2)	0,1401 (7)	0,0185 (4)
O12	0,8395 (3)	0,4560 (3)	0,0846 (7)	0,0209 (5)
O13	0,3594 (2)	0,8123 (2)	0,0596 (7)	0,0129 (4)
O14	0,5671 (2)	0,6966 (2)	0,0143 (8)	0,0153 (4)
O15	0,3819 (2)	0,8518 (2)	-0,0230 (7)	0,0158 (4)
O16	0,3100 (2)	0,5946 (2)	0,0079 (6)	0,0097 (3)

Tableau II-4- Valeurs de déplacements atomiques anisotropes ($\text{\AA}^2$) dans $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0,0039 (2)	0,0054 (2)	0,0051 (2)	0,0000 (2)	-0,0001 (2)	-0,0005 (2)
Fe2	0,0069 (2)	0,0109 (2)	0,0076 (2)	0,0004 (2)	0,0002 (2)	0,0009 (2)
Co	0,0147 (2)	0,0132 (2)	0,0096 (2)	-0,0052 (2)	0,0016 (2)	-0,0037 (2)
P1	0,0040 (2)	0,0045 (3)	0,0044 (2)	0,0000 (2)	0,0001 (2)	-0,0001 (2)
P2	0,0049 (3)	0,0064 (2)	0,0057 (3)	-0,0002 (2)	-0,0017 (2)	0,0004 (2)
P3	0,0061 (3)	0,0052 (3)	0,0059 (3)	0,0011 (2)	0,0011 (2)	0,0008 (2)
P4	0,0076 (3)	0,0057 (3)	0,0089 (3)	0,0004 (2)	0,0015 (2)	-0,0010 (2)
Ca1	0,0071 (2)	0,0089 (2)	0,0073 (2)	0,00005 (2)	0,0004 (2)	-0,0006 (2)
Ca2	0,0145 (3)	0,0153 (3)	0,0129 (2)	-0,0041 (2)	0,00042 (19)	-0,0043 (2)
O1	0,0084 (8)	0,0139 (9)	0,0076 (8)	-0,0024 (7)	-0,0017 (6)	-0,0015 (7)
O2	0,0108 (8)	0,0041 (7)	0,0074 (8)	-0,0007 (6)	0,0003 (6)	-0,0005 (6)
O3	0,0063 (7)	0,0094 (8)	0,0072 (8)	-0,0024 (6)	0,0010 (6)	0,0019 (6)
O4	0,0061 (8)	0,0107 (8)	0,0108 (8)	0,0035 (7)	0,0020 (6)	0,0001 (7)
O5	0,0108 (8)	0,0110 (8)	0,0086 (8)	-0,0030 (7)	-0,0043 (7)	0,0004 (7)
O6	0,0180 (2)	0,0267 (2)	0,0143 (9)	-0,0083 (9)	0,0089 (8)	-0,0019 (8)
O7	0,0112 (8)	0,0080 (8)	0,0099 (8)	-0,0041 (7)	-0,0005 (7)	-0,0007 (6)
O8	0,0113 (9)	0,0139 (9)	0,0165 (9)	0,0041 (7)	-0,0040 (7)	-0,0001 (7)
O9	0,0069 (8)	0,0150 (9)	0,0200 (10)	-0,0006 (7)	0,0037 (7)	-0,0072 (8)
O10	0,0089 (8)	0,0115 (8)	0,0130 (8)	0,0019 (7)	0,0041 (7)	-0,0039 (7)
O11	0,0397 (2)	0,0061 (8)	0,0096 (9)	0,0005 (9)	0,0073 (9)	0,0014 (7)
O12	0,0267 (2)	0,0257 (2)	0,0104 (9)	0,0114 (2)	-0,0032 (8)	0,0029 (8)
O13	0,0155 (9)	0,0129 (9)	0,0103 (8)	0,0007 (7)	0,0038 (7)	-0,0044 (7)
O14	0,0073 (8)	0,0144 (9)	0,0241 (2)	0,0003 (7)	0,0022 (7)	-0,0025 (8)
O15	0,0155 (9)	0,0133 (9)	0,0184 (2)	0,0030 (8)	0,0044 (8)	0,0072 (8)
O16	0,0106 (8)	0,0076 (8)	0,0111 (8)	-0,0017 (7)	0,0003 (7)	-0,0017 (6)

II-1-3. Description structurale du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

La détermination structurale du nouveau phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ a permis la mise en évidence de vingt-cinq atomes indépendants dans la maille (2Ca, Co, 2Fe, 4P et 16O).

Le tableau II-5 rassemble les distances interatomiques et les angles de liaisons de ce phosphate. Le modèle structural a été validé en calculant les valences des liaisons des différents cations présents dans la structure (tableau II-5) à l'aide du programme Bond-Str intégré au logiciel "Fullprof" 2018 [149].

Tableau II-5- Distances interatomiques, angles (Å, °) et valence de liaison (VL) dans la structure de $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Atome	Distance P1—O (Å)			
P1	P1—O1	1,525 (2)	P1—O3	1,528 (2)
	P1—O4	1,537 (2)	P1—O2	1,545 (2)
	VL (P1) ⁵⁺ = 5,00 (2)			
	Angle (°) O—P1—O			
	O1—P1—O4	110,6 (8)	O3—P1—O4	105,0 (8)
	O1—P1—O2	111,4 (8)	O3—P1—O2	108,7 (7)
	O1—P1—O3	111,7 (8)	O4—P1—O2	109,1 (8)
P2	Distance P2—O (Å)			
	P2—O6	1,508 (2)	P2—O8	1,528 (2)
	P2—O5	1,535 (2)	P2—O7	1,549 (2)
	VL (P2) ⁵⁺ = 5,06 (2)			
	Angle (°) O—P2—O			
	O5—P2—O8	110,8 (9)	O6—P2—O7	107,9 (9)
	O5—P2—O6	114,0 (9)	O6—P2—O8	109,9 (2)
P3	Distance P3—O (Å)			
	P3—O10	1,517 (2)	P3—O11	1,524 (2)
	P3—O12	1,519 (2)	P3—O9	1,558 (2)
	VL (P3) ⁵⁺ = 5,07(2)			
	Angle (°) O—P3—O			
	O10—P3—O12	113,8 (9)	O12—P3—O9	104,8 (2)
	O10—P3—O11	114,6 (9)	O11—P3—O9	107,6 (2)
P4	Distance P4—O (Å)			
	P4—O13	1,524 (2)	P4—O16	1,544 (2)
	P4—O14	1,527 (2)	P4—O15	1,550 (2)

	VL (P4)⁵⁺ = 4,98(2)			
	Angle (°) O—P4—O			
	O13—P4—O15	106,4 (9)	O16—P4—O15	109,0 (9)
	O13—P4—O14	113,9 (9)	O16—P4—O14	113,3 (8)
	O13—P4—O16	108,1 (8)	O15—P4—O14	105,8 (9)
Co	Distance Co—O (Å)			
	Co—O8	1,992 (2)	Co—O13	2,099 (2)
	Co—O1	2,014 (2)	Co—O7 ^{vii}	2,130 (2)
	Co—O9 ⁱⁱ	2,018 (2)		
	VL (Co)²⁺ = 1,97(4)			
	Angle (°) O—Co—O			
	O1—Co—O13	164,9 (6)	O13—Co—O8	87,7 (6)
	O1—Co—O9 ⁱⁱ	94,1 (6)	O13—Co—O7 ^{vii}	86,4 (6)
	O1—Co—O8	101,6 (6)	O8—Co—O7 ^{vii}	85,4 (6)
	O1—Co—O7 ^{vii}	82,5 (5)	O8—Co—O9 ⁱⁱ	148,8 (6)
	O13—Co—O9 ⁱⁱ	83,5 (6)	O9 ⁱⁱ —Co—O7 ^{vii}	123,6 (6)
Fe1	Distance Fe1—O (Å)			
	Fe1—O10	1,970 (2)	Fe1—O4	2,006 (2)
	Fe1—O3 ⁱ	1,983 (2)	Fe1—O11 ⁱⁱ	2,018 (2)
	Fe1—O5	1,994 (2)	Fe1—O2 ⁱⁱⁱ	2,068 (2)
	VL (Fe1)³⁺ = 3,08(6)			
	Angle (°) O—Fe1—O			
	O5—Fe1—O3 ⁱ	168,9 (6)	O3 ⁱ —Fe1—O10	89,3 (6)
	O5—Fe1—O4	104,9 (6)	O3 ⁱ —Fe1—O11 ⁱⁱ	92,9 (7)
	O5—Fe1—O2 ⁱⁱⁱ	89,6 (5)	O4—Fe1—O11 ⁱⁱ	89,5 (7)
	O5—Fe1—O10	89,5 (6)	O4—Fe1—O2 ⁱⁱⁱ	82,5 (5)
	O5—Fe1—O11 ⁱⁱ	87,9 (6)	O10—Fe1—O11 ⁱⁱ	90,5 (7)
	O3 ⁱ —Fe1—O4	86,1 (6)	O10—Fe1—O2 ⁱⁱⁱ	98,3 (6)
	O3 ⁱ —Fe1—O2 ⁱⁱⁱ	91,2 (5)		
Fe2	Distance Fe2—O (Å)			
	Fe2—O6	1,875 (2)	Fe2—O14	1,991 (2)
	Fe2—O16 ^v	1,948 (2)	Fe2—O15 ^{vi}	2,026 (2)
	Fe2—O12	1,956 (2)		

	VL (Fe2)³⁺ = 2,935(8)			
	Angle (°) O—Fe2—O			
	O16 ^v —Fe2—O12	104,4 (7)	O12—Fe2—O6	89,2 (8)
	O16 ^v —Fe2—O15 ^{vi}	94,7 (7)	O12—Fe2—O15 ^{vi}	79,8 (7)
	O16 ^v —Fe2—O14	93,7 (6)	O14—Fe2—O6	92,5 (8)
	O16 ^v —Fe2—O6	101,1 (7)	O14—Fe2—O15 ^{vi}	95,5 (6)
Ca1	Distance Ca1—O (Å)			
	Ca1—O1 ^{xii}	2,363 (2)	Ca2—O13 ^{vii}	3,081 (2)
	Ca1—O2 ^x	2,395 (2)	Ca1—Co1 ^{xii}	3,433 (1)
	Ca1—O3 ⁱ	2,415 (2)	Ca1—O10	2,570 (2)
	Ca1—O5 ⁱⁱ	2,695 (2)	Ca2—O14 ^{xi}	2,981 (2)
	Ca1—O4 ⁱ	2,463 (2)	Ca1—O9	2,418 (2)
	Ca1—O7 ⁱⁱ	2,481 (2)		
	VL (Ca1)²⁺ = 2,09(4)			
Ca2	Distance Ca2—O (Å)			
	Ca2—O7 ^{ix}	2,336 (2)	Ca2—O9 ⁱⁱ	2,498 (2)
	Ca2—O13	2,394 (2)	Ca2—O8 ^{vi}	2,519 (2)
	Ca2—O16 ^{vi}	2,457 (2)	Ca2—O12 ⁱⁱ	2,825 (3)
	Ca2—O15 ^x	2,469 (2)	Ca2—O14 ^x	2,980 (2)
	Ca2—O13 ^{vi}	3,080 (2)		
	VL (Ca2)²⁺ = 1,88(3)			

Codes de symétrie : (i) $x+1/2, y, -z+1/2$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, z$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $x-1/2, y, -z+1/2$; (v) $-x+1, -y+1, -z$; (vi) $x+1/2, -y+3/2, -z$; (vii) $-x+1/2, y+1/2, z$; (viii) $-x+1/2, y-1/2, z$; (ix) $x-1, y, z$; (x) $-x+3/2, y-1/2, z$; (xi) $-x+1, -y+2, -z$; (xii) $x+1, y, z$; (xiii) $x, y+1, z$; (xiv) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (xv) $x, y-1, z$; (xvi) $x-1/2, -y+3/2, -z$.

Les quatre atomes de phosphore de cette structure adoptent une géométrie tétraédrique (**Figure II-3**), avec des distances P—O qui évoluent entre 1,528 Å à 1,545 Å pour P(1), entre 1,508 Å et 1,549 Å pour P(2), entre 1,517 Å et 1,558 Å pour P(3) et entre 1,524 Å et 1,551 Å pour P(4). Ces distances ainsi que les angles O – P – O dans les quatre tétraèdres PO₄ (Tableau II- 1) sont en bon accord avec celles et ceux mentionné(e)s dans la littérature [150].

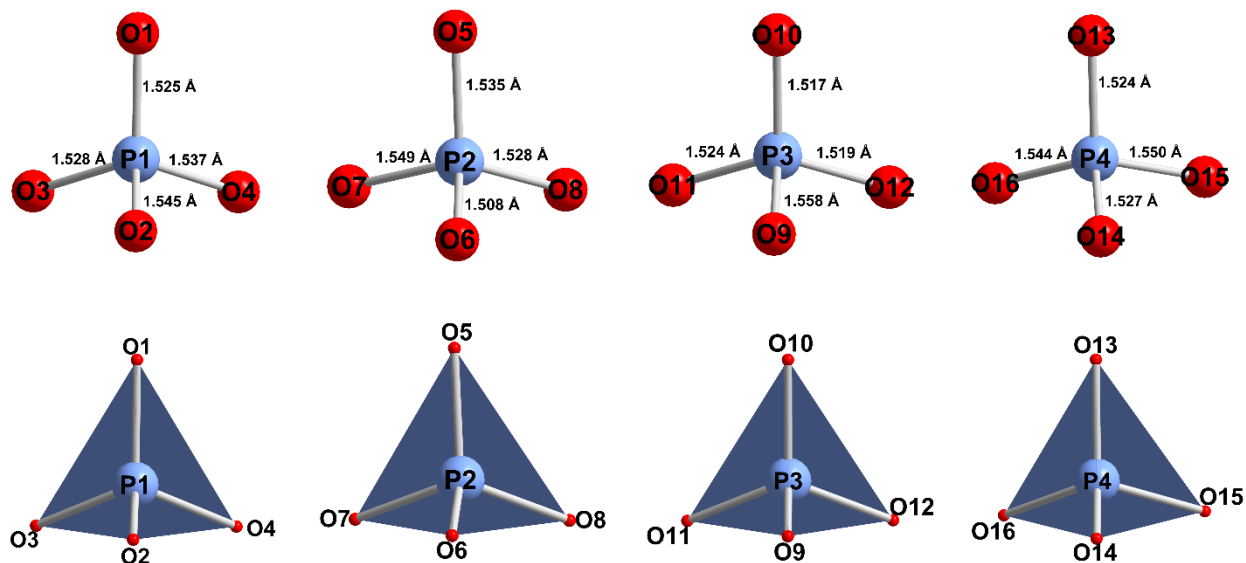


Figure II- 3-Environnement des phosphores P1, P2, P3 et P4 dans $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Quant à l'atome Co, il est entouré de cinq atomes d'oxygène, CoO_5 , pour former environnement bipyramide à base triangulaire caractérisé par des distances Co-O comprises entre 1,992 Å et 2,130 Å et une distance moyenne de 2,048 Å (Tableau II- 5 et **Figure II-4**).

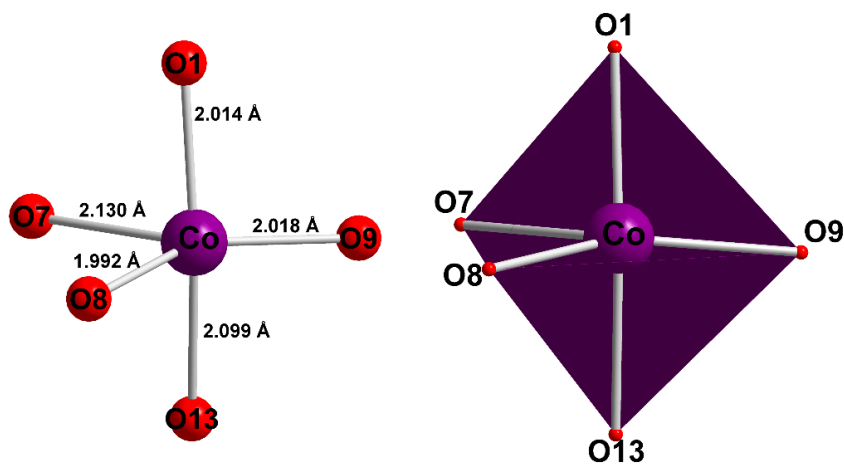


Figure II- 4- Environnement bipyramidal à base triangulaire de l'atome de cobalt dans $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

L'atome Fe(1) est entouré de six oxygènes pour former un environnement octaédrique déformé avec des distances Fe (1) – O comprises entre 1,971 Å et 2,067 Å. Le deuxième de fer, Fe(2), est entouré de cinq oxygènes dont les distances Fe – O varient de 1,877 Å à 2,026 Å. Les

distances et les angles O-Fe(2)-O dans ce polyèdre (Tableau II- 2) attestent d'un environnement pyramidale à base rectangulaire (**Figure II-5**).

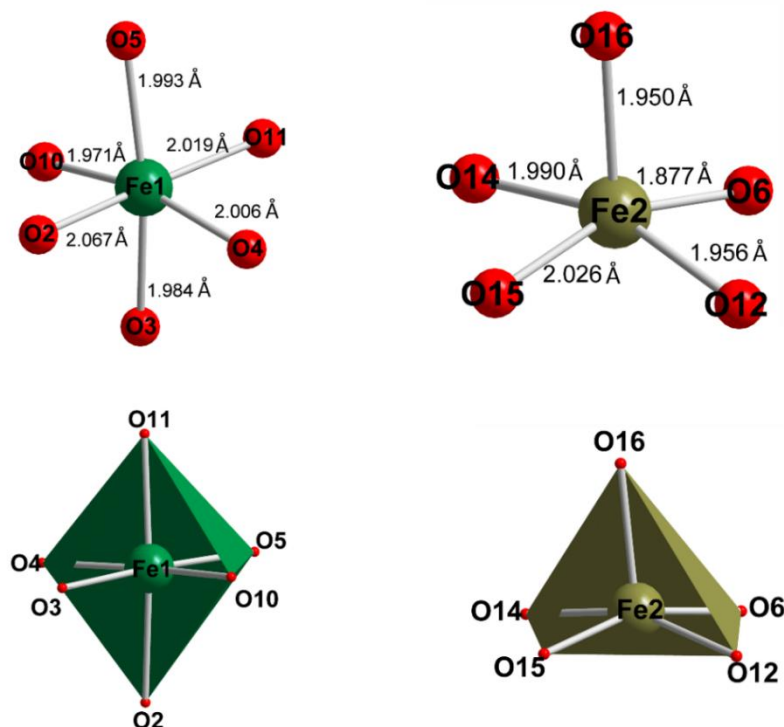


Figure II- 5- Environnement octaédrique et pyramidale à base rectangulaire des atomes de Fe(1) et Fe(2) respectivement dans le phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

L'atome Ca(1) de ce phosphate est entouré par huit atomes d'oxygène, avec des distances Ca(1)–O variant entre 2,363 Å et 2,693 Å, tandis que Ca(2) est entouré par sept anions O^{2-} , où les distances Ca(2)–O sont comprises entre 2,336 Å et 2,825 Å comme le montre la **Figure II-6**.

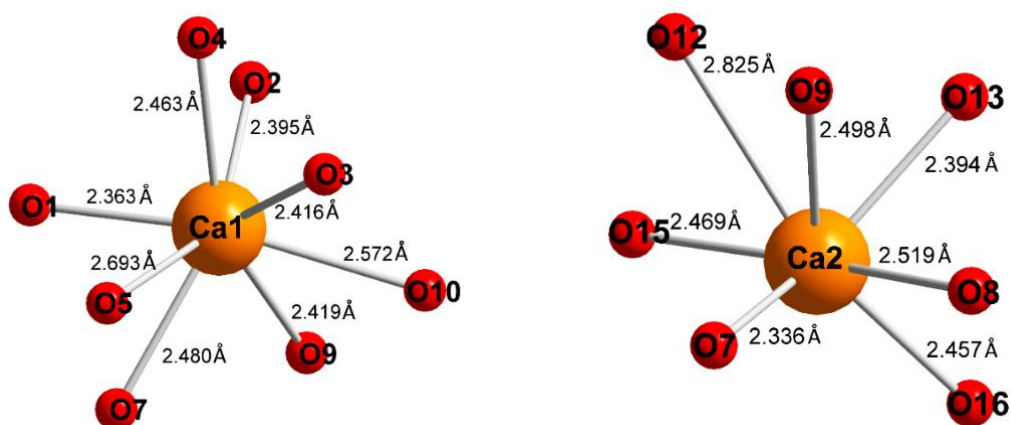


Figure II- 6- Coordination des atomes de calcium, Ca(1) et Ca(2), dans $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Dans la structure de ce phosphate, quatre polyèdres $\text{Fe}(2)\text{O}_5$ et quatre tétraèdres $\text{P}(4)\text{O}_4$ s'alternent en mettant en commun des sommets pour former un premier type d'anneau à 8 polyèdres (dénové $1^{\text{er}}\text{A-8Po}$) (**Figure II-7**).

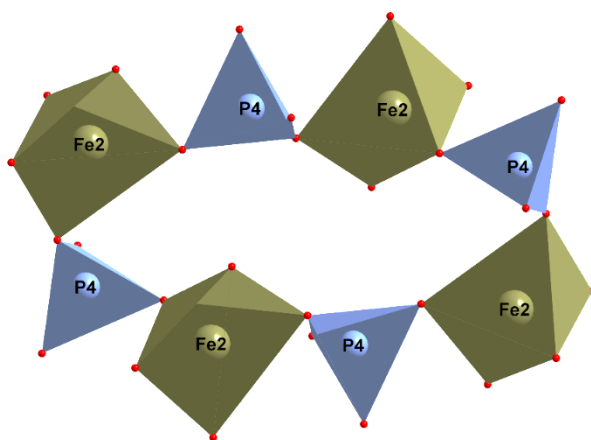


Figure II- 7-Projection du 1^{ere} type d'anneau à 8 polyèdres

Un anneau ($1^{\text{er}}\text{A-8Po}$) est entouré de 8 autres du même type dont quatre s'orientent dans le même sens (anneau 1, 3, 5 et 7) alors que les quatre autres lui sont perpendiculaires (anneau 2, 4, 6 et 8) (**Figure II-8a**). La connexion de ces anneaux est assurée par la mise en commun de sommets entre le tétraèdre $\text{P}(4)\text{O}_4$ d'un anneau et le polyèdre $\text{Fe}(2)\text{O}_5$ de celui adjacent. Une telle configuration conduit à la formation d'un premier type de feuillet parallèle au plan $(\vec{a}, \vec{b})$ (**Figure II-8a**). Ces feuillets sont situés au voisinage de $z = 0$, $z = 0.5$ et à $z=1$ (**Figure II-8b**).

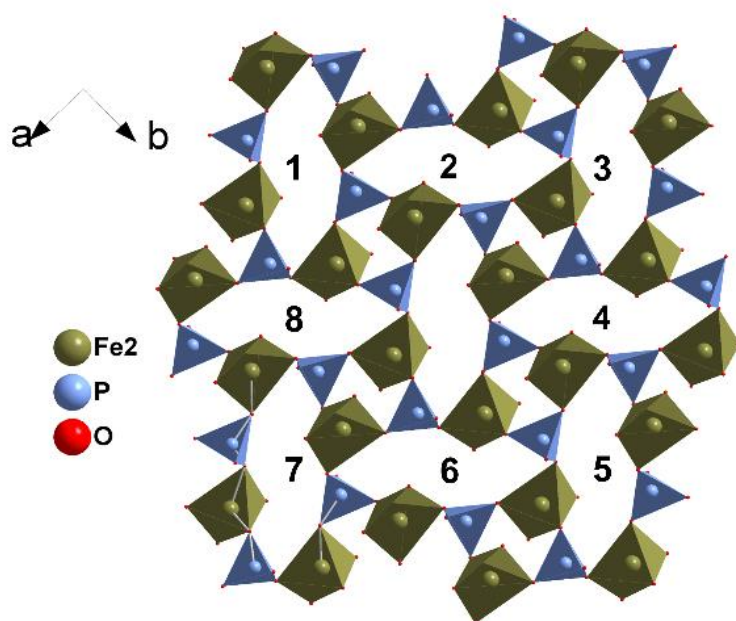


Figure II- 8a- Projection du premier type de feuillet dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$

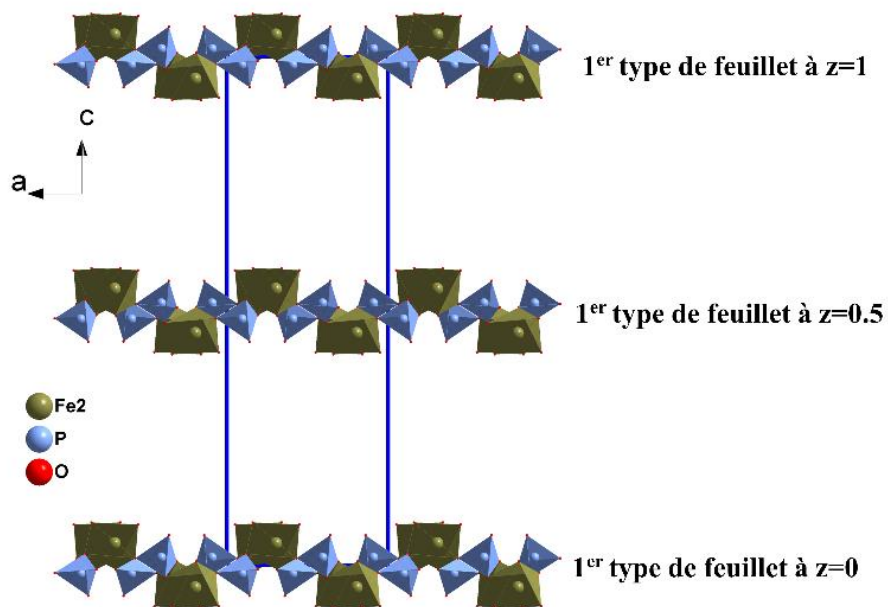


Figure II- 8b- Projection des feuillets de 1^{er} type dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{c}$)

De même, la connexion via la mise en commun de sommets des polyèdres Fe(1)O₆, Co(1)O₅, P(2)O₄ et P(3)O₄, disposés suivant la séquence Fe(1)O₆-P(2)O₄-Co(1)O₅-P(2)O₄-Co(1)O₅-P(3)O₄-Fe(1)O₆-P(3)O₄, permet de construire un deuxième type d'anneau à 8 polyèdres (2^{ème}A-8Po) (**Figure II-9**).

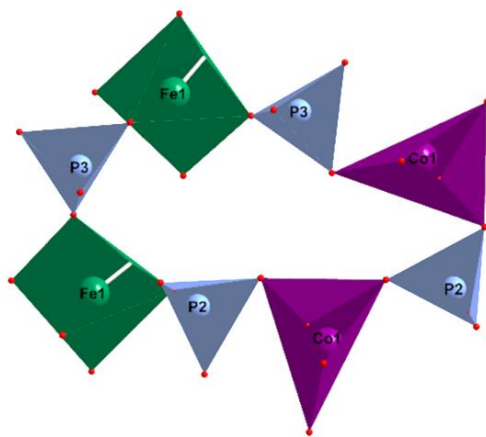


Figure II- 9- Deuxième type d'anneau à 8 polyèdres

L'anneau (2^{ème}A-8Po) est connecté à huit anneaux identiques pour conduire à un deuxième feuillet parallèle au plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) (**Figure II-10**). S'empilant suivant l'axe $\vec{c}$, ces feuillets sont situés au voisinage de $z \sim 0,15$; $0,35$; $0,65$ et $0,85$ comme l'illustre la **figure II-11**.

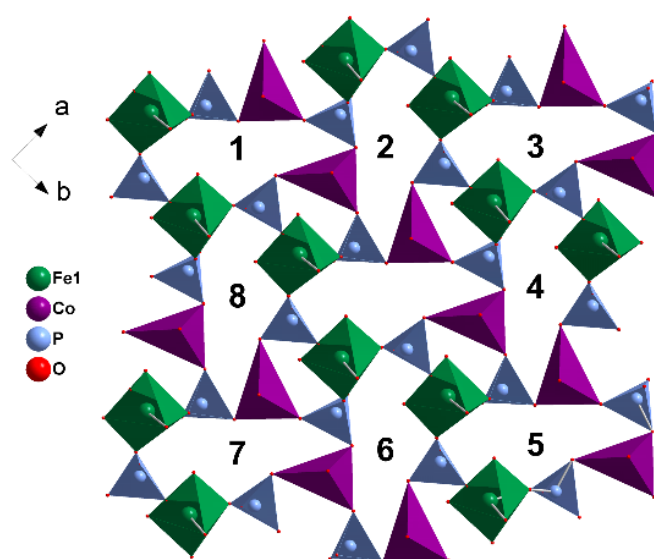


Figure II- 10- Projection du deuxième type de feuillet dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$

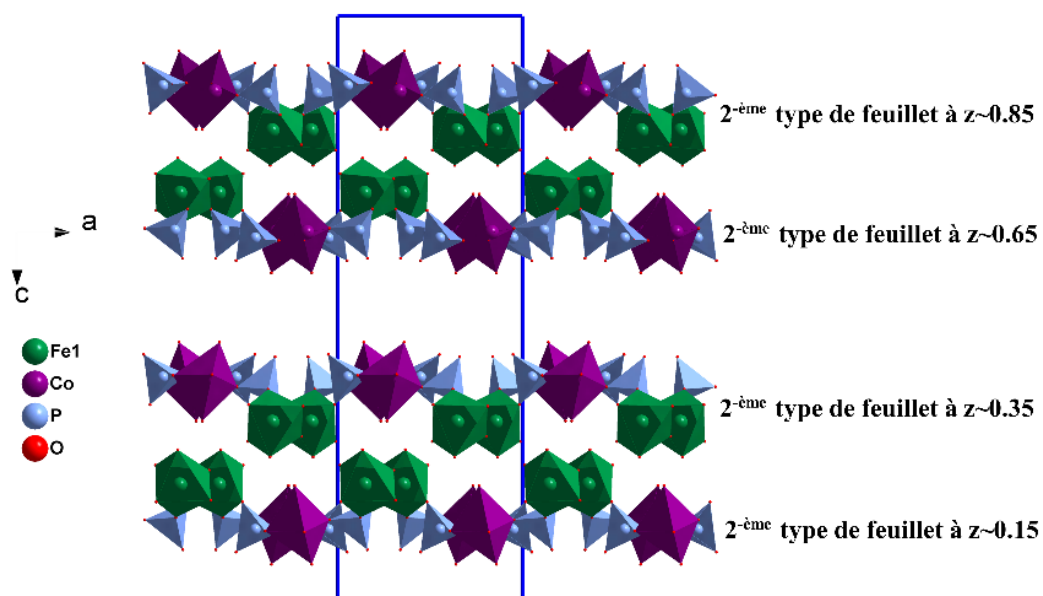


Figure II- 11- Projection des feuillets de 2ème type dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$

Ces deux types de feuillets sont reliés entre eux par les tétraèdres $P(1)O_4$ pour former des doubles feuillets parallèles au plan $(\vec{a}, \vec{b})$ (**Figure II-12**).

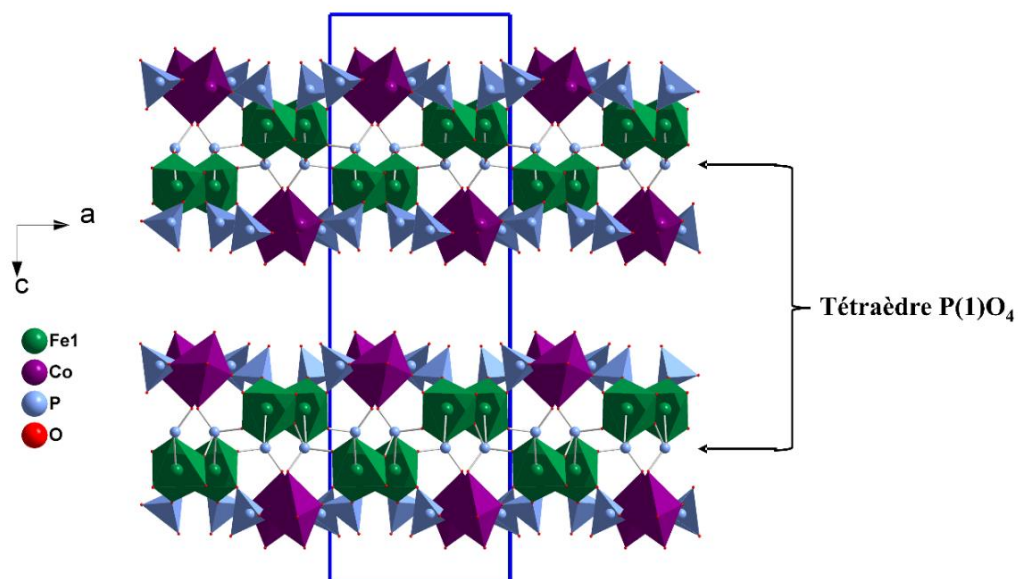


Figure II- 12- Empilement du double feuillet (2ème type) dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$

Chaque tétraèdre $P(4)O_4$ appartenant au premier type de feuillet vient partager un de ses sommets avec celui du polyèdre $Fe(2)O_5$ du double feuillet pour conduire à la formation d'un charpente tridimensionnelle libérant des cavités où viennent se loger les atomes de $Ca(1)$ et $Ca(2)$ (**Figure II-12**). Précisons que les atomes $Ca(1)$ sont localisés dans l'espace vide engendré au sein du double feuillet alors que les atomes de $Ca(2)$ occupent l'espace crée par la connexion du premier type de feuillet avec le double feuillet (**Figure II-13**).

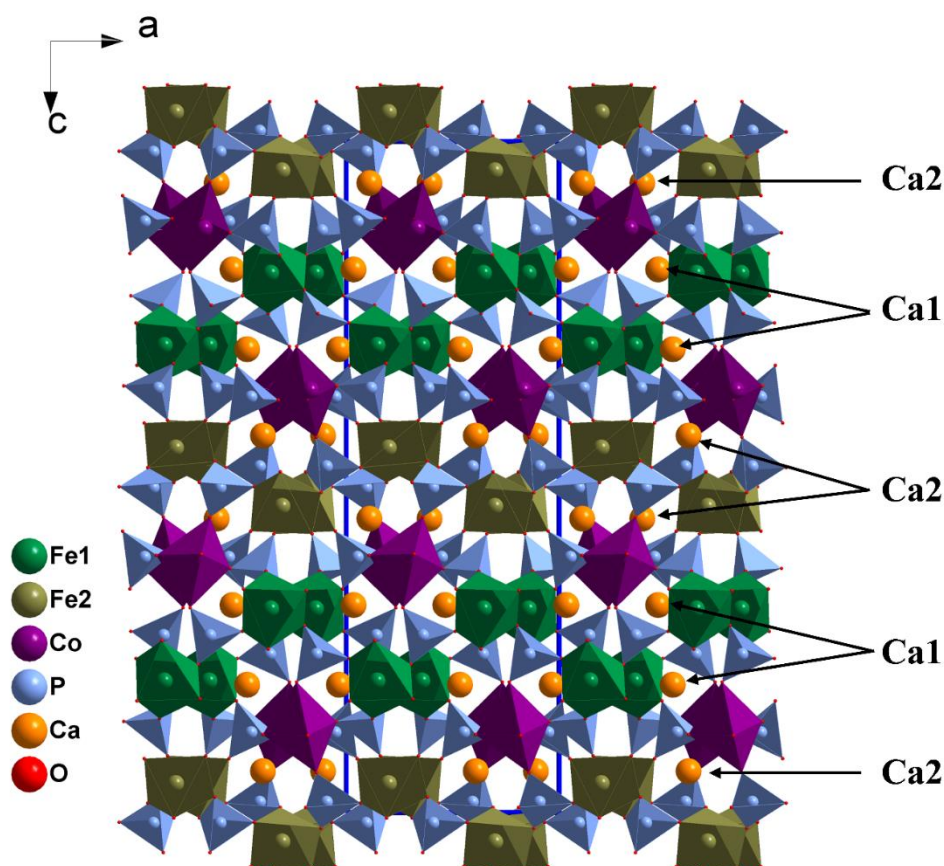


Figure II- 13- Projection de la structure cristalline du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$

Le phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ est isotype de $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$ [88] rapporté précédemment par notre équipe du Laboratoire du Chimie Applique des Matériaux. Ces deux phosphates cristallisent dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace Pbca et les paramètres de maille cristalline : pour $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$: $a = 9,3148 (4) \text{ \AA}$, $b = 8,7659 (4) \text{ \AA}$ et $c = 29,3867 (2) \text{ \AA}$ et pour $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$: $a = 9,3357 (7) \text{ \AA}$, $b = 8,7340 (6) \text{ \AA}$ et $c = 29,422 (2) \text{ \AA}$. Un désordre cationique est toutefois observé dans le phosphate $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_4$. Ainsi, les atomes Co et Fe occupent totalement leurs sites dans le phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, alors que les atomes de Mg et de Fe départagent le même site avec un taux d'occupation de 75% pour l'un et 25% pour l'autre (Dans le site de Mg : taux d'occupation : $\text{Mg/Fe} = 0,75/0,25$ et dans le site de Fe : taux d'occupation $\text{Fe/Mg} = 0,75/0,25$).

II-1-4. Synthèse et caractérisations de la forme polycristalline du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

II-1-4-1. Synthèse de la forme polycristallines de $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Après l'étude structural sur monocristal du nouveau phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, sa forme pulvérulente a été synthétisée par la méthode Citrate-gel. Les quantités stœchiométriques des précurseurs $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Analar NORMA), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Merck) et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, ACS reagent) sont dissout dans l'eau distillée. L'acide citrique (AC), utilisé comme agent complexant dans un rapport de $(\text{Ca}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) : \text{AC} = 1 : 3$, est, ensuite, ajouté à ce mélange réactionnel sous agitation, jusqu'à la formation d'une première solution transparente.

Une deuxième solution, préparée en dissolvant le dihydrogénophosphate d'ammonium dans l'eau distillée est versée goutte à goutte à la première solution sous agitation. Au terme de cette étape, le mélange résultant est porté à évaporation sur une plaque chauffante pendant une nuit jusqu'à l'obtention d'un gel. Après séchage, ce gel a, ensuite, subi des traitements thermiques entrecoupés d'un broyage dans un mortier d'agate. La forme pulvérulente pure de ce phosphate est obtenue après traitement thermique à 740°C pendant 36 h.

II-1-4-2. Caractérisation de la forme polycristallines par diffraction de rayons X

L'analyse de la phase $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ par diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée à température ambiante à l'aide du diffractomètre Shimadzu XRD-6000, de géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) avec une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. La collecte des données a été effectuée dans un intervalle de 2θ allant de 10° à 100° avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 15s par pas.

Le diffractogramme obtenu est affiné par la méthode de Le Bail à l'aide du Logiciel JANA2006 [151,152]. Après l'affinement de tous les paramètres, tels que les paramètres de profil des raies, les paramètres de la maille, et le décalage d'origine nous observons un accord très satisfaisant entre le diffractogramme expérimental et celui calculé (**Figure II-14**), corroboré par les faibles valeurs des facteurs de mérite (Tableau II-6). Un tel résultat confirme la pureté de la phase préparée.

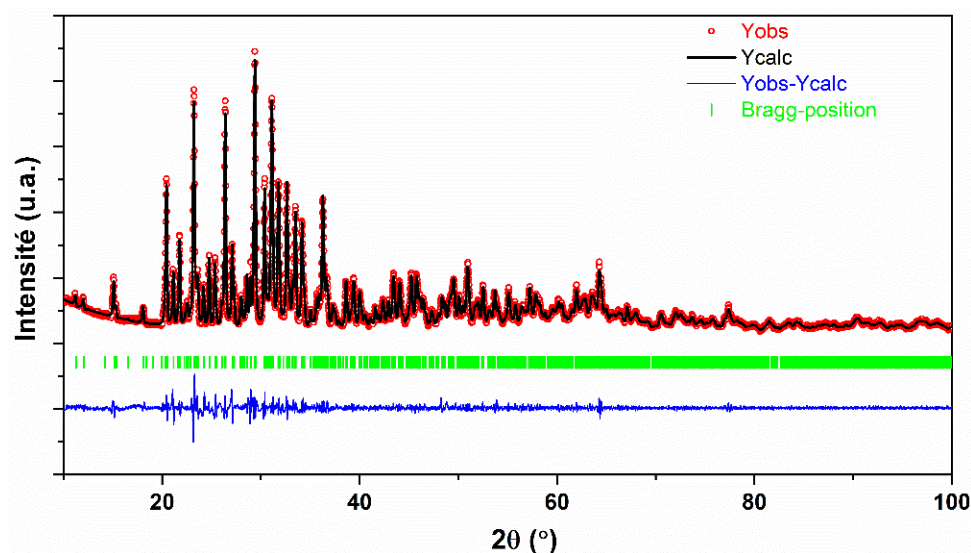


Figure II- 14-Diagramme de diffraction des rayons X calcule et observe du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Tableau II-6- Résultats d’affinement par la méthode de La Bail

Composé	$\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$
Système cristallin	Orthorhombique
Paramètres de maille	$a = 9,3333(5) \text{ \AA}$ $b = 8,7670(5) \text{ \AA}$ $c = 29,4328(2) \text{ \AA}$ $V = 2408,3 (4) \text{ \AA}^3$
Groupe d’espace	Pbca
Fonction du profil	Pseudo-Voigt
Estimation du bruit de fond	Interpolation linéaire
Facteurs de mérite	
Rp	4,64
wRp	6,53
GoF	2,08

II-1-4-3. Caractérisation par spectroscopies Infrarouge et Raman

Rappelons qu’en spectroscopie Infrarouge et Raman, le groupement PO_4^{3-} libre de symétrie tétraédrique présente quatre modes vibrationnels : (i) les vibrations d’élongation symétrique (ou

de valence symétrique) de la liaison P-O non dégénérée, ν_1 , observée à 940 cm^{-1} , et asymétrique triplement dégénérées, ν_3 , située à 1018 cm^{-1} . (ii) les vibrations de déformations de l'angle O-P-O symétrique doublement dégénérée, ν_2 , localisées à 420 cm^{-1} et asymétrique triplement dégénérée, ν_4 , à 566 cm^{-1} [153].

L'analyse de la forme pulvérulente du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, par la technique IR-FT, a mis en évidence les modes de vibration internes du groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$. Ainsi, le spectre IR du phosphate étudié (**Figure II-15a**) présente des bandes de vibrations situées à 1205 , 1142 , 1069 , 1036 , 986 et 955 cm^{-1} qui peuvent être assignés aux modes internes d'élongation des liaisons P-O symétriques et asymétriques d'origine ν_3 et ν_1 . ; alors que celles observées entre 634 et 548 cm^{-1} correspondent à la déformation asymétrique de l'angle O-P-O de type ν_4 . Les bandes de vibration apparaissant à 480 , 445 et 377 cm^{-1} sont associées à la déformation symétrique de l'angle O-P-O d'origine ν_2 .

Quant au spectre Raman (**Figure II-15b**), il exhibe des bandes de vibration comprises entre 1186 cm^{-1} et 1049 cm^{-1} sont associées aux modes d'élongations asymétriques de la liaison P-O de type ν_3 , tandis que la bande à 980 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation symétrique d'origine ν_1 . Les bandes observées à 618 , 506 , 498 , 446 et 354 cm^{-1} sont assignées aux modes de vibrations de type ν_4 et ν_2 de l'angle O-P-O du groupement PO_4^{3-} . Les modes de vibration externes (translation et rotation), de ce groupement sont observées en-dessous de 300 cm^{-1} . Toutes ces vibrations, observées aussi bien en infrarouge qu'en Raman, pour le phosphate étudié, $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, sont en conformité avec celles déjà signalées dans la littérature pour d'autres orthophosphates.

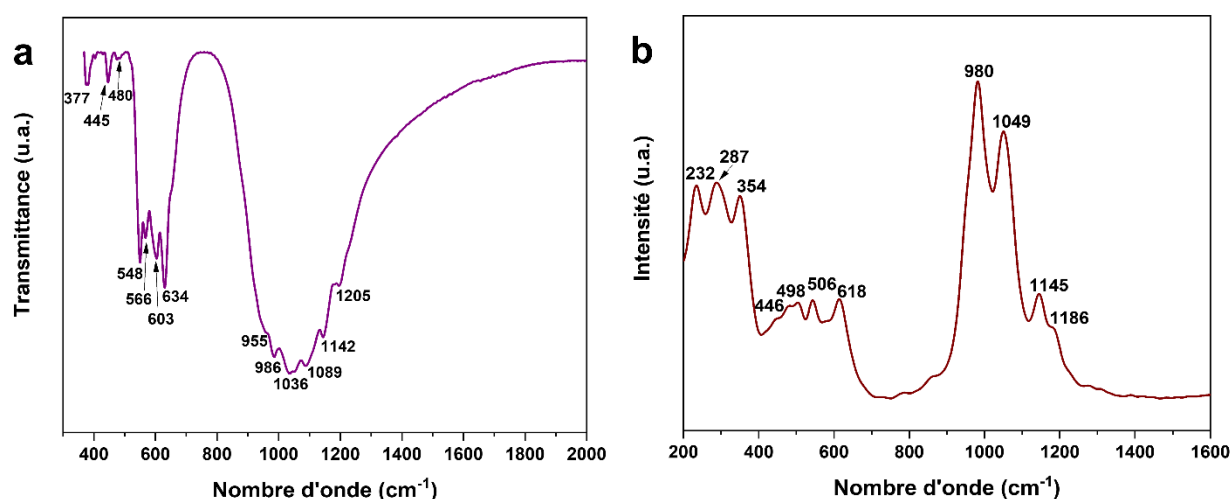


Figure II- 15- Spectres Infrarouge (a) et Raman (b) du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

II-1-4-4. Caractérisation de la morphologie et l'analyse élémentaire (MEB-EDS)

La morphologie et l'analyse élémentaire du phosphate élaboré ont été évaluées à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) Thermo Fisher Apreo C équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) de type Bruker Xflash 6I30, du « Department of Applied and Environmental Chemistry à l'université de Szeged-Hongrie ».

La **figure II-16** montre la présence des particules feuilletées avec des tailles micrométriques. En outre, l'analyse élémentaire a mis en évidence l'existence des éléments attendus, Ba, Co, Fe, P et O, avec des rapports des pourcentages atomiques en adéquation avec ceux de la phase élaborée (**Figure II-17**).

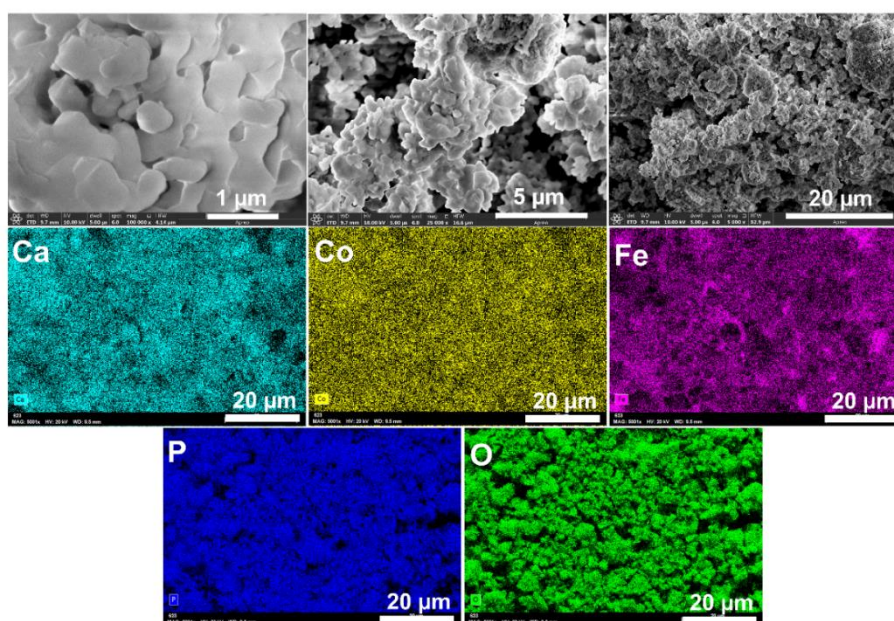


Figure II- 16- Images du MEB et cartographie des éléments du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

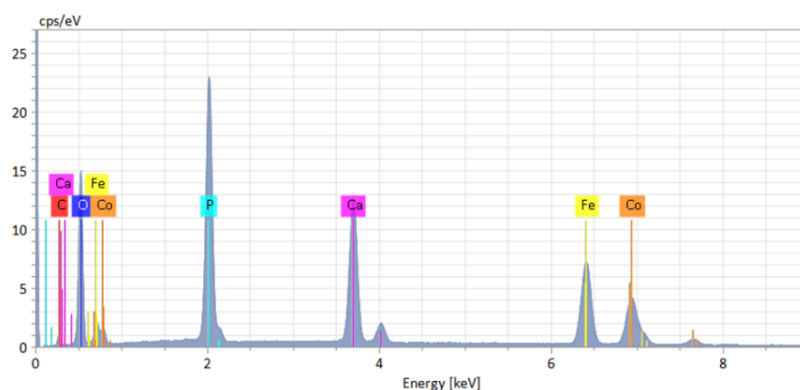


Figure II- 17-Spectre EDS du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Tableau II-7- Rapports des pourcentages théoriques et expérimentaux

Rapport	Valeur théorique	Valeur expérimentale
Ca/P	0.5	0.52
Co/P	0.25	0.27
Fe/P	0.5	0.54

II-1-5. Propriétés optiques

La spectroscopie d'absorption fut utilisée pour mettre en évidence la bande interdite du nouveau phosphate. Un électron nécessite d'être excité de sa bande de valence à sa bande de conduction pour que l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur soit exprimée. Les propriétés photophysiques et photochimiques des semi-conducteurs ne peuvent être prédites avec précision que si l'énergie de la bande interdite est déterminée. Ce paramètre est souvent évoqué lors des discussions sur les caractéristiques photocatalytiques des semi-conducteurs, en particulier. Tauc [154] a présenté une technique permettant d'utiliser les spectres d'absorption optique pour estimer l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs.

Le spectrophotomètre Ocean Optics UV-Vis a permis de mesurer le spectre d'absorption de la phase synthétisée dans une gamme de longueurs d'onde 200-800 nm.

La **figure II-18a** montre que l'absorption du phosphate synthétisé diminue proportionnellement à l'augmentation de la longueur d'onde dans le domaine visible. Un pic d'absorption significatif émerge à une longueur d'onde de 316 nm, suggérant qu'il pourrait être attribué au transfert de charge électronique de O^{2-} à Fe^{3+} [155,156]. L'absorption observée dans la gamme de 560 à 640 nm correspond probablement à la transition d-d du Co et/ou du Fe [157,158].

L'énergie de la bande optique interdite (E_g) a été calculée en utilisant la méthode formulée par Wood et Tauc, qui exprime cette énergie en termes d'absorbance du matériau et d'énergie du photon d'excitation selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Où h est la constante de Planck, α est le coefficient d'absorbance, ν est la fréquence, et n est une constante, avec $n = 1/2$ pour les matériaux à bande interdite directe et $n = 2$ pour les matériaux à bande interdite indirecte.

La **figure II-18b** montre une augmentation linéaire de l'absorption de la lumière avec l'augmentation de l'énergie qui est une caractéristique des matériaux semi-conducteurs. Le

point d'intersection de l'axe des abscisses de l'ajustement linéaire de la courbe du Tauc donne une estimation de l'énergie de la bande interdite direct de 3.08 eV. Il convient de noter que plusieurs phosphates présentant une bande interdite relativement proche de celle du notre composé. Citons par exemple, les phosphates $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ [159], $\text{RbLiZn}_5(\text{PO}_4)_4$ [160] et $\text{Ba}_3\text{Sb}_2(\text{PO}_4)_4$ [161] ont une bande de gap à 3,23eV, 4,78 et 4.30eV respectivement. D'autre part, des phosphates avec des bandes d'énergie plus élevées que notre phosphate ont été signalés en raison de leurs propriétés de luminescence [162,163].

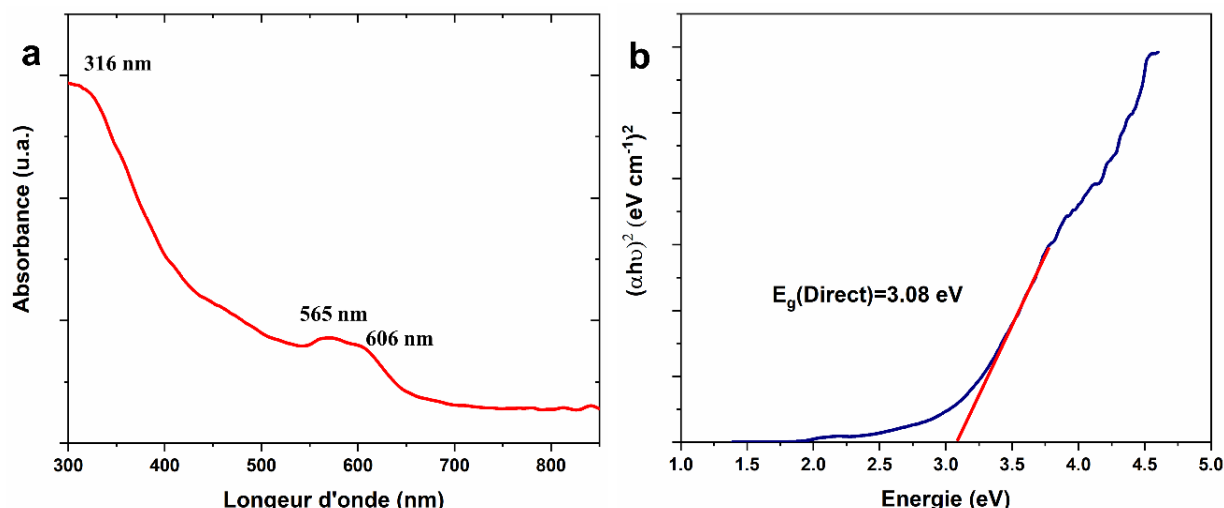


Figure II- 18-a) Spectre d'absorption du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. b) Représentation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$)

II-2. Synthèse et étude structural sur monocristal du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Lors des essais de remplacement du calcium par l'ion de baryum dans la composition $\text{M}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, nous avons réussi d'isoler des cristaux de deux nouveaux phosphates : des cristaux marrons correspondant au phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dont les conditions de synthèse et les résultats de l'étude structural ainsi que ses propriétés optiques et magnétiques seront relatés et discutés dans la suite de ce chapitre, tandis que le deuxième type de cristaux de couleur orange, qui s'avère correspondre au phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, sera traité dans le chapitre III.

II-2-1. Synthèse des monocristaux du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Les monocristaux du composée $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ ont été élaborés en mélangeant des quantités stoechiométriques du nitrate de baryum BaNO_3 ($\geq 99.9\%$, Merck), nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Analar), acétate de cobalt tétrahydraté $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$,

Merck) et dihydrogènéphosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\geq 99.6\%$, Acros Organics) dans un bécher avec 60ml d'eau distillée. Le mélange réactionnel est soumis à une agitation magnétique pendant 2 heures avant d'être porté à 80°C , sur une plaque chauffante, afin d'obtenir un solide sec. Ce dernier subi des traitements thermiques allant de 200 à 400°C entrecoupés de broyage pour assurer la bonne homogénéisation de la poudre. Cette poudre est placée dans un creuset en platine et est portée à fusion à 1040°C dans un four à moufle. Après avoir maintenu ce mélange réactionnel à cette température pendant une heure, nous avons procédé à un refroidissement lent avec une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{heure}$ jusqu'à 840°C . En dessous de cette température le refroidissement est assuré par inertie du four. L'observation du produit obtenu sous binoculaire a révélé la formation de deux types de cristaux : un type de forme parallélépipède de couleur marron et l'autre type de même forme et de couleur orange clair. La détermination structural sur monocristal démontre que le premier type de cristaux correspond au composé $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, quant au deuxième type de cristaux correspond au nouveau phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$.

II-2-2. Détermination structurale du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Un cristal avec une bonne qualité a été choisi et monté sur une tige de verre très fine puis placé sur la tête goniométrique du diffractomètre Bruker D8 afin de procéder à la collecte les intensités de diffraction des rayons X.

Les résultats du test préliminaire indiquent une maille monoclinique de paramètres suivants : $a = 8,734(2) \text{ \AA}$, $b = 10,020(4) \text{ \AA}$, $c = 21,928(4) \text{ \AA}$, $\beta = 93(6)^\circ$ et un volume $V = 1915 \text{ \AA}^3$. Après une recherche approfondie dans la base de données COD, nous avons conclu que ces paramètres de maille ne correspondent à aucune phase déjà répertoriée.

Les détails des conditions d'enregistrement des intensités de diffraction des rayons X de ce nouveau phosphate sont regroupés dans le tableau II-8.

Le logiciel APEX3 [143] a été employé pour la réduction des données et la correction d'absorption a été effectuée par la méthode semi-empirique à balayage multiple à l'aide du logiciel de SADABS [164]. Les intensités intégrées sont corrigées de polarisation et de facteurs de Lorentz via le programme SAINT [165].

Tableau II-8- Données cristallographiques et détails d'enregistrement des intensités diffractées du phosphate Ba₂CoFe₂(PO₄)₄

Données cristallographiques	
Formule chimique	Ba ₂ CoFe ₂ (PO ₄) ₄
Système, groupe d'espace	Monoclinic, <i>P2₁/c</i>
a, b, c (Å)	8.7062 (3), 9.9946 (3), 21.8900 (7)
β	93.133(1)
V (Å ³)	1901.91 (2)
Z	4
Masse Molaire	412.60 (g/mol)
Type de radiation	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	10.24
Dimension du cristal (mm)	0.30 × 0.27 × 0.21
Collecte des données	
Diffractomètre	Bruker D8 VENTURE Super DUO
Réflexions mesurées/uniques	65115
Réflexions uniques	9610
Réflexions à $I \geq 2\sigma(I)$	5817
Domaine de θ (°)	θ _{min} = 2.3°, θ _{max} = 32.6°
R _{int}	0,046
Espace réciproque exploré	$h = -13 \rightarrow 13$ $k = -15 \rightarrow 15$ $l = -33 \rightarrow 32$

II-2-2-1. Résolution et affinement de la structure du phosphate Ba₂CoFe₂(PO₄)₄

La résolution et l'affinement de la structure cristalline ont été effectuée par le programme SHELXS-2013 [146] et SHELXL-2013 [164] respectivement qui sont intégrés dans l'interface du logiciel WINGX [148].

La structure a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace *P2₁/c* en utilisant la méthode de Patterson qui nous a permis de localiser les atomes de baryum, cobalt, fer et du phosphore. Les 24 atomes d'oxygènes ont été, ensuite, localisés à partir d'une série de Fourier différence. Tous les atomes sont localisés en position de Wyckoff *4e* du groupe d'espace *P2₁/c* avec un taux d'occupation de 100%, à l'exception de l'atome Co1 qui est réparti sur deux

positions de Wyckoff 2c et 4e avec des taux d'occupation de 27,8% pour Co1A et 36,09% pour Co1B.

Le meilleur modèle structural retenu est corroboré par l'obtention de meilleurs facteurs de fiabilité $R = 2,2 \%$, $wR = 5,0 \%$, et $S = 1,02$. Le tableau II-11 rassemble le résultat du dernier cycle d'affinement. Précisant que, durant le processus d'affinement, différentes possibilités de sites mixtes Fe/Co ont été testés.

Tableau II-9- Facteurs de reliabilités du dernier cycle d'affinement structural du $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Affinement structural	
R	0,022
wR	0,050
S	1,02
Nombre de réflexions	6910
Nombre de paramètres affinés	344
Densité résiduelle ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\text{max}} = 2,50$
	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1,28$

Les coordonnées des atomes et leurs paramètres de déplacement atomiques isotropes et anisotropes du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ sont reportés dans les tableaux II-10 et II-11 .

Tableau II-10- Positions et facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents du phosphate Ba₂CoFe₂(PO₄)₄

Atome	x	y	z	U _{iso}	Occ, (<1)
Ba1	0,2366 (2)	0,6966 (2)	0,7915 (2)	0,0133 (4)	
Ba2	0,7889 (2)	0,8950 (2)	0,5395 (2)	0,0114 (4)	
Ba3	0,6851 (2)	0,6014 (2)	0,3477 (2)	0,0173 (4)	
Fe1	0,1250 (4)	1,0205 (4)	0,6272 (2)	0,0071 (7)	
Fe2	0,3954 (4)	0,7023 (4)	0,4639 (2)	0,0094 (7)	
Fe3	0,4643 (4)	0,2104 (4)	0,3226 (2)	0,0074 (7)	
Co1A	0,0000	0,5000	0,5000	0,0175 (3)	0,2782
Co1B	-0,0222 (2)	0,4842 (2)	0,4878 (9)	0,0175 (3)	0,3609
Co2	0,0678 (4)	1,0792 (4)	0,8374 (2)	0,0134 (8)	
P1	0,3507 (7)	1,0097 (6)	0,7560 (3)	0,0069 (2)	
P2	0,2126 (7)	0,7172 (7)	0,5945 (3)	0,0076 (2)	
P3	0,5228 (7)	0,9198 (6)	0,4070 (3)	0,0076 (2)	
P4	0,0296 (7)	0,7670 (6)	0,4225 (3)	0,0076 (2)	
P5	0,3388 (8)	0,4047 (6)	0,4364 (3)	0,0083 (2)	
P6	0,1027 (7)	0,1210 (6)	0,2811 (3)	0,0068 (2)	
O1	0,2440 (2)	0,9827 (2)	0,8074 (9)	0,0129 (4)	
O2	0,4716 (2)	1,1175 (2)	0,7720 (9)	0,0142 (4)	
O3	0,2567 (2)	1,0437 (2)	0,6976 (9)	0,0188 (4)	
O4	0,4380 (2)	0,8770 (2)	0,7482 (9)	0,0117 (4)	
O5	0,3292 (3)	0,7303 (3)	0,6486 (2)	0,0310 (6)	
O6	0,1127 (2)	0,8420 (2)	0,5881 (2)	0,0144 (4)	
O7	0,2921 (3)	0,6853 (3)	0,5362 (2)	0,0329 (6)	
O8	0,1151 (3)	0,5942 (2)	0,6069 (2)	0,0217 (5)	

O9	0,4394 (2)	0,8974 (2)	0,4670 (9)	0,0133 (4)	
O10	0,6949 (2)	0,9363 (2)	0,4227 (9)	0,0151 (4)	
O11	0,4504 (2)	1,0375 (2)	0,3728 (2)	0,0180 (4)	
O12	0,4926 (2)	0,7869 (2)	0,3738 (2)	0,0172 (4)	
O13	0,1988 (2)	0,7394 (2)	0,4130 (9)	0,0130 (4)	
O14	0,0062 (2)	0,9090 (2)	0,4489 (9)	0,0097 (3)	
O15	-0,0584 (2)	0,7780 (2)	0,3595 (9)	0,0136 (4)	
O16	-0,0479 (3)	0,6674 (2)	0,4624 (2)	0,0217 (5)	
O17	0,4347 (2)	0,5285 (2)	0,4244 (9)	0,0118 (4)	
O18	0,1671 (3)	0,4365 (3)	0,4336 (2)	0,0291 (6)	
O19	0,3886 (2)	0,3332 (2)	0,4961 (2)	0,0178 (4)	
O20	0,3519 (3)	0,2987 (2)	0,3856 (2)	0,0276 (6)	
O21	0,2736 (2)	0,1546 (2)	0,2782 (9)	0,0149 (4)	
O22	0,0793 (2)	0,0303 (2)	0,3374 (9)	0,0116 (4)	
O23	0,0086 (2)	0,2486 (2)	0,2861 (2)	0,0151 (4)	
O24	0,0692 (2)	0,0375 (2)	0,2233 (9)	0,0156 (4)	

Tableau II-11- Facteurs des déplacements atomiques anisotropes du phosphate
Ba₂CoFe₂(PO₄)₄

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,0146 (8)	0,0133 (8)	0,0121 (7)	-0,0060 (6)	0,0005 (6)	0,0003 (6)
Ba2	0,0125 (7)	0,0128 (7)	0,0090 (7)	-0,0045 (6)	0,0004 (5)	0,0003 (5)
Ba3	0,0131 (8)	0,0199 (9)	0,0194 (9)	0,0051 (6)	0,0055 (6)	0,0001 (7)
Fe1	0,0065 (2)	0,0076 (2)	0,0072 (2)	-0,00002 (2)	-0,0009 (2)	0,0009 (2)
Fe2	0,0115 (2)	0,0066 (2)	0,0101 (2)	0,0022 (2)	-0,0006 (2)	-0,0012 (2)
Fe3	0,0076 (2)	0,0065 (2)	0,0080 (2)	-0,0009 (2)	-0,0014 (2)	0,0005 (2)
Co1A	0,0167 (9)	0,0092 (7)	0,0264 (2)	0,0032 (5)	-0,0007 (6)	0,0069 (6)
Co1B	0,0167 (9)	0,0092 (7)	0,0264 (2)	0,0032 (5)	-0,0007 (6)	0,0069 (6)
Co2	0,0095 (2)	0,0142 (2)	0,0168 (2)	0,0018 (2)	0,0013 (2)	-0,0056 (2)
P1	0,0064 (3)	0,0071 (3)	0,0072 (3)	0,0006 (2)	-0,0007 (2)	-0,0011 (2)
P2	0,0067 (3)	0,0081 (3)	0,0081 (3)	-0,0001 (2)	-0,0002 (2)	0,0014 (2)
P3	0,0066 (3)	0,006 (2)	0,0104 (3)	0,0002 (2)	0,0001 (2)	0,0018 (2)
P4	0,0073 (3)	0,0062 (2)	0,0097 (3)	0,0013 (2)	0,0013 (2)	0,0011 (2)
P5	0,0080 (3)	0,0077 (3)	0,0092 (3)	0,0004 (2)	-0,0007 (2)	0,0011 (2)
P6	0,0055 (3)	0,0069 (3)	0,0082 (3)	-0,0001 (2)	0,0011 (2)	0,0009 (2)
O1	0,0110 (9)	0,0158 (9)	0,0123 (9)	0,0029 (7)	0,0042 (7)	0,0007 (7)
O2	0,0143 (9)	0,0120 (9)	0,0164 (2)	-0,0039 (7)	0,0016 (8)	-0,0053 (7)
O3	0,0176 (2)	0,0290 (2)	0,0093 (9)	0,0063 (9)	-0,0051 (8)	-0,0007 (8)
O4	0,0116 (9)	0,0079 (8)	0,0159 (9)	0,0018 (7)	0,0046 (7)	0,0002 (7)
O5	0,0208 (2)	0,0355 (2)	0,0346 (2)	-0,0038 (2)	-0,0178 (2)	-0,0012 (2)
O6	0,0172 (2)	0,0083 (8)	0,0176 (2)	0,0025 (7)	-0,0021 (8)	-0,0011 (7)
O7	0,0434 (2)	0,0377 (2)	0,0193 (2)	0,0179 (2)	0,0180 (2)	0,0074 (2)
O8	0,0172 (2)	0,0106 (9)	0,0380 (2)	-0,0032 (8)	0,0060 (9)	0,0053 (9)

O9	0,0161 (9)	0,0114 (9)	0,0130 (9)	-0,0008 (7)	0,0052 (7)	0,0028 (7)
O10	0,0072 (8)	0,0277 (2)	0,0102 (9)	-0,0024 (8)	-0,0005 (7)	0,0035 (8)
O11	0,0177 (2)	0,0142 (2)	0,0225 (2)	0,0068 (8)	0,0033 (8)	0,0102 (8)
O12	0,0140 (9)	0,0122 (9)	0,0257 (2)	-0,0022 (7)	0,0035 (8)	-0,0083 (8)
O13	0,0083 (9)	0,0167 (9)	0,0143 (9)	0,0050 (7)	0,0026 (7)	0,0044 (7)
O14	0,0105 (8)	0,0084 (8)	0,0101 (8)	0,0015 (7)	0,0004 (7)	-0,0016 (6)
O15	0,0135 (9)	0,0137 (9)	0,0131 (9)	0,0001 (7)	-0,0035 (7)	-0,0044 (7)
O16	0,0170 (2)	0,0131 (2)	0,0362 (2)	0,0039 (8)	0,0121 (9)	0,0132 (9)
O17	0,0118 (9)	0,0072 (8)	0,0165 (9)	-0,0013 (7)	0,0000 (7)	-0,0014 (7)
O18	0,0144 (2)	0,0362 (2)	0,0373 (2)	0,0046 (2)	0,0056 (2)	0,0183 (2)
O19	0,0201 (2)	0,0164 (2)	0,0160 (2)	-0,0040 (8)	-0,0083 (8)	0,0049 (8)
O20	0,0556 (2)	0,0126 (2)	0,0153 (2)	-0,0096 (2)	0,0096 (2)	-0,0051 (8)
O21	0,0076 (8)	0,0251 (2)	0,0117 (9)	-0,0048 (8)	-0,0001 (7)	0,0004 (8)
O22	0,0122 (9)	0,0104 (8)	0,0124 (9)	0,0020 (7)	0,0036 (7)	0,0044 (7)
O23	0,0156 (2)	0,0113 (9)	0,0186 (2)	0,0059 (7)	0,0032 (8)	0,0033 (8)
O24	0,0165 (2)	0,0175 (2)	0,0128 (9)	-0,0083 (8)	0,0015 (8)	-0,0046 (8)

II-2-2-2. Description structurale du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Le modèle structural adopté pour ce phosphate a été validé par le calcul des valences de liaisons de tous les cations par le même programme informatique utilisé précédemment. Nous rassemblons au sein du tableau II-12, les distances, angles interatomiques et valences des liaisons des cations dans de la structure cristalline du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$.

Tableau II-12- Distances (Å), angles interatomiques (°) et calcul de valence de liaisons (VL)
des cations dans la structure de Ba₂CoFe₂(PO₄)₄

Atome	Distance (Å) Fe1—O			
Fe1	Fe1—O3	1,884 (2)	Fe1—O22 ⁱ	2,120 (2)
	Fe1—O6	1,979 (2)	Fe1—O14 ^x	2,090 (2)
	Fe1—O10 ^v	2,006 (2)	Fe1—O15 ^x	2,043 (2)
	VL (Fe1) ³⁺ = 3,03(7)			
	Angle (°) O— Fe1—O			
	O10 ^v —Fe1—O22 ⁱ	169,24 (8)	O22 ⁱ —Fe1—O14 ^x	86,35 (8)
	O10 ^v —Fe1—O3	87,76 (9)	O22 ⁱ —Fe1—O6	84,94 (8)
	O10 ^v —Fe1—O15 ^x	95,64 (9)	O3—Fe1—O15 ^x	86,02 (9)
	O10 ^v —Fe1—O14 ^x	84,40 (8)	O3—Fe1—O6	108,72 (9)
	O10 ^v —Fe1—O6	89,08 (9)	O14 ^x —Fe1—O6	86,83 (8)
	O22 ⁱ —Fe1—O3	102,95 (9)	O14 ^x —Fe1—O15 ^x	79,33 (7)
	O22 ⁱ —Fe1—O15 ^x	86,19 (8)		
Fe2	Distance (Å) Fe2—O			
	Fe2—O7	1,872 (2)	Fe2—O13	2,025 (2)
	Fe2—O17	1,978 (2)	Fe2—O19 ^{vii}	2,060 (2)
	Fe2—O9	1,987 (2)	Fe2—O12	2,346 (2)
	VL (Fe2) ³⁺ = 2,96(7)			
	Angle (°) O— Fe2—O			
	O12—Fe2—O7	163,04 (2)	O7—Fe2—O13	92,89 (2)
	O12—Fe2—O19 ^{vii}	93,22 (8)	O7—Fe2—O17	113,08 (2)
	O12—Fe2—O9	66,29 (8)	O9—Fe2—O13	89,69 (8)
	O12—Fe2—O13	78,74 (8)	O9—Fe2—O19 ^{vii}	89,17 (8)
	O12—Fe2—O17	82,55 (8)	O17—Fe2—O13	94,67 (8)
	O7—Fe2—O19 ^{vii}	95,48 (2)	O17—Fe2—O19 ^{vii}	81,86 (8)
	O7—Fe2—O9	99,26 (2)		
Fe3	Distance (Å) Fe3—O			
	Fe3—O20	1,947 (2)	Fe3—O4 ^{vii}	2,009 (2)
	Fe3—O21	1,958 (2)	Fe3—O2 ^{ix}	2,048 (2)
	Fe3—O5 ^{vii}	1,963 (2)	Fe3—O11 ^{xi}	2,055 (2)
	VL (Fe3) ³⁺ = 3,17(8)			

	Angle (°) O—Fe3—O			
	O4 ^{vii} —Fe3—O20	174,27 (2)	O20—Fe3—O21	92,00 (2)
	O4 ^{vii} —Fe3—O5 ^{vii}	87,71 (2)	O20—Fe3—O11 ^{xi}	87,41 (9)
	O4 ^{vii} —Fe3—O2 ^{ix}	85,50 (8)	O21—Fe3—O2 ^{ix}	91,27 (9)
	O4 ^{vii} —Fe3—O21	82,93 (8)	O21—Fe3—O11 ^{xi}	87,25 (9)
	O4 ^{vii} —Fe3—O11 ^{xi}	94,98 (8)	O5 ^{vii} —Fe3—O11 ^{xi}	99,30 (2)
	O20—Fe3—O5 ^{vii}	97,05 (2)	O5 ^{vii} —Fe3—O2 ^{ix}	82,27 (2)
	O20—Fe3—O2 ^{ix}	91,96 (9)		
Co1A	Distance (Å) Co1A—O			
	Co1A—O16 ⁱ	1,901 (2)	Co1A—O18	2,205 (3)
	Co1A—O16	1,901 (2)	Co1A—O18 ⁱ	2,205 (3)
	VL (Co1A)²⁺ = 1,64(5)			
	Angle (°) O—Co1A—O			
	O16 ⁱ —Co1A—O16	180,0	O16 ⁱ —Co1A—O18 ⁱ	96,04 (9)
	O16 ⁱ —Co1A—O18	83,96 (9)	O16—Co1A—O18 ⁱ	83,96 (9)
	O16—Co1A—O18	96,04 (9)	O18—Co1A—O18 ⁱ	180,0
Co1B	Distance (Å) Co1B—O			
	Co1B—O16	1,924 (3)	Co1B—O18	2,137 (4)
	Co1B—O16 ⁱ	1,945 (3)	Co1B—O18 ⁱ	2,328 (4)
	VL (Co1B)²⁺ = 1,52(5)			
	Angle (°) O—Co1B—O			
	O16—Co1B—O16 ⁱ	158,68 (7)	O16—Co1B—O18 ⁱ	80,21 (2)
	O16—Co1B—O18	97,65 (2)	O16 ⁱ —Co1B—O18 ⁱ	91,00 (2)
	O16 ⁱ —Co1B—O18	84,80 (2)	O18—Co1B—O18 ⁱ	162,20 (7)
Co2	Distance (Å) Co2—O			
	Co2—O1	1,955 (2)	Co2—O23 ⁱⁱ	2,104 (2)
	Co2—O8 ^{xii}	2,063 (2)	Co2—O18 ⁱⁱ	2,237 (3)
	Co2—O24 ⁱ	2,093 (2)		
	VL (Co2)²⁺ = 1,75(5)			
	Angle (°) O—Co2—O			
	O23 ⁱⁱ —Co2—O1	113,47 (8)	O1—Co2—O24 ⁱ	86,70 (8)
	O23 ⁱⁱ —Co2—O18 ⁱⁱ	129,12 (9)	O1—Co2—O18 ⁱⁱ	90,64 (8)
	O23 ⁱⁱ —Co2—O8 ^{xii}	94,66 (9)	O8 ^{xii} —Co2—O18 ⁱⁱ	73,77 (9)

	O23 ⁱⁱ —Co2—O24 ⁱ	90,09 (8)	O8 ^{xii} —Co2—O24 ⁱ	89,09 (9)
P1	Distance (Å) P1—O			
	P1—O4	1,542 (2)	P1—O1	1,523 (2)
	P1—O2	1,532 (2)	P1—O3	1,519 (2)
	VL (P1)⁵⁺ = 5,07(2)			
	Angle (°) O—P1—O			
	O3—P1—O1	109,85 (2)	O2—P1—O1	113,26 (2)
	O3—P1—O4	110,18 (2)	O2—P1—O4	107,06 (2)
	O3—P1—O2	111,55 (2)	O1—P1—O4	104,67 (2)
P2	Distance (Å) P2—O			
	P2—O7	1,519 (2)	P2—O6	1,523 (2)
	P2—O5	1,522 (2)	P2—O8	1,526 (2)
	VL (P2)⁵⁺ = 5,16(2)			
	Angle (°) O—P2—O			
	O7—P2—O5	110,89 (2)	O5—P2—O6	110,74 (4)
	O7—P2—O6	112,27 (2)	O5—P2—O8	106,61 (2)
	O7—P2—O8	105,23 (2)	O6—P2—O8	110,82 (2)
P3	Distance (Å) P3—O			
	P3—O11	1,514 (2)	P3—O12	1,531 (2)
	P3—O10	1,527 (2)	P3—O9	1,551 (2)
	VL (P3)⁵⁺ = 5,05(2)			
	Angle (°) O—P3—O			
	O11—P3—O10	113,82 (2)	O10—P3—O9	108,97 (2)
	O11—P3—O9	109,24 (2)	O10—P3—O12	109,96 (2)
	O11—P3—O12	112,49 (3)	O12—P3—O9	101,61 (2)
P4	Distance (Å) P4—O			
	P4—O15	1,545 (2)	P4—O16	1,508 (2)
	P4—O13	1,524 (2)	P4—O14	1,549 (2)
	VL (P4)⁵⁺ = 5,04(2)			
	Angle (°) O—P4—O			
	O16—P4—O13	115,24 (2)	O13—P4—O15	109,07 (2)
	O16—P4—O15	110,34 (2)	O13—P4—O14	111,40 (2)
	O16—P4—O14	108,49 (2)	O15—P4—O14	101,42 (2)

P5	Distance (Å) P5—O			
	P5—O18	1,527 (2)	P5—O19	1,532 (2)
	P5—O17	1,524 (2)	P5—O20	1,544 (2)
	VL (P5) ⁵⁺ = 5,03(2)			
	Angle (°) O— P5—O			
	O17—P5—O18	111,59 (2)	O18—P5—O19	111,27 (2)
	O17—P5—O19	113,22 (2)	O18—P5—O20	102,94 (2)
	O17—P5—O20	111,76 (2)	O19—P5—O20	105,43 (2)
P6	Distance (Å) P6—O			
	P6—O21	1,530 (2)	P6—O24	1,531 (2)
	P6—O23	1,522 (2)	P6—O22	1,551 (2)
	VL (P6) ⁵⁺ = 5,01(2)			
	Angle (°) O— P6—O			
	O23—P6—O21	110,36 (2)	O21—P6—O24	103,09 (2)
	O23—P6—O24	115,87 (2)	O21—P6—O22	109,36 (2)
	O23—P6—O22	109,83 (2)	O24—P6—O22	108,02 (2)
Ba1	Distance (Å) Ba1—O			
	Ba1—O23 ⁱ	2,711 (2)	Ba1—O1	2,881 (2)
	Ba1—O4	2,721 (2)	Ba1—O15 ⁱⁱ	3,049 (2)
	Ba1—O13 ⁱⁱ	2,773 (2)	Ba1—O2 ^{iv}	3,066 (2)
	Ba1—O12 ⁱⁱ	2,793 (2)	Ba1—O5	3,290 (3)
	Ba1—O22 ⁱⁱⁱ	2,8600 (2)	Ba1—O24 ⁱⁱⁱ	3,096 (2)
	VL (Ba1) ²⁺ = 1,98(4)			
Ba2	Distance (Å) Ba2—O			
	Ba2—O14 ^v	2,651 (2)	Ba2—O9 ^v	2,871 (2)
	Ba2—O10	2,674 (2)	Ba2—O22 ^{vii}	2,965 (2)
	Ba2—O14 ^{vi}	2,818 (2)	Ba2—O11 ^v	2,985 (2)
	Ba2—O19 ^{vii}	2,842 (2)	Ba2—O6 ^{vi}	3,005 (2)
	Ba2—O20 ^{vii}	2,855 (2)	Ba2—O16 ^{vi}	3,210 (2)
	VL (Ba2) ²⁺ = 2,13(4)			
Ba3	Distance (Å) Ba3—O			
	Ba3—O12	2,584 (2)	Ba3—O17	2,917 (2)
	Ba3—O8 ^{vii}	2,766 (2)	Ba3—O4 ^{ix}	2,984 (2)

	Ba3—O24 ^{viii}	2,786 (2)	Ba3—O2 ^{ix}	3,264 (2)
	Ba3—O15 ^{vi}	2,847 (2)	Ba3—O5 ^{vii}	3,320 (3)
	Ba3—O21 ^{viii}	2,850 (2)		
	VL (Ba3) ²⁺ = 1,87(4)			

Codes de symétrie : (i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iv) $x, y-1, z$; (v) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vi) $x+1, y, z$; (vii) $-x, y+1/2, -z+3/2$; (viii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ix) $x, -y+1/2, z+1/2$; (x) $-x, -y+2, -z+1$; (xi) $-x, -y+1, -z+1$; (xii) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$.

Chacun des trois atomes de fer (Fe1, Fe2 et Fe3) est entouré par six atomes d'oxygènes pour former des octaèdres Fe1O₆, Fe2O₆ et Fe3O₆ respectivement, dont les distances Fe1—O sont comprises entre 1.884 (2) Å et 2,120 (2) Å et les distances Fe2—O varient entre 1.872 (2) Å et 2.346 (2) Å alors que les distances Fe3—O vont de 1,947 (2) Å à 2,055 (2) Å (Tableau II-12 et **Figure II-19**). Les distances moyennes sont 2,020 Å, 2,043 Å et 1,996 Å pour <Fe1—O>, <Fe2—O> et <Fe3—O> respectivement.

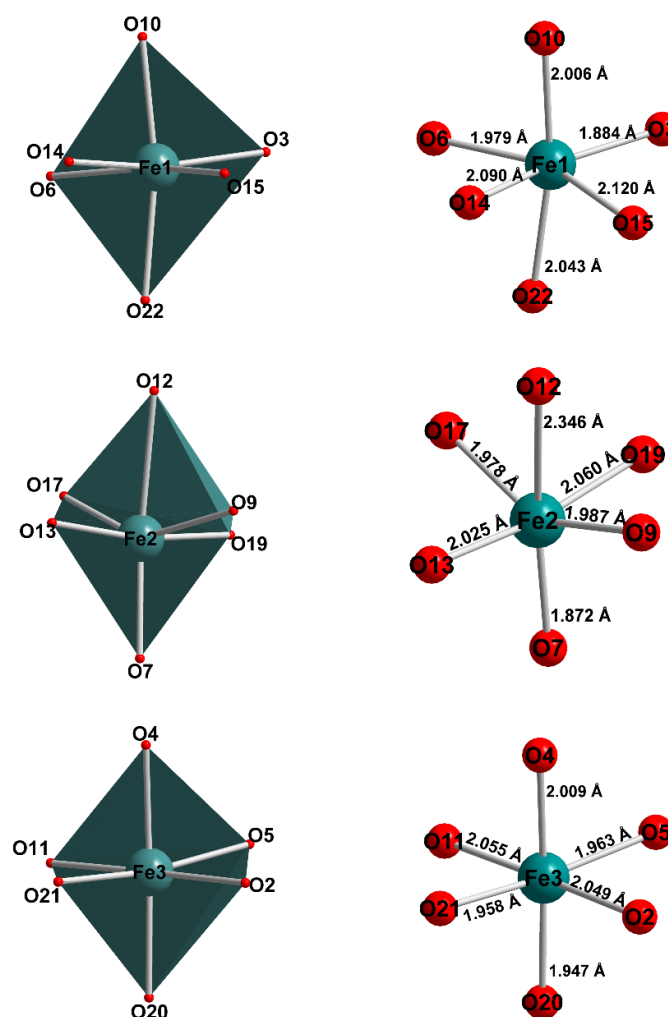


Figure II- 19- Octaèdres des trois atomes de fer dans la structure de Ba₂CoFe₂(PO₄)₄

Dans la structure de ce phosphate, il existe trois atomes de cobalt dénotés Co1A, Co1B et Co2 et occupant les positions 2c, 4e. et 4e. respectivement. Les atomes Co1A et Co1B sont entourés par quatre atomes d'oxygènes avec des distances Co1—O et des angles O —Co1—O engendrant un environnement carré plan (Tableau II-12 et **Figure II-20**). Les distances Co1A—O varient entre 1,901(2) Å et 2,205(3) Å avec une distance moyenne de 2.053 Å, et les distances Co1B—O sont situées entre 1,924 (3) Å et 2,328(4) Å. Cette coordination carré plan, inhabituelle pour l'ion du cobalt (II), peut apparaître à la suite de l'effet Jahn-Teller d'effets stériques ou d'effets de champ du ligand. Parfois, les propriétés électroniques des ligands entraînent une déformation de la géométrie en raison de la division des orbitales *d* de l'ion métallique central [166,167]. La large séparation de l'orbitale dx^2-y^2 de l'autre orbital- dz^2 rend la géométrie carrée plane extrêmement rare. Ce type de coordination est observé pour l'ion de cobalt (II) dans quelques composés tels que $A_2CoO_2Cu_2S_2$ (A= Ba, Sr) [168], $BaCoAs_2O_5$ [169], $Sr_2CoO_2X_2$ avec X=Cl et Br [170] ainsi que dans les phosphates à base de Cu tels que $Sr_2Cu(PO_4)_2$ [171] et $K(NbO)Cu_4(PO_4)_4$ [172] et dans l'arséniate $Na_{5.2}Cu_{1.9}Al(AsO_4)_4$ [173].

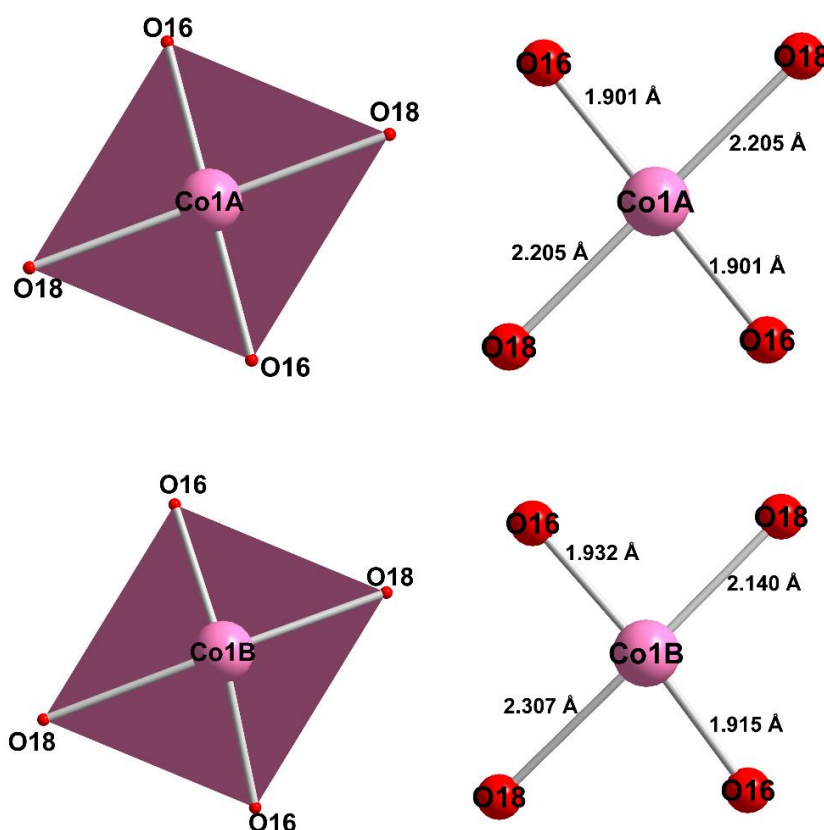


Figure II- 20- Environnement carré plan des atomes Co1A et Co1B dans la structure du $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$

Quant à l'atome Co2, il est entouré de cinq atomes d'oxygènes dont les distances Co2—O et les angles O —Co2—O sont compatibles avec un environnement pyramide à base carrée déformée Co2O₅ (Tableau II-12 et **Figure II-21**). Les distances Co2—O sont comprises entre 1.954(2) Å à 2.237 (3) Å avec une distance moyenne de 2.107 Å.

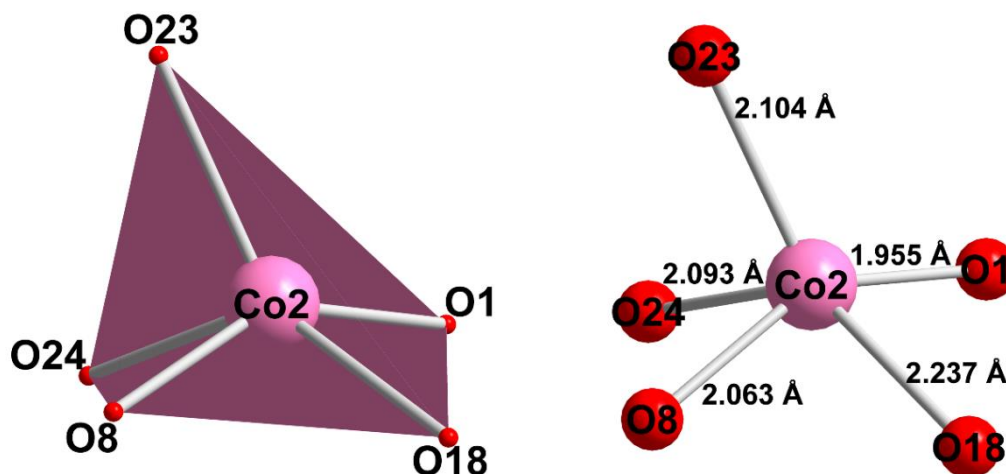


Figure II- 21- Environnement pyramide a base carrée d'atome de Co2 dans la structure de Ba₂CoFe₂(PO₄)₄

Au sein de la structure de ce phosphate, chaque phosphore est entouré par quatre atomes d'oxygènes pour former des tétraèdres P1O₄, P2O₄, P3O₄, P4O₄, P5O₄ et P6O₄. Les distances P—O de chaque tétraèdre sont représentées sur la **figure II-22**. Les distances moyennes des tétraèdres P1O₄, P2O₄, P3O₄, P4O₄, P5O₄ et P6O₄ sont de l'ordre de 1.529 Å, 1.531 Å, 1.522 Å, 1.533Å, 1.531Å et 1.531Å respectivement.

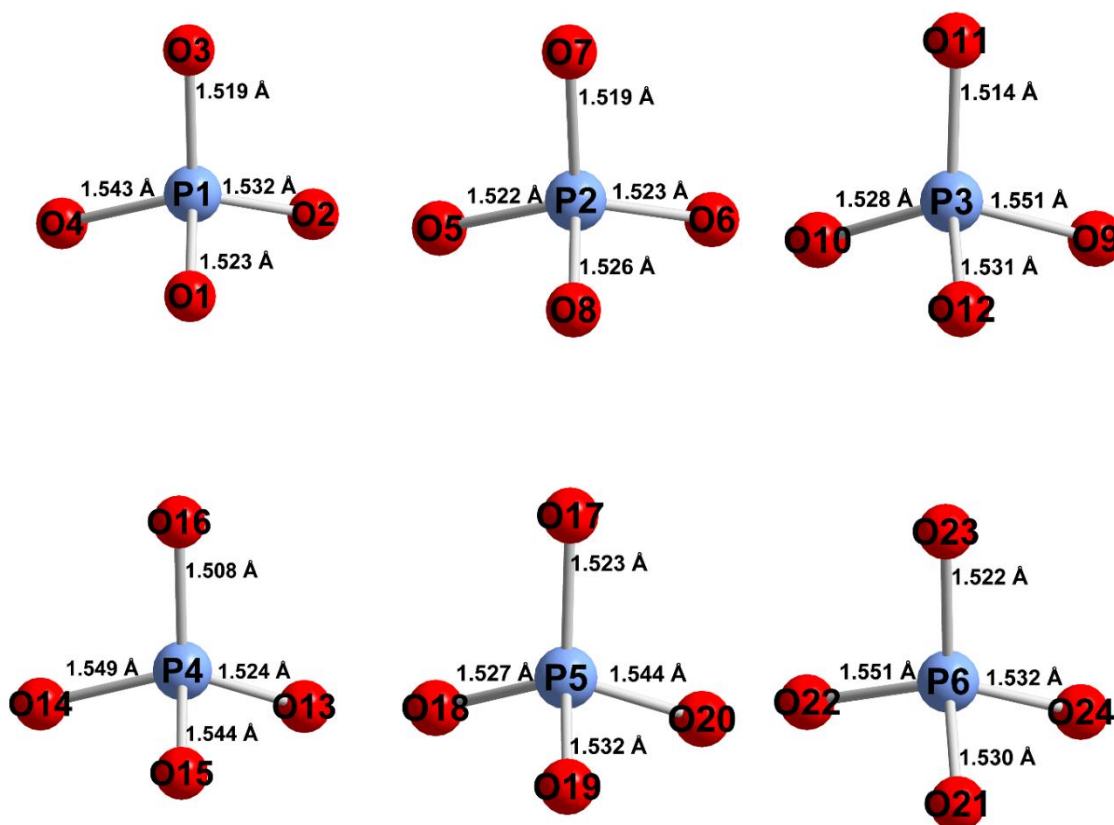


Figure II- 22- Tétraèdres des atomes de phosphore au sein du $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

L'atome de baryum Ba1 est lié à dix atomes oxygènes avec des distances Ba1—O variant entre 2.711 (2) Å et 3.290(2) Å et une distance moyenne $\langle \text{Ba1—O} \rangle = 2.887$ Å (Tableau II-12 et **Figure II-23**). Le deuxième atome Ba2 est entouré par dix atomes d'oxygènes avec des distances allant de 2.651 Å à 3.210 Å et une distance moyenne de $\langle \text{Ba3—O} \rangle = 2.923$ Å (Tableau II-12 et **Figure II-23**). Pour l'atome de Ba3, il est entouré par neuf atomes d'oxygènes O^{2-} dont les distances varient entre 2.584(2) Å et 3.320(3) Å et une distance moyenne égale 2.924 Å (Tableau II-12 et **Figure II-23**).

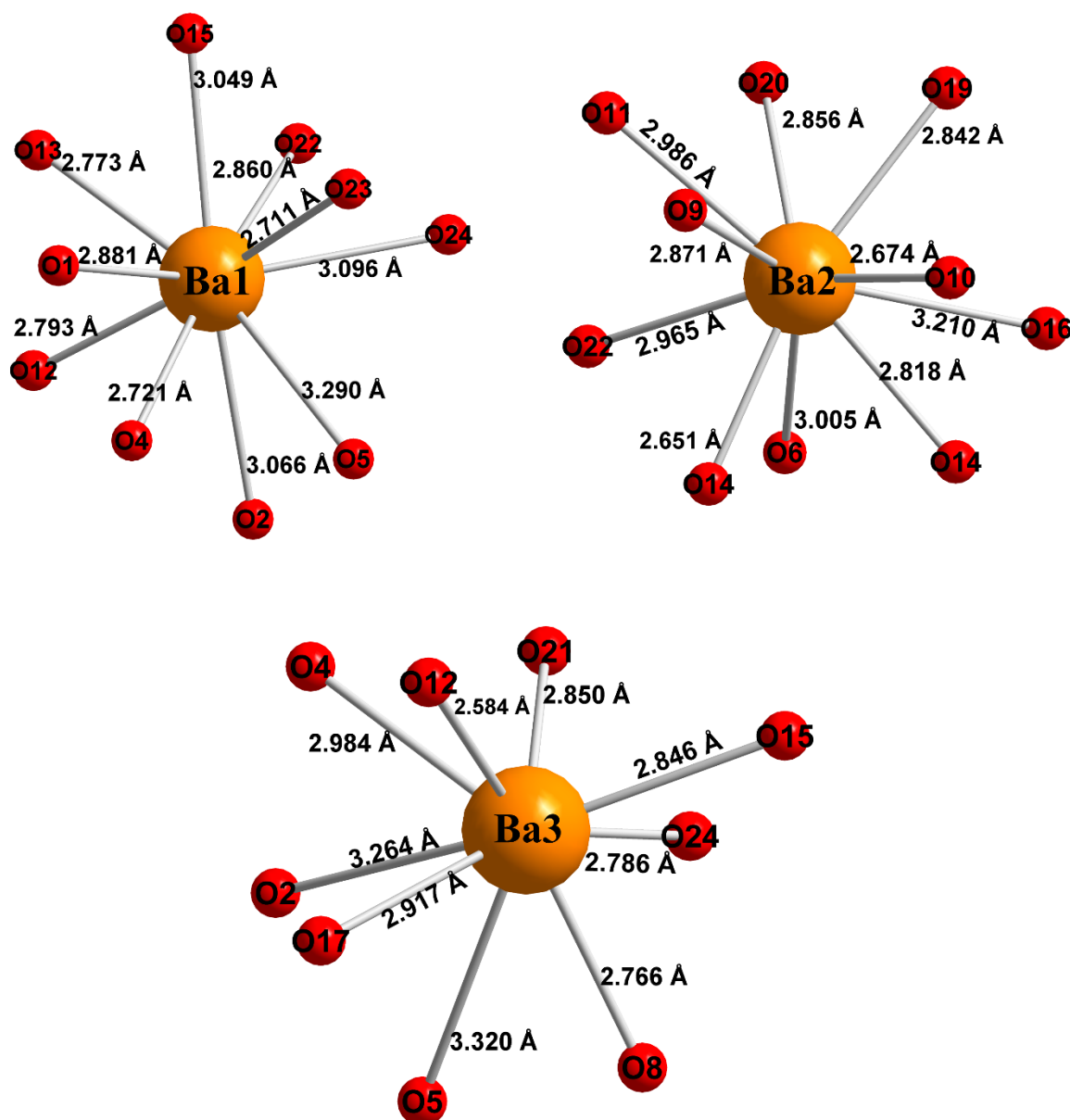


Figure II- 23- Environnement des ions Ba^{2+} dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

L'octaèdre Fe_3O_6 est connecté aux tétraèdres P_5O_4 et P_2O_4 par la mise en commun d'un sommet et d'une arête respectivement. Le tétraèdre P_2O_4 partage, quant à lui, un sommet avec l'octaèdre Fe_2O_6 . Une telle configuration conduit à la formation de l'entité $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$. (**Figure II-24**).

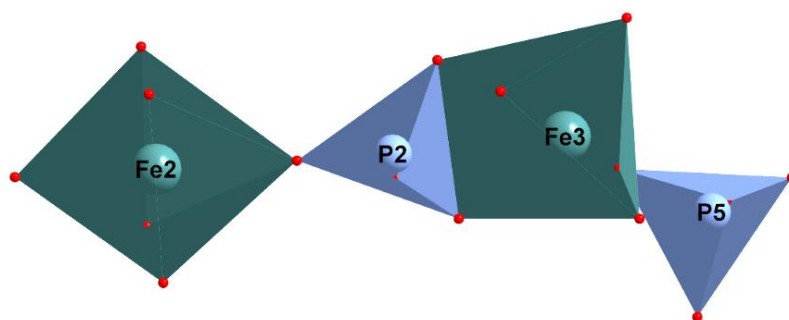


Figure II- 24- Entité $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$ dans la structure du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

L'union de deux de ces entités via le partage de sommet entre l'octaèdre Fe_2O_6 et le tétraèdre P_5O_4 engendre un premier type d'anneau (dénnoté $1^{\text{er}}\text{A-8Po}$) de quatre octaèdres et de quatre tétraèdres possédant un centre d'inversion (**Figure II-25**). Deux anneaux ($1^{\text{er}}\text{A-8Po}$) adjacents sont associés entre eux par la partage de sommets des polyèdres $\text{Fe}(3)\text{O}_6$ - $\text{P}(5)\text{O}_4$ (**Figure II-25**). De même, l'entité $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$ est complétée par deux Fe_2O_6 et deux P_1O_4 pour construire un deuxième type d'anneau à 8 polyèdres ($2^{\text{ème}}\text{A-8Po}$) disposés suivant la séquence P_1O_4 - Fe_2O_6 - P_1O_4 - Fe_2O_6 – P_5O_4 - Fe_3O_6 - P_2O_4 - Fe_2O_6 (**Figure II-25**). Deux anneaux ($2^{\text{ème}}\text{A-8Po}$) successives partagent les polyèdres $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ - $\text{P}(1)\text{O}_4$ - $\text{Fe}(2)\text{O}_6$.

L'association de ces deux types d'anneaux conduit à la formation du premier type de feuillet située près de $a = 0,5$ et parallèle au plan $(\vec{b}, \vec{c})$ (**Figure II-25**). Précisons qu'au sein de ce feuillet, un anneau ($1^{\text{er}}\text{A-8Po}$) se trouve entourer de deux anneaux de même type ainsi que de six autres anneaux ($2^{\text{ème}}\text{A-8Po}$). En revanche, le voisinage de l'anneau ($2^{\text{ème}}\text{A-8Po}$) est meublé par quatre anneaux de même type en plus de quatre ($1^{\text{er}}\text{A-8Po}$).

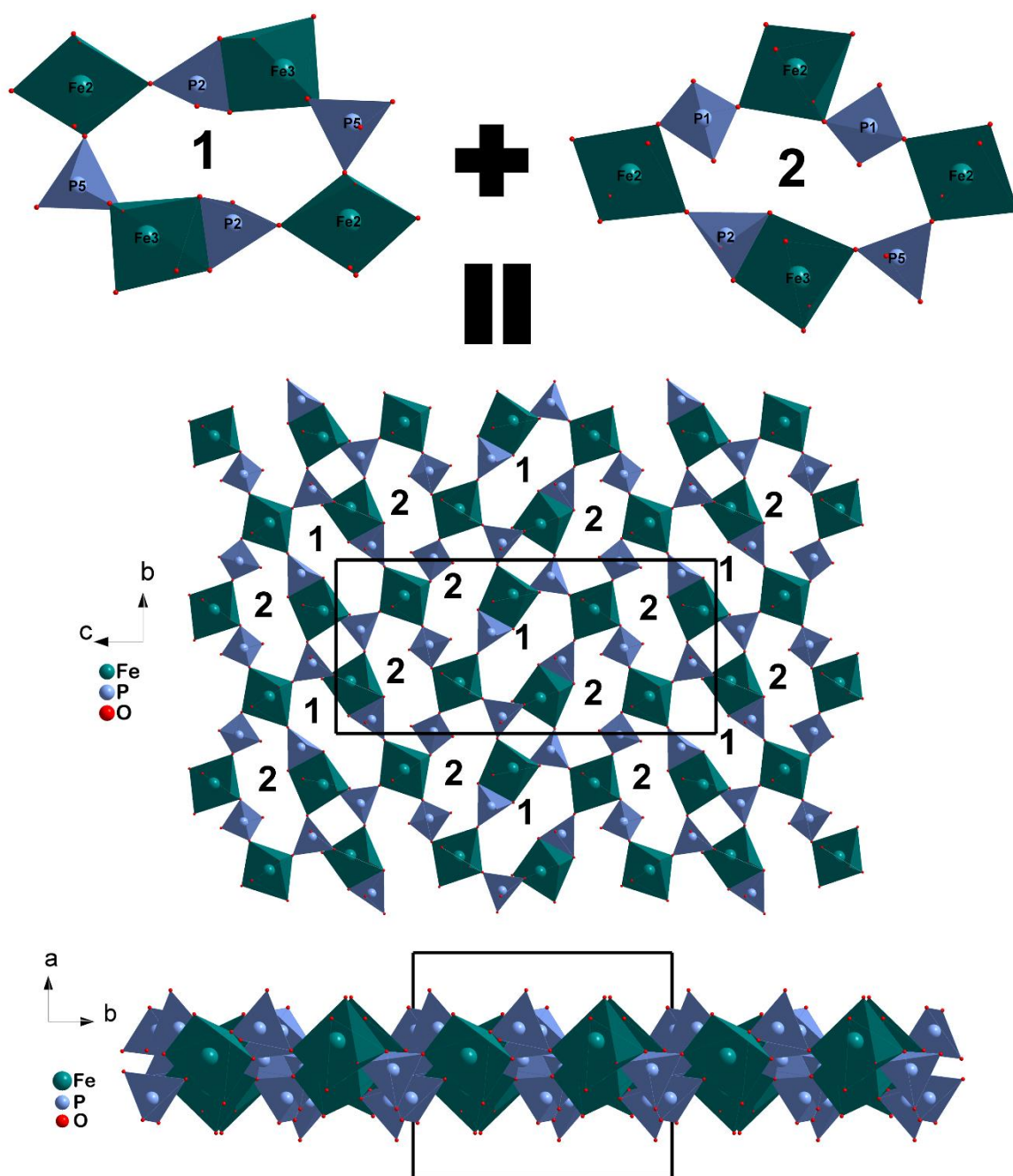


Figure II- 25-Anneaux à 8 polyèdres de type 1 et 2 et représentation du 1^{er} type de feuillet infini dans le plan $(\vec{b}, \vec{c})$ et $(\vec{a}, \vec{b})$

De même, le troisième type d'anneau à 10 polyèdres (3^{ème} A-10Po) est constitué par la connexion de deux unités composée chacune de cinq polyèdres mettant en commun des sommets ou des arêtes avec une succession $\text{Co}(2)\text{O}_4\text{-P}(4)\text{O}_4\text{-Fe}(1)\text{O}_6\text{-P}(6)\text{O}_4\text{-Co}(1)\text{O}_4$, tandis que le quatrième type d'anneau à 7 polyèdres (4^{ème} A-7Po) est construit à partir des polyèdres de fer, de cobalt et de phosphore partageant des sommets ou des arêtes, selon la séquence

Co(1)O₄-P(6)O₄-Fe(1)O₆-P(4)O₄-Co(2)O₅-P(4)O₄-Co(2)O₅. L'assemblage de ces anneaux, (3^{ème} A-10Po) et (4^{ème} A-7Po), produit un feuillet parallèle au plan ($\vec{b}$, $\vec{c}$) localisée au voisinage de $x = 0$ (**Figure II-26**). Chaque anneau (3^{ème}A-10Po) est entouré, d'une part, de deux anneaux identiques en partageant le polyèdre Co(1)O₄ et, d'autre part, de six autres anneaux (4^{ème}A-7Po) mettant en commun les polyèdres Co(1)O₄-P(6)O₄-Fe(1)O₆-P(4)O₄, Co(1)O₄-Co(2)O₅ ou bien Co(2)O₅-P(4)O₄ (**Figure II-26**).

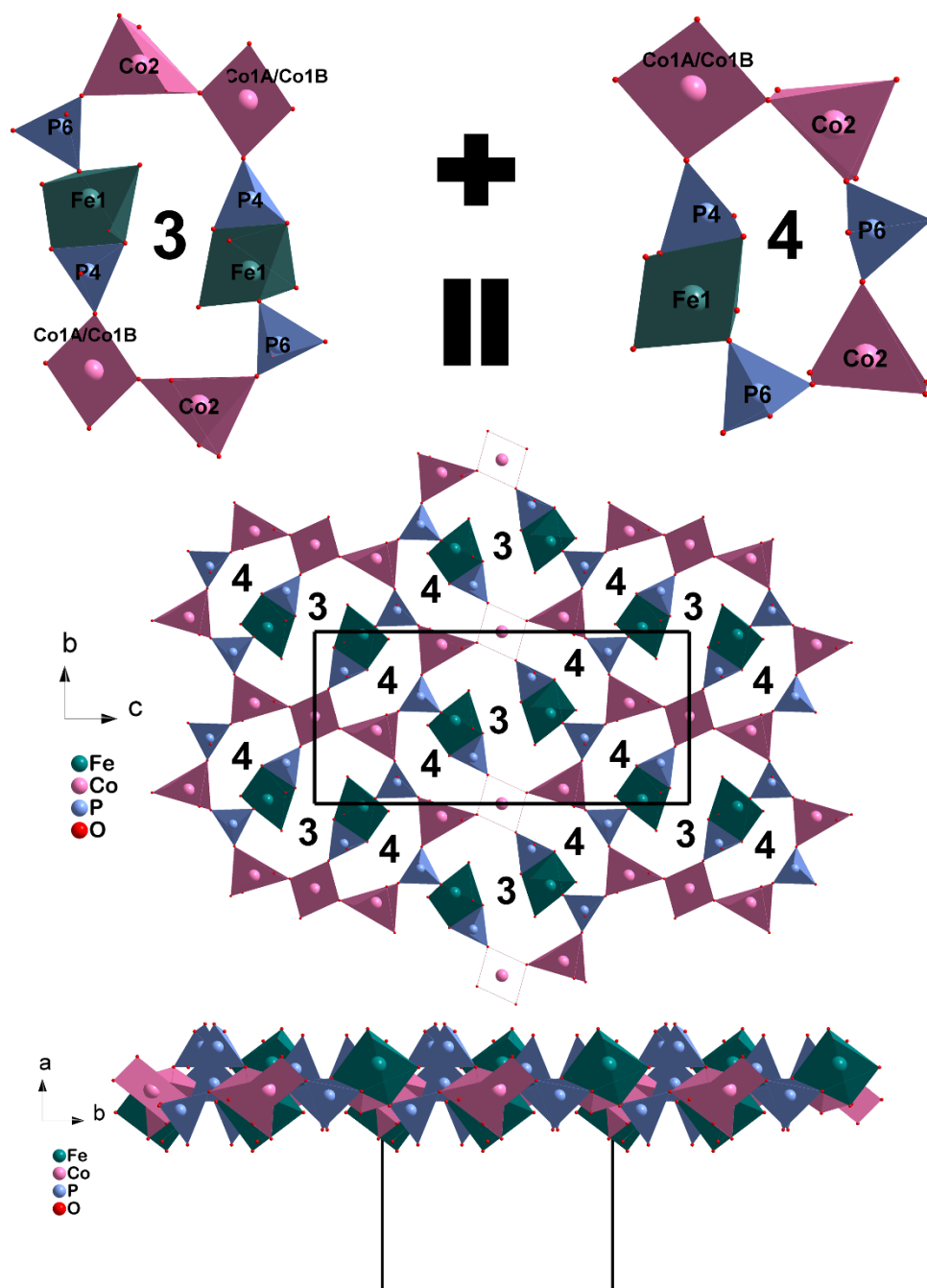


Figure II- 26- Anneau à 10 polyèdres de type 3 et à 7 polyèdres de type 4. Représentation du 2^{ème} type de feuillet infini dans le plan ($\vec{b}$, $\vec{c}$) et ($\vec{a}$, $\vec{b}$)

Les deux feuillets sont liés entre eux via les tétraèdres PO_4 d'un feuillet et les polyèdres CoO_5 et FeO_6 de l'autre. Le tétraèdre $\text{P}(3)\text{O}_4$, qui ne fait partie d'aucun des deux feuillets, contribue à renforcer la cohésion entre eux. Cette interaction aboutit à un arrangement tridimensionnel qui libère les tunnels contenant des cations de baryum, comme le montre la b.

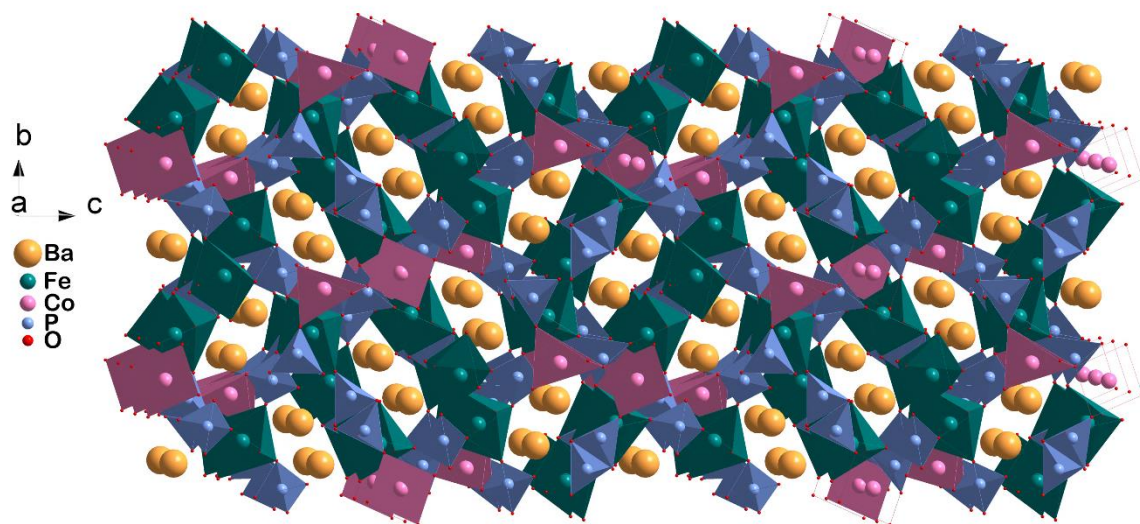


Figure II- 27- Projection de la structure cristalline du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dans le plan $(\vec{b}, \vec{c})$

Dans la structure du présent phosphate, il existe deux types de tunnels de différentes formes où se loge les ions Ba^{2+} . L'un de ces tunnels est occupé par les cations $\text{Ba}(1)^{2+}$ et l'autre est occupé par les ions $\text{Ba}(2)^{2+}$ et $\text{Ba}(3)^{2+}$.

Le phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ est isotype de deux seuls phosphates synthétisés par notre équipe du laboratoire (LCAM). Une analyse comparative des coordonnées cristallographiques de ces phosphates est présentée dans le tableau II-13.

Tableau II-13- Données cristallographiques des composés isotypes

Composé	Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)
Sr ₂ MnFe ₂ (PO ₄) ₄ [174]	P2 ₁ /c	8,419(3)	9,787(3)	22,376(7)	93,59(1)	1839,9(1)
Ba ₂ MnFe ₂ (PO ₄) ₄ [174]	P2 ₁ /c	8,735(2)	10,055(2)	22,120(1)	93,55(1)	1939,0(9)
Ba ₂ CoFe ₂ (PO ₄) ₄ (ce travail)	P2 ₁ /c	8,706(3)	9,994(3)	21,890(7)	93,13(1)	1901,9(2)

II-2-3. Elaboration de la forme polycristalline du phosphate Ba₂CoFe₂(PO₄)₄

La méthode citrate-gel a été utilisée pour élaborer la poudre de Ba₂CoFe₂(PO₄)₄ à partir des mêmes réactifs que ceux utilisés pour la croissance des monocristaux. Au début, les précurseurs ont été mélangés dans 80 ml d'eau distillée. Ensuite, une solution d'acide citrique a été ajoutée dans un rapport molaire 1 :1 par rapport aux cations Ba²⁺, Co²⁺ et Fe³⁺. Le mélange a été évaporé lentement à 70 °C pour former un gel. Le résidu résultant a été mis dans un creuset en alumine et a été soumis à divers traitements thermiques avec broyage intermédiaire à 200 °C, 400 °C, 600 °C pendant 24 heures pour chacun. La poudre, de couleur beige foncé, correspondant au phosphate recherché est obtenue après un traitement thermique à 930 °C pendant 24 heures. Durant ces traitements thermiques, l'évolution de la réaction a été suivie par la technique de DRX sur poudre.

II-2-3-1. Caractérisation et affinement du diagramme de DRX par la méthode Le Bail

Le diagramme de diffraction de rayon X sur poudre a été enregistré à température ambiante à l'aide du diffractomètre Shimadzu XRD-6000 de rayonnement CuK α ($\lambda = 1,5406$ Å). La collecte des données a été effectuée dans un intervalle de $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$ avec un pas de mesure de $0,02^{\circ}$ et un temps d'intégration de 10 s par pas. Le diffractogramme obtenue est affine par la méthode de Le Bail moyennant le logiciel Jana2006 [152,175]. Le diagramme de diffraction illustré sur la **figure II-28** démontre une bonne concordance entre le diffractogramme calculé et celui expérimental. Le tableau II-14 regroupe les données cristallographiques et le résultat d'affinement.

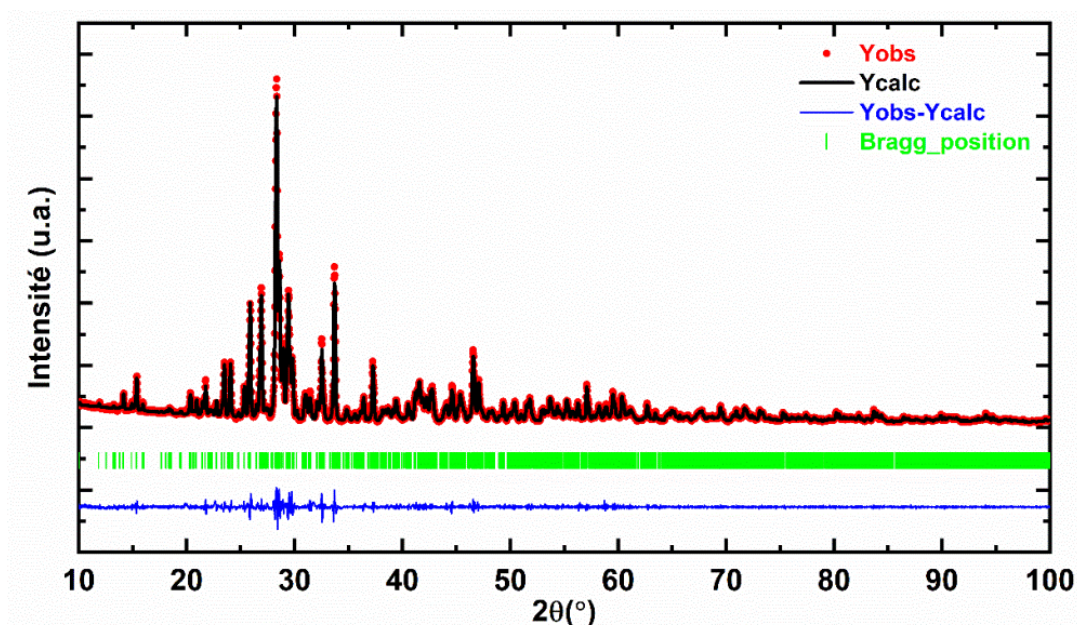


Figure II- 28- Diffractogramme calculé, observé et leur différence ainsi que les positions de Bragg de la phase $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Tableau II-14- Paramètres de profil affinés de la poudre du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Formule chimique	$\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$
Paramètres de maille	$a=8,6913 (2) (\text{\AA})$, $b=9,9764 (2) (\text{\AA})$, $c=21,9029 (1) (\text{\AA})$, $\beta=93,133 (1) (^\circ)$ $V= 1896,3 (2) (\text{\AA}^3)$
Fonction du Profile	Pseudo-Voigt
Facteurs de mérite	
Rp	5,46
Rwp	7,21
GoF	1,68

II-2-3-2. Caractérisation Vibrationnelle (IR et Raman) du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Comme l'illustre le spectre Infrarouge (**Figure II-29a**), les bandes à 456 , 436 et 421 cm^{-1} sont associées aux déformations symétriques de l'angle O-P-O de type ν_2 . Les bandes d'absorption situées entre 624 cm^{-1} et 539 cm^{-1} peuvent être attribuées aux modes de déformation de l'angle

O-P-O asymétriques d'origine ν_4 . La bande à 937 cm^{-1} est assignée au mode d'élongation symétrique de P-O de type ν_1 . Les bandes et les épaulements observés dans l'intervalle de nombres d'ondes $1002\text{--}1203\text{ cm}^{-1}$ sont liés aux modes d'élongation P-O asymétriques. L'absence de bandes entre 700 cm^{-1} et 900 cm^{-1} confirme que le phosphate actuel ne contient que des tétraèdres PO_4^{3-} . Pour le spectre Raman (**Figure II-29b**), les pics situés entre 1179 et 1009 cm^{-1} sont attribués aux modes d'élongation asymétriques de type ν_3 . Les bandes apparaissant entre 635 et 543 cm^{-1} peuvent être attribuées aux modes de déformations asymétriques de type ν_4 , tandis que les quatre bandes situées à 465 , 444 et 421 cm^{-1} correspondent aux modes de déformation symétriques type ν_2 . Les deux bandes à 270 et 255 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations externes.

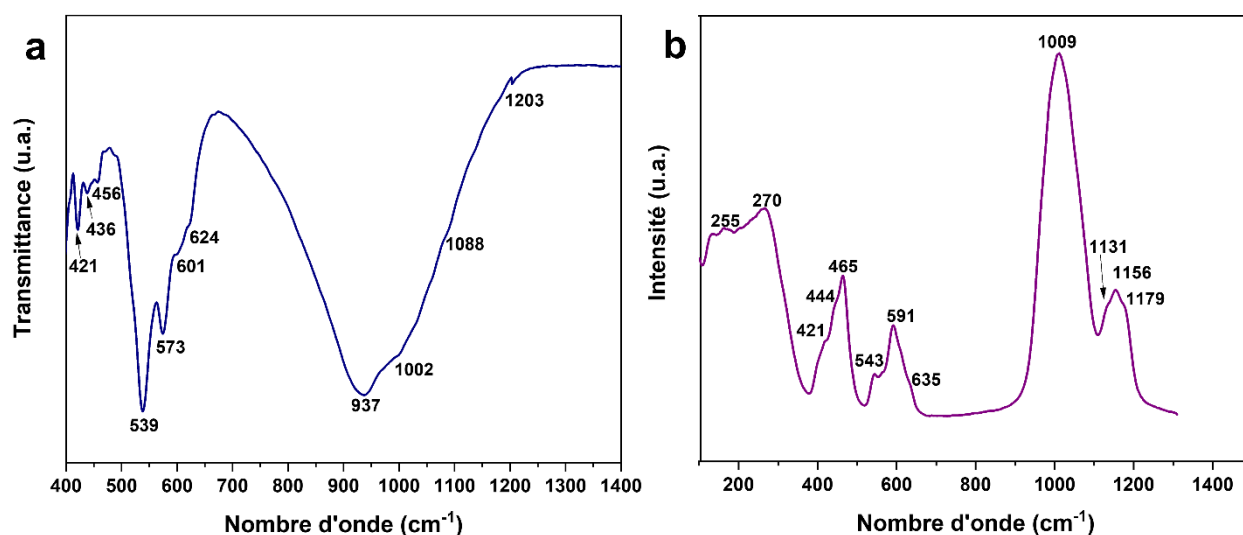


Figure II- 29- Spectres Infrarouge (a) et RAMAN (b) du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

II-2-3-3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée pour obtenir des informations sur la morphologie de la poudre synthétisée. Les images MEB de l'échantillon sont présentées sur la **figure II-30**. L'analyse de la morphologie a révélé des particules poreuses de taille micrométrique sous forme de spongieuse. En outre, les résultats de l'analyse élémentaire présentée dans la **figure II-30**, indique la distribution homogène des éléments Ba, Co, Fe, P et O. Les résultats de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont révélé que les rapports $\text{Ba/Co} = 2,01$, $\text{Fe/Co} = 2,03$ et $\text{P/Co} = 3,98$ sont proches du rapport stœchiométrique théoriques (**Figure II-31**).

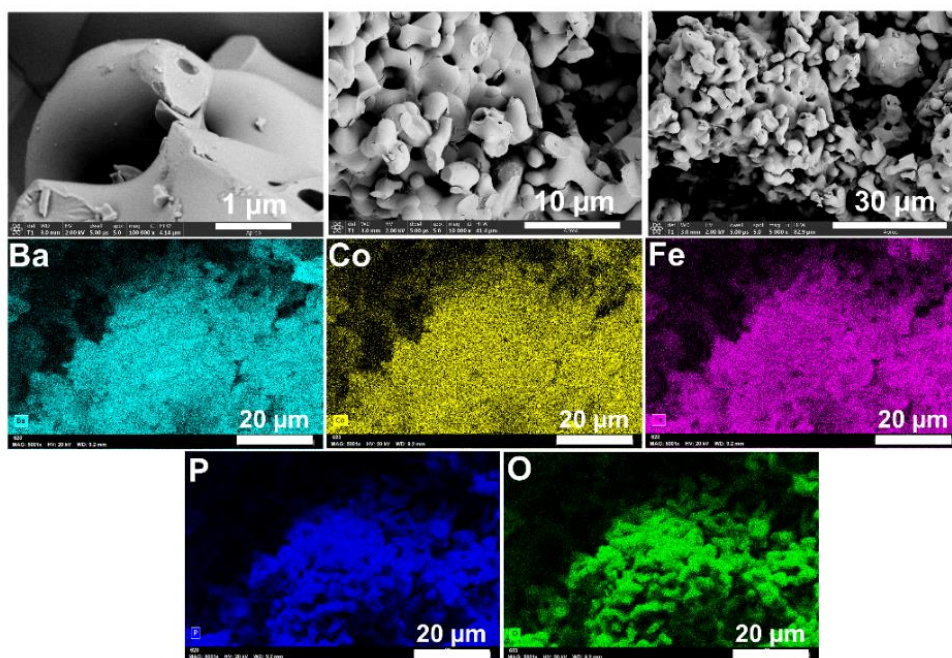


Figure II- 30- Images MEB et cartographie des éléments du phosphate synthétisé

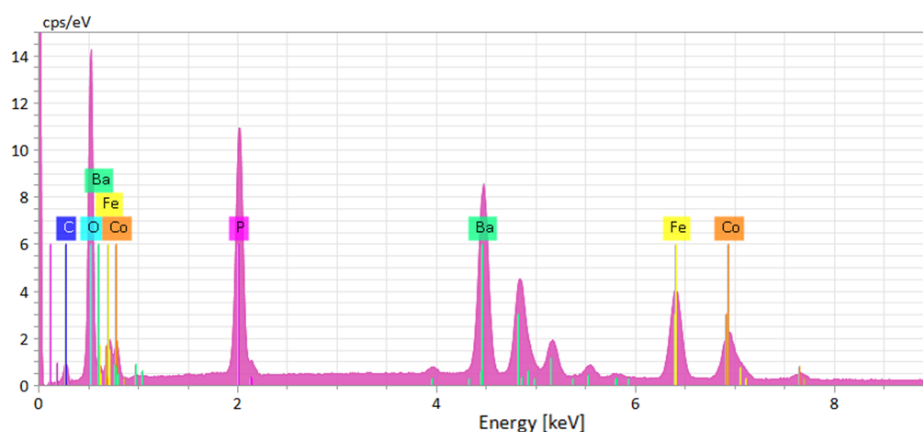


Figure II- 31-Spectre EDS du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

II-2-4. Propriétés optiques

L'étude de la propriété optique du $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ été réalisé en utilisant un spectrophotomètre Ocean Optics UV-Vis qui a permis de mesurer le spectre d'absorption dans un intervalle de longueurs d'ondes $200\text{--}800\text{ nm}$ à température ambiante. Le calcul de l'énergie de la bande optique interdite (E_g) est effectué avec la méthode de Wood et Tauc (se référer au paragraphe II-1-5).

L'analyse de la courbe illustrée dans la **figure II-32a** montre que l'absorption du phosphate synthétisé diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde dans le domaine visible, avec l'apparition d'un pic d'absorption important à 355 nm qui pourrait être attribué au transfert de charge électronique de O^{2-} à (Fe^{3+}) [176,177]. Une large absorption dans la gamme des longueurs d'onde situées entre 550 et 600 nm correspond probablement à la transition Co et/ou Fe $d-d$ [178,179].

La **figure II-32b** montre la courbe de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ afin de calculer la bande interdite. Pour notre échantillon, la bande interdite est de 2,83 eV, ce qui suggère que ce phosphate est un composé à bande interdite directe.

Notons que les phosphates dont la bande interdite est aussi faible peuvent être utilisés comme photocatalyseurs pour des réactions sous lumière UV ou solaire. Plusieurs phosphates ont été rapportés comme photocatalyseur pour la dégradation de différents colorants ou polluants. A titre d'exemple, $Li_{0.5}Co_{0.25}Ti_2(PO_4)_3$ a été testé comme photocatalyseur pour la dégradation du 4-nitrophénol sous lumière visible [180]. En outre, les phosphates $Na_3Bi_2(PO_4)_3$ et $Na_3Bi(PO_4)_2$ se sont révélés être des photocatalyseurs efficaces pour la décomposition du bleu de méthylène sous lumière UV, avec des bandes interdites de 3,60 et 3,01 eV, respectivement [181].

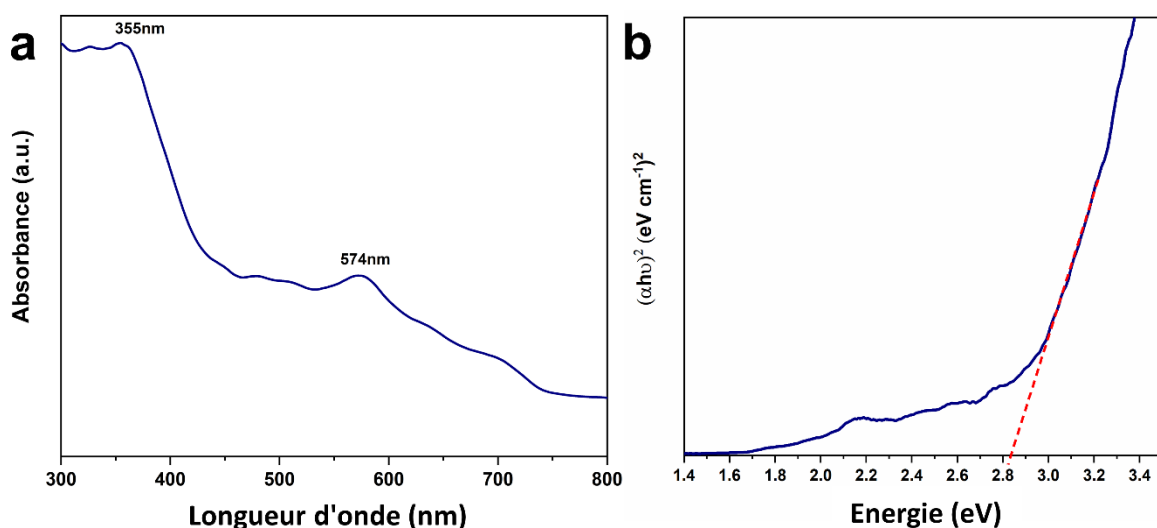


Figure II- 32- a) Spectre d'absorption du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$. b) Représentation de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$

II-2-5. Comportement magnétique du phosphate $Ba_2CoFe_2(PO_4)_4$

Afin de réaliser les mesures magnétiques, une quantité de poudre préparée est enfermée dans un cylindre de gélatine, en utilisant un magnétomètre appelé DynaCool Physical Property

Measurement System (PPMS) au Laboratoire de Physique Condensée de l'Université de Picardie Jules Verne (France).

La susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température a été mesurée selon deux modes : refroidissement à champ nul (ZFC : Zero-Field-Cooled) et Refroidissement sous champ (FCC : Field-Cooled-Cooling) appliquant un champ de 10 kOe. Au cours de cette procédure, l'échantillon subit un refroidissement en l'absence de champ de 300 à 2 K. Après application du champ magnétique voulu, les données sont collectées pendant que l'échantillon se réchauffe jusqu'à 300 K, ce qui correspond au mode de mesure ZFC. Par la suite, en gardant le champ magnétique, les données sont enregistrées lors du refroidissement de l'échantillon jusqu'à 2 K, ce qui correspond au mode de mesure FCC. Une correction du diamagnétisme de $(-840 \times 10^{-6} \text{ uem.mol}^{-1})$ a été appliquée aux données collectées.

Comme illustré sur la **figure II-33a**, la susceptibilité magnétique molaire ($\chi = M/H$) enregistrée sous un champ magnétique de $H = 100 \text{ Oe}$ montre un pic marqué dans la courbe ZFC autour de $T=20\text{K}$ (Température de Néel T_N), ce qui suggère l'apparition d'une transition antiferromagnétique (AFM) dans ce matériau [182–184]. Une petite anomalie magnétique est également détectée près de 177 K, dont l'origine peut être associée vraisemblablement à une impureté sous forme de $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ en quantité mineure. La **figure II-33b** montre la courbe de la susceptibilité magnétique inverse en fonction de température qui obéit la loi de Curie-Weiss à haut température :

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

Basée sur l'ajustement linéaire de Curie-Weiss à haute température des données $1/\chi$, la constante de Curie-Weiss négative $\theta = -37,68 \text{ K}$ avec la constante de Curie est de $6,16 \text{ uem K mol}^{-1}$ par unité de formule, impliquent une prédominance antiferromagnétique entre les ions magnétiques.

Le moment magnétique expérimental dérivé de la constante C est $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C} = 7,02 \mu_B$, est plus proche du moment effectif théorique de $\mu_{\text{eff}} = 7.55 \mu_B$ prédit pour un cation Co^{2+} ($S = 3/2$, $\mu_{\text{eff}} = 6,63$) en tenant compte du couplage spin-orbite (SOC) non compensé [185,186] et du Fe^{3+} à spin élevé ($S = 5/2$, $\mu_S=5,92$).

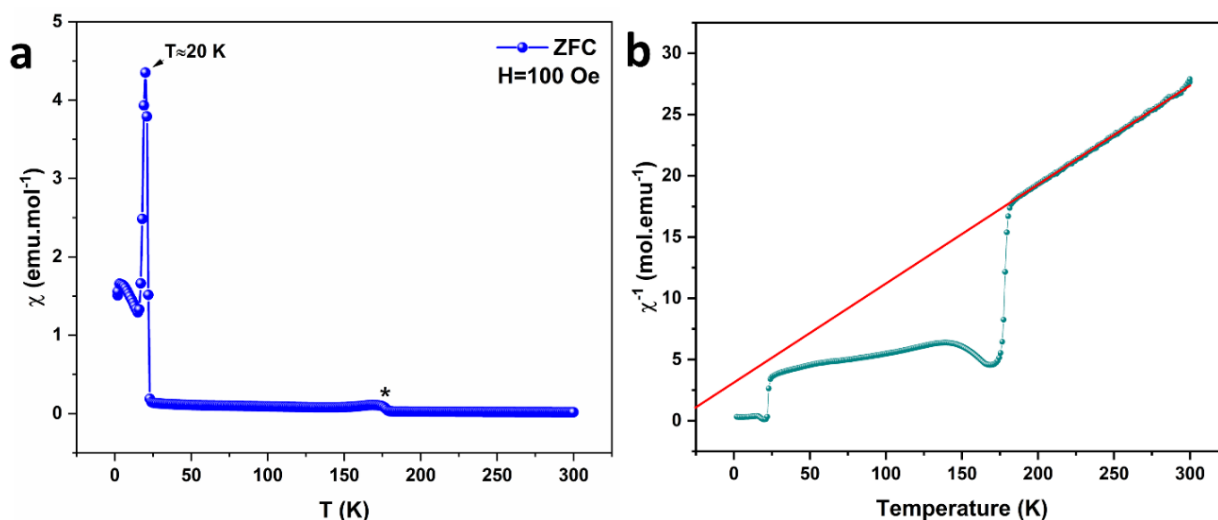


Figure II- 33- Susceptibilité magnétique et inverse en fonction de la température pour $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. La droite représente le fit de la loi de Curie-Weiss

La **figure II-34** présente la présence d'une forte divergence entre les données ZFC et FC en dessous de $T \sim 20$ K qui diminue lorsque le champ augmente, ce qui suggère la possibilité de présence d'un état de verre de spin «*spin glass*» [187] ou bien des compétitions entre des interactions ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM) [188,189].

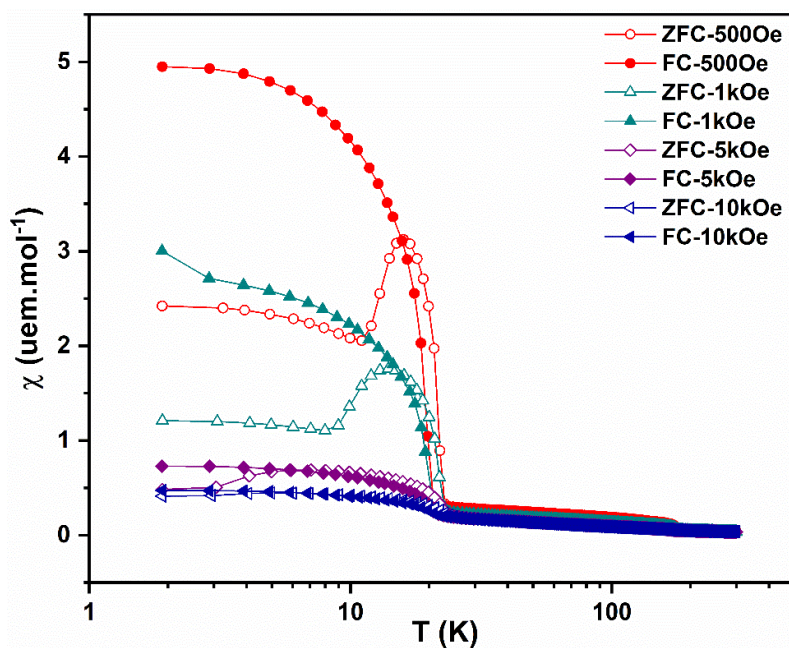


Figure II- 34- Evolution de la susceptibilité en fonction de la température obtenue dans les modes ZFC et FCC à des champs appliqués de 500 Oe, 1kOe, 5kOe et 10 kOe.

En outre, sur la **figure II-35**, les cycles d'hystérésis $M(H)$ ouverts observés pour $T \leq 20$ K indiquent la présence de moments magnétiques non compensés, probablement d'origine désordonnée. Les cycles $M(H)$ ont été corrigés par la contribution des impuretés observée en dessous de 177 K. La saturation en dessous de T_N montre un moment ferromagnétique maximal de $0,107 \mu_B/\text{f.u.}$ et, en considérant $5 \mu_B$ pour Fe^{3+} et $3 \mu_B$ pour Co^{2+} , cela indique une structure AFM avec des spins non compensés.

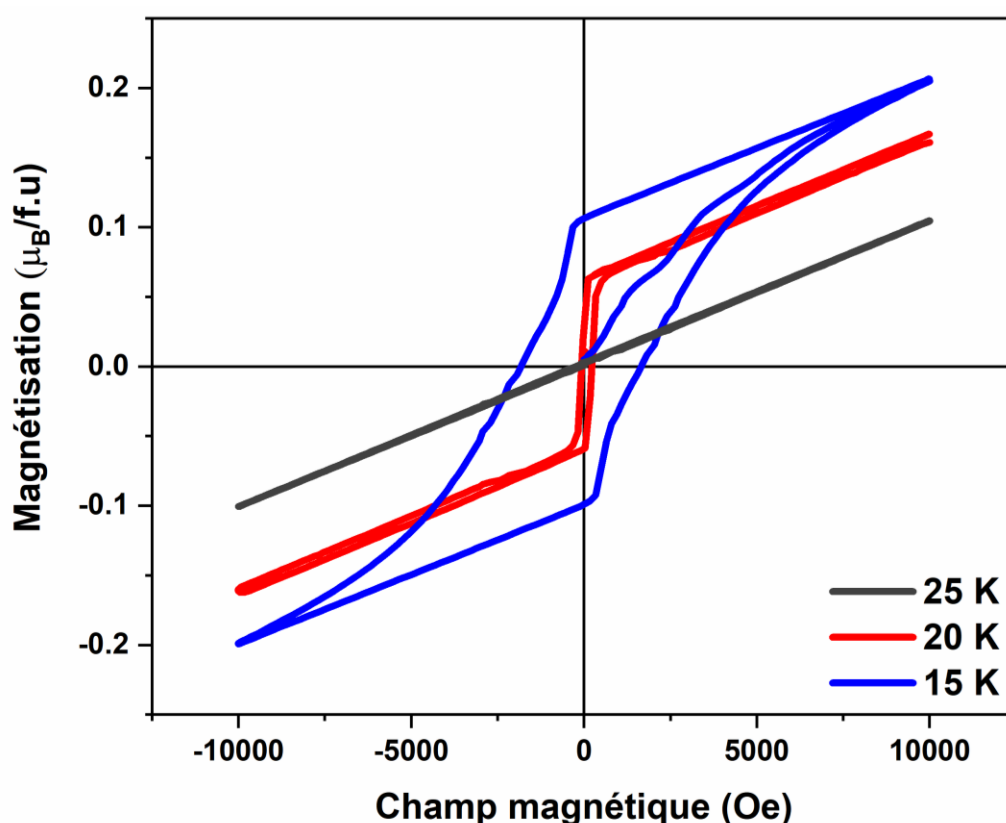


Figure II- 35- Magnétisation en fonction du champ appliqué autour de la transition à $T_N \sim 20$ K.

D'après les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) [190], les interactions magnétiques du présent phosphate peuvent être estimées à partir de ses caractéristiques structurales. Comme mentionné dans l'étude structural, le premier type de feuillet est construit à partir de deux types d'anneaux composés de $\text{Fe}(3)\text{O}_6$ et de $\text{Fe}(2)\text{O}_6$. Le deuxième feuillet est composée de polyèdres $\text{Fe}(1)\text{O}_6$, $\text{Co}(1)\text{O}_4$ et $\text{Co}(2)\text{O}_5$, ce qui entraîne une compétition entre les types d'interaction super-super-échange (SSE).

Les chemins d'échange possibles entre Fe-Fe et Fe-Co sont résumés dans le tableau II-15. Ces types d'interactions de super-échange produisent des interactions antiferromagnétiques suivant les règles GKA avec des magnitudes gouvernées par les distances entre les cations et les angles cation-O-cation, comme indiqué dans le tableau II-15. En outre, un autre type d'interaction de super-échange apparaît entre le Co1 du carré plan et le Co2 du pyramidal carré, qui est apparemment plus fort que les autres interactions de super-échange en raison de la distance plus courte Co1-Co2 = 3,724 Å, compte tenu de l'angle de pontage Co1-O-Co2 de 113,98° proche de 90°, les interactions de super-échange d'après les règles de GKA devraient être ferromagnétiques [191]. Par conséquent, il semble que les principales interactions dans ce phosphate sont AFM, ce qui confirme le comportement magnétique observé.

Tableau II-15- Géométrie des principaux échanges magnétiques

Chemin d'échange	Distance M-M (Å)	L'angle M-O-O-M (°)
Co2—O5...O1—Co2	6,367	138,82
Fe1—O3...O22— Co1	5,619	144,95
Fe1—O12...O15—Co2	4,798	95,49
Fe1—O5...O12—Co2	4,692	87,73
Fe3—O13...O17—Fe2	5,993	147,97
Fe2—O4...O13—Fe2	5,973	131,46
Fe3—O18...O2—Fe2	4,844	93,36
Co1—O18— Co2	3,724	113,98

II-2-7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons relaté et discuté l'élaboration et l'étude structurale sur monocristal d'un nouveau phosphate de formule $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. Ce nouveau phosphate cristallise dans une maille orthorhombique avec le groupe d'espace Pbca et les paramètres de maille $a = 9,3148(4)\text{Å}$, $b = 8,7659(4)\text{Å}$ et $c = 29,3867(2)\text{Å}$. La structure cristalline de ce phosphate est constituée des tétraèdres PO_4 , des octaèdres FeO_6 et des pyramides à base rectangulaire FeO_5 ou CoO_5 dont l'interconnexion génère deux types de feuillets. Ces feuillets sont liées entre elles par des tétraèdres $\text{P}(1)\text{O}_4$ pour former un réseau tridimensionnelle délimitant des cavités où se logent les cations Ca^{2+} . La poudre de ce phosphate a été préparée par la méthode de citrate-gel, et a été caractérisée par diffraction de rayon X sur poudre ; par spectroscopie vibrationnelle (Infrarouge et Raman) et par microscopie électronique à balayage. L'étude optique par UV-

Visible de cette nouvelle phase a révélé une énergie de gap entre la bande de conduction et la bande de valence de l'ordre de 3,08 eV.

La substitution d'un cation de calcium (Ca^{2+}) dans le phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ par un cation de baryum (Ba^{2+}), nous a permis d'isoler un nouveau phosphate de formule $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dont la structure cristalline a été déterminée à partir des données de la diffraction des rayons X sur monocristal. Le phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ et les paramètres de mailles suivantes : $a = 8,7062(3)\text{\AA}$, $b = 9,9946(3)\text{\AA}$, $c = 21,8900(7)\text{\AA}$ et $\beta = 93,133(1)^\circ$. Dans la structure cristalline de ce phosphate, le cobalt s'accommode d'environnement carré plan (CoO_4), et pyramide à base carrée (CoO_5) alors que le fer et le phosphore s'approprient d'un environnement octaédrique et tétraédrique respectivement. L'association des tels polyèdres via la mise en commun d'arêtes et/ou de sommets permet la construction d'un édifice cristallin tridimensionnel délimitant des tunnels où viennent se loger les cations Ba^{2+} .

La forme pulvérulente de ce phosphate, élaborée par la méthode citrate-gel, a été caractérisée par diffraction des rayons sur poudre, par MEB et EDS et par spectroscopies vibrationnel Infrarouge et Raman. L'analyse par spectroscopie UV-Visible a révélé une bande interdite directe de 2,83 eV. Les résultats des mesures magnétiques confirment l'état antiferromagnétique de ce phosphate à $T_N = 20\text{ K}$.

Chapitre III. Synthèse, étude structurale et propriété magnétique du nouveau orthophosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

Introduction

Lors des essais de synthèse de l'homologue du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, en remplaçant le calcium par la baryum, nous avons pu isoler deux nouveaux phosphates, $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ (chapitre précédent) en plus d'un nouveau phosphate, $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ dont les résultats de sa synthèse, de son étude structurale, de sa caractérisation par spectroscopie IR et Raman et MEB-EDS ainsi que ses propriétés magnétiques seront exposés et discutés dans le présent chapitre.

III-1. Synthèse et étude structural du $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

III-1-1. Elaboration des monocristaux de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

Lors des essais de synthèse des monocristaux des homologues du phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ à base du baryum, l'un des types de cristaux obtenus, de couleur orange, correspond à un nouveau phosphate, en l'occurrence $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ objet du présent chapitre, dont le protocole de synthèse est détaillé au paragraphe II-3-2 du chapitre précédent.

III-1-2. Etude structurale du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

III-1-2-1. Collecte et traitement des données de DRX

La collecte des intensités et la réduction des données de DRX ont permis d'obtenir 10330 réflexions dont 1998 indépendantes et 1926 réflexions ont des intensités supérieures à deux fois l'écart-type $\sigma(I)$. Les données cristallographiques et leurs conditions d'enregistrement de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ sont rassemblées au tableau III-1.

Tableau III- 1-Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement des intensités de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

Details cristallographiques	
Formule chimique	$\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$
Groupe d'espace, système cristallin	$P2_13$, Cubique
a (Å)	9,8785 (1)
V (Å ³)	963,99 (3)
Z	4
μ (mm ⁻¹)	11,79
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Dimension du cristal (mm)	0.23 x 0.32 x 0.27
Collecte des données	
Diffractomètre	Bruker D8 VENTURE Super DUO
Réflexions mesurées	10330
Réflexions indépendantes	1998
Réflexions à $I \geq 2\sigma(I)$	1926
R_{int}	0,029
Domaine de θ (°)	$\theta_{\text{min}} = 2.9^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 39.9^\circ$
Limite des indices de Miler	$h = -16 \rightarrow 11$ $k = -17 \rightarrow 14$ $l = -17 \rightarrow 10$

III-1-2-2. Résolution et affinement de la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

La résolution de la structure a été réalisée en utilisant le programme SHELXT-2013 [146], puis l'affinement a été réalisé à l'aide du programme SHELXL-2013 [147]. Ces deux programmes sont intégrés dans l'interface WinGX [192].

Après la détermination du groupe d'espace, $P2_13$ du système cubique, les atomes de baryum, de cobalt, de fer et de phosphore sont localisés par la méthode de Patterson. Une série d'affinements successifs suivies de Fourier-différence nous ont permis de localiser les atomes d'oxygène.

L'affinement des coordonnées de tous les atomes en anisotropie a conduit aux facteurs de reliabilités $R = 0,035$, $wR = 0,112$ et $(\text{GoF}) = S = 1,12$.

Tableau III- 2- Résultats du dernier cycle d'affinement du Ba₂CoFe(PO₄)₃

Affinement structural	
R	0,035
wR	0,112
S	1,12
Nombre de réflexions	1998
Nombre de paramètres affinés	64
Densité résiduelle	$\Delta\rho_{\max} = 2,37 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
	$\Delta\rho_{\min} = -2,54 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Les coordonnées (x, y, z), les facteurs des déplacements atomiques isotropes équivalents et les facteurs des déplacements atomiques anisotropes de la phase Ba₂CoFe(PO₄)₃, sont rassemblés dans les tableaux III-3 et III-4. La position générale 12b est occupée par l'atome du phosphore et les atomes d'oxygènes avec un taux d'occupation de 100%. La position spéciale (4a) est occupée à la fois par Ba(1) et Ba(1A) avec un taux d'occupation de 0.94 (2) et 0.06 (2) respectivement. Les atomes Ba(2) et Ba(2A) partagent, également, la même position (4a) avec une occupation de 0.820 (7) et 0.180 (7) respectivement. L'atome de cobalt (Co) et de fer (Fe) sont affinés dans la position de Wyckoff (4a) avec des taux d'occupation 100%.

Tableau III- 3- Coordonnées et paramètres de déplacements atomiques isotropes ($\text{\AA}^2$) du phosphate Ba₂CoFe(PO₄)₃

Atome	x	y	z	U_{iso}	Occ. (<1)
Ba1	0,4354 (3)	0,0646 (3)	0,9354 (3)	0,0172 (3)	0,94 (2)
Ba1A	0,417 (3)	0,083 (3)	0,917 (3)	0,0172 (3)	0,06 (2)
Ba2	0,8004 (2)	-0,1995 (2)	0,8004 (2)	0,0207 (3)	0,820 (7)
Ba2A	0,7755 (5)	-0,2245 (5)	0,7755 (5)	0,0207 (3)	0,180 (7)
Co	0,6490 (8)	-0,1490 (8)	1,1490 (8)	0,0081 (2)	
Fe	0,5856 (7)	0,41431 (7)	0,9143 (7)	0,0047 ()	
P	0,4625 (2)	-0,2717 (2)	0,8738 (2)	0,0034 (2)	
O1	0,5562 (5)	-0,2022 (6)	0,9749 (6)	0,0227 (2)	
O2	0,5012 (6)	-0,4176 (5)	0,8479 (6)	0,0198 (9)	
O3	0,3175 (5)	-0,2606 (7)	0,9234 (6)	0,0203 (2)	
O4	0,4853 (7)	-0,1967 (7)	0,7388 (6)	0,0265 (2)	

Tableau III- 4- Facteurs de déplacements atomiques anisotropes ($\text{\AA}^2$) de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba1	0,0172 (3)	0,0172 (3)	0,0172 (3)	0,0013 (3)	-0,0013 (3)	0,0013 (3)
Ba1A	0,0172 (3)	0,0172 (3)	0,0172 (3)	0,0013 (3)	-0,0013 (3)	0,0013 (3)
Ba2	0,0207 (3)	0,0207 (3)	0,0207 (3)	-0,0011 (3)	-0,0011 (3)	-0,0011 (3)
Ba2A	0,0207 (3)	0,0207 (3)	0,0207 (3)	-0,0011 (3)	-0,0011 (3)	-0,0011 (3)
Co	0,0081 (2)	0,0081 (2)	0,0081 (2)	-0,0008 (2)	0,0008 (2)	-0,0008 (2)
Fe	0,0047 (2)	0,0047 (2)	0,0047 (2)	0,0012 (2)	0,0012 (2)	-0,0012 (2)
P	0,0040 (4)	0,0028 (4)	0,0036 (4)	0,0002 (3)	-0,0013 (3)	0,0004 (3)
O1	0,0190 (2)	0,026 (2)	0,024 (2)	0,0032 (2)	-0,0168 (2)	-0,0146 (2)
O2	0,0270 (2)	0,0085 (2)	0,024 (2)	0,0114 (2)	-0,0036 (2)	-0,0046 (2)
O3	0,0066 (2)	0,035 (3)	0,020 (2)	0,0007 (2)	0,0032 (2)	-0,013 (2)
O4	0,0300 (3)	0,031 (3)	0,018 (2)	-0,006 (2)	-0,0053 (2)	0,020 (2)

III-1-2-3. Description structural du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

La détermination structurale de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ nous a permis de mettre en évidence l'existence de onze atomes indépendants dans la maille (1Co, 1Fe, 1P, Ba1, Ba1A, Ba2, Ba2A et 4O). Le modèle structural adopté est corroboré par le calcul des valences de liaisons réalisé par le logiciel Full-Prof suite [149] et dont les résultats sont consignés dans le Tableau III-5.

Nous rassemblons dans le tableau III-5 les distances interatomiques, valence de liaisons et angles de liaisons dans la structure cristalline du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$.

Tableau III- 5- Les distances interatomiques (Å), valence de liaison des cation (VL) et angles (°) dans le phosphate Ba₂CoFe(PO₄)₃

P	Distance P—O (Å)			
	P—O2	1,512 (4)	P—O1	1,525 (5)
	P—O3	1,518 (5)	P—O4	1,543 (5)
	VL (P) ⁵⁺ = 5,13(2)			
	Angle O—P—O			
	O4—P—O2	105,9 (4)	O3—P—O1	109,2 (3)
	O4—P—O3	112,4 (4)	O3—P—O2	111,3 (3)
	O4—P—O1	105,1 (4)	O2—P—O1	112,8 (3)
Co	Distance Co—O (Å)			
	Co—O1	2,018 (5)	Co—O3 ^{vii}	2,020 (5)
	Co—O1 ^{iv}	2,018 (5)	Co—O3 ^x	2,020 (5)
	Co—O1 ^v	2,018 (5)	Co—O3 ^{xi}	2,020 (5)
	VL (Co) ²⁺ = 2,30(2)			
	Angle O—Co—O			
	O1—Co1—O3 ^x	174.3 (3)	O3 ^x —Co1—O3 ^{vii}	94.8 (2)
	O1—Co1—O1 ^v	87.3 (2)	O3 ^x —Co1—O1 ^{iv}	87.6 (2)
	O1—Co1—O1 ^{iv}	87.3 (2)	O1 ^{iv} —Co1—O3 ^{vii}	90.1 (3)
	O1—Co1—O3 ^{vii}	87.6 (2)	O1 ^v —Co1—O3 ^{xi}	90.1 (3)
	O1—Co1—O3 ^{xi}	90.1 (3)	O3 ^{vii} —Co1—O3 ^{xi}	94.8 (2)
	O3 ^x —Co1—O3 ^{xi}	94.8 (2)	O1 ^{iv} —Co1—O1 ^v	87.3 (2)
Fe	Distance Fe —O (Å)			
	Fe—O2 ^{xii}	1,971 (5)	Fe—O4 ⁱⁱⁱ	1,995 (5)
	Fe—O4 ^{xiv}	1,995 (5)	Fe—O2 ⁱⁱ	1,971 (5)
	Fe—O2 ^{xiii}	1,971 (5)	Fe—O4 ^{iv}	1,995 (5)
	VL (Fe) ³⁺ = 3,26(2)			
	Angle O—Fe—O			
	O2 ^{xii} —Fe—O4 ^{xiv}	171,2 (3)	O4 ^{xiv} —Fe1—O4 ^{iv}	92.5 (3)
	O2 ^{xii} —Fe—O4 ⁱⁱⁱ	93,5 (3)	O4 ^{xiv} —Fe—O4 ^{iv}	92,5 (3)
	O2 ^{xii} —Fe1—O4 ^{iv}	80.9 (3)	O2 ⁱⁱ —Fe1—O4 ⁱⁱⁱ	80.9 (3)
	O2 ^{xii} —Fe—O2 ^{xiii}	93,7 (2)	O2 ⁱⁱ —Fe—O2 ^{xiii}	93,7 (2)

	O2 ^{xii} —Fe—O2 ⁱⁱ	93,7 (2)	O2 ⁱⁱ —Fe—O4 ^{iv}	93,5 (3)
	O4 ^{xiv} —Fe1—O2 ^{xiii}	80,9 (3)	O4 ⁱⁱⁱ —Fe—O2 ^{xiii}	93,5 (3)
	O4 ^{xiv} —Fe—O4 ⁱⁱⁱ	92,5 (3)		
Ba(1)	Distance Ba(1)—O (Å)			
	Ba1—O2 ⁱ	2,873 (6)	Ba1—O4 ⁱ	3,023 (9)
	Ba1—O2 ⁱⁱ	2,873 (6)	Ba1—O4 ⁱⁱⁱ	3,023 (9)
	Ba1—O2 ⁱⁱⁱ	2,873 (6)	Ba1—O4 ⁱⁱ	3,023 (9)
	Ba1—O1 ^{iv}	2,919 (7)	Ba1—O4	3,267 (8)
	Ba1—O1	2,919 (7)	Ba1—O4 ^{iv}	3,267 (8)
	Ba1—O1 ^v	2,919 (7)	Ba1—O4 ^v	3,267 (8)
	VL (Ba1)²⁺ = 1,71(9)			
Ba(1A)	Distance Ba(1A)—O (Å)			
	Ba1A—O2 ⁱⁱ	2,74 (2)	Ba1A—O4 ⁱⁱ	2,83 (3)
	Ba1A—O2 ⁱ	2,74 (2)	Ba1A—O1 ^{iv}	3,19 (4)
	Ba1A—O2 ⁱⁱⁱ	2,74 (2)	Ba1A—O1 ^v	3,19 (4)
	Ba1A—O4 ⁱ	2,83 (3)	Ba1A—O1	3,19 (4)
	Ba1A—O4 ⁱⁱⁱ	2,83 (3)		
	VL (Ba1A)²⁺ = 1,82(2)			
Ba(2)	Distance Ba(2)—O (Å)			
	Ba2—O3 ^{vi}	2,761 (6)	Ba2—O1 ^{ix}	2,965 (6)
	Ba2—O3 ^{iv}	2,761 (6)	Ba2—O4 ^{viii}	3,173 (7)
	Ba2—O3 ^{vii}	2,761 (6)	Ba2—O4 ^{ix}	3,173 (7)
	Ba2—O1	2,965 (6)	Ba2—O4	3,173 (7)
	Ba2—O1 ^{viii}	2,965 (6)		
	VL (Ba2)²⁺ = 1,78(9)			
Ba(2A)	Distance Ba(2A)—O (Å)			
	Ba2A—O4 ^{viii}	2,903 (9)	Ba2A—O1 ^{ix}	2,936 (6)
	Ba2A—O4 ^{ix}	2,903 (9)	Ba2A—O3 ^{vii}	3,007 (8)
	Ba2A—O4	2,903 (9)	Ba2A—O3 ^{vi}	3,007 (8)
	Ba2A—O1	2,936 (6)	Ba2A—O3 ^{iv}	3,007 (8)
	Ba2A—O1 ^{viii}	2,936 (6)		
	VL (Ba2A)²⁺ = 1,85(2)			

Codes de symétrie : (i) $-y+1/2, -z+1, x+1/2$; (ii) $-z+2, x-1/2, -y+1/2$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (iv) $-z+1, x-1/2, -y+1/2$; (v) $z-1/2, -x+1/2, -y+1$; (vi) $-y, z-1/2, -x+3/2$; (vii) $x+1/2, -y-1/2, -z+2$; (viii) $y+1, z-1, x$; (ix) $z, x-1, y+1$; (x) $-z+3/2, -x, y+3/2$; (xi) $y+1, z-1, x+1$; (xii) $-z+3/2, -x+1, y+3/2$; (xiii) $z, x, y+1$; (xiv) $x, y+1, z$.

Le seul atome du phosphore dans ce matériau se trouve lié à quatre oxygènes dont les distances P—O et les angles O —P— O confirme une géométrie tétraédrique, PO₄, (Tableau III-6 et **Figure III-1**). Les liaisons P—O varient de 1,512 (4)Å jusqu'à 1,543(5)Å, avec une distance moyenne de 1,524Å.

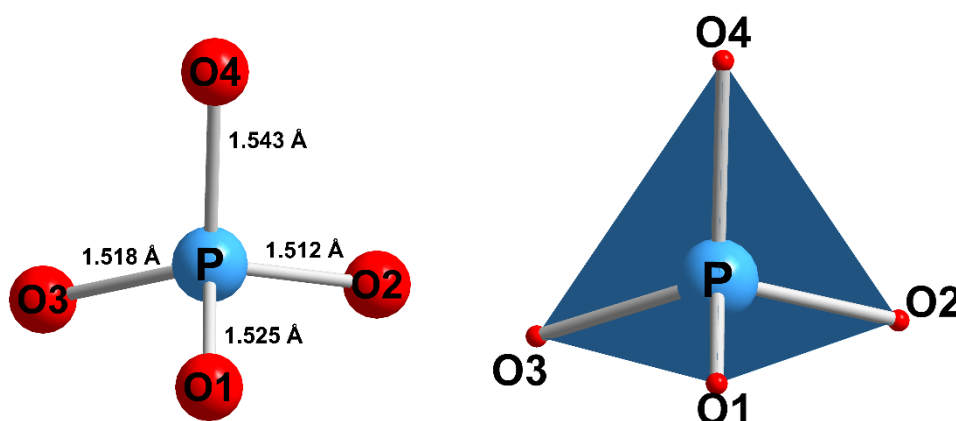


Figure III- 1- Environnement de l'atome du phosphore dans la structure Ba₂CoFe(PO₄)₃

Dans la structure cristalline de Ba₂CoFe(PO₄)₃, le cobalt est relié à six oxygènes avec des distances Co—O et des angles O —Co—O qui sont compatibles avec un environnement octaédrique CoO₆ (Tableau III-6 et **Figure III-2**). Les distances Co—O évoluent de 2,018 (5) Å à 2,020 (5) Å. La distance moyenne <Co—O > est équivalente à 2,019 Å.

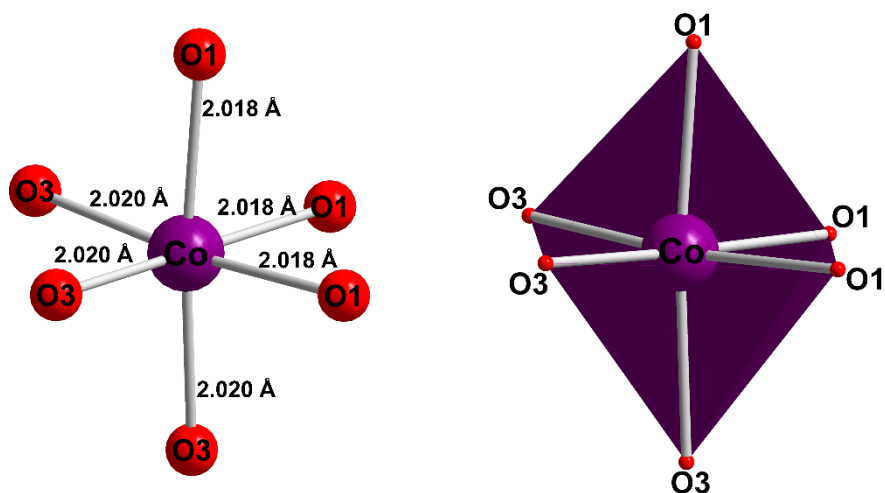


Figure III- 2- Octaèdre du cobalt dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

De même, l'atome du fer se trouve entouré de six oxygènes pour s'accommoder d'un environnement octaédrique, FeO_6 , avec des distances $\text{Fe}-\text{O}$ variant de 1,971(5)Å jusqu'à 1,995(5)Å (Tableau III-6 et **Figure III-3**) . La distance moyenne $\langle \text{Fe}-\text{O} \rangle$ égale 1,983 Å.

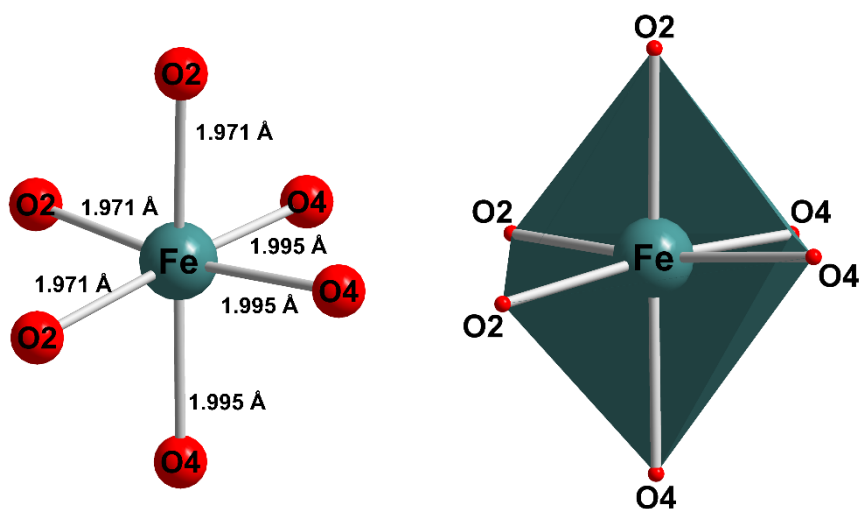


Figure III- 3-Octaèdre du fer dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

Les atomes de Ba1 et Ba1A sont affinés dans la même position cristallographique (4a). L'atome de Ba1 se trouve dans une sphère de coordination de douze oxygènes avec des distances $\text{Ba1}-\text{O}$ variant entre 2,873 (6) Å et 3,267 (8) Å. Par contre, l'atome Ba1A est relié à neuf atomes d'oxygènes dont les distances $\text{Ba1A}-\text{O}$ varient de 2,74(2)Å jusqu'à 3,19 (4)Å.

La sphère de coordination des atomes Ba2 et Ba2A, partageant le même site de Wyckoff (4a), est constituée de neuf atomes d'oxygènes. Les distances interatomiques Ba2—O et Ba2A—O sont situées entre 2,761(6)Å et 3,173(7)Å et entre 2,903(9)Å et 3,007(8)Å respectivement, avec la distance moyenne $\langle \text{Ba2—O} \rangle = 2,966 \text{ Å}$ et $\langle \text{Ba2A—O} \rangle = 2,948 \text{ Å}$ (Tableau II-6 et **Figure III-4**).

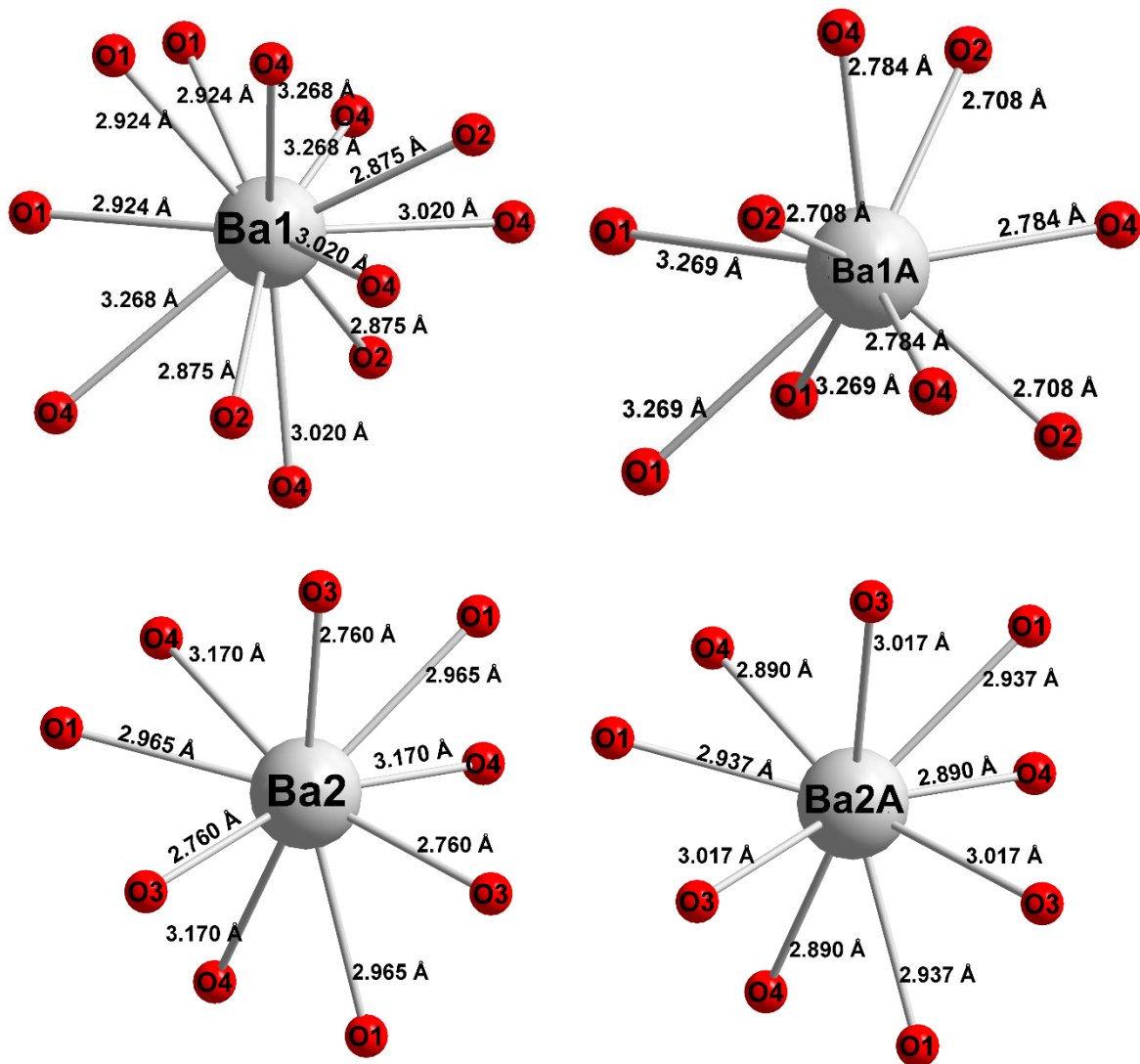


Figure III- 4-Coordination des atomes Ba1, Ba1A, Ba2 et Ba2A dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

Dans la structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, les deux octaèdres FeO_6 et CoO_6 sont liées via les sommets de trois tétraèdres PO_4 afin de construire une unité $[\text{CoFeP}_3\text{O}_{18}]$ (**Figure III-5**).

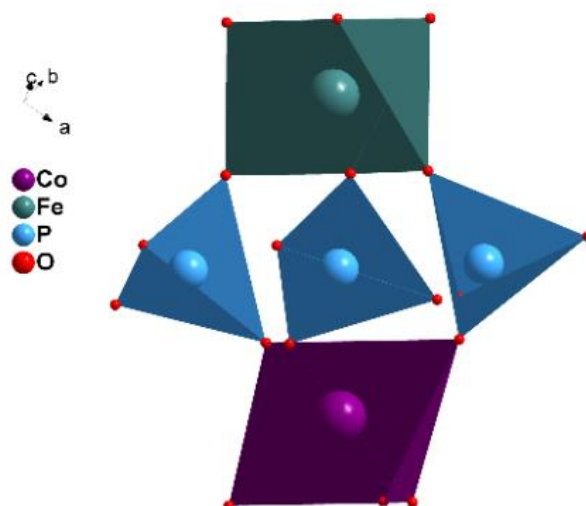


Figure III- 5- Représentation de l'unité $\text{CoFeP}_3\text{O}_{18}$

La connexion de quatre de ces unités engendre une charpente tridimensionnelle comportant de grandes cavités dans lesquelles se logent les cations $\text{Ba}1^{2+}$, $\text{Ba}1\text{A}^{2+}$, $\text{Ba}2^{2+}$ et $\text{Ba}2\text{A}^{2+}$ (Figure III-6).

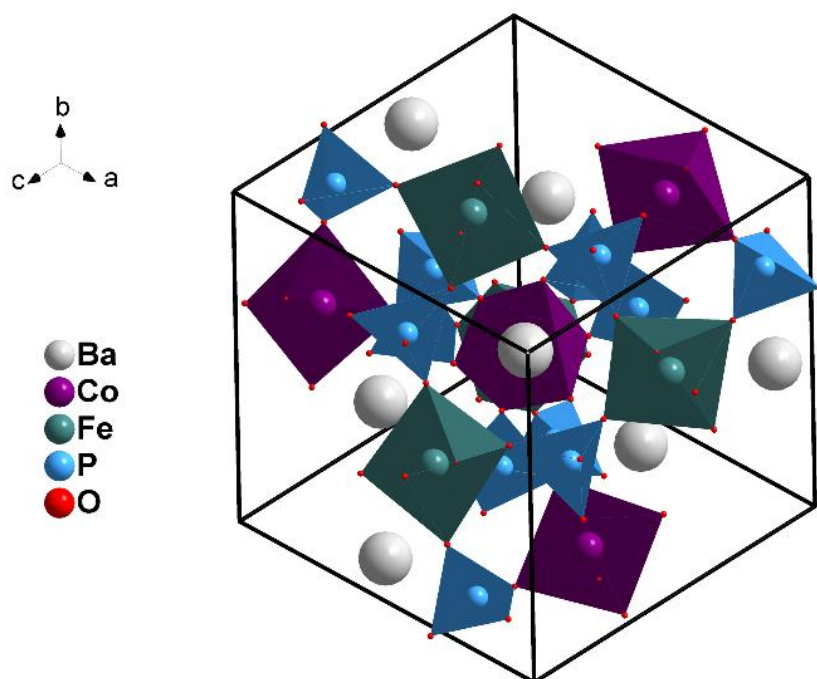


Figure III- 6- Structure de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ en projection selon la direction $[111]$

Ce phosphate est affilié la famille représentée par le sulfate minéral $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ et qui a été nommée langbéinite par le chimiste A. Langbein de Leopoldshall. Sa structure cristalline,

décrite par A. Zemann et J. Zemann, cristallise dans un système cubique ayant $P2_13$ comme groupe d'espace avec le paramètre de maille $a = 9,920 \text{ \AA}$ [109].

III-2. Essai de synthèse du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ sous forme poudre

Dans ce travail, nous avons synthétisé la phase $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ sous forme de poudre en utilisant la méthode de diffusion à l'état solide. Des quantités stœchiométriques des réactifs suivants : 0,3875 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 0,0882 g de CoCO_3 , 0,1184 g de Fe_2O_3 et 0,2560 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, qui ont été intimement broyés dans un mortier d'agate avant d'être soumis à un traitement thermique à différents paliers de température 200 °C, 300 °C, 400 °C et 600 °C pendant une durée de 24 h par palier. Chaque traitement thermique est entrecoupé d'un broyage afin d'homogénéiser la poudre. L'évolution de la pureté de ce phosphate a été suivie par DRX sur poudre. La poudre pure de la phase recherchée est obtenue après un traitement thermique à 920°C pendant 24 heures.

III-2-1. Affinement du diagramme de DRX sur poudre de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

En utilisant le diffractomètre de poudre Shimadzu XRD-6000 de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), le diffractogramme de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ a été enregistré dans un intervalle de $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$, avec un pas de mesure 0.02° et un temps de comptage de 30 secondes par pas.

L'affinement, par le programme de Jana2006 [152], de tous les paramètres du profil conduit à des facteurs de confiance $R_{wp} = 21,92$, $R_p = 16,73$ et $\text{GoF} = 1,54$. La bonne concordance entre le diagramme observé et celui calculé confirme la pureté de la phase obtenue (**Figure III-7**).

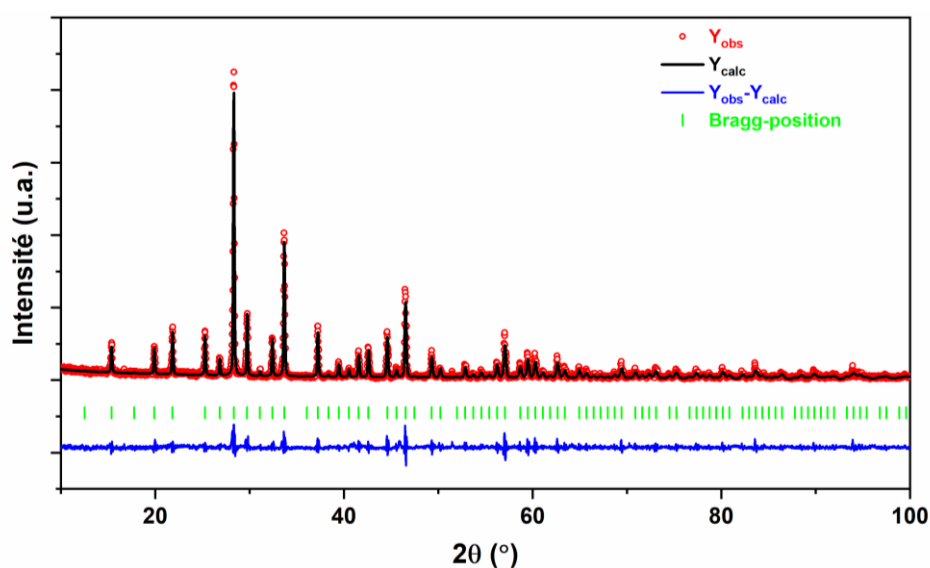


Figure III- 7- Diffractogrammes (DRX) calculé, observé et leur différence pour le phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

Tableau III- 6-Paramètres affinés par la méthode de Le Bail

Formule chimique	Ba ₂ CoFe(PO ₄) ₃
Paramètres de maille	a = 9,8785 (2) Å
V (Å³)	964 (2) Å ³
Diffractomètre	Shimadzu XRD-6000
Type de radiation	Cu Kα (λ = 1.54056 Å)
Fonction du Profile	Pseudo-Voigt
R-facteurs	R _p = 16,73 R _{wp} = 21,92 GoF = 1,54
Nombre de paramètres affinés	14

III-2-2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge et Raman de Ba₂CoFe(PO₄)₃

La **figure III-8** illustre le spectre d'infrarouge et celui RAMAN à température ambiante du phosphate élaboré par diffusion à l'état solide. Dans les deux spectres, nous observons la présence des modes d'élongation et de déformation symétriques et asymétriques correspondant aux vibrations internes du groupement PO₄³⁻ de géométrie tétraédrique.

Les bandes entre 947 et 1130 cm⁻¹ dans le spectre d'infrarouge et les bandes situées à 996 cm⁻¹ et 1137 cm⁻¹ dans le spectre Raman sont attribuées aux modes d'élongation symétriques de type ν_1 et asymétriques d'origine ν_3 des liaisons P—O. Les bandes obtenues dans l'intervalle de 423 cm⁻¹ et 600 cm⁻¹ au niveau du spectre infrarouge et celles entre 412 cm⁻¹ et 586 cm⁻¹ dans le spectre Raman peuvent être assignées aux modes de déformation angulaire des ponts O—P—O symétriques et asymétriques de type ν_2 et ν_4 .

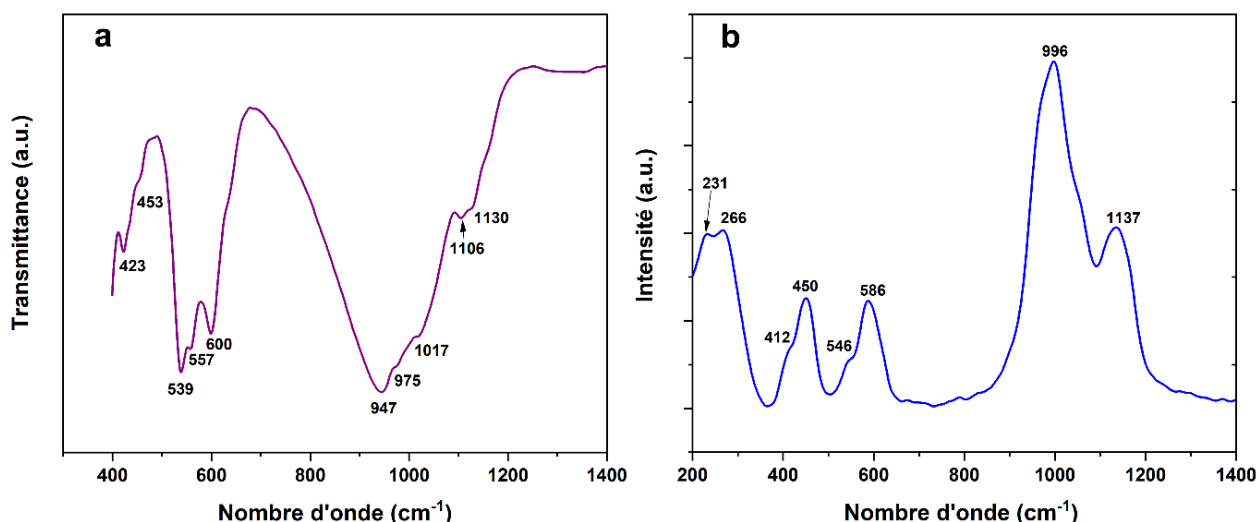


Figure III- 8- Spectres des résultats IR (a) et Raman (b) du monophosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

III-2-3. Analyse par microscopie électronique à balayage de la poudre de $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

Afin d'examiner la morphologie et l'analyse élémentaire, la poudre élaborée a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un appareil Thermo Fisher Apreo C équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) de type Bruker Xflash 6I30, du "Department of Applied and Environmental Chemistry" à Szeged-Hongrie.

Les micrographies (MEB) révèlent des particules micrométriques de texture spongieux. Les images de l'analyse élémentaire montrent une distribution homogène des éléments Ba, Co, Fe et P, et révèle des pourcentages atomiques conformes à ceux de la composition de la phase synthétisée (**Figure III-9 et III-10**).

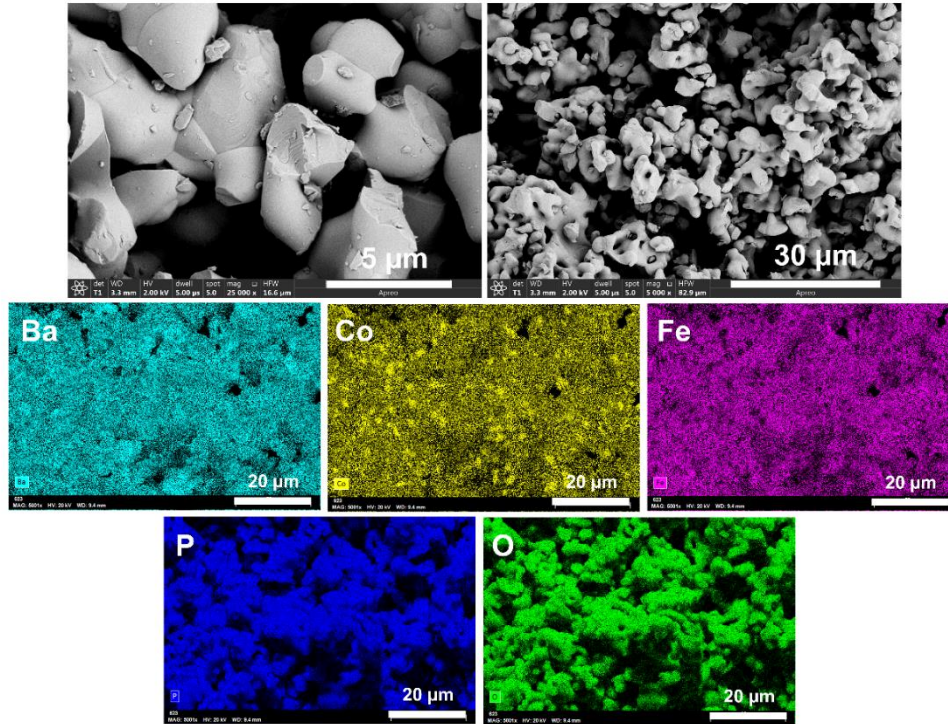


Figure III- 9- Images MEB de la poudre du $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ et cartographie des éléments

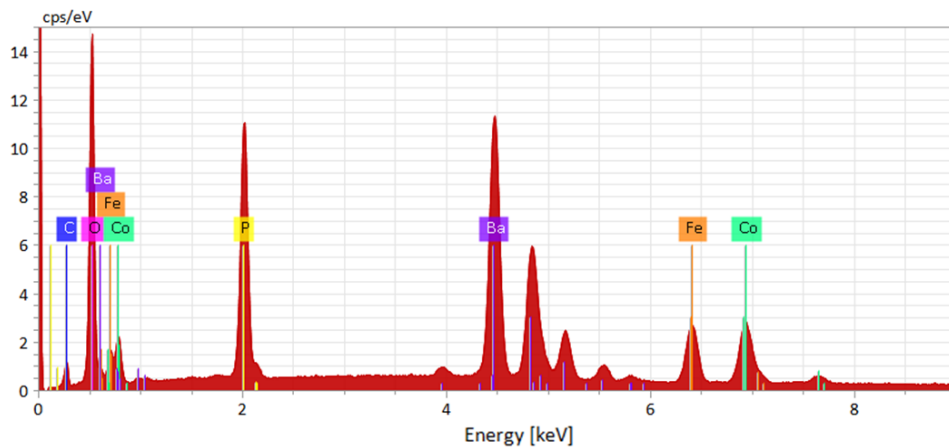


Figure III- 10- Spectre EDS du phosphate synthétisé

III-3. Etude des propriétés magnétiques du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

Une masse de 34 mg de poudre synthétisée a été scellée dans une capsule de gélatine afin de réaliser les mesures magnétiques. La mesure de l'aimantation a été effectuée en mode ZFC-FCC dans un intervalle de température allant de 300K jusqu'à 2K. La variation de l'aimantation à différentes températures en fonction du champ est mesurée jusqu'à 1 Tesla. Les données obtenues après la mesure ont subi une correction diamagnétiques de $-221 \times 10^{-6} \text{ (emu.mol}^{-1}\text{)}$ sur tous les atomes du composé $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$.

La **figure III-11** illustre la variation de la susceptibilité et la susceptibilité inverse $1/\chi$ mesurée pour le phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$. Une augmentation rapide de la susceptibilité en fonction de la température a été observée, laissant présager la possibilité d'existence d'un ordre ferrimagnétique au voisinage de la température de 16K (appelée température de Curie T_C). Sur la courbe de ZFC, un pic est repéré au voisinage de la température 14,18 K correspond à une transition antiferromagnétique.

Au-delà de $T_C = 16$ K, la susceptibilité molaire inverse suit la loi de Curie-Weiss :

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

L'ajustement linéaire de la susceptibilité inverse en résulte une valeur de Curie Weiss $\theta \approx -56,639$ K et une constante de Curie égale $7,45 \text{ uem.mol}^{-1}.\text{K}$. Le signe négatif de la constante de Curie Weiss montre que les interactions prédominantes entre les cations magnétiques Co^{2+} et Fe^{3+} sont antiferromagnétiques. Le moment magnétique effectif calculé $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C} = 7,72 \mu_B$, correspond bien avec celle théorique $\mu_{\text{eff}} = 7,88 \mu_B$ obtenue pour un cation Co^{2+} ($S = 3/2$, $\mu_{LS}=5.2$) en prenant en considération la contribution de l'orbitale non-saturé de Co^{2+} , et un cation Fe^{3+} à spin élevé ($S = 5/2$, $\mu_S=5,92$).

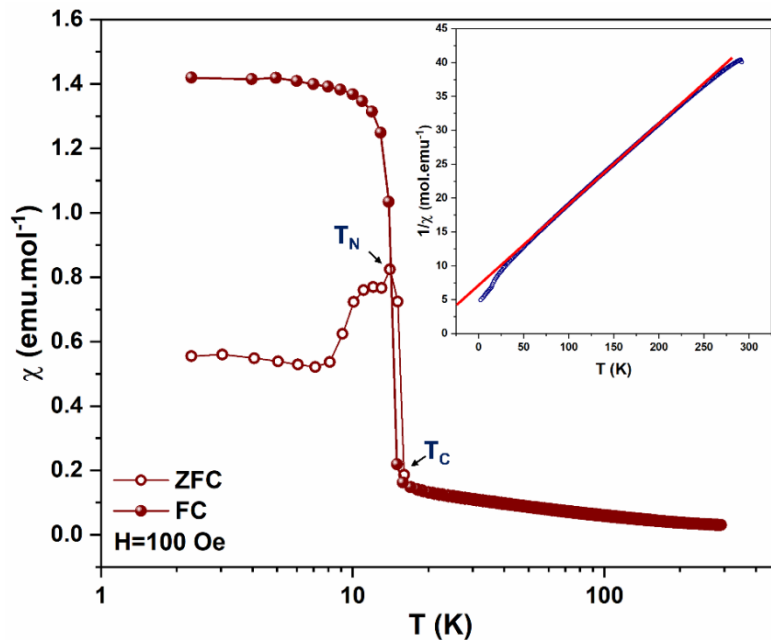


Figure III- 11- Variation de χ et $1/\chi$ mesurée en fonction de la température pour le phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$

Les résultats de la susceptibilité molaire, selon les modes ZFC et FC à différents champs, représentés dans la **figure III-12**, montrent la disparition de la divergence entre la courbe ZFC et la courbe FC lors de l'augmentation du champ magnétique. Ce comportement magnétique est dû à une frustration du spin «*spin glass*» à basse température au niveau du composé [111]. La frustration pourrait être déterminée à partir de la quantification stipulée par Ramirez [193] comme suit :

$$f = |\theta_{cw}|/T_C$$

où θ est la température de Curie Weiss et T_C est la température de l'ordre magnétique. Si la valeur de $f > 1$, ceci indique une frustration magnétique dans le matériau. A partir des données obtenues pour ce phosphate, la quantification a permis d'évaluer la valeur de $f = 3,54$ attestant de l'existence d'une frustration magnétique.

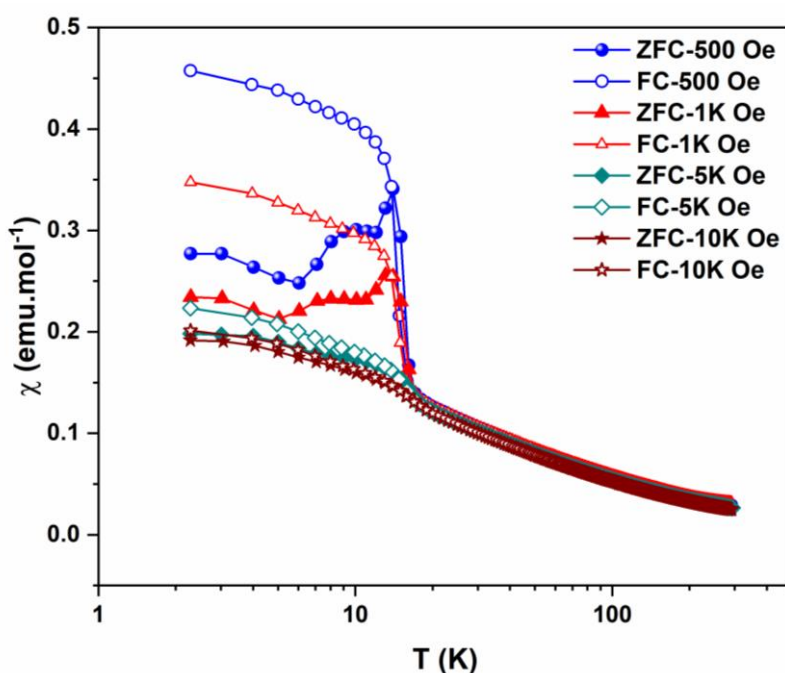


Figure III- 12- Susceptibilité molaire, selon les modes ZFC et FC à différents champs

Pour mieux comprendre le comportement magnétique de ce phosphate, nous avons effectué une mesure de l'hystérésis en fonction du champ à quatre différentes températures 8 K, 14 K et 18 K dans un intervalle de champs allant de -10 kOe jusqu'à 10 kOe. La **figure III-13** montre qu'à $T = 8K$, la boucle d'hystérésis est ouverte ce qui pourrait indiquer l'apparition d'une magnétisation nette typique des matériaux ferrimagnétiques [189,194]. Les boucles d'hystérésis

deviennent droites à des températures supérieures à celle de T_C qui est une caractéristique de l'état paramagnétique.

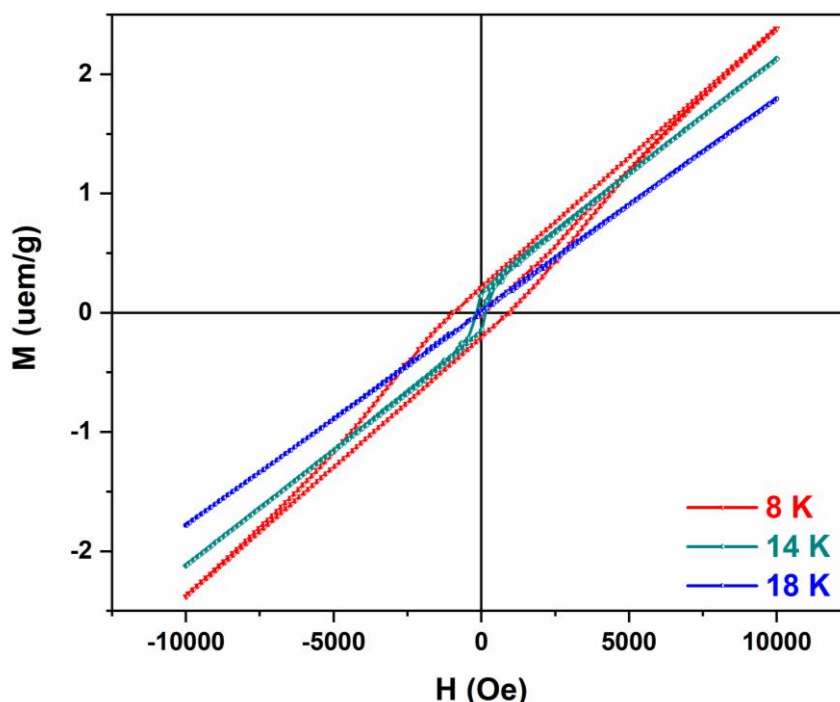


Figure III- 13- Cycles d'hystérésis aux températures 8 K, 14 K et 18 K

Rappelons que dans la structure du phosphate langbeinite $Ba_2CoFe(PO_4)_3$, les octaèdres FeO_6 et CoO_6 ne sont pas directement connectés entre eux. La jonction entre ces octaèdres est plutôt assurée par l'intermédiaire des tétraèdres PO_4 afin de former des unités $[CoFeP_3O_{18}] = [FeO_6-P_3O_6-CoO_6]$ comme mentionner dans la description de la structure (**Figure III-5**). À partir de ces caractéristiques structurales, les interactions magnétiques dans ce phosphate peuvent être estimées selon les règles semi-empiriques de Goodenough – Kanamori – Anderson (GKA) [190,195]. Par conséquent, seules des interactions super-super échange sont possibles. Le premier type d'interaction se produit soit à l'intérieure d'une unité entre les octaèdres CoO_6 et FeO_6 dans laquelle la distance entre les deux cations est de 4.539 Å, ou entre deux octaèdres CoO_6 et FeO_6 d'unités adjacentes avec une distance 4.937 Å. Le deuxième type d'interactions se produit entre des cations de même type de deux unités adjacentes, dans lesquelles les distances Co—Co et Fe—Fe sont 6,086 Å et 6,148 Å respectivement. Ce type d'interactions super super-échange suit les règles du GKA plus précisément 180° cation—anion—cation. Suivant ces règles, les interactions prédominantes sont de type antiferromagnétique suivant les chemins $CoO_6-PO_4-FeO_6$, $CoO_6-PO_4-CoO_6$ et $FeO_6-PO_4-FeO_6$.

III-4. Conclusion

La croissance cristalline par la méthode de fusion directe nous a permis d'isoler un nouveau phosphate de type Langbeinite $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ dont la structure cristalline a été résolue en s'appuyant sur les données de la diffraction des rayons X sur monocristal. En effet, le phosphate cristallise dans un système cubique avec le groupe d'espace $P2_13$ et $a = 9,8785(1)\text{\AA}$. La structure cristalline est constituée d'octaèdres FeO_6 et CoO_6 et de tétraèdres PO_4 isolés. La jonction entre ces polyèdres par la mise en commun de sommets conduit à un enchainement tridimensionnel laissant apparaître des cavités où viennent se loger les cations Ba^{2+} . Nous avons, également, réussi la synthèse de la forme pulvérulente du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ par réaction de diffusion à l'état solide. Cette poudre a été caractérisée par spectroscopie Infrarouge et Raman ainsi que par microscopie électronique à balayage.

Les propriétés magnétiques de ce phosphate ont mis en évidence un comportement ferrimagnétique avec une température d'ordre au voisinage de 16 K et antiferromagnétique à $T_N = 14.18\text{ K}$. La variation de la susceptibilité magnétique inverse en fonction de la température évolue selon la loi de Curie-Weiss, donnant une température de Curie-Weiss de $\theta = -56,63\text{ K}$.

Chapitre IV. Synthèse, étude structurale et propriétés électrique et magnétique du nouveau orthophosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont été publiés dans un journal international dont la référence est :

Synthesis, crystal structure, electrical and magnetic properties of a novel phosphate: $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$
F. Alloun, M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, A. Lahmar, M. El Marssi, D. Mezzane, L. El Ammari
J. Solid State Chem. 322 (2023) 124006.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124006>

.

Introduction

Suite à nos travaux antérieurs, notre objectif est d'explorer de nouveaux composés phosphatés à base de fer et du cobalt. Afin de parvenir cet objectif, nous avons procédé à une substitution dans le phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, en introduisant un cation monovalent Ag^+ à la place du cation bivalent Ca^{2+} . Cela a conduit à la formation de phosphate ayant pour formule : $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Dans ce chapitre, nous présenterons et analyserons les résultats obtenus lors de la synthèse et de la détermination structurale de ce phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. Enfin, nous discuterons ses propriétés électriques et magnétiques.

IV-1. Essai de synthèse des monocristaux de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ a été obtenu selon le protocole du croissance cristalline par fusion directe en partant d'un mélange de 0,6582 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Analar), 0,2029 g de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0\%$, Merck), 0,5536 g de AgNO_3 ($\geq 99\%$, Acros Organics) : et 0,3748 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\geq 99,6\%$, Acros Organics). Les quantités des réactifs utilisées répondent au rapport molaire $\text{Ag} : \text{Co} : \text{Fe} : \text{P} = 4 : 1 : 2 : 4$.

Les réactifs de départ ont été dissous dans l'eau distillée. Le mélange obtenu a été maintenu sous agitation magnétique durant 2 heures, suivie d'évaporation pendant une nuit. Le résidu recueilli a été traité thermiquement à l'air progressivement à des températures de 200°C , 300°C et 400°C . Le solide résultant est mis dans un creuset en platine puis porté à fusion à 880°C . Le liquide qui en résulte est maintenu à cette température pendant 2 h, avant de procéder à un refroidissement lent à une vitesse de $5^\circ\text{C} / \text{h}$ jusqu'à la température ambiante. Au terme de ces différentes étapes, l'observation du solide obtenu sous binoculaire révèle la formation de deux types de cristaux différenciés par leur couleur. Des cristaux incolores dont la recherche de maille a abouti à des paramètres s'identifiant parfaitement avec ceux du pyrophosphate d'argent et de fer AgFeP_2O_7 déjà connu [196]. Quant aux cristaux de couleur marron, ils correspondent au nouveau composé recherché $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ auquel nous dédions le présent chapitre.

IV-2. Etude structurale sur monocristal du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

IV-2.1. Résolution et affinement structural de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

La collecte des données de diffraction par le diffractomètre D8 venture d'un cristal marron transparent a abouti à un total de 42784 réflexions. Les données cristallographiques, les

conditions d'enregistrement des intensités et les facteurs de reliabilités sont rassemblées dans le tableau IV-1.

Tableau IV- 1- Données cristallographiques, conditions d'enregistrement des intensités diffractées et Facteurs de reliabilités d'affinement structural de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$
Groupe d'espace	C2/c
Système cristallin	Monoclinique
Volume de la maille	1305.70 (15) Å ³
Paramètres de la maille	a = 10,5599 (7) Å b = 19,1104 (2) Å c = 6,4801 (4) Å β = 93,180 (2) °
Multiplicité	Z = 4
Densité calculée	4,995 g m ⁻³
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	9,86 mm ⁻¹
Collecte de données	
Diffractomètre	Bruker D8 VENTURE Super DUO
Intervalle de θ (°)	θ _{max} = 39.4°, θ _{min} = 3.7°
R _{int}	0.038
Limites des indices de Miller	h = -18→18, k = -34→34, l = -11→11
Nombre de réflexions mesurées, indépendant et observées	42784, 3899, 3530
Domaine de θ (°)	θ _{min} = 3,7°, θ _{max} = 39,4°
Affinement structural	
R	0,027
wR	0,071
S	1,08
Densité résiduelle	Δρ _{max} = 2,72 e Å ⁻³
	Δρ _{min} = -2,91 e Å ⁻³

La méthode de Patterson a permis de résoudre la structure cristalline du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. Tous les calculs, rappelons-le, ont été réalisés au moyen des programmes SHELXT 2013 et SHELXL 2013 [147,197], rassemblés dans l'interface WinGX [148].

Dans ce phosphate, dont la structure a été résolue et affinée dans le groupe d'espace $C2/c$, les six atomes d'argent sont situés dans différents sites cristallographiques. L'atome d'argent Ag1 occupe totalement la position $4e$, tandis que chacun des quatre autres atomes, notés Ag2, Ag3, Ag4 et Ag5, occupe partiellement la position de Wyckoff $8f$ avec des taux d'occupations de 0,6285, 0,4325, 0,1591 et 0,2436 respectivement. En revanche, le sixième atome d'argent, noté Ag6, est localisé sur la position de Wyckoff $4c$ avec une occupation de 0,0712.

L'atome du Co occupe la position spéciale $4e$, tandis que les deux atomes de fer, notés Fe1 et Fe2, occupent les positions de Wyckoff $4d$ et $4e$ respectivement. En outre, P1 et P2 sont situés dans les positions $4e$, alors que P3 et tous les atomes d'oxygène sont situés dans la position générale $8f$. Tous ces atomes occupent 100% leurs sites correspondants.

Le modèle cristallographique final conduit à la formule chimique stœchiométrique $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$.

Le tableau IV-2 et IV-3 rassemblent les coordonnées et les paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents et anisotropes pour le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$.

Tableau IV- 2- Coordonnées et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Atome	x	y	z	U_{iso}	Occ, (<1)
Ag1	0,5000	0,5251 (2)	0,2500	0,0238 (7)	
Ag2	0,7454 (2)	0,5948 (8)	1,1014 (2)	0,0210 (2)	0,6285
Ag3	0,7573 (2)	0,5894 (2)	1,1020 (3)	0,0214 (3)	0,4325
Ag4	1,0116 (6)	0,4793 (2)	0,6129 (2)	0,064 (2)	0,1591
Ag5	0,7500	0,7500	1,0000	0,0483 (2)	0,2436
Ag6	1,0018 (2)	0,5074 (5)	0,4650 (2)	0,0640 (3)	0,0712
Co	1,0000	0,6449 (2)	0,7500	0,0071 (6)	
Fe1	0,7500	0,7500	0,5000	0,0054 (6)	
Fe2	0,5000	0,6661 (2)	0,7500	0,0057 (6)	
P1	1,0000	0,7913 (4)	0,7500	0,0049 (2)	
P2	0,5000	0,8083 (4)	0,7500	0,0053 (2)	
P3	0,7348 (5)	0,5846 (3)	0,5913 (8)	0,0054 (7)	
O1	0,6084 (2)	0,7543 (7)	0,7118 (2)	0,0072 (2)	
O2	0,8889 (2)	0,7379 (8)	0,7113 (2)	0,0078 (2)	
O3	0,7455 (2)	0,6473 (8)	0,4438 (2)	0,0098 (2)	
O4	0,6462 (2)	0,6061 (9)	0,7618 (3)	0,0129 (3)	
O5	0,5354 (2)	0,8538 (8)	0,9374 (2)	0,0101 (2)	
O6	0,8670 (2)	0,5689 (9)	0,6951 (3)	0,0121 (2)	
O7	0,9761 (2)	0,8370 (8)	0,9360 (2)	0,0087 (2)	
O8	0,6816 (2)	0,5215 (9)	0,4740 (3)	0,0150 (3)	

Tableau IV- 3- Facteurs des déplacements atomiques anisotropes dans le phosphate
 $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,0147 (2)	0,0280 (2)	0,0277 (2)	0	-0,0072 (9)	0
Ag2	0,0221 (2)	0,0285 (4)	0,0120 (2)	0,0034 (2)	-0,0032 (2)	-0,0042 (2)
Ag3	0,0292 (7)	0,0201 (4)	0,0149 (4)	-0,0154 (6)	0,0007 (4)	-0,0012 (3)
Ag4	0,0439 (2)	0,0194 (2)	0,128 (6)	-0,0039 (2)	0,011 (2)	-0,0374 (2)
Ag5	0,029 (3)	0,092 (6)	0,024 (2)	0,006 (3)	-0,0011 (2)	-0,001 (3)
Ag6	0,0376 (2)	0,055 (5)	0,104 (8)	0,003 (2)	0,027 (4)	-0,058 (5)
Co	0,0070 (2)	0,0071 (2)	0,0071 (2)	0	0,0009 (2)	0,000
Fe1	0,0045 (2)	0,0056 (2)	0,0060 (2)	-0,0001 (2)	-0,0005 (2)	0,0005 (2)
Fe2	0,0060 (2)	0,0054 (2)	0,0057 (2)	0	0,00152 (2)	0
P1	0,0051 (2)	0,0060 (2)	0,0036 (2)	0	-0,0001 (2)	0
P2	0,0064 (2)	0,0050 (2)	0,0046 (2)	0	0,0006 (2)	0
P3	0,0052 (2)	0,0050 (2)	0,0061 (2)	0,0007 (2)	0,0005 (2)	-0,0005 (2)
O1	0,0068 (5)	0,0067 (5)	0,0082 (5)	0,0007 (4)	0,0022 (4)	0,0005 (4)
O2	0,0060 (5)	0,0094 (5)	0,0077 (5)	-0,0014 (4)	-0,0015 (4)	0,0012 (4)
O3	0,0105 (5)	0,0088 (5)	0,0103 (5)	-0,0013 (4)	0,0009 (4)	0,0028 (4)
O4	0,0143 (6)	0,0163 (7)	0,0087 (6)	0,0084 (5)	0,0049 (5)	0,0028 (5)
O5	0,0124 (6)	0,0101 (6)	0,0079 (5)	-0,0030 (5)	0,0007 (4)	-0,0035 (4)
O6	0,0064 (5)	0,0151 (6)	0,0144 (6)	0,0002 (5)	-0,0020 (4)	0,0038 (5)
O7	0,0099 (5)	0,0107 (6)	0,0053 (5)	0,0019 (4)	0,0005 (4)	-0,0021 (4)
O8	0,0180 (7)	0,0081 (6)	0,0183 (7)	-0,0012 (5)	-0,0055 (6)	-0,0042 (5)

IV-2-2. Description structurale du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Les distances et les angles interatomiques dans le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ sont résumés dans le tableau IV-4.

Tableau IV- 4- Distances (Å) et angles interatomiques (°) dans la structure de
Ag₄CoFe₂(PO₄)₄

P1	Distances P1—O (Å)			
	P1—O1 ^v	1.521 (2)	P1—O2 ^v	1.563 (2)
	P1—O1	1.521 (2)	P1—O2	1.563 (2)
	Angles O—P(1)—O (°)			
	O1 ^v —P1—O1	109.86 (2)	O1—P1—O2 ^v	113.80 (8)
	O1 ^v —P1—O2 ^v	110.23 (8)	O2—P1—O1	110.23 (8)
	O1 ^v —P1—O2	113.80 (8)	O2 ^v —P1—O2	98.59 (2)
P2	Distances P2—O (Å)			
	P2—O4	1.522 (2)	P2—O3	1.571 (2)
	P2—O4 ^x	1.522 (2)	P2—O3 ^x	1.571 (2)
	Angles O—P(2)—O (°)			
	O4—P2—O4 ^x	110.46 (2)	O4 ^x —P2—O3	113.46 (8)
	O4—P2—O3	110.56 (8)	O4 ^x —P2—O3 ^x	110.56 (8)
	O4—P2—O3 ^x	113.46 (8)	O3—P2—O3 ^x	97.86 (2)
P3	Distances P3—O (Å)			
	P3—O8	1.517 (2)	P3—O5	1.542 (2)
	P3—O6	1.541 (2)	P3—O7	1.545 (2)
	Angles O—P(3)—O (°)			
	O8—P3—O6	110.21 (2)	O6—P3—O5	107.83 (9)
	O8—P3—O5	110.34 (2)	O6—P3—O7	108.99 (9)
	O8—P3—O7	111.36 (2)	O5—P3—O7	108.01 (2)
Fe1	Distances Fe1—O (Å)			
	Fe1—O2	1.964 (2)	Fe1—O6 ^{ix}	1.994 (2)
	Fe1—O2 ^{ix}	1.964 (2)	Fe1—O3 ^{ix}	2.086 (2)
	Fe1—O6	1.994 (2)	Fe1—O3	2.086 (2)
	Angles O—Fe(1)—O (°)			
	O3 ^{ix} —Fe1—O3	180.0	O3—Fe1—O6	98.57 (6)
	O3 ^{ix} —Fe1—O2	85.35 (6)	O3—Fe1—O2 ^{ix}	85.35 (6)
	O3 ^{ix} —Fe1—O6 ^{ix}	98.57 (6)	O2 ^{ix} —Fe1—O6	88.77 (6)
	O3 ^{ix} —Fe1—O6	81.43 (6)	O2—Fe1—O6 ^{ix}	88.77 (6)
	O3 ^{ix} —Fe1—O2 ^{ix}	94.65 (6)	O2—Fe1—O6	91.23 (6)

	O3—Fe1—O2	94.65 (6)	O2 ^{ix} —Fe1—O6 ^{ix}	91.23 (6)
	O3—Fe1—O6 ^{ix}	81.43 (6)		
Fe2	Distances Fe2—O (Å)			
	Fe2—O5	1.921 (2)	Fe2—O1 ^{iv}	2.037 (2)
	Fe2—O5 ^x	1.921 (2)	Fe2—O3 ^x	2.061 (2)
	Fe2—O1 ^{xi}	2.037 (2)	Fe2—O3	2.061 (2)
	Angles O—Fe(2)—O (°)			
	O5—Fe2—O5 ^x	176.72 (2)	O5 ^x —Fe2—O3 ^x	92.44 (7)
	O5—Fe2—O1 ^{xi}	94.40 (7)	O5 ^x —Fe2—O3	92.08 (7)
	O5—Fe2—O1 ^{iv}	83.54 (6)	O1 ^{xi} —Fe2—O1 ^{iv}	76.57 (9)
	O5—Fe2—O3 ^x	92.08 (7)	O1 ^{xi} —Fe2—O3	86.76 (6)
	O5—Fe2—O3	92.44 (7)	O1 ^{iv} —Fe2—O3 ^x	86.76 (6)
	O5 ^x —Fe2—O1 ^{xi}	83.54 (6)	O3 ^x —Fe2—O3	70.18 (8)
	O5 ^x —Fe2—O1 ^{iv}	94.40 (7)		
Co	Distances Co—O (Å)			
	Co—O7	2.037 (2)	Co—O4 ^{iv}	2.080 (2)
	Co—O7 ^v	2.037 (2)	Co—O2 ^v	2.136 (2)
	Co—O4 ^{viii}	2.080 (2)	Co—O2	2.136 (2)
	Angles O—Co—O (°)			
	O4 ^{viii} —Co—O4 ^{iv}	178.75 (9)	O4 ^{iv} —Co—O2	88.74 (6)
	O4 ^{viii} —Co—O7	89.85 (7)	O4 ^{iv} —Co—O2 ^v	90.22 (6)
	O4 ^{viii} —Co—O7 ^v	91.05 (6)	O7—Co—O2	101.80 (6)
	O4 ^{viii} —Co—O2	90.22 (6)	O7—Co—O7 ^v	89.04 (9)
	O4 ^{viii} —Co—O2 ^v	88.74 (6)	O2 ^v —Co—O7 ^v	101.80 (6)
	O4 ^{iv} —Co—O7	91.05 (6)	O2 ^v —Co—O2	67.39 (8)
	O4 ^{iv} —Co—O7 ^v	89.85 (7)		
Ag1	Distances Ag1—O (Å)			
	Ag1—O8	2.340 (2)	Ag1—O8 ⁱ	2.341 (2)
Ag2	Distances Ag2—O (Å)			
	Ag2—O5	2.394 (2)	Ag2—O8 ⁱⁱⁱ	2.453 (2)
	Ag2—O6 ⁱⁱ	2.436 (2)	Ag2—O4 ^{iv}	2.539 (2)
Ag3	Distances Ag3—O (Å)			
	Ag3—O8 ⁱⁱⁱ	2.399 (2)	Ag3—O4 ^{iv}	2.468 (2)

	Ag3—O5	2.459 (3)	Ag3—O6 ⁱⁱ	2.486 (3)
Ag4	Distances Ag4—O (Å)			
	Ag4—O7	2.375 (6)	Ag4—O4 ^{vi}	2.467 (4)
	Ag4—O7 ^v	2.439 (5)	Ag4—O7 ^{vii}	2.600 (7)
Ag5	Distances Ag5—O (Å)			
	Ag5—O7 ^{vii}	2.299 (8)	Ag5—O7	2.422 (7)
Ag6	Distances Ag6—O (Å)			
	Ag6—O3	2.328 (2)	Ag6—O2	2.451 (2)
	Ag6—O3 ^{iv}	2.328 (2)	Ag6—O2 ^{iv}	2.451 (2)

Codes de symétrie : (i) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $-x+3/2, -y+3/2, -z+2$; (v) $-x+2, y, -z+3/2$; (vi) $-x+1, y, -z+3/2$; (vii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (viii) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (ix) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (x) $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; (xi) $-x+1, y, -z+1/2$.

La validité du modèle structural adopté a été corroborée par le calcul des valences de liaisons, des cations constitutifs de la structure en utilisant le programme Bond-Str intégré dans Fullprof [149] dont les résultats sont consignés dans le tableau VI-5.

Tableau IV- 5- Valences des liaisons des cations dans le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Elément	Co ²⁺	Fe1 ³⁺	Fe2 ³⁺	P1 ⁵⁺	P2 ⁵⁺	P3 ⁵⁺
Valence de liaison	2,08(4)	3,03(2)	3,11(6)	4,89(2)	4,84(2)	4,96(2)
Elément	Ag1 ⁺	Ag2 ⁺	Ag3 ⁺	Ag4 ⁺	Ag5 ⁺	Ag6 ⁺
Valence de liaison	0,87(2)	0,83(6)	0,78(9)	0,97(3)	0,95(3)	1,10(2)

Dans le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, chacun des trois atomes de phosphore adopte un environnement tétraédrique, P1O₄, P2O₄ et P3O₄, dont les distances P—O varient de 1,5214 Å à 1,5633 Å pour le phosphate P1O₄, et de 1,5223 Å à 1,5716 Å pour P2O₄ et de 1,5174 Å à 1,5454 Å pour le tétraèdre P3O₄ (Tableau IV- 4 et **Figure IV-1**).

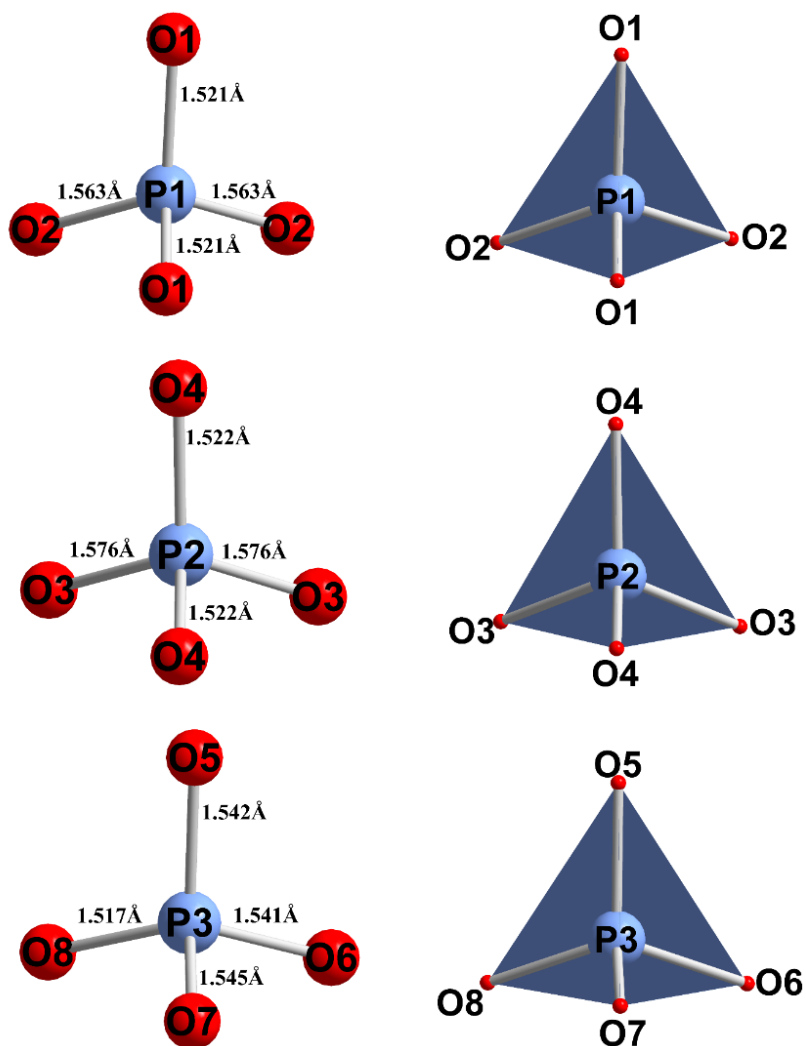


Figure IV- 1- Tétraèdres P(1)O₄, P(2)O₄ et P(3)O₄ dans la structure de Ag₄CoFe₂(PO₄)₄

D'après les angles et les distances consignés dans le tableau IV-4, les atomes Fe(1), Fe(2) et Co, entourés chacun par six anions d'oxygènes, s'accommodent d'un environnement Fe1O₆, Fe2O₆ et CoO₆ légèrement déformés. La représentation de ces octaèdres avec les distances Fe—O et Co—O correspondantes est donnée dans les **figures IV-2 et IV-3**.

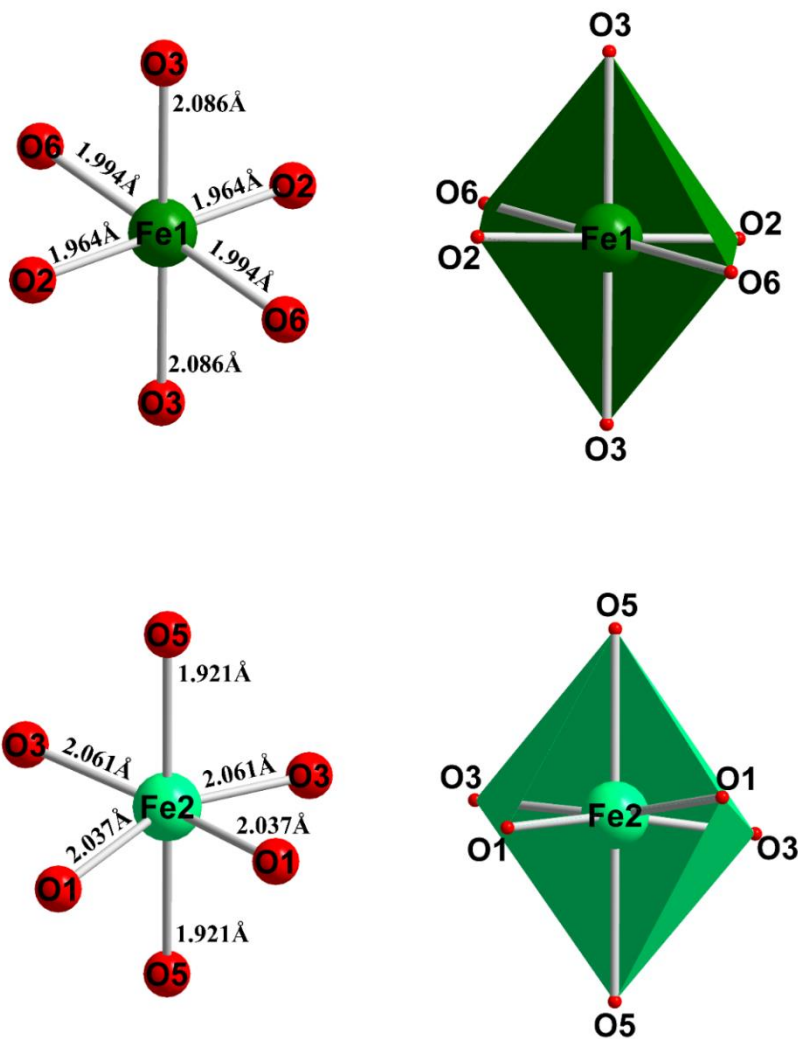


Figure IV- 2- Octaèdres Fe(1)O₆ et Fe(2)O₆ dans la structure de Ag₄CoFe₂(PO₄)₄

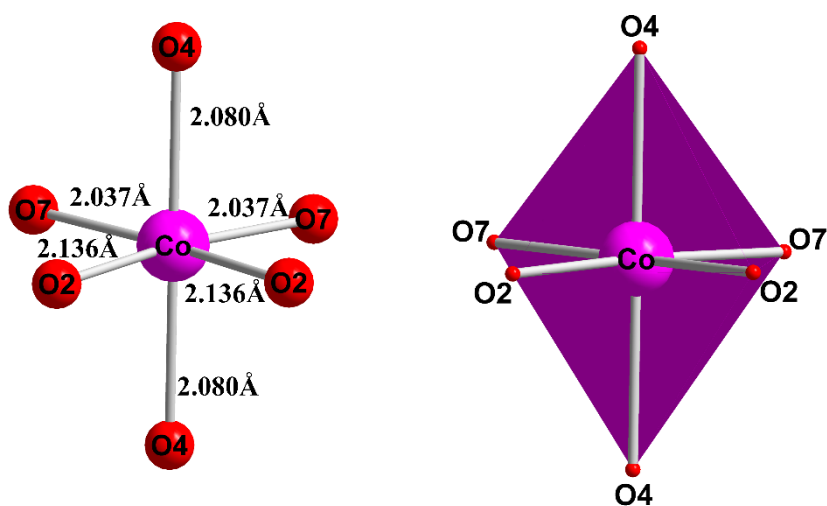


Figure IV- 3- Environnement d'octaèdre du cobalt dans la structure de Ag₄CoFe₂(PO₄)₄

Dans cette structure, les cations d'argent possèdent des coordinations différentes. L'analyse des distances interatomiques des atomes d'argent Ag1 et Ag5 montre la présence de deux distances chacune (**Figure IV-4**). Ces distances sont comprises de 2.3409 Å à 2.3410 Å et de 2.299 Å à 2.422 Å pour Ag1O₂ et Ag5O₂ respectivement.



Figure IV- 4- Coordination des atomes d'argent Ag(1) et Ag(5) dans la structure de Ag₄CoFe₂(PO₄)₄

Les autres atomes d'argent (Ag2, Ag3, Ag4 et Ag6) se trouvent entourés de quatre atomes d'oxygènes dont l'analyse des distances interatomiques révèle que les distances Ag2—O varient de 2,394 Å à 2,536 Å, de 2,399 Å à 2,486 Å pour Ag3—O, de 2,375 Å à 2,600 Å pour Ag4—O et de 2,328 Å à 2,451 Å pour Ag6—O (Tableau IV-4 et **Figure IV-5**).

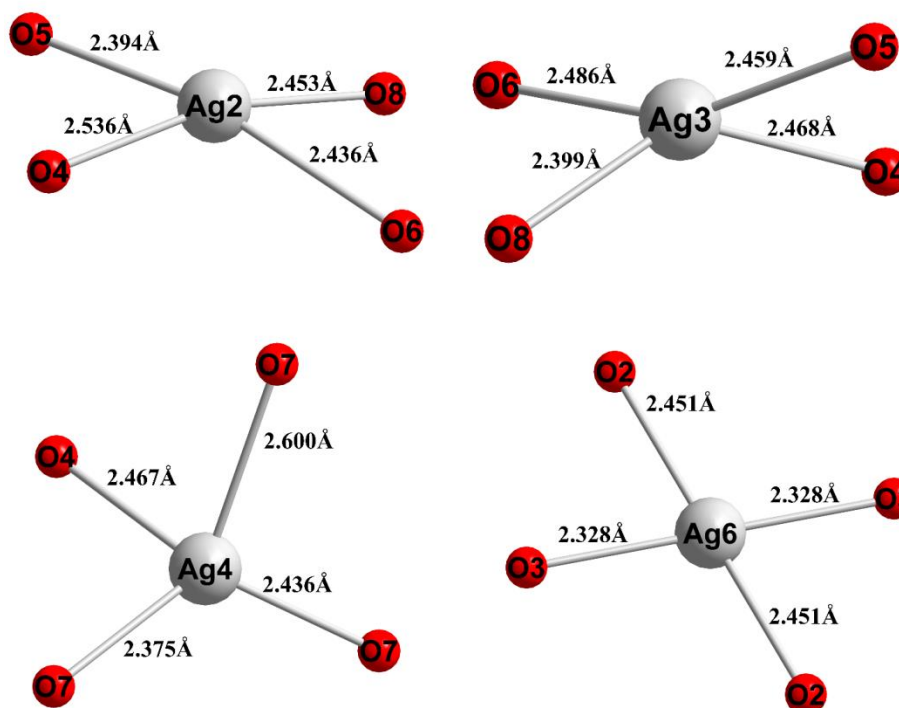


Figure IV- 5- Environnement des atomes Ag(2), Ag(6), Ag(3) et Ag(4) dans la structure de Ag₄CoFe₂(PO₄)₄

Dans cette structure, les octaèdres Fe(2)O_6 et CoO_6 partageant une arête et un sommet avec deux tétraèdres P(1)O_4 et P(2)O_4 pour former l'entité 1 (**Figure IV-6**). Ces entités sont reliées entre elles via le partage des sommets des polyèdres Fe(2)O_6 , CoO_6 , P(1)O_4 et P(2)O_4 afin de construire une chaîne infinie suivant la direction $[0\ 0\ 1]$.

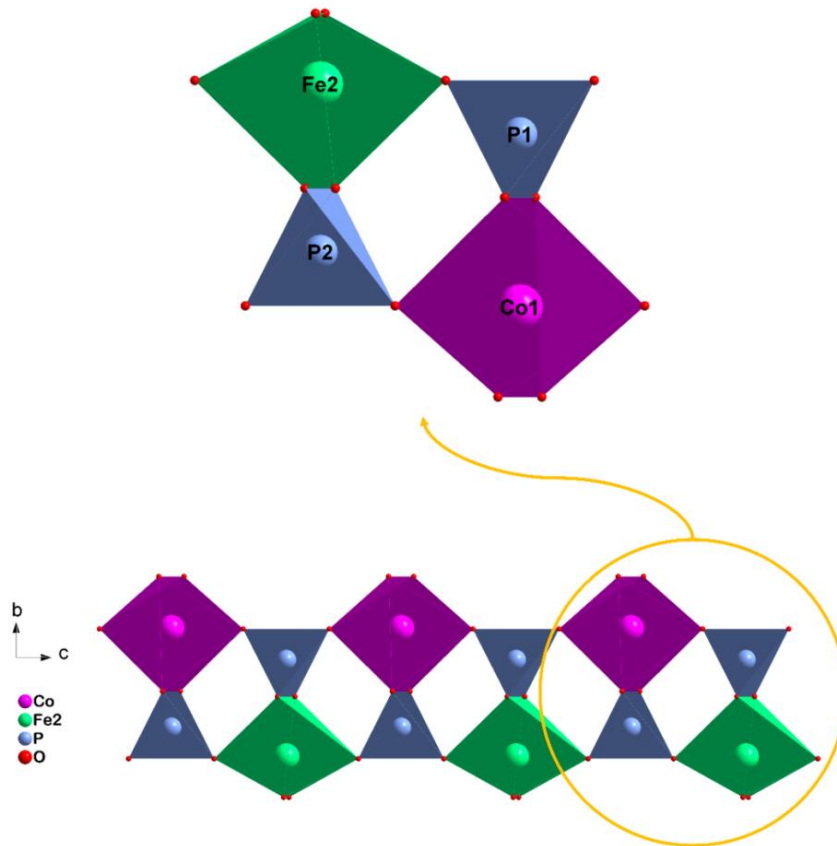


Figure IV- 6- Représentation d'entité 1 et la chaîne infinie selon la direction $[001]$

La deuxième entité (notée entité 2) est formée à partir de la mise en commun des sommets des octaèdres F(1)O_6 et de deux tétraèdres P(3)O_4 (**Figure IV-7**).

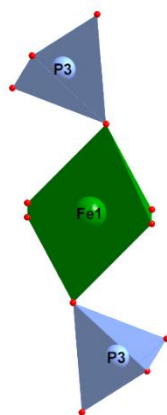


Figure IV- 7- Représentation de l'entité 2

Les chaînes proches voisines sont reliées entre elles par des unités 2 conduisant à la formation de feuillets parallèles au plan [101]. De tels feuillets produisent des cavités distordues de forme hexagonale où les cations d'argent (Ag4, Ag5 et Ag6) sont localisés (**Figure IV-8**).

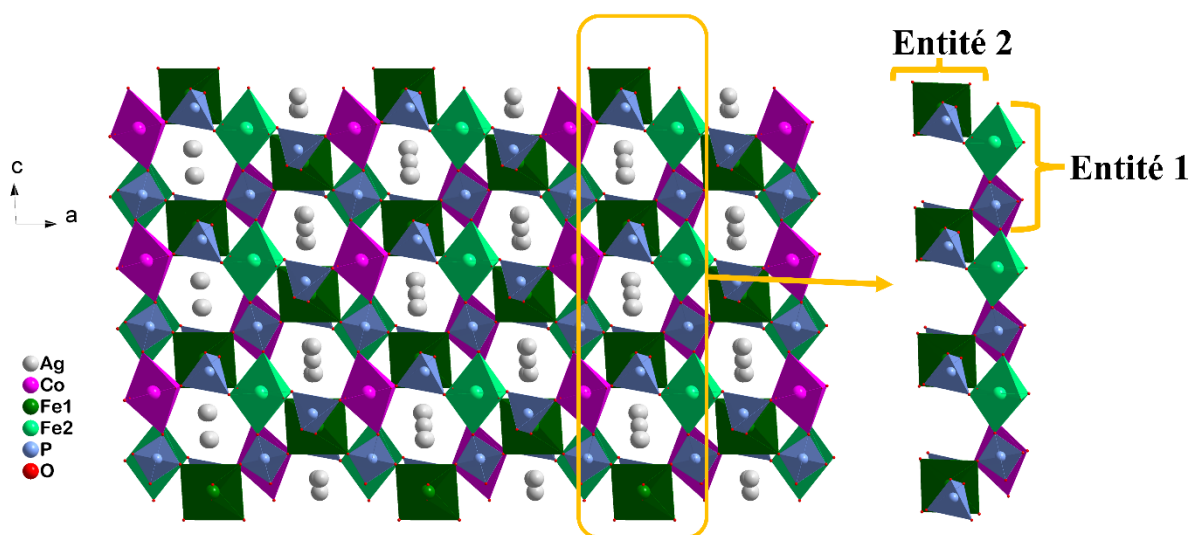


Figure IV- 8- Projection de la structure dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{c}$)

La succession de ces feuillets dans la direction [010] conduit à une structure bidimensionnelle laissant apparaître un espace interfeuillet où viennent se situer les atomes d'argent Ag1, Ag2 et Ag3 (**Figure IV-9**).

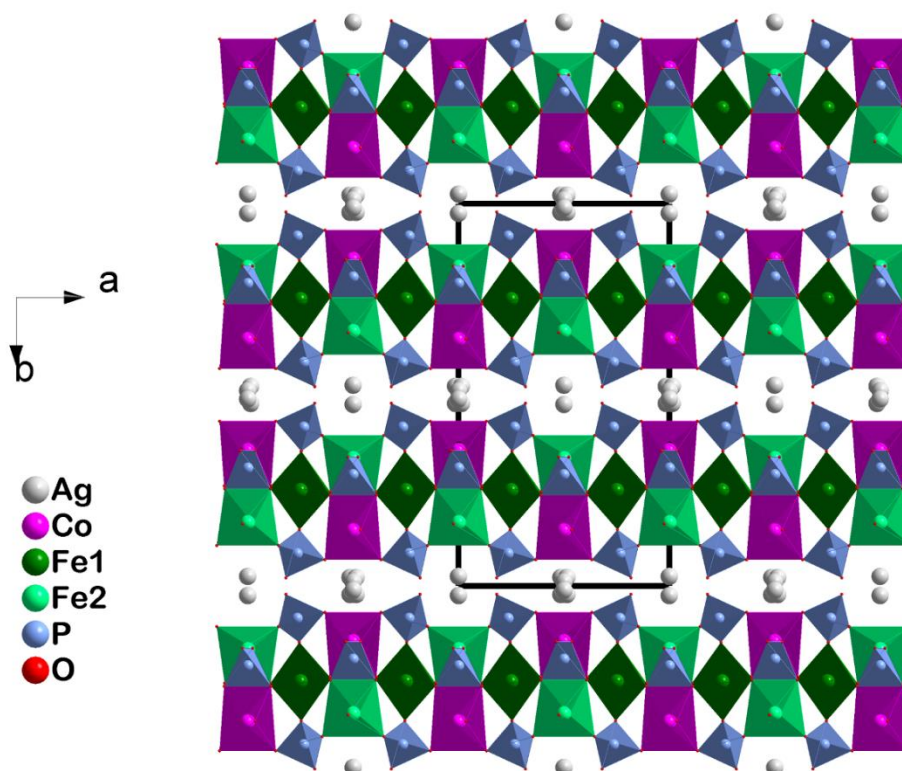


Figure IV- 9-Projection de la structure $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$

Un arrangement similaire été observé dans la structure de $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [78]. Les feuillets sont constitués de tétraèdres de PO_4 et d'octaèdres de FeO_6 , ce qui en résulte la formation d'une structure en feuillets contenant des atomes de potassium et des molécules de H_2O dans l'espace intercalaire. De même, la distance entre les couches est plus longue que dans le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ dû vraisemblablement à différence de taille entre K^+ et Ag^+ .

IV-3. Synthèse et caractérisation de la poudre du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

IV-3-1. Synthèse sous forme pulvérulente du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

La poudre correspondante à la phase $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ a été préparée via le processus citrate-gel à partir des réactifs AgNO_3 ($\geq 99,0\%$, Acros Organics), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\geq 99,6\%$, Acros Organics), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0\%$, Analar) et $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0\%$, Merck), dont le rapport molaire stœchiométrique est le même que celui utilisé pour la synthèse du monocristal. Tous les réactifs sont d'abord dissous dans un volume approprié d'eau distillée. Après agitation, une autre solution d'acide citrique, précédemment élaborée dans le rapport molaire $n(\text{Ag}^+, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) : n(\text{Acide citrique}) = 1 : 1$, a été ajoutée à la première solution. Le mélange réactionnel est

ensuite maintenu sous une agitation à température ambiante pendant 2h. La solution obtenue est chauffée lentement jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. Après séchage de ce dernier, le produit récupéré est introduit dans un creuset d'alumine pour y subir des traitements thermiques à différentes températures de 200, 400 et 500 °C et finalement à 630 °C pendant 24h chacune. Une poudre de couleur orange correspondant au phosphate recherché a été obtenue et sa pureté a été confirmée par DRX sur poudre.

IV-3-2. Caractérisation de poudre par diffraction de rayons X

Dans une gamme angulaire allant de 10° à 80° en 2 θ , les données ont été recueillies avec un pas de 0,02° et 10 secondes de comptage par pas, via le diffractomètre de poudre Bruker advance D8 fonctionnant avec un rayonnement CuK α (longueur d'onde $\lambda = 1,5406$ Å). Les données du diagramme obtenu sont affinées en utilisant la méthode de Le Bail [175] associée au logiciel JANA2006 [152]. L'affinement de profil donne une meilleure correspondance entre les diffractogrammes expérimental et calculé, ce qui confirme la pureté de la phase synthétisée (**Figure IV-10**). Les paramètres de maille obtenus sont similaires à ceux obtenus à partir des données du monocristal. Les paramètres d'affinement par Le Bail sont répertoriés dans le tableau IV-5.

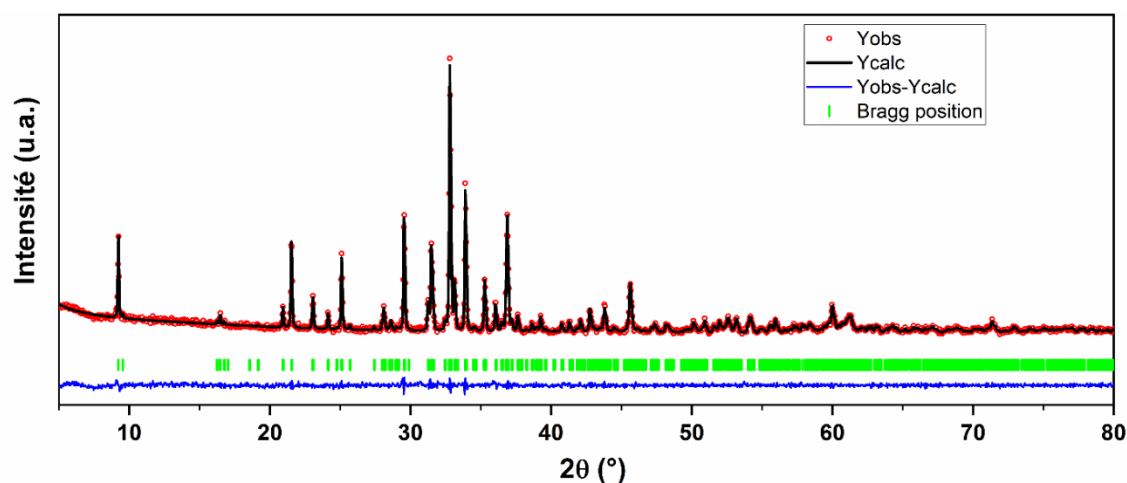


Figure IV- 10- Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé ainsi que leur différence pour le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Tableau IV- 6- Paramètres d'affinement par la méthode Le Bail

Formule chimique	$\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$
a, b, c (Å), β (°)	10,5749 (2), 19,0989 (2), 6,5078 (1), 93,205 (1)
V (Å³)	1312,3 (2)
Diffractomètre	Bruker Advance D8
Type de radiation	Cu K α (λ = 1.54056 Å)
Fonction du Profile	Pseudo-Voigt
R-facteurs	Rp = 2,06 Rwp = 2,63 GoF = 1,14
Nombre de points mesurés	1906

IV-3-3. Caractérisation vibrationnelle par spectroscopies Raman et Infrarouge

L'analyse de la poudre élaborée par spectroscopie infrarouge et Raman nous a permis de mettre en évidence les différents modes de vibrations internes caractéristiques du groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$ du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ (**Figure IV- 11**). Les fréquences de ces différents modes observées aussi bien en Infrarouge qu'en Raman ainsi que leurs assignements sont consignées dans le tableau IV- 7.

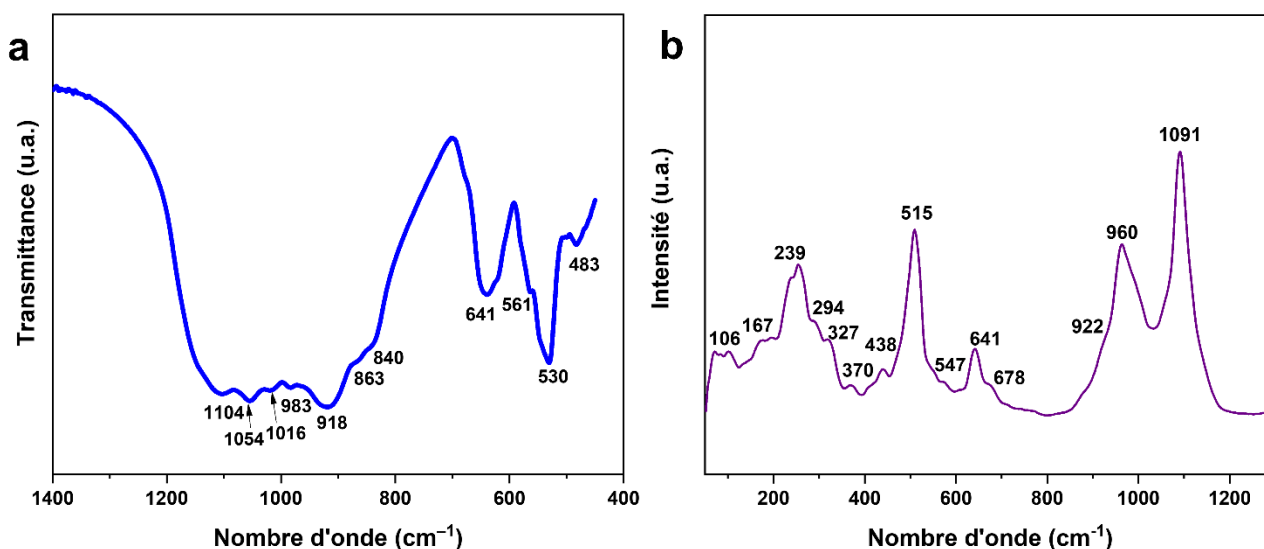


Figure IV- 11-Spectres d'analyse vibrationnel (a-IR et b-Raman) du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Tableau IV- 7- Fréquences Infrarouge et Raman observées pour le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Assignement	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
Élongations de type ν_1 et ν_3	1104	1091
	1054	960
	1016	922
	1088	
	983	
	918	
	863	
	840	
Déformations angulaires de type ν_2 et ν_4	641	678
	561	641
	530	547
	483	515
		438
		370
		327
		294
Modes externes		239
		232
		167
		106

IV-3-4. Analyse par microscopie électronique à balayage

Dans l'objectif d'examiner la morphologie et la composition de la phase synthétisée, l'analyse MEB couplée à EDS a été réalisée sur la poudre élaborée en utilisant le microscope électronique à balayage équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie de type JSM-IT100 InTouchScope™ de la plateforme technique de la faculté des sciences de Rabat. Il s'ensuit des images MEB que la poudre est formée de particules micrométriques poreuses (**Figure IV-12**). L'analyse EDS a montré la présence d'atomes d'argent, de cobalt, de fer, de phosphore avec des rapports atomiques $\text{Fe/Co} = 2,03$, $\text{Ag/Co} = 4,01$ et $\text{P/Co} = 3,99$ qui sont très bon accord avec ceux correspondants au phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$.

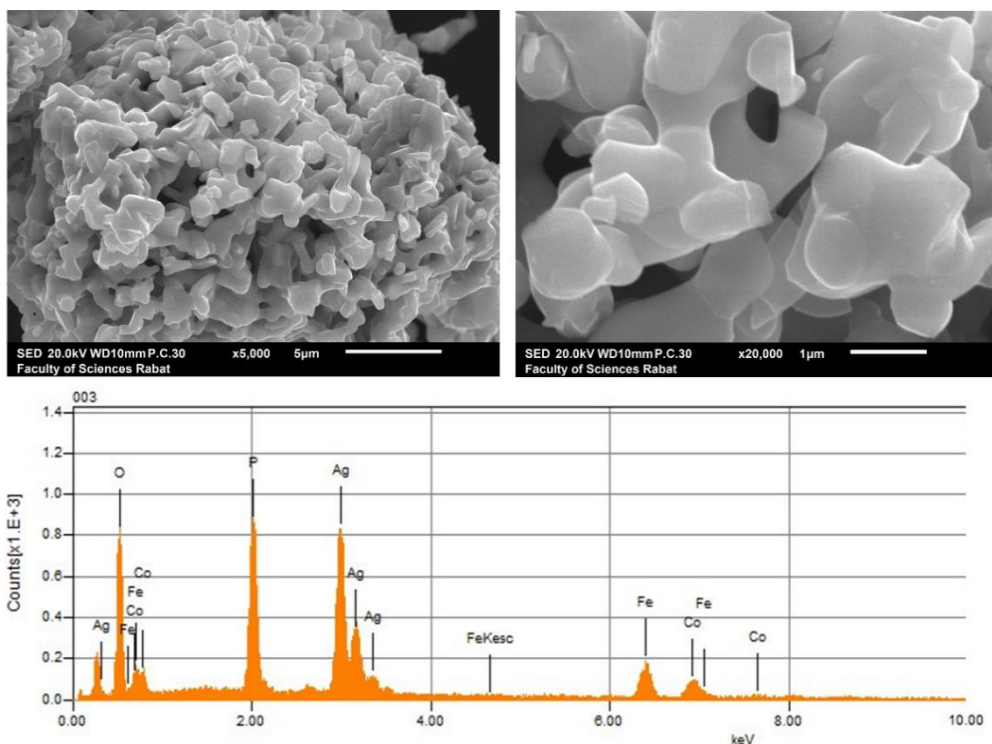


Figure IV- 12- Images MEB et analyse EDS du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

IV-4. Etude optique

L'analyse optique du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ a été effectuée pour déterminer la bande interdite optique. Cette dernière a été calculée en se basant sur la méthode de Tauc, qui exprime l'énergie par rapport à l'absorbance ainsi qu'à l'énergie d'excitation des photons.

Un large pic d'absorbance, observé autour 393 nm, est due au transitions $d-d$ d'ion Fe^{3+} . La bande d'absorption à faible intensité localisé à 482 nm correspond aux transitions entre l'ion Fe^{3+} et les atomes d'oxygènes.

La **figure IV-13** illustre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$). La valeur de la bande interdite est estimée par l'intersection d'une ligne sur la partie linéaire de la courbe avec l'axe de l'énergie. Cette intersection a révélé une valeur de la bande interdite égale à 2,57 eV.

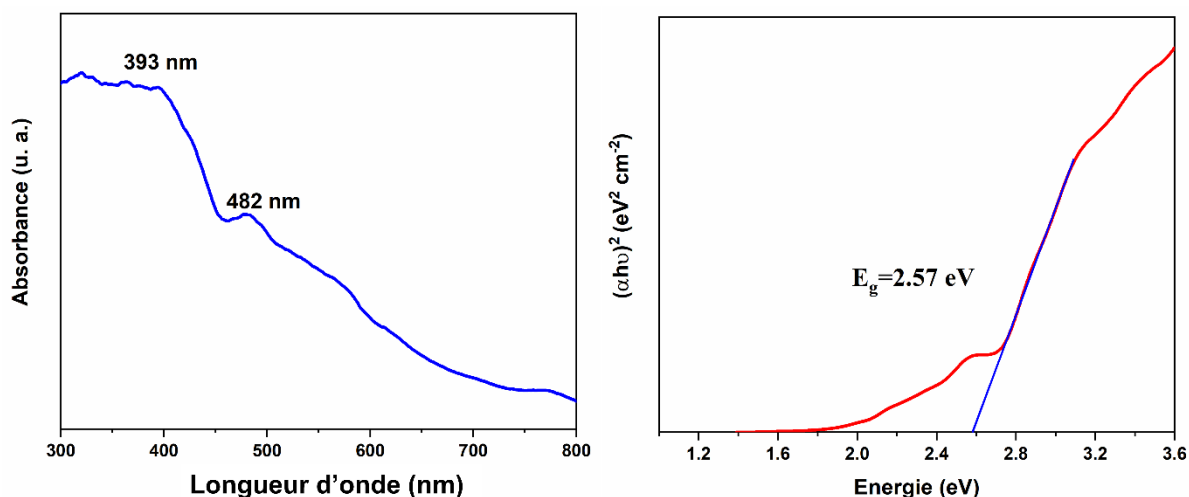


Figure IV- 13- Spectre d'absorption UV-visible du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

IV-5. Etude de la conductivité de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

En raison de la structure de ce composé, qui révèle la présence de cavités hexagonales et des espaces interfeuillés contenant les ions Ag^+ , notre attention s'est portée sur l'étude de la conductivité électrique de cette phase.

La mesure de la conductivité a été effectuée en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux Innovants, Energie et Développement Durable (IMED-Lab) de la Faculté des sciences et techniques de Marrakech, l'Université Cadi Ayyad. Les mesures d'impédance complexes ont été réalisées sous azote avec un analyseur d'impédance LCR HP 4284 A. Le logiciel EC-lab a été utilisé pour ajuster et analyser les données d'impédance.

IV-5-1. Préparation de la pastille

Une quantité de la poudre synthétisée de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ a été pressée sous forme de pastille à 6 t/cm^3 de diamètre ($d=10 \text{ mm}$) et d'épaisseur ($e=1,08 \text{ mm}$). La pastille a été ensuite frittée à 630°C pendant 4 heures. La densité de la pastille frittée, mesurée à l'aide de la méthode d'Archimède dans un milieu d'eau désionisée, est de $4,8479 \text{ g/cm}^3$. Une couche d'argent a été placée sur chacun des deux faces de la pastille pour assurer un bon contact électrique entre la pastille et les électrodes en platine lors de la mesure.

IV-5-2. Analyse des diagrammes d'impédance (diagramme de Nyquist)

La conductivité électrique a été mesurée sous azote dans la plage de température de 25°C et 500°C , et dans un domaine de fréquence (20 Hz - 1MHz). La **figure IV-14** montre la variation

de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la partie réelle (Z') à 400 °C, 450 °C et 500 °C. La courbe indique la présence d'arcs semi-circulaires à des fréquences plus élevées, ce qui suggère que les processus électriques dans le matériau sont principalement dus à une propriété du grain intérieur (bulk) du matériau. De même, avec l'augmentation de la température, la forme des demi-cercles diminue, ce qui pourrait indiquer la diminution de la résistance bulk dans le composé.

L'ajustement de la courbe de Nyquist donne un circuit équivalent constitué d'un élément de phase constante CPE1 en parallèle avec une résistance R2 et un deuxième élément de phase constante CPE2 qui sont branchés en série.

L'impédance de l'élément à phase constante (CPE) peut être exprimée comme suit :

$$Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^\alpha,$$

où ω est la fréquence angulaire, Q est la pseudo-capacité du CPE, α est le degré de déviation par rapport à la valeur du condensateur pur.

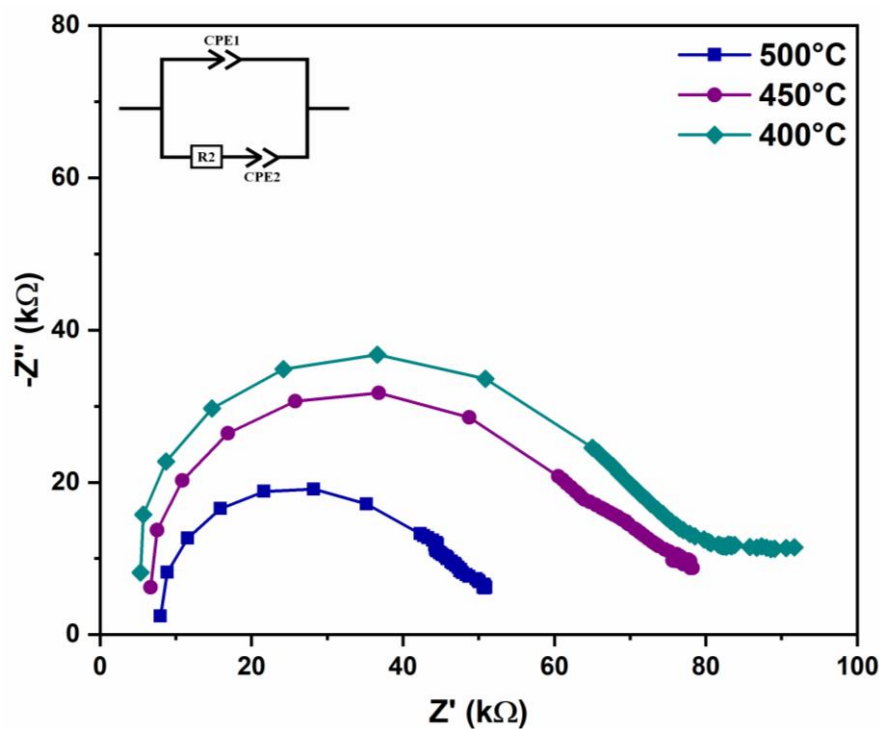


Figure IV- 14- Diagramme d'impédance obtenu à différentes températures 400 , 450 et 500°C

IV-5-3. Evolution de la conductivité en fonction de la température

La **figure IV-15** présente la variation de $\log(\sigma)$ en relation avec $10^3/T$, suivant la loi d'Arrhenius, exprimée par l'équation $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/K_B T)$, dans laquelle σ représente la conductivité ionique en fonction de la température, σ_0 représente la conductivité ionique à la température absolue zéro, E_a correspond à l'énergie d'activation, K_B désigne la constante de Boltzmann et T représente la température. Ce phosphate a une valeur de conductivité de $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ à 500°C et une énergie d'activation de $1,17 \text{ eV}$. Cela pourrait s'expliquer par la mobilité ionique des cations d'argent dans l'espace interfeuillé de la structure.

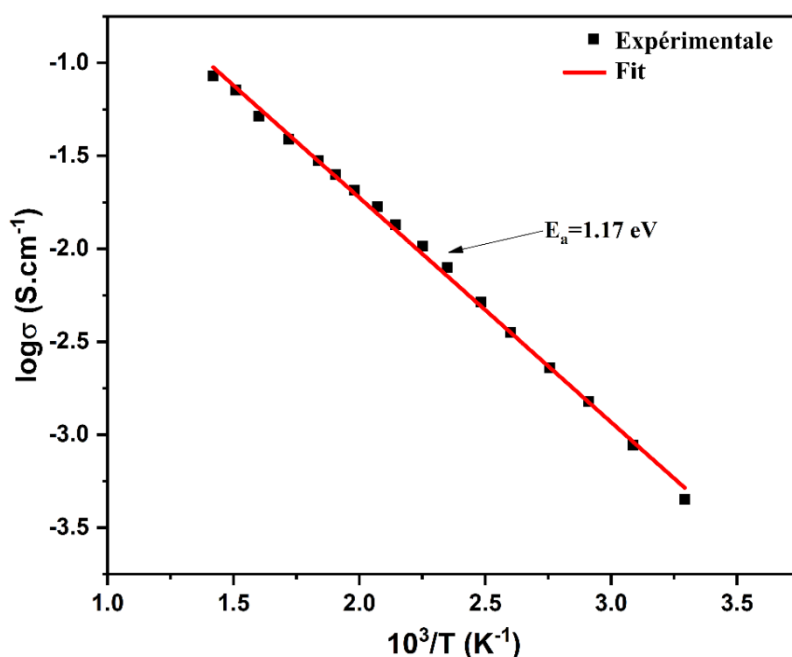


Figure IV- 15-Variation de la conductivité en fonction de l'inverse de température

IV-6. Etude des propriétés magnétiques du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Le comportement magnétique du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ a été étudié à l'aide d'un magnétomètre DynaCool, un système de mesure des propriétés physiques (PPMS), sur l'échantillon synthétisée. L'expérience consistait à mesurer la susceptibilité en fonction de la température dans deux modes différents ZFC et le mode FCC, sous l'effet du champ magnétique de 10 kOe. Les données collectées ont été soumises à une correction diamagnétique de tous les atomes ($\chi_{\text{dia}} = -340 \times 10^{-6} \text{ uem.mol}^{-1}$).

Dans la **figure IV-16a**, une transition de l'état paramagnétique à un ordre antiferromagnétique est observée aux alentours de la température $T_N = 10$ K. Au-dessus de $T \sim 200$ K dans la **figure-16b**, la courbe $1/\chi$ en fonction de T obéit la loi de Curie-Weiss : $\chi(T) = \frac{C}{T-\theta}$

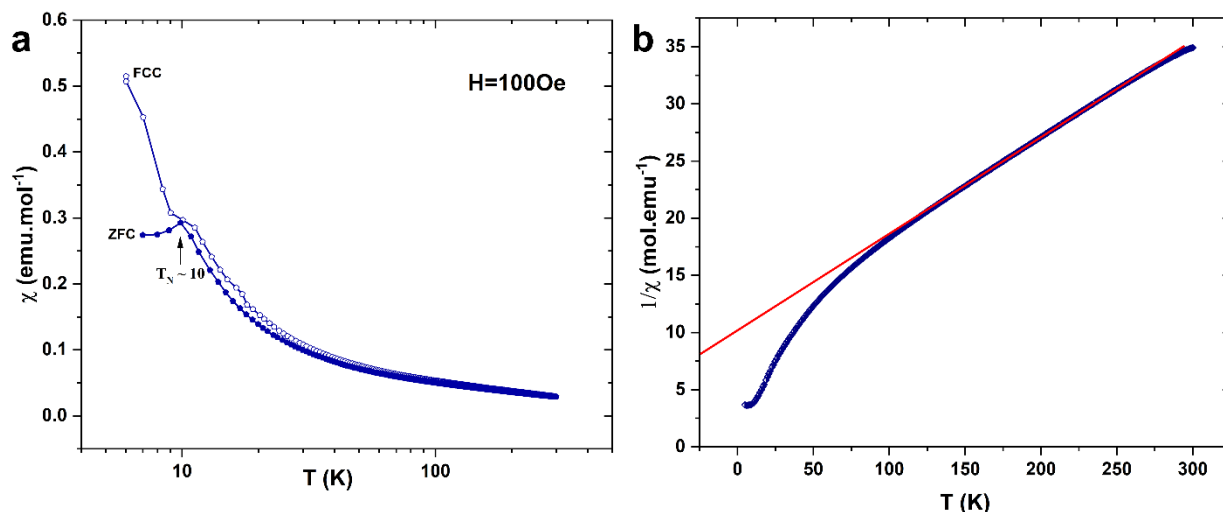


Figure IV- 16- Variation de la susceptibilité et de la susceptibilité inverse en fonction de la température pour le phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$

Le fit linéaire de la courbe $1/\chi$ donne la constante de Weiss négative $\Theta = -119,39$ K et la constante de Curie égale $11,80 \text{ emu K mol}^{-1}$ par unité de formule, ce qui suggère que les interactions dominantes entre les cations magnétiques sont antiferromagnétiques.

Le calcul du moment magnétique effectif à partir la constante de Curie donne $\mu_{\text{eff}} = 9,71 \mu_B$, en très bon accord avec le moment théorique $\mu_{\text{eff}} = 9,81 \mu_B$ prévu pour deux ions Fe^{3+} à spin élevé ($S = 5/2$) et un ion Co^{2+} ($S = 3/2$). Un comportement antiferromagnétique similaire a été observé pour les vanadates $\text{A}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Ag}$) [198] contenant du Co^{2+} et du Fe^{3+} avec une transition paramagnétique - antiferromagnétique à $T \sim 6$ K. Le phosphate CoFePO_5 [199] présente un état antiferromagnétique similaire avec des interactions de super-échange entre les sites indépendants de Co^{2+} et de Fe^{3+} . En outre, le phosphate $\text{NaCoCr}_2(\text{PO}_4)_3$ [200] à base de cobalt a montré une transition paramagnétique - antiferromagnétique à ~ 32 K.

Afin de confirmer le comportement magnétique de ce phosphate, des boucles d'hystérésis d'aimantation isothermes ont été mesurées à 6 K, 50 K et 300 K, dans la gamme de champ de -10 kOe et 10 kOe, comme illustré sur la **figure IV-17**. À la température 6 K, la courbe M-H

prend la forme d'un S fermé, ce qui indique un ordre antiferromagnétique. Pour les températures de 50 K et 300 K, les courbes $M = f(H)$ sont linéaires, ce qui confirme l'ordre paramagnétique.

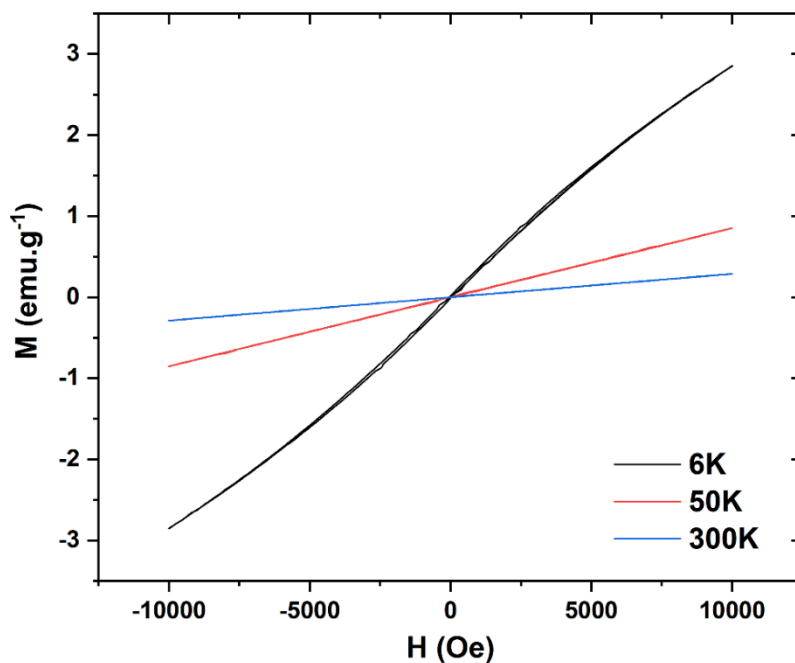


Figure IV- 17- Magnétisation isotherme en fonction du champ appliqué à 6K, 50K et 300K

La divergence remarquable dans les courbes ZFC et FCC (**Figure IV- 18**) en dessous de T_N à faible champ appliqué implique l'apparition d'un moment magnétique non compensé (faible corrélation ferromagnétique). Cette divergence diminue lorsque le champ appliqué augmente, ce qui peut s'expliquer par un éventuel état de verre de spin «spin glass» [201–203].

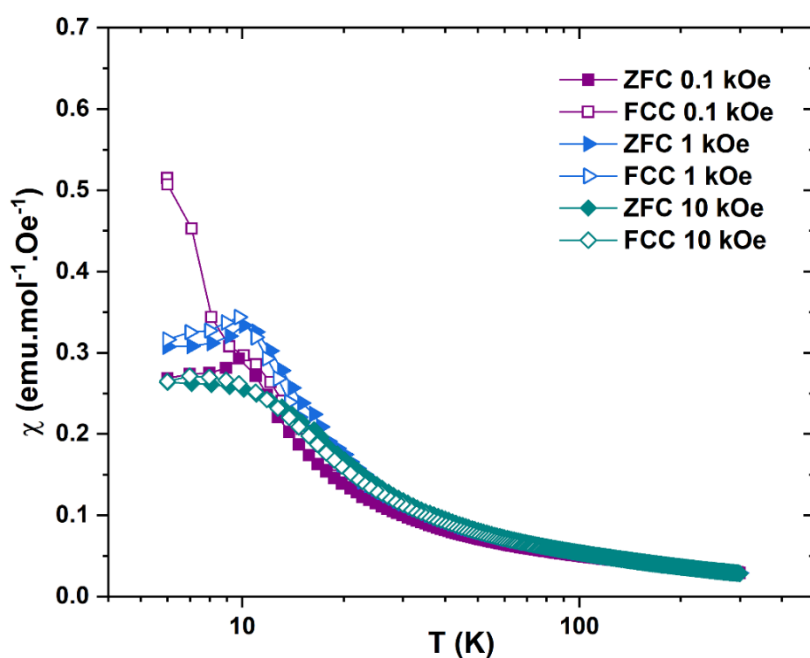


Figure IV- 18- Variation de la susceptibilité molaire en fonction de la température à différents champs appliqués

En se basant sur l'étude structurale, les interactions magnétiques dans ce phosphate peuvent être estimées selon les règles Goodenough-Kanamori-Anderson [190,191]. Dans les feuillets de ce phosphate, les chaines sont constituées d'octaèdres de CoO_6 et de Fe(2)O_6 , ce qui entraîne une compétition entre deux types d'interactions : le premier type d'interaction de super-échange cation-anion-anion-cation (**Figure IV-19**) se produit suivant les chemins $\text{Co}^{2+}\text{-O}\dots\text{O-Co}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-O}\dots\text{O-Fe}^{3+}$, dont les distances Co-Co et Fe-Fe sont toutes les deux égales à 6,48 Å. Conformément aux règles de GKA, ce type donne des interactions antiferromagnétiques.

Le deuxième type d'interactions se produit entre les octaèdres Fe(1)O_6 , Fe(2)O_6 et CoO_6 partageant des sommets (**Figure IV-19**). Les distances $\text{Fe(1)-Co} = 3,62$ Å et $\text{Fe(1)-Fe(2)} = 3,55$ Å, tandis que les angles $\text{Fe(1)-O-Co} = 124,19^\circ$ et $\text{Fe(1)-O-Fe(2)} = 117,98^\circ$. Si nous considérons que ces angles sont proches de 90° , l'interaction de super-échange entre Fe-Fe et Co-Fe selon les règles GKA est respectivement antiferromagnétique et ferromagnétique. Cependant, l'interaction Fe-Fe est supposée être plus forte en raison de la distance Fe-Fe plus courte. Les interactions globales de super-échange d'après les règles GKA sont en accord avec le comportement antiferromagnétique dominant de ce phosphate.

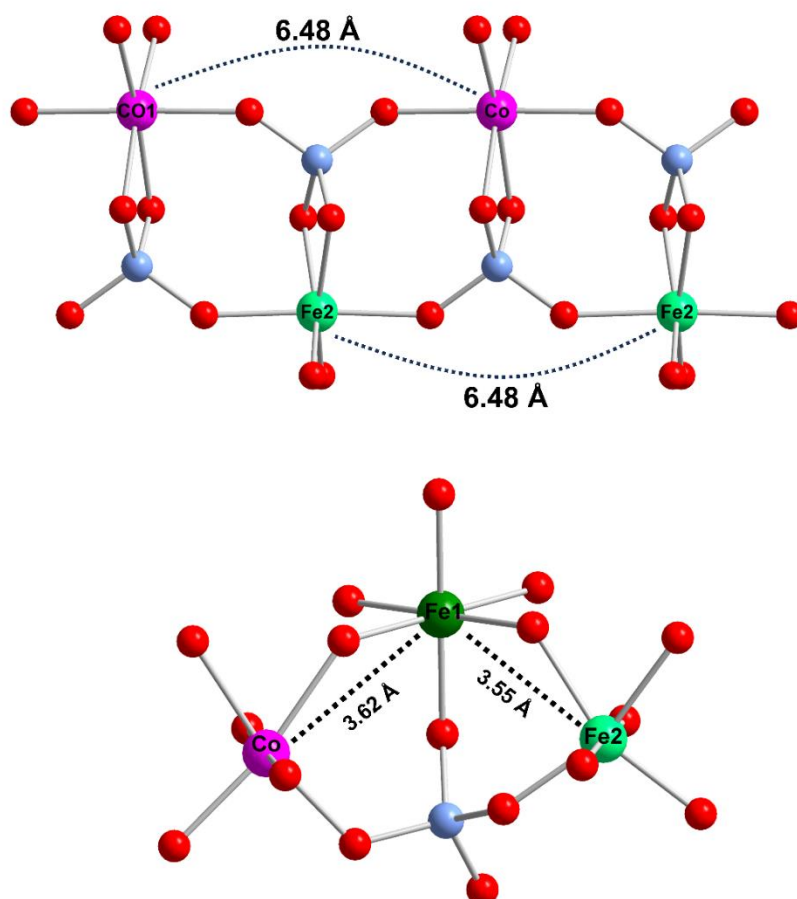


Figure IV- 19- Représentations des chemins des interactions magnétiques

IV-7. Conclusion

Nous avons pu synthétiser un nouveau phosphate de formule $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ sous forme de monocristaux et sa structure a été déterminée à partir des données de la DRX. Cet orthophosphate cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique de paramètres de maille $a = 10,5749(2) \text{ \AA}$, $b = 19,0989(2) \text{ \AA}$, $c = 6,5078(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 93,205(1)^\circ$. La structure de ce phosphate consiste en une association des octaèdres FeO_6 et CoO_6 et de tétraèdres de PO_4 partageant des sommets et des arêtes. La connexion de ces polyèdres permet la construction de feuillets parallèles au plan $(\vec{a}, \vec{c})$, produisant des cavités hexagonales déformées dans lesquelles se trouvent les premiers types des cations Ag^+ . La succession de ces feuillets dans la direction $[010]$ produit la structure bidimensionnelle de ce nouveau phosphate où les deuxièmes types des cations d'argent sont situés dans l'espace inter feuillets.

Nous avons également élaboré la poudre correspondante à ce phosphate qui a été ensuite caractérisée par diffraction de rayons X, spectroscopies RAMAN et Infrarouge et par microscopie à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.

L'analyse optique démontre une valeur de la bande interdite égale 2,57 eV. L'étude des propriétés électriques, par la méthode de spectroscopie d'impédances, conduit à une conductivité σ égale à $2,6 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500 °C avec une énergie d'activation $E_a=1,17 \text{ eV}$. Les mesures magnétiques réalisées sur le composé $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ ont révélé un ordre antiferromagnétique au-dessous de $T_N = 10 \text{ K}$ avec une constante Curie–Weiss de $\theta = -119,39 \text{ K}$.

Chapitre V. Synthèse, étude structurale et propriétés magnétique et catalytique d'un nouveau orthophosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

Les résultats obtenus dans le cadre de ce chapitre ont été publiés dans un journal international:

Synthesis, structural characterization and magnetic behavior of a novel phosphate: $K_4(Co_{0.25}Fe_{0.75})_4(PO_4)_5$

F. Alloun, M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, A. Lahmar, M. El Marssi, L. El Ammari, Solid State Sci. 139 (2023) 107170.

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107170>.

Introduction

Les essais de synthèse des monocristaux des homologues du nouveau phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, en remplaçant l'argent par le sodium, le lithium, ou le potassium ont conduit à la formation de phosphates connus tels que $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [204] et Li_3PO_4 [205]. Dans le cas de K, nous avons réussi d'obtenir un nouveau composé, $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ que nous décrivons dans ce chapitre.

V-1. Essais de synthèse des monocristaux de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$

Les cristaux de ce phosphate ont été obtenus par fusion directe à $T = 790^\circ\text{C}$ d'un mélange réactionnel formé des réactifs KNO_3 (Fisher Chemical 98%), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Analar) et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\geq 99.6\%$, Acros Organics) pris dans les proportions $\text{K} : \text{Co} : \text{Fe} : \text{P} = 4 : 1 : 2 : 4$, correspondants au phosphate initialement recherché $\text{K}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. La recherche de maille effectuée sur un des monocristaux vert obtenus a abouti aux paramètres $a = b = 9,748 (3)\text{\AA}$, $c = 9,491 (2)\text{\AA}$ qui ne s'identifient ni avec la famille ciblée (c'est-à-dire avec ceux de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$) ni avec les paramètres de maille des phases répertoriées dans la base de données cristallographiques.

L'étude structural de ce monocristal a révélé une nouvelle phase de formule chimique $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$.

V-2. Etude structurale du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$

V-2-1. Résolution et affinement de la structure cristalline du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$

Les intensités de diffraction de rayons X ont été enregistrées à l'aide du diffractomètre Bruker D8 VENTURE Super DUO sur un monocristal vert et de taille exploitable après avoir été lavé pour enlever la poudre qui l'enrobe. Le tableau V-1 rassemble les conditions d'enregistrement des données. Les données collectées ont donné un total de 22776 réflexions dans une gamme angulaire de $3^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$. La réduction des données et la correction des intensités des effets de polarisation, de Lorenz et d'absorption ont donné 1961 réflexions indépendantes, y compris 1883 réflexions avec des intensités $I > 2\sigma(I)$.

Tableau V- 1-Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des données

Données cristallographiques	
Formule chimique	$K_4CoFe_3(PO_4)_5$
Système cristallin	Quadratique
Groupe d'espace	$P\bar{4}2_1c$
Paramètres de la maille	$a = 9,7141 (2) \text{ \AA}$ $c = 9,4657 (3) \text{ \AA}$
Volume de la maille	$893,22 (5) \text{ \AA}^3$
Multiplicité Z	2
Coefficient d'absorption	$4,79 \text{ mm}^{-1}$
Collecte de données	
Diffractomètre	Bruker D8 VENTURE Super DUO
Longueur d'onde ($\text{\AA}$)	$Mo(K\alpha) \lambda = 0.71073$
Intervalle de θ ($^\circ$)	$\theta_{\max} = 35^\circ, \theta_{\min} = 3.0^\circ$
R_{int}	0.037
Limites des indices de Miller	$h = -15 \rightarrow 15, k = -15 \rightarrow 15, l = -15 \rightarrow 15$
Nombre de réflexions mesurées, indépendant et observées pour $I > 2\sigma(I)$	22776, 1967, 1883

La résolution et l'affinement de la structure cristalline ont été réalisés à l'aide des programmes SHELXT2013 et SHELXL2013 via l'interface de WinGX [146,148,206]. La structure cristalline du présent phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$ a été résolue dans le système quadratique avec le groupe d'espace $P\bar{4}2_1c$. La méthode directe nous a permis de localiser, en premier temps, les atomes de fer, de cobalt, de potassium et de phosphore. Ensuite, la localisation des atomes d'oxygène a été établie à la suite de plusieurs séries d'affinements successifs, accompagnés de la série de Fourier-différence.

Dans la structure de $K_4CoFe_3(PO_4)_5$, tous les atomes sont localisés en position générale ($8e$) dans le groupe d'espace $P\bar{4}2_1c$, à l'exception du phosphore P1 qui est localisé en position spéciale ($2a$). L'affinement des taux d'occupation montre que l'atome de Fe et Co occupent le site de Wyckoff $8e$ avec des positions très voisines et un pourcentage d'occupation de 75% pour Fe^{3+} et 25% pour Co^{2+} . Les positions des autres atomes sont affinées avec un taux

d'occupation de 100%. L'affinement structural de tous les atomes donne de meilleurs facteurs de reliabilités qui sont regroupés dans le tableau V-2.

Tableau V- 2- Valeurs des facteurs de reliabilités après affinement du profil total de $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

Affinement structural	
R	0,022
wR	0,051
S	1,10
Densité résiduelle	$\Delta\rho_{\max} = 1,08 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
	$\Delta\rho_{\min} = -0,85 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Les coordonnées atomiques et les facteurs des déplacements isotropes équivalents et anisotropes du phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$ sont rassemblés dans les tableaux V-3 et V-4.

Tableau V- 3- Coordonnées atomiques, facteurs de déplacements isotropes équivalents du $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

Atome	x	y	z	U_{iso}	Occ, (<1)
Fe	0,8088 (2)	0,9269 (2)	0,7112 (2)	0,0053 (3)	0,75
Co	0,8161 (7)	0,9259 (8)	0,7081 (8)	0,0244 (2)	0,25
K	0,6665 (7)	0,0707 (8)	0,0365 (9)	0,0279 (2)	
P1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0087 (2)	
P2	0,0832 (7)	0,7542 (7)	0,6355 (6)	0,0094 (2)	
O1	0,8825 (2)	0,9443 (2)	0,9081 (2)	0,0163 (4)	
O2	0,1329 (2)	0,6264 (2)	0,7160 (2)	0,0170 (4)	
O3	0,0933 (2)	0,7211 (2)	0,4790 (2)	0,0190 (4)	
O4	0,1714 (3)	0,8787 (3)	0,6755 (3)	0,0270 (5)	
O5	0,9323 (2)	0,7758 (2)	0,6759 (2)	0,0208 (4)	

Tableau V- 4- Facteurs des déplacements atomiques anisotropes du $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe	0,0038 (3)	0,0059 (5)	0,0060 (6)	-0,0012 (3)	0,0006 (4)	0,0012 (5)
Co	0,037 (3)	0,024 (3)	0,012 (2)	0,0057 (19)	-0,007 (2)	-0,003 (2)
K	0,0211 (3)	0,0276 (3)	0,0352 (4)	0,0076 (3)	-0,0079 (3)	-0,0104 (3)
P1	0,0108 (3)	0,0108 (3)	0,0044 (4)	0,000	0,000	0,000
P2	0,0108 (2)	0,0104 (3)	0,0070 (2)	0,0000 (2)	0,0006 (2)	-0,0006 (2)
O1	0,0173 (9)	0,0201 (2)	0,0117 (7)	-0,0020 (7)	-0,0049 (7)	-0,0018 (7)
O2	0,0146 (8)	0,0189 (9)	0,0176 (8)	0,0032 (7)	-0,0019 (8)	0,0085 (8)
O3	0,0283 (2)	0,0227 (2)	0,0059 (7)	0,0038 (9)	0,0009 (7)	0,0016 (6)
O4	0,0295 (2)	0,0176 (2)	0,0339 (2)	-0,0111 (9)	0,0057 (10)	-0,0090 (9)
O5	0,0127 (8)	0,0256 (2)	0,0241 (9)	0,0070 (8)	0,0029 (8)	-0,0036 (8)

V-2-2. Description structurale du phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

Le modèle adopté a été validé par le calcul des valences de liaison des cations dans la structure $K_4CoFe_3(PO_4)_5$, dont le résultat de ce calcul est consigné dans le tableau V-5. Les principales distances et angles interatomiques dans la structure du phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$ sont regroupées dans Le tableau V-5.

Tableau V- 5- Les principales distances, valence de liaison des cations et angles interatomiques dans la structure du $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

P1	Distances P1—O (Å)			
	P1—O1 ^x	1.533 (2)	P1—O1 ^{xii}	1.533 (2)
	P1—O1 ^{xi}	1.533 (2)	P1—O1 ^{xiii}	1.533 (2)
	VL (P1)⁵⁺ = 4,99(2)			
	Angles O—P1—O (°)			
	O1 ^x —P1—O1 ^{xi}	108.77 (8)	O1 ^{xi} —P1—O1 ^{xii}	108.77 (8)
	O1 ^x —P1—O1 ^{xii}	110.89 (2)	O1 ^{xi} —P1—O1 ^{xiii}	110.89 (2)
	O1 ^x —P1—O1 ^{xiii}	108.77 (8)	O1 ^{xii} —P1—O1 ^{xiii}	108.77 (8)
P2	Distances P2—O (Å)			
	P2—O3	1.518 (2)	P2—O5 ^{xiv}	1.530 (2)
	P2—O4	1.530 (2)	P2—O2	1.534 (2)
	VL (P2)⁵⁺ = 5,09(2)			
	Angles O—P2—O (°)			
	O4—P2—O3	111.91 (2)	O3—P2—O2	107.00 (2)
	O4—P2—O2	109.94 (2)	O5 ^{xiv} —P2—O3	109.55 (2)
	O4—P2—O5 ^{xiv}	111.46 (2)	O5 ^{xiv} —P2—O2	106.75 (2)
Fe	Distances Fe—O (Å)			
	Fe—O2 ⁱ	1.914 (2)	Fe—O3 ⁱⁱⁱ	2.003 (3)
	Fe—O5	1.925 (3)	Fe—O1	2.003 (3)
	Fe—O4 ⁱⁱ	1.927 (3)		
	VL (Fe)³⁺ = 2,96(9)			
	Angles O—Fe—O (°)			
	O3 ⁱⁱⁱ —Fe—O1	175.61 (2)	O1—Fe—O5	90.18 (2)
	O3 ⁱⁱⁱ —Fe—O2 ⁱ	85.24 (2)	O1—Fe—O4 ⁱⁱ	92.58 (2)
	O3 ⁱⁱⁱ —Fe—O5	91.95 (2)	O5—Fe—O4 ⁱⁱ	130.90 (2)
	O3 ⁱⁱⁱ —Fe—O4 ⁱⁱ	88.93 (2)	O2 ⁱ —Fe—O4 ⁱⁱ	114.67 (2)
	O1—Fe—O2 ⁱ	90.39 (2)	O2 ⁱ —Fe—O5	114.32 (2)
Co	Distances Co—O (Å)			
	Co—O5	1.868 (8)	Co—O3 ⁱⁱⁱ	2.007 (8)
	Co—O4 ⁱⁱ	1.926 (8)	Co—O1	2.008 (8)
	Co—O2 ⁱ	1.985 (7)		

	VL (Co)²⁺ = 2,47(7)			
	Angles O—Co—O (°)			
	O3 ⁱⁱⁱ —Co—O1	171.3 (4)	O1—Co—O5	91.7 (3)
	O3 ⁱⁱⁱ —Co—O2 ⁱ	83.3 (3)	O1—Co—O4 ⁱⁱ	92.5 (3)
	O3 ⁱⁱⁱ —Co—O5	93.5 (4)	O5—Co—O4 ⁱⁱ	134.8 (4)
	O3 ⁱⁱⁱ —Co—O4 ⁱⁱ	88.8 (3)	O5—Co—O2 ⁱ	113.6 (4)
	O1—Co—O2 ⁱ	88.3 (3)	O4 ⁱⁱ —Co—O2 ⁱ	111.5 (4)
K	Distances K—O (Å)			
	K—O1 ^{iv}	2.718 (3)	K—O5 ⁱⁱⁱ	2.921 (3)
	K—O1 ⁱⁱⁱ	2.786 (2)	K—O3 ^{vii}	2.927 (3)
	K—O3 ^{vi}	2.920 (3)	K—O5 ^{viii}	2.989 (2)
	K—O4 ^v	2.823 (3)	K—O2 ^{vii}	3.081 (3)
	K—O2 ^{ix}	3.091 (2)		
	VL (K)⁺ = 1,11(3)			

Codes de symétrie : (i) $x+1/2, -y+3/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1, -y+2, z$; (iii) $y, -x+1, -z+1$; (iv) $x, y-1, z-1$; (v) $-y+3/2, -x+1/2, z-1/2$; (vi) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (vii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; (viii) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; (ix) $y, -x, -z+1$; (x) $x-1, y-1, z-1$; (xi) $y-1, -x+1, -z+1$; (xii) $-x+1, -y+1, z-1$; (xiii) $-y+1, x-1, -z+1$; (xiv) $x-1, y, z$,

Les deux atomes de phosphores P(1) et P(2), au sein la structure du phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$, sont entourées par quatre anions d'oxygènes, l'atome P (1) adopte un tétraèdre régulier avec la distance P(1)—O égale à 1,533 (2) Å, tandis que le tétraèdre P(2)O₄ est irrégulier avec des liaisons P(2)—O variant de 1,518 (2) Å à 1,534 (2) Å (Tableau V-6 et **Figure V-1**).

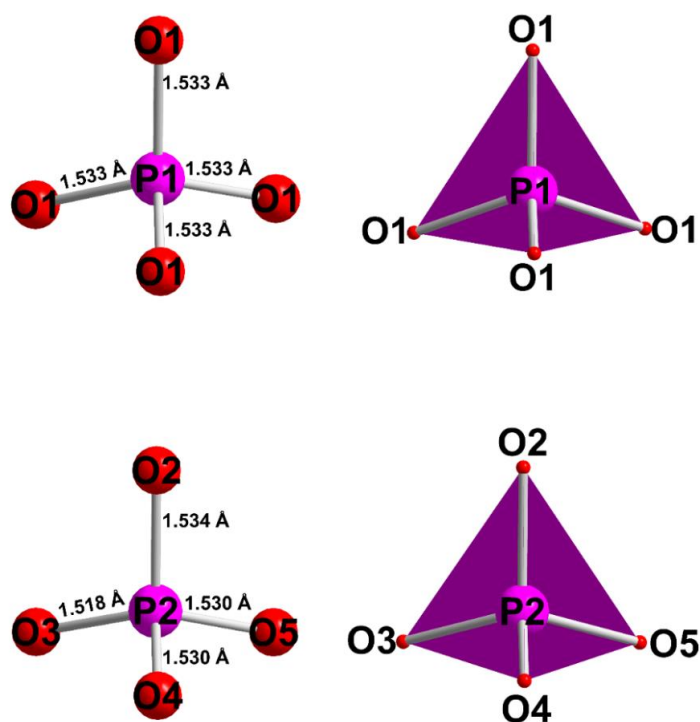


Figure V- 1- Environnement tétraédrique des deux atomes de phosphore dans la structure de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$

Les atomes Fe/Co, liés à cinq oxygènes conduisant à la formation d'une bipyramidal à base triangulaire (Fe/Co) O_5 légèrement déformé. Les distances interatomiques (Fe/Co)—O sont comprises entre 1,868 (8) Å et 2,008 (8) Å (Tableau V- 6 et **Figure V-2**).

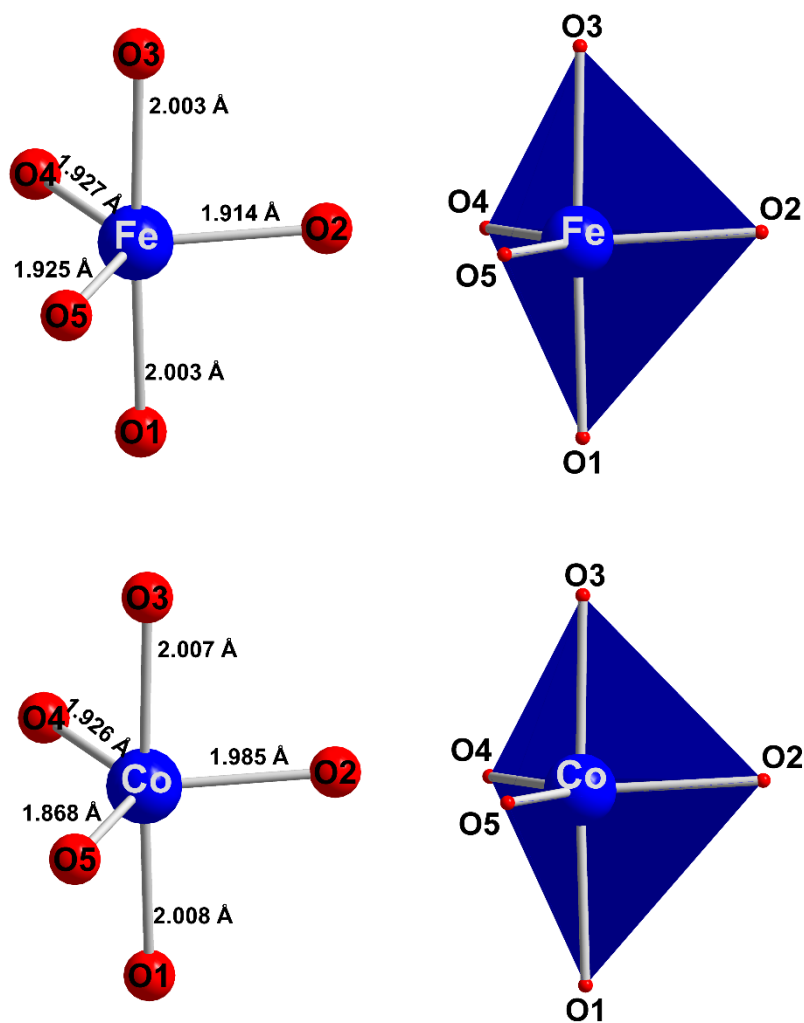


Figure V- 2-Environnement bipyramidal à base triangulaire des sites Fe/Co dans la structure de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$

La structure cristalline du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ contient un seul atome de potassium indépendant. Le potassium K est entouré par neuf anions d'oxygènes. Les distances K—O variant entre 2,718 (2) Å et 3,091 (2) Å (Tableau V-6 et **Figure V-3**).

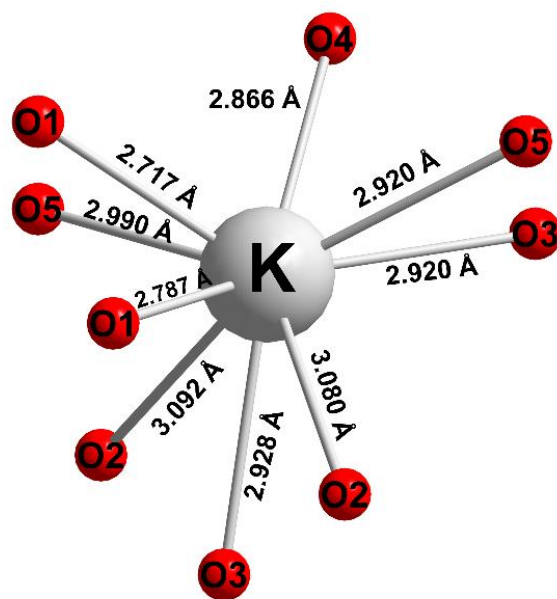


Figure V- 3-Environnement du potassium dans la structure de $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

L'association de quatre tétraèdres $P(2)O_4$ et quatre bipyramides à base triangulaire $(Fe/Co)O_5$ par la jonction des sommets aboutit à la création de l'entité $[(Fe/Co)_4P_4O_{24}]^{-16}$ (**Figure V-4**).

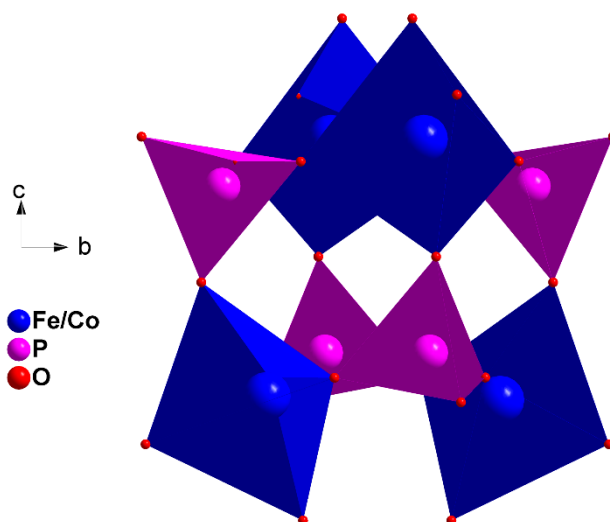


Figure V- 4- Représentation de l'entité $[(Fe/Co)_4P_4O_{24}]$ dans la structure de $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

Ces entités sont reliées entre elles par l'intermédiaire du tétraèdre $P(1)O_4$. Ceci conduit à la formation d'une chaîne infinie selon la direction $[0\ 0\ 1]$ (**Figure V-5**).

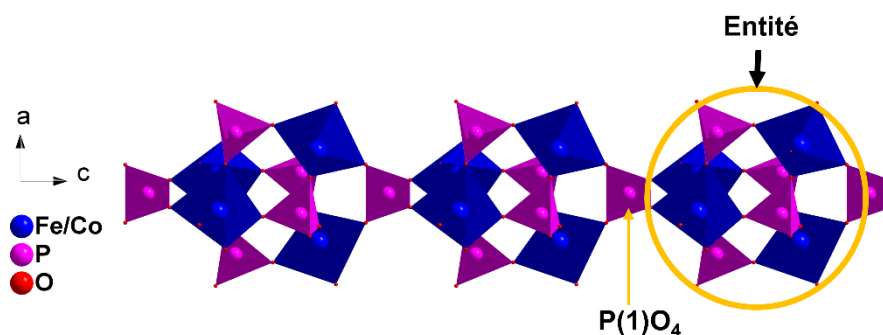


Figure V- 5- Représentation de la chaîne infinie suivant de la direction $[0\ 0\ 1]$

Les chaînes infinies sont reliées les unes aux autres par l'intermédiaire d'un sommet partagé entre $(\text{Fe/Co})\text{O}_5$ et $\text{P}(1)\text{O}_4$ pour former des tunnels elliptiques à huit colonnes, dans lesquels se logent les ions potassium K^+ (**Figure V-6**). Le phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ possède une structure de type natrolite, il est isotype aux phosphates $\text{K}_4\text{Fe}_4\text{P}_5\text{O}_{20}$ [100], $\text{K}_4\text{MgFe}_3(\text{PO}_4)_5$ [101] et $\text{K}_4\text{NiFe}_3(\text{PO}_4)_5$ [103,207].

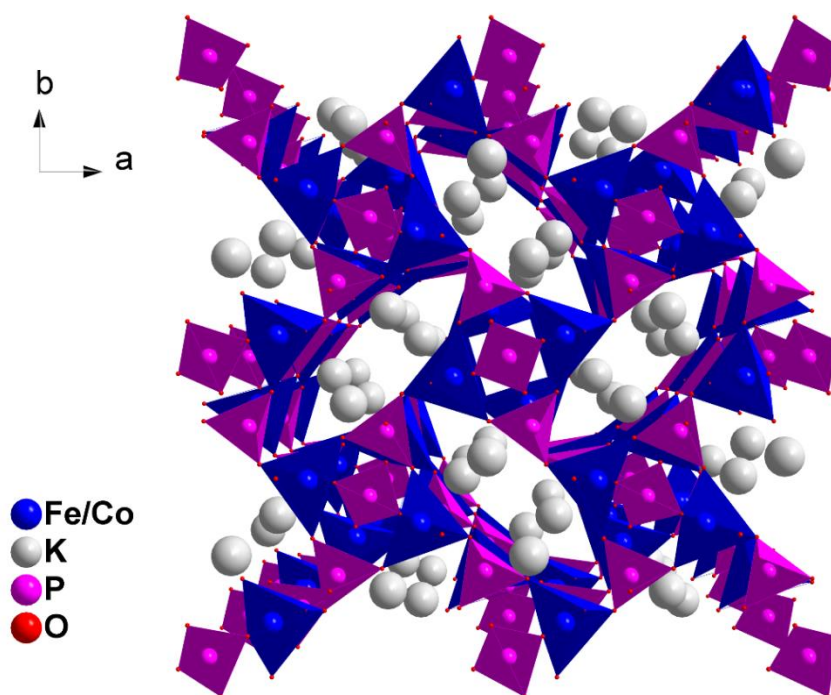


Figure V- 6-Projection de la structure du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ suivant l'axe $\vec{c}$

V-3. Synthèse et caractérisation de la poudre du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$

V-3-1. Synthèse de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ sous forme polycristalline

La poudre du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ a été préparée selon la méthode citrate-gel à partir des réactifs KNO_3 ($\geq 99,099\%$, Acros Organics), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\geq 99,0996\%$, Acros Organics) (CH_3COO) $_2$.Co.4H $_2$ O ($\geq 99,0990\%$, Merck) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,099\%$, Analar) avec un rapport molaire stœchiométrique de $\text{K}^+ : \text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{P} = 4 : 1 : 3 : 5$. Au départ, les précurseurs ont été dissouts dans un volume d'eau distillé de 100 ml. La solution obtenue est maintenue sous agitation pendant deux heures. Dans une deuxième étape, la solution d'acide citrique, préparée avec un rapport de $(\text{K}^+, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) : \text{acide citrique} = 1 : 1$, est ajoutée à la solution contenant les réactifs. La solution obtenue a été évaporée à 80°C pour éliminer l'eau et aboutir à un gel. Après séchage de ce dernier, le produit a été placé ensuite au sein d'un creuset d'or pour subir divers traitements thermiques qui sont entrecoupés par broyage à des paliers de température de 200, 400, 600 et 620°C pendant 24 h chacun. Une poudre verte s'est formée et sa pureté a été contrôlée par analyse de diffraction de rayons X sur poudre.

V-3-2. Analyse du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ par diffraction de rayons X sur poudre

L'enregistrement des données a été réalisé sur un intervalle angulaire de 10° jusqu'à 80° , avec pas de $0,02^\circ$ et un temps d'intégration de 20 secondes par pas. L'affinement a été effectué par la méthode de Rietveld [208] en utilisant le programme FullProf [149]. Au cours de l'affinement, 68 paramètres ont été affinés, dont le décalage du zéro, le facteur d'échelle, de profil des raies, de largeur à mi-hauteur, les paramètres de maille, les coordonnées atomiques, les paramètres de déplacements atomiques isotropes et les occupations des sites. La forme des pics est décrite par la fonction pseudo-voigt. L'estimation du bruit de fond est réalisée en utilisant une interpolation linéaire entre les points qui correspondent aux zones sans réflexions. La validité de l'affinement est confirmée par la bonne concordance entre le diagramme expérimental et calculé (**Figure V-7**). Les facteurs de reliabilités résultant après l'affinement sont regroupées au niveau du tableau V-6.

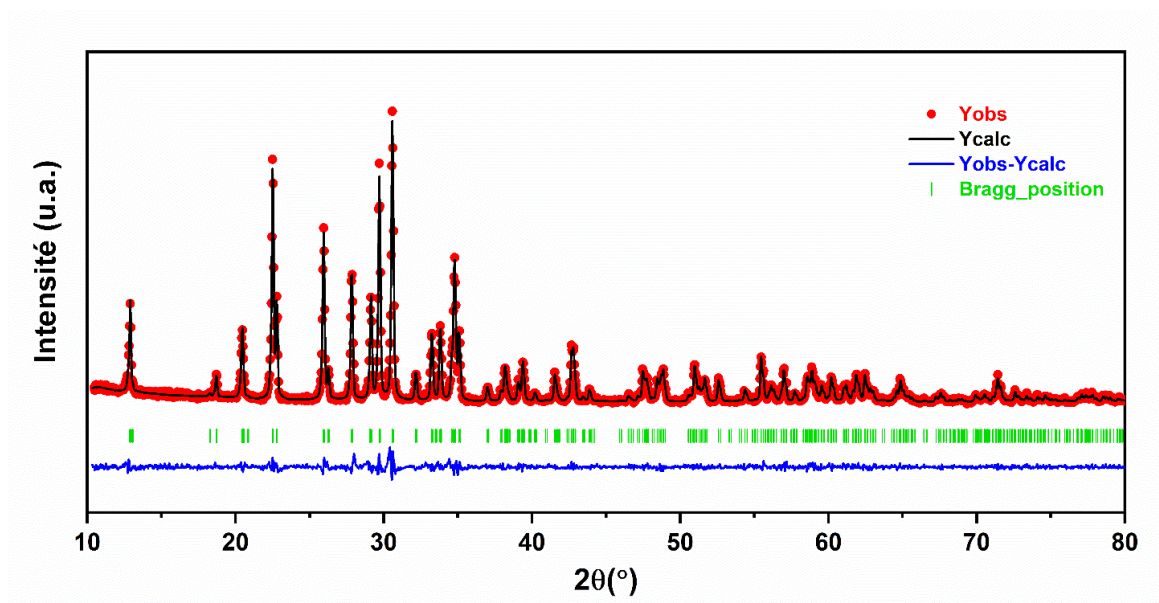


Figure V- 7- Diagrammes de diffraction de rayons-X observé et calculé

Tableau V- 6- Données cristallographiques résultant de l’affinement par Rietveld

Formule chimique	$K_4CoFe_3(PO_4)_5$
Maille cristallin, groupe d’espace	Quadratique, $P\bar{4}2_1c$
a, c (Å)	9.7148 (5), 9.4877 (5)
V (Å³)	895.43 (8)
Z	2
Type de radiation	X-ray (Cu $k\alpha$, $\lambda = 1.54056$ Å)
R-facteurs de Rietveld	$R_p = 8.501$, $R_{wp} = 11.673$, $R_{exp} = 9.277$, $R_F = 7.13$, $R_{Bragg} = 3.591$, $\chi^2 = 1.58$
Nombre de paramètres affinés	68
Bruit de fond	Interpolation linéaire
Fonction du profil	Pseudo-Voigt

V-3-3. Caractérisation par spectroscopies Infrarouge et Raman

La spectroscopie aussi bien Infrarouge que Raman, a permis chacune, de mettre en évidence les vibrations internes des groupements $(PO_4)^{3-}$ de symétrie tétraédrique. Sur le spectre infrarouge

de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$, illustré sur la **figure V-8a**, les bandes observées à 1230, 1188, 1138 et 1089 cm^{-1} sont liées aux modes (ν_3) d'élongation asymétrique des P—O. La bande à 939 cm^{-1} est associée au mode d'élongation symétrique P—O (ν_1). Les bandes d'absorption entre 639 et 543 cm^{-1} peuvent être assignées aux modes symétriques de déformation de l'angle O—P—O (ν_4). Les bandes situées à 463, 454, 445, 424 et 405 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations angulaires (ν_2). Aucune bande n'a été observée dans la gamme de 700-900 cm^{-1} , qui sont les absorptions de déformation angulaire caractéristiques de P-O-P, ce qui confirme la présence de tétraèdres PO_4^{3-} uniquement.

Le spectre Raman a été enregistré dans l'intervalle de 1300-50 cm^{-1} (**Figure V-8b**). Les bandes localisées entre 1188 et 1005 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation asymétrique (ν_3), avec deux bandes intenses situées à 1046 cm^{-1} et à 1005 cm^{-1} . Deux bandes situées à 976 et 911 cm^{-1} sont liées au mode d'élongation symétrique (ν_1). Les bandes situées à 651, 587 et 560 cm^{-1} peuvent être associées au mode (ν_4), alors que celles apparaissant entre 460 et 313 cm^{-1} peuvent être associées au mode de déformation (ν_2) des groupements $(\text{PO}_4)^{3-}$. Les vibrations observées en dessous de 300 cm^{-1} correspondent aux modes externes. Tous ces assignements sont assignés dans le tableau V-7.

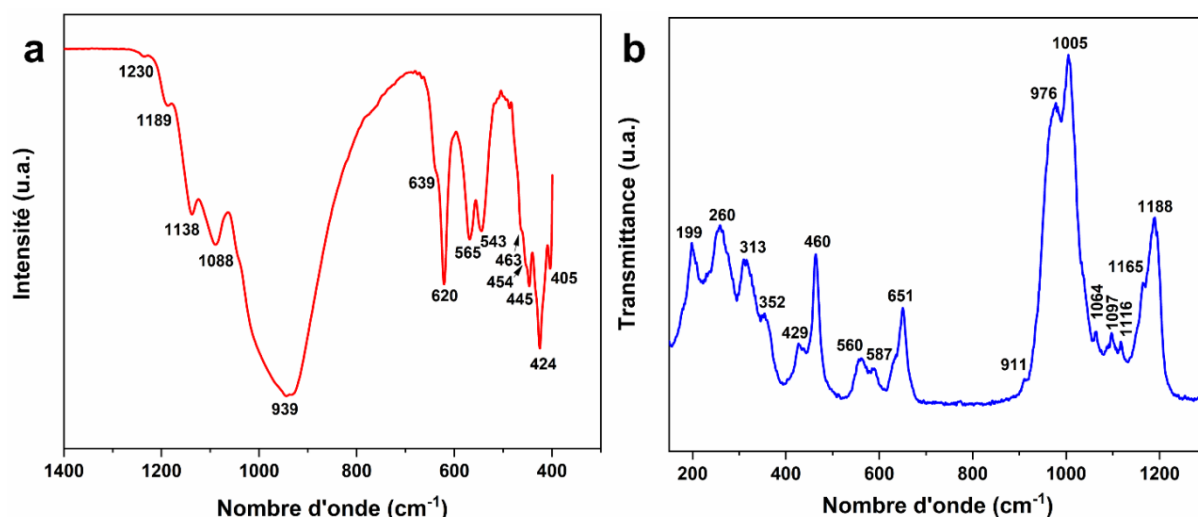


Figure V- 8- Spectres vibrationnel (a-IR et b-Raman) du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$

Tableau V- 7- Fréquences Infrarouge et Raman observées pour le phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

Assignement	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
Élongations de type ν_1 et ν_3	1233	1188
	1189	1165
	1138	1116
	1088	1097
	939	1064
		1055
		976
		911
Déformations angulaires de type ν_4 et ν_2	639	651
	620	587
	565	560
	543	460
	463	429
	454	352
	445	313
	424	
	405	
Modes externes		260
		199

V-3-4. Caractérisation du phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$ par microscopie électronique à balayage

Les résultats d'analyse du MEB, illustrés dans la **figure V-9**, révèlent une morphologie irrégulière et de taille micrométrique de l'échantillon polycristallin. De plus, l'analyse par EDS affirme que les rapports atomiques $P/Co = 5,06$, $K/Co = 4,01$ et $Fe/Co = 3,09$ mesurés sont pratiquement identiques à la formule chimique obtenue.

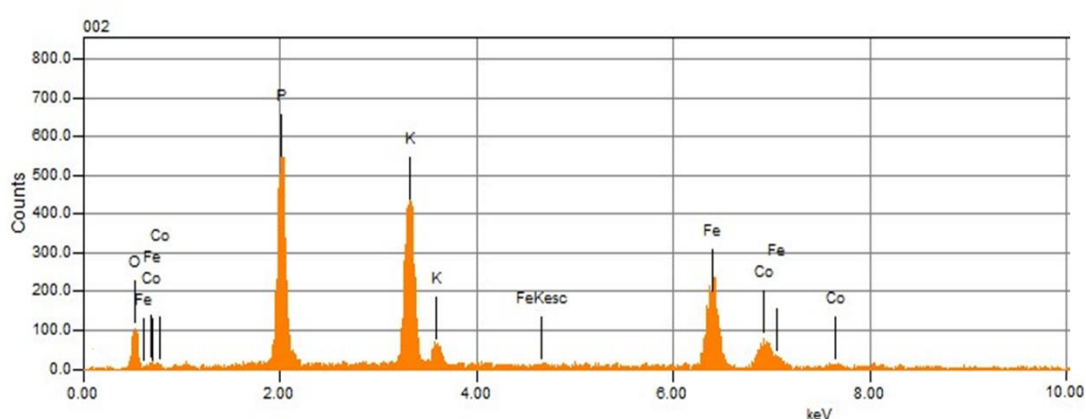
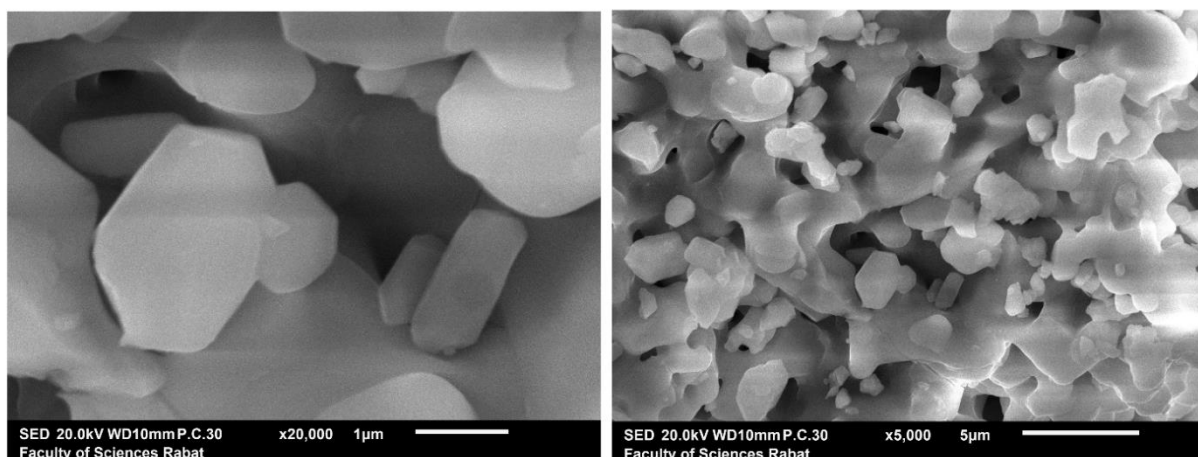


Figure V- 9- Images MEB et spectre EDS de $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

V-4. Propriétés optiques

Le nouveau phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$ a été soumis à une analyse des propriétés optiques, notamment en vue de déduire la bande interdite optique. Le calcul de la bande optique interdite (E_g) a été réalisé en utilisant la méthode de Tauc et Wood. Cette méthode permet d'exprimer l'énergie en fonction de l'énergie du photon d'excitation et de l'absorbance du matériau.

Dans ce phosphate, la bande située dans la région 300-450 nm est due à la présence des ions Fe^{3+} et est liée aux transitions d-d de ces ions, tandis que les bandes d'absorption situées entre 550 et 800 nm sont identifiées comme étant dues aux transitions des ions Fe^{3+} coordonnés avec les atomes d'oxygène [209,210] (**Figure V-10**).

Pour calculer la bande interdite, la courbe $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) est représentée à la **figure V-10**. La bande interdite de 2,69 eV pour notre échantillon indique que le phosphate est un composé à bande interdite directe.

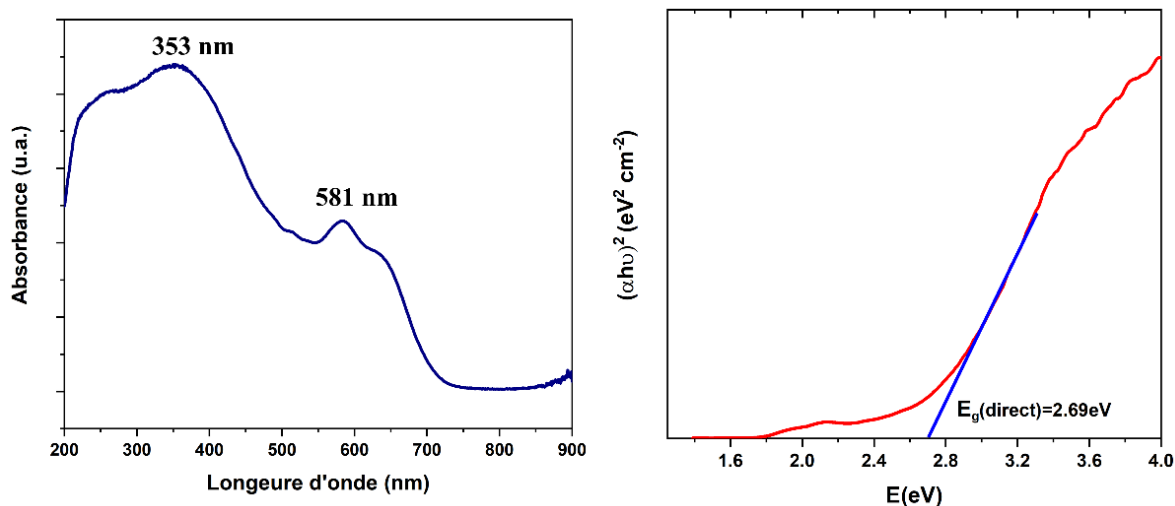


Figure V- 10-Spectre d'absorption UV-Visible du phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$ dans la région 300-800 nm

V-5. Etude des propriétés magnétiques du phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

La **figure V-11** représente la variation de la susceptibilité magnétique (χ) et la susceptibilité magnétique molaire inverse χ^{-1} (T) à 100 Oe dans un intervalle de température allant de 300 à 2 K. La correction du signal diamagnétique de $(-346.6 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1})$ a été appliquée pour toutes les données.

Une augmentation rapide des courbes ZFC et FC sous un champ magnétique de 100 Oe a été observée autour de $T = 17 \text{ K}$, ce qui peut suggérer l'apparition d'une transition ferrimagnétique dans le système.

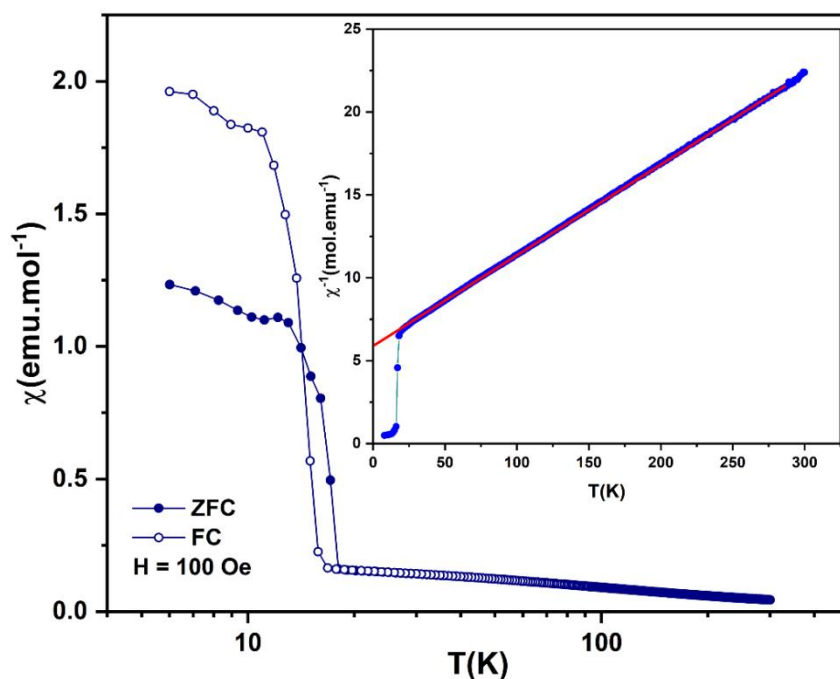


Figure V- 11-Variation de la susceptibilité magnétique molaire et son inverse en fonction de la température pour $K_4CoFe_3(PO_4)_5$

L'ajustement linéaire de la courbe χ^{-1} en fonction de T au-dessus de 17 K suit la loi de Curie-Weiss, donnant une valeur de Weiss $\theta = -106,6$ K et une constante de Curie $C = 17,24$ emu K mol⁻¹. Le moment magnétique effectif théorique μ_{eff} de $11,84 \mu_B$ est cohérent avec le moment effectif calculé qui est de $\mu_{eff} = 11,74 \mu_B$ en considérant l'hypothèse du couplage spin-orbite pour un Co^{2+} ($S = 3/2$, $\mu_{LS} = 5,20 \mu_B$) à cause de la contribution des orbitales non saturées couramment reporté pour Co^{2+} [211] et la contribution de spin seul de trois Fe^{3+} ($\mu_S = 5,92 \mu_B$, $S = 5/2$). Notant que le moment effectif obtenu est cohérent avec les états d'oxydation du Co^{2+} et du Fe^{3+} dans ce phosphate. Néanmoins, la constante de Curie-Weiss négative indique que les interactions antiferromagnétiques prédominent entre les ions magnétiques dans ce phosphate.

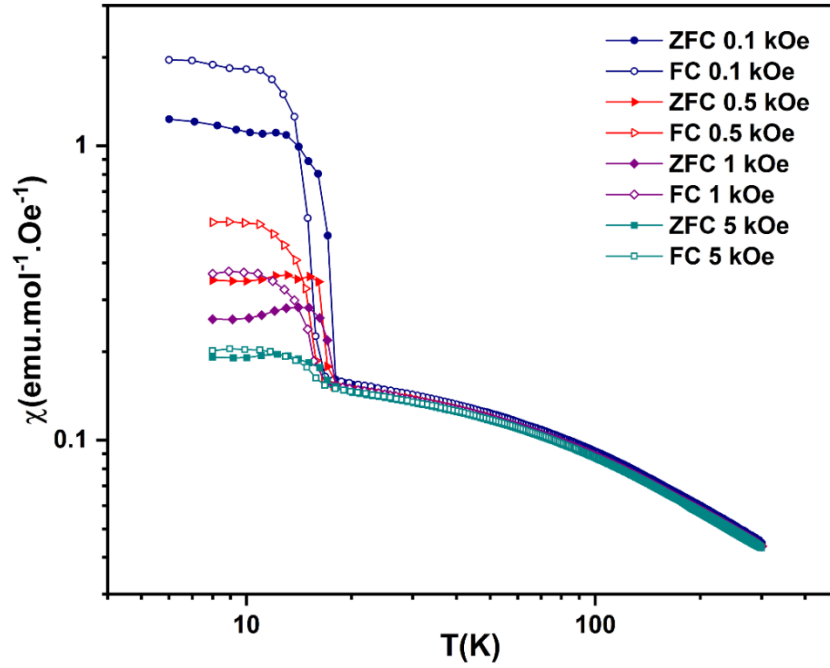


Figure V- 12- Variation de la susceptibilité molaire pour différents champs magnétiques

Les résultats des mesures de la susceptibilité molaire pour différents champs magnétiques montrent que la divergence entre les courbes ZFC et FC disparaît lorsque le champ augmente, ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'une frustration de spin qui est éliminée lorsqu'un champ magnétique atteint une valeur au-dessus de 5000 Oe (**Figure V-12**).

En outre, la frustration peut être quantifiée à partir la formule définie par Ramirez [193] comme suit : $f = -\theta_{cw}/T_c$, où θ est la température de Curie Weiss et T_c la température de l'ordre magnétique. Une valeur de $f > 1$ correspond à une frustration dans le matériau magnétique. Dans notre cas, la valeur calculée de $f = 6,27$ signifie la présence de frustration magnétique.

Le comportement ferrimagnétique de ce phosphate a été confirmé en mesurant le moment en fonction du champ à 6, 10, 15 et à 20K dans l'intervalle de champ de -1 et 1 T. Comme le montre la **figure V-13**, l'ouverture des boucles d'hystérésis en dessous de 17 K indiquent l'apparition d'une magnétisation nette typique des ferrimagnétique. Au-dessus de T_c , les boucles d'hystérésis deviennent une ligne droite, ce qui correspond à l'état paramagnétique.

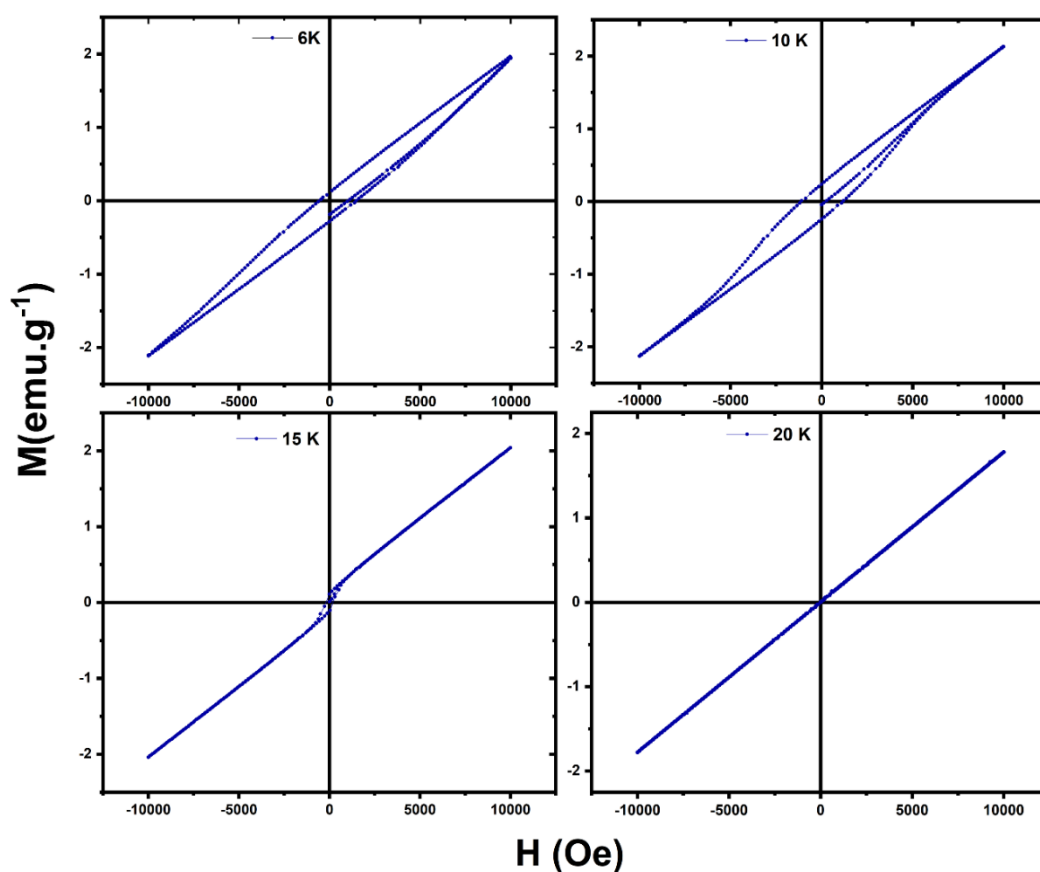


Figure V- 13- Cycles d'hystérésis à différentes températures

Rappelons que d'après l'étude structurale de ce phosphate, la liaison de bipyramides trigonaux $[(\text{Co/Fe})\text{O}_5]$ alternés avec quatre tétraèdres PO_4 révèle un réseau tétraédrique déformé qui semble susceptible d'entraîner un effet de frustration géométrique [212] (**Figure V-14**).

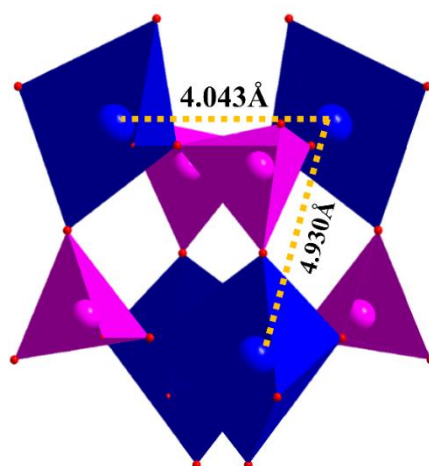


Figure V- 14- Interaction de super-échange entre les sites Fe/Co dans un réseau de tétraèdres de spin

La **figure V-14** montre que l'ordre magnétique à basse température résulte de la compétition entre les interactions de super-échange Co—O—P—O—Co , Fe—O—P—O—Fe et Fe—O—P—O—Co qui, d'après les règles semi-empiriques (GKA) [190], devraient être toutes antiferromagnétiques. Il convient de noter que les interactions Fe—O—P—O—Fe devraient être dominantes étant donné que l'occupation du Co n'est que de 25 %.

En effet, le comportement ferrimagnétique provient de deux ou plusieurs sous-réseaux «*sublattice*» constitués de cations magnétiques différents, avec un couplage d'échange antiferromagnétique imparfait entre les ions magnétiques voisins, ce qui entraîne une magnétisation nette. Dans ce phosphate, le fer et le cobalt partagent le même site cristallographique 8e avec une occupation inégale de 75 % et 25 % respectivement, ce qui entraîne une corrélation ferrimagnétique résultant de l'alignement des moments antiparallèles entre les ions magnétiques. Comme en témoignent les données rassemblées dans le tableau V-8, notons que le comportement magnétique de ce phosphate est relativement similaire aux résultats rapportés pour le $\text{K}_4\text{Fe}_4\text{P}_5\text{O}_{20}$ [108] et le $\text{K}_4\text{NiFe}_3(\text{PO}_4)_5$ [207].

Tableau V- 8- Données magnétiques et cristallographiques des phosphates de type natrolite

Compose	Paramètres de maille			Groupe d'espace	L'ordre magnétique	T _c (K)	Ref
	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)				
$\text{K}_4\text{Fe}_4\text{P}_5\text{O}_{20}$	9.745 (7)	9.380 (9)	890.77 (2)	$P\bar{4}2c$	Ferrimagnétique	7	[108]
$\text{K}_4\text{NiFe}_3(\text{PO}_4)_5$	9.688 (2)	9.430 (4)	885.16 (5)	$P\bar{4}2_1c$	Ferrimagnétique	17.8	[207]
$\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$	9.714 (2)	9.465 (3)	893.22 (5)	$P\bar{4}2_1c$	Ferrimagnétique	17	Travail présent

V-6. Évaluation de l'activité photocatalytique du $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ vis-à-vis la dégradation du phénol dans l'eau

Le phénol est l'un des composés phénoliques qui ont constitué une préoccupation constante du point de vue environnemental, en raison de leur toxicité et de leur persistance. Il est présent dans les effluents de diverses industries telles que le raffinage du pétrole, la pétrochimie, les produits pharmaceutiques, la fabrication de résines, les plastiques et la peinture. Le phénol est considéré comme l'un des principaux polluants dans les milieux aquatiques, ce qui pose un risque environnemental croissant [213].

Il est nécessaire de mettre au point une technologie efficace de traitement de l'eau pour éliminer efficacement les polluants présents dans l'eau. Parmi les diverses techniques de traitement, la

photocatalyse hétérogène, l'un des procédés d'oxydation avancée, qui permet la dégradation totale (minéralisation) des molécules organiques les plus toxiques en solution aqueuse en présence d'un catalyseur.

Ce procédé est basé sur la génération de radicaux hydroxyles $\text{HO}^\cdot$, qui est un oxydant puissant en raison de sa grande réactivité. Il est instable et doit être produit en continu par des réactions chimiques ou photochimiques. La photocatalyse est basée généralement sur un semi-conducteur utilisé comme catalyseur qui est activé par une source lumineuse. Lors du processus d'oxydation du phénol, le catéchol (2-hydroxyphénol) et l'hydroquinone (4-hydroxyphénol) ont été détectés comme principaux intermédiaires, avec des traces de benzoquinone également détectées [214–217].

Protocol expérimentale

L'expérience photocatalytique a été menée sous une lumière ultraviolette (UV) à une longueur d'onde maximale de 365 nm, dans un récipient en verre à double paroi maintenu à une température de 25 °C grâce à un dispositif de régulation thermique. Six tubes fluorescents UV-A de 6 W (modèle Vilber-Lourmat T-6L) entouraient le récipient pour fournir l'éclairage UV nécessaire à la réaction photocatalytique. Un flux d'air a été introduit en continu dans la suspension pendant les 4 heures de mesure afin de maintenir le niveau d'oxygène dissous constant. La variation de concentration du polluant a été mesurée à l'aide d'un chromatographe liquide haute performance (HPLC) équipé d'une pompe à gradient basse pression Merck Hitachi L-7100 et d'un détecteur UV-vis Merck-Hitachi L-4250. Pour l'élution du composé, un mélange composé de 50 % de méthanol et 50 % d'eau a été utilisé pour analyser le phénol à une longueur d'onde de 210 nm.

Au préalable, 200 mg de photocatalyseur est dispersé dans un bécher contenant 30 ml de l'eau ultra pure pendant 10 min à l'aide d'ultrasons. La suspension est versée ensuite dans le récipient en complétant 99ml par l'eau ultra pure et une solution de 1 ml de phénol, de concentration 10^{-2} mol/L a été ajoutée (la solution de phénol de de concentration 10^{-2} mol/L a été préparée en dissolvant environ 235 mg de phénol dans 250 ml d'eau). Le système est ensuite maintenu sous agitation magnétique, loin de toute source de lumière, pendant 15 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption à l'interface solide-liquide. La suspension est ensuite irradiée par 6 lampes UV fonctionnant en parallèle, chacune d'une puissance de 6 W.

Des prises d'échantillons de 1.5 ml sont effectuées chaque 20 minutes pendant 1 heure et à chaque 30 minutes durant 3 heures à l'aide d'un dispositif de filtration composé d'une seringue

et d'un filtre microporeux. Les concentrations du phénol dans le filtrat sont ensuite mesurées à l'aide d'HPLC. Le pourcentage de dégradation du polluant a été obtenu à partir de la différence de concentration, comme indiqué dans l'équation suivante :

$$Efficacite\ catalytique\ \% = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100$$

La dégradation du phénol a été effectuée en variant la masse du catalyseur, et elle a été suivie par HPLC en fonction du temps.

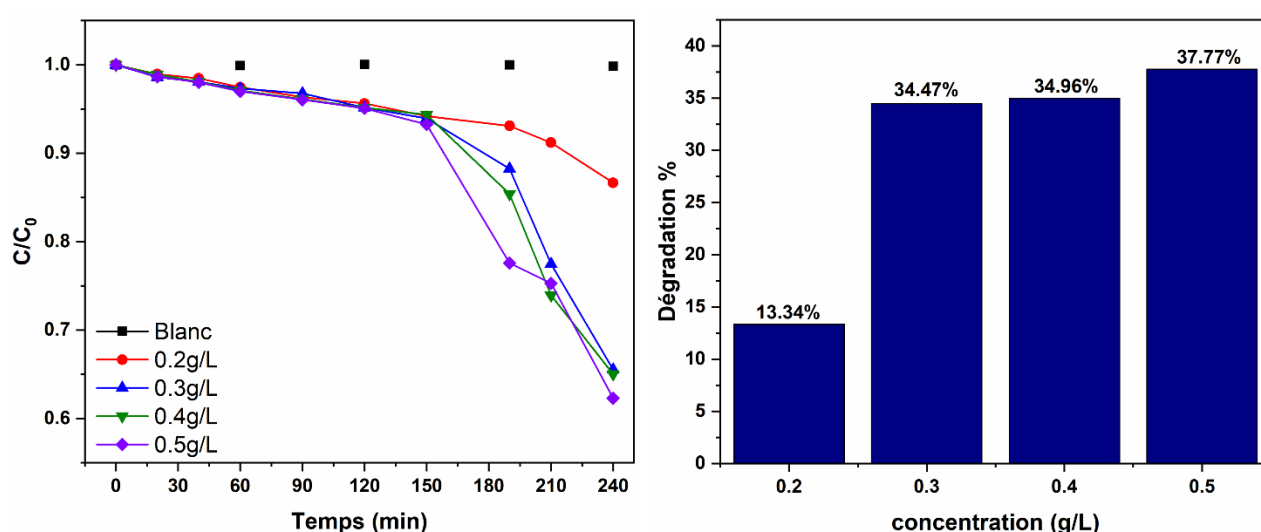


Figure V- 15-Variation du taux de dégradation en fonction du temps pour différentes quantités des catalyseurs.

La **figure V-15** montre le résultat de la dégradation du phénol dans l'eau en l'absence et en présence du catalyseur par l'oxydation photocatalytique. Nous observons une légère diminution de la concentration du phénol dans l'eau en fonction du temps pour le premier essai avec une masse de 200mg/l, ce qui confirme que le phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$ a une faible activité pour cette masse dans cette réaction.

Nous évaluons l'effet de la quantité du catalyseur $K_4CoFe_3(PO_4)_5$ en effectuant des essais dans les mêmes conditions que le premier essai, en faisant varier la masse du catalyseur. La **figure V-15** indique le taux de dégradation du phénol en utilisant trois différentes masses du catalyseur 300mg, 400mg et 500mg. Il convient donc de noter que lorsque la masse du catalyseur

augmente, la dégradation demeure la même avant 150 min. Au-delà de 150 min d'irradiation, une concentration de 0.5g/l a donné l'efficacité de dégradation la plus élevée (37.77%) par rapport aux concentrations de 0,2, 0.3 et 0.4 g/l avec des taux de dégradation qui atteignent 13.34%, 34.47% et 34.96% respectivement.

V-7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le protocole de synthèse du phosphate $K_4CoFe_3(PO_4)_5$ sous les deux formes, monocristal et polycristalline. L'étude structurale à partir des données de la diffraction de rayons sur monocristal a révélé que ce phosphate cristallise dans un système quadratique avec le groupe d'espace $P\bar{4}2_1c$ et les paramètres de maille : $a=9,714(2) \text{ \AA}$ et $c=9,465(3) \text{ \AA}$. Sa structure est construite à partir des bipyramides trigonaux $(Fe/Co)O_5$ et des tétraèdres PO_4 partageant les sommets. La structure tridimensionnelle résultante délimite de grands tunnels elliptiques le long de l'axe $\vec{c}$, dans lesquels se logent les ions K^+ .

La poudre stœchiométrique $K_4CoFe_3(PO_4)_5$ obtenue selon la méthode sol-gel a été caractérisée par DRX, par spectroscopie vibrationnelle, et par microscopie électronique à balayage. L'étude par spectroscopie UV-Vis confirme que l'atome de fer possède un degré d'oxydation +III. L'énergie de gap E_g de ce phosphate est égale 2,69 eV.

Les mesures magnétiques ont révélé un comportement ferrimagnétique en dessous de la température $T_c = 17 \text{ K}$ en plus d'une frustration géométrique tétraédrique intéressante. La poudre synthétisée a été testée en tant que catalyseur dans le processus de dégradation du phénol dans l'eau. Cette étude a montré que le présent phosphate a une faible activité catalytique pour la dégradation du phénol. L'effet de la quantité du catalyseur révèle qu'après 150 min sous la lumière UV, la concentration de 0,5g/l a donné l'efficacité la plus élevée (37,77%) de dégradation par rapport aux autres concentrations utilisées.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'inscrit dans le contexte de recherche de nouveaux phosphates à base de métaux de transition qui adoptent des types structuraux aussi riches que variés et qui exhibent des propriétés physiques et chimiques à l'origine d'intéressantes applications dans différents domaines de la technologie moderne.

Les travaux de recherche, réalisés dans le cadre de cette thèse, ont porté sur la synthèse, l'investigation structurale et la caractérisation physico-chimique de nouveaux phosphates à base du fer et du cobalt. De tels travaux ont été couronnés par l'élaboration et l'étude structurale à partir des données de la diffraction de rayons X sur monocristal de cinq nouveaux orthophosphates à savoir $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$.

Le phosphate $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ cristallise dans le groupe d'espace Pbca du système orthorhombique avec les paramètres $a = 9,3148$ (4), $b = 8,7659$ (4) et $c = 29,3867$ (2). Sa structure cristalline est construite à partir des tétraèdres de PO_4 , des octaèdres FeO_6 et des pyramides à base rectangulaire FeO_5 ou CoO_5 . L'association de ces polyèdres par le partage des sommets conduit à la formation des anneaux à huit polyèdres. Chacun est relié à huit autres anneaux de même type afin de construire deux types de feuillets. Ces feuillets sont connectés entre eux par des tétraèdres PO_4 pour donner des doubles feuillets. Les feuillets du deuxième type viennent se connecter aux doubles feuillets afin de former un réseau tridimensionnel délimitant des cavités occupées par les ions Ca^{2+} .

Le phosphate à base de baryum, du cobalt et du fer, $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, cristallise dans un système monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ et les paramètres $a = 8,7062$ (3), $b = 9,9946$ (3), $c = 21,8900$ (7) et $\beta = 93,133(1)$. La structure cristalline est construite à partir d'un enchaînement de polyèdres PO_4 , FeO_6 , CoO_5 et CoO_4 . Ces polyèdres sont reliés entre eux pour former une structure tridimensionnelle libérant des tunnels où se logent les cations Ba^{2+} .

Nous avons pu, également, isoler un nouveau membre de la famille de Langbeinite. Il s'agit du phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ qui cristallise dans le système cubique avec le groupe d'espace P2_13 et le paramètre $a = 9,8785$ (1). Sa structure cristalline est composée d'octaèdres FeO_6 et CoO_6 ainsi que de tétraèdres PO_4 isolés. L'interconnexion de ces polyèdres par le partage de sommets engendre une structure tridimensionnelle délimitant des cavités occupées par des cations Ba^{2+} .

Quant au nouveau phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, il adopte une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace $\text{C2}/\text{c}$. Les paramètres de maille correspondants sont : $a = 10,5599$ (7) Å, $b = 19,1104$ (2) Å, $c = 6,4801$ (4) Å et $\beta = 93,180$ (2) °. La structure bidimensionnelle de ce

phosphate consiste en une association d'octaèdres FeO_6 et CoO_6 et de tétraèdres PO_4 partageant des sommets et des arêtes conduisant à des feuillets infinies perpendiculaires à la direction [010]. Les cations Ag^+ résident dans l'espace inter-feuillet et dans les cavités de la structure cristalline.

Le dernier phosphate du présent travail, $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$, s'apparente à la famille natrolite. Sa structure cristalline cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ du système quadratique, résulte de l'association de bipyramides trigonaux $(\text{Fe/Co})\text{O}_5$ et de tétraèdres PO_4 . Cette association exhibe un édifice cristallin tridimensionnel laissant apparaître des tunnels elliptiques s'étendant le long de la direction [001] où se logent les ions K^+ .

La forme pulvérulente de chacun de ces phosphates a été synthétisée par la méthode de citrate-gel ou par réaction à l'état solide et est caractérisée par DRX. La spectroscopie Infrarouge et Raman, réalisée sur ces poudres, a permis de mettre en évidence les modes de vibrations caractéristiques des groupements PO_4 . La taille, la forme des grains ainsi que les éléments constituant chacune des poudres synthétisées ont été caractérisées par microscopie à balayage-EDS.

L'étude des propriétés magnétiques a révélé un ordre antiferromagnétique à $T_N = 20$ K pour $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ alors que le phosphate $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ manifeste un comportement ferrimagnétique avec une température d'ordre d'environ 16 K et un ordre antiferromagnétique à $T_N = 14,18$ K avec une température de Curie-Weiss de $\theta = -56,63$ K. Un ordre antiferromagnétique au-dessous de $T_N = 10$ K et une valeur de Curie-Weiss de $\theta = -119,39$ K a été, également, exhibé dans le cas du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$. Le Comportement magnétique de $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$, s'avère de type ferrimagnétique à $T_c \sim 17$ K.

L'étude des propriétés optiques de ces phosphates à l'aide de la spectroscopie UV-Visible nous permis d'évaluer la valeur de la bande interdite directe à 3,08 eV pour $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, à 2,83 eV pour $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, à 2,57 eV pour $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et à 2,69 eV pour $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$.

De même, la conductivité ionique en fonction de la température de $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ montre que ce phosphate présente une conductivité $\sigma = 2.6 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500 °C et une énergie d'activation $E_a = 1,17$ eV.

Le phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ a été évalué en tant que catalyseur pour la dégradation du phénol dans l'eau sous irradiation UV. Les résultats de cette étude montrent une faible activité

catalytique pour la dégradation avec une efficacité catalytique maximale qui est estimée à 37.77%.

En termes de perspectives de ce travail, nous proposons d'effectuer :

- Investigations magnétiques approfondies des phosphates synthétisés, telles que des mesures de diffraction des neutrons.
- Optimisation de la conductivité ionique du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ à des températures plus basses pour des applications potentielles dans des dispositifs électroniques.
- Poursuite de l'étude de la catalyse du phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ dans la dégradation du phénol sous irradiation UV pour développer des applications photocatalytiques plus efficaces.

Annexe : Méthodes de synthèse et de caractérisation

A-1. Méthodes de synthèses

A-1-1. Synthèse des monocristaux

Tous les monocristaux obtenus lors de ce travail ont été synthétisés par fusion directe. Cette technique consiste à porter à fusion tous les précurseurs intimement mélangés auparavant dans un creuset en platine, suivie d'un refroidissement lent, avec une vitesse de 5 °C/h. Le four consacré à la croissance des cristaux est un four programmable de la marque Nabertherm. Les étapes suivies pour élaborer les monocristaux sont :

- Pesage et broyage des matières premières
- Pré-traitement thermique du mélange réactionnel
- Détermination de la température de la zone de fusion
- Fusion du mélange suivi d'un refroidissement lent

A-1-2. Synthèse des poudres

Par voie solide

La réaction à l'état solide est souvent utilisée pour élaborer des échantillons polycristallins grâce à sa simplicité de mise en œuvre. Son principe repose sur la réaction entre plusieurs précurseurs initialement pesés en quantité stœchiométrique puis mélangés par broyage dans un mortier avant de subir des traitements thermiques consécutifs jusqu'à obtenir une phase pure.

Par citrate-gel

La méthode de synthèse par citrate-gel est une approche couramment utilisée dans la préparation de matériaux. Ce processus de synthèse combine les avantages de la méthode de préparation de gels et de la chimie des complexes de citrate.

Le principe de base de la méthode citrate-gel implique les étapes suivantes :

Formation du gel : des précurseurs tels que des sels métalliques, sont dissous dans de l'eau distillée pour obtenir une solution au quelle nous ajoutons, ensuite, l'acide citrique sous agitation. Les citrates des ions métalliques ainsi obtenus subissent un chauffage modéré jusqu'à l'obtention d'un gel. Précisons que l'acide citrique agit comme un ligand formant des complexes avec les ions métalliques.

Séchage du gel : Le gel formé est ensuite séché à température modérée aboutissant à un matériau solide.

Calcination : Le matériau séché est soumis à une calcination à 400°C afin d'éliminer les résidus organiques.

A-2. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse et la résolution de problèmes cristallographiques sont grandement facilitées par l'usage de la diffraction des rayons X en tant que technique fondamentale. Elle permet d'identifier les phases et d'établir leurs structures cristallines.

A-2-1. Diffraction des Rayons X sur monocristal

Le principe fondamental de la diffraction des rayons X sur monocristal repose sur l'interaction des rayons X avec la matière formant la structure cristalline d'un matériau. Lorsque des rayons X monochromatiques frappent un monocristal, ils interagissent avec les atomes du cristal, provoquant une diffusion constructive des ondes. Cette diffusion conduit à la formation de motifs de diffraction caractéristiques qui sont collectées sur un détecteur. Lors de ce travail, nous avons utilisé le diffractomètre Bruker D8 Venture Super DUO dont une photo est représentée sur la **figure A-1**.

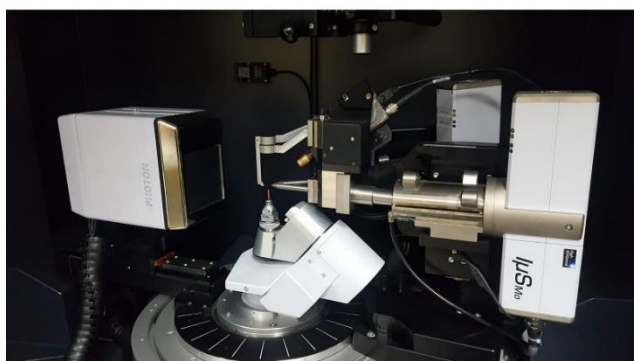


Figure A- 1- Photo du diffractomètre Bruker D8 Venture Super DUO

Les étapes d'analyse de la diffraction des rayons X sur monocristal impliquent généralement :

➤ **Choix du monocristal**

Afin d'acquérir de manière incontestable un nombre considérable de rayons diffractés et évaluer leurs intensités, les monocristaux doivent respecter des critères spécifiques en termes de dimensions et de configuration. Afin de déterminer les paramètres cristallographiques, il est essentiel de travailler avec un cristal de dimensions convenables et de haute qualité caractérisée par l'absence de macles. Par conséquent, le choix d'un cristal sans aucun défaut visible est d'une importance cruciale.

Un cristal répondant à des critères spécifiques de forme et de couleur est soigneusement sélectionné à l'aide d'une binoculaire (**Figure A-2**), puis fixé sur une tige de verre. La tige de verre est ensuite fixée à un support, généralement une tige de cuivre, sur lequel est montée la tête goniométrique.



Figure A- 2- Image de la binoculaire

➤ **Essai préliminaire du monocristal**

Le test préliminaire est une étape essentielle, permettant la détermination de la symétrie puis les paramètres de maille du cristal, avant d'entamer l'enregistrement des données de diffraction. Il est impératif que le cristal soit centré pour permettre une rotation sans déviation par rapport au centre des faisceaux de rayons X. Une fois le cristal centré sur le diffractomètre, un certain nombre de réflexions sont collectées. Ces dernières sont automatiquement indexées à l'aide du logiciel APEX3 [165] pour déterminer les paramètres du réseau du cristal. Une fois ces paramètres sont établis, la collecte des intensités est optimisée.

➤ Collecte des intensités

Après que la vitesse de balayage et la plage angulaire aient été déterminées, la mesure des intensités peut être lancée. De telles intensités sont influencées par divers paramètres d'atténuation liés à l'absorption du faisceau de rayons X par le cristal et à l'angle de diffraction θ . Afin de corriger ces effets, des ajustements de polarisation de Lorentz et d'absorption ont été appliqués aux données à l'aide des logiciels de SAINT [145] et SADABS [164].

➤ Résolution et affinement de la structure cristalline

La structure cristalline est déterminée au moyen de la méthode de Patterson ou de la méthode directe à partir des données de diffraction des rayons X sur un monocristal, en utilisant le programme SHELEXT-2013 [146]. Cela génère un modèle qui sera ensuite affiné et complété à l'aide du programme SHELEXL-2013 [147]. Ces programmes sont intégrés dans l'interface WinGX [192].

L'accomplissement réussi de la résolution et de l'affinement d'une structure cristalline est confirmé par l'évaluation de deux paramètres, à savoir les facteurs R et wR, définis comme suit :

$$R = \frac{\sum \| F_{hkl}^{obs} \| - \| F_{hkl}^{calc} \|}{\sum \| F_{hkl}^{obs} \|}$$
$$wR = \frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2}$$

➤ Dessin des structures cristallines

Le dessin de la structure des phases synthétisées dans le contexte de cette étude est effectué en utilisant le logiciel DIAMOND [218].

A-2-2. Diffraction des rayons X sur poudre

La technique de diffraction des rayons X sur poudre repose sur l'utilisation de rayons X pour examiner la structure cristalline d'un matériau sous forme de poudre. Lorsque les rayons X interagissent avec un échantillon cristallin en poudre, ils sont diffractés de manière spécifique en raison de la disposition périodique des atomes dans la structure cristalline. Une poudre est constituée de nombreux petits grains, dont chacun peut contenir plusieurs domaines appelés cristallites. Ces dernières diffractent de manière cohérente le faisceau incident. Chaque plan

réticulaire diffracte le rayonnement à un angle de Bragg déterminé du fait de son orientation vis-à-vis du faisceau incident, ainsi que de sa structure cristalline. Pour obtenir une distribution uniforme dans toutes les directions de diffraction, il faut que les cristallites soient orientées de manière aléatoire, ce qui réduit l'impact des orientations préférentielles.

Les diffractogrammes ont été enregistrés par un diffractomètre Shimadzu XRD-6000 de la plateforme technique de la faculté des sciences de Rabat, utilisant la radiation α_1 du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et adoptant une géométrie de type Bragg-Brentano. En mode $\theta/2\theta$, le détecteur fait un angle 2θ quand le porte échantillon subit un angle de θ . La composante K_β est éliminée par un monochromateur arrière.

L'affinement des données de diffraction des composés synthétisés lors de ce travail, a été effectué par la méthode de Le Bail [151] via le programme Jana2006 [219] et le programme Fullprof [149] pour la méthode de Rietveld [220]. La cohérence entre les diffractogrammes calculés et ceux expérimentaux, et par conséquent la validité du modèle structural adopté est évaluée à partir des paramètres R_p , R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} , R_F et χ^2 qui sont définis comme suit :

$$\text{Le résidu du profil: } R_p = \frac{\sum_i |y_i(\text{Obs}) - y_i(\text{Calc})|}{\sum_i y_i(\text{Obs})}$$

$$\text{Le résidu du profil pondéré : } R_{wp} = \sqrt{\left(\frac{\sum_i w_i [y_i(\text{Obs}) - y_i(\text{Calc})]^2}{\sum_i w_i y_i^2(\text{Obs})} \right)}$$

$$\text{Le résidu attendu : } R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

Où $y_i(\text{Obs})$ et $y_i(\text{Calc})$ sont respectivement les intensités observée et calculée pour un angle $2\theta_i$, et w_i est le poids statistique de chaque intensité.

La valeur $N-P+C$ représente le nombre de degrés de liberté avec N le nombre de réflexions, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes entre ces paramètres

$$\text{Le résidu de Bragg : } R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_i(\text{Obs}) - I_i(\text{Calc})|}{\sum_i I_i(\text{Obs})} \text{ avec } I_i \text{ est l'intensité intégrée de la réflexion } i.$$

$$\text{Le facteur R-structure : } R_F = \frac{\sum_i |\sqrt{I_i(\text{Obs})} - \sqrt{I_i(\text{Calc})}|}{\sum_i \sqrt{I_i(\text{Obs})}}$$

Le facteur χ^2 ou goodness of fit (Gof) : $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$ est la différence entre le spectre expérimental et calculé.

A-3. Caractérisation vibrationnelle

A-3-1. Spectroscopie FT-IR

La spectroscopie infrarouge (IR) constitue une technique de caractérisation employée afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels ainsi que les types de liaisons présents au sein des molécules organiques et inorganiques.

L'enregistrement des spectres infrarouges a été réalisé au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier 4600 (FTIR-ATR) de la marque "JASCO" au sein de la plateforme technique de la Faculté des Sciences de Rabat. La résolution spectrale des spectres a été effectuée dans la région appelée infrarouge moyen ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).

A-3-2. Spectroscopie Raman

Les mesures RAMAN ont été réalisées au “ Department of Applied and Environmental Chemistry” à la faculté des sciences et informatiques de l’université de Szeged-Hongrie. Les spectres Raman ont été enregistrés dans le domaine spectral compris entre 200 et 4000 cm^{-1} via le microscope Raman «SENTERRA II» (**Figure A-3**), en utilisant le laser vert de 532 nm comme source excitatrice et une puissance de 6 mW de façon à empêcher la destruction de l'échantillon.

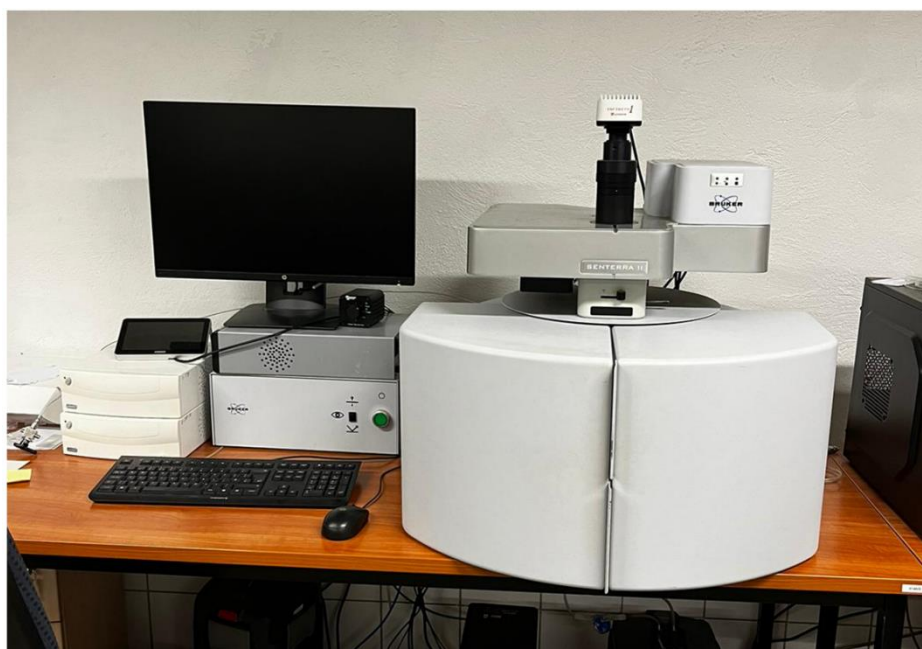


Figure A- 3- Photo du microscope Raman

A-4. Microscope Electronique à Balayage

L'observation de la morphologie des poudres synthétisées a été examinée au moyen d'un microscope électronique à balayage Thermo Fisher Apreo C (**Figure A-4**) de la plateforme ‘‘ Department of Applied and Environmental Chemistry’’ à la faculté des sciences et informatiques de l'université de Szeged-Hongrie. Par ailleurs, l'analyse élémentaire a été réalisée par un analyseur par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie Bruker XFlash 6I30 (EDS).



Figure A- 4-Photo d'équipement de l'analyse morphologique

A-5. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie consiste à analyser les spectres optiques émis par des matériaux dans un intervalle de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. Elle permet de déterminer diverses propriétés à l'échelle macroscopique et/ou microscopique, telles que le coefficient de réflexion/transmission, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction optique, l'énergie de transition (gap optique d'un semi-conducteur), etc. Les données peuvent être générées à partir de diverses sources d'excitation telles que les lampes, les lasers, le courant électrique ou le rayonnement synchrotron.

Les spectres d'absorbance des échantillons ont été mesurés à l'aide de sources lumineuses au deutérium-halogène (Ocean Optics DH-2000-BAL) et d'un spectromètre (Ocean Optics USB4000-UV-VIS) (**Figure A-5**) sur une plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm à température ambiante. À partir de ces mesures, la bande interdite optique a été estimée en utilisant la méthode de Woods.



Figure A- 5-Photo de la source lumineuse et le spectromètre Ocean Optics

A-6. Mesure par spectroscopie d'impédance de la conductivité ionique

La caractérisation électrique à travers la Spectroscopie d'Impédance Électrique (S.I.E) offre la possibilité d'investiguer trois aspects physiques au sein du matériau : la polarisation, la conduction, et la relaxation. Cette approche implique l'application d'une tension alternative de faible amplitude $U(\omega)$ aux bornes d'un matériau, à travers lequel circule un courant alternatif $I(\omega)$. Le rapport de la tension à l'intensité du courant $\frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z(\omega)$ représente l'impédance électrique de l'échantillon. $Z(\omega)$ est un nombre complexe pouvant être représenté par ses parties réelle (Z') et imaginaire (Z'') en coordonnées cartésiennes avec $Z(\omega) = Z' - iZ''$. La réponse obtenue à des fréquences variables peut être exprimée dans le plan de Nyquist en utilisant les coordonnées cartésiennes Z' et Z'' (**Figure A-6**).

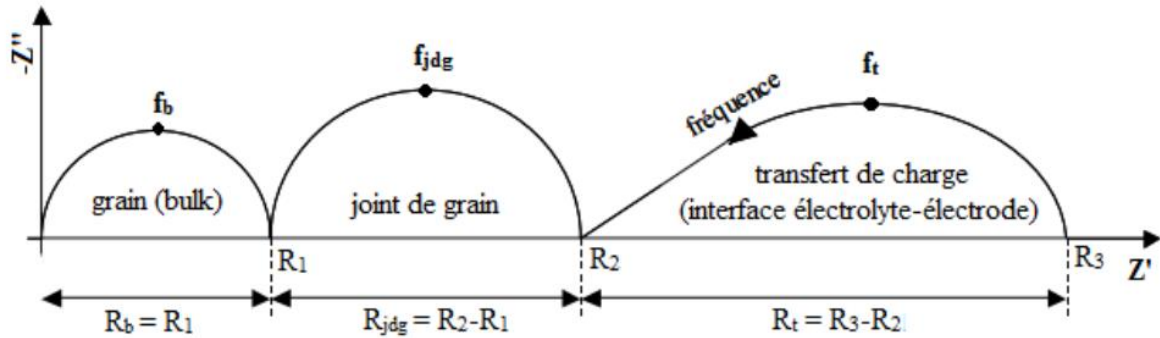


Figure A- 6- Schéma des différents cercles d'impédance (plan de Nyquist)

Le premier demi-cercle représente la valeur de la résistance de l'échantillon. Le deuxième, parfois observé, correspond aux joints de grains, tandis que le dernier concerne les phénomènes se déroulant à l'interface électrode-électrolyte.

La mesure (S.I.E) a été effectuée sur une pastille 10 mm de diamètre et de 1,08 mm d'épaisseur.

Les mesures de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un instrument de modèle analyseur d'impédance LCR HP 4284 A. Une couche de laque d'argent a été placée sur les côtés pour assurer un bon contact électrique entre l'échantillon et les électrodes en platine. Ces deux électrodes sont reliées à un impédancemètre capable de travailler dans un intervalle de fréquence de 20Hz à 1MHz et un domaine de températures de mesure allant de l'ambiante jusqu'à 500°C. Le logiciel EC-lab a été utilisé pour ajuster et analyser les données d'impédance. En fonction de la température, les différentes valeurs de résistance ont été déduites par un ajustement à l'aide d'un circuit équivalent. Les valeurs de conductivité correspondantes sont calculées à l'aide de la relation suivante : $\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S}$ avec e est l'épaisseur de la pastille, S est la surface et R est la valeur de la résistance.

A-7. Mesures magnétiques

A-7-1. Généralités sur les propriétés magnétiques

À la base, les propriétés magnétiques d'un matériau sont définies par son moment magnétique, qui représente la distribution des charges magnétiques à l'intérieur de la substance. Ce moment magnétique peut être influencé par plusieurs facteurs, notamment la structure cristalline du matériau, la température et la présence d'impuretés.

Un paramètre clé dans l'étude des propriétés magnétiques est la susceptibilité magnétique, qui mesure la capacité d'un matériau à devenir magnétisé en réponse à un champ magnétique

externe. Cette susceptibilité peut être positive (paramagnétisme), négative (diamagnétisme) ou élevée avec une transition de ferromagnétisme, antiferromagnétisme ou ferrimagnétisme.

➤ La susceptibilité

La susceptibilité d'un matériau se manifeste en réponse à l'application d'un champ magnétique. Elle représente la corrélation entre le champ magnétique (H) et l'aimantation d'un matériau donné (M) selon la relation suivante : $\chi = M/H$

➤ Diamagnétisme

Chaque matériau possède une contribution diamagnétique résultant de la déformation des orbitales électroniques sous l'influence d'un champ magnétique. La susceptibilité molaire correspondante est négative et est pratiquement indépendante de la température et du champ magnétique H (**Figure A-7**). Les vecteurs H et M se déplacent dans des directions opposées, ce qui entraîne la disparition de l'aimantation en réponse au champ d'excitation

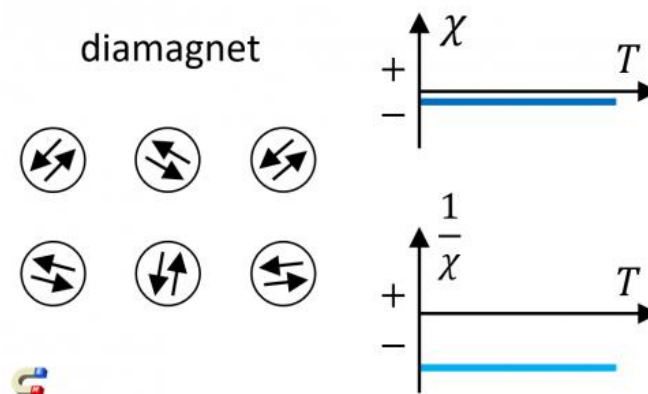


Figure A- 7- Orientation des moments magnétiques et variation de la susceptibilité dans un matériau diamagnétique

➤ Paramagnétisme

Le paramagnétisme est un phénomène magnétique observé dans certains matériaux où les atomes ou ions constitutifs possèdent des moments magnétiques permanents. Les moments magnétiques des particules paramagnétiques ne s'alignent pas spontanément dans une direction commune en l'absence d'un champ magnétique externe. Cependant, en cas d'application d'un champ magnétique, ces moments magnétiques individuels ont tendance à s'orienter dans la direction du champ, induisant une aimantation nette dans le matériau. Le paramagnétisme est

caractérisé par une susceptibilité magnétique positive et qui est relativement faible. À basse intensité de champ magnétique, la susceptibilité évolue en fonction de la température conformément à la loi de Curie : $\chi = C/T$, où C la constante de Curie molaire et T étant la température en K (**Figure A-8**).

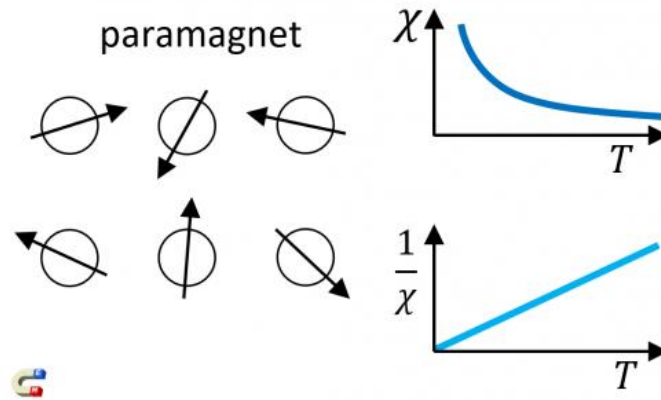


Figure A- 8- Moments magnétiques orientées et variation de la susceptibilité dans un matériau paramagnétique

➤ Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme apparaît lors de l'alignement des moments magnétiques dans la même direction en réponse à un champ magnétique faible. Au-dessus de la température critique (T_c), le matériau devient paramagnétique, avec une susceptibilité inverse linéaire en fonction de la température, conformément à la loi de Curie-Weiss. À $T = T_c$, l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} devient nul (**Figure A-9**). Ce comportement se traduit par une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique, et cette aimantation augmente lorsque la température diminue.

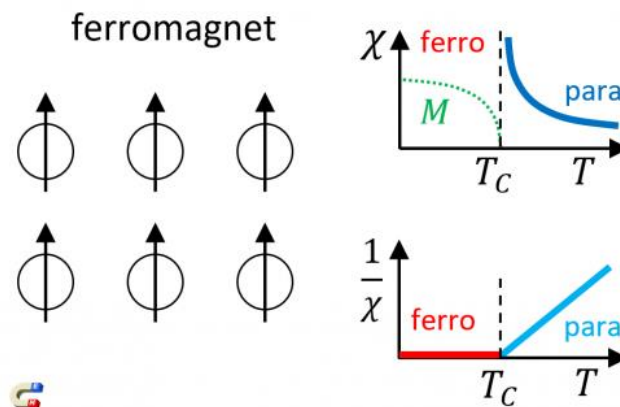


Figure A- 9- Moments magnétiques orientées et variation de la susceptibilité dans un matériau ferromagnétique

➤ Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme (**Figure A-10**) est un phénomène magnétique dans lequel les moments magnétiques au sein d'un matériau s'alignent de manière opposée, mais avec une magnitude différente, créant ainsi un moment magnétique net non nul.

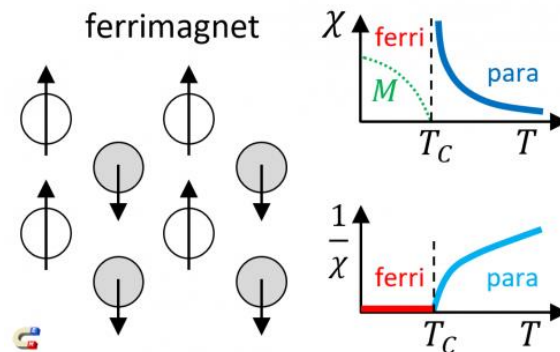


Figure A- 10- Moments magnétiques orientées et variation de la susceptibilité dans un matériau ferrimagnétique

➤ Antiferromagnétisme

En fonction de la température, la susceptibilité magnétique pour un matériau antiferromagnétique présente un pic une température connue sous le nom de la température de Néel (T_N). Ce phénomène s'explique par le fait qu'en dessous de T_N , les moments magnétiques s'organisent de telle manière que deux ions magnétiques voisins portent des moments magnétiques qui sont orientés de manière opposée (**Figure A-11**). Ces moments magnétiques sont ainsi répartis en deux sous-réseaux avec des moments opposés et égaux. La magnétisation résultante est nulle en l'absence de tout champ magnétique.

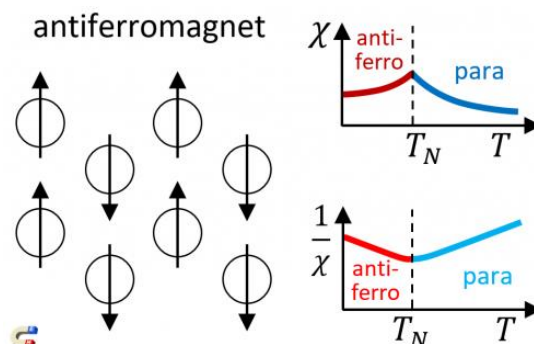


Figure A- 11- Moments magnétiques orientées et la variation de la susceptibilité dans un matériau antiferromagnétique

Dans le présent travail, le magnétomètre DynaCool, également connu sous le nom de Physical Property Measurement System (PPMS) (**Figure A-12**), est utilisé pour les mesures magnétiques au Laboratoire de Physique de La Matière Condensée (LPMC), Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France. Le PPMS DynaCool utilise un système de régulation du débit d'hélium, qui permet un refroidissement rapide et un contrôle précis de la température.

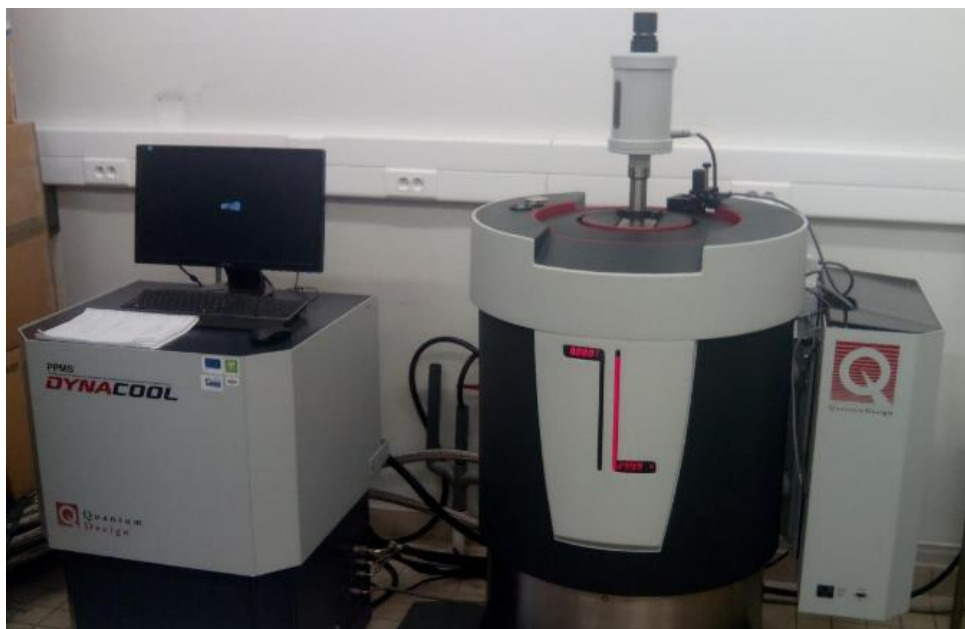


Figure A- 12-Photo du PPMS DynaCool

Le domaine de température opérationnelle s'étend de 2 K à 300 K.

- ✚ La susceptibilité en fonction de la température $M = f(T)$ a été mesurée selon le protocole ZFC-FC (Zero Field Cooled-Field Cooled).
- ✚ L'aimantation en fonction du champ $M(H)$ à différentes températures est mesurée différents champs magnétiques allant de -10 KOe à 10 KOe.

A-8. Photocatalyse

La photocatalyse est un processus chimique qui repose sur l'utilisation d'un catalyseur photoactif. Lorsqu'il est exposé à la lumière UV ou visible, le photocatalyseur génère des électrons et des lacunes électroniques (trous) dans sa structure. Ces électrons et ces trous peuvent ensuite participer à dégrader des polluants ou des molécules organiques en milieu aqueux par des réactions d'oxydoréduction.

Un matériau semi-conducteur possède une bande interdite qui sépare la bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC) (**Figure A-13**). Si le semi-conducteur est exposé à une énergie égale ou supérieure à la bande interdite, les photons absorbés induisent un transfert d'électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction. Les paires électron-trou ainsi générées dans un matériau photocatalyseur peuvent se recombiner ou migrer vers la surface du photocatalyseur, si leur durée de vie le permet, pour participer à la réaction photocatalytique. Il est à noter que ces charges peuvent également être piégées à la surface avant de se recombiner ou d'être libérées [221,222].

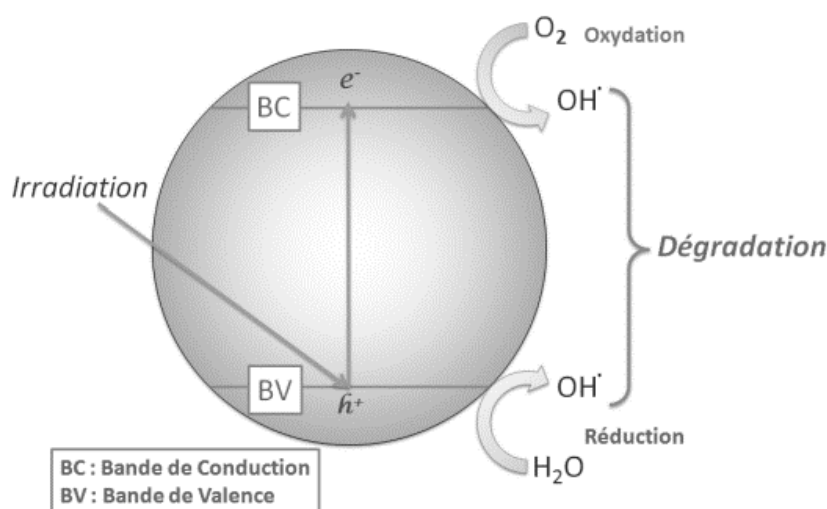


Figure A- 13- Schéma du principe de la photocatalyse

Le montage photocatalytique adapté est constitué d'une source de lumière ultraviolette (UV) à une longueur d'onde maximale de 365 nm. La chambre photochimique utilisée se compose d'un récipient en verre à double paroi maintenu à une température de 25 °C grâce à un système de refroidissement. Six tubes fluorescents UV-A de 6 W (modèle Vilber-Lourmat T-6L) entouraient le récipient pour fournir l'éclairage UV nécessaire à la réaction photocatalytique. Un flux d'air a été introduit en continu dans la suspension pendant les 4 heures de mesure afin de maintenir le niveau d'oxygène dissous constant (**Figure A-14**). La variation de concentration du polluant a été mesurée à l'aide d'un chromatographe liquide haute performance (HPLC) équipé d'une pompe à gradient basse pression Merck Hitachi L-7100 et d'un détecteur UV-vis Merck-Hitachi L-4250 (**Figure A-15**).

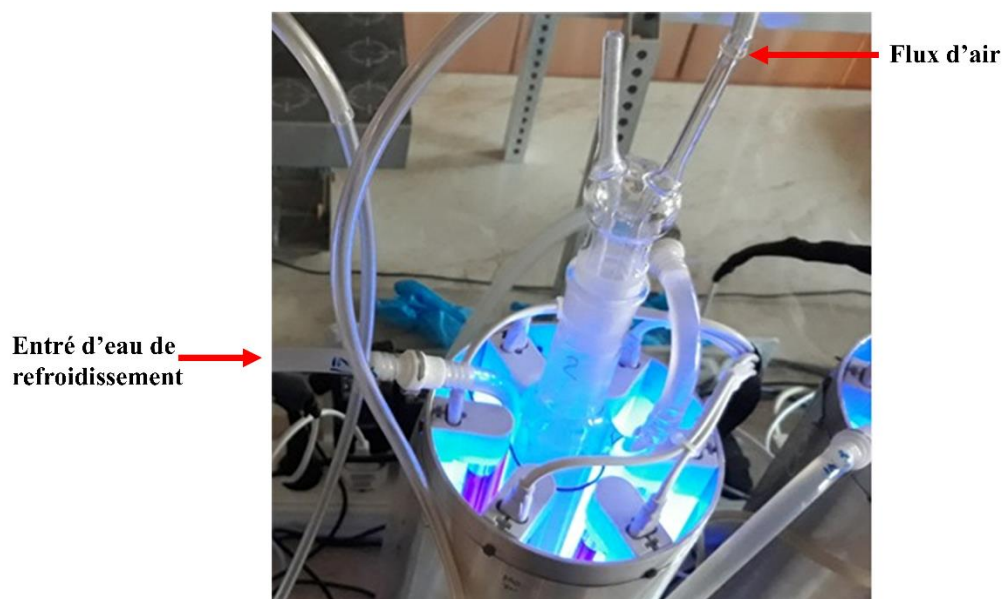


Figure A- 14-Photo du montage photocatalytique



Figure A- 15-Photo du chromatographe liquide haute performance (HPLC)

REFERENCES

- [1] Phosphate, Production et réserves mondiales de phosphate naturel, (2016). <https://fr.wikipedia.org/wiki/>.
- [2] Y. Zhang, Q.Y. Huo, P.P. Du, L.Z. Wang, A.Q. Zhang, Y.H. Song, Y. Lv, G.Y. Li, Synth. Met. 162 1315–1326 (2012). <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2012.04.025>.
- [3] J.W. Fergus, J. Power Sources 195 939–954 (2010). <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.08.089>.
- [4] M. Wang, K. Liu, S. Dutta, D.S. Alessi, J. Rinklebe, Y.S. Ok, D.C.W. Tsang, Renew. Sustain. Energy Rev. 163 112515 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112515>.
- [5] C. Zhang, X. Wang, J.-I. Kinoshita, B. Zhao, T. Toko, Y. Kimura, K. Matsumoto, Photomed. Laser Surg. 25 91–95 (2007). <https://doi.org/10.1089/pho.2006.2025>.
- [6] E.A. Shcherbakov, Conf. Lasers Electro-Optics 28 (1993). <https://opg.optica.org/abstract.cfm?uri=CLEO-1993-CMD7> (accessed January 5, 2024).
- [7] S. Sumathi, B. Gopal, Ceram. Int. 41 4852–4860 (2015). <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.12.043>.
- [8] W.P. Kilroy, W.A. Freeman, J.A. Banner, G.F. Hoff, Nav. Surf. Warf. Cent. 210 24 (1993). <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA273939>.
- [9] N. Prasad, D.P. Dutta, V.K. Jain, Main Gr. Met. Chem. 25 677–681 (2002). <https://doi.org/10.1515/mgmc.2002.25.11.677>.
- [10] I.S. Zheludev, V. V. Gladkii, E. V. Sidnenko, V.K. Magataev, Ferroelectrics 8 567–568 (1974). <https://doi.org/10.1080/00150197408234163>.
- [11] A.R. Sane, Matériaux à base de phosphates pour le stockage thermique de l'énergie, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2017. <https://theses.hal.science/tel-03081180>.
- [12] Q. Zheng, H. Yi, X. Li, H. Zhang, J. Energy Chem. 27 1597–1617 (2018). <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2018.05.001>.
- [13] Z. Huang, P. Luo, H. Zheng, Ceram. Int. 48 8325–8330 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.12.037>.
- [14] H.Y. Shi, Z. Jia, W. Wu, X. Zhang, X.X. Liu, X. Sun, Chem. – A Eur. J. 26 8190–8204 (2020). <https://doi.org/10.1002/CHEM.201905706>.
- [15] A.G. Olabi, C. Onumaegbu, T. Wilberforce, M. Ramadan, M.A. Abdelkareem, A.H. Al – Alami, Energy 214 118987 (2021). <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2020.118987>.
- [16] D. Yang, Y. Song, M.Y. Zhang, Z. Qin, R. Dong, C. Li, X.X. Liu, Adv. Funct. Mater. 31 2100477 (2021). <https://doi.org/10.1002/ADFM.202100477>.
- [17] S. El Aggadi, M. Ennouhi, A. Boutakiout, A. El Hourch, Ionics 2023 296 29 2099–2113 (2023). <https://doi.org/10.1007/S11581-023-04936-W>.
- [18] X. Bao, W. Bin Zhang, Q. Zhang, L. Zhang, X.J. Ma, J. Long, J. Mater. Sci. Technol.

- 71 109–128 (2021). <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2020.07.033>.
- [19] P. Maldonado-Manso, E.R. Losilla, M. Martínez-Lara, M.A.G. Aranda, S. Bruque, F.E. Mouahid, M. Zahir, *Chem. Mater.* 15 1879–1885 (2003). <https://doi.org/10.1021/cm021717j>.
- [20] J. Zhang, Y. Liu, X. Zhao, L. He, H. Liu, Y. Song, S. Sun, Q. Li, X. Xing, J. Chen, *Adv. Mater.* 32 1906348 (2020). <https://doi.org/10.1002/ADMA.201906348>.
- [21] G.F. Ortiz, M.C. López, P. Lavela, C. Vidal-Abarca, J.L. Tirado, *Solid State Ionics* 262 573–577 (2014). <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2013.09.012>.
- [22] C. Delmas, A. Nadiri, J.L. Soubeyroux, *Solid State Ionics* 28–30 419–423 (1988). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80075-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80075-4).
- [23] T. Yoshinari, R. Koerver, P. Hofmann, Y. Uchimoto, W.G. Zeier, J. Janek, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 23244–23253 (2019). <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B05995>.
- [24] A.K. Ivanov-Schitz, A.B. Bykov, *Solid State Ionics* 100 153–155 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00267-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00267-1).
- [25] X. Rui, Q. Yan, M. Skyllas-Kazacos, T.M. Lim, *J. Power Sources* 258 19–38 (2014). <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2014.01.126>.
- [26] Y. Liu, Y. Zhou, J. Zhang, Y. Xia, T. Chen, S. Zhang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 1306–1314 (2017). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01536>.
- [27] K. Takada, M. Tansho, I. Yanase, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, *Solid State Ionics* 139 241–247 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00688-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00688-9).
- [28] P. Wang, L. Zhao, J. Liu, M.D. Weir, X. Zhou, H.H.K. Xu, *Bone Res.* 2014 21 2 1–13 (2014). <https://doi.org/10.1038/boneres.2014.17>.
- [29] H. Fan, T. Ikoma, J. Tanaka, X. Zhang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 808–813 (2007). <https://doi.org/10.1166/JNN.2007.501>.
- [30] F. Velard, J. Braux, J. Amedee, P. Laquerriere, *Acta Biomater.* 9 4956–4963 (2013). <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2012.09.035>.
- [31] M. Jarcho, *Dent. Clin. North Am.* 30 25–47 (1986). [https://doi.org/10.1016/S0011-8532\(22\)02093-6](https://doi.org/10.1016/S0011-8532(22)02093-6).
- [32] V.I. Putlyaev, T. V. Safronova, *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)* 63 99–102 (2006). <https://doi.org/10.1007/S10717-006-0049-1/METRICS>.
- [33] E. Verron, I. Khairoun, J. Guicheux, J.M. Bouler, *Drug Discov. Today* 15 547–552 (2010). <https://doi.org/10.1016/J.DRUDIS.2010.05.003>.
- [34] H. Yuan, K. de Groot, 37–57 (2004). https://doi.org/10.1007/1-4020-2648-X_3.
- [35] K. Jin, J. Park, J. Lee, K.D. Yang, G.K. Pradhan, U. Sim, D. Jeong, H.L. Jang, S. Park, D. Kim, N.E. Sung, S.H. Kim, S. Han, K.T. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* 136 7435–7443 (2014). <https://doi.org/10.1021/ja5026529>.
- [36] I. Saadoune, F. Cora, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* 107 3003–3011 (2003). <https://doi.org/10.1021/jp027285h>.

- [37] F. Corà, C.R.A. Catlow, A. D'Ercole, *J. Mol. Catal. A Chem.* 166 87–99 (2001). [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00469-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00469-6).
- [38] C. Subrahmanyam, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, *J. Mol. Catal. A Chem.* 223 149–153 (2004). <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2004.03.056>.
- [39] J.M. Thomas, *Angew. Chemie Int. Ed. English* 33 913–937 (1994). <https://doi.org/10.1002/ANIE.199409131>.
- [40] C. Karegeya, A. Mahmoud, F. Hatert, B. Vertruyen, R. Cloots, P.E. Lippens, F. Boschini, *J. Power Sources* 388 57–64 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.069>.
- [41] X. Zhang, X. Rui, D. Chen, H. Tan, D. Yang, S. Huang, Y. Yu, *Nanoscale* 11 2556–2576 (2019). <https://doi.org/10.1039/c8nr09391a>.
- [42] T. Wang, D. Su, D. Shanmukaraj, T. Rojo, M. Armand, G. Wang, *Electrochem. Energy Rev.* 1 200–237 (2018). <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0009-9>.
- [43] P. Hu, X. Wang, J. Ma, Z. Zhang, J. He, X. Wang, S. Shi, G. Cui, L. Chen, *Nano Energy* 26 382–391 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.050>.
- [44] D. Dwibedi, P.W. Jaschin, R. Gond, P. Barpanda, *Electrochim. Acta* 283 850–857 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.178>.
- [45] D. Dwibedi, R. Gond, K. Sada, B. Senthilkumar, P. Barpanda, *MRS Adv.* 3 1215–1220 (2018). <https://doi.org/10.1557/adv.2018.136>.
- [46] K. Przywecka, B. Grzmil, K. Kowalczyk, J. Sreńscek-Nazzal, *Prog. Org. Coatings* 119 44–49 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.009>.
- [47] R. Wang, W. Pan, J. Chen, M. Fang, M. Jiang, Z. Cao, *Ceram. Int.* 29 83–89 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00093-7).
- [48] R. Wang, W. Pan, J. Chen, M. Jiang, Y. Luo, M. Fang, *Ceram. Int.* 29 19–25 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00083-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00083-4).
- [49] R. Wang, W. Pan, J. Chen, M. Fang, J. Meng, *Mater. Lett.* 57 822–827 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00880-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00880-7).
- [50] A.A. Belik, A.P. Malakho, B.I. Lazoryak, S.S. Khasanov, *J. Solid State Chem.* 163 121–131 (2002). <https://doi.org/10.1006/JSSC.2001.9380>.
- [51] Y. Yang, J. Zhang, H. Zhang, Y. Wang, Y. Chen, C. Wang, *Energy Storage Mater.* 103081 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.ENSMT.2023.103081>.
- [52] F. Krafft, *Angew. Chemie Int. Ed. English* 8 660–671 (1969). <https://doi.org/10.1002/anie.196906601>.
- [53] D.E.C. Corbridge, *Phosphorus: Chemistry, biochemistry and technology: Sixth edition*, 2016.
- [54] G.J. Leigh, H.A. Favre, W.V. Metanomski, (2001).
- [55] W.H. Baur, *IUCr, Urn:Issn:0567-7408* 30 1195–1215 (1974). <https://doi.org/10.1107/S0567740874004560>.
- [56] M. Maazaz, *Thèse de doctorat, Bordeaux 1*, 2013.

- [57] S.C. Kim, H.J. Kwak, C.Y. Yoo, H. Yun, S.J. Kim, *J. Solid State Chem.* 243 12–17 (2016). <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2016.08.006>.
- [58] Y. Song, P.Y. Zavalij, M. Suzuki, M.S. Whittingham, *Inorg. Chem.* 41 5778–5786 (2002). https://doi.org/10.1021/IC025688Q/SUPPL_FILE/IC025688Q_S2.CIF.
- [59] M. An, B.Y. Kim, H. Seo, A. Helal, H.S. Kim, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 169 87–94 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.06.026>.
- [60] H. Hasanudin, W.R. Asri, Q.U. Putri, Z. Fanani, D. Bahrin, T.E. Agustina, K. Wijaya, *Iran. J. Catal.* 12 389–397 (2022). <https://doi.org/10.30495/IJC.2022.1960655.1942>.
- [61] L.P. Regnault, J.Y. Henry, J. Rossat-Mignod, A. De Combarieu, J. Magn. Magn. Mater. 15–18 1021–1022 (1980). [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(80\)90869-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(80)90869-0).
- [62] C. Greaves, P.R. Slater, M. Slaski, C.M. Muirhead, *Phys. B Condens. Matter* 194–196 199–200 (1994). [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)90429-4](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)90429-4).
- [63] H. Ben Yahia, D. Mori, M. Shikano, H. Kobayashi, Y. Inaguma, *Dalt. Trans.* 43 13630–13636 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4dt01418a>.
- [64] E.E. Morgan, H.A. Evans, K. Pilar, C.M. Brown, R.J. Clément, R. Maezono, R. Seshadri, B. Monserrat, A.K. Cheetham, *Chem. Mater.* 2022 4029–4038 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00212>.
- [65] D.H. Kothari, D.K. Kanchan, G. Dave, *AIP Conf. Proc.* 1675 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4929275/672956>.
- [66] W.J. Zhang, *J. Power Sources* 196 2962–2970 (2011). <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.11.113>.
- [67] A.P. Malakho, V.A. Morozov, K. V. Pokholok, B.I. Lazoryak, G. Van Tendeloo, *Solid State Sci.* 7 397–404 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.007>.
- [68] S. Mao, Y. Mao, R.J. Batchelor, H. Guo, Z.G. Ye, Z. Xie, L. Zheng, *J. Mater. Chem.* 19 6034–6041 (2009). <https://doi.org/10.1039/b904277f>.
- [69] W.L. Zhang, Z.G. Guo, Y.L. Yu, L.Q. Jiang, W.D. Cheng, *ChemistrySelect* 1 5347–5352 (2016). <https://doi.org/10.1002/slct.201601034>.
- [70] R. David, A. Pautrat, H. Kabbour, O. Mentré, *Inorg. Chem.* 55 4354–4361 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00071>.
- [71] R. Cui, X. Guo, C. Deng, *J. Lumin.* 224 117233 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117233>.
- [72] M. Ghosh, K. Ghoshray, *Low Temp. Phys.* 38 645–650 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4734011>.
- [73] H. Xiong, Y. Liu, Y. Yang, H. Shao, *J. Electrochem. Soc.* 165 A746–A756 (2018). <https://doi.org/10.1149/2.0181805jes>.
- [74] K. Trad, D. Carlier, L. Croguennec, A. Wattiaux, M. Ben Amara, C. Delmas, *J. Phys. Chem* 114 10034–10044 (2010).
- [75] J.B. Anderson, E. Kostiner, F.A. Ruzsala, *J. Solid State Chem.* 39 29–34 (1981). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90299-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90299-1).

- [76] H. Effenberger, *J. Solid State Chem.* 13 6–13 (1999).
- [77] S. Kouass, H. Boughzala, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 181 2641–2652 (2006). <https://doi.org/10.1080/10426500600862951>.
- [78] K. Trad, A. Wattiaux, M. Ben Amara, C. Delmas, D. Carlier, *J. Solid State Chem.* 262 112–120 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.03.016>.
- [79] L.N. Ji, H.W. Ma, J.B. Li, J.K. Liang, B.J. Sun, Y.H. Liu, J.Y. Zhang, G.H. Rao, *J. Solid State Chem.* 180 2256–2261 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.05.027>.
- [80] T. Ben Hamed, A. Boukhris, B. Glorieux, M. Ben Amara, *J. Mol. Struct.* 1199 126963 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126963>.
- [81] F. Guo, J. Han, J. Cheng, Z. Yang, T. Abudouwufu, H. Yu, S. Pan, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019 2462–2467 (2019). <https://doi.org/10.1002/ejic.201900241>.
- [82] M. Hidouri, B. Lajmi, A. Wattiaux, L. Fournes, J. Darriet, M. Ben Amara, *ChemInform* 34 36–41 (2003). <https://doi.org/10.1002/chin.200347004>.
- [83] W. Guo, Z. He, S. Zhang, *J. Alloys Compd.* 717 14–18 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.052>.
- [84] L. Cui, S. Pan, J. Han, X. Dong, Z. Zhou, *Solid State Sci.* 13 1304–1308 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.03.026>.
- [85] J. Wang, B. Ouyang, H. Kim, Y. Tian, G. Ceder, H. Kim, *J. Mater. Chem. A* 9 18564–18575 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1TA05300K>.
- [86] Z. Fen, W. Tang, *J. Non. Cryst. Solids* 389 46–49 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.005>.
- [87] T.Y. Chang, C.L. Hu, D. Yan, J.G. Mao, *J. Solid State Chem.* 251 19–25 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.04.008>.
- [88] A.O. Saleck, C. Mercier, C. Follet, O. Mentré, A. Assani, M. Saadi, L. El Ammari, *J. Solid State Chem.* 292 121715 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121715>.
- [89] Y. Shi, S. Pan, X. Dong, Y. Wang, M. Zhang, F. Zhang, Z. Zhou, *Inorg. Chem.* 51 10870–10875 (2012). <https://doi.org/10.1021/ic301351k>.
- [90] T. Jenkins, J.A. Alarco, I.D.R. MacKinnon, *ACS Omega* 6 1917–1929 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04675>.
- [91] S.J. Mills, U. Kolitsch, R. Miyawaki, F.P. Hatert, A.R. Kampf, S. Matsubara, E. Tillmanns, *Eur. J. Mineral.* 22 595–604 (2010). <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2048>.
- [92] A. Leclaire, V. Caignaert, B. Raveau, *Solid State Sci.* 7 109–115 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.10.024>.
- [93] V. Pomjakushin, *J. Phys. Condens. Matter* 26 496002 (2014). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/49/496002>.
- [94] J. Liang, G. Shan, Y. Sun, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 139 110707 (2021). <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.110707>.
- [95] J. Li, A. Corma, J. Yu, *Chem. Soc. Rev.* 44 7112–7127 (2015).

- <https://doi.org/10.1039/C5CS00023H>.
- [96] T.N. Kol'tsova, *Inorg. Mater.* 41 750–756 (2005). <https://doi.org/10.1007/S10789-005-0203-0/METRICS>.
- [97] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 16 453–459 (1930). <https://doi.org/10.1073/PNAS.16.7.453>.
- [98] L.N. Warr, *Mineral. Mag.* 85 291–320 (2021). <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>.
- [99] K. Souiwa, Thèse de doctorat, 2017.
- [100] Z. He, W. Zhang, W. Cheng, A. Okazawa, N. Kojima, *Inorg. Chem.* 51 7469–7471 (2012). <https://doi.org/10.1021/ic301245c>.
- [101] M. Hidouri, N. Sendi, A. Wattiaux, M.B. Amara, *J. Phys. Chem. Solids* 69 2555–2558 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.05.018>.
- [102] S. El Arni, M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, A. Lahmar, M. El Marssi, T. Koketsu, L. El Ammari, *J. Solid State Chem.* 313 123333 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123333>.
- [103] N.Y. Strutynska, I. V. Ogorodnyk, O. V. Livitska, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* 70 (2014). <https://doi.org/10.1107/S1600536814013609>.
- [104] N. Ghermani, C. Lecomte, Y. Dusauroy, *Phys. Rev. B* 53 5231 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.5231>.
- [105] Y. Lee, Y. Lee, D. Seoung, *Am. Mineral.* 95 1636–1641 (2010). <https://doi.org/10.2138/AM.2010.3607>.
- [106] Y. Lee, T. Vogt, J.A. Hriljac, J.B. Parise, G. Artioli, *J. Am. Chem. Soc.* 124 5466–5475 (2002). <https://doi.org/10.1021/ja0255960>.
- [107] G.L. Hill, E. Bailey, M.C. Stennett, N.C. Hyatt, E.M. Maddrell, P.F. McMillan, J.A. Hriljac, *J. Am. Chem. Soc.* 133 13883–13885 (2011). <https://doi.org/10.1021/ja205680c>.
- [108] Z. He, W. Zhang, W. Cheng, A. Okazawa, N. Kojima, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 42 5860–5865 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3dt32897j>.
- [109] A. Zemann, J. Zemann, *Acta Crystallogr.* 10 409–413 (1957). <https://doi.org/10.1107/s0365110x57001346>.
- [110] A.I. Orlova, I.G. Trubach, V.S. Kurazhkovskaya, P. Pertierra, M.A. Salvadó, S. García-Granda, S.A. Khainakov, J.R. García, *J. Solid State Chem.* 173 314–318 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00101-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00101-4).
- [111] R. V. Shpanchenko, O.A. Lapshina, E. V. Antipov, J. Hadermann, E.E. Kaul, C. Geibel, *Mater. Res. Bull.* 40 1569–1576 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.04.037>.
- [112] I. V. Ogorodnyk, I. V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, V.N. Baumer, O. V. Shishkin, *J. Solid State Chem.* 179 3461–3466 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.07.015>.
- [113] A. Aatiq, B. Haggouch, R. Bakri, Y. Lakhdar, I. Saadoune, *Powder Diffr.* 21 214–219 (2006). <https://doi.org/10.1154/1.2246229>.

- [114] H. El Hafid, M. Velázquez, O. Pérez, A. El Jazouli, A. Pautrat, R. Decourt, E. Véron, O. Viraphong, C. Delmas, J. Solid State Chem. 202 85–92 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.03.011>.
- [115] N.Y. Strutynska, M.A. Bondarenko, I. V. Ogorodnyk, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, I.D. Brown, Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online 71 251–253 (2015).
<https://doi.org/10.1107/S2056989015001826>.
- [116] V.I. Pet'kov, A.A. Alekseev, E.A. Asabina, E.Y. Borovikova, A.M. Koval'skii, Russ. J. Inorg. Chem. 62 870–878 (2017). <https://doi.org/10.1134/S0036023617070178>.
- [117] D. Balaji, T.R. Mandlimath, J. Chen, Y. Matsushita, S.P. Kumar, Inorg. Chem. 59 13245–13253 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01597>.
- [118] I.G. Trubach, A.I. Beskrovnyi, A.I. Orlova, V.A. Orlova, V.S. Kurazhkovskaya, Crystallogr. Reports 49 614–618 (2004). <https://doi.org/10.1134/1.1780625>.
- [119] I.G. Trubach, A.I. Beskrovnyi, A.I. Orlova, V.A. Orlova, V.S. Kurazhkovskaya, Crystallogr. Reports 49 895–898 (2004). <https://doi.org/10.1134/1.1828132>.
- [120] A.I. Orlova, V.A. Orlova, A.I. Beskrovnyi, I.G. Trubach, Crystallogr. Reports 50 820–826 (2005).
- [121] J. Isasi, A. Daidouh, Solid State Ionics 133 303–313 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00677-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00677-9).
- [122] A. Leclaire, A. Benmoussa, M.M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, J. Solid State Chem. 78 227–231 (1989). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90101-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90101-1).
- [123] S.P. Kumar, B. Gopal, J. Alloys Compd. 615 419–423 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.192>.
- [124] I. V. Ogorodnyk, I. V. Zatovsky, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, O. V. Shishkin, I.P. Vorona, J. Solid State Chem. 180 2838–2844 (2007).
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2007.07.022>.
- [125] I. V. Pgorodnyk, I. V. Zatovsky, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, P. V. Shishkin, Cryst. Res. Technol. 42 1076–1081 (2007). <https://doi.org/10.1002/CRAT.200710961>.
- [126] A.R. Zaripov, V.A. Orlova, V.I. Pet'Kov, O.M. Slyunchev, D.D. Galuzin, S.I. Rovnyi, Russ. J. Inorg. Chem. 54 45–51 (2009).
<https://doi.org/10.1134/S0036023609010112/METRICS>.
- [127] I. V. Ogorodnyka, I. V. Zatovsky, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, O. V. Shishkin, I.P. Vorona, Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci. 63 261–266 (2008).
<https://doi.org/10.1515/znb-2008-0306>.
- [128] P.D. Battle, A.K. Cheetham, W.T.A. Harrison, G.J. Long, J. Solid State Chem. 62 16–25 (1986). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90211-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90211-2).
- [129] P.D. Battle, T.C. Gibb, S. Nixon, W.T.A. Harrison, J. Solid State Chem. 75 21–29 (1988). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90299-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90299-X).
- [130] M. Hidouri, M.L. López, C. Pico, A. Wattiaux, M. Ben Amara, J. Mol. Struct. 1030 145–148 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.002>.
- [131] I. V. Ogorodnyk, V.N. Baumer, I. V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, O. V. Shishkin, K.

- V. Domasevitch, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 63 819–827 (2007).
<https://doi.org/10.1107/S0108768107049385>.
- [132] A. Pandey, R.G. Sonkawade, P.D. Sahare, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 2744 (2002).
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/21/309>.
- [133] M. Jiao, W. Lü, B. Shao, L. Zhao, H. You, *ChemPhysChem* 16 2663–2669 (2015).
<https://doi.org/10.1002/CPHC.201500387>.
- [134] H. Marzougui, D. Ben Hassen-Chehimi, *Inorg. Chem. Commun.* 104 201–206 (2019).
<https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2019.04.009>.
- [135] M.J. Xu, J.Y. Si, G.H. Li, Y.J. Liu, G.M. Cai, J. Zhang, *J. Lumin.* 221 117115 (2020).
<https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2020.117115>.
- [136] G.X. Zhang, J. Zhang, Y.J. Liu, J.Y. Si, X.M. Tao, G.M. Cai, *J. Alloys Compd.* 797 775–785 (2019). <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.05.059>.
- [137] A. Bouraima, 124 (2017). <https://doi.org/Thèse de doctorat>.
- [138] A. Bouraima, T. Makani, A. Assani, M. Saadi, L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 72 1143–1146 (2016).
<https://doi.org/10.1107/S2056989016011373>.
- [139] A. Bouraima, J.J. Anguile, A. Assani, M. Saadi, T. Makani, L. El Ammari, A. Bouraima, J.J. Anguile, A. Assani, M. Saadi, T. Makani, L. El Ammari, *Open J. Inorg. Chem.* 10 1–5 (2019). <https://doi.org/10.4236/OJIC.2020.101001>.
- [140] A. Bouraima, T. Makani, A. Assani, M. Saadi, L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 73 890–892 (2017).
<https://doi.org/10.1107/S205698901700740X>.
- [141] A. Bouraima, A. Assani, M. Saadi, T. Makani, L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 71 558–560 (2015).
<https://doi.org/10.1107/S2056989015007926>.
- [142] A. Bouraima, T. Makani, A. Assani, M. Saadi, L. El Ammari, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 73 890–892 (2017).
<https://doi.org/10.1107/S205698901700740X>.
- [143] Bruker AXS Inc (2004).
<https://www.scrip.org/reference/referencespapers?referenceid=596495>.
- [144] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* 48 3–10 (2015). <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>.
- [145] A.-I. Bruker-Nonius, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2004).
- [146] G.M. Sheldrick, *IUCr*, *Urn:Issn:2053-2733* 71 3–8 (2015).
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- [147] G.M. Sheldrick, *IUCr*, *Urn:Issn:2053-2296* 71 3–8 (2015).
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [148] L.J. Farrugia, *IUCr*, *Urn:Issn:0021-8898* 45 849–854 (2012).
<https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>.
- [149] J. Rodríguez-Carvajal, (2000). <http://www-llb.cea.fr>.

- [150] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 1427–1441 (1970).
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80629-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80629-7).
- [151] A. Le Bail, Powder Diffr. 20 316–326 (2005). <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
- [152] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Zeitschrift Fur Krist. 229 345–352 (2014).
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
- [153] G. Gliemann, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie 82 1263–1263 (1978). <https://doi.org/10.1002/BBPC.19780821138>.
- [154] J. Tauc, Opt. Prop. Solids 123–136 (1969). https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1123-3_5.
- [155] Z. Xiang, Y. Jiang, C. Cui, Y. Luo, Z. Peng, Molecules 27 6749 (2022).
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES27196749/S1>.
- [156] C.C.A. Loures, M.A.K. Alcântara, H.J.I. Filho, A.C.S.C. Teixeira, F.T. Silva, T.C.B. Paiva, G.R.L. Samanamud, C.C.A. Loures, M.A.K. Alcântara, H.J.I. Filho, A.C.S.C. Teixeira, F.T. Silva, T.C.B. Paiva, G.R.L. Samanamud, Int. Rev. Chem. Eng. 5 102–120 (2013). <https://doi.org/10.15866/IRECHE.V5I2.6909>.
- [157] V.I. Sokolov, H. Szymczak, W. Wardzynski, Phys. Status Solidi 55 781–785 (1973).
<https://doi.org/10.1002/PSSB.2220550235>.
- [158] Y. Zhang, J. Shi, Y. Hu, Z. Huang, L. Guo, Catal. Sci. Technol. 6 8080–8088 (2016).
<https://doi.org/10.1039/C6CY01861K>.
- [159] G.B. Nair, A. Kumar, S.J. Dhoble, H.C. Swart, Mater. Res. Bull. 122 110644 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110644>.
- [160] Y.L. Wei, G.X. Liu, D.L. Chen, W.D. Yao, X. Lian, W. Liu, R.L. Tang, J. Solid State Chem. 312 123203 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2022.123203>.
- [161] X.B. Li, C.L. Hu, F. Kong, J.G. Mao, Inorg. Chem. 60 1957–1964 (2021).
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03419>.
- [162] J. Zhang, F. Zhang, L. Han, J. Rare Earths 33 820–824 (2015).
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60490-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60490-7).
- [163] G.R. Dillip, B. Deva Prasad Raju, J. Alloys Compd. 540 67–74 (2012).
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2012.06.009>.
- [164] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. 48 3–10 (2015). <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>.
- [165] A.-I. Bruker-Nonius, (2004).
- [166] R. Morassi, I. Bertini, L. Sacconi, Coord. Chem. Rev. 11 343–402 (1973).
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80248-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80248-9).
- [167] S. Tripathi, A. Dey, M. Shanmugam, (2018). <https://doi.org/10.1007/3418>.
- [168] W.J. Zhu, P.H. Hor, A.J. Jacobson, G. Crisci, T.A. Albright, S.-H. Wang, T. Vogt, J. Am. Chem. Soc. 119 12398–12399 (1997). <https://doi.org/10.1021/ja972542v>.
- [169] R. David, H. Kabbour, A. Pautrat, N. Touati, M.H. Whangbo, O. Mentré, Angew. Chemie - Int. Ed. 53 3111–3114 (2014). <https://doi.org/10.1002/anie.201311183>.

- [170] C.S. Knee, M.T. Weller, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 70 1–7 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.144406>.
- [171] A.A. Belik, A.P. Malakho, B.I. Lazoryak, S.S. Khasanov, *J. Solid State Chem.* 163 121–131 (2002). <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9380>.
- [172] K. Kimura, D. Urushihara, T. Asaka, M. Toyoda, A. Miyake, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kindo, K. Yamauchi, T. Kimura, *Inorg. Chem.* 59 10986–10995 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01463>.
- [173] S. Bdey, N.F. Bourguiba, S.N. Savvin, M.F. Zid, P. Núñez, *J. Solid State Chem.* 276 382–391 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.032>.
- [174] G.H.Y.A. Alhakmi, Thèse de doctorat, 2018. <https://doi.org/Thèse de doctorat>.
- [175] A. Le Bail, *Powder Diffr.* 20 316–326 (2005). <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
- [176] R. Singh, M. Srivastava, N.K. Prasad, S. Awasthi, A. Kumar Dhayalan, S. Kannan, *New J. Chem.* 41 12879–12891 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7NJ01228D>.
- [177] M.A. Tena, R. Mendoza, D. Martínez, C. Trobajo, J.R. García, S. García-Granda, *Ceram. Int.* 45 8271–8278 (2019). <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.01.133>.
- [178] P. Sen, D. Akagunduz, A.S. Aghdam, F.Ç. Cebeci, T. Nyokong, T. Catal, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 30 1110–1120 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01286-x>.
- [179] S.C. Manna, S. Mistri, E. Zangrando, *Inorganica Chim. Acta* 413 166–173 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.01.018>.
- [180] K. Eddahaoui, G. Mele, S. Benmokhtar, I. Pio, A. Scarlino, R. Essehli, M.A. Deyab, *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.* 2 21–32 (2015). <https://www.researchgate.net/publication/274709787>.
- [181] H. Huang, G. Chen, Y. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* 44 46–49 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.02.047>.
- [182] W. Guo, Z. He, Y. Tang, S. Zhang, M. Yang, W. Cheng, *Dalt. Trans.* 44 6363–6367 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4DT02930E>.
- [183] L. Néel, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 65 869–885 (1952). <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/11/301>.
- [184] J.P. Palakkal, T. Faske, M. Major, I. Radulov, P. Komissinskiy, L. Alff, *J. Magn. Magn. Mater.* 508 166873 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166873>.
- [185] Y.M. Oey, R. Cava, *Mater. Res. Bull.* 122 110667 (2020). <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2019.110667>.
- [186] V. Singh, Y. Gershinsky, M. Kosa, M. Dixit, D. Zitoun, D.T. Major, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 31202–31215 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5CP04871K>.
- [187] Z. Fu, Y. Zheng, Y. Xiao, S. Bedanta, A. Senyshyn, G.G. Simeoni, Y. Su, U. Rücker, P. Kögerler, T. Brückel, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 87 214406 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.214406>.
- [188] E. Vincent, V. Dupuis, *Springer Ser. Mater. Sci.* 275 31–56 (2018). https://doi.org/10.1007/978-3-319-96914-5_2/COVER.

- [189] P.A. Joy, P.S. Anil Kumar, S.K. Date, *J. Phys. Condens. Matter* 10 11049–11054 (1998). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/48/024>.
- [190] J.B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Hassell Street Press, 1963. <https://scholar.google.com/scholar?cluster=5214172051793648108&hl=en&oi=scholar> r.
- [191] P.W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.* 86 1273–1273 (2002). <https://doi.org/10.1021/JA01060A085>.
- [192] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 45 849–854 (2012). <https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>.
- [193] A.P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 24 453–480 (1994). <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.24.1.453>.
- [194] T.T. Gurgel, M.A. Buzinaro, N.O. Moreno, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26 2557–2559 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10948-012-1726-7>.
- [195] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* 10 87–98 (1959). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90061-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90061-7).
- [196] K. V. Terebilenko, A.A. Kirichok, V.N. Baumer, M. Sereduk, N.S. Slobodyanik, P. Gütlich, *J. Solid State Chem.* 183 1473–1476 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.042>.
- [197] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 71 3–8 (2015). <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- [198] M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, A. Lahmar, M. El Marssi, M. Sajieddine, L. El Ammari, *J. Supercond. Nov. Magn.* 32 2437–2446 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4964-5>.
- [199] N. El Khayati, R.C. El Moursli, J. Rodr, *Phys. J. B* 442 429–442 (2001).
- [200] H. Ben Yahia, R. Essehli, M. Avdeev, J.B. Park, Y.K. Sun, M.A. Al-Maadeed, I. Belharouak, *J. Solid State Chem.* 238 103–108 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.011>.
- [201] M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, Y. Kopelevich, R.R. da Silva, A. Lahmar, H. Bouyanfif, M. El Marssi, L. El Ammari, *J. Magn. Mater.* 491 165623 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165623>.
- [202] M. Cui, N. Wang, S. Chen, X. Huang, Z. He, *J. Alloys Compd.* 785 1009–1014 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.300>.
- [203] J.M. Rojo, J.L. Mesa, L. Lezama, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, J.R. Fernandez, G.E. Barberis, T. Rojo, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 66 1–13 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094406>.
- [204] B. Lajmi, M. Hidouri, M. Rzeigui, M. Ben Amara, *Mater. Res. Bull.* 37 2407–2416 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00940-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00940-6).
- [205] E. Reculeau, A. Elfakir, M. Quarton, *J. Solid State Chem.* 79 205–211 (1989). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90267-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90267-3).
- [206] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 3–8 (2015).

- <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [207] S. El Arni, M. Hadouchi, A. Assani, M. Saadi, A. Lahmar, M. El Marssi, T. Koketsu, L. El Ammari, *J. Solid State Chem.* 313 123333 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123333>.
- [208] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *Urn:Issn:0021-8898* 32 36–50 (1999). <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [209] M. Poienar, B.O. Taranu, P. Svera, P. Sfirloaga, P. Vlazan, *J. Therm. Anal. Calorim.* 147 11839–11855 (2022). <https://doi.org/10.1007/S10973-022-11435-Z/FIGURES/13>.
- [210] S. Rada, A. Dehelean, M. Stan, R. Chelcea, E. Culea, *J. Alloys Compd.* 509 147–151 (2011). <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.09.011>.
- [211] S.M. Ostrovsky, K. Falk, J. Pelikan, D.A. Brown, Z. Tomkowicz, W. Haase, *Inorg. Chem.* 45 688–694 (2006). <https://doi.org/10.1021/ic0514748>.
- [212] A. Otsuka, D. V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, S.S. Khasanov, M. Maesato, Y. Yoshida, G. Saito, *Crystals* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/cryst8030115>.
- [213] L.G.C. Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K.E. Taylor, N. Biswas, *Curr. Pollut. Reports* 2 157–167 (2016). <https://doi.org/10.1007/S40726-016-0035-3/METRICS>.
- [214] M. Abedi, Á. Szamosvölgyi, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, T. Gyulavári, Z. Pap, *Catalysts* 13 219 (2023). <https://doi.org/10.3390/CATAL13020219/S1>.
- [215] T. Gyulavári, D. Dusnoki, V. Márta, M. Yadav, M. Abedi, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Z. Pap, *Catalysts* 12 523 (2022). <https://doi.org/10.3390/CATAL12050523/S1>.
- [216] Z. Bielan, S. Dudziak, A. Sulowska, D. Pelczarski, J. Ryl, A. Zielińska-Jurek, *Mater.* 2020, Vol. 13, Page 2763 13 2763 (2020). <https://doi.org/10.3390/MA13122763>.
- [217] Y. Tao, Z.L. Cheng, K.E. Ting, X.J. Yin, *J. Catal.* 2013 1–6 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/364275>.
- [218] K. Brandenburg, H. Putz, *Cryst. Impact Bonn* (2012). [https://doi.org/Brandenburg, Klaus, and H. Putz. “Diamond.” Crystal Impact GbR, Bonn, Germany](https://doi.org/Brandenburg,Klaus,and%20H.%20Putz.%20%E2%80%9CDiamond.%E2%80%9DCrystal%20Impact%20GbR,%20Bonn,%20Germany).
- [219] V. Petrícek, M. Dušek, L. Palatinus, *Zeitschrift Fur Krist.* 229 345–352 (2014). <https://doi.org/10.1515/ZKRI-2014-1737/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- [220] H.M. Rietveld, *IUCr, Urn:Issn:0021-8898* 2 65–71 (1969). <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [221] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati, *Appl. Catal. B Environ.* 37 91–105 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00335-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00335-6).
- [222] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 115–129 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).

Résumé

La présente thèse porte sur l'élaboration, l'étude structurale ainsi que l'étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux orthophosphates à base du fer et du cobalt : $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$. Leurs structures cristallines ont été déterminées à partir des données de la diffraction de rayons X sur monocristal. La forme pulvérulente de chacun de ces phosphates a été caractérisée par DRX, par spectroscopie vibrationnelle Raman-Infrarouge ainsi que par microscopie électronique à balayage. La spectroscopie UV-Visible a révélé une bande interdite directe de 3,08eV pour $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ alors que l'énergie de gap a été estimée à 2,83eV, 2,57eV et 2,69eV pour $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ respectivement. L'étude des propriétés magnétiques a mis en évidence un ordre antiferromagnétique à $T_N = 20\text{K}$ pour $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ et à $T_N = 14,18\text{K}$ pour $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ avec un comportement ferrimagnétique à $T_C = 16\text{K}$ pour ce dernier. Quant au phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, il a manifesté un ordre antiferromagnétique à $T_N = 10\text{K}$ tandis que le phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ a exhibé un comportement ferrimagnétique à $T_C = 17\text{K}$. De même, l'étude de la conductivité du phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ a révélé que $\sigma = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ à 500°C . Le phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ a été testé comme photocatalyseur dans la dégradation du phénol.

Mots-clefs (5) : Phosphate, DRX, Etude structurale, Propriétés magnétique et optique, Photocatalyse

Abstract

This thesis deals with the synthesis, structural study and physico-chemical properties of new iron and cobalt-based orthophosphates: $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ and $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$. Their crystal structures were determined from single-crystal X-ray diffraction data. The powder form of each of these phosphates was characterized by XRD, vibrational Raman-Infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. UV-Visible spectroscopy revealed a direct band gap of 3.08 eV for $\text{Ca}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, while the gap energy was estimated at 2.83 eV, 2.57 eV and 2.69 eV for $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ and $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ respectively. The study of the magnetic properties revealed an antiferromagnetic order at $T_N = 20\text{K}$ for $\text{Ba}_2\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ and at $T_N = 14.18\text{K}$ for $\text{Ba}_2\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, with ferrimagnetic behavior at $T_C = 16\text{K}$ for the last one. The phosphate $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ exhibits antiferromagnetic order at $T_N = 10\text{K}$, while the phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ exhibits ferrimagnetic behavior at $T_C = 17\text{K}$. Similarly, the conductivity study of the $\text{Ag}_4\text{CoFe}_2(\text{PO}_4)_4$ phosphate revealed that $\sigma = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ at 500°C . The phosphate $\text{K}_4\text{CoFe}_3(\text{PO}_4)_5$ was tested as a photocatalyst in the degradation of phenol.

Keywords (5) : Phosphate, XRD, Structural study, Magnetic and optical properties, Photocatalysis