

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE U.S.T.H.B / ALGER
FACULTE DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie physique des matériaux inorganiques

Par : M. LEMKEDDEM Ryad

Sujet

**ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES
COMPOSÉS A VALENCE MIXTE DANS LE
SYSTEME: A-M-M'-O**

Soutenu publiquement le : 05 / 06 / 2014, devant le jury composé de :

M.	S. E. AMARA	Professeur à l'USTHB	Président
M.	D. MEZAOUI	Professeur à l'USTHB	Directeur de Mémoire
M.	A. DJADOUN	Maître de Conférences/A à l'USTHB	Examineur
M.	M. KARS	Maître de Conférences/A à l'USDB	Examineur

Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé au laboratoire « Sciences des Matériaux » de la faculté de chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne dirigé par le Professeur H. Rebbah, qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire..

Mes remerciements les plus sincères à Monsieur Djillali Mezaoui Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de diriger ce travail et m'avoir permis de mener à son terme, et qui pendant ces années a fait bien plus que de m'encadrer. Il m'a laissé beaucoup de liberté et d'initiative et s'est toujours soucié de mes projets aussi bien scientifique que professionnels, je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour l'aide qu'il m'a apporté, et pour la passion avec laquelle il m'a fait l'honneur de partager ses connaissances.

Je remercie Monsieur Sif Eddine Amara, Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Mohamed Kars, Maître de Conférences classe A, à l'université de Blida, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Ammar Djadoun, Maître de Conférences classe A, de la faculté des sciences de la terre d'avoir accepté de juger ce travail et de nous avoir apporté sa collaboration en mettant à notre disposition un diffractomètre PW 1710 Philips de poudre pour les enregistrements DRX de nos produits.

Je tiens également à remercier tous les chercheurs du laboratoire "LSM", qui m'ont encouragé tout le long de ce travail.

Et en fin je remercie tous, ceux et celles qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail je cite bien : Mr Hidous Nacer, M^{me} Sabrina Belkhiri, M^{me} et Mr. Ahmed Trabelsi, M^{me} et Mr Aboubaker Hassini, M^{me} et Mr Akki Fodil, Mr Mohamed laid hadjadj, ma femme, mes chères frères et sœur: Adem, Khaled, Daoud et Hadjer.

A mon père

A ma mère

SOMMAIRE

	Page
Remerciements	I
Dédicaces.....	II
Sommaire.....	III
Liste des figures	V
Liste des tableaux.....	VII
Liste des abréviations.....	VIII
Liste des symboles	IX
Introduction.....	01
Étude bibliographique	03

CHAPITRE I Techniques expérimentales

I-1-Synthèse par voie sèche	07
I-1-1- Méthode céramique	07
I-1-2-Méthode de transport en phase vapeur en tube scellé	07
I-1-2-1-Principe de la méthode.....	09
I-1-3- Observation à la loupe binoculaire	10
I-1-4- Problèmes liés à la synthèse par voie sèche.....	10
I-2-Analyse et caractérisation	10
I-2-1-Analyse chimique	10
I-2-1-1-Microscopie électronique à balayage (MEB) muni d'un EDS	10
I-2-1-2-Principe de la MEB.....	10
I-2-1-3-Principe de l'EDS	11
I-2-2-Analyse radio-cristallographique	12
I-2-2-1-Diffractomètre de poudre	12
I-2-2-1-1-Préparation des échantillons	12
I-2-2-1-2-Principe de fonctionnement du diffractomètre de poudre... 13	
I-2-3-Mesures électriques	15

CHAPITRE II

Substitutions et insertions dans le composé $K_3Nb_3WP_2O_{17}$

Première partie : Synthèses dans la matrice $[Nb_3WP_2O_{17}]^{3-}$

II-1-1- Rappel structural du composé $K_3Nb_3WP_2O_{17}$	17
II-1-2- Synthèse par le transport en phase vapeur en tube scellé.....	18
II-2-1- Observation à la loupe binoculaire	18
II-2-2- Conditions de synthèse.....	19

Deuxième partie : Substitution en site d'insertion dans la matrice $[Nb_3WP_2O_{17}]^{3-}$

II-2-Substitutions dans les sites d'insertions du composé $K_3Nb_3WP_2O_{17}$	20
II-2-1- Microanalyse par Microscopie Électronique à Balayage, analyse EDS.....	20
II-2-2-Caractérisations par diffraction des rayons X.....	22
II-2-2-1- Étude radiocristallographique des phases en insertion.....	22
II-2-3-Mesures électriques et propriétés électriques	24
II-2-4- Discussion.....	27

Troisième partie : Substitution couplée en sites d'insertion et octaédrique

dans la matrice $[Nb_3WP_2O_{17}]^{3-}$

II-3- Substitutions simultanée sur les sites d'insertion et octaédrique	29
II-3-1- Microanalyse par Microscopie Électronique à Balayage, analyse EDS.....	29
II-3-4-2- Étude radiocristallographique des phases en substitution combinée..	31
II-3-3-Mesures électriques et propriétés électriques	33
II-3-4- Discussion.....	36

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation de nouveaux composés arséniate

III-1- Rappel structural sur le composé de formulation $K_3Nb_8P_5O_{34}$	39
III-2- Synthèse des poudres	39
III-3- Microanalyse par Microscopie Électronique à Balayage, analyse EDS	40
III-4- Étude radio-cristallographique sur poudres.....	41
III-5- Mesures électriques et propriétés électriques	43
III-6- Discussion	45
Conclusion	46
Références bibliographiques.....	47

Annexes

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1 Projection de KNbP_2O_8 selon $[101]$	04
2 Projection de $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ selon c	05
3 Représentation du type de cavité.....	05
4 Projection de la structure de $\text{NaAg}_2\text{Mo}_3\text{AsO}_{13}$ selon b	06
I.1 Montage d'un four tubulaire pour le transport en phase vapeur	09
I.2 Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage muni d'un EDS.....	11
I.3 Principe d'impact du faisceau incident sur l'échantillon dans le MEB.....	12
I.4 Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode $\theta/2\theta$	13
I.5 Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la conductivité électrique....	16
II.1 Projection de la structure $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$ selon l'axe b	17
II.2 Cycle thermique de la 2 ^{ème} étape la synthèse des composés $\text{A}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ (A:K, Rb, Cs) et $\text{K}_2\text{MgNb}_2\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$	19
II.3 Spectre EDS du composé $\text{K}_2\text{MgNb}_2\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$	20
II.4 Spectre EDS du composé $\text{K}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	20
II.5 Spectre EDS du composé, $\text{Rb}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	21
II.6 Spectre EDS du composé $\text{Cs}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	21
II.7 Diffractogramme simulé de la phase $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	22
II.8 Diffractogramme de la phase $\text{K}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	22
II.9 Diffractogramme de la phase $\text{Rb}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	23
II.10 Diffractogramme de la phase $\text{Cs}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	23
II.11 Diffractogramme de la phase $\text{K}_2\text{MgNb}_2\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$	23
II.12 Évolution des volumes des mailles des phases $\text{K}_2\text{MgNb}_2\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$, $\text{K}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$, $\text{Rb}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ et $\text{Cs}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	24
II.13 Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{K}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	25
II.14 Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{Rb}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	25
II.15 Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{Cs}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	25
II.16 Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{K}_2\text{MgNb}_2\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$	26

II.17	Évolution des énergies d'activation des phases $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$ et $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$	27
II.18	Spectre EDS du composé $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$	29
II.19	Spectre EDS du composé, $As_2Mo_3WP_2O_{20}$	29
II.20	Spectre EDS du composé $As_2Mo_3WP_2O_{18}$	30
II.21	Diffractionogramme de la phase $K_3Mo_3WP_2O_{17}$	31
II.22	Diffractionogramme de la phase $Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$	31
II.23	Diffractionogramme de la phase $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$	32
II.24	Diffractionogramme de la phase $As_2Mo_3WP_2O_{20}$	32
II.25	Diffractionogramme de la phase $As_2Mo_3WP_2O_{18}$	32
II.26	Évolution des volumes des mailles des phases $A_3Mo_3WP_2O_{17}$ (A=K, Rb, Cs)	33
II.27	Évolution de $Log\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $K_3Mo_3WP_2O_{17}$	34
II.28	Évolution de $Log\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$	34
II.29	Évolution de $Log\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$	34
II.30	Évolution de $Log\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $As_2Mo_3WP_2O_{20}$	35
II.31	Évolution de $Log\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $As_2Mo_3WP_2O_{18}$	35
II.32	Énergie d'activation en fonction de l'effet de la diminution de la charge global des métaux de transitions	36
III.1	Projection de la structure $K_4Nb_8P_5O_{34}$ selon l'axe b	39
III.2	Spectre EDS du composé $As_3Mo_6P_5O_{35}$	40
III.3	Spectre simulé de phase $K_4Nb_8P_5O_{34}$	41
III.4	Diffractionogramme de la phase $As_3Mo_6P_5O_{35}$	41
III.5	Diffractionogramme de la phase $As_3Mo_6P_5O_{32}$	42
III.6	Superposition des diffractogrammes des phases $As_3Mo_6P_5O_{35}$ et $As_3Mo_6P_5O_{32}$	42
III.7	Évolution de $Log\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $As_3Mo_6P_5O_{35}$	43
III.8	Évolution de $Log\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $As_3Mo_6P_5O_{32}$	44
III.9	Présentation comparative de l'évolution de $Log\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour les phases $As_3Mo_6P_5O_{35}$ et $As_3Mo_6P_5O_{32}$	44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
II.1 Conditions de synthèse des phases $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$ $Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$ et $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$	19
II.2 Résultats de microanalyse par EDS.....	21
II.3 Caractéristiques radio-cristallographiques $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$ $Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$ et $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$	24
II.4 Paramètres électriques.....	26
II.5 Résultats de microanalyse par EDS pour les phases $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$, $As_2Mo_3WP_2O_{20}$ et $As_2Mo_3WP_2O_{20}$	30
II.6 Caractéristiques radio-cristallographiques $K_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$, $As_2Mo_3WP_2O_{20}$ et $As_2Mo_3WP_2O_{20}$	33
II.7 Paramètres électriques.....	35
III.1 Conditions de synthèse des phases $As_3Mo_6P_5O_{35}$ et $As_3Mo_6P_5O_{32}$	40
III.2 Résultats de microanalyse par EDS pour de la phase $As_3Mo_6P_5O_{35}$	40
III.3 Caractéristiques radio-cristallographiques.....	43
III.4 Paramètres électriques du composé $As_3Mo_6P_5O_{35}$ et $As_3Mo_6P_5O_{32}$	44

LISTE DES ABREVIATIONS

ASTM	American S ociety for T esting and M aterial
EDS	E nergy D ispersion S pectroscopy
HTB	H exagonal T ungsten B ronze
ICDD	I nternational C enter for D iffraction D ata
PDF2	P owder D iffraction F ile
KTP	Potassium (K) T itanyl P hosphate (KTiOPO_4)
MEB	M icroscopie E lectronique à B alayage
NASICON	S odium N a S uper I onic C onductor
ZC	Z one C haude
ZF	Z one F roide
DRX	D iffraction des R ayons X
GS	G roupe d'espace

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Désignation	Unité
K_{α}	Rayons X émis lors de la transition des électrons de la couche L (n=2) vers la couche K (n=1)	/
$K_{\alpha 1}$	Rayons X émis lors de la transition des électrons de la couche L (n=2), sous couche (2p) vers la couche K (n=1)	/
$K_{\alpha 2}$	Rayons X émis lors de la transition des électrons de la couche L (n=2), sous couche (2s) vers la couche K (n=1)	/
$K_{\alpha moy}$	La moyenne entre $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$	/
K_{β}	Rayons X émis lors de la transition des électrons de la couche M (n=3) vers la couche K (n=1)	/
L_{α}	Rayons X émis lors de la transition des électrons de la couche M (n=3) vers la couche L (n=2)	/
L_{β}	Rayons X émis lors de la transition des électrons de la couche N (n=4) vers la couche L (n=2)	/
λ	Longueur d'onde	Å
θ	Angle de diffraction	Degré
I	Intensité relative de raie de diffraction observée	/
\mathcal{R}	Résistance électrique de la pastille	Ω
R	Facteur de fiabilité	/
<i>R</i>	Constante des gaz parfait	8,314 510 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
<i>k</i>	Constante de Boltzmann	$8,617 \times 10^{-5} eV \cdot K^{-1}$
<i>s</i>	Surface de la pastille	m^2
<i>r</i>	Rayon de la pastille	m
<i>l</i>	Épaisseur de pastille	m
ρ	Résistivité électrique	$\Omega \cdot m$
σ	Conductivité électrique	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
<i>T</i>	Température absolue	K
E_a	Énergie d'activation	eV
ΔE_{σ}	Variation de l'énergie d'activation	eV
<i>V</i>	volume de la maille	Å ³
<i>a, b, c</i>	Paramètres linéaires de la maille	Å
<i>h, k, l</i>	Indices de Miller	/
β	Angle entre <i>a</i> et <i>c</i>	Degré
r_i	Rayon ionique	Å
$w_t \%$	Pourcentage massique	/
$A_t \%$	Pourcentage atomique	/

INTRODUCTION

INTRODUCTON

La famille des phosphates et celle des arséniate connaissent un regain d'intérêt considérable aussi bien sur le plan de la recherche scientifique que celui de l'industrie. Ces matériaux ont trouvé des applications croissantes grâce à leurs variétés structurales et leurs diverses propriétés physico-chimiques qui en découlent. A titre d'exemple les propriétés catalytiques, l'échange ionique, la conduction électrique, la semi-conduction, la propriété optique non linéaire et l'absorption surfacique [1-9]. Toutes ces propriétés physico-chimiques sont directement liées à la composition et à l'arrangement structural du matériau.

Ces propriétés physique et chimique permettent des applications dans de nombreux domaines citons :

- Le $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et les phosphates des vanadiums sont utilisés comme catalyseur d'oxydation [10-12].
- Le KTP (KTiOPO_4) et certains phosphates de terres rares, dont la structure est non-centrosymétrique, ont des applications en optique non linéaire, par exemple pour la fabrication de lasers [13-15].
- Les phosphates d'aluminium ou de gallium sont utilisés pour leurs propriétés catalytiques [16-19], dans l'industrie pétrochimiques par exemple, principalement en raison de leur caractère acide.
- Les matériaux de type NASICON exemple le $\text{NaZr}_2(\text{MO}_4)_3$; (M = P, As) ont été intensivement étudiés dans des divers champs : la chimie des semi-conducteurs, des électrolytes, des matériaux d'électrode, etc [20, 21].
- Les olivines phosphates LiCoPO_4 et leurs homologues arséniate LiCoAsO_4 , sont des matériaux très prometteurs en électrochimie et précisément comme électrode positive dans les batteries rechargeable au lithium [22].
- Dans le cadre du retraitement et du stockage des déchets environnementaux [23], les structures ouvertes peuvent insérer des éléments radioactifs tels que les actinides ou le césium.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au bronzoïde phosphate de potassium d'éléments couplés de transition sur les sites octaédriques à caractère plutôt isolant [45].

Dans le but de créer une valence mixte dans la charpente anionique, afin d'améliorer les propriétés physiques et de transmettre un caractère conducteur, nous avons modifié la charge cationique des sites octaédriques et d'insertion en substituant totalement ou partiellement le niobium par le molybdène ou le tungstène, et/ou le potassium par le rubidium ou le césium ou le magnésium ou l'arsenic dans le niobiotungstophosphate de formule $K_3Nb_3WP_2O_{17}$.

Comme nous avons tenté d'élaborer de nouvelles compositions arséniate affiliées à la famille de bronzes phosphates $[A_xM_6P_4O_{26}]_m(M_2PO_8)$.

Ce mémoire comporte une introduction suivie d'une étude bibliographique, trois chapitres et une conclusion. Une revue de la littérature concernant les matériaux inorganiques arséniate et phosphates, leurs descriptions sont présentées dans une étude bibliographique et les objectifs de cette étude se trouvent dans la présente introduction.

Le premier chapitre constitue un rappel sur les différentes méthodes de synthèses et caractérisations de ces matériaux. Quant aux chapitres deux et trois, ils constituent l'ossature du mémoire. Le second, le plus imposant, est dédié aux résultats de la synthèse et de la caractérisation des phases obtenues par la substitution sur les sites du niobium et de potassium dans le composé $K_3Nb_3WP_2O_{17}$. Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des nouveaux composés arséniate. Ce travail se termine par une brève conclusion englobant les résultats ainsi que quelques recommandations et perspectives pour des travaux futurs envisagés à moyen terme.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les composés de phosphates et d'arséniates offrent une grande variété d'édifices cristallins construit à partir d'octaèdres MO_6 (conducteur) et de tétraèdres $M'O_4$ (caractère isolant), conduisant à des assemblages à caractère tri, bi ou monodimensionnel. Les polyèdres sont plus souvent liés par les sommets, donnant naissance à des cages ou à des tunnels dans lesquels se logent les cations [25-27].

La plupart des charpentes ont été obtenues par l'association de tétraèdres PO_4 ou AsO_4 avec les octaèdres, MoO_6 , WO_6 , NbO_6 , VO_6 , TiO_6 [28, 29]. L'introduction de tétraèdres PO_4 ou AsO_4 dans ces charpentes conduit à l'interruption des octaèdres le long d'une ou deux directions d'où le changement des propriétés électriques qui se traduit par un phénomène de conductivité anisotrope [30-32].

La charge négative élevée des groupements tétraédriques PO_4^{3-} [33,34] et AsO_4^{3-} de haute symétrie donne une grande capacité à stabiliser les différents états d'oxydation ce qui favorise la présence des métaux à valence mixte et la formation d'une charpente anionique stable.

Les structures des phosphates des métaux de transition peuvent donner des propriétés physiques originales [35]. Leur stabilité dépend à la fois de la nature des ions métalliques de la charpente, de ceux en insertion ainsi que de la valence de ces éléments [36,37]. Leurs propriétés magnétiques sont en fonction du mode d'arrangement des différents cations.

Les structures d'arséniates condensés présentent quelques fois des ressemblances avec celles des phosphates correspondants, les bronze monophosphatés $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ et $KNb_4WP_3O_{21}$ (A : alcalin et M : Nb, W) isotype avec les monoarséniates $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$ et $KNb_4WAs_3O_{18}$, en effet l'arsenic manifeste un comportement du phosphore et de l'antimoine en adoptant la coordinance tétraédrique et octaédrique [38-42].

De nombreux composés avec des structures originales ont été synthétisés et étudiés. Parmi ces composés:

1. Le phosphate de niobium $KNbP_2O_8$ [43] est synthétisé par la voie hydrothermale. Le composé est basé sur la connexion alternative d'octaèdre (NbO_6) et de tétraèdres

(PO_4) pour former une structure à trois dimensions. Cette structure est formée d'une charpente microporeuse avec canaux le long de la direction $[101]$ (**Figure 1**), dans lesquels sont localisés les ions potassium qui puisse laisser présager une certaine conduction ionique.

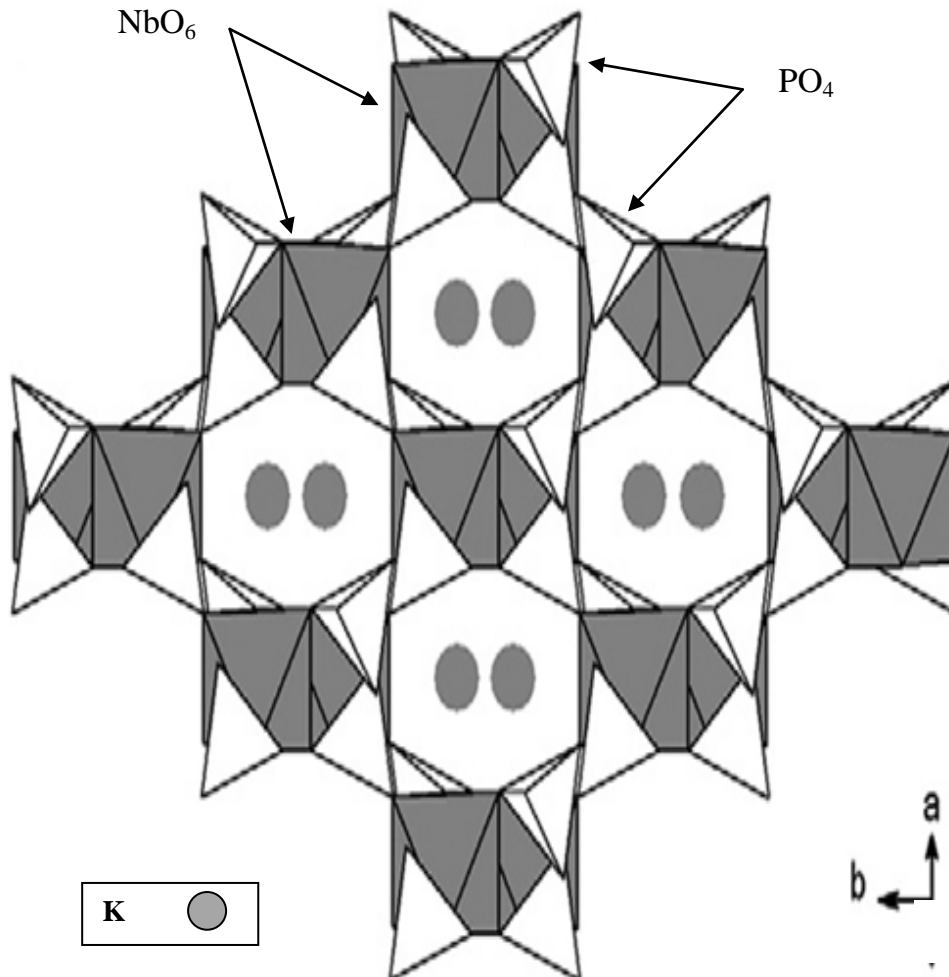


Figure 1: Projection de KNbP_2O_8 selon $[101]$ [43]

2. Les cristaux de $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$ [44] ont été synthétisés par réaction à l'état solide avec la méthode de transport en phase vapeur en tube scellé. La charpente $[\text{V}_2\text{As}_2\text{O}_{10}]_\infty$ est constituée d'octaèdres VO_6 et de tétraèdres AsO_4 reliés par les sommets, formant des chaînes infinies $[\text{VAsO}_8]_\infty$ (**Figure 2**) et se cristallise dans la maille orthorhombique avec le groupe d'espace $\text{Pc}2_1\text{n}$. Cette charpente $[\text{V}_2\text{As}_2\text{O}_{10}]_\infty$

délimite des tunnels hexagonal (**Figure 3**), dirigés selon a et c, dans lesquels sont localisés les ions potassium qui laissent présager une certaine conduction ionique. Ce composé se caractérise par une structure semi ouverte.

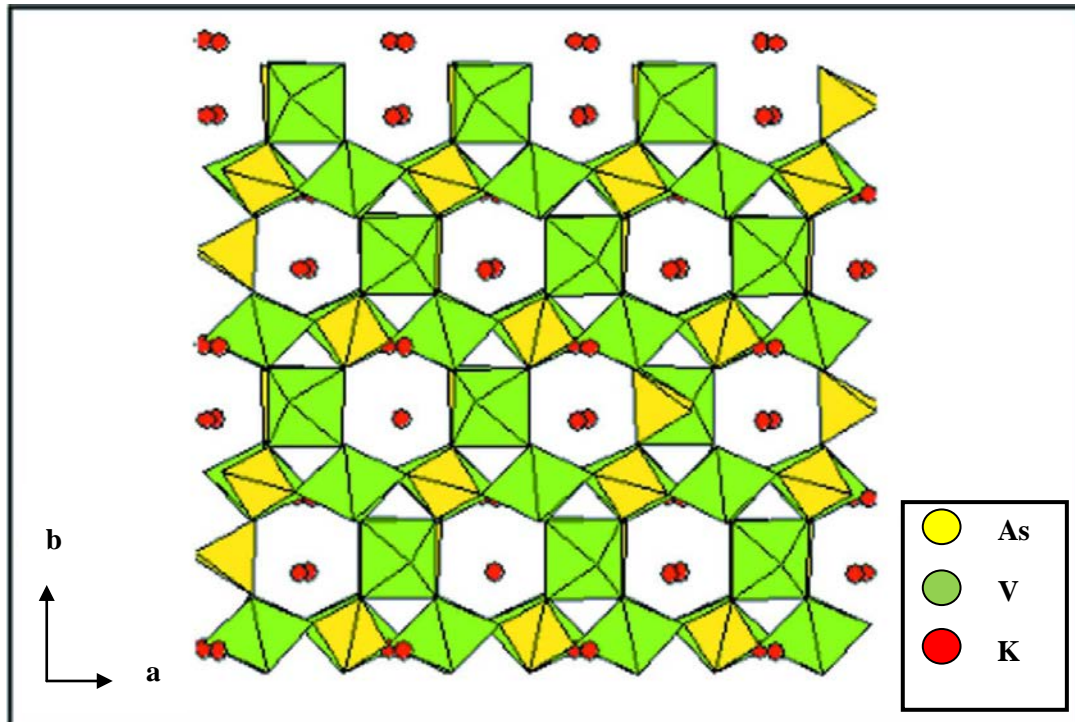


Figure 2: Projection de $K_2V_2O_2(AsO_4)_2$ selon c [44]

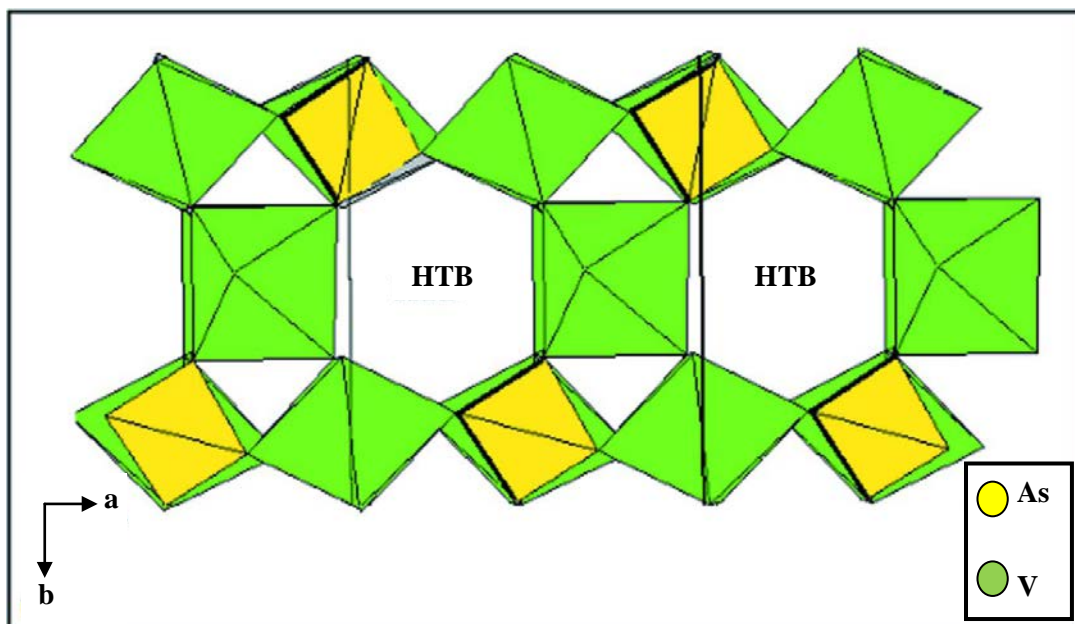


Figure 3: Représentation du type de cavité [44]

3. Le composé $\text{NaAg}_2\text{Mo}_3\text{O}_9\text{AsO}_4$ [45] de structure originale de symétrie triclinique avec une charpente unidimensionnelle a été synthétisé par réaction à l'état solide. L'unité anionique asymétrique $[\text{Mo}_3\text{AsO}_{13}]^{3-}$ est formée par trois octaèdres MoO_6 , mettant en commun des arêtes reliées par partage d'un sommet à un tétraèdre AsO_4 et formant des rubans ∞ suivant la direction a (**Figure 4**).

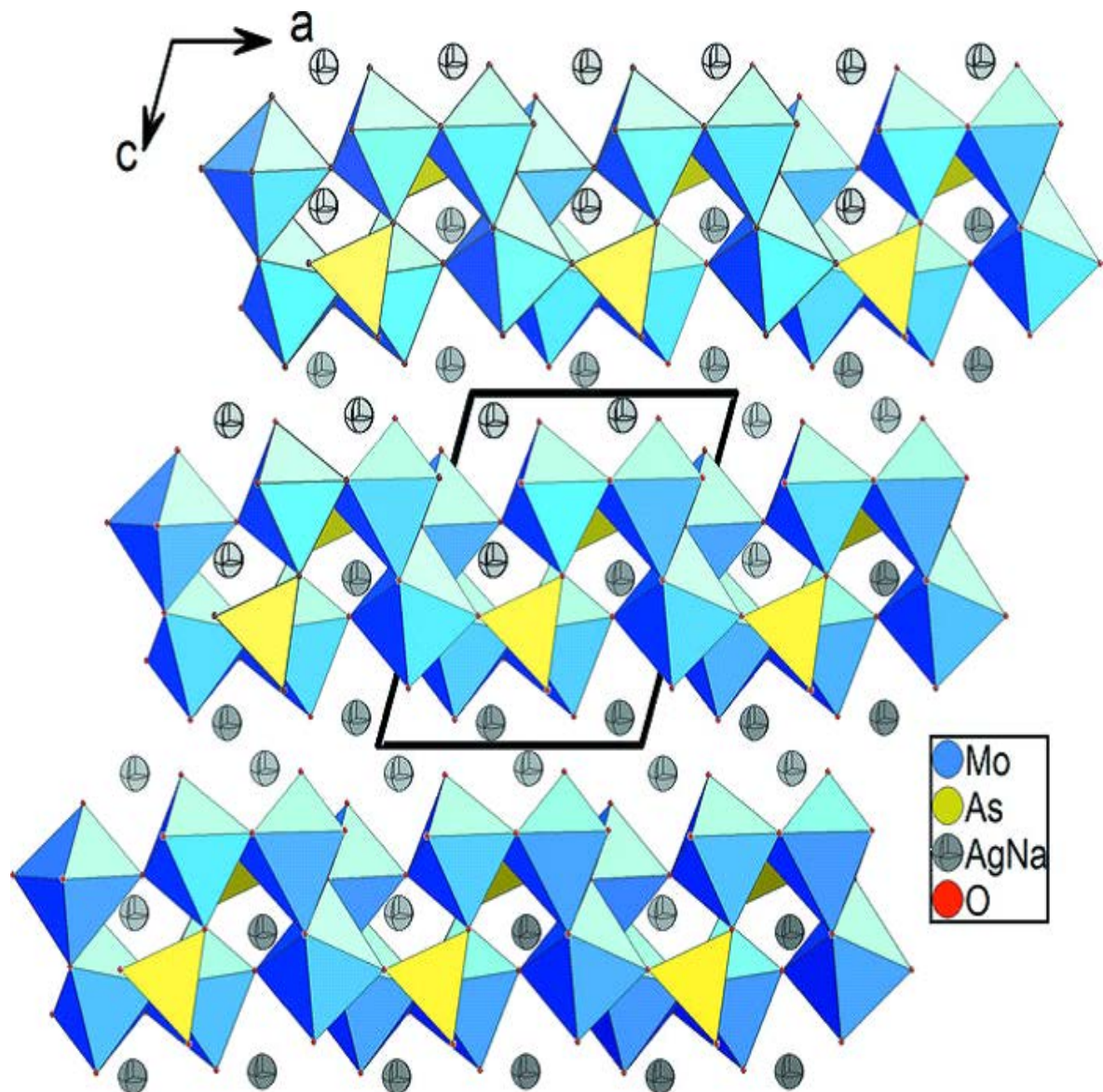


Figure 4: Projection de la structure de $\text{NaAg}_2\text{Mo}_3\text{AsO}_{13}$ selon b [45]

Ce composé de structure ouverte est classé comme étant un conducteur ionique moyen.

Chapitre

I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

PREMIERE PARTIE

SYNTHESES DANS LA MATRICE

$[\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}]^{3-}$

I-TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-1- Synthèse par voie sèche

La synthèse par voie sèche est conduite souvent par deux méthodes principales : la méthode céramique et la méthode de transport en phase vapeur en tube scellé.

I-1-1- Méthode céramique

Cette méthode consiste à peser les réactifs (oxydes, carbonates, nitrates,... etc.) en quantité stœchiométrique et les bien broyer dans un mortier en agate. Le mélange placé dans le creuset en platine, subit un chauffage préliminaire à 400°C sous l'air durant 4 à 6 heures jusqu'à décomposition totale des sels et atteindre la perte de masse calculé, cette étape est appelée chamottage ou calcination.

Après la calcination, suit l'opération de frittage dans laquelle le mélange réactionnel est de nouveau broyé puis porté à des températures élevées allant de 500°C jusqu'à des températures inférieures à celles de fusion du composé synthétisé.

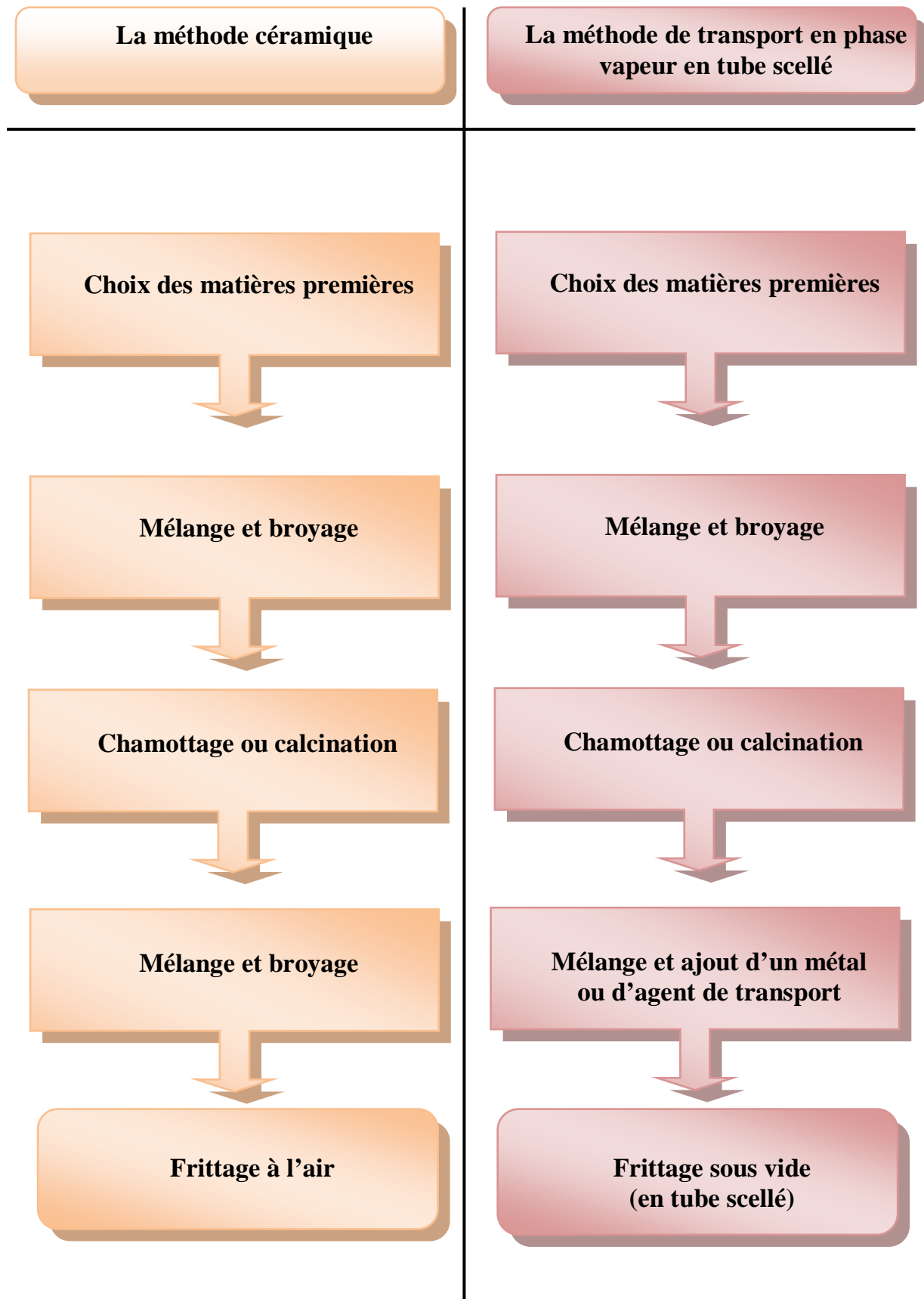
I-1-2 - Méthode de transport en phase vapeur en tube scellé

La méthode de transport en phase vapeur est une méthode plus adaptée pour l'obtention de cristaux de semi-conducteurs complexe, très utilisée au sein de notre laboratoire (L.S.M). Les réactions de transport assurent la migration d'un corps solide ou liquide uniquement par l'intermédiaire des composés gazeux.

Cette méthode requiert un broyage dans un mortier en agate et une première étape de calcination à 400°C pendant quatre heures, puis un métal pur ou/et un agent de transport peut (peuvent) être ajouté en quantité adéquate au mélange réactionnel.

L'échantillon pulvérisé ainsi obtenu est inséré dans un tube de silice ou de verre, lequel est scellé sous vide, puis porté à la température de synthèse par petits paliers pour favoriser la cristallogenèse. Le refroidissement se fait par paliers inférieurs à ceux de la montée pour une meilleure croissance cristalline et qualité des cristaux formés.

L'enchaînement des différentes étapes de ces deux méthodes sont résumées comme suit :



I-1-2-1- Principe de la méthode de transport en phase vapeur en tube scellé.

Elle consiste à choisir un gradient de température convenable pour assurer le transport d'un corps solide. Pour cela un tube de silice ou verre scellé sous vide est placé dans un four dont le profil thermique a été préalablement établi. L'établissement du profil thermique du four est réalisé à l'aide d'un thermocouple Pt–Pt/Rh 10% isolé dans une gaine réfractaire et relié à un pyropotentiomètre de type «AOIP » recevant la différence de potentiel délivrée par le thermocouple (**Figure I-1**). Ce dernier pointant tous les 2 cm à l'intérieur du four permet un relevé précis des températures et la localisation des zones chaude et froide

Ainsi le tube scellé est placé dans le four entre ces deux zones de températures où la synthèse du mélange réactionnel se fera dans la zone chaude (Z.C), et la cristallogenèse aura lieu dans la zone froide (Z.F). Le gradient de température entre les deux zones favorise la migration par transport en phase vapeur. Le transport du corps solide s'effectue par l'intermédiaire des composés gazeux formés au sein de l'enceinte réactionnelle ou additionnés comme catalyseur.

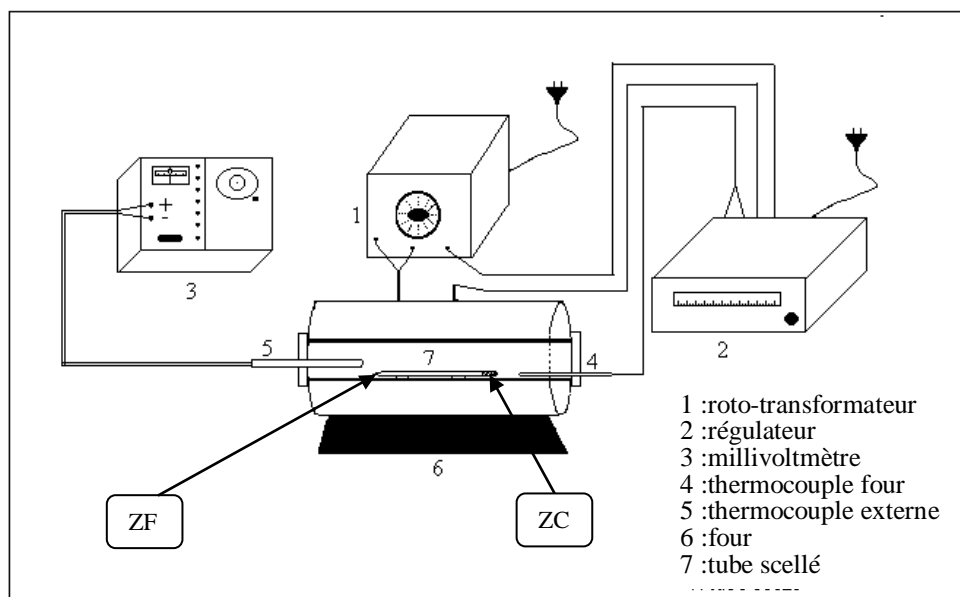


Figure I-1: Montage d'un four tubulaire pour le transport en phase vapeur

I-1-3- Observation à la loupe binoculaire

Une loupe binoculaire grossissant jusqu'à 40 fois est utilisée pour observer chaque manipulation de la synthèse effectuée. Cet aperçu permet de se faire une idée rapide sur la qualité d'une préparation, l'homogénéité des poudres, leurs cristallinité, la présence des cristaux, leurs aspects, la taille approximative...etc....

I-1-4- Problèmes liés à la synthèse par voie sèche

Les phases parasites, les impuretés et les défauts d'homogénéité sont des problèmes qui peuvent être souvent rencontrés par ces méthodes de synthèses et sont causés généralement par : la pollution, défaut de précision des pesées, réaction incomplète, broyage inefficace...etc.....

I-2- Analyse et caractérisation

I-2-1- Analyse chimique

I-2-1-1-Microscopie Électronique à Balayage (MEB) muni d'un EDS

La microscopie électronique à balayage est une technique qui consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons. Cette méthode permettra l'analyse qualitative et semi-quantitative au moyen de la microanalyse par dispersion de l'énergie des rayons X des échantillons et d'avoir une image de leurs phases. Le microscope utilisé est de type JIEOL-JSM6360LV.

I-2-1-2- Principe du M.E.B

Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament en tungstène. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices (lentilles de focalisation et de condensation (**Figure I-2**)). Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon (**Figure I-3**), les électrons secondaires

sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 100 000 au maximum.

Les images sont formées point par point, du fait du balayage de la surface par le faisceau d'électrons.

Les images de surface au M.E.B sont faites, soit avec les électrons secondaires soit avec les électrons rétrodiffusés.

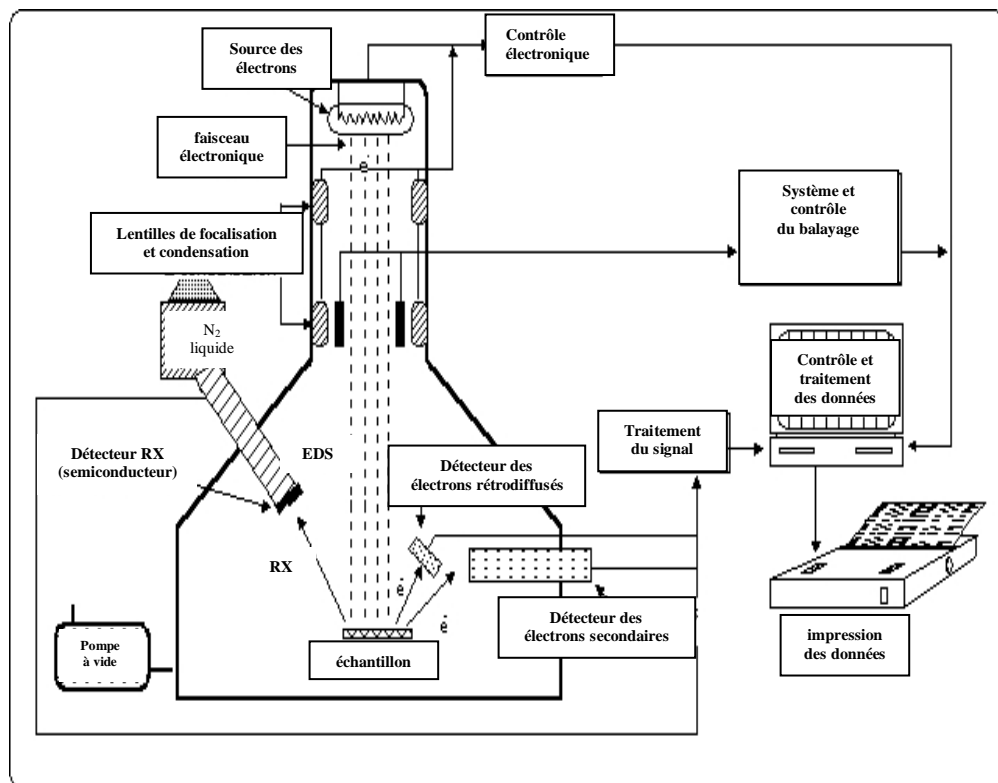


Figure I-2 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage muni d'un spectromètre dispersif d'énergie EDS [46]

I-2-1-3-Principe de l'E.D.S

L'analyse par spectroscopie dispersive d'énergie (E.D.S) est une technique spectroscopique mesurant la dispersion de l'énergie d'un faisceau d'électrons après interaction avec la matière. En effet, l'échantillon émet sous l'action du bombardement électronique des photons X d'énergies caractéristiques des éléments qu'il contient.

Cette diffusion est mesurée par une sonde E.D.S. Les éléments présents dans l'échantillon sont détectés automatiquement et leurs proportions en fonction des positions et les intensités relatives des raies de diffusion K_{α} , K_{β} , L_{α} et L_{β} caractéristiques de chaque élément sont quantifiés à l'aide d'un logiciel.

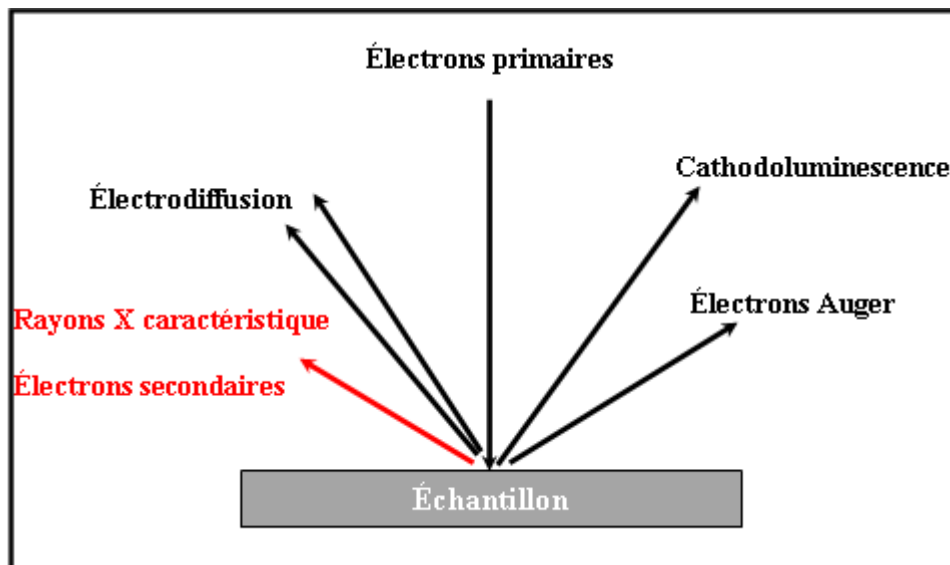


Figure I-3: Principe d'impact du faisceau incident sur l'échantillon dans le MEB [47]

I-2-2 Analyse radio-cristallographique

I-2-2-1-Diffractomètre de poudre

I-2-2-1-1- Préparation des échantillons

Les produits polycristallins satisfaisants sont finement broyés et placés sur un support (un port échantillon) en vue d'être enregistré sur un diffractomètre de poudre équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la radiation $K_{\alpha_{moy}}$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. L'échantillon en poudre est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique, la vitesse de rotation du goniomètre a été fixée de façon à obtenir une bonne définition des pics et une précision de l'angle de diffraction θ .

I-2-2-1-2- Principe de fonctionnement du diffractomètre de poudre

L'échantillon est déposé sur une plaquette tangente au cercle de focalisation passant par la source de rayons X et le détecteur. L'échantillon est soumis à un faisceau des rayons X, les rayons diffractés par l'échantillon sont enregistrés par un détecteur (un compteur à scintillation) qui tourne autour d'un cercle centré sur le port échantillon appelé cercle goniométrique (**Figure I-4**). Le port échantillon et le détecteur tournent autour d'un même axe, dans la même direction avec un rapport de vitesse angulaire de moitié (θ pour l'échantillon et 2θ pour le détecteur), il s'agit du principe de fonctionnement en mode $(\theta/2\theta)$. Le diagramme obtenu est appelé « diffractogramme », il représente l'intensité des pics en fonction des angles de Bragg 2θ .

Les positions et les intensités des différentes raies de diffractions observées, sont indexées et comparées avec les spectres des phases connues, disponibles dans la banque de données ICDD regroupant les fichiers ASTM, établies pour de nombreuses substances cristallines. Ces informations sont traitées et affinées à l'aide des programmes appropriés Celref [48], Chekcel [49], Dicvol [50] et Ito [51].

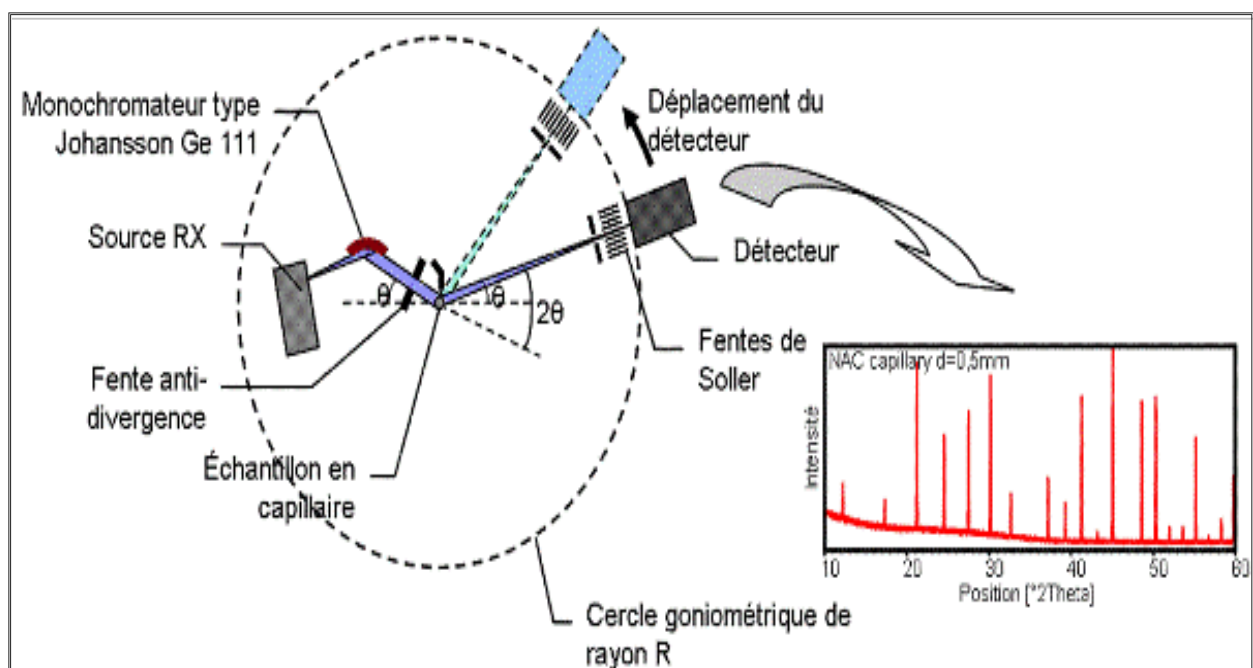
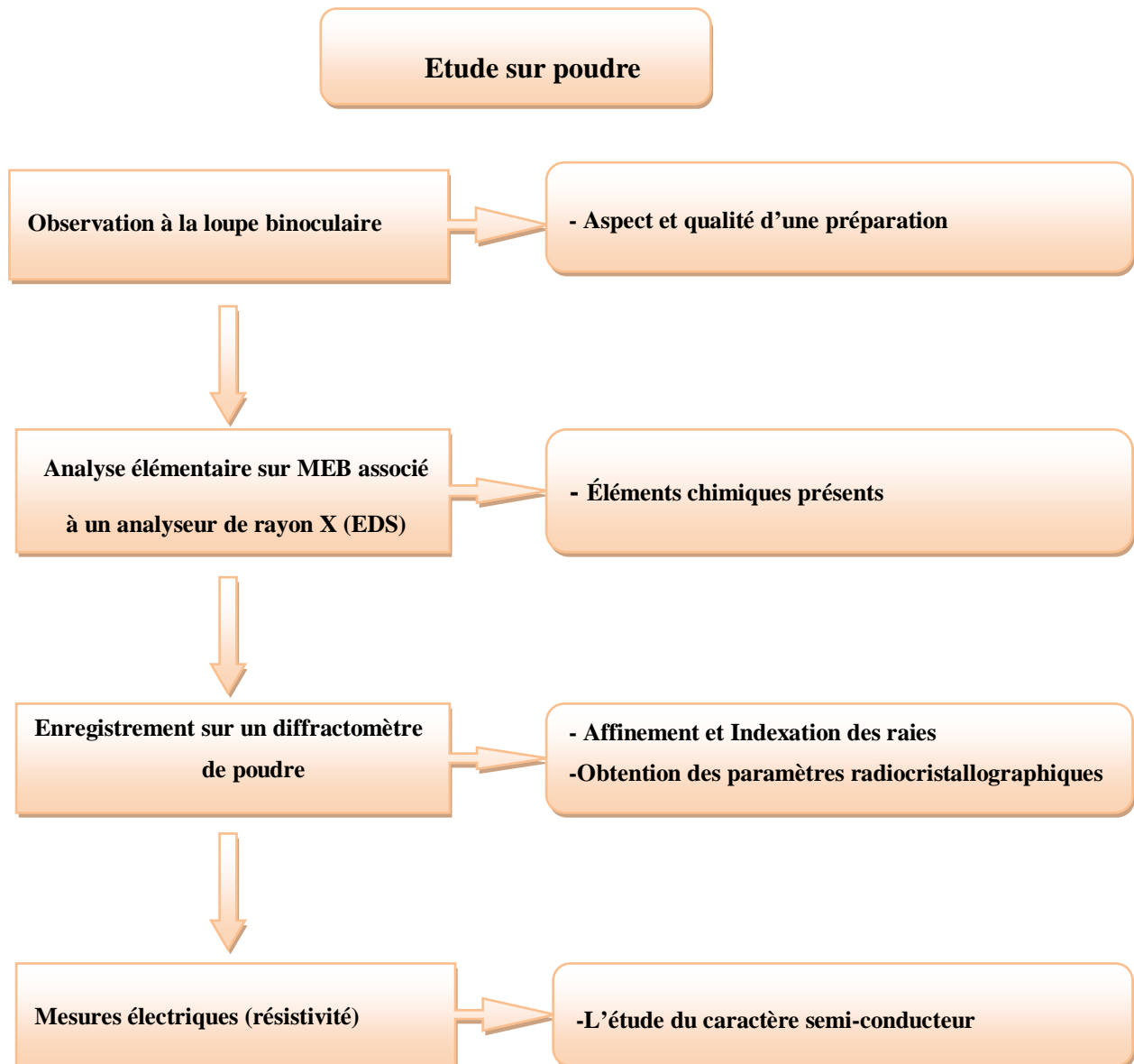


Figure I-4: Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode $\theta/2\theta$ [52]

Le tableau suivant résume les principales étapes d'analyse et de caractérisation des poudres.



I-2-3- Mesures électriques

Les mesures de la variation thermique de la résistance \mathcal{R} ont été effectuées à l'aide d'un multimètre (GWINSTR GDM-8255A) selon le schéma de la figure (I-5).

La conductivité électrique σ est donnée par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{avec} \quad \rho = \mathcal{R} \frac{S}{l} \quad (\text{I-1})$$

Où :

\mathcal{R} : résistance de la pastille

s : surface de la pastille ($s = \pi r^2$), r est le rayon de la pastille.

l : épaisseur de la pastille

ρ : résistivité

L'échantillon mis sous forme de pastille frittée est serré entre deux blocs de cuivre (Figure I-5) portés à des températures différentes, la conductivité électrique de l'échantillon est déterminée par la mesure de la résistance \mathcal{R} en fonction de la température dans le domaine 300 – 600 K. La mesure de la variation de la conductivité électrique en fonction de la température nous renseigne sur le comportement semi-conducteur de l'échantillon.

Et afin d'étudier ce comportement dans les phases synthétisées on utilise la loi d'Arrhenius (équation I-2) couramment appliquée aux matériaux semi-conducteurs :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_\sigma}{kT}\right) \quad (\text{I-2})$$

Avec

k : constante de Boltzmann ($k = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$),

T : température absolue en K,

σ : conductivité a température T ,

σ_0 : conductivité a température T_0 ($T_0 = 375 \text{ K}$),

ΔE_σ : La variation de l'énergie d'activation.

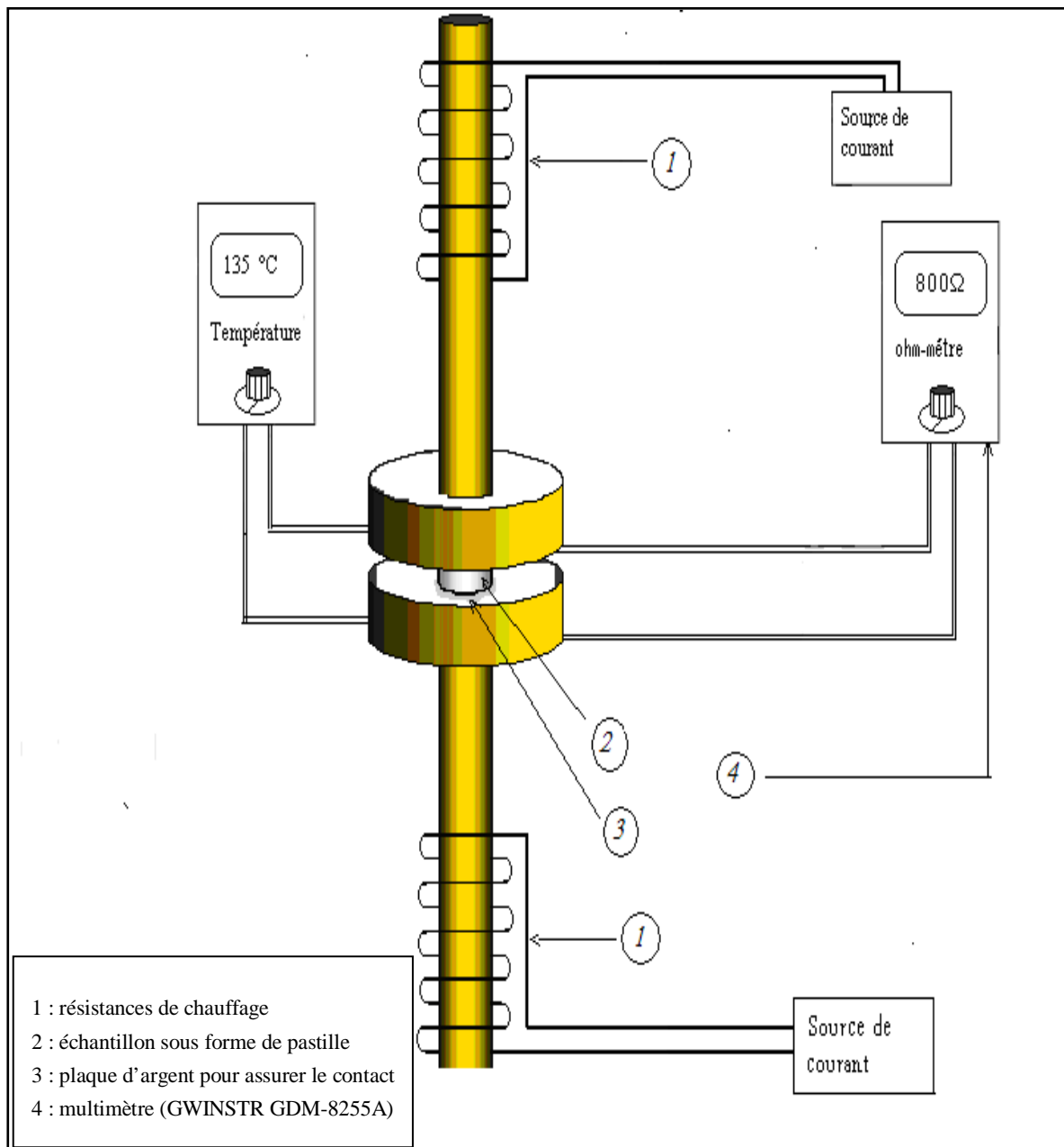


Figure I-5: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la conductivité électrique [53].

Chapitre

II

**SUBSTITUTIONS ET INSERTIONS
DANS LE COMPOSÉ $K_3Nb_3WP_2O_{17}$**

PREMIERE PARTIE

SYNTHESES DANS LA MATRICE

$[\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}]^{3-}$

II-1-1 Rappel structural sur le composé de formulation $K_3Nb_3WP_2O_{17}$

La structure $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ [54] est formée également d'octaèdres MO_6 ($M = Nb + W$) et de tétraèdres PO_4 liés par les sommets délimitant des tunnels entrecroisés de forme (S) (**Figure II-1**) pouvant accueillir des ions alcalins et/ou alcalino-terreux de taille variable.

La taille des cages et des tunnels dans cette structure est un facteur potentiel pour l'insertion de cations plus gros que le potassium.

L'étude des propriétés physiques de ce composé a révélé son caractère isolant.

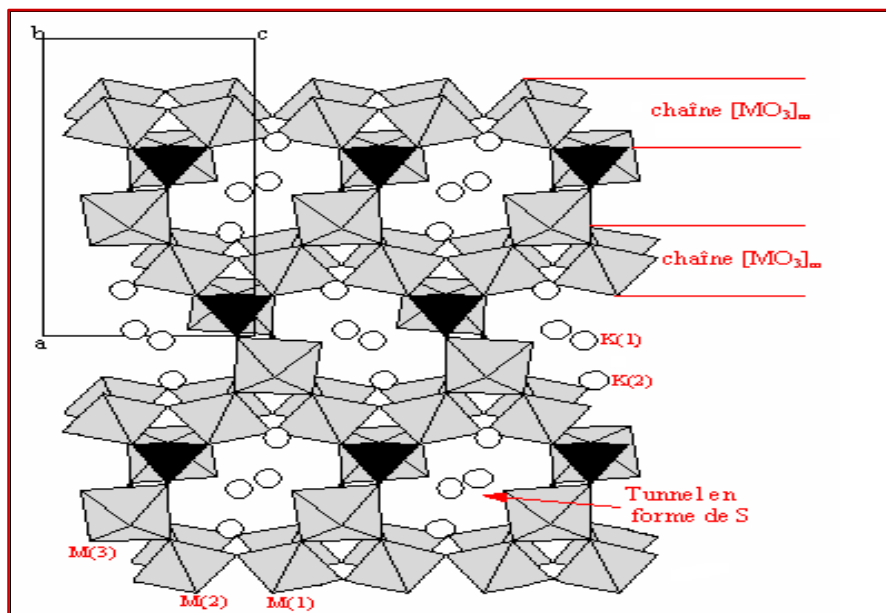


Figure II-1: Projection de la structure $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ selon l'axe b [54]

Dans ce chapitre deux séries de composé ont été étudiées. La première obtenue par substitution sur les sites d'insertion du composé $K_3Nb_3W_2P_2O_{17}$. La synthèse du composé de $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$ est obtenue par une substitution en sites d'insertion et octaédrique, l'étude de l'évolution de la fonction logarithmique de la conductivité (σ) en fonction de l'inverse de la température ($10^3/T$) de ce composé a révélé une amélioration de la conduction électrique, ce qui nous a incité à entamer la seconde série par substitution combinée sur les deux sites du réseau hôte.

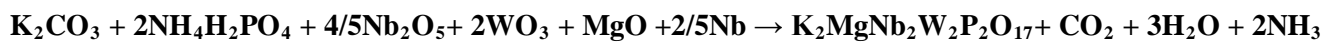
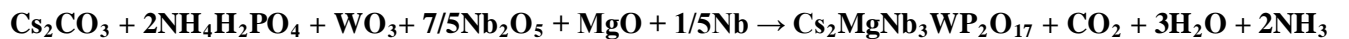
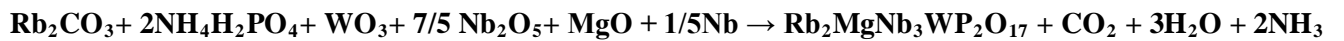
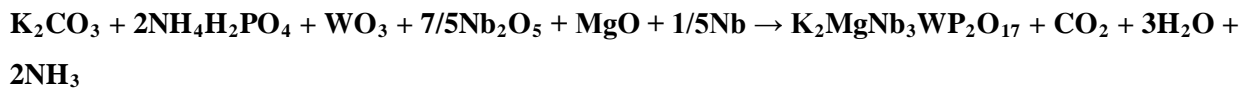
II-1-2-Synthèse par le transport en phase vapeur en tube scellé sous vide

Les phases de compositions nominales $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$, $K_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$, $As_2Mo_3WP_2O_{20}$ et $As_2Mo_3WP_2O_{18}$ ont été synthétisées à l'état solide par voie sèche dans un tube scellé sous vide par la méthode de transport en phase vapeur. Elles sont élaborées à partir d'un mélange en proportion stœchiométrique de K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgO , As_2O_5 , Nb_2O_5 , $NH_4H_2PO_4$, MoO_3 et WO_3 . Le mélange est finement broyé dans un mortier en agate puis chauffé à $400^\circ C$ pendant 4 heures dans des barquettes en alumine en vue de la décomposition de carbonates d'alcalins (décarbonatation) et de phosphate de nitrate (dénitratation).

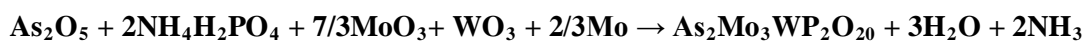
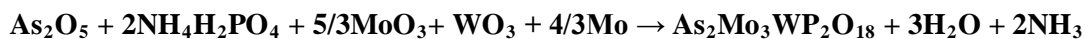
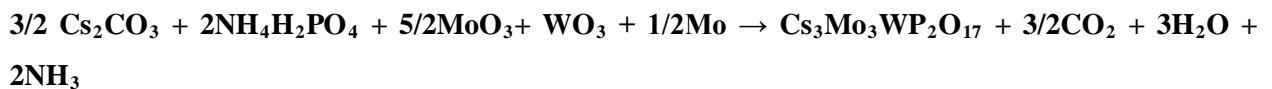
Lorsque la perte de masse théorique est atteinte, une quantité adéquate de métal est ajoutée. Le mélange de nouveau bien broyé, puis inséré dans un tube de silice scellé sous vide est ensuite placé dans des positions choisies dans le four tubulaire, chauffé graduellement par pas de $50^\circ C$ entre des températures variant entre $500^\circ C$ et $900^\circ C$ pendant quelques jours.

Le schéma réactionnel est résumé par les équations suivantes:

Première série



Deuxième série



II-1-2-1-Observation à la loupe binoculaire

L'observation à la loupe binoculaire a montré que les phases synthétisées présentent une homogénéité, une bonne cristallinité avec une présence de cristallites.

II-1-2-2- Conditions de synthèse

Les paramètres de synthèse des compositions isolées sont regroupés dans le tableau (III-1).

Tableau II-1: Conditions de synthèse

	Composition	Temps de réaction	Température (°C)	Aspect
<i>Première série</i>	$K_2MgNb_3WP_2O_{17}$	4 jours	850°C	Poudre grise
	$Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$	4 jours	850°C	Poudre grise
	$Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$	4 jours	850°C	Poudre grise
	$K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$	4 jours	850°C	Poudre bleue
<i>Deuxième série</i>	$K_3Mo_3WP_2O_{17}$	3 jours	500°C	Poudre bleu foncé
	$Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$	7 jours	620°C	Poudre marron
	$Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$	7 jours	620°C	Poudre noire
	$As_2Mo_3WP_2O_{20}$	3 jours	650°C	Poudre noire
	$As_2Mo_3WP_2O_{18}$	3 jours	650°C	Poudre noire

Le cycle thermique expérimental de la 2ème étape de la synthèse des composés de la première série est présenté sur la figure (II-2) suivante :

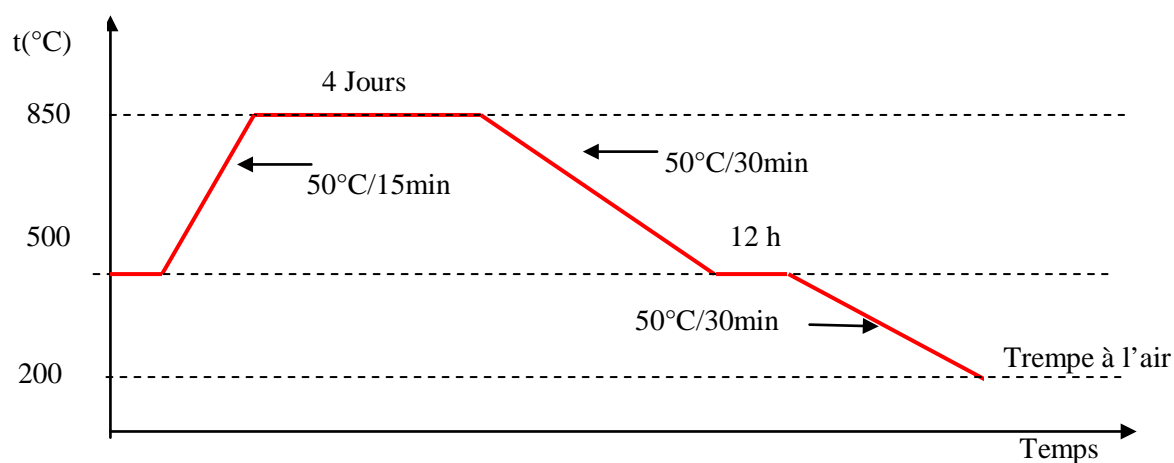


Figure II-2: Cycle thermique de la synthèse des composés $A_2MgNb_3WP_2O_{17}$ (A : K, Rb et Cs) et $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$.

SECONDE PARTIE

SUBSTITUTION EN SITE

D'INSERTION DANS LA MATRICE

$[\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}]^{3-}$

II-2- Substitution dans les sites d'insertions du composé $K_3Nb_3WP_2O_{17}$

II-2-1-Microanalyse par Microscopie Électronique à Balayage, analyse EDS

Les spectres EDS des compositions nominales $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$, $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$ et $Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$ représentés dans les figures de (II-3 à II-6) respectivement, montrent la présence de tous les éléments dans les poudres polycristallines (Tableau II-2).

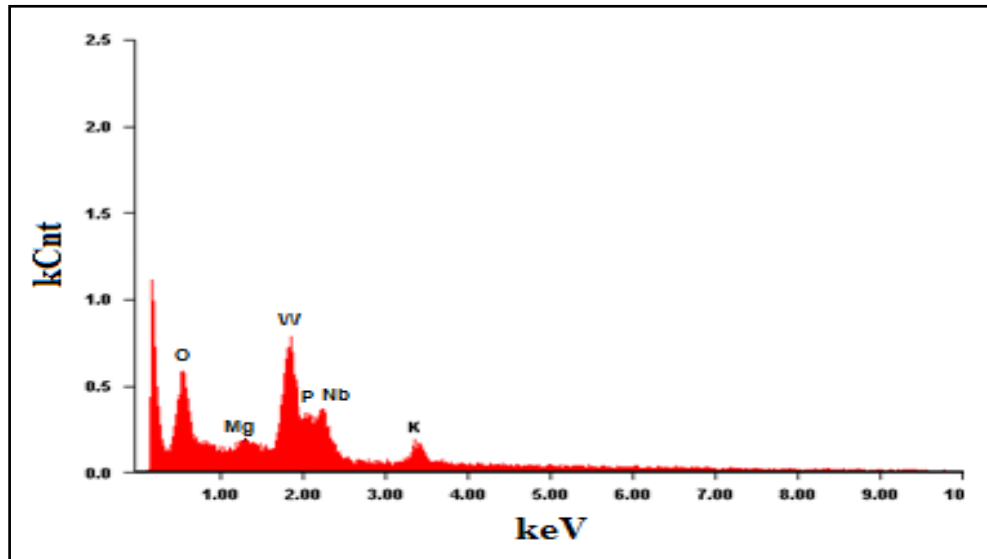


Figure II-3: Spectre EDS du composé $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$

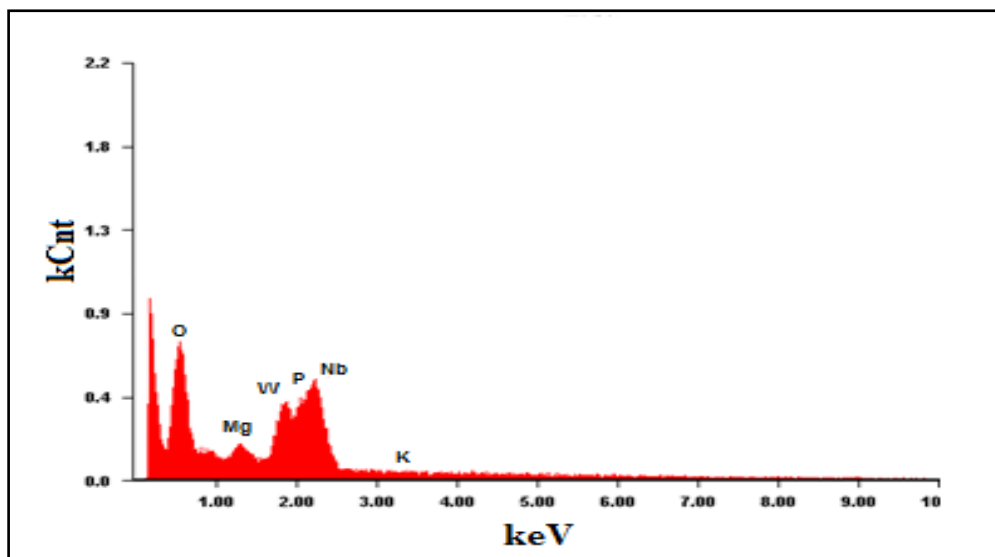


Figure II-4 : Spectre EDS du composé $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$

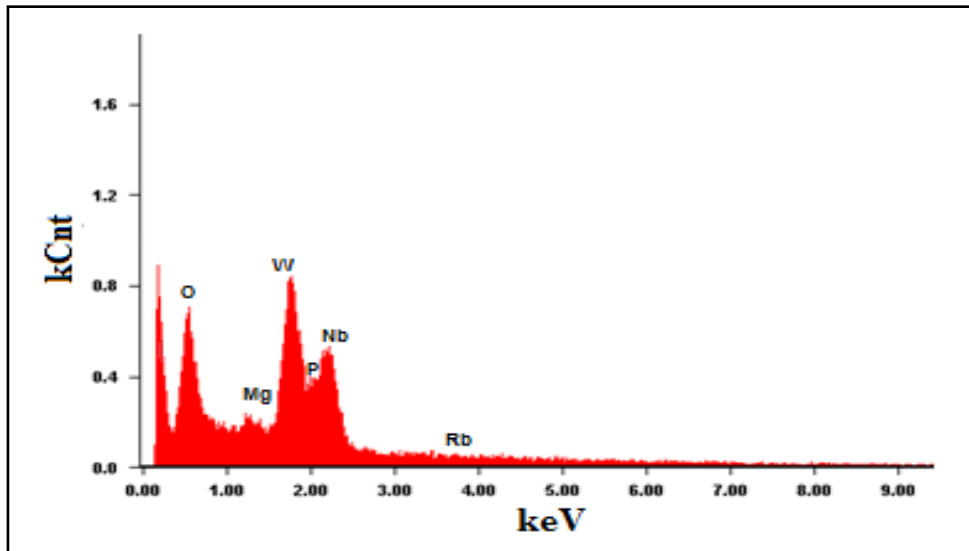


Figure II-5 : Spectre EDS du composé Rb₂MgNb₃WP₂O₁₇

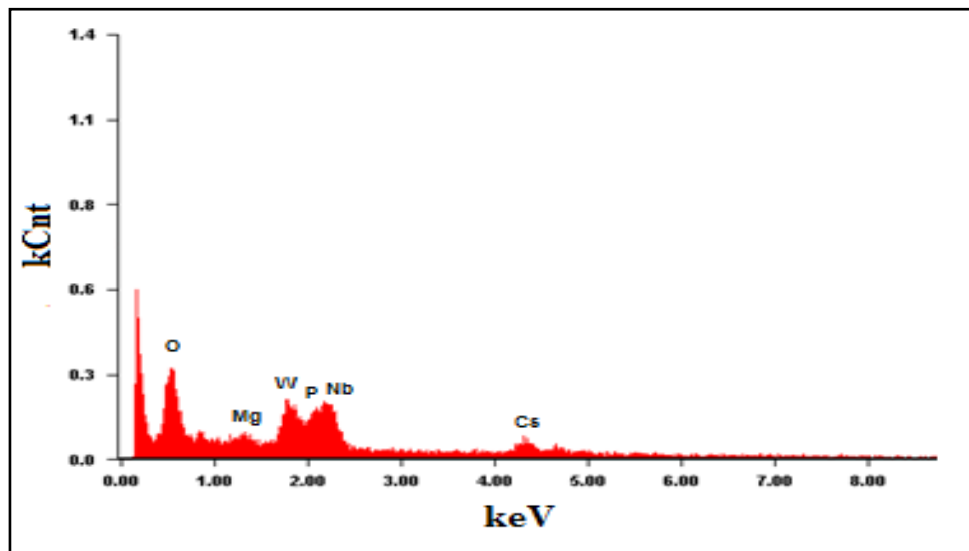


Figure II-6 : Spectre EDS du composé et Cs₂MgNb₃WP₂O₁₇

Tableau II-2 : Les résultats de microanalyse par EDS

Les phases		Éléments présents							
		K	Rb	Cs	Mg	Nb	W	P	O
K ₂ MgNb ₂ W ₂ P ₂ O ₁₇	wt %	7,10	////	////	7,83	14,75	32,60	13,66	24,04
K ₂ MgNb ₃ WP ₂ O ₁₇		2,70	////	////	9,25	27,08	22,68	22,12	16,14
Rb ₂ MgNb ₃ WP ₂ O ₁₇		////	1,54	////	8,72	19,23	30,64	14,10	25,77
Cs ₂ MgNb ₃ WP ₂ O ₁₇		////	////	1,59	24,43	18,91	14,30	11,12	28,61

Les pourcentages atomiques A_i et les formules associées aux phases obtenues sont donnés dans l'annexe (B).

II-2-2- Caractérisations par diffraction des rayons X

L'enregistrement des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre PW1710 Philips, en utilisant la raie $K_{\alpha_{moy}}$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés entre 5° et 90° en 2θ avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 30 s/pas.

Les diffractogrammes obtenus (**Figures (II-8 à II-11)**) ont été indexés grâce à des programmes adaptés Celref, Chekcel (annexe A) qui nous ont permis de définir le groupe d'espace, les paramètres linéaires, angulaires et le volume de la maille (**Tableau II-3**).

II-2-2-1-Étude radio-cristallographique des phases substituées en insertion

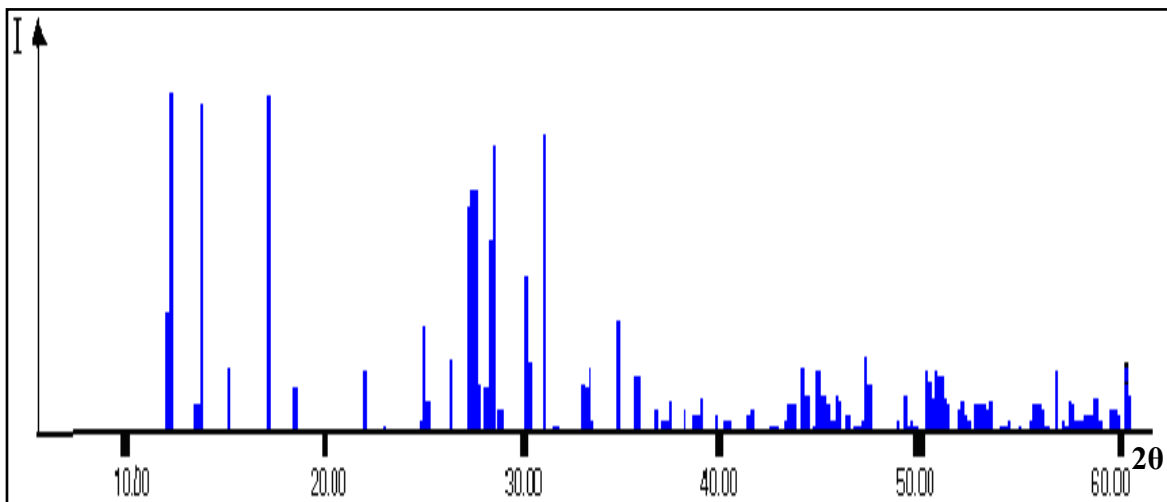


Figure II-7: Diffractogramme simulé de la phase $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ [54]

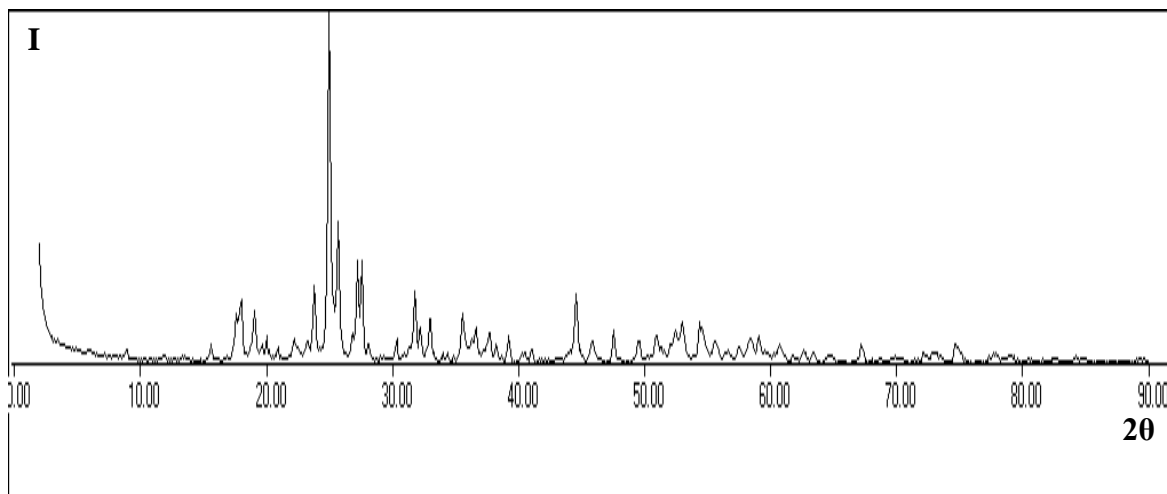


Figure II-8: Diffractogramme de la phase $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$

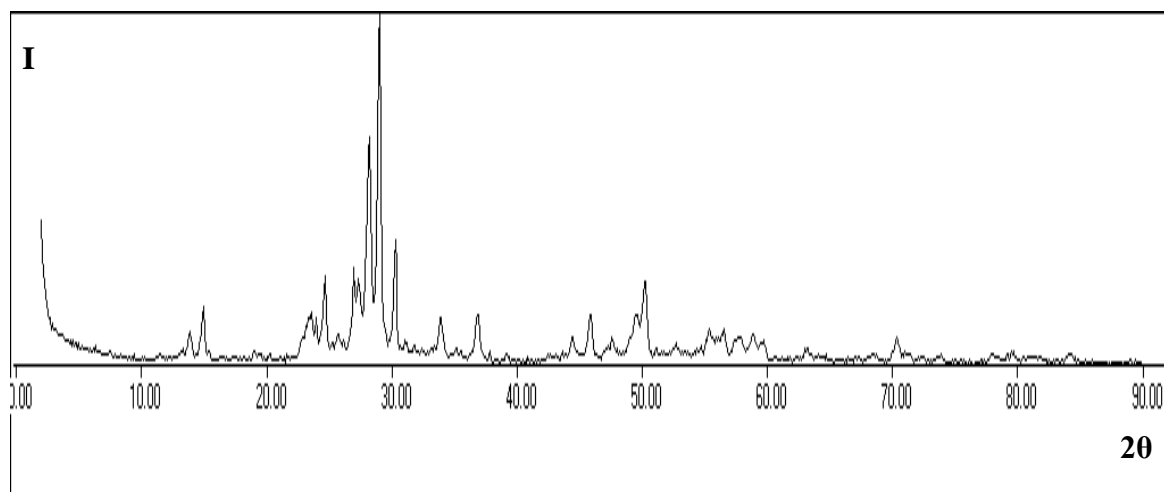


Figure II-9: Diffractogramme de la phase $\text{Rb}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$

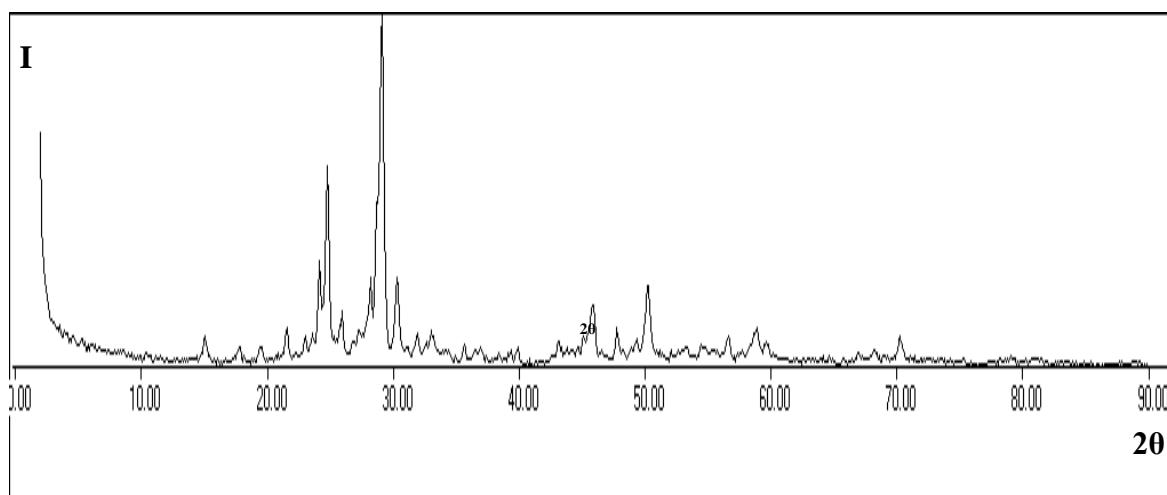


Figure II-10: Diffractogramme de la phase $\text{Cs}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$

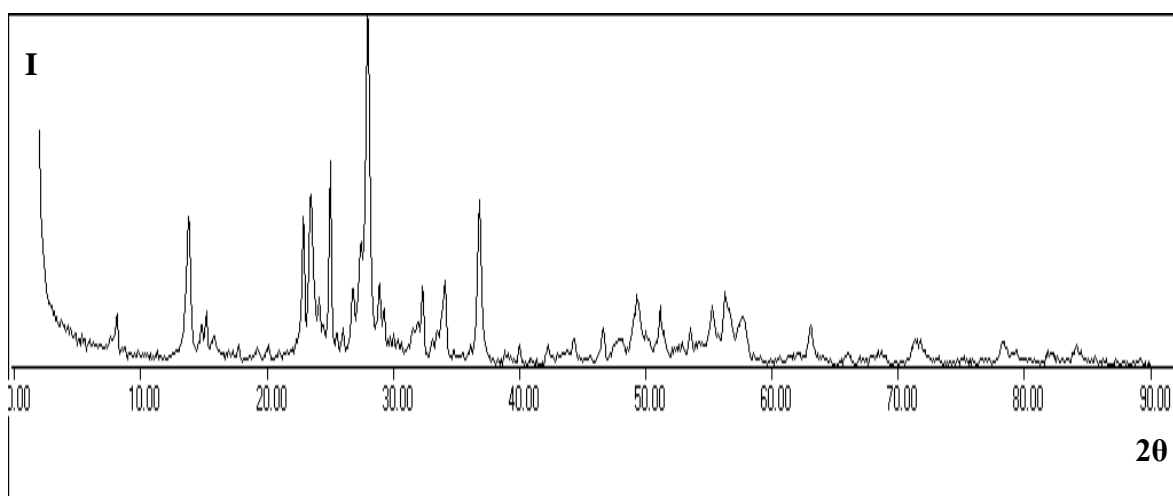


Figure II-11: Diffractogramme de la phase $\text{K}_2\text{MgNb}_2\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$

Tableau II-3: Caractéristiques radio-cristallographiques

Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	GS	$\Delta V/V\%$	R
$K_3Nb_3WP_2O_{17}$ [54]	14,667(2)	14,508(3)	7,179(1)	1527,60(4)	<i>Pnma</i>	////////	0,054
$K_2MgNb_3WP_2O_{17}$	14,664	14,478	7,126	1513,08	<i>Pnma</i>	0,95	0,016
$K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$	14,654	14,511	7,123	1515,90	<i>Pnma</i>	0,76	0,015
$Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$	14,780	14,695	6,983	1516,80	<i>Pnma</i>	0,70	0,015
$Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$	14,896	14,564	6,992	1517,07	<i>Pnma</i>	0,69	0,015

R : facteur de reliabilité, ($R < 0.03$) accepté pour les poudres polycristallines

L'évolution de volume maille des composés $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$ et $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$ sont représentés sur la figure (II-12).

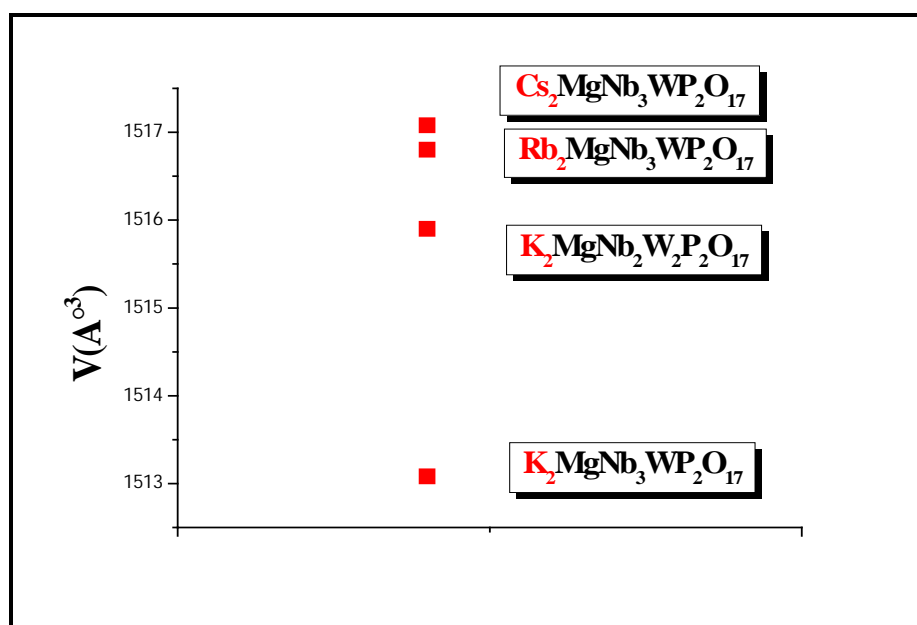


Figure II-12: Évolution des volumes des mailles des composés $A_2MgNb_3WP_2O_{17}$ avec (A : K, Rb et Cs) et $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$

II-2- Mesures électriques et propriétés électriques

La conductivité électrique des phases isolées précédemment a été mesurée selon la technique décrite au chapitre I. Les tracés de l'évolution de la fonction logarithmique de la conductivité électrique (σ) en fonction de ($1000/T$) pour ces phases sont représentés respectivement sur les figures (II-13 à II-16).

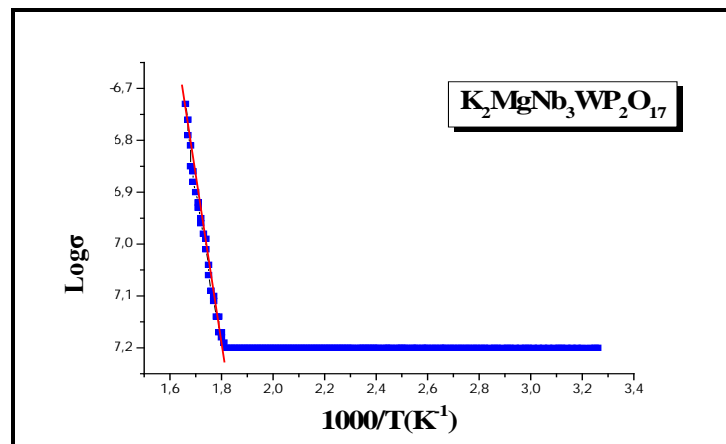


Figure II-13: Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{K}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$

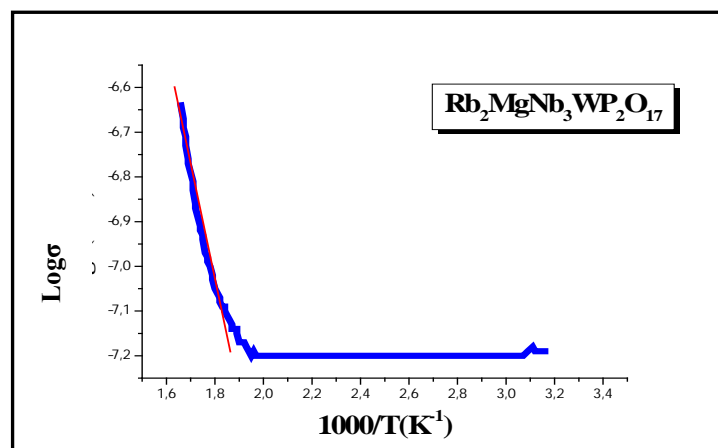


Figure II-14: Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{Rb}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$

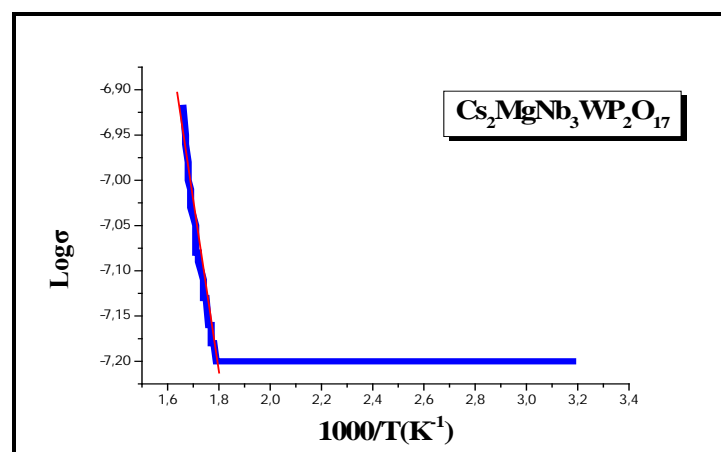


Figure II-15: Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{Cs}_2\text{MgNb}_4\text{WP}_2\text{O}_{17}$

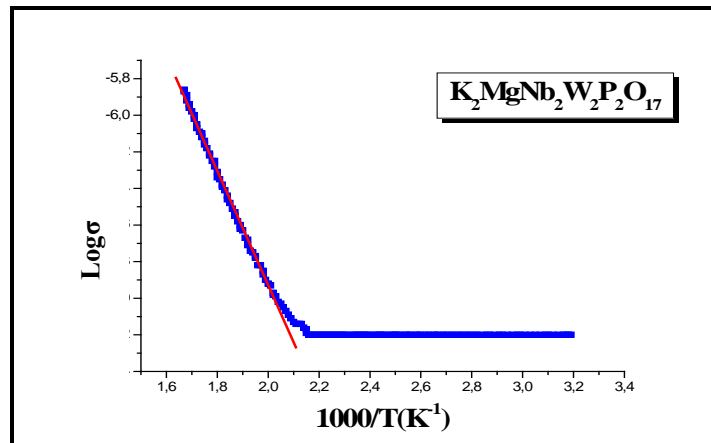


Figure II-16: Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{K}_2\text{MgNb}_2\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$

Les résultats obtenus par les tracés des courbes $\text{Log}\sigma = f(1000/T)$ sont répertoriés dans le tableau (II-4) suivant :

Tableau II-4: Paramètres électriques

Compositions	$\sigma_0(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$\Delta E_\sigma(\text{eV})$	T (K)
$\text{K}_2\text{MgNb}_2\text{W}_2\text{P}_2\text{O}_{17}$	$7,46 \times 10^{-4}$	0,23	440 – 600
$\text{K}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	$7,46 \times 10^{-4}$	0,25	518 – 600
$\text{Rb}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	$8,50 \times 10^{-4}$	0,19	483 – 600
$\text{Cs}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	$7,46 \times 10^{-4}$	0,17	526 – 600

La substitution du potassium par des cations plus volumiques en site d'insertion dans le composé $\text{K}_2\text{MgNb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ diminue les valeurs des énergies d'activation et améliore la conduction électrique de ces composés dans l'intervalle de température (526 – 600°C) diagramme figure (II-17).

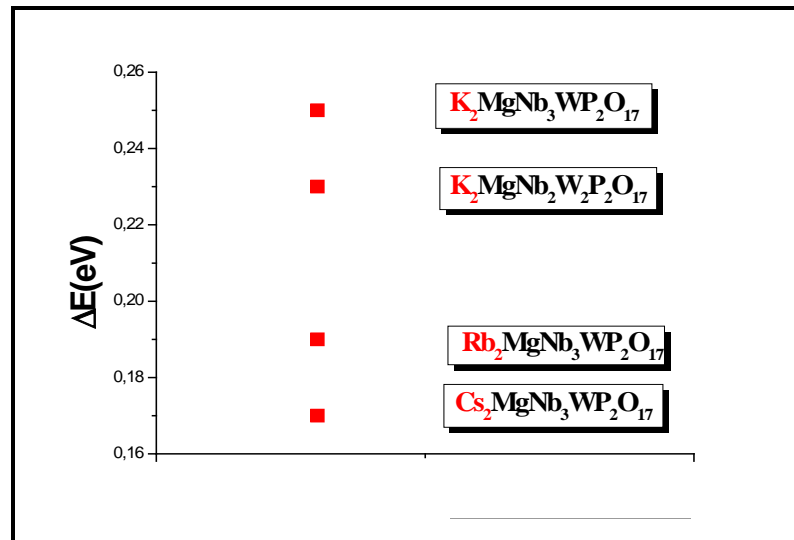


Figure II-17 : Évolution des énergies d'activation des composés $A_2MgNb_3WP_2O_{17}$ avec (A : K, Rb et Cs) et $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$

II-2-4-Discussion

L'analyse semi-quantitative menée par la microscopie électronique à balayage a révélé l'existence de tous les éléments dans les phases $A_2MgNb_3WP_2O_{17}$ (A : K, Rb et Cs), $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$.

Les diffractogrammes de ces phases ont montré que les compositions synthétisées présentent une bonne cristallinité et une basse symétrie.

L'indexation des spectres DRX des composés $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$, $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$ et $Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$ à l'aide des programmes Celref et Checkcel montre l'isotypie attendu avec la phase $K_3Nb_3WP_2O_{17}$.

L'examen du tableau (II-3) révèle :

Le volume de la maille de la phase $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ ne présente pas l'évolution attendue en fonction de la taille du cation inséré, elle traduit un effet contraire, ceci est probablement liée à la polarisation de la liaison A—O dans les tunnels et à la valence mixte des cations en site octaédrique [55].

Une augmentation relative du volume de la maille des phases réduites de la figure (II-12) est en accord avec la taille des alcalins insérés.

L'évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour ces phases synthétisés suit la loi d'Arrhenius comme le montre les tracés (Figure (II-13 à II-16)), et leurs confère un

comportement semi-conducteur dans des intervalles de températures (550K - 600K) (**Tableau II-4**) où l'énergie d'activation varie de 0,17 à 0,25 eV.

L'évolution de la fonction logarithmique de la conductivité (σ) en fonction de l'inverse de la température ($10^3/T$) du composé $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$ montre un meilleur comportement semi-conducteur avec une énergie d'activation de 0,23 eV dans la gamme de température (480K–600K) que son homologue $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$, ceci est probablement dû à la substitution couplée sur les sites d'insertion et octaédrique dans le composé $K_3Nb_3WP_2O_{17}$.

TROISIEME PARTIE

SUBSTITUTION COUPLÉE

EN SITES D'INSERTION ET

OCTAÉDRIQUE DANS LA MATRICE

$[\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}]^{3-}$

II-3-Substitution simultanée sur les sites d'insertion et octaédrique

II-3-1 Microanalyse par Microscopie Électronique à Balayage, analyse EDS

Les spectres EDS des compositions nominales $\text{Cs}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$, $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{20}$, $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{18}$ représentés dans les figures (II-18 à II-20) respectivement montrent, la présence de tous les éléments dans les poudres polycristallines et les traces d'impuretés non pas été détectées (Tableau II-5).

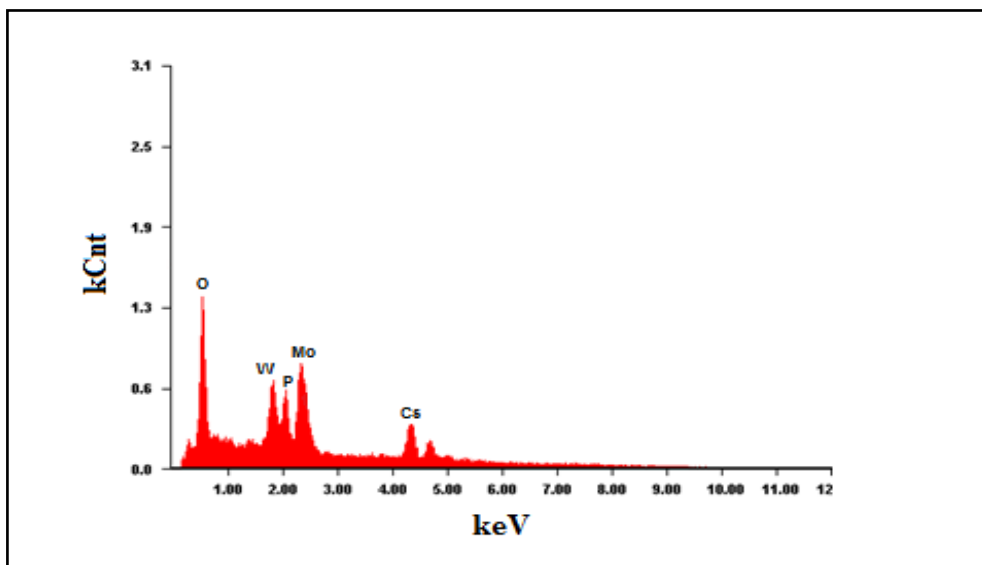


Figure II-18: Spectre EDS du composé $\text{Cs}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$

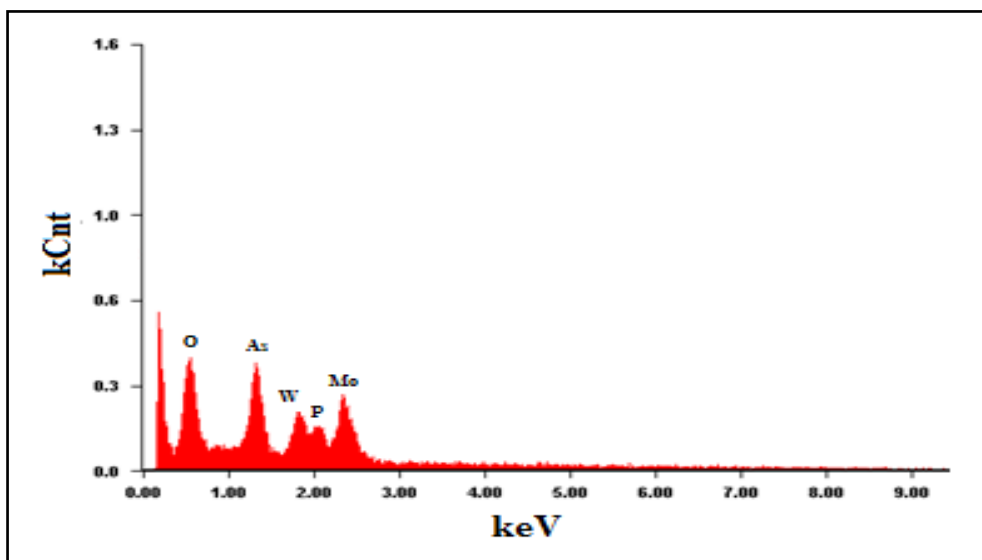


Figure II-19: Spectre EDS du composé $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{20}$

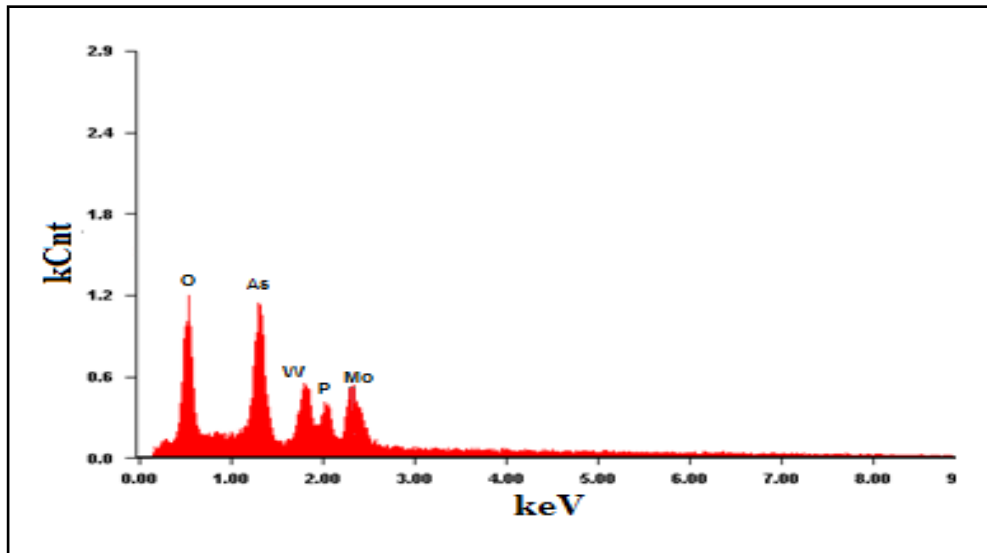


Figure II-20: Spectre EDS du composé $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{18}$

Le tableau (II-5) rassemble les pourcentages massiques de chaque élément présent des compositions analysées.

Tableau II-5 : Les résultats de microanalyse par EDS

Les phases		Éléments présents					
		Cs	As	Mo	W	P	O
$\text{Cs}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	wt %	9,40	////	21,25	18,11	15,74	35,43
$\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{20}$		////	27,02	19,30	14,48	10,23	28,95
$\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{18}$		////	31,09	13,32	9,50	10,21	31,31

Les pourcentages atomiques et les formules associés sont donnés dans l'annexe (B)

II-3-2- Étude radio-cristallographique des phases en substitution combinée

Les diffractogrammes des compositions nominales $K_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$, $As_2Mo_3WP_2O_{20}$ et $As_2Mo_3WP_2O_{18}$ ont été enregistrés dans les conditions similaires et exploités avec les mêmes types de programmes (annexe A), représentés respectivement sur les figures (II-21 à II-25) :

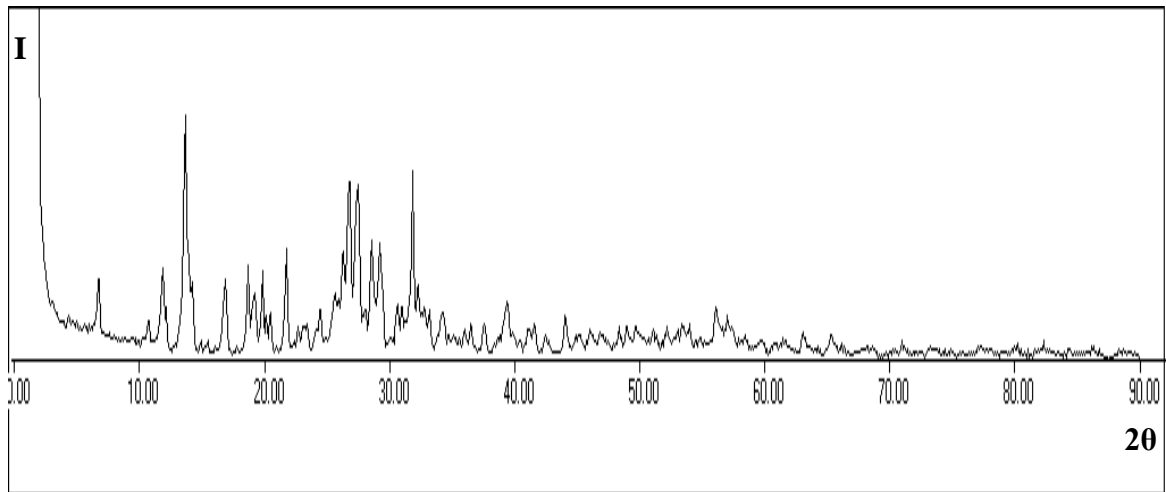


Figure II-21: Diffractogramme de la phase $K_3Mo_3WP_2O_{17}$

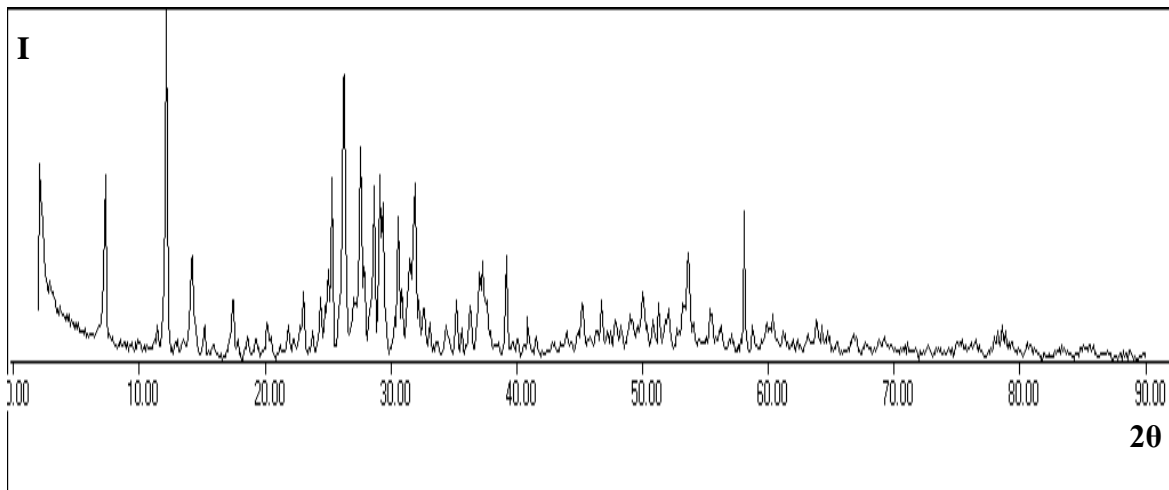


Figure II-22: Diffractogramme de la phase $Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$

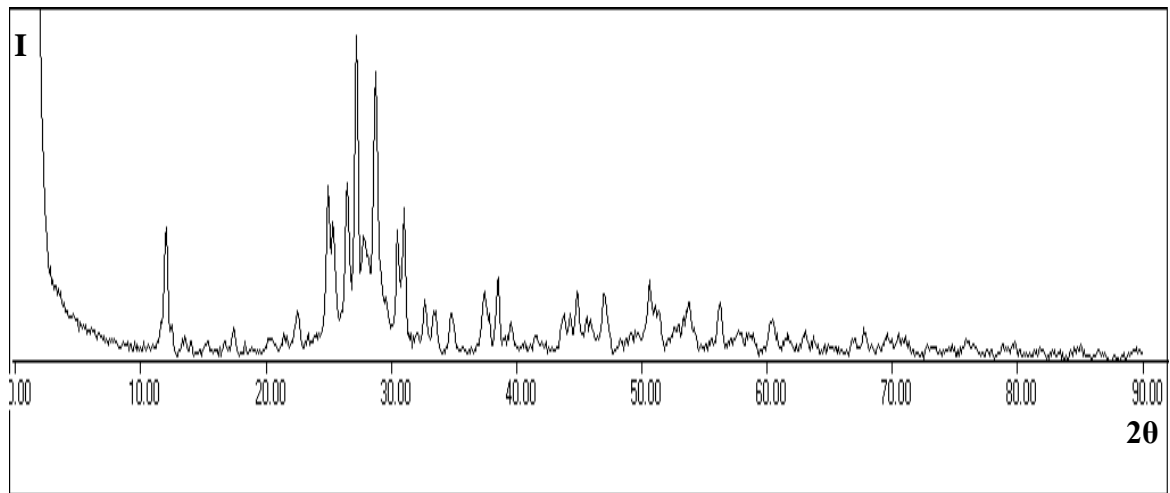


Figure II-23: Diffractogramme de la phase $\text{Cs}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$

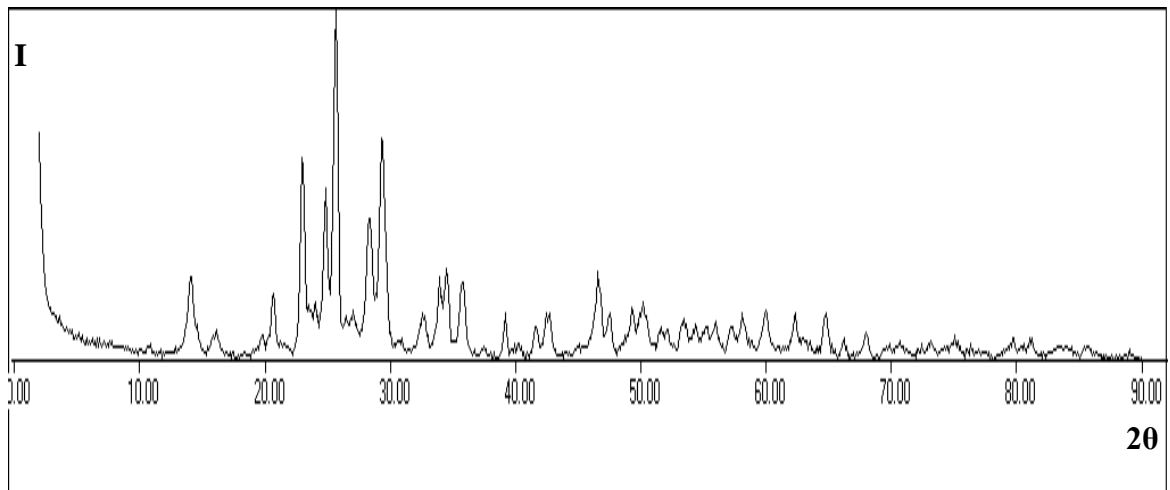


Figure II-24: Diffractogramme de la phase $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{20}$

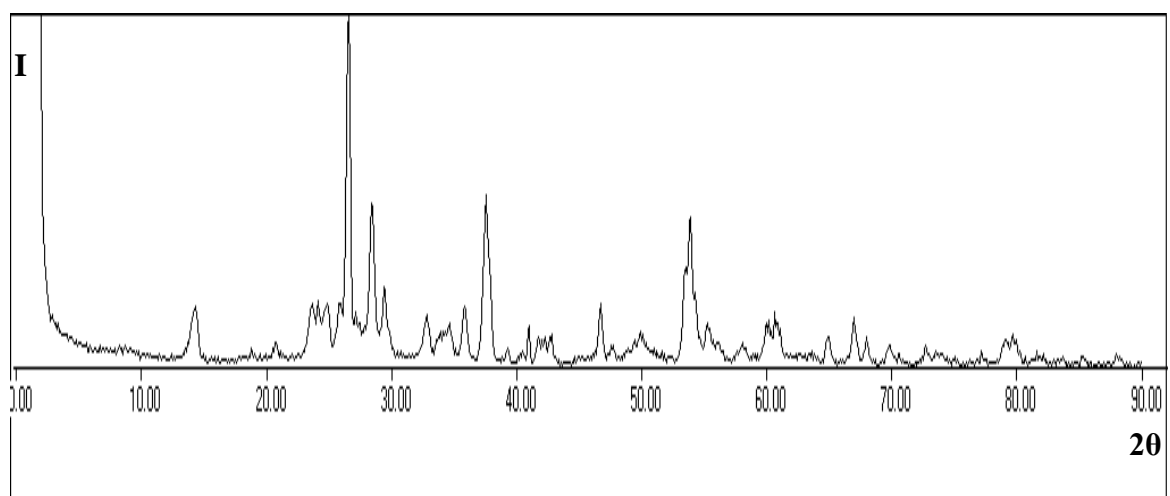


Figure II-25: Diffractogramme de la phase $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{18}$

L'exploitation de ces spectres nous a permis d'extraire les caractéristiques radio-cristallographiques regroupés dans le tableau (II-6).

Tableau II-6: Caractéristiques radio-cristallographiques.

Compositions	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	GS	$\Delta V/V$ %	R
$K_3Nb_3WP_2O_{17}$ [54]	14,667(2)	14,508(3)	7,179(1)	///////	1527,6(4)	$Pnma$	///////	0,054
$K_3Mo_3WP_2O_{17}$	14,659	14,516	7,168	///////	1525,5	$Pnma$	0,13	0,016
$Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$	14,659	14,525	7,189	///////	1531,0	$Pnma$	0,22	0,019
$Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$	14,694	14,484	7,224	///////	1537,7	$Pnma$	0,66	0,015
$As_2Mo_3WP_2O_{20}$	14,666	14,571	7,160	91,75	1529,6	$P2_1/m$	0,10	0,010
$As_2Mo_3WP_2O_{18}$	14,669	14,505	7,180	91,98	1527,0	$P2_1/m$	0,09	0,010

R : facteur de reliabilité

L'évolution de volume maille des composés $K_3Nb_3WP_2O_{17}$, $Rb_3Nb_3WP_2O_{17}$ et $Cs_3Nb_3WP_2O_{17}$ sont représentés sur la figure (II-26).

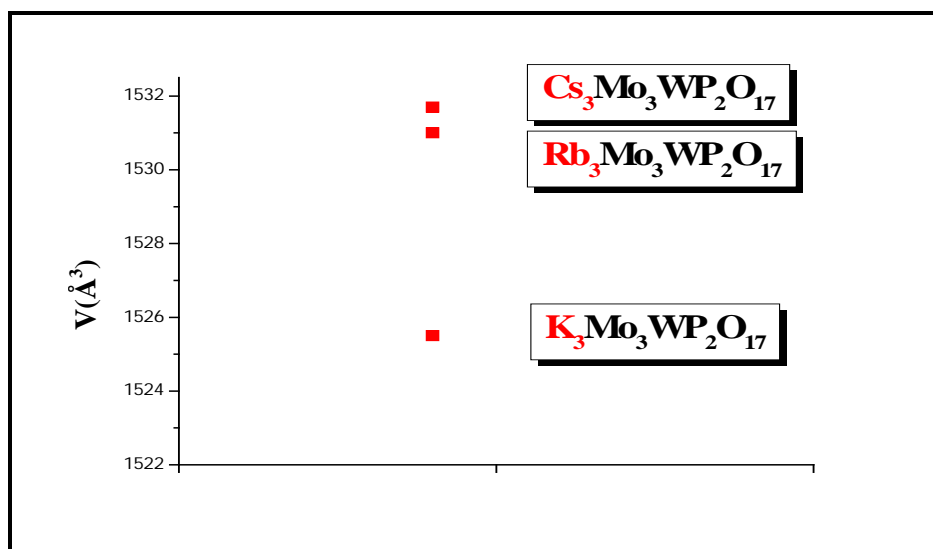


Figure II-26: Évolution des volumes des mailles des phases $A_3Mo_3WP_2O_{17}$ (A : K, Rb et Cs)

II-3-3- Mesures électriques et propriétés électriques

La conductivité électrique des phases isolées précédemment a été mesurée selon la technique décrite au chapitre I. Les tracés de l'évolution de la fonction logarithmique

de la conductivité électrique (σ) en fonction de ($1000/T$) pour ces phases sont représentés respectivement sur les figures (II-27 à II-31).

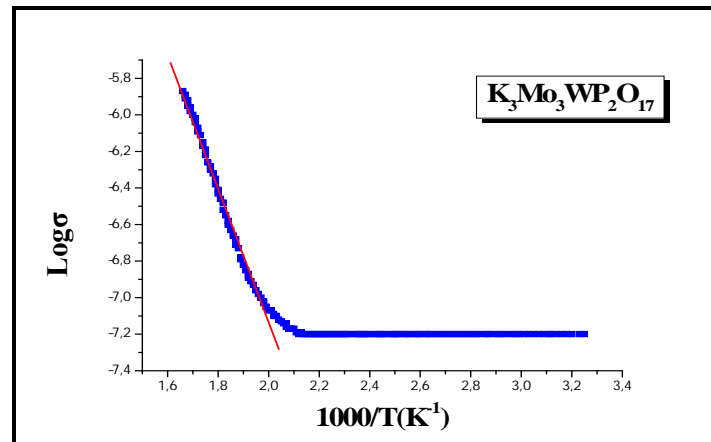


Figure II-27: Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{K}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$

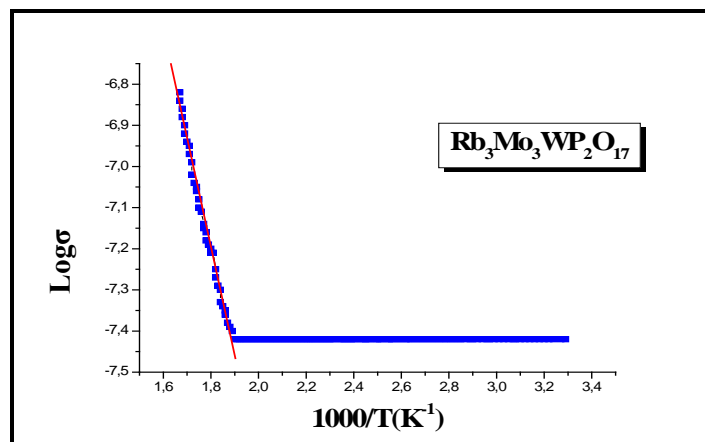


Figure II-28: Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{Rb}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$

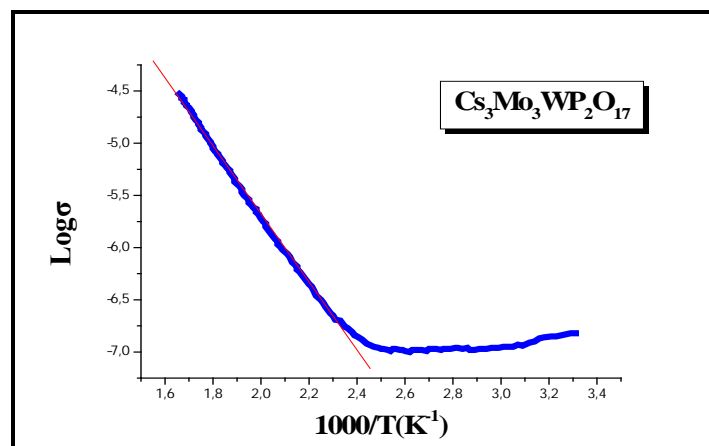


Figure II-29: Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{Cs}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$

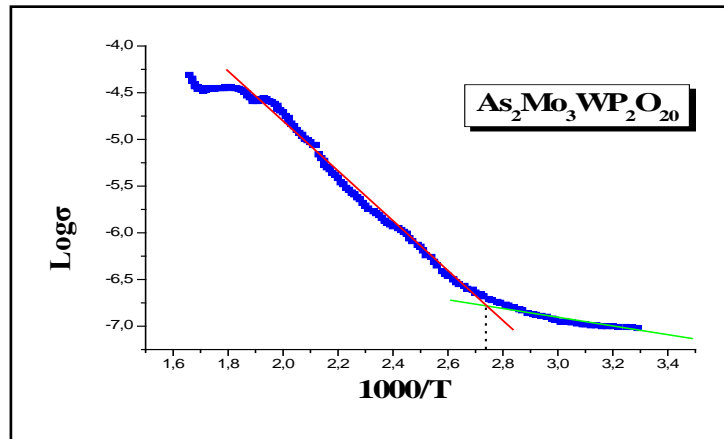


Figure II-30 : Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{20}$

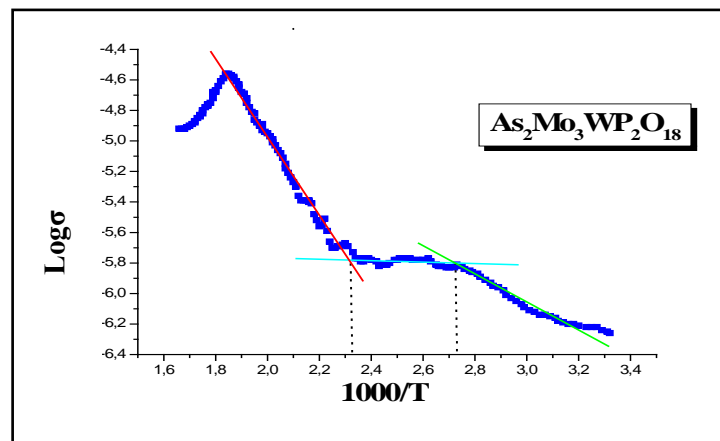


Figure II-31: Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{18}$

Les résultats obtenus par les tracés des courbes $\text{Log}\sigma = f(1000/T)$ sont répertoriés dans le tableau (II-7) suivant :

Tableau II-7: Paramètres électriques

Compositions	$\sigma_0(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	ΔE_σ (eV)	Intervalle T (K)
$\text{K}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	$7,46 \times 10^{-4}$	0,29	470 – 600
$\text{Rb}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	$6,00 \times 10^{-4}$	0,17	480 – 600
$\text{Cs}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	$1,09 \times 10^{-3}$	0,20	450 – 600
$\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{20}$	$1,02 \times 10^{-3}$	0,05– 0,22	333 – 370– 526
$\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{18}$	$1,91 \times 10^{-3}$	0,08– 0,21	323 – 370/ 435– 555

La diminution de la charge globale des métaux de transition abaissé l'énergie d'activation dans ces composés dans l'intervalle de températures (370– 600K) et améliore la conduction électrique diagramme figure(II-32).

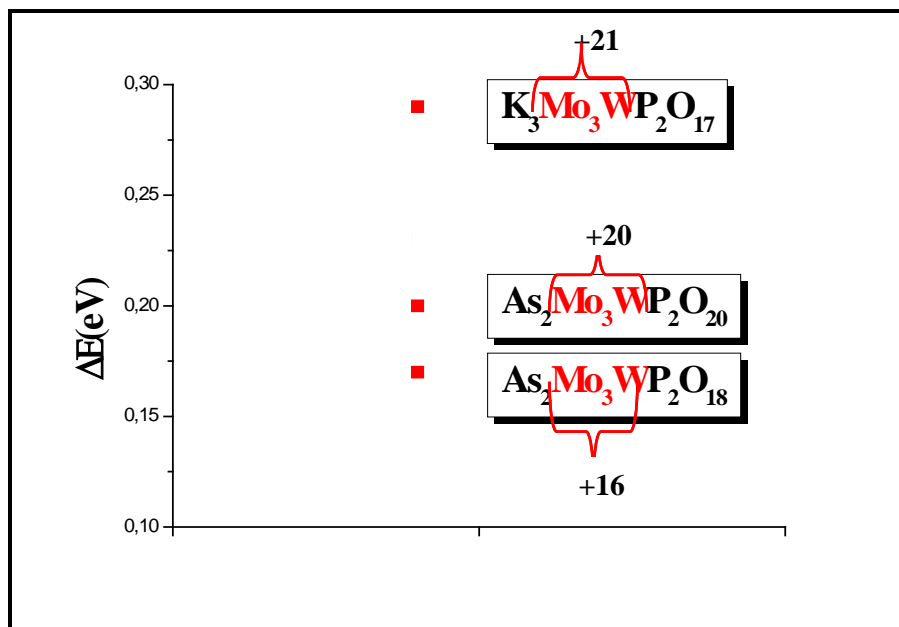


Figure II-32: Énergie d'activation en fonction de l'effet de diminution de la charge globale des métaux de transitions

II-3-4- Discussion

L'analyse semi-quantitative menée par la microscopie électronique à balayage a révélé l'existence de tous les éléments dans les phases $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$, $As_2Mo_3WP_2O_{20}$ et $As_2Mo_3WP_2O_{18}$ (Tableau II-5).

La substitution couplée du niobium par le molybdène en site octaédrique et du potassium par le césium, le rubidium et l'arsenic en sites d'insertion dans le composé $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ a permis d'isoler un nombre important des phases: $K_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$, $As_2Mo_3WP_2O_{20}$ et $As_2Mo_3WP_2O_{18}$.

Les diffractogrammes de ces phases ont montré que toutes ces compositions synthétisées présentent une bonne cristallinité et une basse symétrie.

L'indexation des spectres DRX des composés $K_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$ à l'aide des programmes Celref et Checkcel montre l'isotypie attendue avec la phase $K_3Nb_3WP_2O_{17}$.

L'indexation à l'aide du programme Celref des spectres DRX des composés $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{20}$ et $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{18}$ n'a pas abouti dans le groupe d'espace $Pnma$. Nous avons alors effectué une recherche d'une nouvelle maille à l'aide programme Chekcel, le groupe spatial $P2_1/m$ et $P2_1/c$ a indexé tous les raies observées.

La substitution du potassium par l'arsenic dans la charpente $[\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}]^{3-}$ a dû entraîné un basculement des polyèdres lié à la perte de symétrie de la maille qui passe au mode monoclinique, cette déformation est confirmée par la diminution de l'énergie d'activation de ces composés [24], [56-58].

L'examen du tableau (II-6) révèle :

Une diminution de volume de la maille des composés isotypes $\text{K}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ par rapport à la maille de la phase $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$, Cette diminution est liée à la substitution du niobium par le molybdène en site octaédrique.

Une augmentation de volume de la maille des composés isotypes $\text{K}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$, $\text{Rb}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ et $\text{Cs}_3\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ (Figure II-26) est liée directement à la taille des cations alcalin en insertion plus volumique que l'ion potassium.

L'évolution du volume de la maille pour ces différentes compositions est fonction de la taille des ions en insertion dans les tunnels et en sites octaédriques.

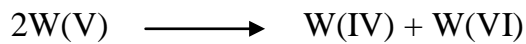
L'évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $(1000/T)$ pour ces phases synthétisées suit la loi d'Arrhenius comme le montre les tracés (Figure (II-27 à II-31)) et leur confère un comportement semi-conducteur dans les intervalles de températures étudiés (Tableau II-7).

La diminution des valeurs des énergies d'activation est liée à la diminution de la charge globale des métaux de transition dans la charpente anionique $[\text{Mo}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}]^{3-}$, ce qui améliore considérablement les propriétés semi-conductrices de ces composés (Figure II-32).

L'introduction de l'arsenic dans les tunnels de la charpente affecte le comportement électrique du matériau et induit deux comportements liés à la variation de pente. On observe un comportement semi-conducteur différent à basse température (domaine 323 – 370 K) et à haute température (domaine 370 – 555 K).

Ces comportements influent sur le phénomène de transport. En effet, deux valeurs de l'énergie d'activation E_a , déterminées selon la loi d'Arrhenius, des pentes des fragments de droites de la figure (II-30) donnent 0,05 eV à $T < 370$ K et 0,2 eV à $T > 370$ K (0,08 eV à $T < 370$ K et 0,2 eV à $T > 435$ K pour la figure (II-31)).

Ce comportement anormal peut-être lié, d'une part à deux facteurs majoritaires qui affectent la résistivité électronique : la densité de charge et la mobilité des transporteurs [59] et d'autre part à une transition de phase à basse température, selon nous elle est due à une dismutation [60] du Mo(V) en Mo(IV) et Mo(VI) et/ou du W(V) en W(IV) et W(VI) suivant les réactions de dismutation :



La propagation de la conduction électronique dans les tunnels de la charpente anionique est également envisageable par le caractère semi-métallique de l'arsenic inséré qui polarise d'avantage la liaison As—O comme en témoigne la perte de symétrie de la charpente qui passe du mode orthorhombique au mode monoclinique.

Le caractère semi-conducteur à l'ambient peut être un facteur potentiel à la conception de composé électronique.

Chapitre

III

**SYNTHÈSE ET CARACTERISATIONS DE
NOUVEAUX COMPOSÉS ARSENIATES**

III-1- Rappel structural sur le composé de formulation $K_4Nb_8P_5O_{34}$

La structure du composé $K_4Nb_8P_5O_{34}$ [61] est formée de chaînes infinies $[NbO_3]_\infty$ jointes entre elles par des tétraèdres PO_4 isolés formant ainsi des couches $[Nb_3P_2O_{13}]_\infty$

La projection de cette structure suivant l'axe b montre que cette charpente délimite trois sortes de tunnels parallèles à l'axe b où se loge les cations K^+ , tunnel type pentagonal, type hexagonal et le troisième type peut être comparé à celui observé dans la structure pérovskite.

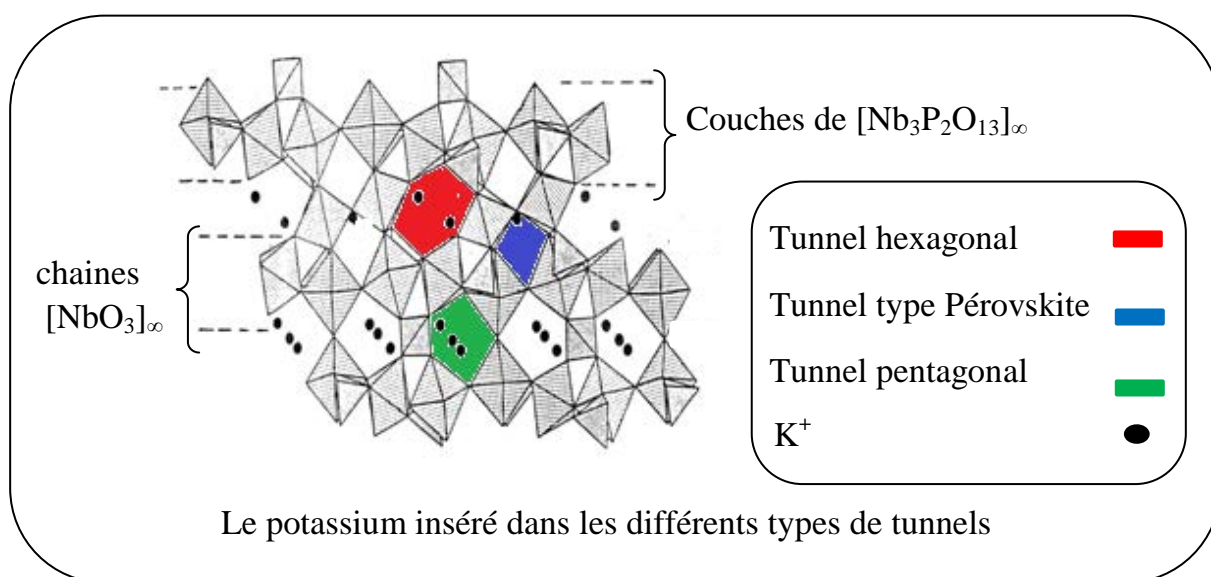


Figure III-1 :Projection de la structure $K_4Nb_8P_5O_{34}$ selon l'axe b [61]

III-2-Synthèse des poudres

Le but visé est l'élaboration de composés dérivés de la famille de bronzes de potassium $[K_xNb_6P_4O_{26}]_mNb_2PO_8$. La méthode de transport en phase vapeur en tube scellé a été utilisée à partir d'un mélange en proportions stœchiométriques selon les réactions suivantes :

- $3/2As_2O_5 + 5NH_4H_2PO_4 + 5MoO_3 + Mo \rightarrow As_3Mo_6P_5O_{35} + 15/2 H_2O + 5NH_3$
- $3/2As_2O_5 + 5NH_4H_2PO_4 + 4MoO_3 + 2Mo \rightarrow As_3Mo_6P_5O_{32} + 15/2 H_2O + 5NH_3$

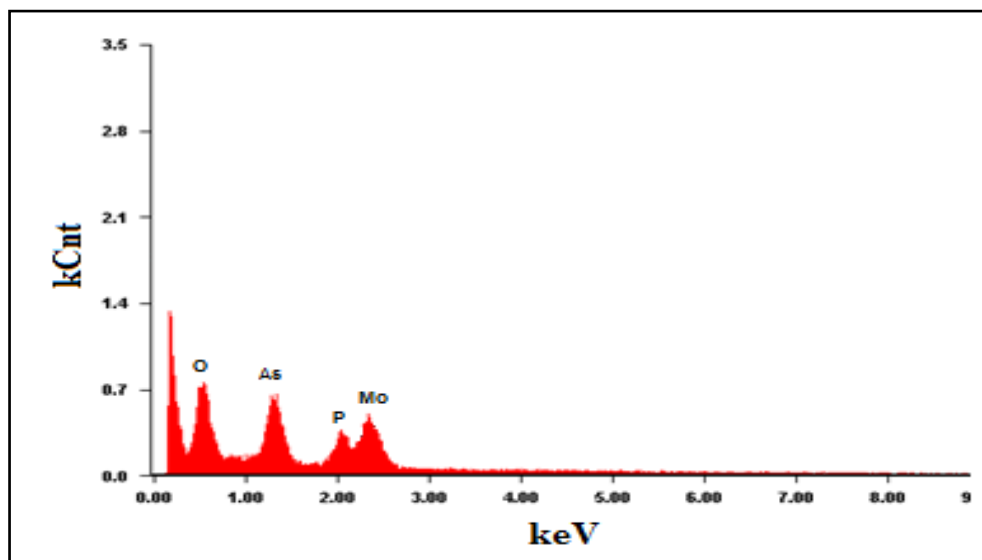
Les paramètres de synthèse des compositions isolées sont regroupés dans le tableau (III-1).

Tableau III-1: Conditions de synthèse

Composition	Temps de réaction	Température (°C)	Aspect
As ₃ Mo ₆ P ₅ O ₃₅	3 jours	520°C	Poudre Gris-bleu
As ₃ Mo ₆ P ₅ O ₃₂	5 jours	650°C	Poudre noire

III-3- Microanalyse par Microscopie Électronique à Balayage, analyse EDS

Le spectre EDS de la phase As₃Mo₆P₅O₃₅ illustré dans la figure (III-2) montre la présence de tous les éléments dans la poudre polycristalline.

**Figure III-2 :** Spectre EDS du composé As₃Mo₆P₅O₃₅

Le tableau (III-2) rassemble les pourcentages massiques de chaque élément présent dans la composition As₃Mo₆P₅O₃₅.

Tableau III-2: Résultats de microanalyse par EDS pour de la phase As₃Mo₆P₅O₃₅

Phase		Éléments présents			
		As	Mo	P	O
As ₃ Mo ₆ P ₅ O ₃₅	w _t %	5,42	36,20	26,69	31,67

III-4-Étude radio-cristallographique sur poudre

Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée pour les composés $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$ et $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$ sur un diffractomètre de poudre PW1710 Philips muni d'une anticathode de cuivre avec un rayonnement monochromatique de longueur d'onde $K_{\alpha_{\text{moy}}} = 1,5418\text{\AA}$. L'enregistrement a été effectué sur un domaine angulaire en 2θ compris entre 5° et 90° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 30 secondes.

Les spectres sont représentés respectivement sur les figures (III-3 à III-6).

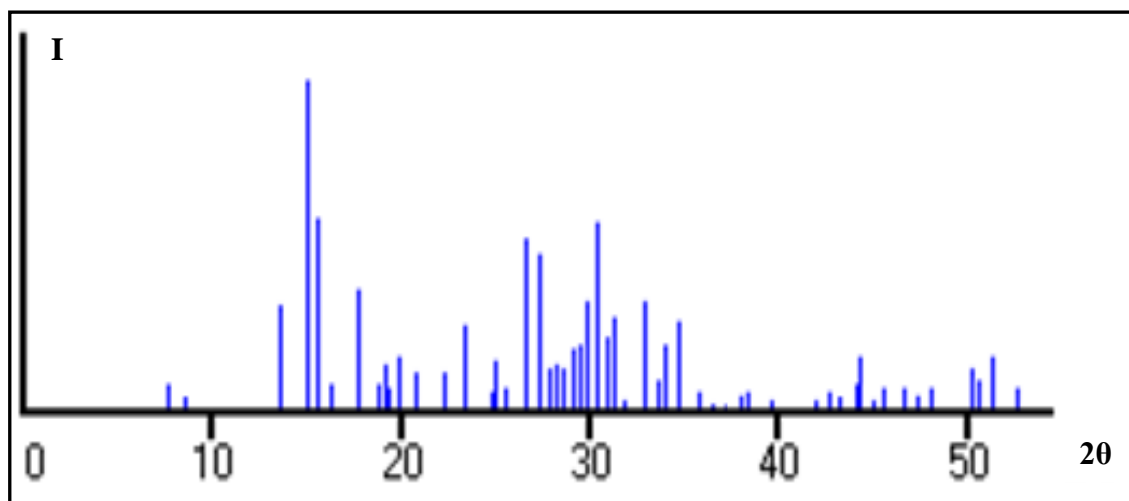


Figure III-3: Spectre simulé de phase $\text{K}_4\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$ [62]

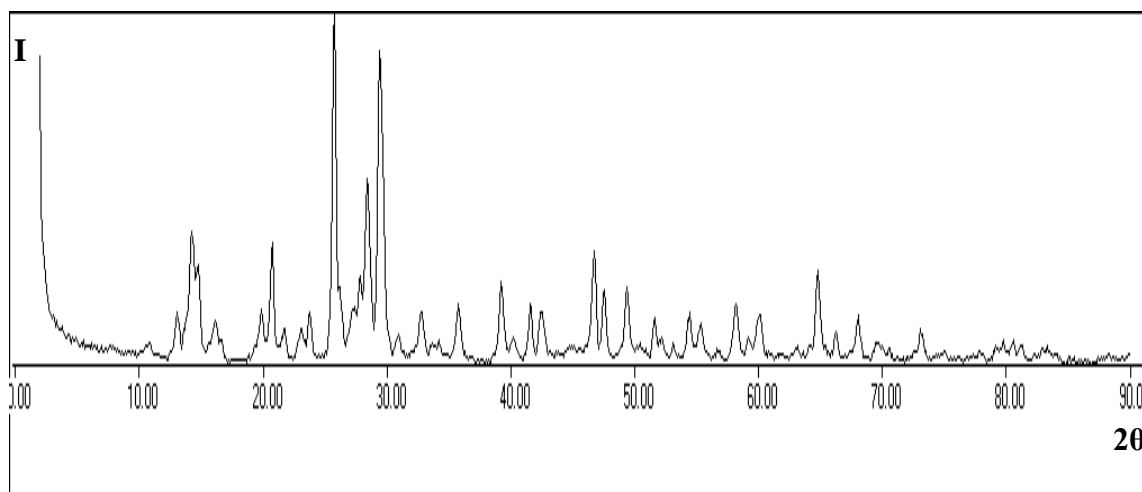


Figure III-4: Diffractogramme de la phase $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$

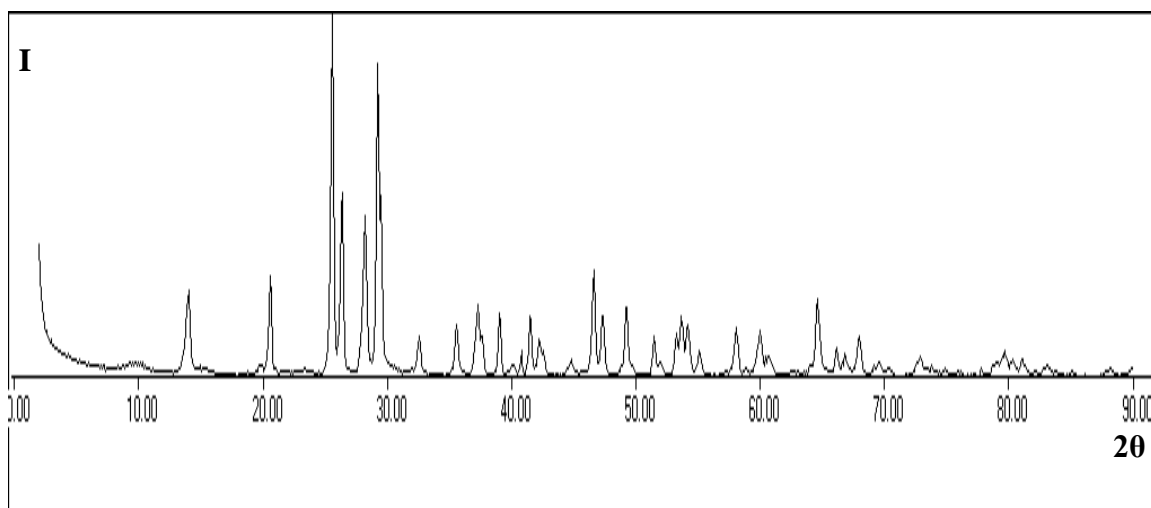


Figure III-5: Diffractogramme de la phase $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$

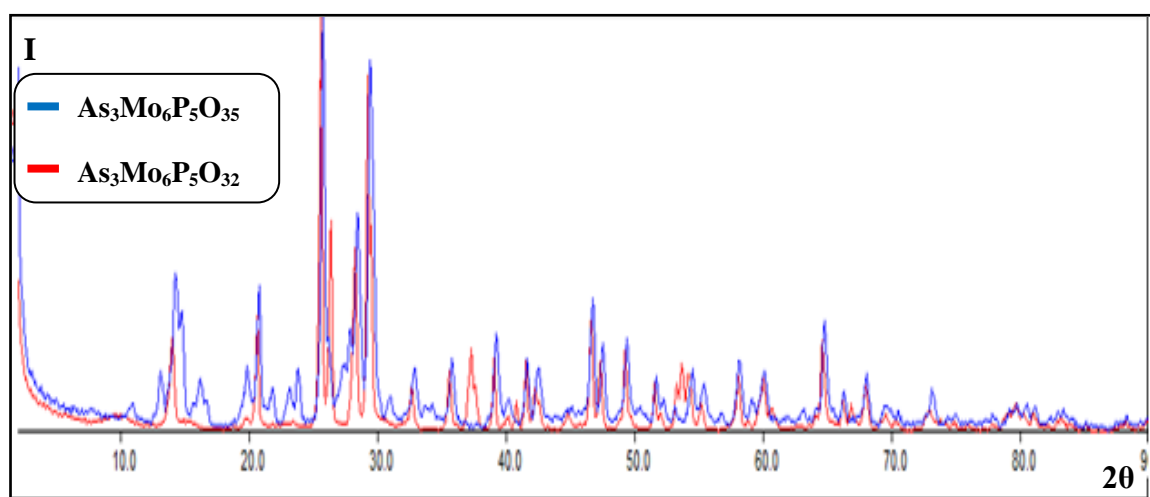


Figure III-6: Superposition des diffractogrammes des phases $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$ et $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$

Les diffractogrammes des poudres ont été indexés à partir de la structure du composé $\text{K}_4\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$ tiré de la base de données « PDF2 » [63]. Les paramètres de maille sont affinés à partir de la collecte du diffractomètre de poudre et des programmes appropriés Celref, Chekcel. Les caractéristiques radio-cristallographiques des deux phases isolées sont rassemblées dans le tableau (III-3) suivant :

Tableau III-3: Caractéristiques radio-cristallographiques

Compositions nominales	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	GS	$\Delta V/V\%$	R
$K_4Nb_8P_5O_{34}$ [61]	13,904(6)	6,453(3)	20,640(1)	125,05(1)	1516,0(3)	$P2/c$	///////	0,029
$As_3Mo_6P_5O_{35}$	13,884	6,456	20,678	125,43	1510,5	$P2_1/m$	0,36	0,018
$As_3Mo_6P_5O_{32}$	13,883	6,464	20,645	125,46	1509,2	$P2_1/m$	0,40	0,016

III-5- Mesures électriques

La conductivité électrique des phases $As_3Mo_6P_5O_{35}$ et $As_3Mo_6P_5O_{32}$ est mesurée à l'aide d'un multimètre (GWINSTR GDM-8255A) dans la gamme de températures (300 - 600K°) sur une pastille de 1 à 1,5 mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre sous une pression de 10 kPa.

Les tracés de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour les phases $As_3Mo_6P_5O_{35}$ et $As_3Mo_6P_5O_{32}$ est leur présentation comparative sont représentés respectivement sur les figures (III-7 à III-9).

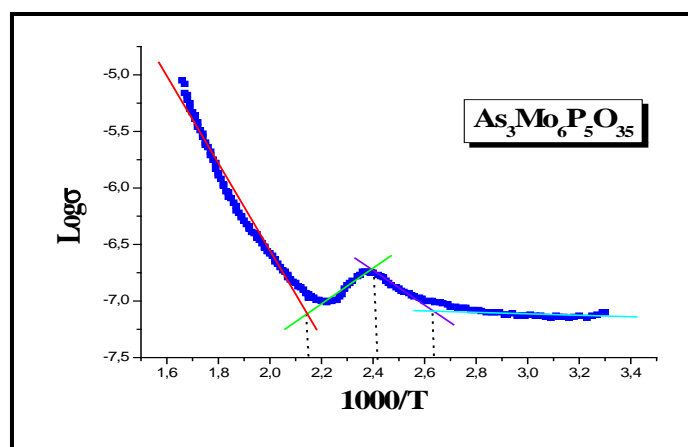


Figure III-7:Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $As_3Mo_6P_5O_{35}$

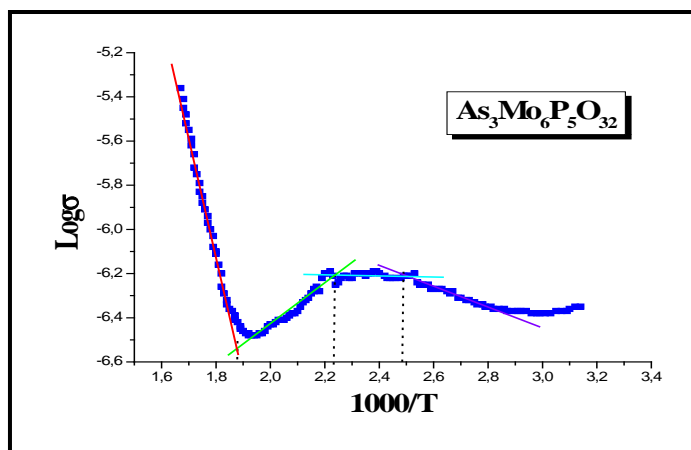


Figure III-8: Évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour la phase $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$

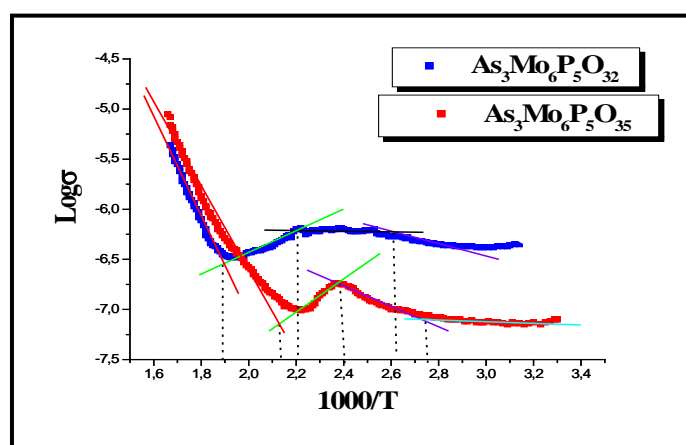


Figure III-9: Présentation comparative de l'évolution de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $1000/T$ pour les phases $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$ et $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$.

Les résultats obtenus par les tracés des courbes $\text{Log}\sigma = f(1000/T)$ sont répertoriés dans le tableau (III-4) suivant :

Tableau III-4: Paramètres électriques des composés $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$ et $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$

Compositions	$\sigma_0(\Omega.\text{Cm})^{-1}$	$\Delta E_\sigma(\text{eV})$	Intervalle T(K)
$\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$	$8,25 \times 10^{-4}$	0,02 – -0,07 – 0,32	323 – 385 / 417 – 476 – 600
$\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$	$1,91 \times 10^{-3}$	0,02 – -0,05 – 0,34	333 – 435 – 526 – 600

III-6- Discussion

L'analyse semi-quantitative menée par la microscopie électronique à balayage a révélé l'existence de tous les éléments dans la phase $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$ (**Tableau III-2**).

Les diffractogrammes des phases $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$ et $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$ montrent que les compositions synthétisées présentent une bonne cristallinité et une basse symétrie.

Une recherche d'une maille dans la base de données « PDF2 » nous a proposé la maille de composé $\text{K}_4\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$ [61] qui a été convenable pour nos affinements.

Une recherche de groupe d'espace pour les composés $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$ et $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$ à l'aide du programme Chekcel a conduit au groupe spatial ($P2_1/m$) qui indexe toutes les raies observées. Les composés $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$, $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$ isolés représentent probablement de nouvelles phases.

Une diminution de volume des phases $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{35}$ et $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$ est probablement liée à la taille du molybdène et de l'arsenic (**Tableau III-3**).

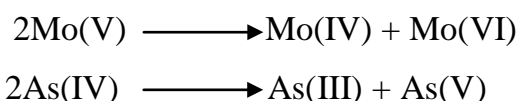
La superposition des deux diffractogrammes (**Figure III-6**) nous suggère que ces composés représentent probablement une même phase.

La conductivité des composés synthétisés suit la loi d'Arrhenius dans les domaines de températures considérés comme le montre les tracés (**Figure III-7**) et (**Figure III-8**) et leur confère un comportement semi-conducteur (**Tableau III-4**).

On retrouve le comportement anormal en plus prononcé de l'effet électronique induit par la présence de l'arsenic en insertion.

On observe un comportement semi-conducteur très affirmé à basse température, ceci peut s'avérer un potentiel pour ces matériaux comme substrat à la fabrication de composés électroniques à l'ambient.

En plus de la dismutation du molybdène, de Mo(V) en Mo(VI) et Mo(IV), une dismutation de l'arsenic est envisageable de As(IV) en As(III) et As(V) selon les mécanismes :



CONCLUSION

CONCLUSION

Dans le cadre de ce mémoire nous avons synthétisé et isolé de nouveaux composés phosphates et arsénates de métaux de transition à valence mixte. Ces composés ont été caractérisés par des techniques physico-chimiques telles que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Diffraction des Rayons X (DRX) et la résistivité.

Les principaux résultats obtenus sont :

- La méthode de transport en phase vapeur en tube scellé nous a permis d'isoler des phases réduites, bien cristallisées et homogènes. Ces phases possèdent un caractère semi-conducteur, leurs énergies d'activation calculées sont comparable à celles donner pour des composés à charpente de même type [61] et [64].
- La diffraction des rayons X montre l'isotypie attendue des composés synthétisés : $K_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Rb_3Mo_3WP_2O_{17}$, $Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$, $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$, $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$, $Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$ et $Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$ avec la phase $K_3Nb_3WP_2O_{17}$.
- La taille des cages et tunnels de la charpente $[Mo_3WP_2O_{17}]^{3-}$ est un facteur potentiel pour l'insertion de cations plus gros que le potassium.
- Le caractère semi-conducteur dans le système $A_3M_3WP_2O_{17}$ dépend de la nature du cation inséré, du taux d'insertion et des effets induis dans la charpente.
- L'élaboration de nouvelles compositions $As_3Mo_6P_5O_{35}$, $As_3Mo_6P_5O_{32}$ qui s'indexent dans le groupe d'espace $P2_1/m$.
- L'introduction de l'arsenic dans la charpente induit un comportement semi-conducteur anormal qui peut s'avérer, à l'ambient, un facteur potentiel pour l'élaboration de composés électroniques.
- Ce travail sera complété par,
 - Des mesures de propriétés de transport pour :
 - vérifier la reproductibilité des mesures électriques des matériaux à Comportements anormaux.
 - tester le degré d'ouverture de la charpente anionique.
 - expliquer l'effet de l'arsenic sur la charpente anionique.
 - une étude sur monocristal des phases $As_3Mo_6P_5O_{35}$, $As_3Mo_6P_5O_{32}$ pour confirmer l'hypothèse du groupe d'espace et leur structure.

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] A. Elhaidouri, J. Durand et L. Cot, *Mat. Res. Bull* **25** (1990) 1193-1202.
- [2] G. D. Stucky, M. L. F. Phillips et T. E. Gier, *Chem. Mater* **1** (5) (1989) 492-509.
- [3] T. Nakagawa, T. Matsumoto, V. Chani et T. Fukuda, *Acta Cryst* **C55** (1999) 1391-1393.
- [4] W. T. A. Harrison et M. L. F. Phillips, *Chem. Mater* **11** (1999) 3555-3560.
- [5] M. Roth, M. Tseitlin et N. Angert, *Optical Materials* **28** (2006) 71-76.
- [6] M. Roth et M. Tseitlin, *J. Crystal Growth* **312** (2010) 1059-1064.
- [7] M. L. F. Phillips, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, G. V. Kulkarni et J. K. Burdett, *Inorg Chem* **29** (1990) 2158-2163.
- [8] L. Benhamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire et B. Raveau, *Acta Cryst* **C47** (1991) 1138-1141.
- [9] R. Ben Smail, A. Driss et T. Jouini, *Acta Cryst* **C55** (1999) 284-286.
- [10] F. Cora, C. R. A. Catlow et A. D'Ercol, *J. Mol. Catal* **A166** (2001) 87-99.
- [11] F. Cavan, F. Trifiro, *Chem. Rev* **88** (1988) 18.
- [12] C. Subrahmanyam, B. Viswanathan et T. K. Varadajan, *J. Mol. Chem* **223** (2004) 149-153.
- [13] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein et T. E. Gier, *J. Appl. Phys* **47** (1976) 4980-4985
- [14] W. T. A. Harrison, C. S. Liano, T. M. Neouff et G. D. J. Stucky, *J. Solid State Chem* **113** (1994) 367-372.
- [15] C. Arce, C. Araya et R. D. Moor, *J. Oral Res* **2** (3) (2013) 153-157.
- [16] S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, *U. S. Patent* **4** (1982) 310-440.
- [17] J. B. Parise, *J. Chem. Soc, Chem. Commun* (1985) 606-607.
- [18] A. Corma, *Chem. Rev* **97** (1997) 2373-2419.
- [19] L. Smith, A. K. Cheetham, L. Marchese, J. M. Thomas, P. A. Wright, J. Chen et E. Gianotti, *Catal. Lett* **41** (1996) 13-16.
- [20] M. Chakir, A. El. Jazouli et D. Waal, *Materials Research Bulletin* **38** (2003) 1773-1779.
- [21] L. O. Hagman et P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scan* (1968) 22-1822.
- [22] M. E. Arroyo-de Dompablo, V. Amador, M. Alvarez, J. M. Gallardo et F. García-Alvarado, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2625-2628.
- [23] J. M. Montel, M. Veschambre et C. Nicollet, *C. R. Acad.* **318** Série II (1994) 1489-1495.
- [24] G. Costentin, A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin et B. Raveau, *Inorg Chem*, **13** (2) (1993) 77-101.
- [25] A. Hussain, *Acta Chem Scand* **A32** (1978) 479.
- [26] A. Leclaire, J. C. Monier et B. Raveau, *J. Solid State Chem* **59** (1985) 301-305.
- [27] B. B. Friaa, H. Boughzala et T. Jouini, *J. Solid State Chem* **173** (2003) 273-279.
- [28] A. Leclaire, M. M. Borel, J. Chardon et B. Raveau, *J. Solid State Chem* **128** (1997) 215-219.
- [29] J. D. Bierlein et H. Vanherzeele, *J. Opt. Soc. Am* **B6** (4) (1989) 622.
- [30] J. P. Giroult, M. Goreau, Ph. Labbé et B. Raveau, *Acta Cryst*, **B37** (1981) 2139.
- [31] A. Benmoussa, Ph. Labbé, D. Groult et B. Raveau, *J. Solid State Chem* **44** (1982) 318.
- [32] D. Mezaoui, Thèse de Doctorat, USTHB (1998).
- [33] D. E. C. Cobridge. *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Amsterdam, Elsevier (1974).
- [34] R. C. Haushalter et L. Amundi, *Chem. Mater* (1992) 4-31.
- [35] D. Guyomard, C. Pagnaux, J. J. Zah-Letho, A. et Y. Piffard, *J. Solid State Chem* **90** (1999) 367-372.
- [36] L. Benhamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire et B. Raveau, *J. Solid State Chem* **101** (1992) 154-160.
- [37] W. T. A. Harrison, C. S. Liano, T. M. Neouff et G. D. J. Stucky, *J. Solid State Chem* **113** (1994) 367-372.
- [38] R. Belhouas, Thèse de Magister, USTHB (2007).
- [39] X. Xun, S. Uma, A. Yokochi et A. W. Sleight, *J. Solid State Chem* **167** (2002) 245-248.
- [40] J. M. Winand, A. Rulmont et P. Tarte, *J. Solid State Chem* **87** (1990) 83-94.
- [41] J. E. Iglesias, A. Castro, R. Enjalbert et J. Galy, *J. Solid State Sciences* **6** (2004) 799-808.

- [42] F. Ait Medjber, Thèse de Magister, U.S.T.H.B (2011).
- [43] G-Z Liu, J-G. Wang et Li-Ya. Wang, *Inorg Chem. Commun* **14** (2011) 1279-1282.
- [44] S. Belkhiri, D. Mezaoui et T. Roisnel, *Acta Cryst. E* (2012) 1600-5368.
- [45] H. Hamadi, M. F. Zid et A. Driss, *Acta Cryst. E* (2012) 1600-5368.
- [46] www.lrmh/html/principemeb.htm.
- [47] www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html.
- [48] A. Boultif et D. Louer, *J. Appl. Cryst* **24** (1991) 987-993.
- [49] D. Louer, *Natl Inst. Stand. Techno, Spec. Publ* 846 (1992) 92-104.
- [50] Altermat et Brown, *Acta Cryst* **A34** (1987) 125-130.
- [51] J. Laugier et B. Bochu, *Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Institut National de Physique de Grenoble (INPG)* (2002).
- [52] www-crimat.ensicaen.fr/spip.php/article154.
- [53] M. Goudil et M. A. Benhacine, Thèse de Master, U.S.T.H.B (2014).
- [54] F. Berrah, D. Mezaoui, A. Guendon, M. M. Borel, A. Leclaire, J. Prowst et B. Raveau, *Chem. Mater* **10** (1998) 569-571.
- [55] D. Khedimi, Thèse de magister, Université d'Alger (1993).
- [56] P. Roussel, O. Pérez et Ph. Labbé, *Acta Cryst* **B57** (2001) 603-632.
- [57] P. Foury, P. Roussel, D. Groult et J. P. Pouger, *Synthetic Metals* **103** (1999) 2624-2627.
- [58] B. Raveau, M. M. Borel, A. Leclaire et A. Grandin, *J. Modern Physics* **B7** (23, 24) (1993) 4109-4143.
- [59] N. M. Olekhovich, A. N. Salak, A. V. Pushkarev, Yu. V. Radynsh, N. P. Vyshatko, D. D. Khalyayavin et V. M. Ferreira, *physics solid state* **S1** (3) (2009).
- [60] J. Xu, T. Enge, K. V. Ramanujachary, P. Hhn, M. Greenblatt, *J. Solid state Chem* **125** (1996) 192-199.
- [61] A. Bennabas, Thèse doctorat, Université de Caen (France) (1993).
- [62] A. Leclaire, A. Benebbas, M. Borel et B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg Chem* **29** (1992) 473.
- [63] The International Center for Diffraction Data ICSD. PDF2.
- [64] H. Kaddour, Thèse de Magister, U.S.T.H.B (2010).
- [65] R. D. Shannon, *Acta. Cryst* **A32** (1976) 751.

ANNEXES

ANNEXE (A)

Tableau 01 : Indexation de $K_2MgNb_3W_2O_{17}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I
2	1	0	13,5300	13,5378	-0,0078	2	4	1	3	45,9302	45,9585	-0,0283	6
1	1	1	15,1300	15,1183	0,0117	7	4	5	2	47,4700	47,4589	0,0111	8
2	0	1	17,3740	17,3547	0,0193	18	4	3	3	49,4833	49,4729	0,0104	9
0	3	1	22,2587	22,2491	0,0096	7	7	1	2	50,9760	50,9644	0,0116	23
4	0	0	24,2500	24,2798	-0,0298	5	4	6	2	52,1400	52,1401	-0,0001	5
0	0	2	24,9963	24,9934	0,0029	100	1	8	1	52,5300	52,5485	-0,0185	9
3	2	1	25,3000	25,2911	0,0089	77	2	2	4	54,5143	54,5054	0,0089	13
4	0	1	27,3514	27,3598	-0,0084	17	7	5	1	55,6863	55,6726	0,0137	7
4	1	1	28,0600	28,0588	0,0012	5	4	0	4	57,5000	57,5224	-0,0224	4
2	4	1	30,2823	30,2616	0,0207	9	3	3	4	58,3600	58,3570	0,0030	7
1	3	2	31,8254	31,8117	0,0137	23	6	7	0	58,4298	58,4606	-0,0308	9
5	0	1	33,0497	33,0301	0,0196	16	7	1	3	59,1394	59,1529	-0,0135	8
3	4	1	33,3000	33,2703	0,0297	3	4	6	3	60,2300	60,2196	0,0104	3
3	2	2	33,5000	33,4969	0,0031	2	2	7	3	60,7270	60,7061	0,0209	6
1	5	1	33,9900	33,9756	0,0144	3	9	0	2	62,6950	62,7050	-0,0100	3
2	5	1	35,6500	35,6403	0,0097	14	4	4	4	63,4870	63,4979	-0,0109	3
6	0	0	36,7650	36,7758	-0,0108	12	6	0	4	64,7606	64,7600	0,0006	3
2	4	2	37,5000	37,4861	0,0139	6	2	10	1	67,2054	67,2113	-0,0059	6
6	0	1	38,9800	38,9610	0,0190	8	8	8	1	74,9300	74,9410	-0,0110	6
0	3	3	42,4200	42,4169	0,0031	1	3	8	4	77,7073	77,7194	-0,0121	3
5	3	2	44,1700	44,1839	-0,0139	4	8	8	2	79,0973	79,0717	0,0256	3
3	5	2	44,3850	44,3718	0,0132	25							

Tableau 02 : Indexation de $\text{Rb}_2\text{MgNb}_3\text{W}_2\text{O}_{17}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I
2	0	0	12,0000	11,9769	0,0231	3	5	6	1	50,0861	50,1048	-0,0187	24
2	0	1	17,4800	17,4743	0,0057	2	8	0	1	51,1800	51,1472	0,0328	5
1	2	1	18,5500	18,5299	0,0201	2	6	6	0	52,6852	52,7063	-0,0211	6
0	3	1	22,1800	22,1690	0,0110	2	8	3	1	54,7300	54,7057	0,0243	5
3	1	1	22,8800	22,9073	-0,0273	7	7	5	1	55,1400	55,1571	-0,0171	7
1	3	1	22,9900	22,9812	0,0088	13	5	6	2	55,3676	55,3720	-0,0044	10
4	1	0	24,8400	24,8488	-0,0088	25	9	0	1	57,6706	57,6695	0,0011	8
2	3	1	25,2800	25,2700	0,0100	7	1	4	4	58,8792	58,9088	-0,0296	9
0	0	2	25,5280	25,5139	0,0141	7	7	1	3	59,4200	59,4420	-0,0220	5
1	1	2	26,9300	26,9334	-0,0034	27	1	7	3	59,6083	59,6424	-0,0341	7
4	2	0	27,0041	27,0128	-0,0087	21	8	6	0	63,0300	63,0302	-0,0002	5
4	0	1	27,2900	27,3090	-0,0190	21	1	9	2	63.1846	63.1835	0.0011	5
1	2	2	28,9840	28,9528	0,0312	100	8	1	3	64.7300	64.7367	-0.0067	2
4	3	0	30,2900	30,3018	-0,0118	36	5	9	1	66.8100	66.8176	-0.0076	2
2	3	2	33,7900	33,7811	0,0089	13	2	6	4	67.0500	67.0471	0.0029	2
2	5	1	35,2691	35,2911	-0,0220	3	5	4	4	67.3100	67.3073	0.0027	2
4	4	1	36,8235	36,8254	-0,0019	14	2	1	5	68.6900	68.7012	-0.0112	3
4	5	0	39,1665	39,1677	-0,0012	3	7	1	4	70.2853	70.2600	0.0253	8
2	2	3	42,5300	42,5410	-0,0110	3	3	10	2	72.3700	72.3620	0.0080	2
4	6	0	44,3900	44,3777	0,0123	8	2	4	5	73.7100	73.7005	0.0095	3
1	6	2	45,6750	45,6644	0,0106	14	0	12	0	78.0459	78.0369	0.0090	3
5	4	2	47,2700	47,2854	-0,0154	6	9	8	1	79.5058	79.4856	0.0202	3
4	5	2	47,3400	47,3295	0,0105	8	0	2	6	84.2337	84.2430	-0.0093	3
8	0	0	49,3200	49,3302	-0,0102	10							

Tableau 03 : Indexation de Cs₂MgNb₃W₂O₁₇

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θobs	2θcal	Δ(2θ)	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θobs	2θcal	Δ(2θ)	I
1	0	1	13,9600	13,9928	-0,0328	2	5	2	1	34,9500	34,9821	-0,0321	3
1	1	1	15,2500	15,2643	-0,0143	8	0	4	2	35,6273	35,6041	0,0232	7
2	0	1	17,4100	17,3973	0,0127	6	3	3	2	36,5100	36,4789	0,0311	4
1	2	1	18,5600	18,5751	-0,0151	2	4	4	1	36,8453	36,8422	0,0031	6
2	2	1	21,2800	21,2773	0,0027	4	4	2	2	37,4	37,3827	0,0173	3
2	3	0	21,8500	21,8552	-0,0052	12	1	0	3	39,11	39,1228	-0,0128	4
0	3	1	22,3300	22,2954	0,0346	4	0	3	3	43,07	43,054	0,0160	8
1	3	1	23,0800	23,0909	-0,0109	10	3	2	3	44,7400	44,7229	0,0171	5
4	1	0	24,6879	24,6767	0,0112	62	1	7	1	45,9200	45,9175	0,0025	19
2	3	1	25,3100	25,3363	-0,0263	9	2	4	3	47,9200	47,9292	-0,0092	8
1	0	2	26,1700	26,1845	-0,0145	17	8	1	0	49,3100	49,3432	-0,0332	7
4	2	0	26,8700	26,8916	-0,0216	7	7	0	2	50,1836	50,1913	-0,0077	25
1	1	2	26,9200	26,9032	0,0168	7	1	1	4	53,1348	53,1317	0,0031	6
4	0	1	27,1200	27,131	-0,0110	7	5	3	3	53,3400	53,3606	-0,0206	5
2	4	0	27,2700	27,2654	0,0046	10	6	6	1	54,4800	54,4757	0,0043	6
4	1	1	27,8500	27,8269	0,0231	12	1	6	3	54,9630	54,9686	-0,0056	6
2	0	2	28,2000	28,1998	0,0002	25	7	4	2	56,5900	56,5953	-0,0053	9
3	3	1	28,7400	28,7145	0,0255	46	9	2	1	58,7309	58,7133	0,0176	11
1	2	2	28,9951	28,9599	0,0352	100	6	7	2	64,200	64,1997	0,0003	3
4	3	0	30,2700	30,2495	0,0205	25	10	3	1	67,0700	67,0761	-0,0061	5
2	2	2	30,8000	30,8082	-0,0082	23	2	0	5	68,2137	68,2434	-0,0297	5
3	1	2	31,8964	31,9062	-0,0098	10	3	1	5	70,2528	70,2283	0,0245	8
5	0	1	32,6800	32,6745	0,0055	8	9	2	3	71,0600	71,0471	0,0129	2
3	4	1	33,0784	33,0924	-0,014	10	3	9	3	73,8100	73,8025	0,0075	1
5	1	1	33,2600	33,2646	-0,0046	8	10	7	0	79,0700	79,0686	0,0014	3
4	4	0	34,4400	34,4514	-0,0114	5							

Tableau 04 : Indexation de $K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ _{obs}	2θ _{cal}	Δ(2θ)	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ _{obs}	2θ _{cal}	Δ(2θ)	I
2	1	0	13,5400	13,5383	0,0017	19	2	5	3	51,2251	51,2553	-0,0302	14
1	0	1	13,8100	13,8237	-0,0137	42	8	0	1	51,5000	51,5172	-0,0172	11
0	1	1	13,8800	13,8489	0,0311	40	2	7	2	52,5724	52,5914	-0,0190	5
1	1	1	15,1000	15,1183	-0,0183	14	0	2	4	52,9400	52,9434	-0,0034	5
2	3	0	22,0200	22,0173	0,0027	5	2	8	1	53,6395	53,6232	0,0163	8
3	1	1	22,8900	22,9114	-0,0214	42	3	1	4	55,2472	55,2727	-0,0255	18
0	4	0	24,5000	24,5342	-0,0342	12	8	4	0	56,2800	56,2603	0,0197	21
0	0	2	25,0134	25,0031	0,0103	59	3	2	4	56,4456	56,4453	0,0003	17
1	1	2	26,4900	26,4783	0,0117	22	0	4	4	57,6800	57,6693	0,0107	13
0	2	2	27,9180	27,9079	0,0101	100	5	7	2	60,5800	60,5676	0,0124	3
4	0	1	27,3700	27,3770	-0,0070	27	7	3	3	62,1500	62,1526	-0,0026	4
2	4	0	27,4700	27,4305	0,0395	34	4	8	2	62,8400	62,8336	0,0064	3
3	3	1	28,8600	28,8406	0,0194	22	9	1	2	63,1164	63,1128	0,0036	11
2	4	1	30,2300	30,2206	0,0094	8	9	3	2	65,9634	65,9792	-0,0158	4
3	1	2	31,7000	31,6981	0,0019	10	7	5	3	67,8600	67,8624	-0,0024	3
3	2	2	33,5100	33,4986	0,0114	11	9	4	2	68,4300	68,432	-0,0020	5
1	5	1	33,9200	33,9127	0,0073	22	0	3	5	68,6800	68,6816	-0,0016	4
4	4	0	34,8100	34,8009	0,0091	5	9	6	1	71,0300	71,0328	-0,0028	5
6	0	0	36,8246	36,8021	0,0225	47	4	1	5	71,3250	71,3298	-0,0048	8
1	1	3	38,9421	38,9259	0,0162	3	9	2	3	71,4500	71,4467	0,0033	7
3	4	2	39,9749	39,9925	-0,0176	6	6	7	3	71,7500	71,7376	0,0124	8
2	1	3	40,4100	40,4145	-0,0045	1	12	0	0	78,2974	78,297	0,0004	7
6	3	0	41,4200	41,4162	0,0038	2	10	3	3	79,3500	79,351	-0,0010	5
3	0	3	42,3157	42,3266	-0,0109	6	0	7	5	82,0801	82,0891	-0,0090	4
2	3	3	44,2918	44,2596	0,0322	7	6	9	3	82,3700	82,3687	0,0013	4
6	4	0	44,7600	44,7306	0,0294	3	3	1	6	84,2036	84,1978	0,0058	6
3	3	3	46,5000	46,4881	0,0119	11	11	5	2	84,5300	84,5265	0,0035	4
7	3	1	49,1200	49,1159	0,0041	15	10	7	2	85,6300	85,6293	0,0007	3
3	6	2	49,2250	49,2158	0,0092	19	7	9	3	86,5200	86,5125	0,0075	3
1	5	3	49,9800	50,0175	-0,0375	10							

Tableau 05 : Indexation de $K_3Mo_3W_2O_{17}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I
2	0	0	12,0600	12,0757	-0,0157	20	4	6	0	44,9300	44,9075	0,0225	7
0	2	0	12,1800	12,2000	-0,0200	15	7	0	1	45,1226	45,1060	0,0166	16
1	0	1	13,7265	13,7521	-0,0256	80	4	1	3	45,7500	45,7600	-0,0120	5
2	2	0	17,2100	17,1978	0,0122	3	1	7	1	45,9900	45,9821	0,0079	7
0	3	1	22,1500	22,1669	-0,0169	31	4	2	3	47,0785	47,1009	-0,0224	14
1	3	1	23,0010	22,9924	0,0086	10	6	3	2	48,9000	48,8900	0,0100	9
4	0	0	24,2950	24,2882	0,0068	14	1	5	3	49,8137	49,8186	-0,0049	8
0	4	0	24,5200	24,5400	-0,0203	14	5	5	2	51,1050	51,0888	0,0162	17
1	0	2	25,5852	25,5872	-0,0020	41	8	2	0	51,4200	51,4367	-0,0197	7
4	0	1	27,3594	27,3329	0,0265	100	4	7	1	52,2439	52,2728	-0,0289	17
2	4	0	27,4700	27,434	0,0360	47	8	2	1	53,1100	53,1126	-0,0260	8
1	2	2	28,4600	28,4359	0,0241	17	3	1	4	54,9504	54,9413	0,0091	10
3	0	2	30,9300	30,9436	-0,0136	16	2	3	4	56,1505	56,1555	-0,0050	30
1	3	2	31,6750	31,6627	0,0123	31	6	3	3	57,2041	57,1897	0,0144	19
5	0	1	33,0110	33,0111	-0,0001	21	4	0	4	57,210	57,2259	-0,0159	10
3	4	1	33,2300	33,2016	0,0284	14	2	8	2	58,4042	58,3819	0,0223	15
1	5	1	33,8900	33,8814	0,0086	7	6	6	2	59,6522	59,6552	-0,0030	11
4	1	2	35,5900	35,5794	0,0106	7	5	8	1	61,4850	61,4786	0,0064	5
3	3	2	36,2200	36,2062	0,0138	6	5	6	3	63,2147	63,2318	-0,0171	13
2	4	2	37,3500	37,3387	0,0113	10	6	8	1	65,3669	65,3776	-0,0107	14
2	6	0	39,2250	39,2162	0,0088	17	9	6	1	71,0136	70,9940	0,0196	6
4	3	2	39,8000	39,8124	-0,0124	8	11	2	1	73,4665	73,4455	0,0210	7
6	3	0	41,3862	41,4034	-0,0172	14	10	6	1	77,2284	77,2581	-0,0297	8
4	5	1	41,6400	41,6503	-0,0103	11	6	3	5	80,1087	80,1130	-0,0043	7
1	3	3	42,6709	42,6522	0,0187	9	11	5	2	84,4208	84,4310	-0,0102	7
5	3	2	44,0658	44,0787	-0,0129	26	10	8	1	86,4118	86,4116	0,0002	6

Tableau 06 : Indexation de $\text{Rb}_3\text{Mo}_3\text{W}_2\text{O}_{17}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I
0	2	0	12,1541	12,1884	-0,0343	100	0	6	2	45,1824	45,1538	0,0286	6
2	1	0	13,5400	13,5319	0,0081	7	6	2	2	46,6446	46,6530	-0,0084	7
2	2	0	17,1700	17,1893	-0,0193	6	3	6	2	49,0220	49,0481	-0,0261	17
1	2	1	18,3600	18,3871	-0,0271	2	5	2	3	50,7900	50,7758	0,0142	12
3	1	1	22,8300	22,8383	-0,0083	10	1	0	4	51,2071	51,1867	0,0204	11
1	3	1	22,9907	22,9610	0,0297	10	7	4	1	51,9757	51,9880	-0,0123	18
0	0	2	24,7700	24,7588	0,0112	16	6	0	3	53,5728	53,5547	0,0181	9
2	3	1	25,3100	25,2874	0,0226	52	5	6	2	55,4495	55,4638	-0,0143	13
1	1	2	26,2582	26,2448	0,0134	17	4	0	4	57,0290	57,0561	-0,0271	31
2	2	2	30,3000	30,2980	0,0020	12	9	0	1	58,0657	58,0625	0,0032	14
4	3	0	30,6027	30,5954	0,0073	22	2	9	1	60,1081	60,1038	0,0043	8
3	0	2	30,9100	30,8739	0,0361	20	2	7	3	60,3400	60,3355	0,0045	14
3	1	2	31,5300	31,4975	0,0325	29	6	8	0	63,8700	63,8825	-0,0125	12
3	4	1	33,1400	33,1677	-0,0277	8	8	1	3	64,2700	64,3071	-0,0371	6
5	2	1	35,2541	35,2939	-0,0398	43	1	8	3	64,7300	64,7237	0,0063	8
1	4	2	35,6600	35,6707	-0,0107	9	10	0	1	64,9200	64,9188	0,0012	7
4	4	1	37,0200	37,0267	-0,0067	25	10	4	0	69,1273	69,1013	0,0260	8
2	4	2	37,2781	37,2702	0,0079	12	8	5	3	72,6266	72,6446	-0,018	5
2	6	0	39,1725	39,1948	-0,0223	16	10	1	3	76,4748	76,4423	0,0325	4
2	1	3	40,0200	40,0558	-0,0358	6	1	12	1	80,7998	80,7934	0,0064	6
4	5	1	41,6100	41,6139	-0,0039	7	3	12	1	83,3509	83,3533	-0,0024	6
2	3	3	43,9367	43,9179	0,0188	8							

Tableau 07 : Indexation de $\text{Cs}_3\text{Mo}_3\text{W}_2\text{O}_{17}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I
2	0	0	12,0411	12,0469	-0,0058	38	5	5	1	45,7550	45,7408	0,0142	12
1	0	1	13,6426	13,6595	-0,0169	6	5	4	2	47,1000	47,1115	-0,0115	17
1	1	1	14,9850	14,9726	0,0124	5	0	5	3	49,2150	49,2072	0,0078	5
2	0	1	17,2300	17,2153	0,0147	10	1	2	4	52,6248	52,5997	0,0251	12
2	2	1	21,1800	21,1671	0,0129	7	6	1	3	53,7690	53,7630	0,0060	21
3	1	1	22,7650	22,7792	-0,0142	13	8	0	2	56,2117	56,1844	0,0273	21
3	2	1	25,1600	25,1763	-0,0163	34	3	3	4	57,6364	57,6561	-0,0197	11
1	1	2	26,1500	26,1406	0,0094	46	2	9	0	58,7354	58,7378	-0,0024	8
4	0	1	27,2347	27,2358	-0,0011	100	2	7	3	60,3200	60,3107	0,0093	11
3	3	1	28,7435	28,7570	-0,0135	88	7	3	3	61,6853	61,6917	-0,0064	9
3	0	2	30,7690	30,7578	0,0112	25	4	9	0	63,0607	63,0710	-0,0103	11
5	0	1	32,8900	32,9043	-0,0143	17	6	6	3	66,8563	66,8722	-0,0159	7
5	1	1	33,5297	33,4973	0,0324	18	9	0	3	69,5460	69,5717	-0,0257	10
4	0	2	34,8524	34,8354	0,0170	15	9	6	1	70,8850	70,8981	-0,0131	6
2	4	2	37,2450	37,2318	0,0132	20	3	4	5	73,0993	73,1223	-0,0230	5
1	1	3	38,3950	38,3877	0,0073	25	3	5	5	76,1533	76,1531	0,0002	7
4	5	0	39,5925	39,6250	-0,0325	12	10	3	3	78,8543	78,8473	0,0070	6
4	5	1	41,6400	41,6294	0,0106	5	12	1	1	79,7084	79,7042	0,0042	7
2	3	3	43,7627	43,7823	-0,0196	17	6	10	2	81,7182	81,7213	-0,0031	5
6	0	2	44,7250	44,7095	0,0155	20	3	11	3	86,5991	86,5746	0,0245	3

Tableau 08 : Indexation de $As_2Mo_3W_2O_{18}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I
2	1	0	13,525	13,5361	-0,0111	5	3	8	1	55,7316	55,7265	0,0051	8
-2	1	1	18,0797	18,0658	0,0139	3	5	6	2	56,0594	56,0727	-0,0133	7
2	3	0	22,0631	22,0255	0,0376	3	9	0	0	56,4952	56,5002	-0,0050	5
-3	2	1	24,9189	24,9235	-0,0046	17	-9	0	1	57,5945	57,5965	-0,0020	4
1	0	2	25,7286	25,7665	-0,0379	13	-1	9	1	59,0547	59,0388	0,0159	3
1	1	2	26,5187	26,5015	0,0172	100	2	4	4	59,2186	59,2108	0,0078	2
2	4	0	27,4421	27,444	-0,0019	13	5	5	3	59,9338	59,9353	-0,0015	11
4	1	1	28,3831	28,4015	-0,0184	46	-2	7	3	60,1424	60,1373	0,0051	13
3	3	1	29,0811	29,0811	0,0000	9	2	9	1	60,3063	60,2959	0,0104	10
-4	3	1	32,7803	32,7883	-0,0080	15	-8	5	1	60,798	60,7994	-0,0014	13
0	5	1	33,3195	33,3165	0,0030	5	5	7	2	61,0066	61,0084	-0,0018	9
1	5	1	33,9304	33,9694	-0,0390	9	8	5	1	61,6541	61,6162	0,0379	4
1	4	2	35,8723	35,8883	-0,0160	16	-4	8	2	62,3693	62,3700	-0,0007	3
-4	2	2	36,5714	36,6013	-0,0299	3	3	7	3	62,6822	62,7063	-0,0241	4
0	0	3	37,5798	37,6038	-0,0240	40	7	7	0	63,0994	63,1239	-0,0245	3
1	1	3	38,8312	38,8561	-0,0249	3	-7	6	2	63,6358	63,6329	0,0029	3
-2	0	3	39,193	39,2124	-0,0194	6	-6	7	2	63,8295	63,8316	-0,0021	3
5	1	2	40,8573	40,8946	-0,0373	6	9	4	1	64,4553	64,4428	0,0125	2
2	2	3	42,0645	42,0265	0,0380	8	7	7	1	64,9511	64,9434	0,0077	9
3	0	3	42,6605	42,6559	0,0046	7	-2	10	1	66,9639	66,9658	-0,0019	14
1	3	3	42,8542	42,8178	0,0364	8	-8	4	3	68,5149	68,4969	0,0180	2
-7	0	1	44,6656	44,6567	0,0089	3	1	7	4	69,8158	69,8105	0,0053	6
7	2	0	45,0232	45,0617	-0,0385	4	4	8	3	70,5562	70,5656	-0,0094	4
5	5	1	46,1258	46,096	0,0298	4	5	10	0	72,7313	72,7443	-0,0130	6
-4	2	3	46,2897	46,3295	-0,0398	4	-3	9	3	73,0147	73,0352	-0,0205	4
7	3	0	47,288	47,3053	-0,0173	4	-5	10	1	73,9019	73,8915	0,0104	4
2	4	3	47,5562	47,5438	0,0124	6	5	0	5	74,6358	74,627	0,0088	2
4	2	3	47,7772	47,7962	-0,0190	5	-10	6	1	76,8112	76,8129	-0,0017	3
-4	3	3	48,5396	48,5278	0,0118	4	11	0	2	77,2346	77,2231	0,0115	4
-8	0	1	50,9934	51,0136	-0,0202	5	10	2	3	78,8674	78,8689	-0,0015	6
5	5	2	51,6639	51,6621	0,0018	3	11	5	0	79,076	79,0822	-0,0062	8
-2	8	1	53,5115	53,5083	0,0032	28	8	8	2	79,6571	79,6594	-0,0023	8
-3	0	4	53,8132	53,8252	-0,0120	41	-11	5	1	79,9104	79,9268	-0,0164	7
-8	3	1	54,6737	54,6704	0,0033	9	3	11	2	80,2382	80,2436	-0,0054	5
6	6	1	55,2697	55,2731	-0,0034	12	2	0	6	82,1109	82,0967	0,0142	4
-3	2	4	55,4240	55,4136	0,0104	11							

Tableau 09 : Indexation de $As_2Mo_3W_2O_{20}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I
0	1	1	13,7600	13,7861	-0,0261	10	-5	3	3	52,1900	52,2080	-0,0180	8
2	2	0	17,200	17,1625	0,0375	2	0	2	4	52,6800	52,6799	0,0001	5
-2	1	1	18,0800	18,1128	-0,0328	2	8	3	0	53,4425	53,4482	-0,0057	12
-1	2	1	18,3100	18,2768	0,0332	2	5	3	3	53,7000	53,6985	0,0015	4
3	0	1	22,3600	22,3433	0,0167	3	-3	1	4	54,4400	54,4383	0,0017	10
1	3	1	23,0208	23,0488	-0,0280	56	6	5	2	55,9503	55,9637	-0,0134	11
0	0	2	24,8700	24,8833	-0,0133	41	-8	2	2	57,2101	57,1946	0,0155	9
0	1	2	25,6577	25,6352	0,0225	100	-4	2	4	58,0800	58,0742	0,0058	13
-4	0	1	26,9584	26,995	-0,0366	14	4	8	1	58,1988	58,1876	0,0112	10
1	4	1	28,2366	28,2398	-0,0032	40	-1	9	1	58,8000	58,7763	0,0237	6
-2	4	1	29,9900	29,9511	0,0389	8	-4	3	4	59,9368	59,9450	-0,0082	14
2	4	1	30,2700	30,2673	0,0027	5	-6	5	3	62,3487	62,3261	0,0226	13
3	4	0	30,6400	30,6145	0,0255	4	4	9	0	62,7400	62,7477	-0,0077	5
-4	3	1	32,7900	32,7919	-0,0019	12	-9	4	1	63,5600	63,5578	0,0022	5
2	5	0	33,0600	33,0832	-0,0232	7	-4	7	3	64,1200	64,1175	0,0025	4
5	1	1	33,9500	33,9609	-0,0109	18	-10	0	1	64,500	64,5030	-0,0030	6
-4	0	2	34,5000	34,4942	0,0058	26	5	3	4	64,7875	64,7780	0,0095	13
-3	3	2	35,7926	35,7931	-0,0005	22	2	10	0	65,2800	65,2975	-0,0175	4
-4	4	1	36,7400	36,7316	0,0084	2	-6	6	3	66,2316	66,2439	-0,0123	6
1	6	0	37,5301	37,5441	-0,0140	3	-3	1	5	67,9577	67,9890	-0,0313	8
-5	0	2	39,1317	39,1238	0,0079	13	-4	6	4	69,5433	69,5345	0,0088	4
-1	5	2	40,2677	40,2679	-0,0002	3	-6	7	3	70,7299	70,7282	0,0017	4
1	2	3	40,4200	40,4372	-0,0172	3	2	4	5	72,4800	72,4736	0,0064	4
2	1	3	40,6000	40,6026	-0,0026	9	10	3	2	73,1607	73,1588	0,0019	5
-2	5	2	41,5897	41,5983	-0,0086	9	-7	9	1	75,1097	75,1078	0,0019	6
-1	3	3	42,5100	42,5005	0,0095	13	-11	0	2	75,3500	75,3472	0,0028	5
3	0	3	42,6795	42,6837	-0,0042	13	-6	1	5	76,3650	76,3622	0,0028	4
-4	6	1	46,4100	46,4132	-0,0032	16	12	2	0	79,5669	79,5732	-0,0063	4
-4	5	2	46,8200	46,8279	-0,0079	20	-3	6	5	79,7000	79,7006	-0,0006	6
-6	3	2	48,2400	48,2482	-0,0082	3	8	9	1	80,5800	80,5838	-0,0038	5
-3	6	2	48,7100	48,7047	0,0053	5	1	0	6	81,1056	81,0939	0,0117	5
-7	1	2	50,2120	50,1945	0,0175	14	4	11	3	89,0400	89,0406	-0,0006	3
8	0	1	51,8865	51,8880	-0,0015	6							

Tableau 10 : Indexation de $As_3Mo_6P_5O_{35}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I
-1	0	3	12,9200	12,9006	0,0194	8	-3	3	4	47,5000	47,4710	0,0290	11
-2	0	1	13,2400	13,2415	-0,0015	13	2	2	5	47,6426	47,6399	0,0027	11
-2	0	3	14,4206	14,4186	0,0020	25	3	2	4	49,3348	49,3637	-0,0289	22
0	1	1	14,7800	14,7714	0,0086	29	0	1	9	50,5101	50,5244	-0,0143	4
1	0	2	16,2169	16,2197	-0,0028	12	-1	1	10	51,8080	51,7952	0,0128	7
-3	0	3	19,2900	19,2706	0,0194	6	3	1	6	52,2300	52,2028	0,0272	2
-2	0	5	21,500	21,4916	0,0084	1	3	3	2	53,2172	53,2230	-0,0058	4
-3	0	5	23,1000	23,0675	0,0325	2	-6	0	12	54,3911	54,3634	0,0277	15
-3	1	3	23,7800	23,7856	-0,0056	1	-1	0	11	55,4238	55,4242	-0,0004	10
-4	0	4	25,7553	25,7904	-0,0351	100	-7	0	12	56,7257	56,7373	-0,0116	4
-3	0	6	26,4000	26,4066	-0,0066	15	1	4	0	58,1274	58,1085	0,0189	17
3	1	0	27,2910	27,2709	0,0201	13	0	0	11	60,0395	60,0623	-0,0228	14
-1	0	6	27,8400	27,8547	-0,0147	25	4	0	7	63,0372	63,0334	0,0038	5
0	2	1	28,2947	28,3308	-0,0361	53	-9	0	12	64,8190	64,8289	-0,0099	27
-2	1	6	29,4882	29,5267	-0,0385	71	-3	0	14	66,2679	66,2646	0,0033	9
-2	2	1	30,9400	30,9322	0,0078	1	-6	0	15	68,0227	68,0225	0,0002	14
2	0	4	32,7754	32,7763	-0,0009	15	-10	1	7	69,6224	69,6282	-0,0058	6
-3	2	2	34,1177	34,1188	-0,0011	6	-9	1	1	73,1404	73,1265	0,0139	9
-2	0	8	35,7705	35,7744	-0,0039	16	-10	0	2	77,8390	77,8363	0,0027	4
-4	2	1	40,3243	40,3391	-0,0148	6	0	0	14	79,1400	79,1314	0,0086	4
-3	2	7	41,6000	41,6378	-0,0378	11	-10	1	15	79,4176	79,4175	0,0001	5
0	3	1	42,6041	42,6357	-0,0316	7	-4	5	4	79,7700	79,7667	0,0033	5
-2	3	3	44,9048	44,9018	0,0030	5	-9	2	15	80,5200	80,5169	0,0031	3
-3	1	10	46,6546	46,6528	0,0018	32	-10	3	10	83,2606	83,2658	-0,0052	4

Tableau 11 : Indexation de $\text{As}_3\text{Mo}_6\text{P}_5\text{O}_{32}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta(2\theta)$	I
-2	0	1	13,1300	13,1270	0,0030	2	6	0	0	47,4530	47,4323	0,0207	6
-1	1	1	15,2500	15,2543	-0,0043	2	-3	2	9	49,2297	49,1912	0,0385	19
-2	0	0	15,4000	15,4095	-0,0095	3	2	3	3	51,5000	51,4725	0,0275	6
-1	1	3	19,0300	19,0286	0,0014	1	-1	3	6	51,6247	51,6055	0,0192	5
-3	0	1	20,6214	20,6211	0,0003	28	-6	2	1	53,3000	53,2733	0,0267	9
2	1	0	20,7400	20,7743	-0,0343	22	-5	2	10	53,75	53,7485	0,0015	16
0	1	3	21,0200	21,0363	-0,0163	3	2	0	8	54,2	54,2066	-0,0066	12
-4	0	3	25,5280	25,5000	0,0280	100	-3	0	12	55,2663	55,27	-0,0037	5
1	0	4	26,3000	26,335	-0,0350	26	-1	4	1	58,0527	58,0777	-0,025	14
-4	0	2	26,4746	26,4303	0,0443	24	-9	0	9	59,9408	59,9637	-0,0229	13
-1	0	6	28,0943	28,0337	0,0606	35	-2	3	9	60,66	60,6483	0,0117	5
-1	2	2	29,3036	29,3037	-0,0001	43	-9	1	4	64,6616	64,6566	0,005	17
-5	0	3	32,5869	32,5747	0,0122	11	-8	2	2	66,18	66,1842	-0,0042	8
-2	2	5	35,5834	35,5743	0,0091	13	-10	0	8	66,81	66,81	0,0000	6
4	1	1	37,3336	37,3471	-0,0135	17	7	0	3	67,9801	67,9686	0,0115	9
-5	1	1	38,9906	39,0077	-0,0171	15	-2	3	11	69,4395	69,4435	-0,004	4
-6	0	3	40,1100	40,1089	0,0011	3	-8	3	6	69,58	69,5896	-0,0096	4
-4	2	6	40,7800	40,7523	0,0277	5	-3	0	15	72,8714	72,8751	-0,0037	6
-6	1	4	41,5303	41,5388	-0,0085	15	-3	4	11	79,66	79,6481	0,0119	6
4	2	0	42,2700	42,2738	-0,0038	10	-4	3	14	80,32	80,3282	-0,0082	4
1	0	7	42,4900	42,4870	0,0030	13	-11	0	4	81,1584	81,1647	-0,0063	3
3	0	5	44,7598	44,7835	-0,0237	4	-5	5	5	83,1432	83,155	-0,0118	3
-6	1	9	46,5777	46,6073	-0,0296	29	-3	3	15	88,098	88,1171	-0,0191	2
-5	1	10	47,2800	47,2711	0,0089	16							

ANNEXE (B)

Tableau B1: Les résultats de microanalyse EDS

Composition nominale	% A_t	K	Rb	Cs	Mg	Nb	W	Mo	P	O	As
$K_2MgNb_3WP_2O_{17}$	Calculé	7,69	/	/	3,84	11,53	3,84	/	7,69	65,38	/
	Mesuré	3,31	/	/	1,17	12,09	4,59	/	6,65	72,19	/
$Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$	Calculé	/	7,69	/	3,84	11,53	3,84	/	7,69	65,38	/
	Mesuré	/	1,74		1,49	11,31	13,06	/	4,26	68,15	/
$Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$	Calculé	/	/	7,69	3,84	11,53	3,84	/	7,69	65,38	/
	Mesuré	/	/	5,59	1,67	7,78	3,88	/	7,39	73,69	/
$K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$	Calculé	7,69	/	/	3,84	7,69	7,69	/	7,69	65,38	/
	Mesuré	6,55	/	/	1,00	8,53	10,45	/	6,08	67,40	/
$Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$	Calculé	/	/	11,53	/	/	3,84	11,53	7,69	65,38	/
	Mesuré	/	/	3,09	/	/	4,34	9,05	6,73	76,79	/
$As_2Mo_3WP_2O_{20}$	Calculé	/	/	/	/	/	3,57	10,71	7,14	71,42	7,14
	Mesuré	/	/	/	/	/	4,11	10,35	6,13	71,15	8,26
$As_2Mo_3WP_2O_{18}$	Calculé	/	/	/	/	/	3,84	11,53	7,69	69,23	7,69
	Mesuré	/	/	/	/	/	3,39	4,81	6,51	76,67	8,62
$As_3Mo_6P_5O_{35}$	Calculé	/	/	/	/	/	/	12,24	10,20	71,42	6,12
	Mesuré	/	/	/	/	/	/	7,11	9,14	73,71	10,04

$$A_t \text{ (Calculé)} = n_i/N$$

n_i : nombre stœchiométrique de l'élément (i) dans la composition nominale

N : nombre d'atome de la composition nominale

A.N : $A_t \text{ (Calculé)} = 2 \div 26 = 7.69$ (exemple de K ($n_i=2$) dans le $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$
d'où N =26)

Tableau B2: Formules supposées des phases obtenues

Composition nominale	Formule
$K_2MgNb_3WP_2O_{17}$	$K_{0,86}Mg_{0,30}Nb_{3,14}W_{1,19}P_{1,72}O_{18,76}$
$Rb_2MgNb_3WP_2O_{17}$	$Rb_{0,45}Mg_{0,38}Nb_{2,94}W_{3,3}P_{1,1}O_{17,71}$
$Cs_2MgNb_3WP_2O_{17}$	$Cs_{1,45}Mg_{0,38}Nb_{2,94}W_{1,00}P_{1,92}O_{19,15}$
$K_2MgNb_2W_2P_2O_{17}$	$K_{1,7}Mg_{0,26}Nb_{2,21}W_{2,71}P_{1,58}O_{17,52}$
$Cs_3Mo_3WP_2O_{17}$	$Cs_{0,8}Mo_{2,35}W_{1,12}P_{1,74}O_{19,96}$
$As_2Mo_3WP_2O_{20}$	$As_{2,31}Mo_{2,89}W_{1,15}P_{1,59}O_{19,92}$
$As_2Mo_3WP_2O_{18}$	$As_{2,24}Mo_{1,25}W_{0,88}P_{1,69}O_{19,93}$
$As_3Mo_6P_5O_{35}$	$As_{4,9}Mo_{3,48}P_{4,47}O_{36,11}$

Exemple de calcul du nombre stœchiométrique des formules déduites des analyses EDS.

Pour la phase de composition nominale $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$ la formule supposée est $K_{\alpha_1}Mg_{\alpha_2}Nb_{\alpha_3}W_{\alpha_4}P_{\alpha_5}O_{\alpha_6}$

$$\left. \begin{array}{l} 100 \longrightarrow A_t(\alpha_1) \\ N \longrightarrow \alpha_1 \end{array} \right\} \alpha_1 = N \times A_t(\alpha_1) \div 100$$

$A_t(\alpha_1)$: pourcentage atomique de l'élément α_1 (α_1 est le K dans notre exemple)

N : nombre d'atome de composition nominale (N = 26 dans le $K_2MgNb_3WP_2O_{17}$)

α_1 : nombre stœchiométrique de l'élément K dans la formule supposé

$$\mathbf{A.N} : \alpha_1 = 26 \times 3,31 \div 100 = 0,86$$

$$\alpha_2 = 26 \times 1,17 \div 100 = 3,04$$

$$\alpha_3 = 26 \times 12,09 \div 100 = 3,14$$

$$\alpha_4 = 26 \times 4,59 \div 100 = 1,19$$

$$\alpha_5 = 26 \times 6,65 \div 100 = 1,72$$

$$\alpha_6 = 26 \times 72,19 \div 100 = 18,76$$

la formule obtenu est : $K_{0,86}Mg_{0,30}Nb_{3,14}W_{1,19}P_{1,72}O_{18,76}$

ANNEXE (C)

Tableau C1: Coordinances et rayons ioniques des éléments chimiques [65]

Elément	Valence	Coordinance	Rayon ionique (Å)
K	1	VII	1.46
		X	1.59
		XII	1.64
Rb	1	VII	1.56
		IX	1.63
Cs	1	VIII	1.74
		IX	1.78
Mg	2	IV	0.57
		V	0.66
		VI	0.72
		VIII	0.89
Nb	4	VI	0.68
		VIII	0.79
	5	IV	0.48
		VI	0.64
		VII	0.69
		VIII	0.74
Mo	4	VI	0.65
	5	IV	0.46
		VI	0.61
	6	IV	0.41
		V	0.50
		VI	0.59
		VII	0.73
W	4	VI	0.66
	5	VI	0.62
	6	IV	0.42
		V	0.51
		VI	0.60
P	5	IV	0.17
		V	0.29
		VI	0.38
As	3	VI	0.58
	5	IV	0.33
		VI	0.46

Tableau C2: Réactifs utilisés

Éléments	Réactifs	Pureté	Référence
Arsenic	As_2O_5	99.95-100.05%	MERCK
Phosphore	$\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$	99.99%	MERCK
Eléments de transition	Nb_2O_5	$\geq 99.9\%$	KOCH-LIGHT LABORATOIRES LTD
	WO_3	$> 98.0\%$	MERCK
	MoO_3	$< 99.5\%$	MERCK
	Nb	99.99%	MERCK
	W	99.99%	MERCK
	Mo	99.99%	MERCK
Cations monovalents	K_2CO_3	99.99%	MERCK
	Rb_2CO_3		
	Cs_2CO_3		
Cations bivalents	MgO	$< 97\%$	MERCK