

# CURRICULUM VITAE

Marie-Hélène CHAMBRIER

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS Artois) -  
CNRS UMR 8181  
Equipe "Chimie du Solide" - Groupe "Nanomatériaux à visée  
photonique"  
Université d'Artois  
Faculté des Sciences Jean Perrin  
Rue Jean Souvraz  
SP 18  
62307 Lens Cedex - France



## **STAGES ET EXPERIENCES PROFESSIONNELLES**

- 
- Déc. 2010 : **Maître de Conférences** à l'Université d'Artois, **axe Chimie du Solide**, équipe nanomatériaux à visée photonique (équipe R. Desfeux).
- Sept. 2010 : **Stage Postdoctoral** LENS - Laboratory of Electron Nanoscopy MIND - Micro-Nanotechnology and Nanoscopies for electronphotonic Devices; IN2UB - Institute of Nanoscience and Nanotechnology; Electronics Department, University of Barcelona; c/ Marti Franqués 1; 08028 Barcelona sous la direction de F. Peiro.
- 2009-2010 : **A.T.E.R.** (Section C.N.U. 85) Université de Pharmacie de Chatenay-Malabry  
Laboratoire Structure, Propriétés et Modélisation des Solides, Ecole Centrale Paris. Responsable d'équipe : N. E. Ghermani.  
Thème de Recherche : Etude de dérivés des Psoralènes par diffraction des rayons X Haute Résolution.  
Enseignements en Physique et Bio-physique, Université Paris XI, Faculté de Pharmacie de Chatenay-Malabry.  
Participation aux jury des T.I.P.E. des élèves admissibles aux Concours Communs Polytechnique.
- 2006-2009 : **Doctorat mention Chimie de l'Etat Solide (bourse M.E.N.R.T)**, Université du Maine (72), Laboratoire des Oxydes et Fluorures (L.d.O.F.). Directeur de thèse : F. Goutenoire.  
Intitulé de la thèse : « Analyse structurale au sein du diagramme de phase de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  et exploration des propriétés de conduction ionique ».
- 2006-2009 : **Monitorat**, (Section C.N.U. 33) enseignements en Chimie, I.U.T. Université du Maine (192 heures).

- 2006 : **MASTER II Recherche** « Ingénierie moléculaire et matériaux fonctionnels »  
mention « Chimie du Solide », Université du Maine (72), L.d.O.F.  
Sujet : « Exploration de systèmes ternaires  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-(MoO}_3\text{/WO}_3\text{)}$  »
- 2006 : **Tutorat**, enseignements en Chimie, Université du Maine (20 heures).
- 2005 : **MASTER I** « Ingénierie moléculaire et matériaux fonctionnels », Université du  
Maine (72), L.d.O.F.  
Sujet : « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation structurale de phases de  
type NASICON ».

## FORMATION UNIVERSITAIRE

---

- 2009 : **Doctorat**, mention **Chimie du Solide**, Laboratoire des Oxydes et Fluorures  
UMR 6010 - CNRS, Université du Maine (72).

Directeur de thèse : F. Goutenoire.

Date de soutenance : 24 Septembre 2009 à l'Université du Maine, mention  
très honorable.

Intitulé de la thèse : « Analyse structurale au sein du diagramme de phase  
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  et exploration des propriétés de conduction ionique ».

Membres du jury :

Président	<b>M. O. ISNARD</b>	Professeur, Institut Néel, GRENOBLE
Rapporteur	<b>Mme. R. N. VANNIER</b>	Professeure, ENSC, LILLE
Rapporteur	<b>M. F. MAUVY</b>	Professeur, ICMCB, BORDEAUX
Examineur	<b>M. P. THOMAS</b>	Professeur, SPCTS, ENSCI, LIMOGES
Examineur	<b>M. A. LE BAIL</b>	Directeur de recherche, LDOF, LE MANS
Directeur de Thèse	<b>M. F. GOUTENOIRE</b>	Maître de conférences, LDOF, LE MANS

- 2006 : **MASTER II Recherche** « Ingénierie moléculaire et matériaux fonctionnels »  
mention « Chimie du Solide », Université du Maine (72). Mention AB

Stage de MASTER II : Laboratoire des Oxydes et Fluorures, Université du  
Maine sous la direction de F. Goutenoire.

Sujet : « Exploration de systèmes ternaires  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-(MoO}_3\text{/WO}_3\text{)}$  ».

- 2005 : **MASTER I** « Ingénierie moléculaire et matériaux fonctionnels », Université du  
Maine (72). Mention AB

Stage de MASTER I : Laboratoire des Oxydes et des Fluorures, Université du  
Maine au sein de l'équipe du Professeur J.L. Fourquet.

Sujet : « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation structurale de phases de  
type NASICON ».

- 2004 : **Licence de Chimie**, Université du Maine (72). Mention AB.
- 2003 : **DEUG II « Sciences de la Matière »**, Université du Maine (72).
- 2002 : **Classe Préparatoire « Mathématiques Supérieures »** (Physique Chimie Sciences Industrielles), Lycée Montesquieu, Le Mans (72).
- 2002 : Prix à la vocation Scientifique et Technique des Femmes de la Région Pays de la Loire.

## **COMPÉTENCES :**

---

### Autonome en Synthèses et caractérisations :

- Synthèses de composés cristallisés par voies **solide haute** température et **complexes polymérisables** (méthode Pechini).
- **Mise en forme** par presse uni-axiale et isostatique, puis frittage.
- Expériences de **résolution structurale *ab-initio* par diffraction des rayons X** (*classique (D8, X'pert MPD-Pro, Bruker CCD4) et synchrotron (ligne BM01) L.L.B.*) sur poudre et sur monocristal à température ambiante et en température (100K (sous flux d'azote) -1500K (chambre Anton Paar)), diffraction des **neutrons** (*(ligne D2B) I.L.L.*).
- Suivi de transition de phase par **Analyses Thermiques Différentielle** et **Gravimétrie**.
- **Microscopie Electronique en Transmission** en mode diffraction (Jeol 2010).
- Fluorescence X sur minipal Philips ; Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier.
- Spectroscopie d'impédance : utilisation des logiciels SMART et Zview.

### Logiciels cristallographiques :

Diamond, Mercury, Eva, HighScore.

### **Détermination structurale *ab-initio* :**

Eracel, Treor, McMaillev4, Fullprof Suite, Espoir, Jana, Shelx, WingX.

### Calculs de densité électroniques:

Molly, Jimmy.

### Informatique :

Utilisation de logiciels de bureautique et scientifiques (Word, Excel, Power-Point, Sigmaplot,..).

Langues : Anglais (lu, parlé et écrit) et Espagnol (bonnes notions).

## **ACTIVITÉS D'ENSEIGNEMENT :**

---

### **Année Universitaire 2010-2011 :**

Université D'Artois, Faculté J. Perrin Lens

- T. D. de Chimie Générale (1ère année « chimie » et « Sciences du Vivant »)

Equilibres en solution (acido-basique, complexes, précipités, oxydo-réduction)

- T. P. de Chimie Générale (1<sup>ère</sup> année « chimie » et « Sciences du Vivant »)

Equilibres en solution (acido-basique, complexes, précipités, oxydo-réduction)

### **Année Universitaire 2009-2010 :**

Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche (temps plein) :  
Université Paris XI, Faculté de Pharmacie de Chatenay-Malabry.

L1 santé	Physique (56 H de <b>TP</b> )	Optique, Viscosimétrie, électrocinétique
	Physique (72 H de <b>TD</b> )	Electrocinétique, Magnétisme, Optique, Hydrodynamique des fluides, Radioactivité
L2 santé	Physique (21 H de <b>TP</b> )	Polarimétrie
	Biophysique (30 H de <b>TD</b> )	Tension superficielle, Etats de la Matière, Diffusion dans le Matière
M1 santé	Cristallographie (8 H <b>cours/TP</b> )	Polymorphisme

### **Années Universitaires 2006-2009 :**

Monitorat : Institut Universitaire Technologique, Faculté des Sciences, Université du Maine (192 heures équivalents T.D sur 3 ans).

DUT 1	Chimie générale (30 H de <b>TP</b> )	Dosages classiques
	Chimie analytique (58 H de <b>TP</b> )	Chromatographies, spectrométrie U. V.; I. R et R. M. N. du liquide
L1	Chimie inorganique (24 H de <b>TD</b> )	Liaisons et empilements
DUT 2	Chimie inorganique (150 H de <b>TP</b> )	Synthèses, caractérisations (DRX, ATD/ATG, UV) de matériaux inorganiques

### **ACTIVITÉS D'ENCADREMENTS :**

- ✓ **Encadrement de stages à 33% :**

Stages élèves ingénieurs (1<sup>ères</sup> années) de l'école Centrale (Paris).

- ✓ **Encadrement de stages à 50% :**

Stage de Licence 3 (10 semaines).

Stage de D.U.T. II (20 semaines) : « Synthèse et Caractérisation de Composés Inorganiques au sein du Diagramme de Phases  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  ».

- ✓ Encadrement de projets tutorés (D.U.T. II Chimie) à 30%:
  - « Exploration dans le diagramme de phase  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$  ».
  - « Exploration dans le diagramme de phase  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  ».
  - « Synthèse du Borax et caractérisation ».
- ✓ Participations aux Jurys de projets tutorés, stages et visites en entreprise de stagiaires.

## RÉFÉRENCES :

**POSTDOCTORAT :** Francesca Peiró, Electronics Department, University of Barcelona  
c/ Marti Franqués 1 ; 08028 Barcelona  
Tel: (+34) 93 403 91 55 ; adresse email : [fpeiro@el.ub.es](mailto:fpeiro@el.ub.es)

### **A.T.E.R. :**

Nour-Eddine GHERMANI, Professeur, SPMS /Faculté de Pharmacie Paris XI.  
Tel : 01-46-83-56-48 ; adresse email : [noureddine.ghermani@u-psud.fr](mailto:noureddine.ghermani@u-psud.fr)

### **DOCTORAT :**

François GOUTENOIRE, Maître de Conférences, L.d.O.F.  
Tel : 02-43-83-33-53 ; adresse email : [francois.goutenoire@univ-lemans.fr](mailto:francois.goutenoire@univ-lemans.fr)

## PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS :

### Publications :

- [1] : “*Ab-initio* structure determination of  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ ”.  
M. H. Chambrier, S. Kodjikian, R. M. Ibberson, F. Goutenoire, *J. of Solid State Chemistry*, **182**, 209-214, (2009).
- [2] : “Structure Determination of  $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ ”.  
M. H. Chambrier, A. Le Bail, E. Suard, S. Kodjikian, F. Goutenoire, *Inorganic Chemistry*, **48**, 6566-6572, (2009).
- [3] : “Structural exploration on powder diffraction a nice tool for reexamination of phase diagram”.  
M. H. Chambrier, F. Goutenoire, *EDP Sciences, The European Physical Journal - Applied Physics* -, (2009). <http://dx.doi.org/10.1051/ieep/200900022>
- [4] : “Structure determination of  $\alpha\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  “.  
M. H. Chambrier, R. Ibberson, F. Goutenoire, soumise au *Journal of Solid State Chemistry* (acceptée).
- [5] : “ $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ ”.  
M. H. Chambrier, A. Le Bail, F. Giovanelli, A. Redjaimia, E. Suard, F. Goutenoire, en rédaction.

- [6]: “ Charge density and electrostatic potential analysis in 3 polymorphic Piratcetam forms”.
- N. Bouhaida; F. Bonhomme; M. H. Chambrier; B. Guillot; C. Jelsch; N.-E. Ghermani, *en redaction*.

#### Communications par poster:

**Congrès régional :** « Exploration dans le diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  : étude cristallographique de  $\text{La}_2\text{WO}_6$  ».

M. H. Chambrier, S. Kodjikian, R. M. Ibberson, F. Goutenoire, Journées S.F.C. Pays de la Loire, Saint Léonard des Bois, du 14 au 16 Mai 2007.

**Congrès national :** « Caractérisation du composé  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$  par M.E.T. ».

M. H. Chambrier, A. Redjaïmia, F. Goutenoire, Journées S.F.μ. 2009, Paris, du 23 au 26 Juin 2009.

**Congrès européen :** “ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  phase diagram: structural determination and ionic properties. Crystallographic study of  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ ”.

M. H. Chambrier, S. Kodjikian, R. M. Ibberson, F. Goutenoire, the 11th European Conference on Solid State Chemistry, Caen, du 11 au 13 Septembre 2007.

#### Communications orales :

**Congrès régional :** « Étude structurale *ab-initio* par DRX sur poudre du diagramme de phases  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  ».

M. H. Chambrier, A. Le Bail, S. Kodjikian, F. Goutenoire, Journées S.F.C. Pays de la Loire 2009, Tregastel, du 11 au 13 mai 2009.

**Congrès National :** “ *Nouveautés chez les tungstates :  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ ,  $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$  et  $\text{Ba}_3\text{WO}_6$ ”*

M. H. Chambrier, F. Goutenoire, G.D.R. PACTE – Lille (France) – 6-8 décembre 2010.

**Congrès européen :** « *ab-initio* structural exploration on powder diffraction a nice tool for reexamination of phase diagrams ».

M. H. Chambrier, A. Le Bail, S. Kodjikian, F. Goutenoire, Journées d'études des équilibres entre phases, Annecy, du 1<sup>er</sup> au 3 avril 2009.

**Rencontre avec des Industriels :** « Quantification de phase par diffraction des rayons X ».

M. H. Chambrier, Journée rencontre du club utilisateur Panalytical, Paris, 19 Juin 2009.

#### Participations à des Sociétés savantes

---

- Société Française de Microscopies
- Société Chimique de France

#### Activités d'administration et Responsabilités collectives

---

2006-2008 : Membre du Conseil Scientifique de l'Université du Maine.

2007-2008 : Présidente de l'association des doctorants scientifiques de l'Université du Maine C.é.s.i.u.m. (comité étudiant scientifique de l'Université du Maine ; organisation de 2 conférences scientifiques (le vin et la Chimie ; les Champs de l'Acoustique) et d'une journée « Forum Métiers de la Chimie » qui a réuni industriels (Servier ; LeFranc-Bourgeois ; Seripharm), étudiants, enseignants et organismes (U.I.C. ; S.C.F.) du monde de la Chimie.

## **ACTIVITÉS DE RECHERCHE :**

### **Postdoctorat Université de Barcelone**

Intitulé : Projet IMAGINE de l'équipe M.I.N.D.

L'objectif était la caractérisation structurale de matériaux oxydes sous forme de couches minces. Je me suis appuyée principalement sur l'utilisation de la microscopie électronique en transmission.

Après la préparation de l'échantillon soit par la méthode « Focused ions beam » soit par la méthode classique, les échantillons ont été caractérisés. Le principal intérêt était l'observation de la qualité de la cristallisation au sein des matériaux, ainsi que la détermination de la direction cristallographique de croissance de la couche déposée.

Les composés étudiés ont été étaient du type  $RE_3NbO_7$ .

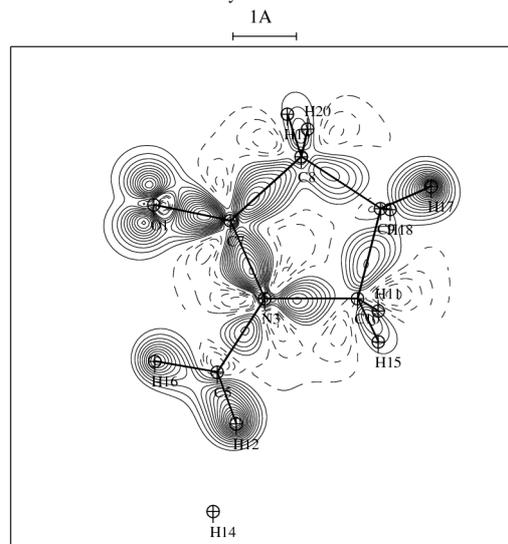
### **A.T.E.R. : Laboratoire S.P.M.S., Ecole Centrale de Paris**

Intitulé : « Etude de molécules d'intérêts pharmaceutiques par diffraction des rayons X Haute Résolution ainsi que synthèse et caractérisations de dérivés des Psoralènes »

La première partie de mon activité de Recherche s'inscrit dans le cadre de collaborations avec des laboratoires de Synthèse Organique et de Pharmacochimie (Chatenay-Malabry, Nancy) afin de caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal, les composés qu'ils obtiennent (principalement des complexes (ex :  $Cu(valp)_2Phen$ )). En effet, une étude par diffraction des rayons X Haute Résolution permet d'établir des cartes de densité électronique de la molécule à activité pharmaceutique. Les résultats qui en découlent présentent un intérêt très important pour la compréhension des interactions molécule-organisme mais aussi pour la mise en solution ou en émulsion. Afin de parachever les études sur ces complexes, des expériences sur les grands instruments (Soleil, Saclay) vont être effectuées très prochainement.

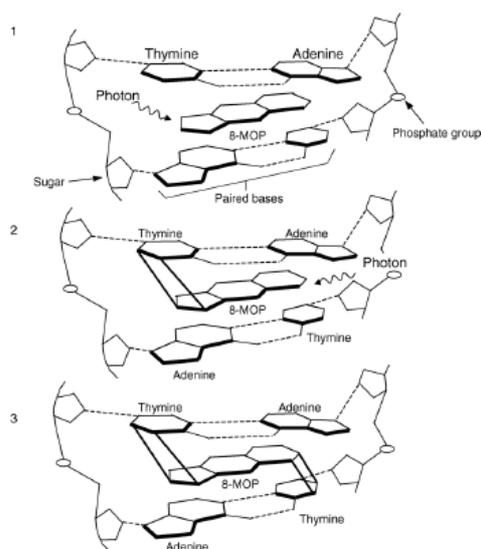
Un exemple abouti est l'étude de 3 des 4 polymorphes du piracétame (molécule utilisée pour les maladies de dégénérescence du cerveau). L'étude des densités électroniques (Fig.1) a été effectuée ce qui permet de mettre en évidence le rôle primordiale des liaisons hydrogène dans la stabilisation d'un des polymorphes. Une publication est en cours de rédaction.

-- Static Deformation Density of : PIRACETAM 100 K



**Figure 1 : Carte de déformation statique densité (calculs dans l'espace direct sans tenir compte des coefficients  $U_{ij}$ ) de la variété triclinique du piracétame**

La seconde partie repose sur le contrôle de la cristallisation de dérivés de psoralène sur des bases de l'A.D.N., via la photocristallisation sous U.V. Les psoralènes, et de manière générale les furocoumarins, sont des substances utilisées pour traiter les maladies de peau (psoriasis, impétigo..). Mais ces molécules réagissent avec les bases de l'A.D.N. en formant des liaisons covalentes entraînant des effets secondaires très graves (cancer de la peau). Cette étude se propose de mieux cerner les interactions psoralène-bases de l'A.D.N (thymine et cytosine) (Fig.2). L'étude des propriétés électrostatiques des molécules obtenues est envisagée, ce qui permettra peut être une nouvelle formulation de médicaments.



**Figure 2 : 1) La molécule de psoralène s'intercale dans l'A.D.N. puis 2) sous U.V. crée une liaison covalente avec un acide aminé la thymine et enfin 3) crée une 2<sup>ème</sup> liaison covalente avec une autre base de l'A.D.N. ce qui constitue un pont [1]**

### **Stage de Master II Recherche et Thèse au Laboratoire des Oxydes et Fluorures**

**Intitulé :** « Analyse structurale au sein du diagramme de phase de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  et exploration des propriétés de conduction ionique »

Ces travaux de Recherche menés pendant le stage de Master II et la Thèse s'inscrivent pleinement dans l'axe de Recherche du Laboratoire « Synthèse par voies non conventionnelles et caractérisation d'oxydes d'éléments de transition à propriétés spécifiques (responsable : P. Lacorre) ». En effet, la découverte de nouveaux matériaux constitutifs des cœurs de pile de type S.O.F.C. reste une question fondamentale et apparaît comme une nécessité dans le domaine de l'énergie. Une appréhension avec les outils cristallographiques permet de mettre en évidence les relations structures-propriétés si nécessaires à la compréhension des propriétés de conduction des matériaux. Or, de nombreux diagrammes de phase ont été établis dans les années soixante-dix, mais les structures des composés définis constituant ces diagrammes sont restés pour la plupart inconnues. C'est ainsi qu'au début des années 2000, un réexamen du diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  a été entrepris par P. Lacorre et F. Goutenoire afin de résoudre les structures des composés de ce diagramme. Cette étude a permis la résolution structurale *ab-initio* des composés  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  et  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Ce travail s'est aussi accompagné de la découverte d'un nouveau composé défini  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  et surtout de la mise en évidence de la propriété de conduction par ions  $\text{O}^{2-}$  de la phase  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (dépôt de deux brevets).

C'est dans cette optique de résolution structurale *ab-initio* et de recherche de nouveaux conducteurs ioniques que s'est inscrit mon travail de thèse appliqué au

[1] "Molecular aspects of furocoumarins reaction: Photophysics, photochemistry, photobiology and structural analysis", N. Kitamura; S. Kahtani; R. Nakagaki; *J. of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, **6**, 168-185, (2005).

diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ . Nous nous sommes focalisés au domaine compris entre 24 et 54%mol. en  $\text{WO}_3$ . Celui-ci présentait quatre composés définis :

- $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$  (5:2)
- $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  (3:2) (3 variétés allotropiques)
- $\text{La}_2\text{WO}_6$  (1:1) (2 variétés allotropiques)
- $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$  (7:8)

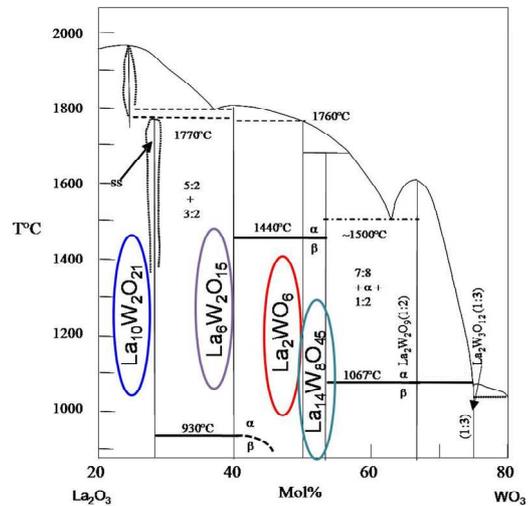
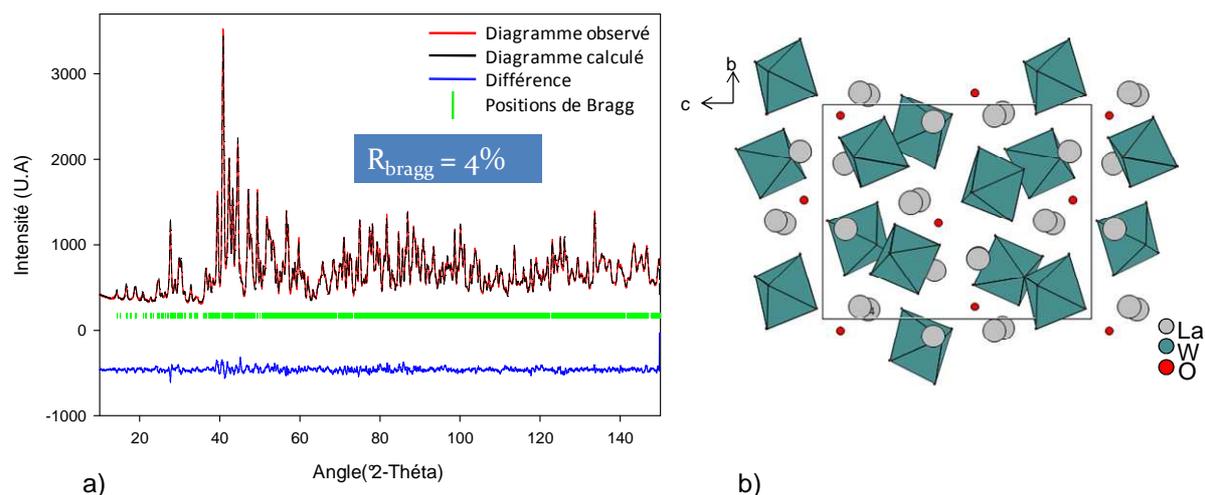


Figure 3 : Diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  [1]

Les structures et les microstructures de ces composés définis, obtenus principalement par voie de synthèse solide-solide mais aussi par la méthode Pechini, ont été étudiées par diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons (Microscopie Electronique en Transmission et à Balayage) sur poudre, par analyse thermique différentielle et gravimétrie, et par résonance magnétique nucléaire du  $^{139}\text{La}$ . Une caractérisation des propriétés de conduction ionique (spectroscopie d'impédance) de chaque composé a aussi été menée.

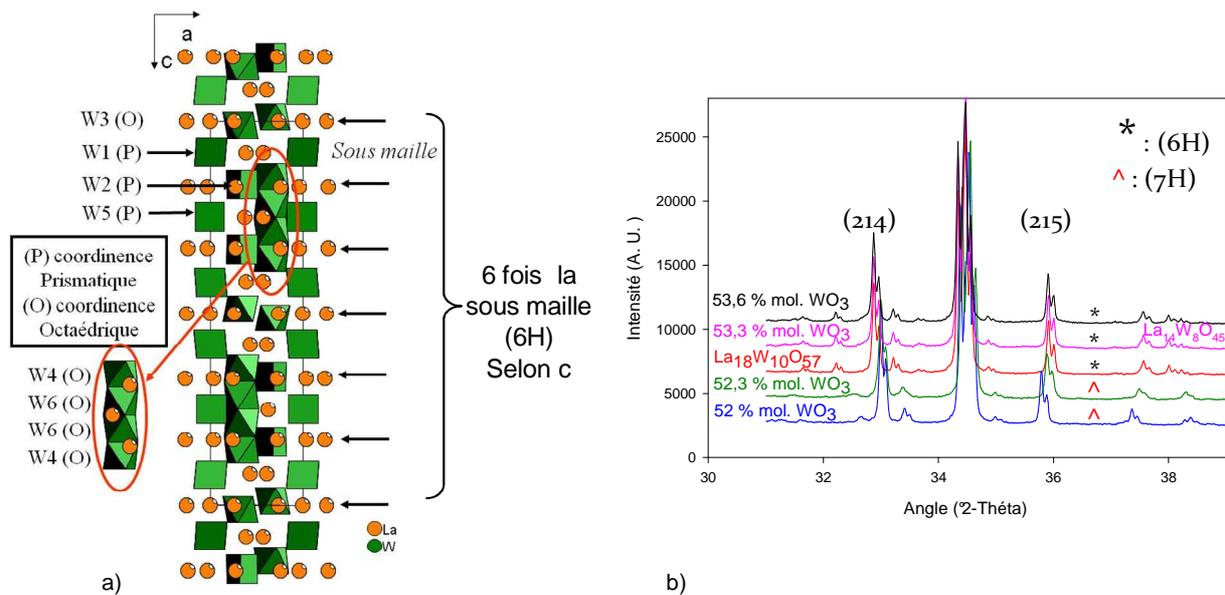
Le composé  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  (1:1), forme basse température a vu sa structure résolue de manière *ab-initio*. Il s'agissait du dernier membre des composés  $\text{Ln}_2\text{WO}_6$  (Ln = lanthanide + Yttrium) de structure inconnue. Celui-ci ne présente aucune parenté cristallographique avec les composés de même formulation. Ce composé s'indexe dans une maille orthorhombique ( $\text{P}2_12_12_1$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 7.5196(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.3476(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7944(2) \text{ \AA}$ ).



**Figure 4 : (a) Diffractogrammes des neutrons expérimental et calculé à partir du modèle cristallographique construit, et différence ; (b) Projection de la structure  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  selon la direction [100].**

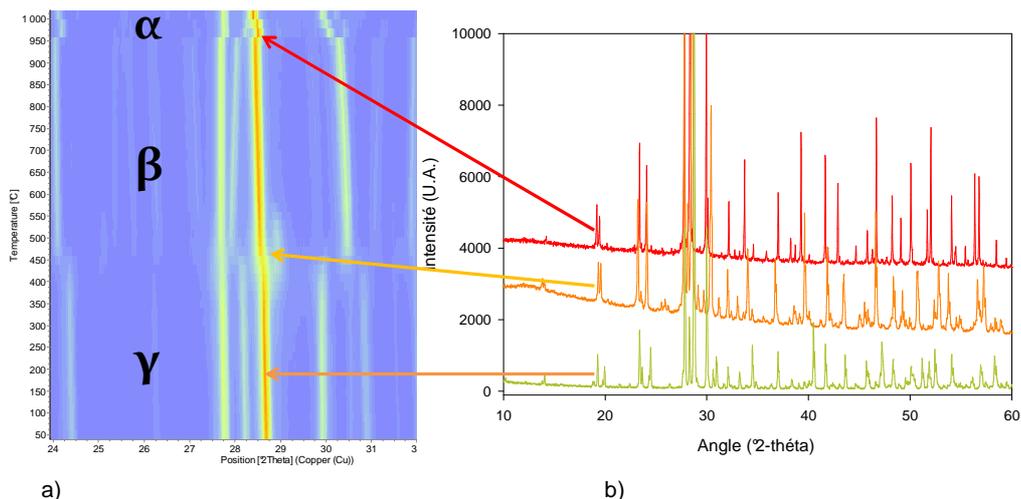
Une transition de phase à  $1440^\circ\text{C}$  est signalée par Y oshimura <sup>[2]</sup>, grâce à une analyse thermique différentielle, nous avons confirmé l'existence de la variété  $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ . Après une étude par diffraction des rayons X in situ et en température et des tests d'hyper-trempe, la variété haute température a pu être quasiment isolée. Une indexation dans une maille orthorhombique a été retenue. Pour parachever le modèle cristallographique une étude par diffraction des neutrons est programmée.

Suite à la résolution structurale *ab-initio* du composé  $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$  (53,3%mol.  $\text{WO}_3$ ), nous avons dû reformuler ce composé vers  $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$  (52,6%mol.  $\text{WO}_3$ ). La différence de pourcentage molaire est très petite ce qui est difficile à appréhender en synthèse solide-solide. De plus, ce composé cristallise dans une maille hexagonale de grand volume ( $P\bar{6}2c$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 9.0448(1) \text{ \AA}$  et  $c = 32.6846(3) \text{ \AA}$ ) avec un paramètre  $c$  six fois multiple du paramètre de la maille fluorine ( $\text{CaF}_2$ ,  $a \sim 5.4 \text{ \AA}$ ).



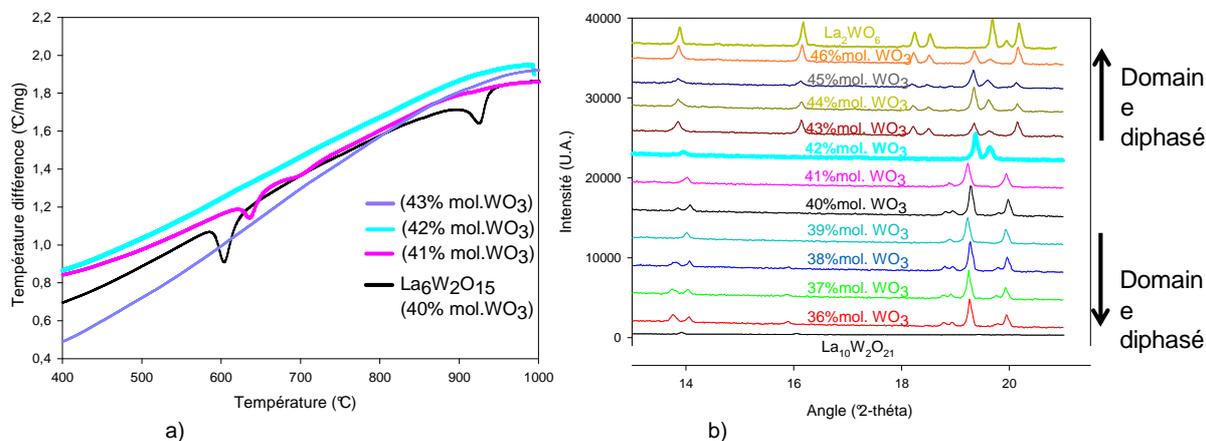
**Figure 5 : (a) Projection de la structure  $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$  selon la direction  $b$ , avec mise en évidence des sous mailles selon la direction  $c$  ; (b) Ensemble de diffractogrammes des rayons X autour de la composition 52.6% en  $\text{WO}_3$  : évolution symptomatique d'un polytypisme.**

Les trois variétés allotropiques du composé  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$  (3:2) ont été étudiées. Lors de ce travail, nous avons mis en évidence une relation de parenté structurale entre ces trois formes. Les structures des formes haute température ( $\alpha > 930^\circ\text{C}$ ) et moyenne température ( $630^\circ\text{C} < \beta < 930^\circ\text{C}$ ) ont été déterminées. La difficulté principale rencontrée lors de la résolution structurale pour ces deux variétés a été l'agitation thermique des atomes qui entraîne une dégradation des informations contenues dans le diffractogramme des rayons X et des neutrons sur poudre.



**Figure 6 : (a) Evolution des diffractogrammes des rayons X sur poudre en fonction de la température du composé  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ , (b) Diffractogrammes des rayons X sur poudre des trois variétés allotropiques du composé  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ .**

Comme pour tous les composés étudiés lors de cette thèse, nous avons cherché à localiser précisément le composé dans le diagramme de phase par des analyses thermiques différentielles. Et suite à cette étude, nous avons mis en évidence un nouveau composé défini qui se situe à 42%mol. en  $\text{WO}_3$ . Ce nouveau composé présente une structure très proche de la forme haute température de la phase  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ . On constate l'insertion d'un oxygène supplémentaire.



**Figure 7: (gauche) Analyses thermiques différentielles des compositions comprises entre 40 et 43%mol. en  $\text{WO}_3$ ; (droite) Diffractogrammes des rayons X de la série des compositions comprises entre 36 et 46%mol. en  $\text{WO}_3$ .**

Grâce à une observation en microscopie électronique en transmission et en mode diffraction, nous avons mis en évidence une modulation à une dimension (vecteur  $q_1 = 0.59$ ). Cette modulation a été confirmée lors d'une étude sur monocristal.

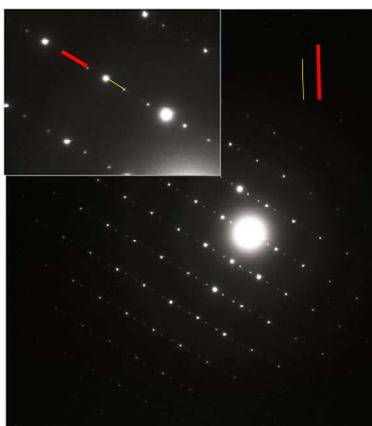


Figure 8 : Cliché de diffraction M.E.T. du composé à 42% mol. en  $\text{WO}_3$  avec mise en évidence de la modulation (espace entre deux taches variables)

Enfin, le composé  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$  (5:2) a également été l'objet d'une longue étude car d'une part, il présente une propriété de conduction par ions  $\text{O}^{2-}$  intéressante ( $\sigma \sim 6.4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$ ) (Fig.9) et d'autre part, la résolution structurale s'est avérée délicate. En effet, ce composé était référencé comme étant de type pyrochlore ( $a = 11.17 \text{ \AA}$ ,  $Fd\bar{3}m$  [1,2]), or nous avons mis en évidence l'existence de la raie de diffraction (200) lors des expériences de diffraction des rayons X et des neutrons : ce qui interdit le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . La résolution structurale a finalement été menée dans le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  et a mis en évidence une structure lacunaire à la fois dans le sous-réseau anionique et dans le sous-réseau cationique.

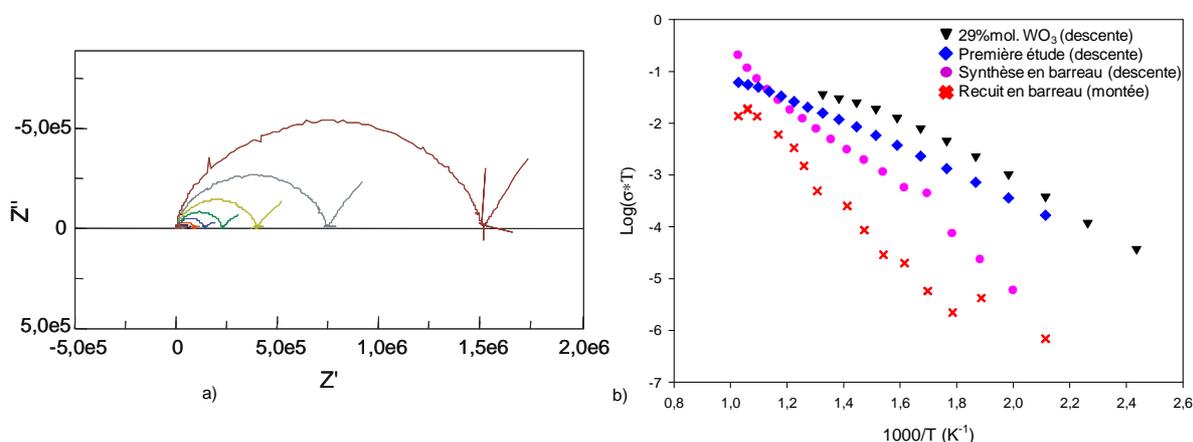


Figure 9 : (a) Diagramme de Nyquist en température du composé  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$  ; (b) Courbes d'Arrhénus pour différentes préparations du composé  $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$

Suivant les difficultés rencontrées, des collaborations fructueuses, au nombre de trois, ont été engagées :

- Résonance magnétique nucléaire du solide du  $^{139}\text{La}$  dans le cadre des Très Grands Instruments de Recherche (P. Florian) et diffraction des rayons X haute température au C.R.M.H.T. d'Orléans (E. Véron et M. Alix).

- Fusion de zone au laboratoire L.E.M.A. de Blois (F. Giovanelli).
- Microscopie électronique en transmission en mode micro-diffraction à l'école des Mines de Nancy (A. Redjaimia).

---

[2] M. Yoshimura *et al.*, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **12**, 215, (1975)

[3] Yoshimura, *J. of the American Ceramic State*, **60**, n°1-2.