

OFFRE DE THÈSE : Phases composites incommensurables avec désordre translationnel

Contexte Scientifique de la thèse

Bien que PbCr_2S_4 ait été synthétisé dès le XIX^e siècle¹, le groupe de composés représenté par la formule générale MCr_2X_4 (où M inclut Pb, Sr, Ba, Eu, Sn, et X inclut S, Se) n'a suscité qu'un intérêt significatif dans les années 1970 en raison de leurs propriétés prometteuses pour la **spintronique**.²⁻⁶ Cependant, la complexité structurale de ces phases, qui ne pouvait être traitée avec les outils disponibles à l'époque, a constitué un frein au développement de ce sujet. En effet, les composés MCr_2X_4 adoptent une **structure composite incommensurable de type canal**, constituée de plusieurs sous-unités partageant la même périodicité selon les directions a et b , mais présentant des périodicités distinctes selon la direction c . Les rapports entre ces longueurs d'axe aboutissent ainsi à des valeurs irrationnelles, empêchant toute périodicité tridimensionnelle stricte. Cette caractéristique structurale singulière pourrait avoir un impact significatif sur leurs propriétés physiques et chimiques, ouvrant la voie à de nouvelles approches en chimie des matériaux.⁷

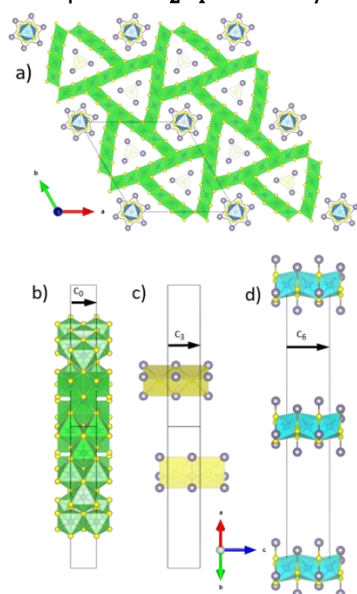


Figure 1 a) structure de EuCr_2Se_4 le. Le réseau $\text{Cr}_{21}\text{Se}_{36}$ est représenté par des octaèdres CrSe_6 verts b). (c) Colonnes de prismes trigonaux SeEu_6 dans les tunnels triangulaires. (d) Colonnes $\text{Eu}_6\text{Cr}_2\text{Se}_5$ pour les tunnels hexagonaux.

désordre translationnel des colonnes C6 le long de c tout en conservant une haute périodicité dans le tunnel. Ces investigations ont permis, grâce aux avancées méthodologiques et techniques, de mettre en évidence que ces deux phases ne se limitent pas à une organisation multidimensionnelle, mais présentent également des phénomènes de désordre translationnel dans les canaux.

L'étude structurale parallèle de SnCr_2S_4 et BaCr_2Se_4 , à l'aide de la diffraction électronique en précession et de la diffraction des rayons X, a révélé une complexité supplémentaire dans l'interprétation des résultats. En effet, comme illustré en Figure 2, la reconstruction de l'espace réciproque met en évidence, pour les deux échantillons, une contribution diffuse significative, témoignant de phénomènes de désordre structural. L'analyse des coupes selon la périodicité de C6 montre une largeur de diffusion diffuse similaire à celle des réflexions de Bragg suggérant un

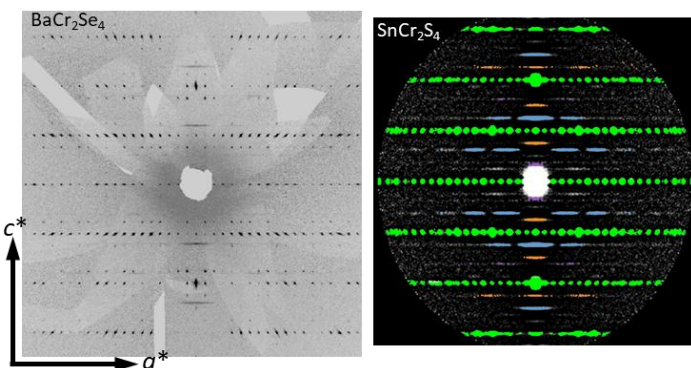


Figure 2 : Coupe (h_0l) du réseau réciproque pour BaCr_2Se_4 et SnCr_2S_4 .

Objectif principal de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le domaine de la cristallographie des phases incommensurables, où la complexité structurale dépasse le cadre conventionnel de la périodicité tridimensionnelle. Elle associe la synthèse des solides et la croissance cristalline à la détermination structurale dans un formalisme multidimensionnel, permettant d'explorer des matériaux aux arrangements atomiques singuliers et aux propriétés émergentes remarquables. L'objectif central de cette recherche est d'approfondir la compréhension des interactions entre l'incommensurabilité et le désordre translationnel dans ces matériaux, avec trois axes majeurs : (i) élucider les mécanismes fondamentaux régissant ces interactions ; (ii) évaluer leur influence sur les propriétés physiques des matériaux ; (iii) identifier les paramètres structuraux et chimiques déterminant leur comportement.

Le projet repose sur une approche intégrée combinant expérimentation et modélisation. L'étude s'appuie principalement sur la diffraction tout en incorporant l'analyse des propriétés de transport afin de caractériser de manière exhaustive les comportements structuraux et fonctionnels de ces phases complexes

Environnement de travail et supervision

Cette thèse sera menée au sein de l'équipe Cristallographie et Mesure Physique du laboratoire CRISMAT (Cristallographie et Matériaux), sous la supervision de Carmelo Prestipino (Chargé de Recherche CNRS) et Olivier Perez (Directeur de Recherche CNRS). Les encadrants possèdent une expertise reconnue dans la synthèse des chalcogénures et en cristallographie, en particulier dans l'étude des phases incommensurables. Ce projet de thèse s'inscrit dans une équipe de renommée internationale, combinant une maîtrise approfondie de la cristallographie à une instrumentation de pointe répondant aux plus hauts standards mondiaux. Cette synergie garantit un environnement scientifique dynamique et à la pointe de l'innovation.

Compétences et qualités recherchées

- Master ou diplôme d'ingénieur en Chimie du Solide, Physique des Solides, Sciences des Matériaux.
- Connaissances en cristallographie et synthèse de l'état solide sont des plus.

Modalités

- Contrat doctoral de l'Université de Caen, salaire moyen sur 3 ans : 1813€ net/mois (2255€ brut/mois)
- Dates prévisionnelles : 1er octobre 2025 au 30 septembre 2028

Candidature :

Envoyer un CV, une lettre de motivation à Carmelo.Prestipino@ensican.fr ou Olivier.Perez@ensicaen.fr.

Les contacts de personnes référentes vous seront demandés si vous êtes retenu pour l'entretien.

Bibliographie:

- 1) Gröger, M. Die Sulfochromite. *Monatshefte Für Chem.* **1881**, 2 (1), 266–275.
- 2) Omloo, W. P. F. A. M. et al. Lead Chromium Sulfide, PbCr_2S_4 , and Some Isotypic Compounds. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, 87 (5), 545–548.
- 3) Omloo, W. P. F. a. M. et al. Europium Chromium Sulfide, EuCr_2S_4 , and Some Isotypic Compounds. *Phys. Status Solidi A* **1971**, 5 (2), 349–357.
- 4) Brouwer, R. et al. Intergrowth Structure of $\text{Eu}_{1-p}\text{Cr}_2\text{Se}_{4-p}$ ($P=0-29$) and Isotypic Compounds. A Novel Type of Crystal Structure with Three Incommensurate Periodicities in One Direction: X-Ray Study. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, No. 23, 879–880.
- 5) Onoda, M. et al. Diffuse Scattering from the Channel-Type Composite Crystals $\text{Pb}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$, $\text{Sr}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$ and $\text{Ba}_{1-p}\text{Cr}_2\text{Se}_{4-p}$ ($p \sim 0.3$). *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32 (S3), 423.
- 6) Fukuoka, H. et al. An X-Ray and Electron Diffraction Study of the Channel-Type Composite Crystal $\text{Sn}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$. *J. Solid State Chem.* **1995**, 115 (1), 7–12.
- 7) van Smaalen, S. Editorial: Incommensurate Crystallography of Modulated and Composite Crystals. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **2009**, 219 (11), 680–680.