

Offre de thèse à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (Nantes)
Rentrée universitaire 2021

Matériaux lamellaires inorganiques magnétiques : synthèses et caractérisations physico-chimiques

Mots clés

Matériaux inorganiques, basse dimensionnalité, propriétés magnétiques, méthodes de synthèse, caractérisations des matériaux, corrélations structure-propriétés, photocatalyse.

Projet scientifique et formation doctorale

Le sujet proposé concerne des composés des métaux de transition M (M = Ni, Co, Cu, Zn), dont les structures cristallines lamellaires dérivent de celles de minéraux tels que la Simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$), la Vesignieite ($BaCu_3(VO_4)_2(OH)_2$), la Volbortite ($Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$) [1]. L'objectif est d'étudier les propriétés magnétiques et éventuellement photocatalytiques de nouvelles compositions micro ou nanostructurées. Le sujet implique, d'une part une activité de synthèse exploratoire conséquente nécessitant le développement de nouvelles voies et, d'autre part, des caractérisations structurales poussées pour établir des corrélations structure-propriétés pertinentes. Les structures cristallines des minéraux de référence ont en commun d'être constituées de feuillets d'octaèdres MO_6 de type Brucite/ CdI_2 évidés ; la répartition des lacunes cationiques est telle que le feuillet comporte un réseau kagomé (réseau triangulaire de triangles) de cations M^{2+} (Figure 1). Ce réseau présente des propriétés magnétiques intéressantes ; spin liquid ou verre de spin associées à la frustration, ou ferromagnétisme 2D, par exemple [2]. La charge positive du feuillet est compensée par des groupements chargés négativement liés au feuillet et/ou insérés dans l'espace interfeuillet : vanadates (VO_4^{3-}) ou pyrovanadates ($V_2O_7^{4-}$) dans le cas des dérivés de la Vesignieite ou de la Volborthite, anions A^- inorganiques (Cl^- , Br^-) ou organiques (acétate) pour les sels d'hydroxydes $M_3Zn_2(OH)_8(A)_2 \cdot xH_2O$ visés, dérivant de la Simonkolleite.

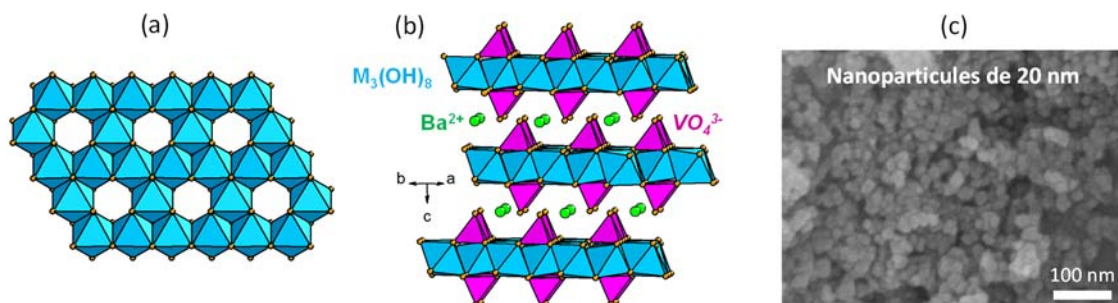


Figure 1. (a) Réseau magnétique Kagomé $M_3(OH)_8$ (M = Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). (b) Structure et (c) nanoparticules de la Vesignieite au cobalt $BaCo_3(VO_4)_2(OH)_2$ récemment synthétisée à l'IMN.

Les propriétés physicochimiques (magnétiques ou photocatalytiques, notamment) seront liées à la basse dimensionnalité de l'arrangement des octaèdres MO₆ et à l'éventuelle nanostructuration des matériaux. L'étude consistera en une analyse poussée des structures cristallines, compositions chimiques, protocoles de synthèse connus pour les composés répertoriés dans la littérature. Une part importante du travail de recherche sera consacrée à la synthèse exploratoire de nouveaux matériaux, car les homologues au Co, Ni des minéraux ciblés ne sont pas tous répertoriés. Plusieurs méthodes de synthèse en solution pourront être utilisées ou développées pour obtenir des poudres nano ou micrométriques ou de petits monocristaux. Les nouvelles compositions seront initialement caractérisées du point de vue physico-chimique par différentes méthodes disponibles à l'IMN ; diffraction des rayons X (monocristal et poudre), microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET), analyses thermiques, spectroscopies IR, Raman, UV-vis, par exemple. Dans le prolongement de ces caractérisations initiales, il est proposé d'explorer les effets de la basse dimensionnalité et de la nanostructuration sur les propriétés magnétiques. L'activité photocatalytique des matériaux divisés pour la dégradation de polluants organiques dans l'eau [3] sera aussi évaluée dans le cadre d'une collaboration internationale (Univ. Cadiz). Le doctorant conduira son travail au sein de l'équipe pluridisciplinaire Matériaux Innovants pour l'Optique, le Photovoltaïque et le Stockage (MIOPS) de l'IMN (www.cnrs-imn.fr). A l'issue de la thèse, le doctorant aura acquis de fortes compétences en synthèse et caractérisations physico-chimiques de matériaux, transférables vers d'autres familles de matériaux.

[1] <https://www.mindat.org/>

[2] (a) P. Mendels, F. Bert, *Comptes Rendus Physique*, **17** (2016) 455-470. (b) D. E. Freedman, R. Chisnell, T. M. McQueen, Y. S. Lee, C. Payen, D. G. Nocera, *Chem. Commun.*, **48** (2012) 64-66.

[3] P. Wang, H. Yang, D. Wang, A. Chen, W.-L. Dai, X. Zhao, J. Yang, X. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (2018) 24561-24569.

Candidature et informations complémentaires

L'offre est proposée aux étudiant(e)s diplômé(e)s, à la rentrée 2021, d'un Master ou équivalent (mention Chimie, Chimie et Sciences des Matériaux, Sciences de la Matière, par exemple). L'étudiant(e) doit être motivé(e) par la synthèse exploratoire et doit posséder une bonne expérience en science des matériaux. Des informations complémentaires peuvent être obtenues en contactant les encadrants. Le/la candidat(e) devra envoyer aux adresses christophe.payen@cnrs-imn.fr et remi.dessapt@cnrs-imn.fr, les pièces suivantes : CV détaillé et actualisé, relevés de notes de Licence, Master 1 et 2 (ou équivalents), lettre de motivation, lettre d'appréciation du maître de stage de recherche de niveau M2.

Contrat doctoral et diplôme

Le financement de la thèse est acquis (contrat doctoral d'établissement de 36 mois).

Inscriptions annuelles à la préparation du doctorat de l'université de Nantes au sein de l'Ecole Doctorale Matière Molécules et Matériaux (ED 3M).

Encadrants de thèse

Directeurs de thèse : Dr. Christophe Payen, Polytech Nantes, Tél. 02 40 37 39 28, christophe.payen@cnrs-imn.fr - Dr. Rémi Dessapt, Faculté des Sciences et des Techniques, Tél. 02 40 37 39 53, remi.dessapt@cnrs-imn.fr – Encadrant : Dr. Philippe Deniard, IMN.