



HAL
open science

Contribution à l'étude du système $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Relations entre les propriétés structurales, chimiques et physiques

Catherine Bougerol-Chaillout

► **To cite this version:**

Catherine Bougerol-Chaillout. Contribution à l'étude du système $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Relations entre les propriétés structurales, chimiques et physiques. Physique [physics]. Université scientifique et médicale de Grenoble, 1986. Français. NNT : . tel-03682407

HAL Id: tel-03682407

<https://hal.science/tel-03682407>

Submitted on 31 May 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

T0126
1986 130

1986.1
(043) N

THESE

présentée par

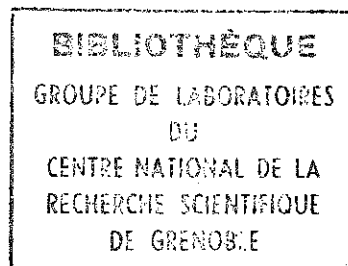
Catherine CHAILLOUT-BOUGEROL

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE TECHNOLOGIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE**



SUJET

**"Contribution à l'étude du système $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$.
Relations entre les propriétés structurales,
chimiques et physiques."**

Soutenue le 24 Mars 1986

JURY :

Président : R. Kern

Membres : R. Comès

F. Gautier

M. Marezio

A. Santoro

R. Tournier

J'adresse mes remerciements sincères à

Monsieur R. Kern, Professeur à l'Université de Marseille et Directeur du Centre de Recherches sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse,

Monsieur R. Comès, Directeur de Recherches au CNRS et Directeur du Laboratoire de Physique du Solide d'Orsay,

Monsieur F. Gautier, Professeur à l'Université de Strasbourg,

Monsieur R. Tournier, Directeur de Recherches au Centre de Recherches sur les très Basses Températures, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce travail en honorant le jury de leur présence,

Monsieur M. Marezio, Directeur de Recherches au CNRS, qui m'a accueillie au Laboratoire de Cristallographie et a dirigé cette thèse. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée, les conseils et le soutien qu'il m'a apportés tout au long de ce travail et sa grande disponibilité,

Monsieur A. Santoro du National Bureau of Standards qui m'a initiée à la diffraction neutronique et avec qui j'ai eu le plaisir de travailler à plusieurs reprises. Je lui suis très reconnaissante de l'intérêt qu'il a porté à mon sujet de thèse et d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur J.P. Remeika de AT&T Bell Laboratories qui m'a accueillie dans son laboratoire pendant sept mois au cours desquels il m'a prodigué conseils et encouragements. C'est aussi grâce à lui et à son équipe que nous avons pu disposer d'autant d'échantillons. Je regrette beaucoup qu'il n'ait pu faire partie du jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur J.C. Joubert, Professeur à l'INPG, qui m'a introduite au Laboratoire de Cristallographie et qui a toujours suivi mon travail malgré ses nombreuses occupations.

Je remercie Messieurs F.J. Di Salvo (AT&T Bell Laboratories) et J. Rush (NBS) qui m'ont permis d'effectuer plusieurs séjours aux Etats Unis dans leurs laboratoires, et tout ceux qui, par leur accueil amical et chaleureux, ont facilité mon adaptation dans ce pays et m'ont aidée dans mon travail. Je pense en particulier à A.S. Cooper, B. Batloog, S. Chen, G.P. Espinosa, H. Barz, J. Vandenberg, etc.....

Je n'oublie pas non plus Monsieur M. Alario Franco qui m'a consacré beaucoup de temps au début de ma thèse en me faisant découvrir la microscopie et la diffraction électroniques.

Que tous les membres du Laboratoire de Cristallographie qui m'ont apporté leur soutien professionnel et amical sachent combien j'ai apprécié de travailler avec eux.

Je tiens également à remercier Madame P. Poirier qui a bien voulu se charger de la frappe de ce mémoire et Madame J. Trévisson qui en a assuré la reproduction.

SOMMAIRE

	Pages
A - INTRODUCTION	
B - PROPRIETES STRUCTURALES DU SYSTEME BaPb_{1-x}Bi_xO₃	
I - GENERALITES	3
II - BaPbO ₃	6
III - BaPb _{1-x} Bi _x O ₃ 0.05 ≤ x ≤ 0.35	6
IV - BaPb _{1-x} Bi _x O ₃ 0.35 ≤ x ≤ 0.90	7
V - BaBiO ₃	7
C - PROPRIETES PHYSIQUES	
I - PROPRIETES DE TRANSPORT ET MAGNETIQUES	9
a) Phase métallique	9
b) Phase semiconductrice	12
II - PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA PHASE SUPRACONDUCTRICE	12
a) Densité de porteurs. Densité d'états au niveau de Fermi	12
b) Interaction électrons-phonons	15
III - DETERMINATION DE LA VALENCE DU BISMUTH	18
a) X-ray photoelectron spectroscopy	18
b) EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure)	20
c) Spectroscopie infra-rouge et réflectivité optique	21
IV - AUTRES RESULTATS CONCERNANT LA SUPRACONDUCTIVITE	25
a) Influence de la substitution partielle du baryum	25

b) Influence de la stœchiométrie en oxygène	26
c) Influence de la pression	27
D - MODELES THEORIQUES PROPOSES	
I - SLEIGHT-GILLSON-BIERSTEDT	29
II - MATTHEISS-HAMANN	29
III - RICE-SNEDDON	31
E - RESULTATS EXPERIMENTAUX	
I - PREPARATION DES ECHANTILLONS	33
a) Cristaux	34
1) $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ $x > 0.6$	34
2) $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ $x < 0.3$	34
b) Poudres	36
c) Traitements thermiques	36
1) Recuits	36
2) Réduction	36
II - ANALYSE THERMIQUE	37
a) Thermogravimétrie	37
1) Méthode et dispositif expérimental	37
2) Résultats	38
b) Réduction de BaBiO_3	40
1) Méthode	40
2) Résultats	41
c) Analyse thermique différentielle	42
1) Principe et appareillage	42
2) Résultats pour BaBiO_3	42
3) Résultats pour $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	45

III - DIFFRACTION DES RAYONS X	46
a) Diagramme de poudre	46
1) BaPb _{0.75} Bi _{0.25} O ₃ (cristaux broyés)	46
2) BaBiO ₃	46
3) BaBiO _{3-y}	47
b) Etude sur monocristal par la méthode de précession	50
1) Cas de BaPb _{0.75} Bi _{0.25} O ₃	50
2) Cas de BaBiO ₃	51
3) Cas de BaBiO _{2.97}	51
4) Cas de BaBiO _{2.5}	52
c) Etudes à haute température	53
IV - DIFFRACTION ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUES	54
a) Dispositif expérimental	54
b) Résultat	54
1) BaBiO ₃	54
2) BaPb _{1-x} Bi _x O ₃ (x = 0.22, 0.25, 0.27)	57
c) Discussion	58
V - DIFFRACTION NEUTRONIQUE	60
a) Dispositif expérimental	60
b) BaBiO ₃	60
1) Affinements structuraux	60
2) Contrôle de la symétrie	76
3) Détermination de la valence du bismuth	77
c) BaPb _{0.75} Bi _{0.25} O ₃	86

F- MODELES

I - BaBiO ₃	87
a) Température ambiante	87
b) Haute température	93
II - BaPb _{1-x} Bi _x O ₃ x < 0.30	95

G - TECHNIQUES EXPERIMENTALES PARTICULIERES

I - DIFFRACTION NEUTRONIQUE	99
a) Méthode de Rietveld	99
1) Introduction	99
2) Méthode des intensités intégrées	100
3) Méthode de Rietveld	101
4) Fond continu	102
5) Paramètres et affinement par moindres carrés	102
6) Précision	104
b) Mesure des intensités	105
1) Introduction	105
2) Principe de fonctionnement	105
3) Forme instrumentale des raies	106
4) Forme due à l'échantillon	113
5) Forme réelle	114
6) Séparation des lignes de diffraction. Résolution	116
7) Problème réel posé	117
8) Paramètres du diffractomètre utilisés	118
II - DIFFRACTION-MICROSCOPIE ELECTRONIQUES	121
a) Principe de fonctionnement	121
1) Obtention du faisceau	121
2) Interaction électrons-matière	123
3) Agrandissement	124
4) Résolution	125
5) Remarque	126

b) Diagramme de diffraction. Image d'un objet	126
1) Diffraction	127
2) Microscopie	130
c) Préparation des échantillons	132
1) Supports	132
2) Préparation des échantillons	132
3) Porte-objet	133

H - CONCLUSION

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE A



A - INTRODUCTION

En 1975, Sleight, Gillson et Bierstedt [1] découvraient les propriétés supraconductrices du système $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, dont la température critique T_c voisine de 13 K était la plus élevée jamais obtenue avec un oxyde. Depuis lors, ces composés ont suscité un intérêt croissant, tant dans le domaine des applications pratiques que dans le cadre de la compréhension du système lui-même et de ses propriétés physiques.

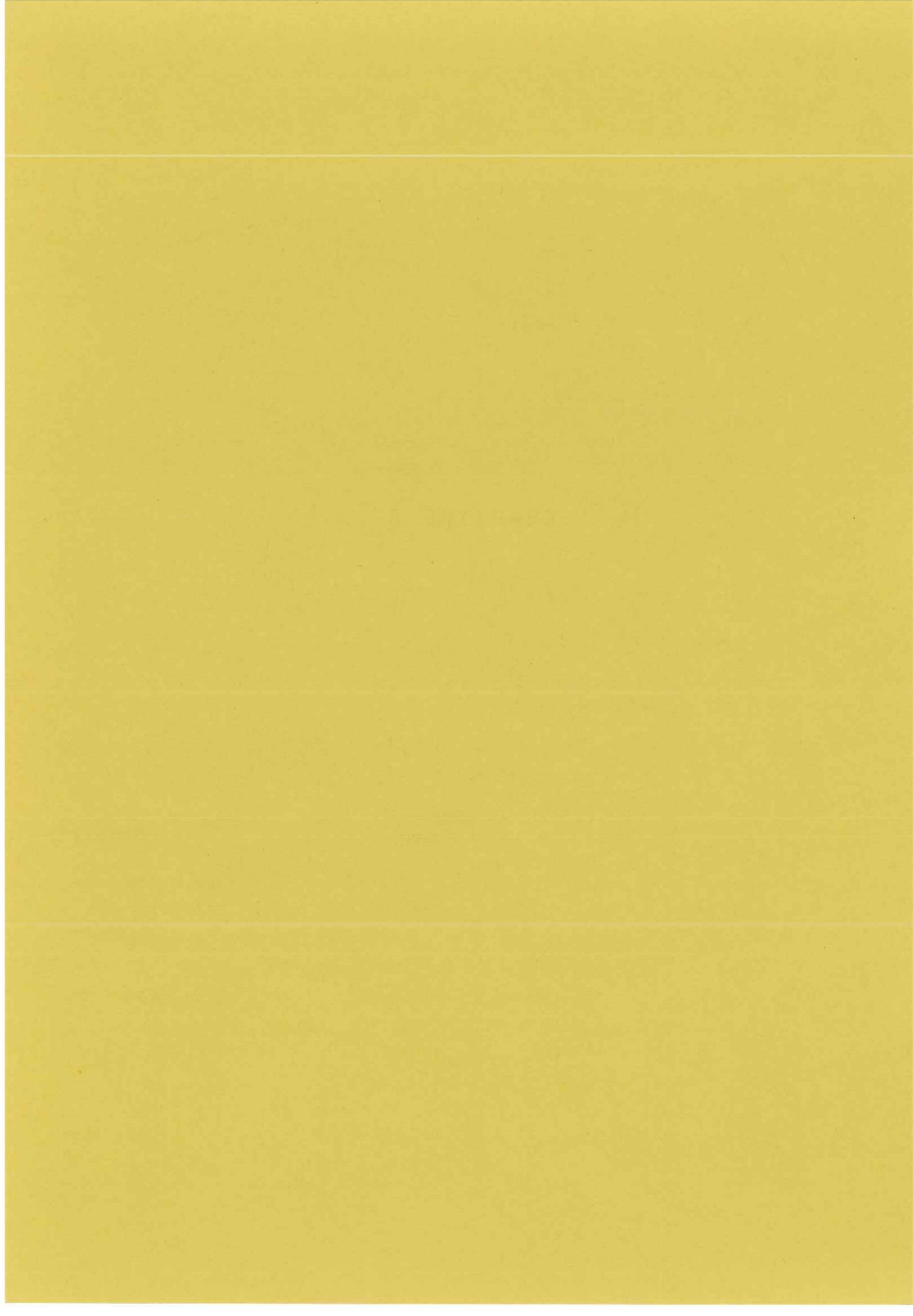
La solution solide qui s'étend de façon continue entre BaBiO_3 et BaPbO_3 pose trois problèmes majeurs :

- pourquoi la température critique T_c est-elle aussi élevée ?
- pourquoi dans l'état normal la résistivité est-elle aussi grande ?
- enfin, pourquoi vers $x = 0.25$ y-a-t-il brusque décroissance de T_c et apparition d'un état semiconducteur pour $x > 0.35$?

Très vite, la valence du bismuth est apparue comme un élément important à étudier. En effet, les deux formulations $\text{BaPb}^{4+}_{1-x}(\text{Bi}^{3+0.5}\text{Bi}^{5+0.5})_x\text{O}_3$ et $\text{BaPb}^{4+}_{1-x}\text{Bi}^{4+}_x\text{O}_3$ sont possibles à priori, bien que l'existence de Bi^{4+} n'ait jamais été mentionnée auparavant.

Divers modèles ont été proposés pour rendre compte des phénomènes physiques observés ; mais jusqu'à ce jour, aucune théorie n'a pu justifier de façon complète et satisfaisante les résultats expérimentaux.

CHAPITRE B



B - PROPRIETES STRUCTURALES DU SYSTEME $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$

I - GENERALITES

Les composés $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ont une structure de type pérovskite ABX_3 . Celle-ci consiste en un arrangement tridimensionnel d'octaèdres d'anions à l'intérieur desquels se placent les cations B. Les cations A occupent les sites dodécaédriques, au centre de huit octaèdres. La figure B1 a) montre l'arrangement des octaèdres ; la figure B1 b) met en évidence l'empilement cubique compact (AX_3).

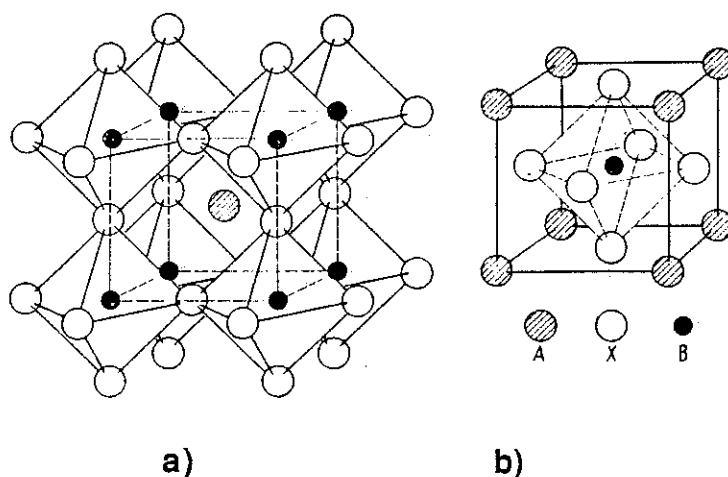


Figure B1 : Structure pérovskite

- a) arrangement tridimensionnel d'octaèdres
- b) maille élémentaire cubique

La stabilité de la structure pérovskite dépend en premier lieu de celle des octaèdres BX_6 . Par exemple, dans les oxydes, un environnement octaédrique ne sera pas stable si le rayon $r_B < 0.51 \text{ \AA}$; en deuxième lieu, le cation A doit être suffisamment gros. La structure pérovskite sera possible en général si le rapport des rayons $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X)$ se situe dans l'intervalle $[0.75 ; 1.00]$ [2]. Pour optimiser la longueur des liaisons A-X, il y a en général déformation de la structure idéale cubique ($t = 1$). La déformation peut avoir d'autres causes, par exemple l'arrangement ordonné des cations B et B' dans les composés $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ ou la présence d'une paire d'électrons non liée, "lone-pair", (dans Bi^{3+} , Pb^{2+} par exemple). La structure est stabilisée soit par la

rotation des octaèdres d'oxygène, soit par déplacements des cations, soit par des distorsions des octaèdres d'oxygène, soit par plusieurs de ces phénomènes simultanément. La classification de Glazer [3] rend compte de tous les systèmes de rotation possibles des octaèdres supposés rigides.

Dans le cas de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, Cox et Sleight [4] ont montré par diffraction des rayons X sur poudre (caméra Guinier utilisée avec la radiation $K\alpha$ du cuivre) qu'à température ambiante la déformation de la structure variait selon la séquence suivante :

- $0 \leq x \leq 0.05$ orthorhombique
- $0.05 \leq x \leq 0.35$ quadratique
- $0.35 \leq x \leq 0.90$ orthorhombique
- $0.90 \leq x \leq 1.0$ monoclinique

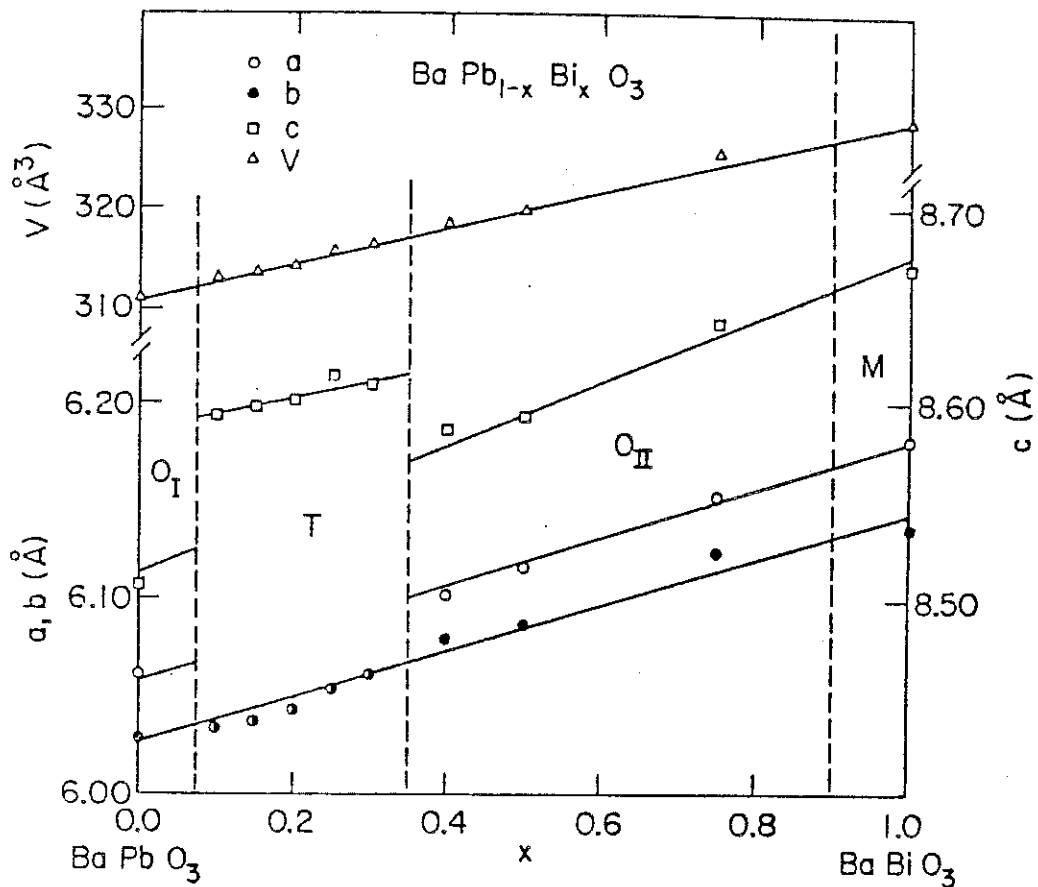


Figure B2 : Variation des paramètres de maille a, b, c et du volume V en fonction de la composition [4]

Bien que les clichés de rayons X montrent en général seulement les raies caractéristiques d'une maille primitive pérovskite, les résultats obtenus par diffraction neutronique montrent clairement que la maille réelle est corps centré avec $a \approx b \approx a_0 \sqrt{2}$, $c \approx 2 a_0$ où a_0 se rapporte à la maille pseudocubique pérovskite. La maille élémentaire contient quatre unités de formule. La figure B2 montre que le volume de la maille varie de façon continue en fonction de la composition ; on note seulement une brusque variation du paramètre de maille c dans la région quadratique.

La déformation quadratique correspond à une rotation des octaèdres d'environ 8° autour de l'axe $[001]_{pc}$ pseudocubique ; de même, les distorsions orthorhombique et monoclinique proviennent d'une rotation d'environ 8° et 10° autour de l'axe $[110]_{pc}$ pseudocubique. Dans le cas des distorsions orthorhombiques et quadratiques, les sites $Pb_{1-x}Bi_x$ premiers voisins restent équivalents au point de vue cristallographique, contrairement au cas de la distorsion monoclinique.

Deux difficultés se présentent pour l'étude cristallographique de ces composés :

- d'une part, les cristaux sont mâclés, ce qui rend difficile les études sur monocristaux. Les conditions nécessaires à l'apparition de mâcles [5] [6] sont remplies du fait de la faible déformation par rapport à la structure pérovskite de base,

- d'autre part les rayons X ne sont pas très appropriés : en effet, le coefficient d'absorption pour les rayons X est très élevé ($(\mu/\rho)_{Ba} = 22.5 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$, $(\mu/\rho)_{Bi} = 69.1 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$, $(\mu/\rho)_{Pb} = 67.7 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ pour la radiation $AgK\alpha$ par exemple). De plus, le facteur de diffusion des atomes d'oxygène est très faible par rapport à celui du bismuth, du plomb ou du baryum ; les atomes d'oxygène sont donc difficilement "visibles" aux rayons X.

Par contre, ces composés sont transparents aux neutrons et les longueurs de Fermi de tous les atomes (Ba, Pb, Bi, O) sont comparables : ($b_{Ba} = 0.52 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{Bi} = 0.86 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{Pb} = 0.94 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $b_O = 0.58 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$). Pour ces deux raisons, les principales études structurales ont été faites par diffraction neutronique sur poudre.

II - BaPbO₃

Shannon et Bierstedt [7] ont trouvé par diffraction des rayons X (caméra Guinier) que la symétrie de BaPbO₃ était orthorhombique ; ils ont proposé le groupe d'espace Pbnm. Ultérieurement, Cox et Sleight [4], par diffraction neutronique sur poudre à température ambiante, ont obtenu des pics caractéristiques d'une maille corps centré. Ils ont choisi lbmm comme groupe d'espace ($a \bar{a} c^\circ$ dans la notation de Glazer), pour affiner la structure par la méthode d'analyse de profil total (méthode de Rietveld) (voir G I a)). Ce groupe d'espace n'autorise qu'un site pour le plomb (Tableau I). Aucune différence significative n'apparaît dans les six distances Pb–O (2.145 Å et 2.150 Å). Le même groupe d'espace lbmm a été également utilisé par Thornton et Jacobson [8] pour affiner la structure à partir des données de diffraction neutronique sur poudre à 4.2 K.

Tableau I

Atome		Position		
Ba	4(e)	x	0	1/4
Pb	4(a)	0	0	0
O(1)	4(e)	x	0	1/4
O(2)	8(g)	1/4	1/4	z

III - BaPb_{1-x}Bi_xO₃ 0.05 ≤ x ≤ 0.35

A partir de clichés de diffraction des rayons X (caméra Guinier) la structure de ces composés a été décrite comme quadratique [4], orthorhombique [14]. Cox et Sleight ont aussi étudié la composition particulière $x = 0.3$ par diffraction neutronique sur poudre et ont affiné la structure en utilisant la méthode de Rietveld. Le groupe d'espace choisi était I4/mcm, Pb_{1-x}Bi_x occupant un seul site (Tableau II). Aucune évidence d'ordre entre le plomb et le bismuth n'a été trouvée.

Tableau II

Atome			Position	
Ba	4(b)	1/2	0	1/4
Pb _{1-x} Bi _x	4(c)	0	0	0
O(1)	4(a)	0	0	1/4
O(2)	8(h)	x	1/2+x	0

IV - BaPb_{1-x}Bi_xO₃ $0.35 \leq x \leq 0.90$

A partir de clichés de diffraction X (caméra Guinier), Cox et al. [4] ont décrit la structure de cette phase comme orthorhombique, similaire à celle de BaPbO₃. Aucune étude de diffraction neutronique sur poudre n'a été effectuée.

V - BaBiO₃

A partir de données de diffraction X, la structure de BaBiO₃ a été décrite comme orthorhombique [1], monoclinique [9] et triclinique [10]. Cependant, par diffraction neutronique sur poudre, Cox et Sleight [11] [12] ont déterminé qu'à température ambiante la structure de BaBiO₃ était monoclinique (groupe d'espace I2/m). Les atomes de baryum, bismuth et oxygène occupent les positions rapportées sur le tableau III.

Tableau III

Atome			Position	
Ba	4(i)	x	0	z
Bi(1)	2(a)	0	0	0
Bi(2)	2(c)	0	0	1/2
O(1)	4(i)	x	0	z
O(2)	8(j)	x	y	z

La structure a été affinée en utilisant la méthode d'analyse de profil total (méthode de Rietveld) (voir G I a)). En effectuant une expérience similaire, Thornton et Jacobson [13] ont atteint les mêmes conclusions. Leurs échantillons étaient des céramiques préparées dans l'air à 800°C.

Deux transitions de phase cristallographiques ont lieu lorsque la température augmente :

- une transition du 1^{er} ordre vers 405 K : monoclinique → trigonale
- une transition très progressive et vraisemblablement du 2^e ordre à environ 750 K : trigonale → cubique

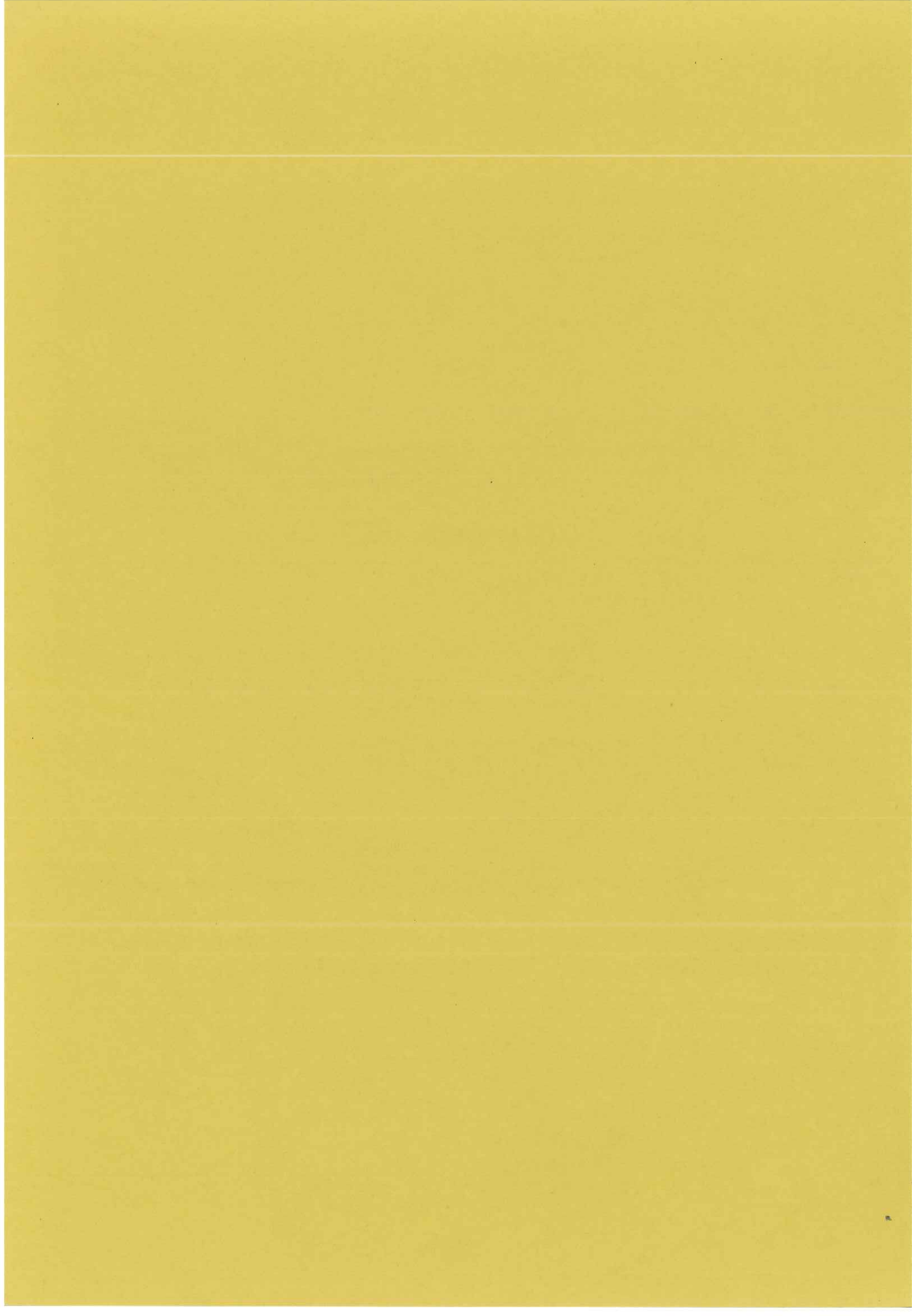
Cox et Sleight [12] ont obtenu ces résultats par diffraction des rayons X (caméra Guinier haute température ; $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) et/ou par diffraction neutronique sur poudre.

La structure de BaBiO₃ est la même à 4.2 K et à l'ambiante [13] ; seule la distorsion monoclinique est un peu plus prononcée à basse température.

Le but principal des études par diffraction neutronique était de déterminer les distances bismuth-oxygène pour chacun des deux sites des atomes de bismuth créés par la distorsion monoclinique, et de répondre par cet intermédiaire à la question de la valence du bismuth.

A partir de leurs données obtenues à température ambiante, Cox et Sleight [11] ont calculé les deux distances moyennes Bi(1)-O et Bi(2)-O, respectivement égales à 2.28 Å et 2.12 Å. Ils ont interprété ce résultat comme étant la preuve d'une dismutation du bismuth en Bi³⁺ et Bi⁵⁺ et d'un arrangement ordonné de ces deux cations. Ayant des résultats similaires, Thornton et Jacobson [13] sont arrivés à la même conclusion.

CHAPITRE C



C - PROPRIETES PHYSIQUES

I - PROPRIETES DE TRANSPORT ET MAGNETIQUES

En étudiant la variation de la résistivité en fonction de la composition (x) dans le système $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, Sleight et al. [1] ont mis en évidence une transition métal–semiconducteur pour $x \approx 0.35$. Pour $x < 0.35$, les composés ont un comportement métallique, alors que pour $x > 0.35$ ils sont semiconducteurs.

De plus, ces mêmes auteurs ont montré que pour $0.05 < x < 0.35$, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ était supraconducteur, que la température critique T_c variait en fonction de x atteignant un maximum d'environ 13 K vers $x = 0.3$. Ultérieurement, Bogatko et al. [15] ont rapporté que BaPbO_3 était aussi supraconducteur à des températures inférieures à 0.4 K environ.

a) Phase métallique

L'obtention d'une température critique supraconductrice aussi élevée a aussitôt suscité un vif intérêt. Kahn et al. [14], Marchenko et al. [16], Thanh et al. [17], ont obtenu des résultats similaires à ceux de Sleight et al. [1] mais plus détaillés. Les auteurs précédemment cités utilisaient comme échantillons des céramiques ou des poudres pressées à chaud. Les figures C1 et C2 montrent les variations de la résistivité et de la température critique T_c en fonction de la composition. On voit que T_c passe par un maximum pour $x \approx 0.25$.

D'autres études ont été faites avec des monocristaux par J.P. Remeika et B. Batlogg [18], [19] pour éviter l'inhomogénéité possible des échantillons polycristallins. On observe sur la figure C3 a) et b) que les transitions supraconductrices les plus étroites ne se produisent que près de $x = 0.25$.

L'ampleur de l'effet Meissner [18] montre que la supraconductivité est bien une propriété de masse du matériau et n'est pas due à des filaments supraconducteurs placés dans une matrice inerte, comme l'avaient suggéré certains auteurs [21].

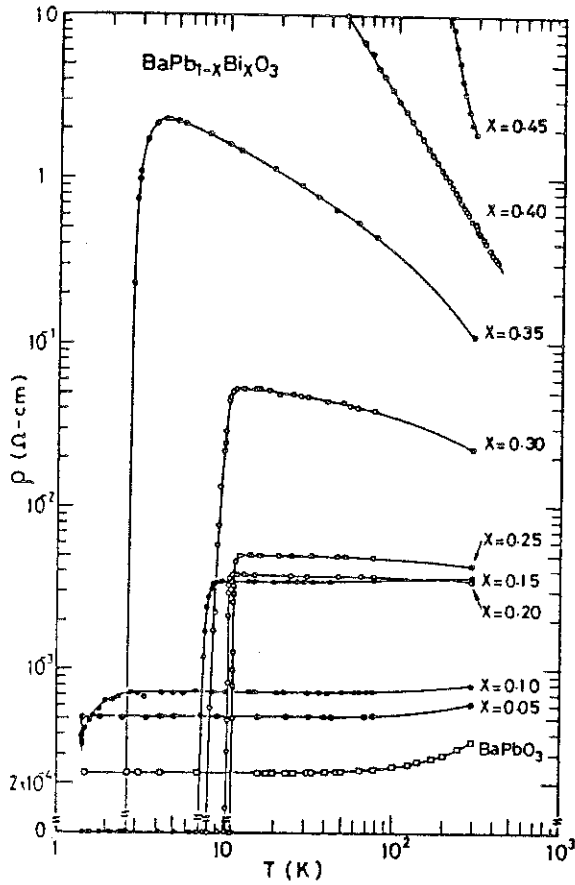


Figure C1 : Résistivité de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ en fonction de la température pour différents x [17]

Du fait de leur grande résistivité dans l'état normal, et donc d'un faible libre parcours moyen ($l \approx 6 \text{ \AA}$), les composés $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ sont des supraconducteurs de type II.

La dépendance en température du champ magnétique critique H_{c2} a été mesurée par Thanh et al. [17] sur des poudres pressées à chaud (Figure C4 a)) et par Batloog [19] sur des monocristaux (Figure C4 b)) ; dans les deux cas, $H_{c2}(T)$ est une droite.

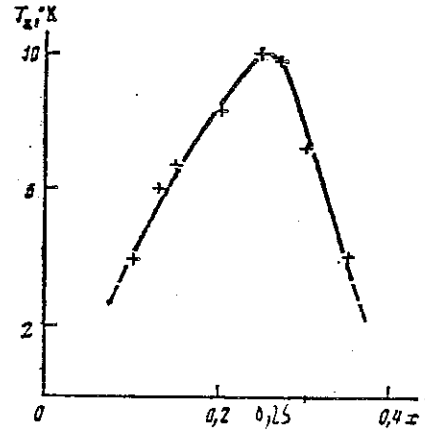


Figure C2 : Variation de la température critique T_c en fonction de x pour $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ [16]

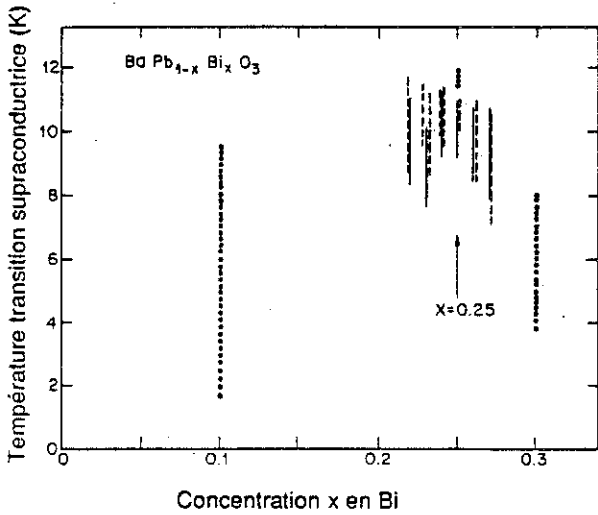


Figure C3 a) : Largeur ΔT_c de la transition supraconductrice de $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ en fonction de x [19]

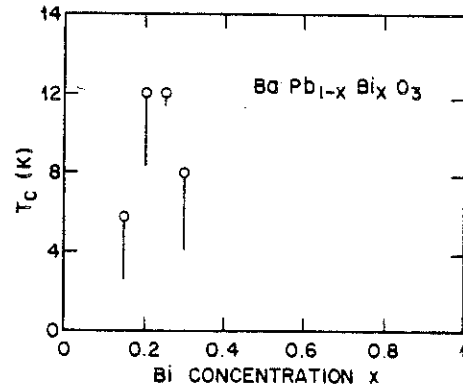


Figure C3 b) : Température critique T_c en fonction de la composition x .

Les barres verticales indiquent la largeur de la transition [18]

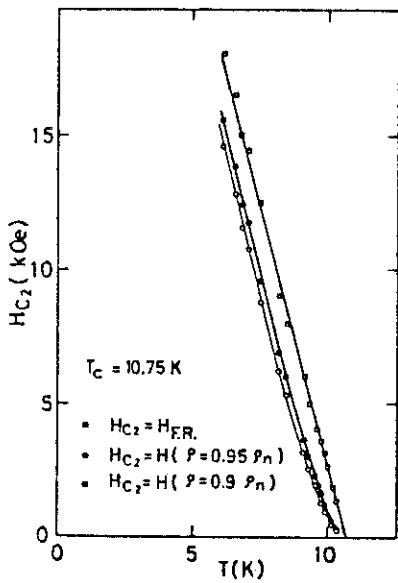


Figure C4 a)

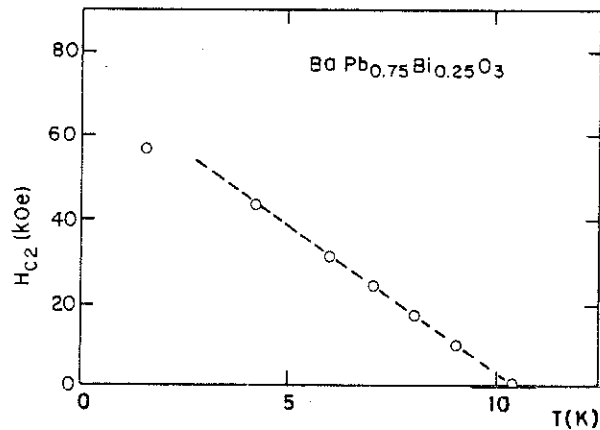


Figure C4 b)

Figure C4 : Variation du champ magnétique critique H_{C2} en fonction de la température, pour des échantillons :

- a) polycristallins [17]
- b) monocristallins [19]

b) Phase semiconductrice

Les composés $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ avec $x > 0.35$, de couleur dorée, ont un comportement semiconducteur. La figure C5 montre la variation de la résistivité de BaBiO_3 en fonction de la température. L'énergie d'activation est d'environ 0.2 eV [12], [19]. La susceptibilité magnétique à température ambiante mesurée par Cox et al. [12] vaut $17 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1}$, valeur en bon accord avec les résultats précédents de Nakamura [10].

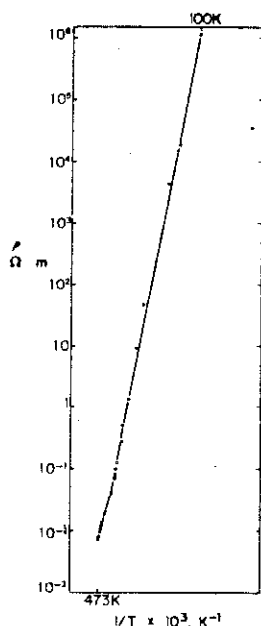


Figure C5 : Résistivité de BaBiO_3 en fonction de $1/T$ [12]

II - PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA PHASE SUPRACONDUCTRICE

a) Densité de porteurs. Densité d'états au niveau de Fermi

Des mesures d'effet Hall par Thanh et al. [17] sur des céramiques d'une part, et par Batloog et al. [18] sur des monocristaux d'autre part, montrent que le coefficient Hall R_H est négatif et qu'il ne varie pas en fonction de la température pour $0 \leq x < 0.25$ (Figure C6). Ce coefficient permet d'avoir une mesure raisonnable de la densité de porteurs grâce à la relation $n = 1/(e|R_H|)$ (Figure C7). La valeur obtenue par Batloog pour $x = 0.25$ est $n \approx 2.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ce qui correspond environ à l'introduction d'un électron supplémentaire par atome de bismuth ($n_{\text{calculé}}$).

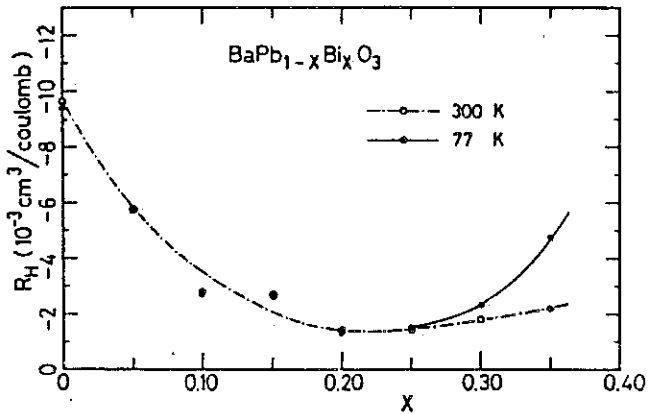


Figure C6 : Variation du coefficient Hall R_H en fonction de la composition à 300 K et 77K [17]

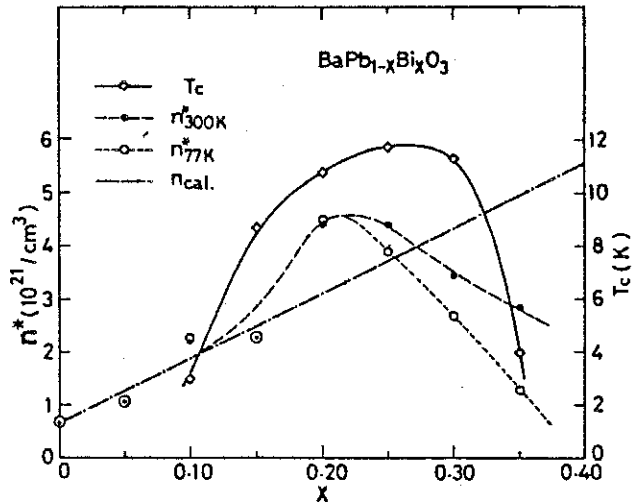


Figure C7 : Variation en fonction de la composition de la concentration en porteurs et de T_c [17]

T. Tani et al. [20] ont observé l'effet Seebeck dans $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ (Figure C8). Ils ont trouvé que le coefficient Seebeck avait deux contributions : l'une, dominante, des électrons métalliques ; l'autre, de porteurs indéterminés ayant une faible mobilité. A partir du coefficient Seebeck, l'énergie de Fermi, la densité d'états au niveau de Fermi et la masse effective des électrons peuvent être déduites (Figure C9).

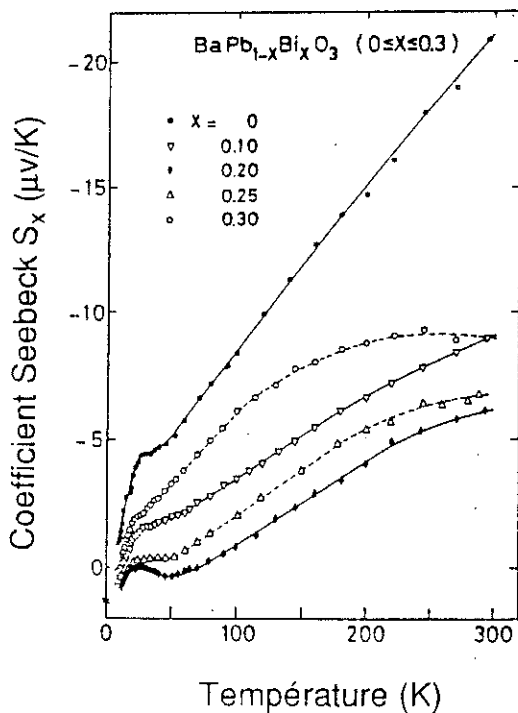


Figure C8 : Coefficient Seebeck de $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ [20]

La densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$, paramètre important dans l'étude de la supraconductivité, peut être obtenue également à partir de la contribution électronique (γT) à la chaleur spécifique. La constante de Sommerfeld γ peut par exemple être déterminée à partir de la discontinuité de la chaleur spécifique à T_c . B. Batloog [19] a pu mesurer une variation $\Delta c/c = 2.5\%$ à T_c , ce qui correspond à $\gamma = 1.5 \pm 0.2 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (Figure C10) (aucune discontinuité n'avait pu être mesurée auparavant par C. Methfessel et al. [21]).

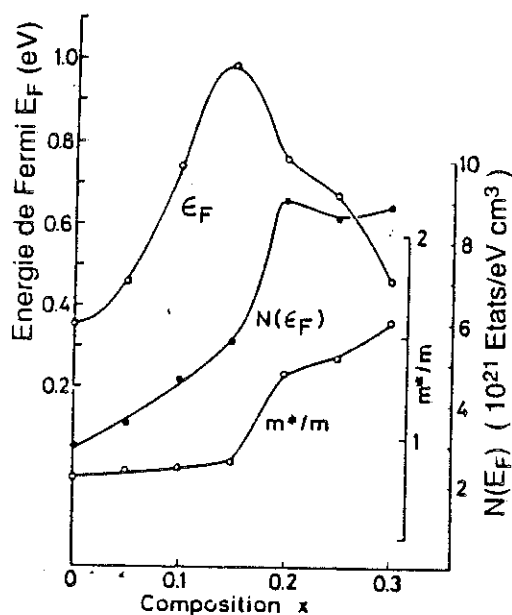


Figure C9 : [20]

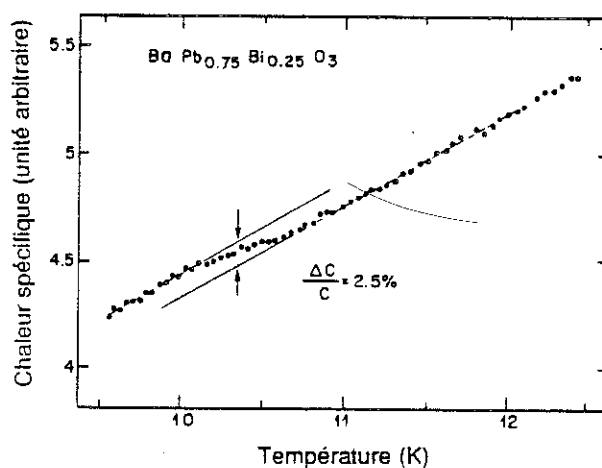


Figure C10 : Variation de la chaleur spécifique de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ en fonction de la température [19]

S. Tajima et al. [22] ont mesuré la réflectivité de polycristaux (poudres pressées à chaud) dans le proche infra-rouge, là où on observe la fréquence de coupure de plasma ω_p . La comparaison du spectre expérimental avec le modèle de Drude permet d'évaluer la densité et la masse des porteurs (Figure C11). Les résultats sont semblables à ceux de la figure C7.

Les valeurs de la longueur de cohérence ($\xi \approx 70 \text{ \AA}$) et de la longueur de pénétration ($\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$) déduites de toutes les mesures précédentes sont en

accord avec celles obtenues pour un supraconducteur de type II ($\kappa > 1/\sqrt{2}$) de type conventionnel BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer).

Cependant, tant la densité des porteurs que la densité d'états au niveau de Fermi sont anormalement faibles pour un composé ayant une température critique supraconductrice $T_c > 10$ K. En compensation, on s'attend à trouver une interaction électrons-phonons élevée.

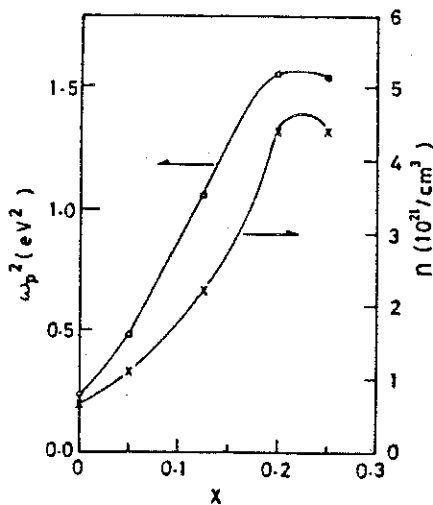


Figure C11 : Fréquence de plasma et densité de porteurs en fonction de la composition [22]

b) Interaction électrons-phonons

Sur les enregistrements de spectroscopie tunnel effectués par B. Batloog [19] (Figure C12), apparaissent des pics de phonons de basse énergie (moins de 2 meV à 8 meV environ) fortement couplés aux électrons (en particulier entre 2 et 4 meV). La valeur mesurée du gap ($\Delta = 1.65 \pm 0.05$ meV) conduit à un rapport $2\Delta/kT_c = 3.5$ en accord avec la théorie BCS.

B. Batloog et al. [23] ont aussi effectué sur $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ une expérience de diffusion inélastique des neutrons à température ambiante. Ils ont observé des modes mous au point M ([110] (5.9 meV) et au point R ([111]) (3.5 meV) attribués aux vibrations rotationnelles des octaédres d'oxygène (les directions se rapportent à la maille pseudocubique). Ces énergies sont en bon accord avec les valeurs trouvées par spectroscopie tunnel.

La constante de couplage électron-phonon λ peut être déduite de l'étude du spectre tunnel, ou bien être estimée à partir des résultats de mesures électriques, optiques, etc. La variation de λ en fonction de la composition a ainsi été obtenue par K. Kitazawa et al. [24] (λ est reliée à l'interaction électron-phonon V de la théorie BCS par $\lambda = VN(E_F)$ où $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi).

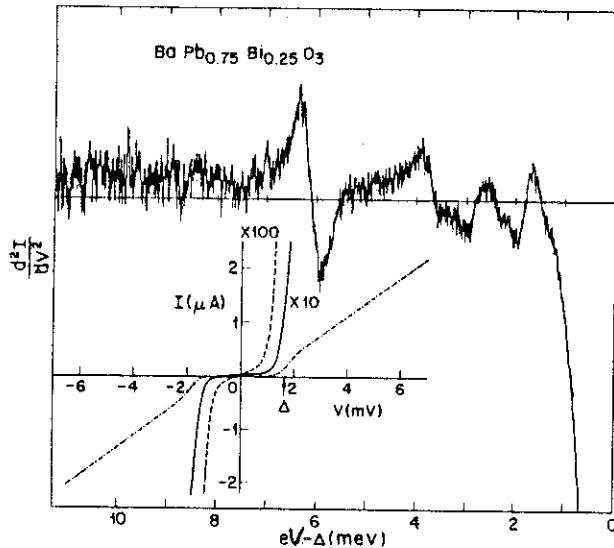


Figure C12 : Spectre tunnel de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ [18]

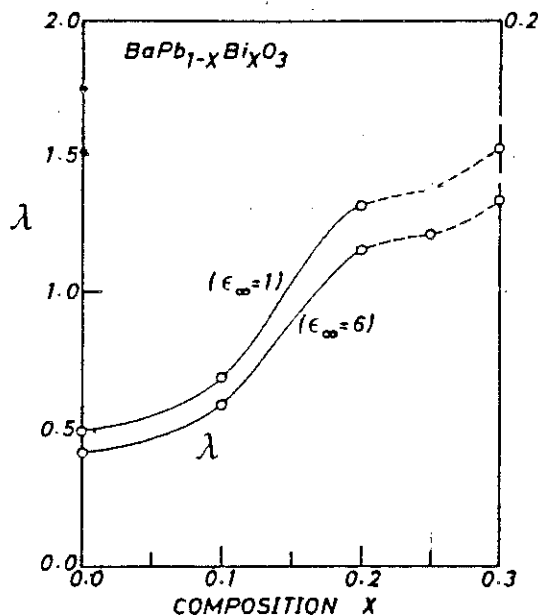


Figure C13 : Constante de couplage électron-phonon en fonction de la composition [24]

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ est ainsi un supraconducteur "extrême" dans la mesure où il a la plus petite densité $N(E_F)$ et le plus grand couplage V parmi les autres supraconducteurs (Figure C14 - Tableau IV).

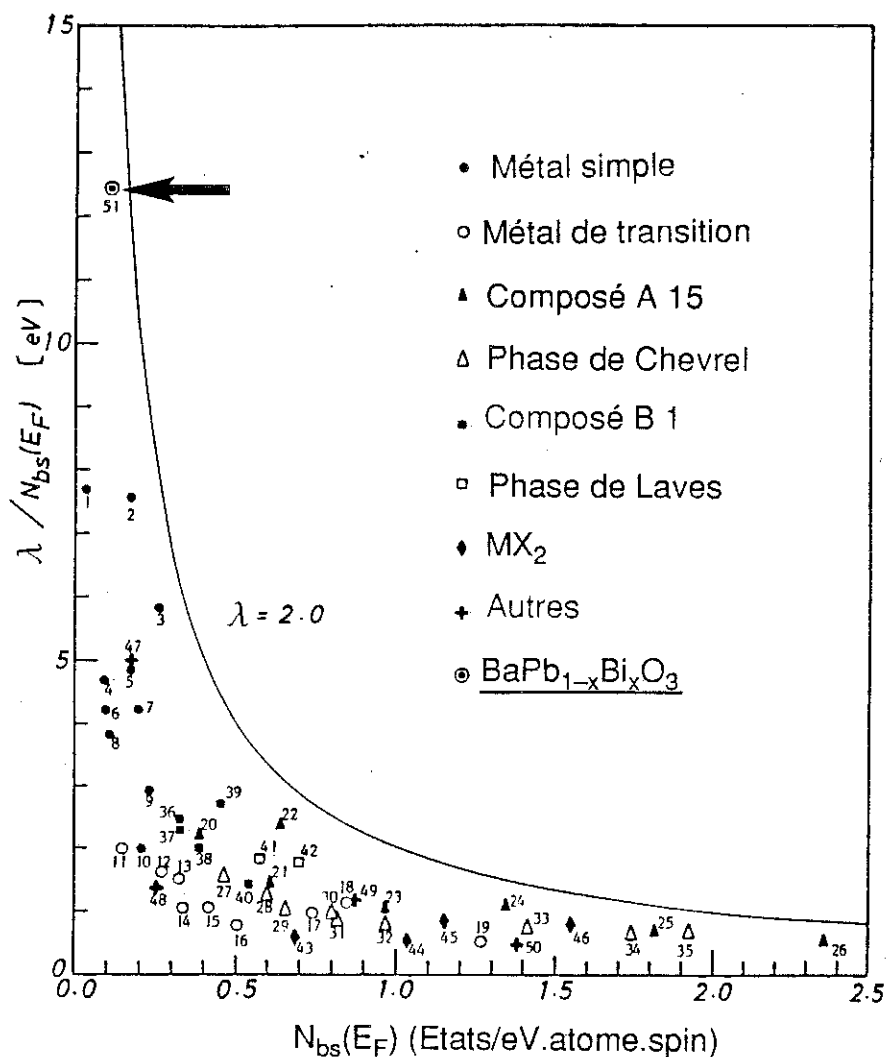


Figure C14 : $\lambda/N(E_F)$ (qui correspond à l'interaction électron-phonon V apparaissant dans la théorie BCS) en fonction de la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ pour des supraconducteurs typiques à température critique élevée.

Métaux simples ; 1 Be, 2 Hg, 3 Pb, 4 Ga, 5 Ti, 6 Zn, 7 In, 8 Cd, 9 Sn, 10 Al.

Métaux de transitions ; 11 W, 12 Mo, 13 Re, 14 Hf, 15 Zr, 16 Ti, 17 Ta, 18 Nb, 19 V

Composés A 15 ; 20 Mo₃Ir, 21 Nb₃Pt, 22 Nb₃Al, 23 Nb₃Au, 24 Nb₃Sn, 25 V₃Si, 26 V₃Ga.

Phases de Chevrel ; 27 LaMo₆S₈, 28 AgMo₆S₈, 29 PbMo₆Se₈, 30 Mo₆Se₈, 31 CuMo₆Se₈, 32 Cu_{1.8}Mo₆Se₈, 33 LaMo₆Se₈, 34 SnMo₆Se₈, 35 PbMo₆S₈.

Composés B1 ; 36 NbC, 37 ZrN, 38 TaC, 39 NbN, 40 VN.

Phases de Laves ; 41 V₂Zr, 42 V₂Hf.

MX₂ ; 43 TaSe₂, 44 TaS₂, 45 NbS₂, 46 NbSe₂.

Autres ; 47 PdH, 48 SrTiO₃, 49 La₃S₄, 50 LiTi₂O₄.

BaPb_{1-x}Bi_xO₃ ; 51 BaPb_{0.8}Bi_{0.2}O₃. [24]

Tableau IV
Paramètres typiques de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$

Concentration en porteurs	$2.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité	$5 - 6 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
Vitesse moyenne de Fermi	$3.2 \cdot 10^7 \text{ cm s}^{-1}$
Constante de Sommerfield γ	$1.5 \pm 0.2 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$
Longueur de cohérence	70 Å
Longueur de pénétration	5000 Å
Valeur de $2\Delta/kT_c$	3.5
Température critique	12 K
Constante de couplage λ	1.3

III - DETERMINATION DE LA VALENCE DU BISMUTH

a) X-ray photoelectron spectroscopy

Cette technique d'étude semble bien adaptée au problème de la valence du bismuth dans ces composés ; on espère en effet que les signaux provenant des niveaux de coeur pour des états d'oxydation différents seront séparés ; des informations concernant la distribution de la densité électronique de valence peuvent également être retirées des spectres. En contre partie, c'est une technique de surface ; or la répartition des degrés d'oxydation peut être différente en surface et en volume, par exemple du fait d'un départ d'oxygène en surface. De plus, les atomes ayant des degrés d'oxydation différents doivent occuper des sites cristallographiques suffisamment distincts [25], [26].

Ce type d'expérience a été entrepris d'une part sur des poudres de BaBiO_3 par A.F. Orchard et al. [25], d'autre part sur des monocristaux de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0.25$ et $x = 1.0$) par G.K. Wertheim et al. [27]. Les premiers ont noté que dans BaBiO_3 la largeur à mi-hauteur du signal correspondant au niveau 4f du bismuth était plus grande que dans le cas du bismuth (III) (Bi_2O_3 par exemple), mais comparable à celle obtenue avec le composé

$\text{BaBi}^{\text{III}}_{0.5}\text{Sb}^{\text{V}}_{0.5}\text{O}_3$. Cependant, les deux sites du bismuth dans BaBiO_3 ne sont pas aussi différents que les deux sites de l'antimoine ($\text{Sb}(\text{III})$ et $\text{Sb}(\text{V})$) dans $\alpha\text{Sb}_2\text{O}_4$ (Figure C15).

A partir des signaux Bi 4f de BaBiO_3 , Wertheim et al. [27] ont mis en évidence la présence de deux sites de populations égales mais différant peu en énergie de liaison (~ 0.5 eV). L'étude de la bande de valence (Figure C16) montre que bien qu'hybridées avec les états O 2p, les orbitales 6s du bismuth sont largement occupées. De plus, une comparaison des spectres des bandes de valence de BaBiO_3 et $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ montre que la différence principale se situe au niveau de Fermi : dans le premier cas, il y a une bande occupée entre E_F et 2 eV, dans le deuxième cas, elle est absente ou vide. Cette bande contiendrait l'électron supplémentaire ajouté par chaque atome de bismuth substitué à un atome de plomb et serait remplie pour BaBiO_3 .

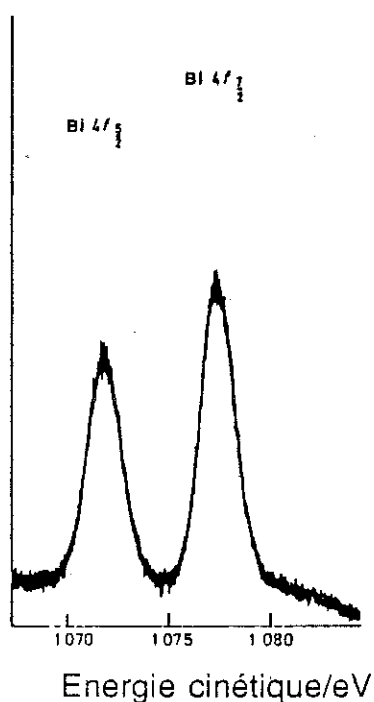


Figure C15 : Spectre XPS de BaBiO_3 ; niveau 4f du bismuth [25]

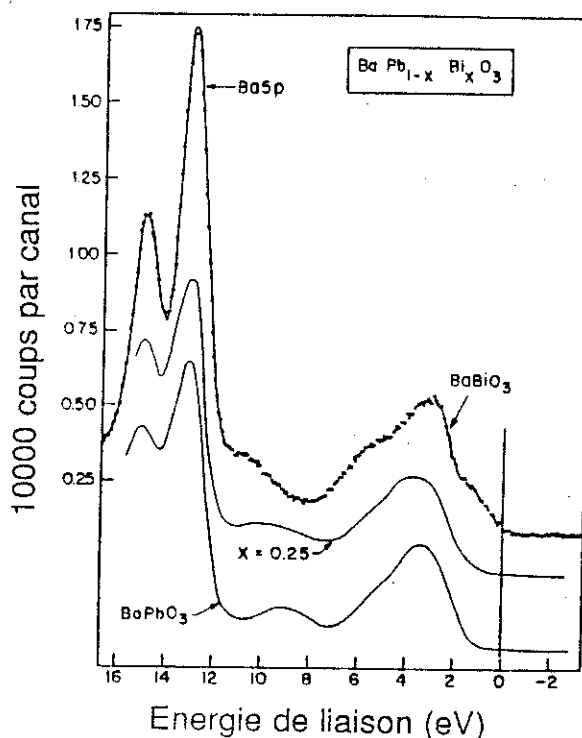


Figure C16 : Spectre de la bande de valence de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 1.0$) [27]

b) EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure)

Récemment, Balzarotti et al. [28] ont utilisé l'EXAFS pour répondre à la question de la valence du bismuth ; cette technique permet en effet de connaître l'environnement local d'un atome donné. Les échantillons étaient des céramiques. Les différents spectres ont été obtenus au-dessus des seuils L_{III} des atomes de baryum, plomb et bismuth. La transformée de Fourier donne la fonction de distribution radiale autour d'un atome donné.

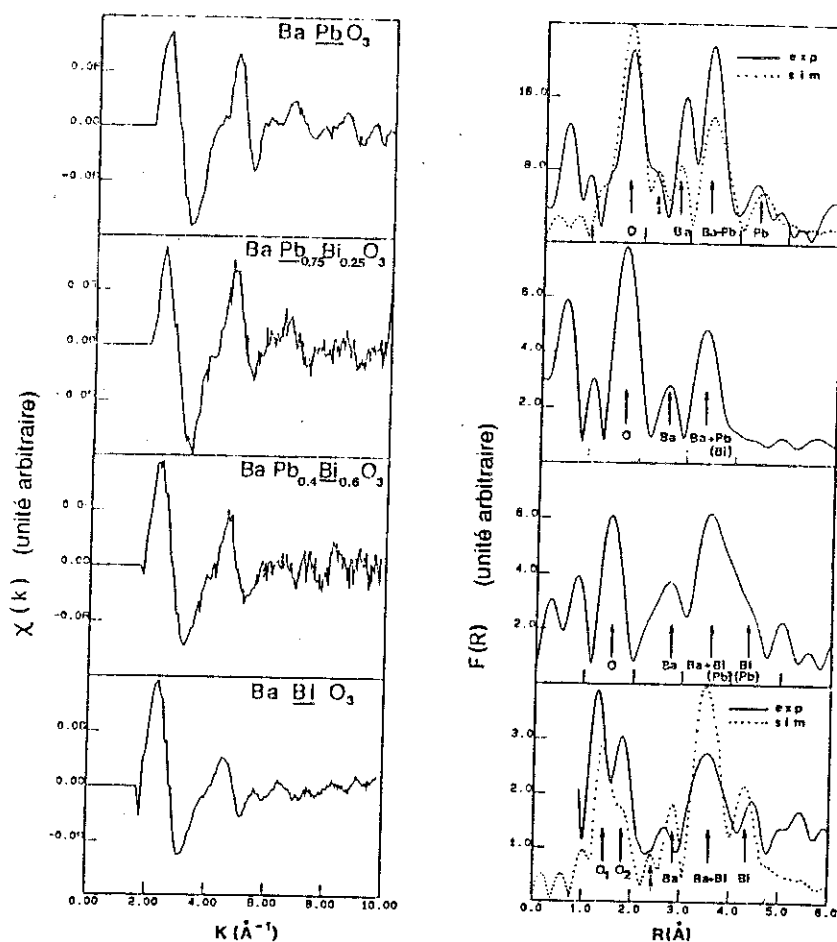


Figure C17 :

- Modulation EXAFS $\chi(k)$ pour $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ au-dessus du seuil L_{III} du plomb ($x = 0 ; 0.25$) et du seuil L_{III} du bismuth ($x = 0.6 ; 1.0$) à 300 K
- Fonctions de distribution radiale obtenues par TF de a) [28]

A partir de la figure C17, on peut voir que :

- dans le spectre de BaBiO_3 , le pic de l'oxygène se divise en deux pics correspondant à deux environnements (coquilles) différents autour du bismuth ; la différence entre le rayon moyen de ces deux coquilles est en bon accord ($\Delta R \approx 0.2 \text{ \AA}$) avec celle des distances moyennes $\text{Bi}(1)\text{-O}$ $\text{Bi}(2)\text{-O}$ obtenues par Cox et Sleight [11].

- dans les spectres des composés extrêmes BaPbO_3 ou BaBiO_3 , les pics relatifs au bismuth ou au plomb sont étroits, contrairement au cas des composés intermédiaires ; cela est interprété comme une indication de désordre entre le plomb et le bismuth.

- un seul pic relatif à la position de l'oxygène par rapport au bismuth est présent dans les composés intermédiaires, à une position moyenne par rapport aux deux pics observés pour BaBiO_3 . Balzarotti et al. ont interprété ce résultat comme "indication indirecte d'une double valence du bismuth, dans la mesure où le plomb serait responsable de la réduction du doublet d'oxygène à un seul pic".

c) Spectroscopie infra-rouge et réflectivité optique

Deux groupes ont mesuré le spectre infra-rouge en transmission de céramiques de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$.

Le spectre infra-rouge de BaBiO_3 obtenu par Hair et Blasse [29] montre deux régions de forte absorption, dues aux deux modes de vibrations des octaèdres BiO_6 ("stretching" et "bending"). Ces deux modes sont également visibles dans $\text{Ba}_2\text{La}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ et $\text{BaTi}^{4+}\text{O}_3$. En comparant les spectres de ces trois composés, Hair et al. ont conclu que les ions bismuth étaient tous équivalents (c'est-à-dire Bi^{4+}), du moins à température ambiante. Khan et al. [14] ont étendu les mesures aux alliages ($x > 0.5$) et ont identifié quatre bandes d'absorption discrètes (entre 100 et 530 cm^{-1}) et une bande d'absorption continue se superposant d'autant plus aux bandes discrètes que x diminue (Figure C18). Ces auteurs ont interprété les quatre modes discrets comme dus aux phonons optiques d'une pérovskite cubique mais n'ont pas envisagé l'existence possible de deux sites inéquivalents pour le bismuth.

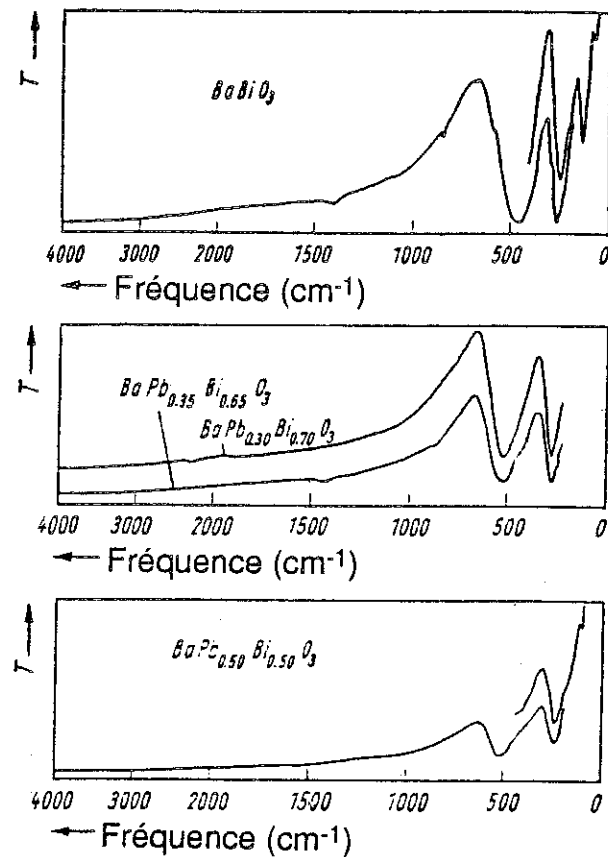


Figure C18 : Spectre d'absorption infra-rouge de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ [14]

Récemment, des mesures de réflectivité optique ont été faites par S. Uchida et al. [30], [31] sur des échantillons mono ou polycristallins de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, x variant entre 0 et 1 (Figures C19, C20 et C21).

Le spectre obtenu pour $x = 0$ et $x = 0.05$ est caractéristique d'un métal (région de grande réflectivité due à l'effet d'écran causé par les électrons libres, et seuil de réflectivité). Lorsque $x > 0.15$, le spectre a toujours l'allure d'un spectre métallique mais il s'écarte de celui prévu par la théorie de Drude (Figure C21). Au contraire, la réflectivité de BaBiO_3 est relativement faible et les quatre pics dus aux phonons apparaissent clairement, montrant le caractère semiconducteur du composé ($\Omega_4 = 97 \text{ cm}^{-1}$, $\Omega_3 = 137 \text{ cm}^{-1}$, $\Omega_2 = 230 \text{ cm}^{-1}$ et $\Omega_1 = 441 \text{ cm}^{-1}$).

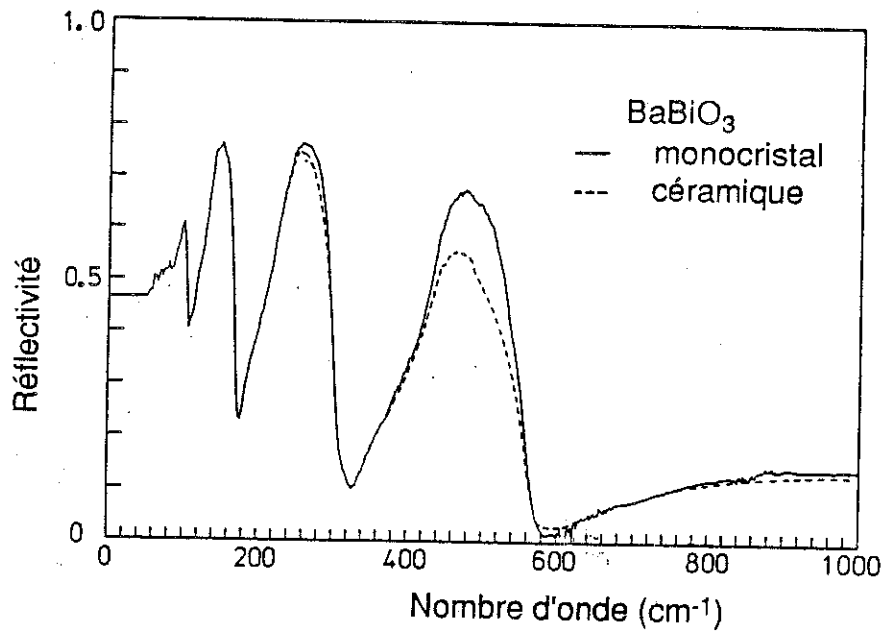


Figure C19 : Réflectivité de BaBiO_3 à température ambiante [30]

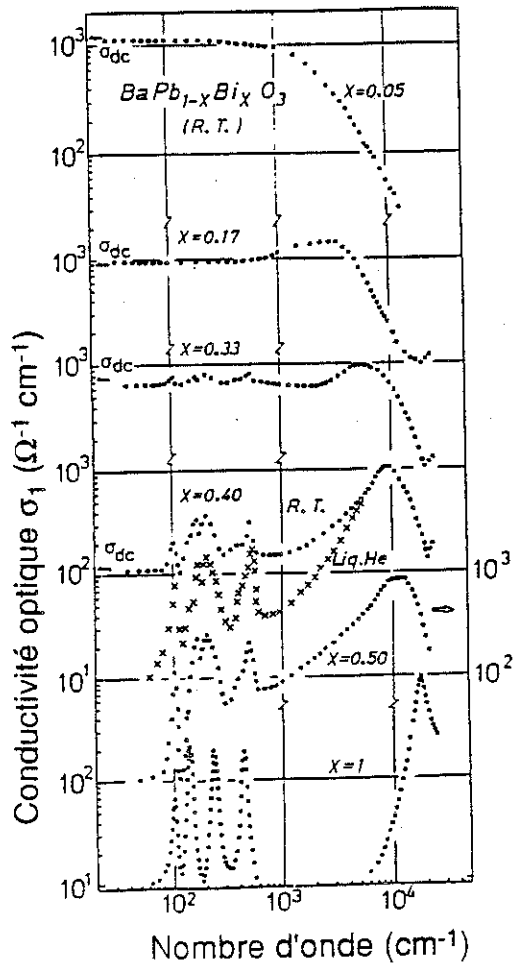


Figure C20 :

Partie réelle de la conductivité optique σ_1 pour différentes compositions de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ [31]

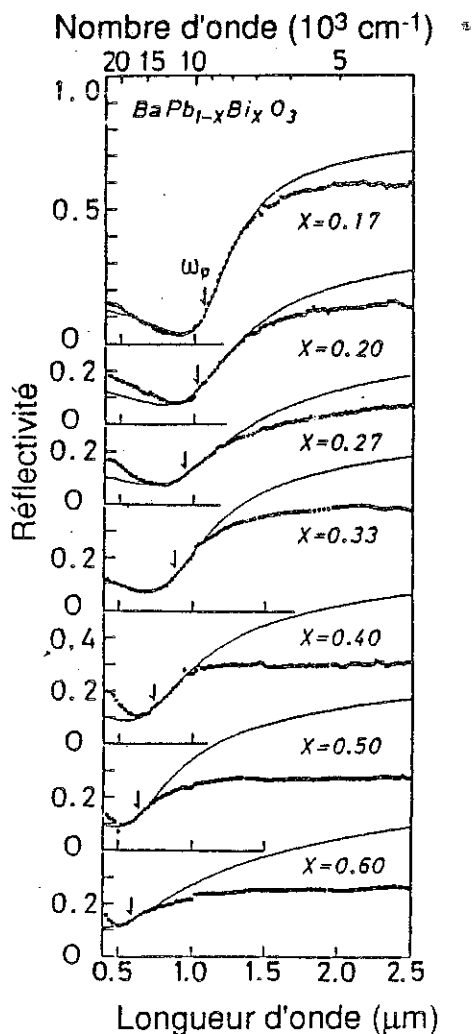


Figure C21 : Réflectivité d'échantillons monocristallins ($0.17 < x < 0.6$). La ligne continue est le résultat du calcul à partir du modèle de Drude [31]

L'analyse des résultats met en évidence l'existence d'une dismutation des atomes de bismuth dans la phase semiconductrice de la façon suivante : les phonons Ω_1 , Ω_2 et Ω_4 sont les modes actifs dans l'infrarouge de la structure pérovskite cubique classique. Le phonon optique Ω_3 supplémentaire serait dû au "breathing-mode" lié à la présence de deux sites du bismuth. Lorsque la concentration en plomb augmente, l'effet de la dismutation du bismuth est atténué, ce qui expliquerait que l'activité infrarouge de ce mode diminue lorsque x diminue (Figure C22). D'autre part, sur la figure C20, on voit que lorsque x augmente, il apparaît un maximum prononcé de la conductivité à haute énergie. Ce pic représenterait les transitions électroniques interbandes entre les bandes dédoublées du bismuth. La figure C23 montre la variation du gap dû au dédoublement, en fonction de la composition ; on voit que pour BaBiO_3 on a une différence d'environ 2 eV ce qui correspondrait aux états de valence +3 et +5 du bismuth.

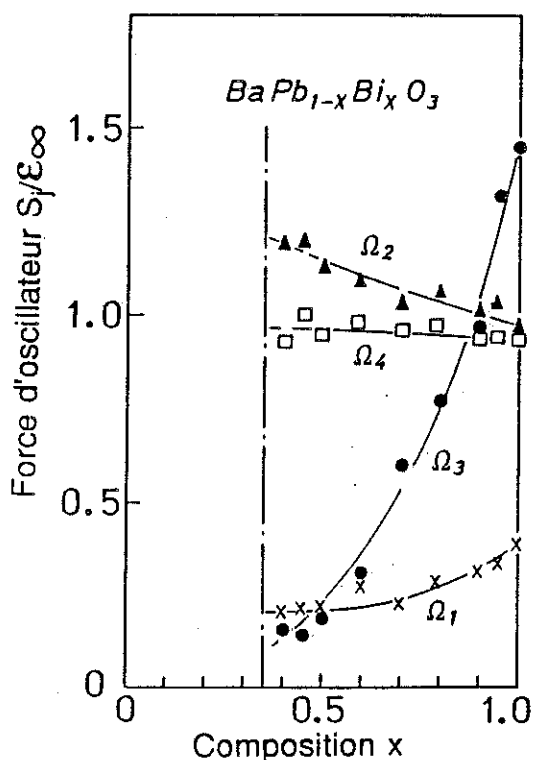


Figure C22 : Variation en fonction de la composition de la force des oscillateurs associés aux différents phonons optiques [30]

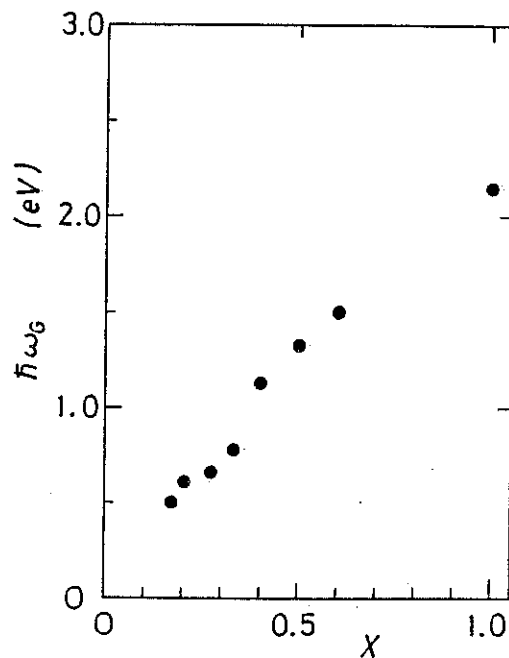


Figure C23 : Variation en fonction de x de la position en énergie du pic de la conductivité σ_1 (cf figure C20) [31]

IV - AUTRES RESULTATS CONCERNANT LA SUPRACONDUCTIVITE

a) Influence de la substitution partielle du baryum

Plusieurs essais de substitution partielle du baryum par un autre cation ont été faits [1], [32]. Les résultats rapportés sur $Ba_{1-y}Sr_yPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ [32] ($0 \leq y \leq 0.3$) montrent que ces composés sont supraconducteurs mais que la température critique décroît lorsque y augmente (Figure C24).

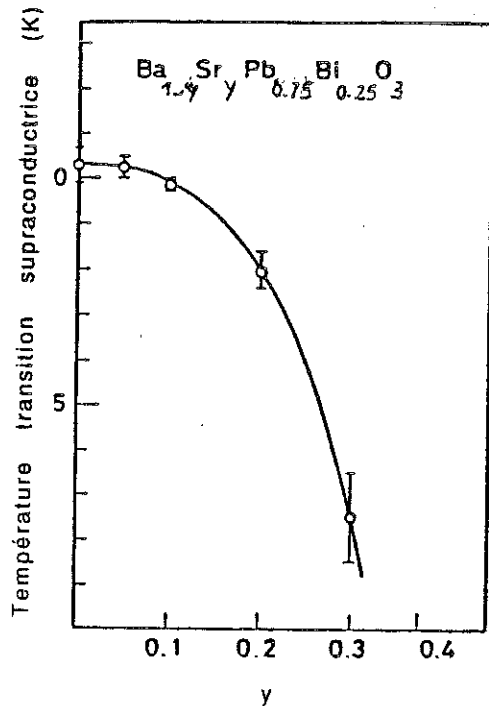


Figure C24 : Variation de la température critique supraconductrice en fonction de la composition en Sr [32]

b) Influence de la stoechiométrie en oxygène

A.P. Menushenkov et al. [33] ont enregistré la variation en fonction de la température de la résistivité des composés supraconducteurs $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ préalablement réduits par un traitement thermique sous vide. La figure C25 montre que lorsque la durée du traitement thermique augmente, la température critique T_c décroît ; pour une durée suffisante les échantillons perdent leur comportement métallique et deviennent semiconducteurs.

Plus récemment, M. Suzuki et al. [34] ont étudié l'influence de la stoechiométrie en oxygène sur la localisation des porteurs dans $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Ils ont conclu que l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène entraîne celle du nombre de cations Bi^{3+} qui seraient des centres de localisation des porteurs. La transition métal-isolant s'expliquerait alors en terme de compétition entre la localisation et la supraconductivité.

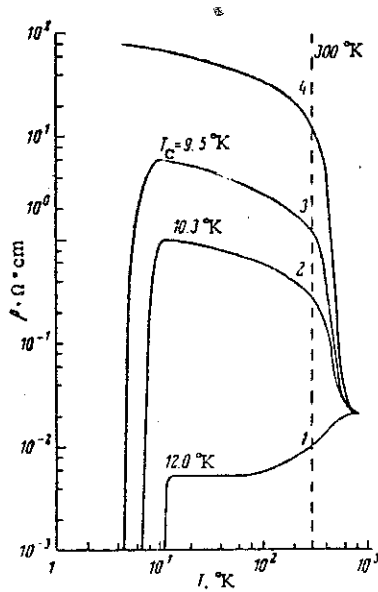


Figure C25 : Variation de la résistivité de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ en fonction de la température

- 1) stade initial
- 2) à 4) après recuit sous vide pendant 5, 10 et 20 minutes respectivement

c) Influence de la pression

C.W. Chu et al. [35] se sont intéressés à l'influence de la pression hydrostatique sur la température critique T_c d'une céramique de composition $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$. La figure C26 montre que T_c décroît linéairement avec la pression.

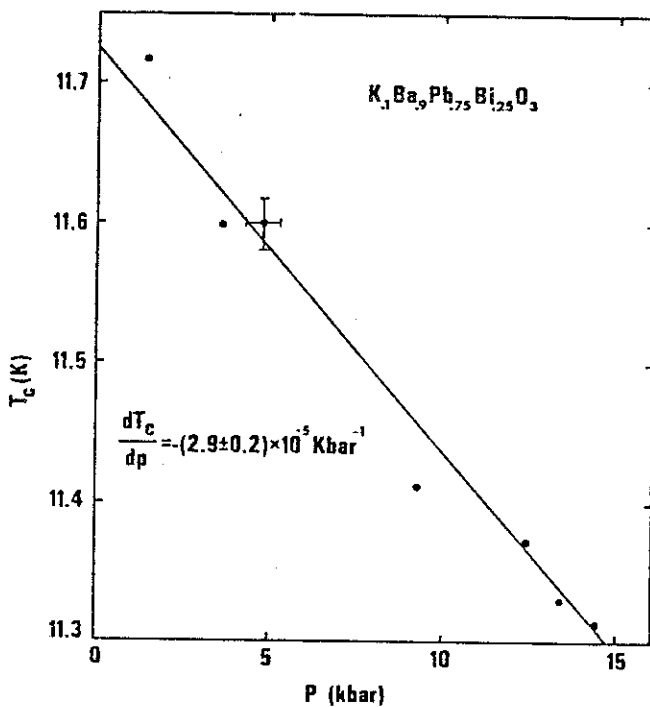
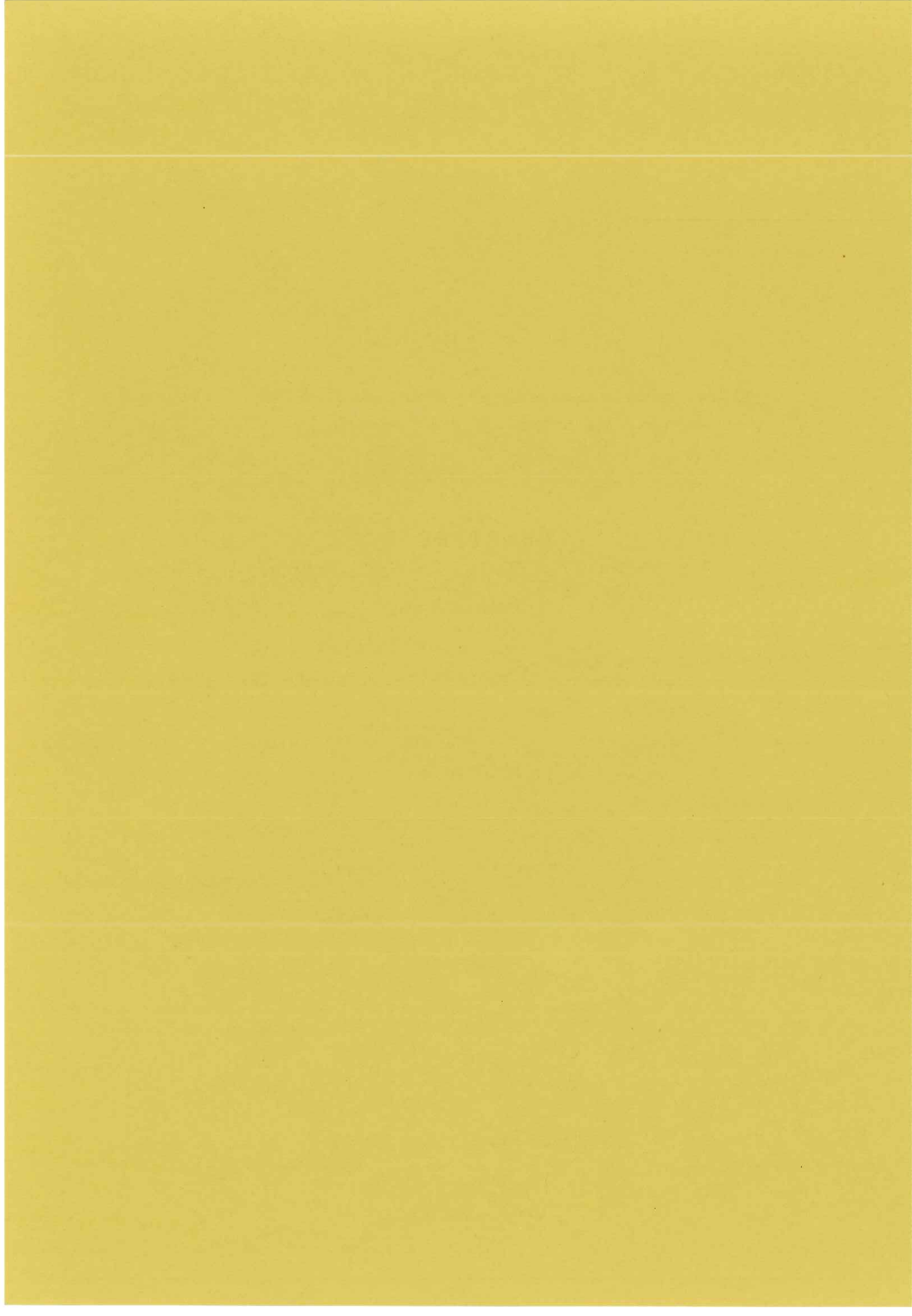


Figure C26 : Influence de la pression hydrostatique sur la température critique T_c de la transition supraconductrice de $\text{K}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ [35]

CHAPITRE D



D - MODELES THEORIQUES PROPOSES

I - SLEIGHT-GILLSON-BIERSTEDT

Le premier modèle simple a été proposé par A.W. Sleight et al. [1] dès la découverte de la supraconductivité dans le système $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Ces auteurs envisagent un recouvrement entre une bande partiellement remplie $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x$ 6s et les bandes pleines O 2p. Le modèle suppose que, pour une raison inconnue, la bande 6s se rétrécit et a tendance à se dédoubler lorsque x augmente. Le rétrécissement pourrait entraîner une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi et par conséquent celle de la température critique T_c ; le dédoublément se produisant vers $x = 0.35$ expliquerait les propriétés semiconductrices observées pour $0.35 \leq x \leq 1.0$.

La figure D1 donne le diagramme schématique des niveaux d'énergie de BaPbO_3 .

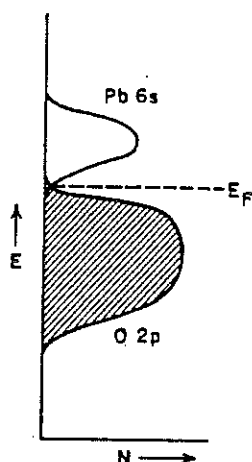


Figure D1 : Schéma des niveaux d'énergie de BaPbO_3 [1]

II - MATTHEISS - HAMANN

Mattheiss et Hamann [36], [37] ont étudié très largement la structure électronique du système $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ pour différentes valeurs de x par des calculs de structure de bande. Les données structurales utilisées étaient celles de Cox et al. [11]. Dans la méthode utilisée (de type LAPW : linear augmented plane wave), la densité de charge et le potentiel étaient exprimés sous une

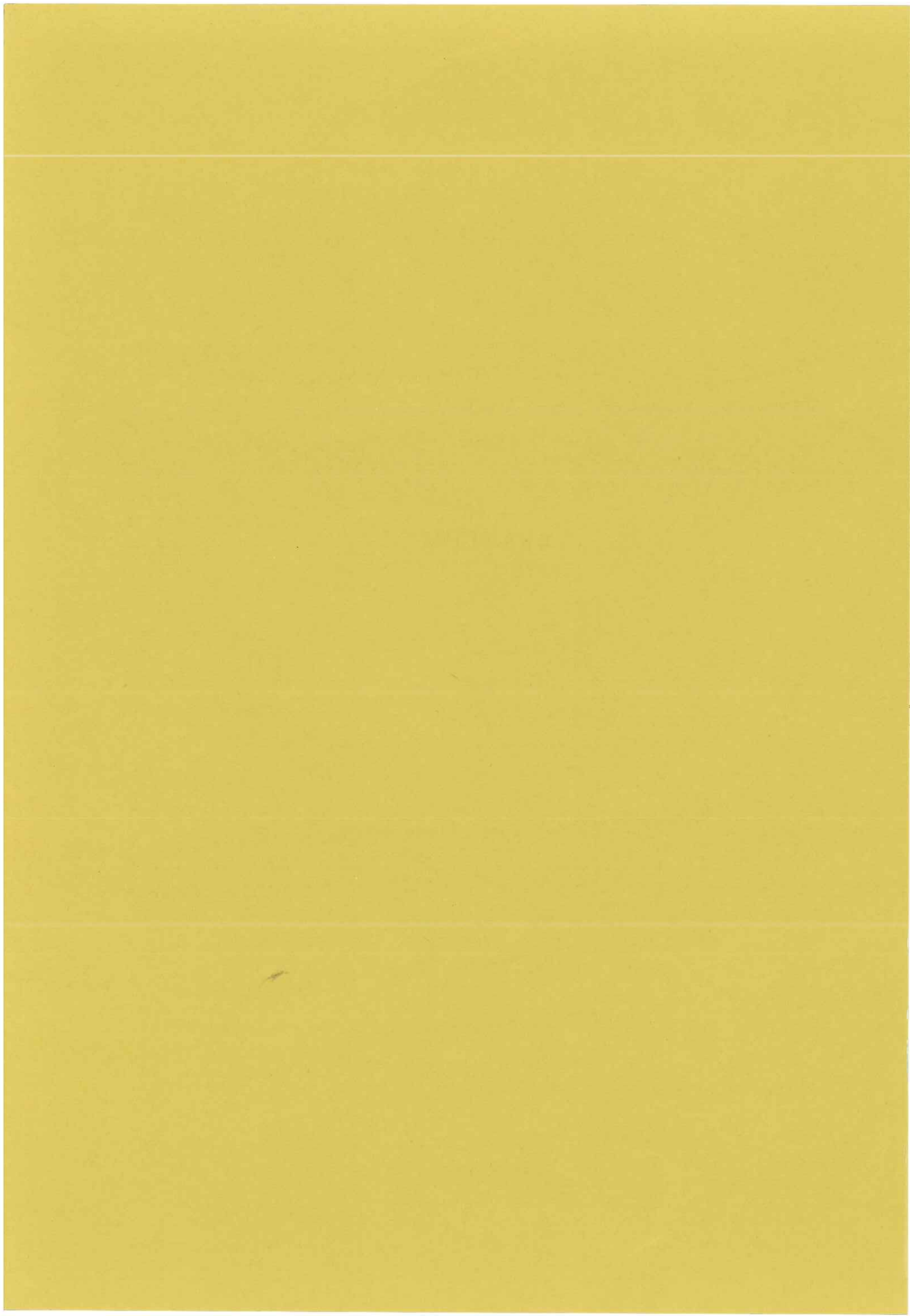
forme très générale de fonctions. Les effets d'échange et de corrélation étaient traités dans l'approximation de la densité locale [38]. L'approximation du cristal virtuel (c'est-à-dire le remplacement d'une distribution $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x$ par un atome moyen de numéro atomique $82 + x$) était utilisée pour les valeurs de x non entières.

Certaines propriétés de la phase métallique sont bien expliquées par ces calculs. Il y a hybridation entre les orbitales Bi ou Pb 6s et les orbitales O $2p_z$, ce qui entraîne la formation d'un groupe de bandes de largeur importante (environ 16 eV). Les états O $2p_x-2p_y$ forment un ensemble étroit (environ 2 eV) de bandes au centre des précédentes. La figure D2 montre que le niveau de Fermi dans BaBiO_3 se place au milieu de la bande supérieure $2p_z-6s$, alors que dans BaPbO_3 il est à la limite inférieure de cette bande là où il y a recouvrement avec les bandes O $2p_x-2p_y$, ce qui explique le caractère métallique de BaPbO_3 . La largeur importante (environ 6 eV) de la bande où se situe le niveau de Fermi pour toutes compositions explique la faible densité d'états à E_F (la valeur calculée est en bon accord avec celle déduite des mesures de chaleur spécifique). De même, le nombre de porteurs calculé est de un par atome de bismuth, en accord avec les données d'effet Hall.

Cependant, ces calculs ne sont pas très satisfaisants en ce qui concerne la phase semiconductrice. En effet, Mattheiss et Hamann ont étudié d'une part l'effet des différentes distorsions cristallographiques sur la surface de Fermi et ont montré que celle-ci n'était pas affectée de façon significative par le changement de système de rotations des octaèdres d'oxygène entre la phase quadratique et la phase orthorhombique pour $x \geq 0.35$; cela ne peut donc pas expliquer la transition métal-semiconducteur. D'autre part, contrairement aux faits expérimentaux, les calculs suggèrent que la phase semiconductrice n'est possible que très près de $x = 1.0$ où un gap (d'environ 1 eV), dû aux déplacements des atomes d'oxygène dans la phase monoclinique, est créé.

Les calculs indiquent que les liaisons Bi-O ont un caractère fortement covalent, en accord avec les résultats de XPS [27].

CHAPITRE E



E - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Malgré le grand nombre d'informations collectées sur le système $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, nous avons vu au chapitre précédent que des controverses subsistent et qu'aucun modèle ne peut répondre à toutes les questions posées.

Nous avons alors décidé de réexaminer la structure de ces composés et, dans cette optique, deux problèmes nous ont paru particulièrement importants : le premier concerne la valence du bismuth et le deuxième la stoechiométrie en oxygène. Il faut remarquer que ces problèmes ne sont pas complètement indépendants puisque c'est le bismuth qui ajuste sa valence dans le cas d'un départ d'oxygène. Nous nous sommes intéressés à BaBiO_3 plus particulièrement, puisque c'est pour cette composition que les effets dus au bismuth doivent être les plus importants et donc les plus facilement observables.

Nous avons utilisé essentiellement comme techniques expérimentales :

- la diffraction et la microscopie électroniques,
- la diffraction neutronique sur poudre,
- la diffraction des rayons X,
- des méthodes d'analyse thermique (analyse thermique différentielle, thermogravimétrie.....).

Nous avons étudié des poudres et des monocristaux de plusieurs compositions en plomb et bismuth ($x = 0 ; 0.20 ; 0.22 ; 0.25 ; 0.27 ; 0.30 ; 1.0$) et de stoechiométrie en oxygène variable.

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les cristaux que nous avons utilisés ont été préparés par J.P. Remeika et ses collaborateurs à AT&T Bell Laboratories. Nous avons préparé des poudres et effectué des traitements thermiques au laboratoire de cristallographie du CNRS à Grenoble, à AT&T Bell Laboratories en

collaboration avec J.P. Remeika et son équipe et au National Bureau of Standards en collaboration avec R. Roth.

Les conditions relatives à la préparation de différents échantillons de BaBiO_3 et BaBiO_{3-y} sont rapportées au tableau I.

a) Cristaux

1) $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ $x > 0.6$

Les composés riches en bismuth ont une fusion congruente et peuvent donc être obtenus directement par fusion d'un mélange de poudres de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (ou BaCO_3), Bi_2O_3 et PbO en proportions stoechiométriques. Les produits de départ, broyés ensemble, sont mis dans un creuset de platine couvert placé dans un four froid. La température est portée à 1125°C pendant six heures environ. Par exemple, dans le cas de BaBiO_3 nous mentionnerons par la suite des échantillons obtenus par refroidissement rapide ($25^\circ/\text{heure}$ environ) et d'autres obtenus par refroidissement lent ($6^\circ/\text{heure}$ environ). La préparation peut se faire dans l'air ou sous atmosphère d'oxygène.

Les cristaux de BaBiO_3 ont une couleur dorée, et sont brillants. Avec la substitution du bismuth par un peu de plomb, la couleur devient bleu-violet.

2) $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ $x < 0.3$

La méthode du flux a été employée pour synthétiser les composés riches en plomb qui ont une fusion incongruente. Les composés de départ sont les mêmes que dans le cas de $x > 0.6$ mais le flux est constitué d'un mélange de PbO et Bi_2O_3 qui sont donc mis en excès par rapport aux proportions stoechiométriques ; cela rend difficile le contrôle de la composition finale en plomb et bismuth. Les poudres broyées ensemble sont versées dans un creuset de platine couvert placé dans un four froid. La température est portée à 1075°C et maintenue fixe environ trois heures. Le refroidissement se fait de façon lente et par paliers successifs jusqu'à 850°C , puis de façon rapide.

Les cristaux sont bleu foncé dans la phase supraconductrice ($0.05 \leq x \leq 0.30$), noirs pour $x = 0$, brillants en surface.

TABEAU I

Echantillons de BaBiO_x

	Atmosphère	Température maximum	Durée à la température maximum	Vitesse de refroidissement	N°
Poudre	Air	800°C	10 jours	trempe	1
Cristaux	Air	1125°C	6 heures	25°/h	2
	Air	1125°C	6 heures	25°/h	2'
	Air	1125°C	6 heures	6°/h	3
	O ₂	1125°C	6 heures	25°/h	4
Cristaux broyés puis recuits	Air	800°C	6 heures	trempe	5
	Air	800°C	6 heures	6°/h	6
	O ₂	800°C	6 heures	trempe	7
	O ₂	800°C	6 heures	6°/h	8
	O ₂	800°C	2 jours	6°/h	8'
Cristaux recuits puis broyés	Air	800°C	3 jours	20°/h	9
Cristaux réduits	Argon	530°C	20 heures	25°/h	10
	Argon	620°C	20 heures	25°/h	11

Il est assez difficile d'éliminer toutes les inclusions de flux.

b) Poudres

Nous avons préparé des poudres dans le cas particulier de BaBiO_3 , en utilisant la méthode rapportée dans la littérature [11], [12], [13] : un mélange de poudres bien broyées de Bi_2O_3 et $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (ou BaCO_3) est porté à 800°C et reste une dizaine de jours à cette température, avec plusieurs broyages intermédiaires. Comme dans le cas des cristaux, le refroidissement peut être lent ou rapide, la préparation peut se faire dans l'air ou sous atmosphère d'oxygène.

c) Traitements thermiques

Les traitements dont nous allons parler ont été faits sur BaBiO_3 .

1) Recuits

Les recuits ont été faits à une température de 800°C , certains dans l'air, d'autres sous atmosphère d'oxygène. Les échantillons recuits étaient de deux types :

- soit des cristaux "bruts" tels qu'on les obtient par la méthode du paragraphe I a). Dans ce cas la durée du recuit était de trois jours,
- soit des cristaux (paragraphe I a)) finement broyés. La durée du recuit était en général de six heures (sauf un échantillon que nous avons recuit deux jours).

Après recuit les échantillons ont été soit refroidis lentement ($6^\circ/\text{heure}$), soit trempés dans l'air (ou dans l'oxygène).

2) Réduction

La réduction progressive de BaBiO_3 a été obtenue de la façon suivante : un cristal de BaBiO_3 contenu dans une capsule d'or ainsi qu'une feuille de zirconium, sont placés dans un tube de quartz, scellé sous vide (Figure E1). Le

tube est chauffé pendant une nuit à une température variant entre 300°C et 750°C suivant le degré de réduction souhaité.

Pour une réduction plus importante (obtention de $\text{BaBiO}_{2,5}$), des cristaux de BaBiO_3 sont placés dans un creuset de platine couvert, porté à 1150°C pendant deux heures sous atmosphère d'argon. Le composé obtenu, de couleur rouge, se décompose instantanément à l'air par hydratation.

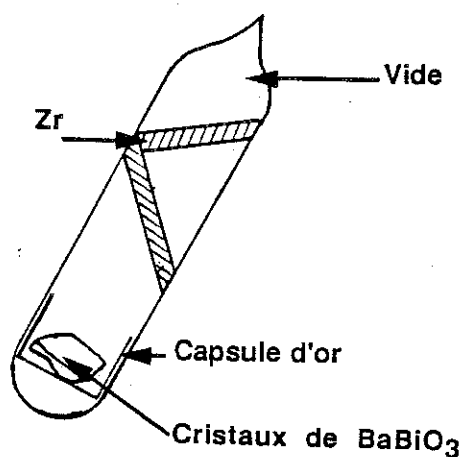


Figure E1

II - ANALYSE THERMIQUE

a) Thermogravimétrie

1) Méthode et dispositif expérimental

La méthode consiste à mesurer la masse d'un échantillon et sa variation en fonction de la température.

Nous avons utilisé un analyseur Du Pont Instruments (modèle 951). Une vue de côté du dispositif et un schéma de principe sont donnés sur la figure E2. L'échantillon est placé dans une nacelle de platine (A), suspendue à une tige de quartz (B) ; le tout est introduit dans un tube de quartz (C). Une tare est placée à l'autre extrémité du bras de la balance (D), protégée par un tube pyrex (E). Le tube de quartz (C) est introduit dans un four cylindrique. On peut fixer la vitesse de chauffage et la température maximale à atteindre. Un thermocouple (F) (chromel-alumel) donne la température au niveau de l'échantillon. Un

système optique et électronique permet d'enregistrer les variations de masse à partir de la position du bras de la balance.

Le système peut être utilisé dans l'air mais on peut aussi faire circuler un gaz à l'intérieur du tube de quartz (C).

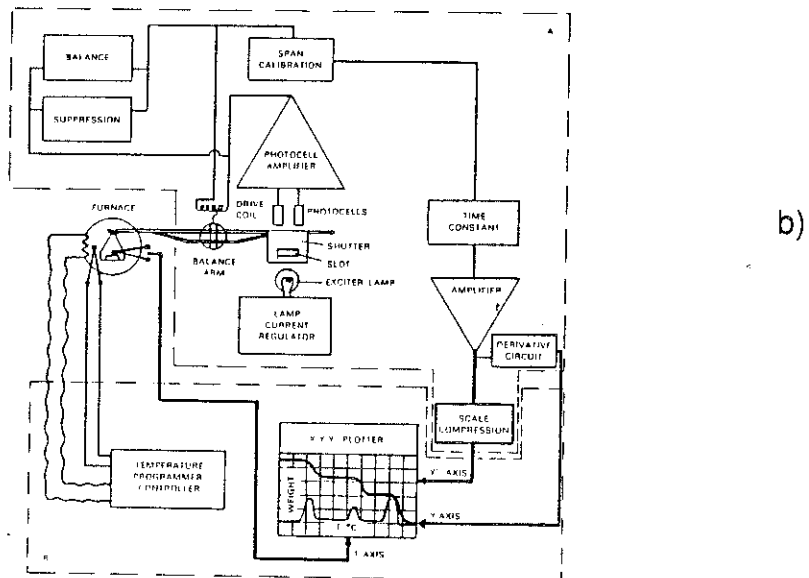
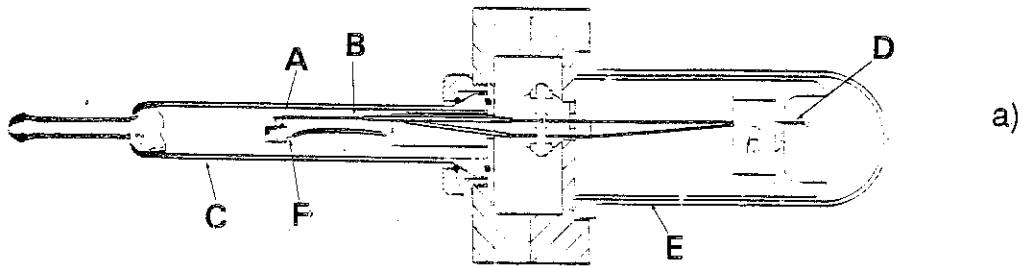


Figure E2 : Analyseur thermogravimétrique [41]

a) vue de côté du dispositif

b) schéma de principe

2) Résultats

Nous avons étudié par thermogravimétrie des poudres et des monocristaux de BaBiO_3 . La variation de température était de $10^\circ/\text{minute}$. Dans l'air, nous avons enregistré une perte de masse régulière à partir de 770°C .

Une redescente en température après un arrêt à 900°C a montré que le phénomène était réversible. Nous attribuons cette perte de masse à un départ d'oxygène. A 900°C, la composition serait alors $\text{BaBiO}_{2.8}$ (Figure E3).

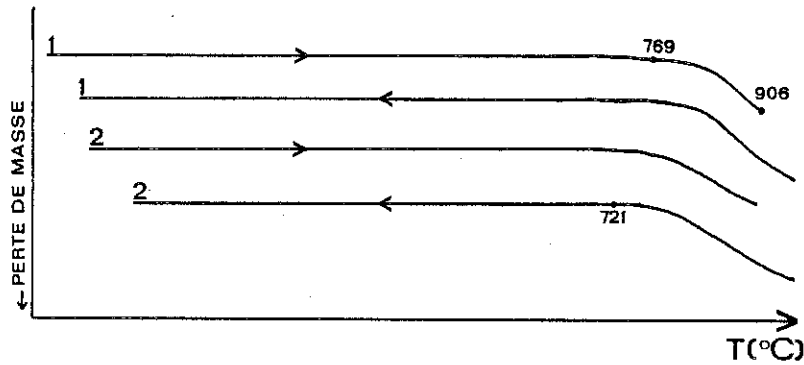


Figure E3 : Analyse thermogravimétrique dans l'air de monocristaux de BaBiO_3 . Deux cycles (montée - descente en température) ont été effectués sur le même échantillon

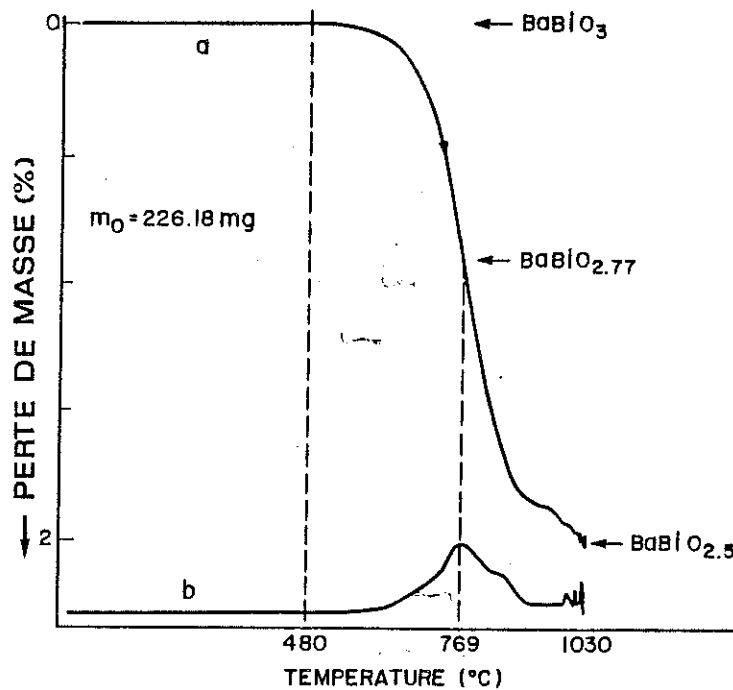


Figure E4 : Analyse thermogravimétrique sous argon de monocristaux de BaBiO_3 . La courbe (b) est la dérivée de la courbe (a)

Sous atmosphère d'argon, la perte de masse débute vers 480°C. Lorsque la fusion est atteinte (1040°C), la variation totale enregistrée

correspond au passage de BaBiO_3 à $\text{BaBiO}_{2.5}$ (tous les cations Bi ont alors la valence +3) (Figure E4). La courbe dérivée (Figure E4 b)) présente un maximum à 770°C pour la composition $\text{BaBiO}_{2.77}$. Des résultats identiques ont été obtenus à partir de monocristaux (Figure E4) ou de poudres (Figure E5) de BaBiO_3 .

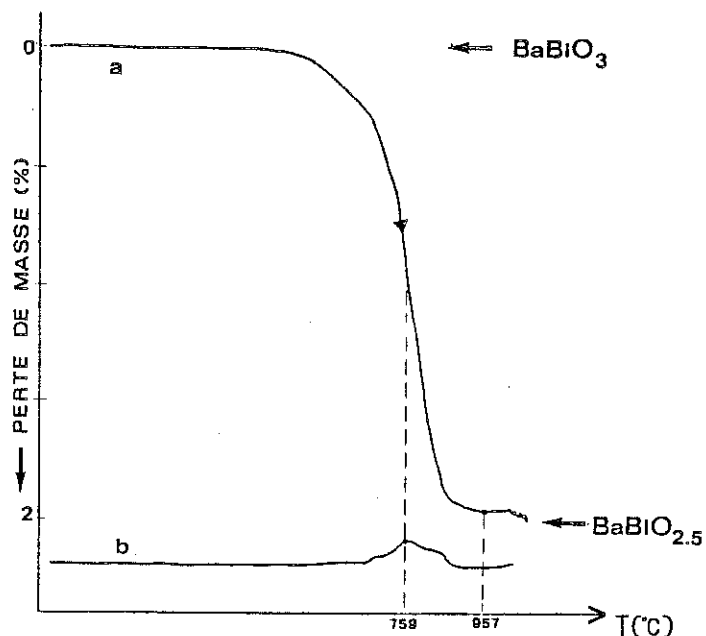


Figure E5 : Analyse thermogravimétrique sous argon de poudre de BaBiO_3 . La courbe (b) est la dérivée de la courbe (a)

b) Réduction de BaBiO_3

Nous avons dit précédemment qu'étudier l'importance de la stoechiométrie en oxygène dans le système $\text{Ba}(\text{PbBi})\text{O}_3$ était l'un de nos objectifs. Compte tenu des résultats de thermogravimétrie sous argon, nous avons étudié plus précisément le passage de BaBiO_3 à $\text{BaBiO}_{2.5}$.

1) Méthode

La réduction progressive a été obtenue par la méthode décrite au chapitre E (I c) 2)). L'échantillon (monocristal de BaBiO_3) était pesé avant et après chaque traitement thermique d'environ une nuit à une température donnée. La microbalance utilisée (Mettler M3) permettait de détecter des variations de masse de 10^{-6} g.

Nous avons obtenu ainsi la courbe donnant la perte de masse en fonction de la température dans le cadre de cette expérience [42]. Il faut signaler que ces résultats sont reproductibles, la même courbe ayant été obtenue avec plusieurs échantillons de masses de départ différentes. De plus, les pertes de masse sont réversibles : les échantillons retrouvent leur masse initiale s'ils sont traités sous oxygène à la même température que celle utilisée pour la réduction. La figure E6 montre la variation de stoechiométrie en oxygène calculée à partir de la perte de masse en fonction de la température de traitement thermique. La connaissance de cette courbe nous a permis par la suite de préparer des échantillons de stoechiométrie en oxygène déterminée pour d'autres expériences (diffraction X, neutronique).

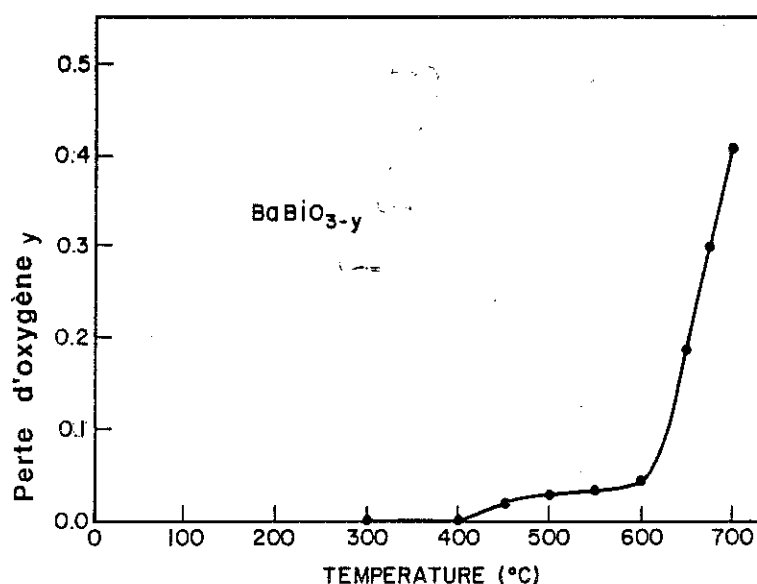


Figure E6 : Stoechiométrie en oxygène de BaBiO_3 en fonction de la température de traitement thermique [42]

2) Résultats

La figure E6 montre que la première variation de masse est enregistrée vers 400°C, suivie d'un palier jusqu'à environ 600°C. Cette région correspond à une composition moyenne $\text{BaBiO}_{2.97}$ si on prend BaBiO_3 comme composition de départ. Les cristaux de $\text{BaBiO}_{2.97}$ ont la même couleur dorée que ceux de BaBiO_3 ; seule la surface a des reflets plus cuivrés. A plus hautes températures (600°C - 675°C), la perte de masse augmente rapidement avec le traitement ; les cristaux deviennent noirs mais restent brillants. La composition moyenne sur

cet intervalle de température est $\text{BaBiO}_{2.77}$; on peut remarquer que c'est la composition pour laquelle la courbe dérivée dans l'expérience d'analyse thermogravimétrique sous argon présente un maximum. Au-dessus de 675°C , les échantillons restent noirs mais deviennent ternes et se décomposent instantanément par hydratation. Inversement, en recuisant $\text{BaBiO}_{2.5}$ (obtenu par fusion de BaBiO_3 sous argon) dans l'air à différentes températures pendant deux heures nous avons obtenu :

- à 240°C , aucun changement de couleur apparent,
- à 400°C , des cristaux de couleur noire,
- à 580°C , des cristaux dorés.

c) Analyse thermique différentielle

1) Principe et appareillage

La méthode consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon étudié et un échantillon de référence ne subissant aucune transformation dans le domaine de température étudié. Toute transformation du composé qui s'accompagne d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur se traduit par l'apparition d'une différence de température entre l'échantillon à étudier et la référence, mesurée à l'aide d'un thermocouple (Pt - Pt 13 % Rh).

Nous avons utilisé un analyseur haute température Du Pont Instruments (Figure E7) (qui permet des études sous atmosphères particulières : Argon, oxygène) et un analyseur M_3 TBDL. La référence était l'alumine.

2) Résultats pour BaBiO_3

Par analyse thermique différentielle de BaBiO_3 dans l'air (Figure E8), nous n'avons pas détecté la transition de phase cristallographique observée par Cox et al. [12] à 405 K .

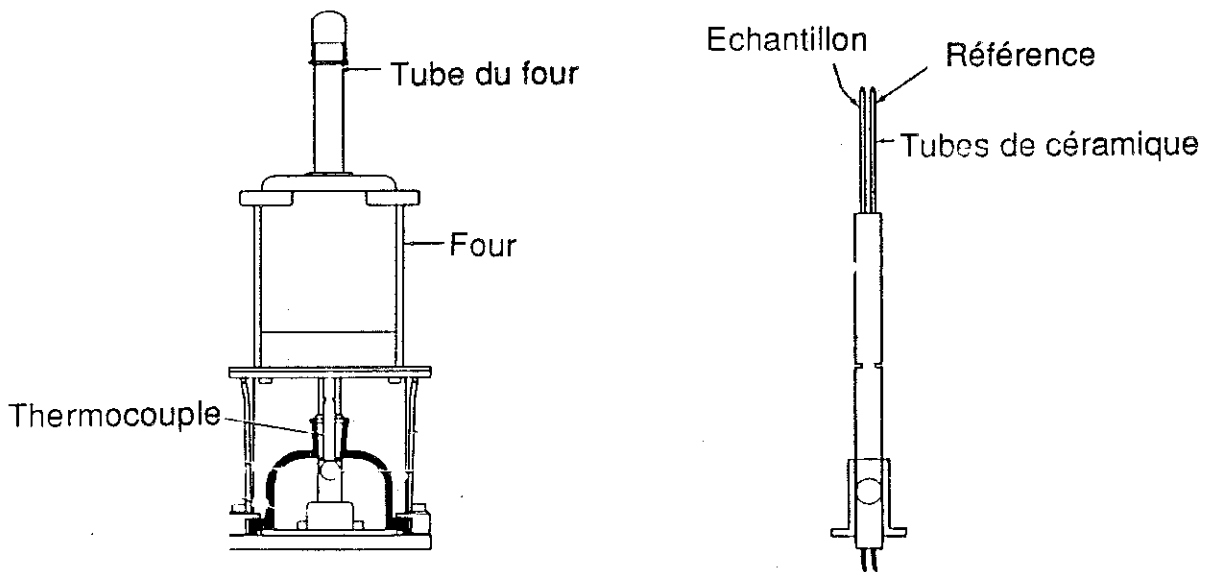


Figure E7 : Schéma de l'analyseur haute température Du Pont Instruments
[43]

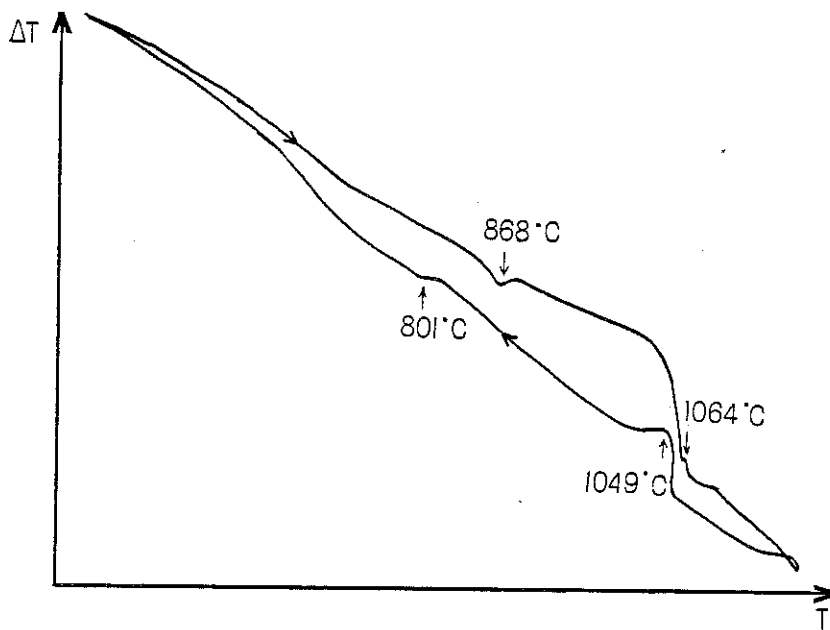


Figure E8 : Courbe d'analyse thermique différentielle dans l'air de monocristaux de BaBiO_3 . Variation de température de 2°/min

Dans le sens des températures croissantes, un pic endothermique est présent vers 870°C, puis le composé fond à 1067°C environ. Dans le sens inverse, on observe le pic de solidification à 1050°C puis un pic exothermique vers 800°C. En effectuant un deuxième cycle (montée-descente en

température) sur le même échantillon on observe la même courbe que lors du premier cycle.

Dans le cas d'expériences réalisées sous atmosphère d'oxygène on retrouve les mêmes pics mais translatés vers les températures plus élevées : pic endothermique vers 925°C, fusion à 1090°C, solidification à 1070°C, pic exothermique vers 870°C.

Si l'analyse est faite sous atmosphère d'argon (Figure E9), on observe, dans le sens des températures croissantes, un très large pic endothermique (de 680°C à 940°C environ) certainement dû en partie au départ d'oxygène. La fusion se produit à 1040°C. La descente en température nous renseigne ensuite sur le comportement de $\text{BaBiO}_{2.5}$ qui s'est alors formé. On voit le pic de solidification à 1030°C et un pic exothermique à 928°C.

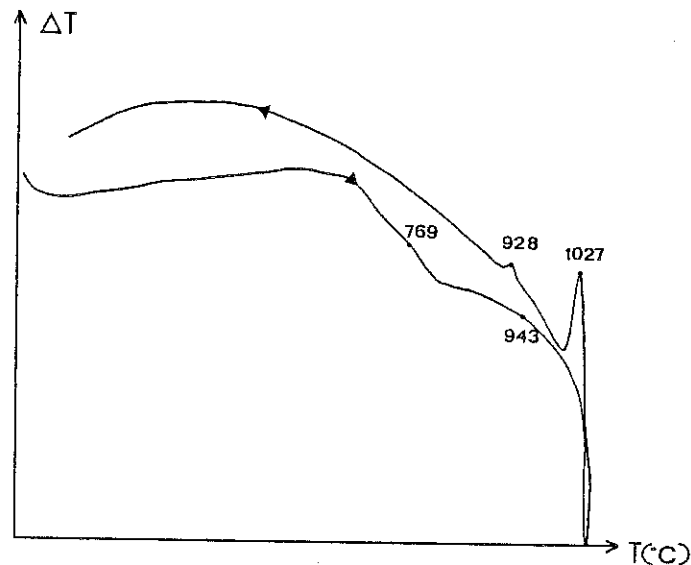


Figure E9 : Courbe d'analyse thermique différentielle sous argon de BaBiO_3 .
Variation de température de 10°/mn

Nous avons également réalisé une expérience d'analyse thermique différentielle dans l'air sur $\text{BaBiO}_{2.5}$ entre la température ambiante et 930°C (Figure E10).

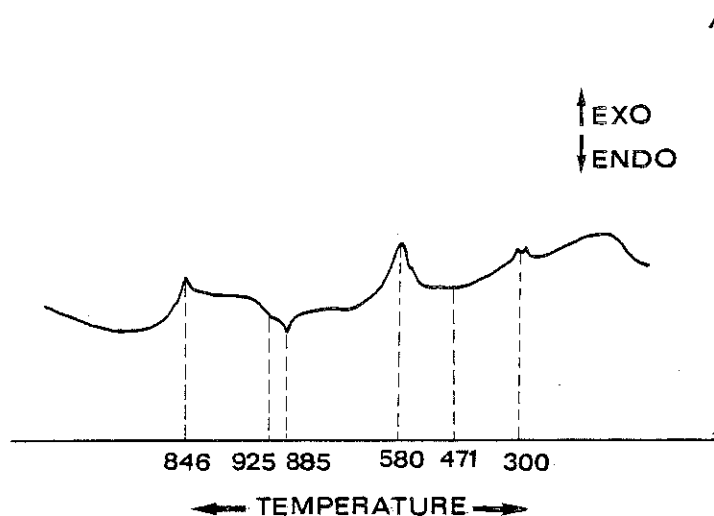


Figure E10 : Courbe d'analyse thermique différentielle dans l'air de $\text{BaBiO}_{2.5}$.
Variation de température de $10^\circ/\text{mn}$

Dans le sens des températures croissantes, on observe deux pics exothermiques, l'un vers 300°C , l'autre plus prononcé, à 580°C . Puis on trouve un pic endothermique à 885°C qui rappelle celui obtenu dans l'air dans le cas de BaBiO_3 . De même, lors de la descente en température, on retrouve un pic exothermique à 850°C comme pour BaBiO_3 . On peut alors interpréter les pics à 300°C et 580°C comme dus à une réoxydation. Cela est confirmé par l'expérience mentionnée au paragraphe II concernant le recuit de $\text{BaBiO}_{2.5}$ à 240°C , 400°C et 580°C ; ces températures ont été justement choisies à partir des résultats de la figure E10.

3) Résultats pour $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$

Alors qu'il existe une transition cristallographique entre une symétrie quadratique et une symétrie cubique (voir E III a) 1)), aucune transition de phase entre l'ambiante et 900°C n'a été mise en évidence par analyse thermique différentielle de cristaux de composition $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ (Figure E11). Les expériences ont été réalisées soit dans l'air, soit sous atmosphère d'oxygène.

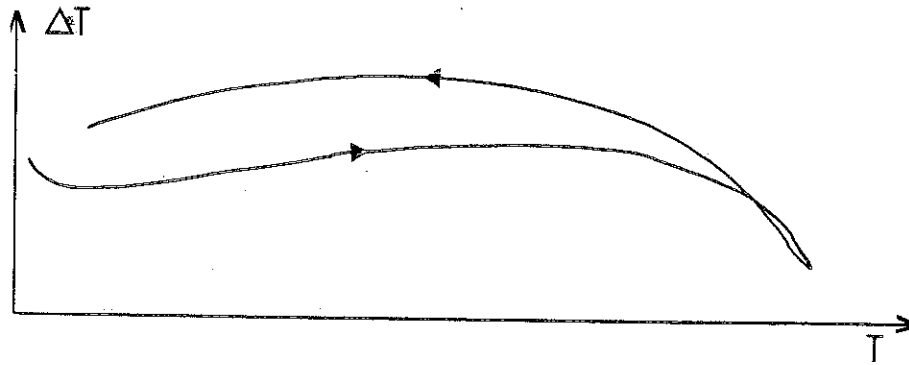


Figure E11 : Courbe d'analyse thermique différentielle dans l'air de monocristaux de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$. Variation de température de $10^\circ/\text{mn}$

III - DIFFRACTION DES RAYONS X

a) Diagrammes de poudre

Après chaque préparation, le produit a été caractérisé à température ambiante par un diagramme de poudre en utilisant soit une chambre de Debye-Scherrer, soit une chambre de Guinier, soit un diffractomètre à poudres.

1) $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ (cristaux broyés)

Le dépouillement de diagrammes de poudre obtenus avec une chambre de Guinier en utilisant la radiation FeK_α ($\lambda = 1.93737 \text{ \AA}$) sont mentionnés au tableau II. Nous avons utilisé comme étalon du silicium très pur (99,9 %). Un affinement par la méthode des moindres carrés (programme "AFFMA") nous a permis d'obtenir les paramètres de maille :

$$a = b = 6.040(3) \text{ \AA}$$

$$c = 8.623(5) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles publiées par Cox et al. [4].

2) BaBiO_3

Les films relatifs aux différentes préparations de BaBiO_3 (cristaux, poudres, échantillons recuits) sont tous similaires.

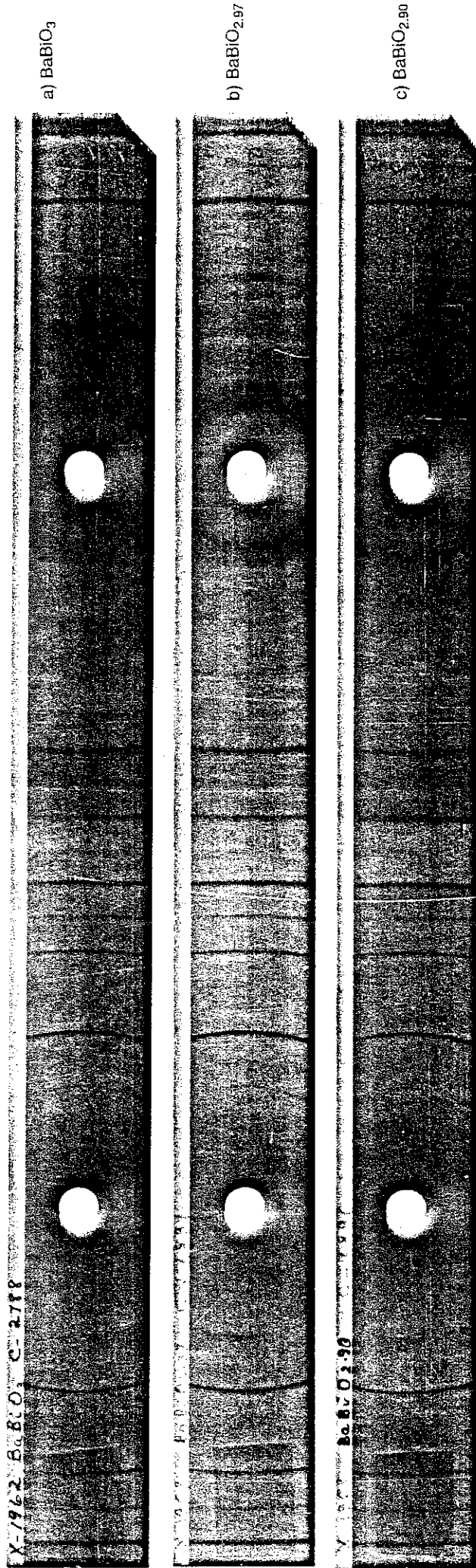
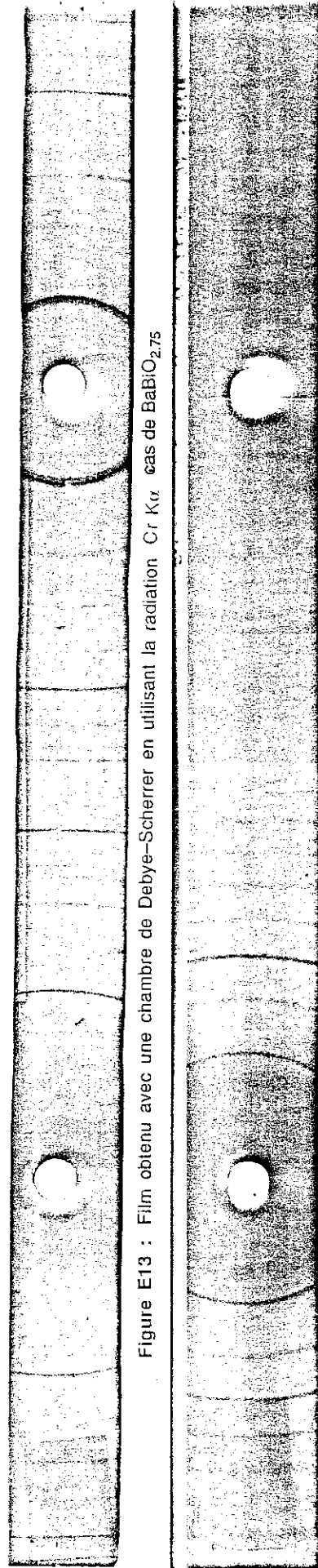


Figure E12 : Films obtenus avec une chambre de Debye-Scherrer en utilisant la radiation $\text{Cr K}\alpha$ ($\lambda = 2.29092 \text{ \AA}$)



Le tableau III donne les angles θ mesurés sur un diagramme obtenu avec une chambre de Guinier en utilisant la radiation $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), ainsi que les distances interréticulaires d_{hkl} observées et calculées après affinement par la méthode des moindres carrés.

Les paramètres de maille obtenus après l'affinement sont :

$$a = 6.175(3) \text{ \AA}$$

$$b = 6.131(3) \text{ \AA}$$

$$c = 8.668(3) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 90.2(1)^\circ$$

3) BaBiO_{3-y}

Un faible écart à la stoechiométrie en oxygène se traduit par un élargissement des raies sur les diagrammes de poudre. C'est ce qu'on observe sur la figure E12 en comparant les films obtenus pour BaBiO_3 (a), $\text{BaBiO}_{2.97}$ (b) et $\text{BaBiO}_{2.90}$ (c).

Au contraire, pour un écart plus important ($\text{BaBiO}_{2.75}$ par exemple), on observe sur les films des raies fines qui s'indexent dans une maille cubique (Figure E13). Les paramètres de maille obtenus pour $\text{BaBiO}_{2.75}$ sont :
 $a = b = c = 4.374 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Nous avons aussi étudié le composé $\text{BaBiO}_{2.5}$ à l'aide d'une chambre de Debye-Scherrer. Du fait de l'instabilité du produit dans l'air, nous avons rempli de poudre (cristaux broyés) des capillaires, en opérant à l'intérieur d'une boîte à gants. Les capillaires étaient scellés avec de la colle. Par rapport au cas de BaBiO_3 , l'intensité des raies est plus faible (Figure E14).

Les raies s'indexent dans une maille quadratique de paramètres :

$$a = b = 4.43 \text{ \AA}$$

$$c = 4.49 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Lorsque la réduction n'est pas complète ($\text{BaBiO}_{2.5+\epsilon}$), le produit semble amorphe (pas de diffraction X).

La figure E15 rapporte les diagrammes obtenus sur un diffractomètre à poudre en utilisant la radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) pour des échantillons de BaBiO_x tels que :

- a) : $\text{BaBiO}_{2.5}$ recuit deux heures dans l'air à 240°C ,
- b) : $\text{BaBiO}_{2.5}$ recuit deux heures dans l'air à 400°C ,
- c) : $\text{BaBiO}_{2.5}$ recuit deux heures dans l'air à 580°C .

Ces échantillons ont déjà été mentionnés dans l'étude thermique (E II).

Tableau II

$4\theta(\text{mm})$	d_{hkl} observées	d_{hkl} calculées	h k l
52.0	4.306	4.312	0 0 2
71.5	3.033	3.034	1 1 2
88.0	2.586	2.578	2 1 1
92.0	2.479	2.474	2 0 2
106.8	2.156	2.156	0 0 4
107.8	2.137	2.135	2 2 0
121.6	1.914	1.914	2 2 2
134.1	1.754	1.755	2 0 4
134.6	1.748	1.746	3 1 2
145.0	1.638	1.644	3 2 1
158.6	1.518	1.517	2 2 4
159.2	1.513	1.510	4 0 0

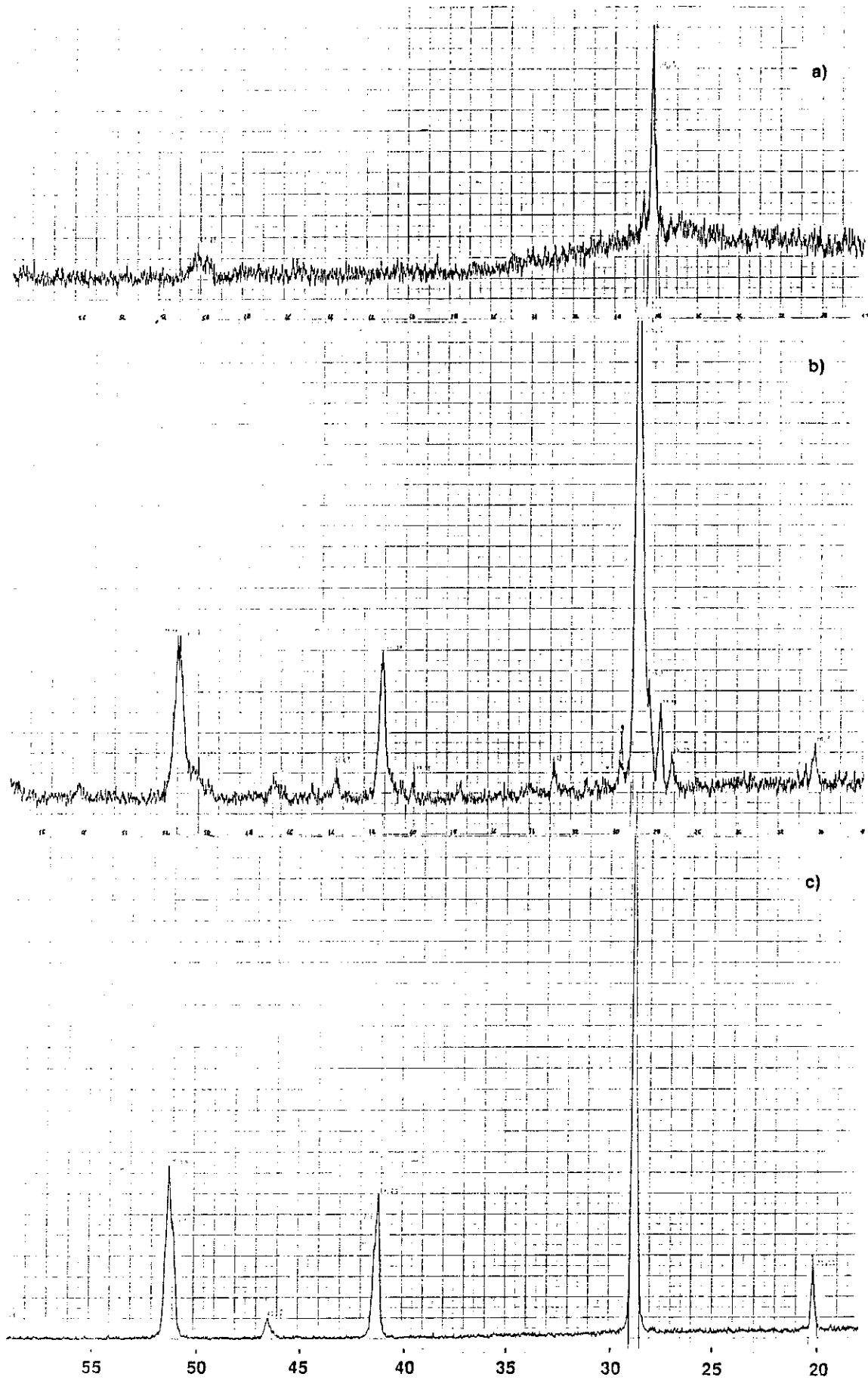


Figure E15 : Diagrammes de poudre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) pour différents échantillons de BaBiOx
a) 240°C
b) 400°C
c) 580°C

Tableau III

$4\theta(\text{mm})$	d_{hkl} observées	d_{hkl} calculées	h k l
40.84	4.345	4.351	1 1 0
57.74	3.090	3.088	2 0 0
57.96	3.078	3.074	1 1 2
82.85	2.178	2.175	2 2 0
83.29	2.167	2.167	0 0 4
102.51	1.781	1.782	3 1 2
103.22	1.769	1.770	0 2 4
119.74	1.544	1.544	4 0 0
120.70	1.532	1.533	0 4 0

b) Etude sur monocristal par la méthode de précession

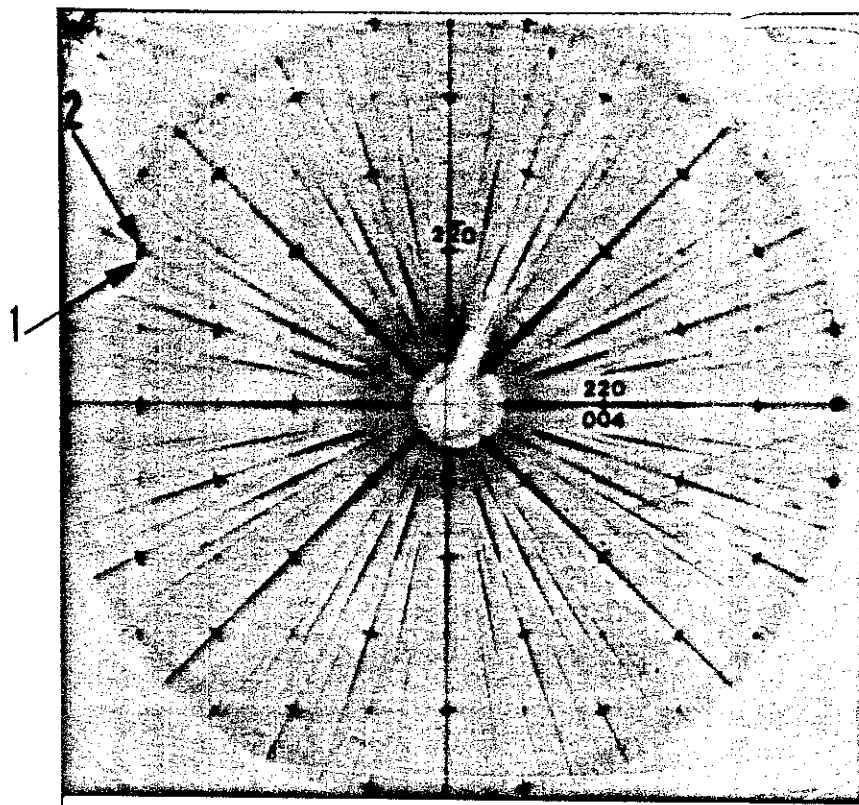
La méthode de précession permet d'obtenir des photographies des plans réciproques sans déformation.

1) Cas de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$

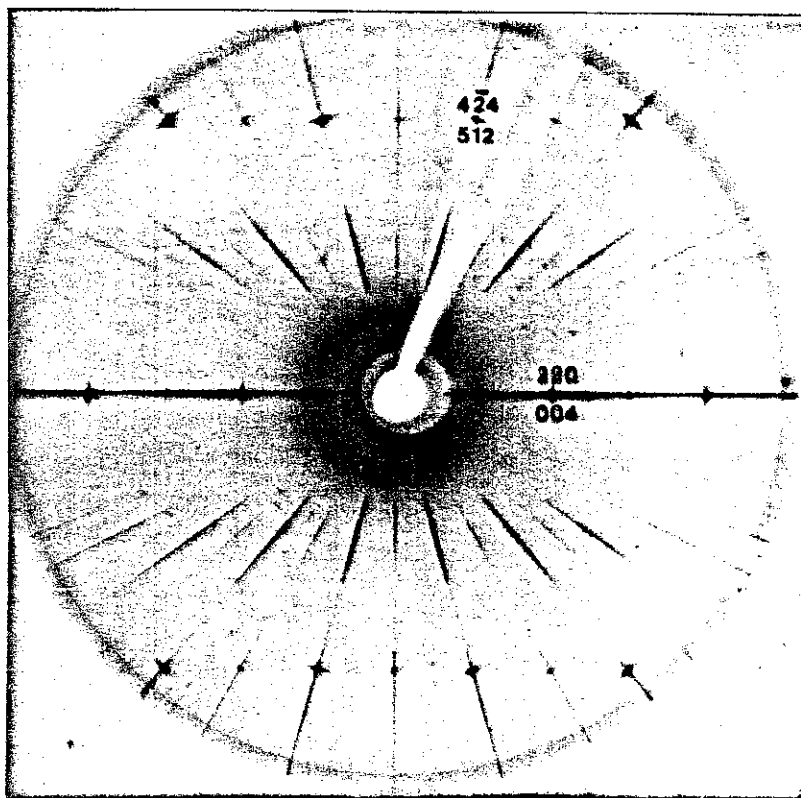
Les premiers clichés de précession ont été obtenus en utilisant la radiation K_α du molybdène ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$).

La figure E16 montre deux strates zéro correspondant à des orientations différentes d'un même échantillon. Elles mettent en évidence que les cristaux sont mâclés : chaque tache est formée de plusieurs taches qui ne coïncident pas complètement et proviennent d'individus différents.

Sur les strates 0 et 1, seules les taches de Bragg apparaissent, même après de longues expositions (de l'ordre de 10 jours). Nous avons également pris des clichés de strates intermédiaires pour explorer l'intérieur de la maille réciproque (par exemple les plans $(0\ 0\ 1/4)^*$, $(0\ 0\ 1/3)^*$, $(0\ 0\ 1/2)^*$) ; nous n'avons vu ni taches de diffraction supplémentaires, ni diffusion dans ces plans.

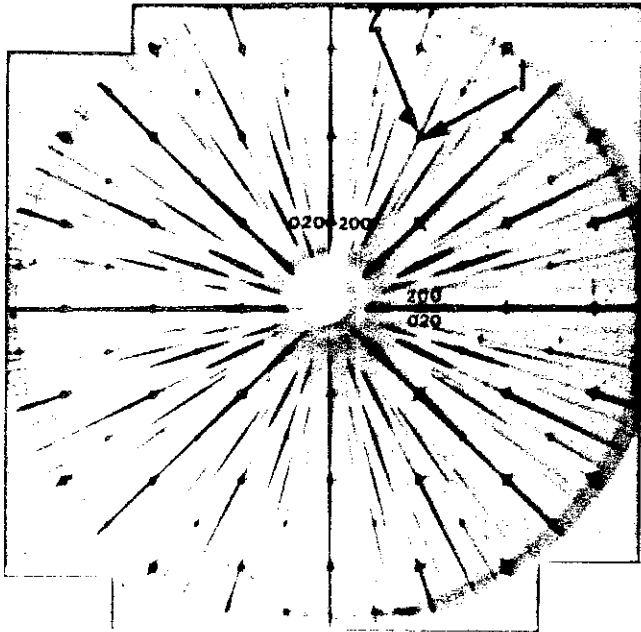


a)

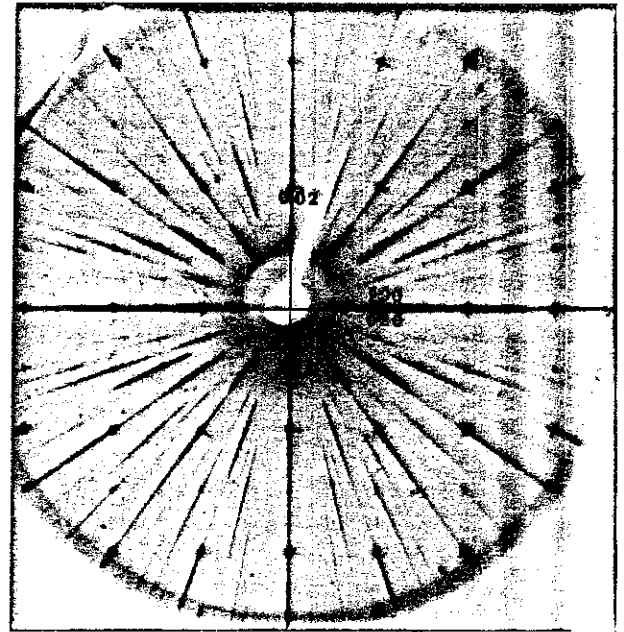


b)

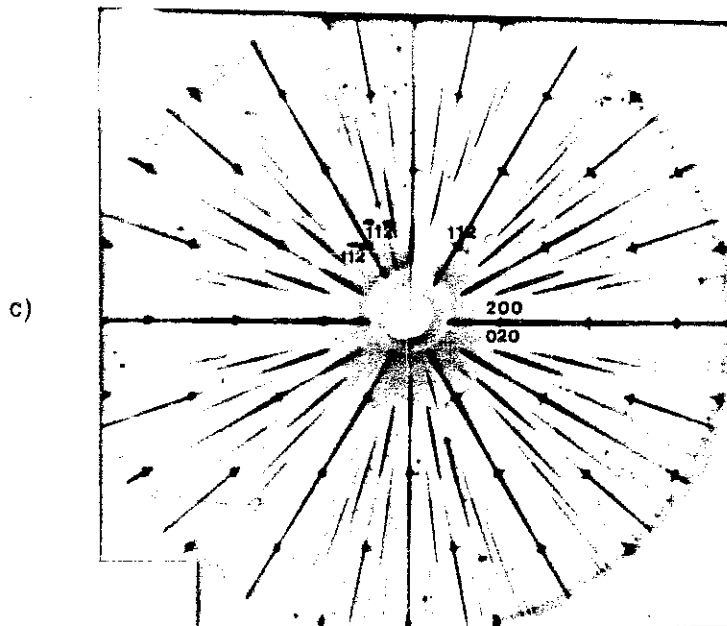
Figure E16 : Mise en évidence du m \acute{a} clage des cristaux sur deux strates z \acute{e} ro :
 a) axe de zone $[001]^*$ ou $[110]^*$
 b) axe de zone $[22\bar{3}]^*$ ou $[150]^*$



a)



b)



c)

Figure E17 : Clichés de précession obtenus sur des cristaux de BaBiO_3 . Mise en évidence du mâclage des cristaux
 a) axe de zone $[001]^*$
 b) axe de zone $[100]^*$ ou $[010]^*$
 c) axe de zone $[201]^*$ ou $[021]^*$

Nous avons ensuite fait des clichés de précession en utilisant le rayonnement synchrotron du LURE sur l'installation D16 mise au point par S. Megtert (faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 1 \text{ \AA}$; monochromateur Ge 111). Même après de longues expositions (de l'ordre de 15 heures), seules les taches de Bragg prévues sont présentes sur les films.

2) Cas de BaBiO₃

Les clichés de précession ont été obtenus en utilisant la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$).

La figure E17 a), b), c), montre trois strates 0 correspondant à des orientations différentes d'un même échantillon. Elles mettent en évidence que le cristal est mâclé, comme dans le cas de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$.

Même après de longues expositions (de l'ordre de 100 heures), seules les taches de Bragg qui s'indexent dans la maille monoclinique sont visibles sur les clichés.

3) Cas de BaBiO_{2.97}

Nous avons obtenu des clichés de précession sur des cristaux de $\text{BaBiO}_{2.97}$ dans des orientations similaires à celles de la figure E17, après des expositions d'environ six jours.

Dans ce cas, apparaissent sur les clichés, en plus des taches de Bragg, des lignes de diffusion. Ces lignes forment des croix centrées sur les taches de Bragg. A l'extrémité de chaque bras d'une croix se trouve un satellite de faible intensité. Nous avons schématisé sur la figure E18 a) et b) les clichés obtenus pour les plans réciproques $(001)^*$ et $(021)^*$. Sur la figure E18 a), on voit des lignes de diffusion dans deux directions, sur la figure E18 b) dans trois directions. Ce sont les directions $[110]_{pc}^*$ de la maille réciproque pseudocubique. Les satellites situés de part et d'autre des taches de Bragg sont caractérisés par les vecteurs q suivants :

$$q_1 = \pm 0.34 (a^* + b^*)$$

$$q_2 = \pm 0.34 (a^* - b^*)$$

$$q_3 = \pm 0.34 (a^* + c^*)$$

$$q_4 = \pm 0.34 (a^* - c^*)$$

$$q_5 = \pm 0.34 (b^* + c^*)$$

$$q_6 = \pm 0.34 (b^* - c^*)$$

où a^* , b^* , c^* sont les vecteurs réciproques de la maille pérovskite pseudocubique. Ils ne sont pas commensurables avec le réseau de BaBiO_3 et correspondent à une périodicité de 17.8 Å. Le même phénomène se produit pour des composés plus réduits, par exemple $\text{BaBiO}_{2.77}$. Du fait de la macle, il est difficile de savoir de façon certaine dans quelles directions apparaîtraient la diffusion et les satellites s'il n'y avait qu'un individu.

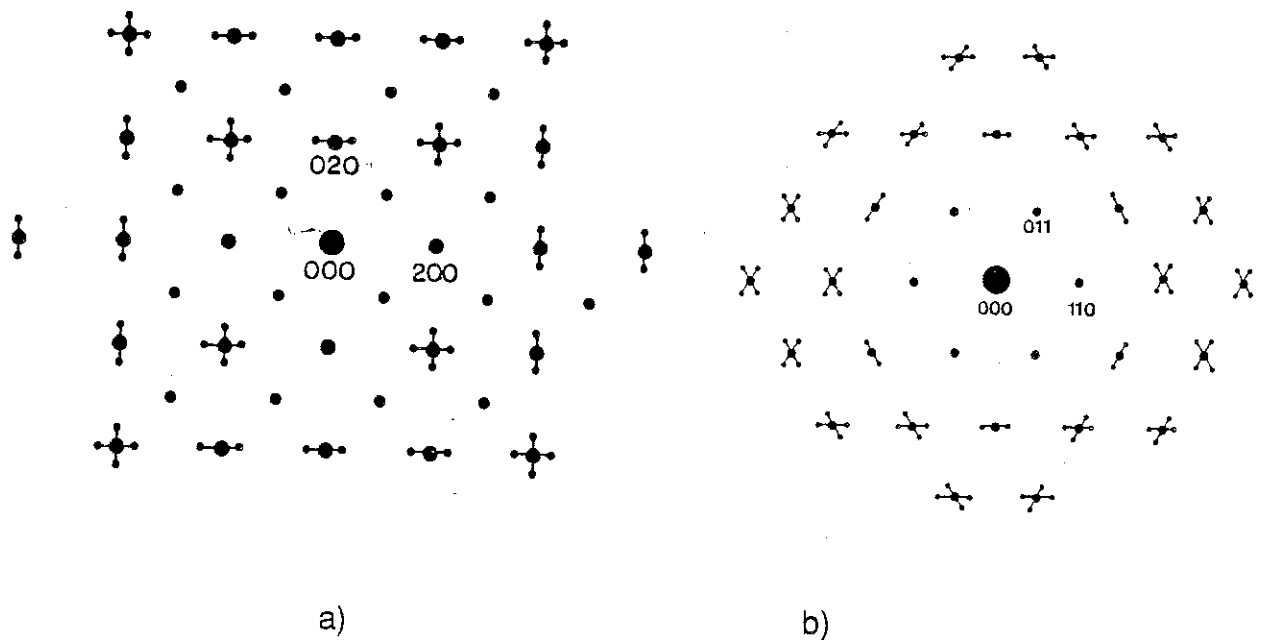


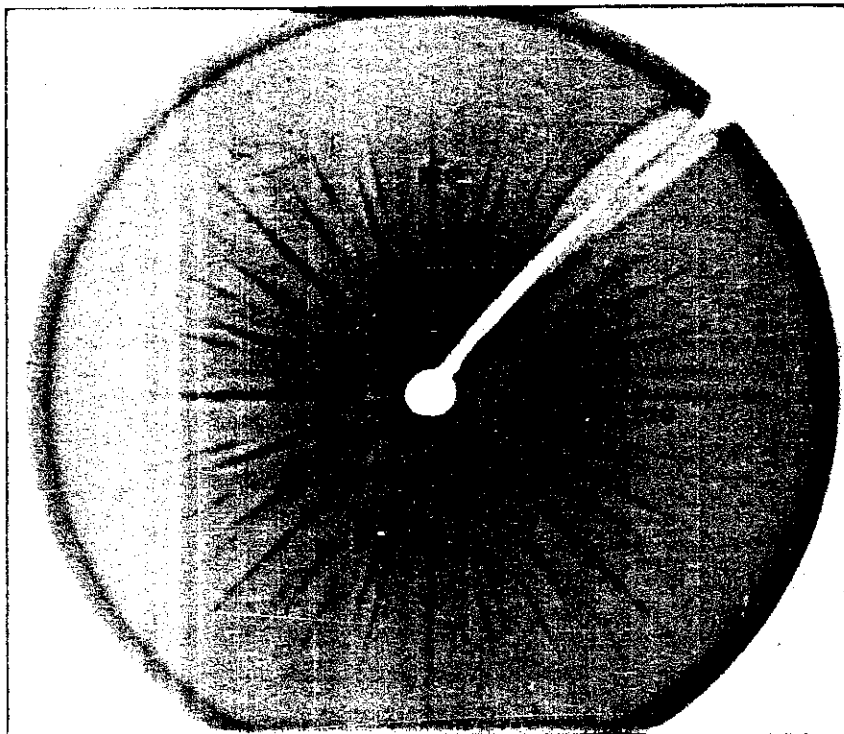
Figure E18 : Schémas de clichés de précession obtenus sur des cristaux de $\text{BaBiO}_{2.97}$

a) plan réciproque $(001)^*_{pc}$ pseudocubique

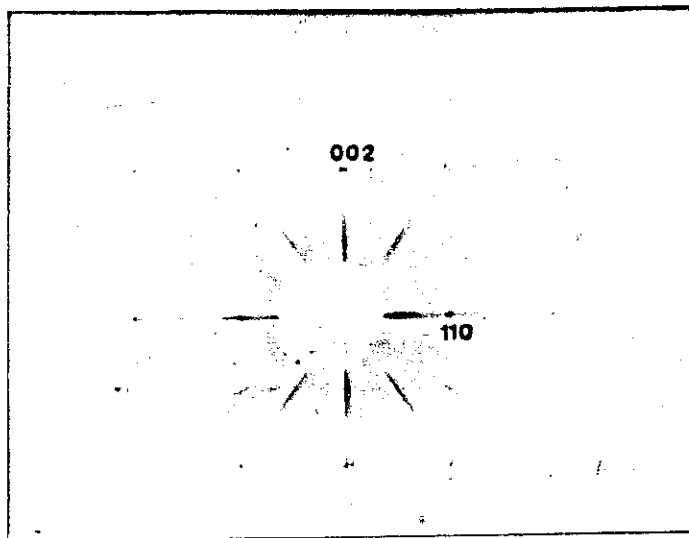
b) plan réciproque $(111)^*_{pc}$ pseudocubique

4) Cas de $\text{BaBiO}_{2.5}$

Pour ne pas être endommagé par l'air, le cristal est placé à l'intérieur d'un capillaire scellé. Les clichés obtenus s'indexent en choisissant une maille quadratique de paramètres : $a = b = 4.43 \text{ \AA}$; $c = 4.45 \text{ \AA}$ (Figure E19).



a)



b)

Figure E19 : Clichés de précession obtenus sur des cristaux de $\text{BaBiO}_{2.5}$

a) axe de zone $[001]^*$

b) axe de zone $[110]^*$

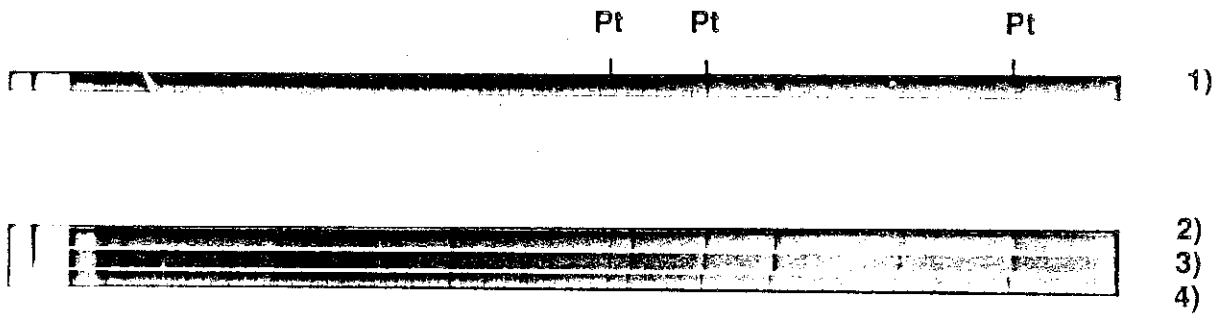


Figure E21 : Clichés obtenus pour BaBiO_3 avec une caméra Guinier haute température ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1 = 1.54051 \text{ \AA}$).
 Les raies de platine sont dues au porte-échantillon
 1) température ambiante ; 2) 130°C ; 3) 245°C ; 4) 675°C

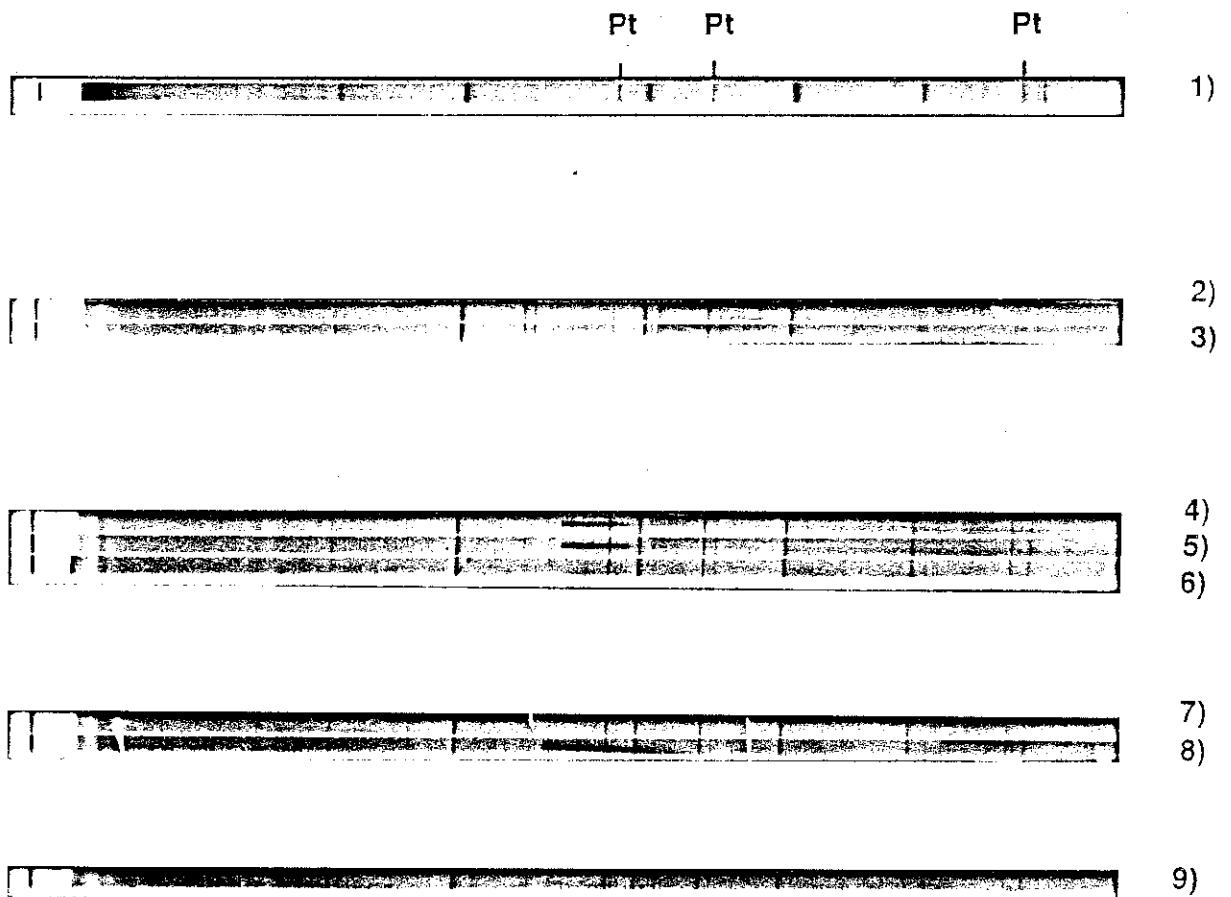


Figure E22 : Clichés obtenus pour $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ avec une caméra Guinier haute température ($\lambda \text{ CuK}\alpha 1 = 1.54051 \text{ \AA}$).
 1) température ambiante ; 2) 75°C ; 3) 120°C ; 4) 150°C ;
 5) 220°C ; 6) 335°C ; 7) 600°C ; 8) 670°C ; 9) 810°C

Seules les taches telles que $h+k+l = 2n$ sont visibles. Aucun phénomène de diffusion n'apparaît.

Nous proposons le modèle de structure représenté sur la Figure E20

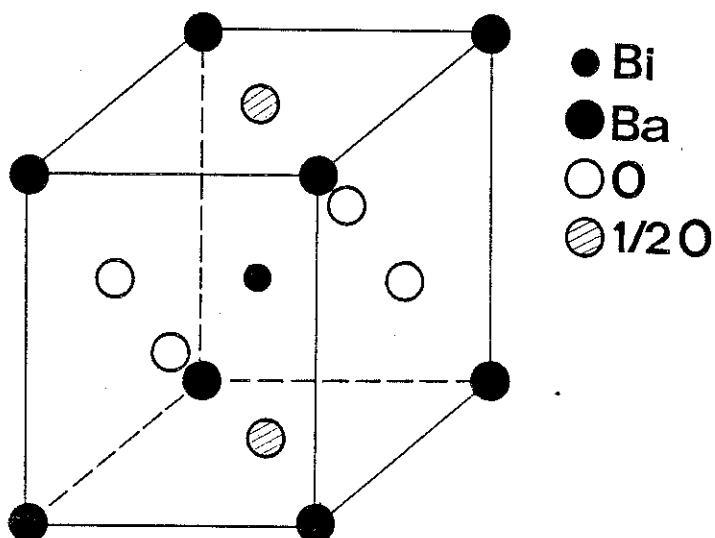


Figure E20 : Modèle de structure proposé pour $\text{BaBiO}_{2.5}$

c) Etudes à hautes températures

Nous avons utilisé une caméra Guinier haute température (Huber). La poudre à étudier est pressée sur un cadre de platine qui constitue le porte-échantillon. Sur les films, les raies dues au platine servent de référence. Nous avons pu enregistrer sur une bande de film plusieurs clichés pris à des températures différentes.

Dans le cas de BaBiO_3 (Figure E21), on voit entre $\cong 100^\circ\text{C}$ et $\cong 130^\circ\text{C}$ (cliché 2) un changement dans l'intensité relative des groupes de raies 200 d'une part et $112, \bar{1}12, 020$ d'autre part. Cela est relié à la transition monoclinique \rightarrow trigonale rapportée par Cox et al. [12]. Puis la symétrie devient très progressivement cubique (cliché 4).

Dans le cas de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$, nous avons vu à partir de 80°C un resserrement des raies des doublets et triplets dus à la symétrie quadratique. La symétrie devient lentement cubique (Figure E22).

IV - DIFFRACTION ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUES

a) Dispositif expérimental

Les travaux de diffraction et de microscopie électroniques ont été effectués sur le microscope Philips EM 400T (ou ST) de 120 kV du Laboratoire de Cristallographie du CNRS à Grenoble et sur un microscope JEOL de 200 kV à AT&T Bell Laboratories, en collaboration avec S. Chen.

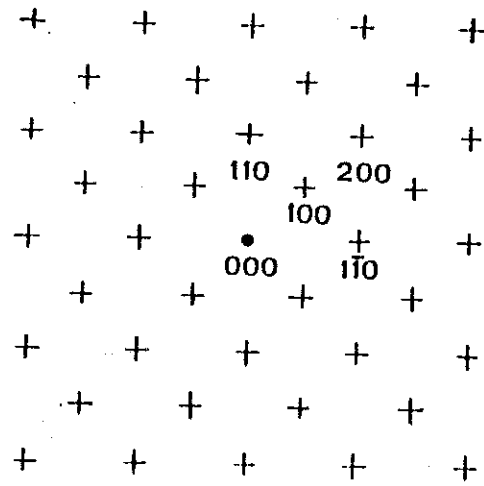
Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission et ses modes d'utilisation sont décrits au chapitre G II, ainsi que la préparation des échantillons.

b) Résultats

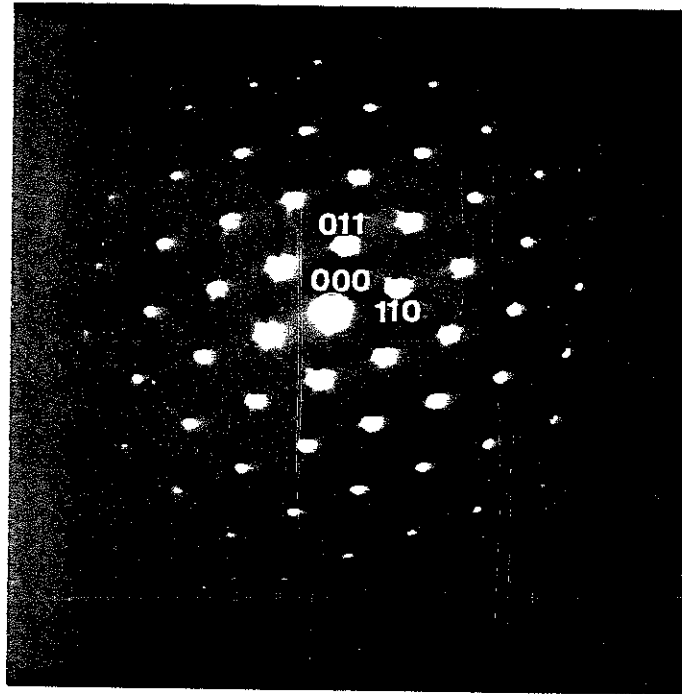
1) BaBiO₃

En mode diffraction, nous trouvons en général, en plus des taches de Bragg correspondant à la maille monoclinique, les lignes de diffusion et les satellites que nous avons observés par diffraction des rayons X sur les composés BaBiO_{2.97}. Leur apparition plus ou moins marquée dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de l'intensité du faisceau. Pour certains échantillons et un faisceau peu intense, seules les taches principales hkl de la maille réciproque monoclinique telles que $h+k+l = 2n$ sont visibles. Si on augmente l'intensité du faisceau, des lignes de diffusion apparaissent, de plus en plus intenses. Puis on voit des satellites après quelques secondes d'exposition. Les taches $h+k+l = 2n+1$ sont également visibles à ce moment, certaines flanquées de satellites.

Dans le cas où l'échantillon est BaBiO_{2.97}, même avec un faisceau de faible intensité, nous voyons toujours la diffusion et les satellites. Ce comportement indique que le faisceau d'électrons réduit l'échantillon, la stoechiométrie finale en oxygène étant inconnue. En particulier, lorsqu'on veut faire des images à fort grandissement (au moins $\times 100\ 000$), le faisceau a une telle intensité qu'il provoque l'apparition de satellites. Les images obtenues ne seront donc jamais caractéristiques de BaBiO₃ stoechiométrique ; par contre,



a)



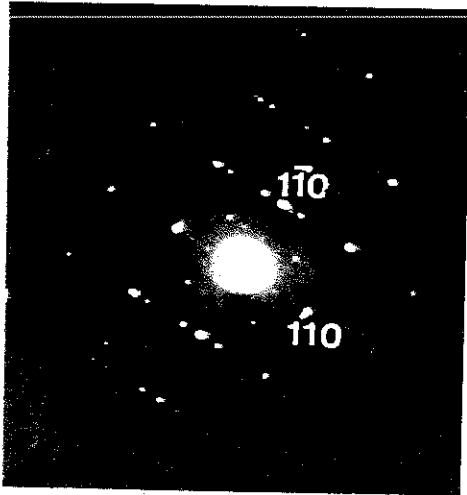
b)

Figure E23 : Cristaux de BaBiO_3 .

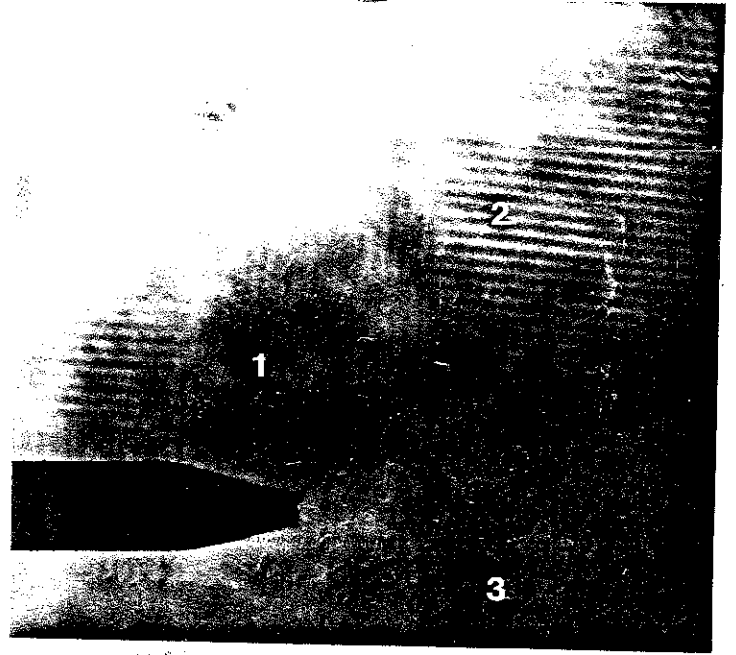
Plans réciproques obtenus par diffraction électronique

a) $(001)_{pc}^*$ Schéma

b) $(111)_{pc}^*$

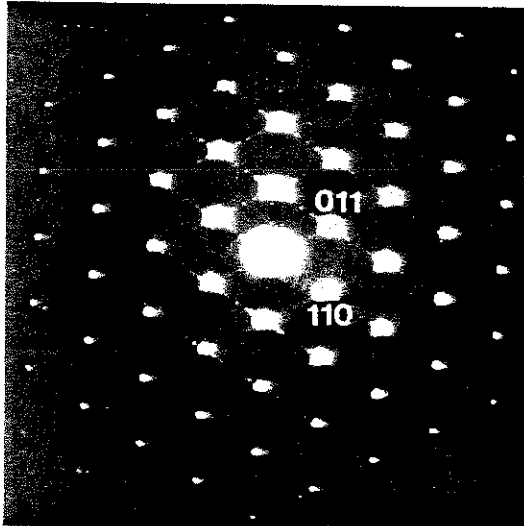


a)

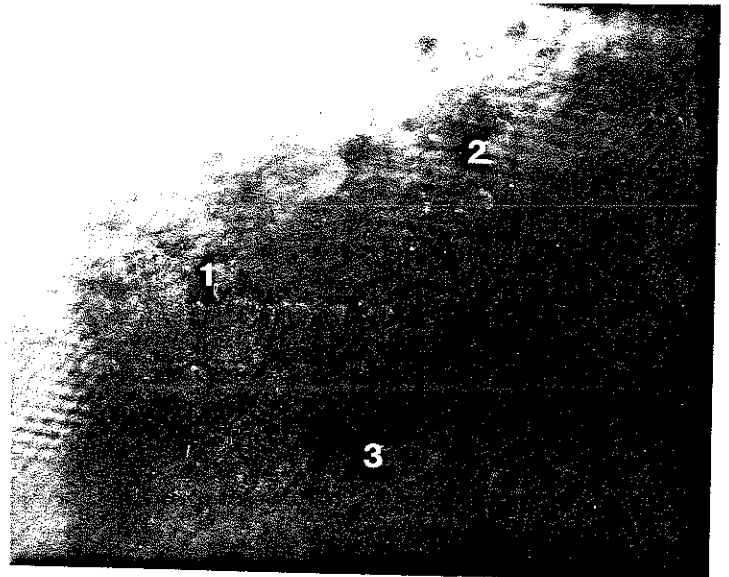


b)

Figure E24 : Plan réciproque $(001)^*$ et image associée



a)



b)

Figure E25 : Plan réciproque $(111)^*$ et image associée

nous pouvons étudier qualitativement la réduction de BaBiO_3 , en mode image et en mode diffraction.

Les lignes de diffusion dans les directions $[110]_{pc}^*$ et équivalentes de la maille réciproque pseudocubique forment des croix autour des taches de Bragg. La figure E23 montre les plans $(001)_{pc}^*$ et $(111)_{pc}^*$ réciproques.

L'apparition de satellites en mode diffraction correspond à la formation de domaines, visibles en mode image. La figure E24 donne l'exemple du plan réciproque $(001)_{pc}^*$ a) et de l'image associée b) formée à l'aide des taches 100, 000, 1T0 et des satellites qui les entourent.

Sur l'image, nous voyons trois types de domaines :

- dans le premier, nous voyons des franges dans une direction,
- dans le deuxième, elles sont dans une direction perpendiculaire,
- dans la troisième zone, on ne voit pas de franges.

La périodicité des franges correspond aux vecteurs q des satellites. La figure E25 (a) et b)) a été obtenue à partir de la figure E24 en tournant de 60° autour de l'axe réciproque noté $[110]_{pc}^*$.

Nous voyons que dans les domaines 2 la direction des franges n'a pas changé au cours de la rotation. Cette direction est donc celle autour de laquelle nous avons tourné. Nous retrouvons aussi les domaines 1 avec des franges dans une seule direction faisant un angle de 60° avec celles des domaines 2. Dans les domaines 3 on voit des franges dans deux directions faisant un angle de 60° entre elles ; l'une est celle des domaines 2.

Les figures E24 et E25 nous ont permis de voir que, lors de la réduction de BaBiO_3 , il y a formation de domaines. En étudiant les différents plans d'un même cristal, nous avons déterminé que dans chaque domaine les satellites apparaissent dans deux des six directions équivalentes $[110]_{pc}^*$. Un schéma du réseau réciproque est donné sur la figure E26 .

Les domaines adjacents font entre eux un angle de 60° et se déduisent l'un de l'autre par rotation autour d'un des axes $[111]_{pc}^*$.

La figure E27 montre très distinctement les satellites visibles en mode diffraction et les domaines dans trois directions sur l'image.

La figure E28 a) et b) donne l'exemple d'un autre plan réciproque $((1\bar{1}0)^*_{pc})$ et de l'image associée.

Les franges 1 correspondent aux satellites suivant la direction $[110]^*_{pc}$. Les directions 2 et 3 sont portées sur l'image et le diagramme de diffraction.

Chacune d'entre elles correspond à un domaine. Elles font avec la direction 1 un angle de $\pm 55^\circ$. En ne considérant qu'un seul domaine, l'indexation des satellites dans la maille pseudocubique est la suivante :

1/6 1/6 0
 1/3 1/3 0
 1/6 1/6 1/3
 1/3 1/3 2/3

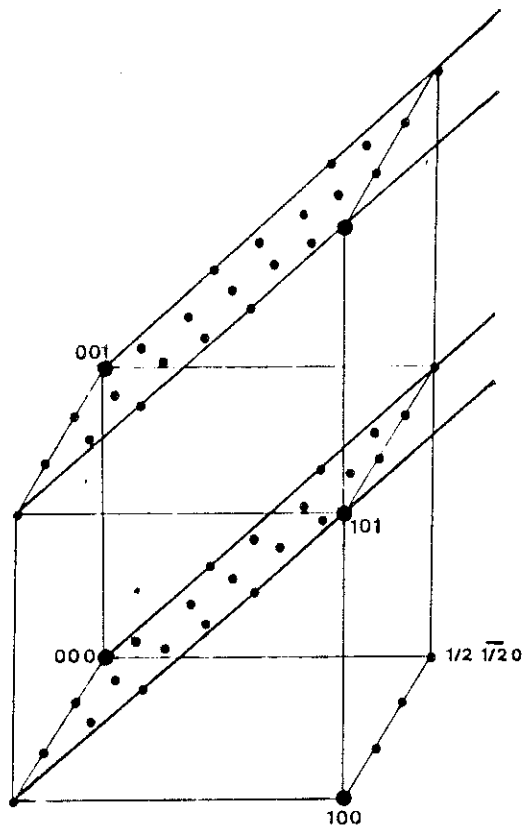


Figure E26 : Schéma du réseau réciproque de BaBiO_{3-y} (maille réciproque pseudocubique)

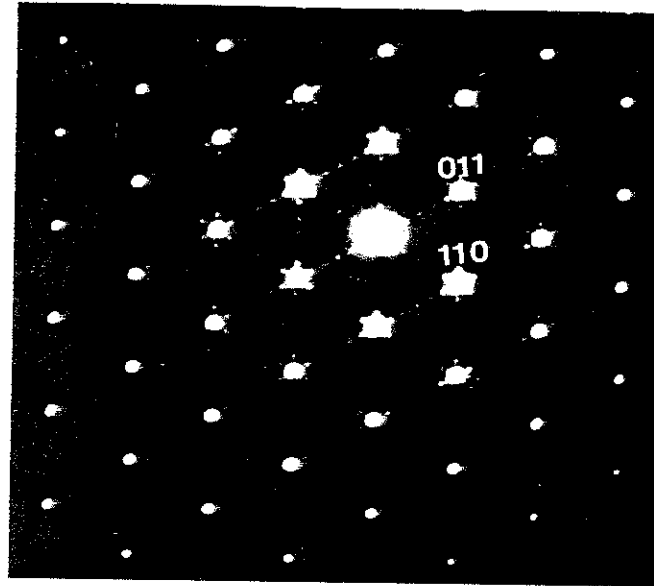


Figure E27 : Plan réciproque $(111)^*_{pc}$ pseudocubique

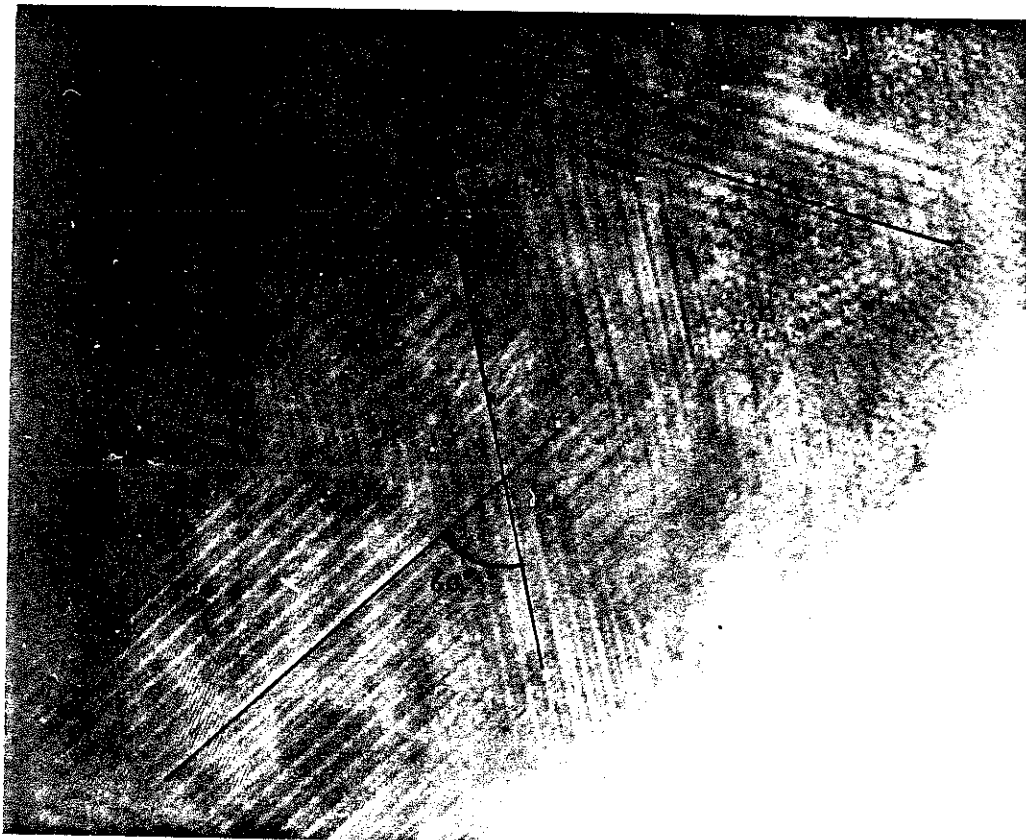
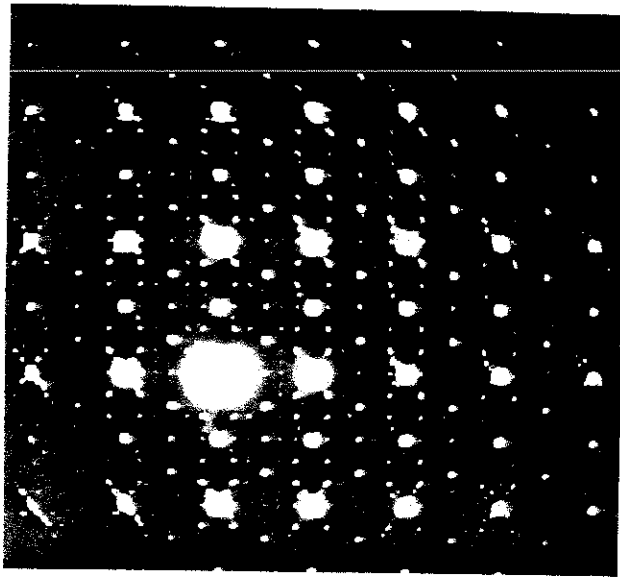
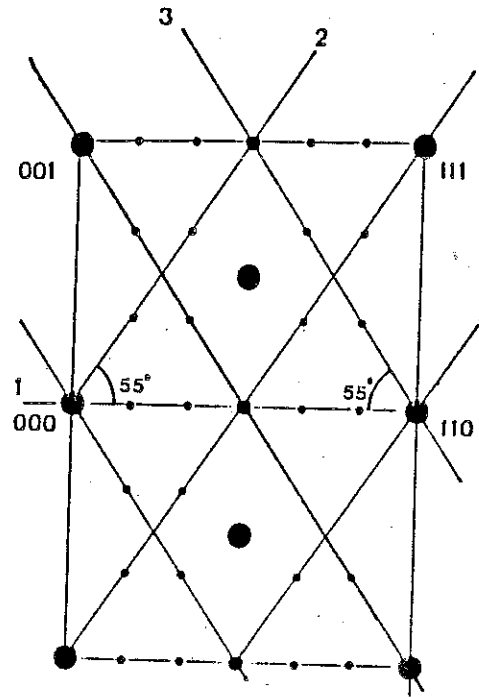


image associée

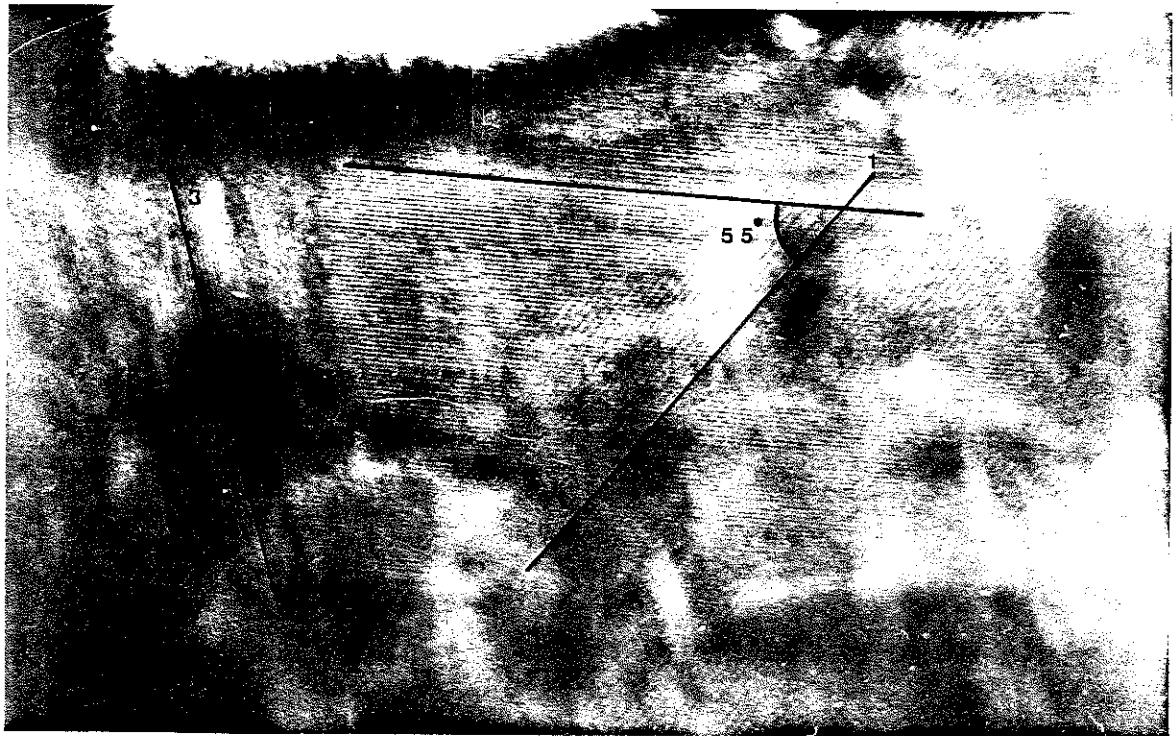


a)

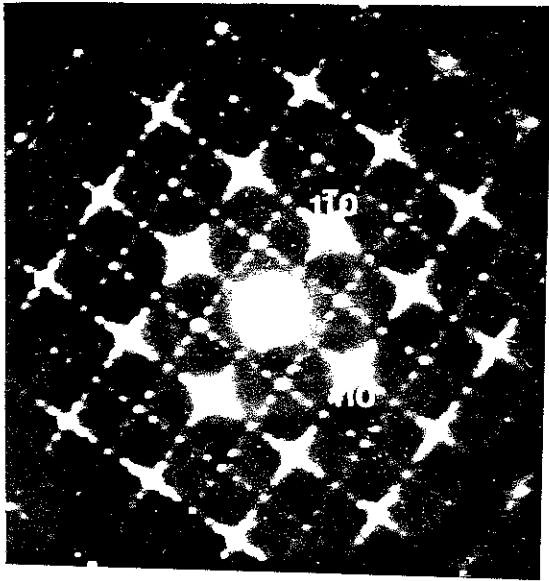


b)

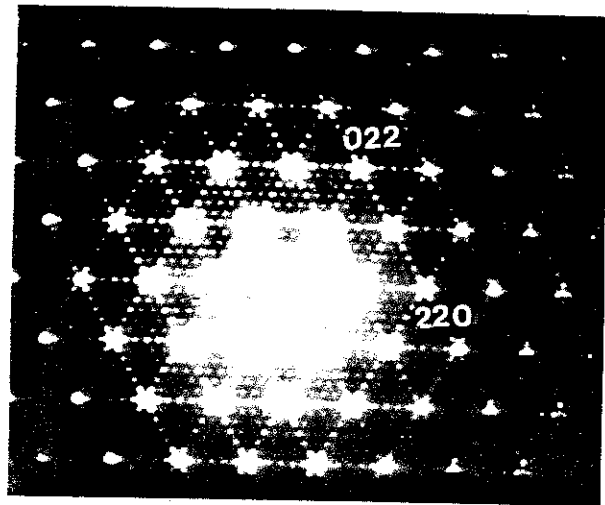
Figure E28 : a) Diagramme de diffraction (plan $(1\bar{1}0)^*$)
 b) Schéma
 c) Image



c)



a)



b)

Figure E29 : a) Satellites incommensurables
b) Satellites commensurables
avec le réseau de BaBiO_3

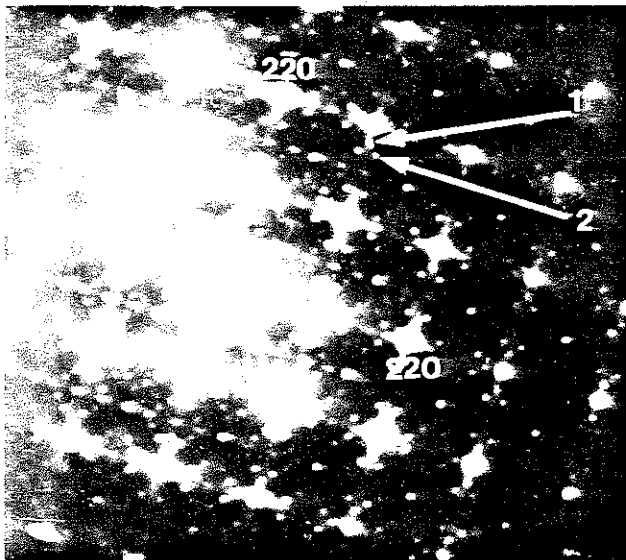


Figure E30 : Mise en évidence des deux
types de satellites sur le plan réciproque $(001)^*$

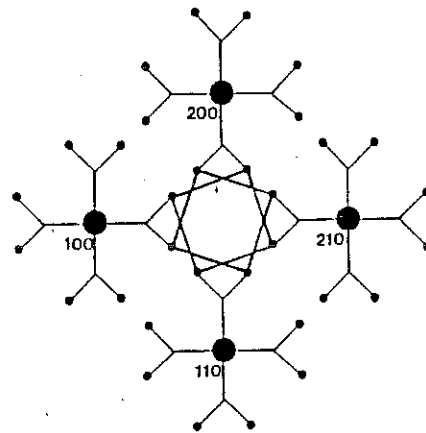


Figure E31 : Schéma de la position des
satellites de type 2

Lorsque nous avons utilisé comme échantillons des cristaux de BaBiO_3 broyés, nous avons constaté, comme sur les clichés de rayons X, que les vecteurs q des satellites n'étaient pas commensurables avec le réseau de BaBiO_3 . Par exemple, la périodicité est d'environ 17.8 Å pour la direction réciproque $[110]^*_{pc}$.

Par contre, en utilisant une poudre de BaBiO_3 , les vecteurs q des satellites sont commensurables avec le réseau principal : par exemple, $q = \pm 1/3(a^*+b^*)$ et équivalents (figure E29).

Pour certains échantillons, le diagramme de diffraction est plus complexe, et deux types de satellites apparaissent simultanément (figure E30). Prenons l'exemple du plan $(001)_{pc}^*$:

Nous voyons les satellites déjà mentionnés dans les directions $[110]^*_{pc}$ et $[1\bar{1}0]^*_{pc}$ (1^{er} type)

Nous voyons aussi un groupe de huit petites taches. Ces taches sont aux sommets de deux carrés tournés de 45° l'un par rapport à l'autre comme schématisé sur la figure E31 (2^{eme} type).

Nous avons étudié des cristaux de BaBiO_3 à basse température en mode diffraction et en mode image. Nous n'avons vu aucun changement entre 30K et la température ambiante, c'est à dire ni changement de symétrie ni formation de domaines.

Le dispositif utilisé a été mis au point par le Laboratoire Bernas à Orsay et par le Laboratoire d'Optique Electronique de Toulouse. Il permet d'étudier des échantillons entre 30K et l'ambiante, grâce à un courant d'hélium. Lorsqu'on veut faire des observations en faisant varier la température, on commence par descendre à la température la plus basse ; puis on contrôle la remontée en température en agissant sur le débit d'hélium.

2) $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0.22, 0.25, 0.27$)

Dans le cas de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0.22, 0.25, 0.27$), le même phénomène de réduction que pour BaBiO_3 se produit. La diffusion apparaît sous forme de croix autour des taches de Bragg (figure E32).

Nous nous rapportons par la suite à la maille pseudocubique (pc).

Dans le plan $(001)_{pc}^*$, les croix sont très nettes dans les directions $[110]_{pc}^*$ et $[\bar{1}\bar{1}0]_{pc}^*$ près de l'origine. Quand on s'en éloigne, du fait de sa courbure, la sphère d'Ewald coupe les autres branches ($[011]_{pc}^*$, $[\bar{1}01]_{pc}^*$, $[0\bar{1}1]_{pc}^*$, $[110]_{pc}^*$), ce qui explique les quatre petites taches visibles près de la tache de Bragg $(020)_{pc}$ par exemple.

Les satellites sont de deux types :

- soit dans les directions $[110]_{pc}^*$ de la maille pseudocubique comme pour $BaBiO_3$; mais les vecteurs q sont alors égaux à $\pm 1/4(a^*+b^*)$ (et équivalents). Ils sont commensurables avec le réseau principal (3^{ème} type) (figure E34 a)).

- soit de type 2 (comme pour $BaBiO_3$), simultanément avec ceux de type 3 (figure E35).

L'apparition des satellites en mode diffraction va de pair avec celle de domaines visibles en mode image (figure E34 b)).

Aucun changement n'a été observé tant sur les images que sur les clichés de diffraction lors de l'étude de $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ entre 30K et l'ambiante.

c) Discussion

Par diffraction des rayons X et diffraction électronique, nous avons mis en évidence dans les composés $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ la présence de lignes diffuses et/ou de satellites (type 1 ou 1 et 2 simultanément pour $BaBiO_3$; type 3 ou 2 et 3 simultanément pour $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ avec $x = 0.22, 0.25, 0.27$). Ces phénomènes vont de pair avec la formation de microdomaines visibles par microscopie électronique.

De nombreuses études ont été faites sur les pérovskites concernant la formation de microdomaines, en particulier dans les composés non stoechiométriques en oxygène. Nous citerons par exemple $CaMnO_{3-y}$ [44], $CaFe_xMn_{1-x}O_{3-y}$ [45].

Ici, les phénomènes de diffusion et les satellites de types 1 et 3 proviennent de l'arrangement plus ou moins ordonné des lacunes d'oxygène

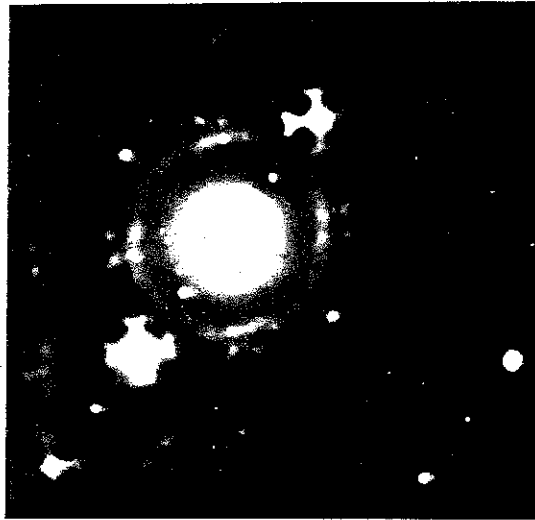


Figure E32 : Mise en évidence des croix de diffusion autour des taches de Bragg.
Plan réciproque $(001)^*_{pc}$

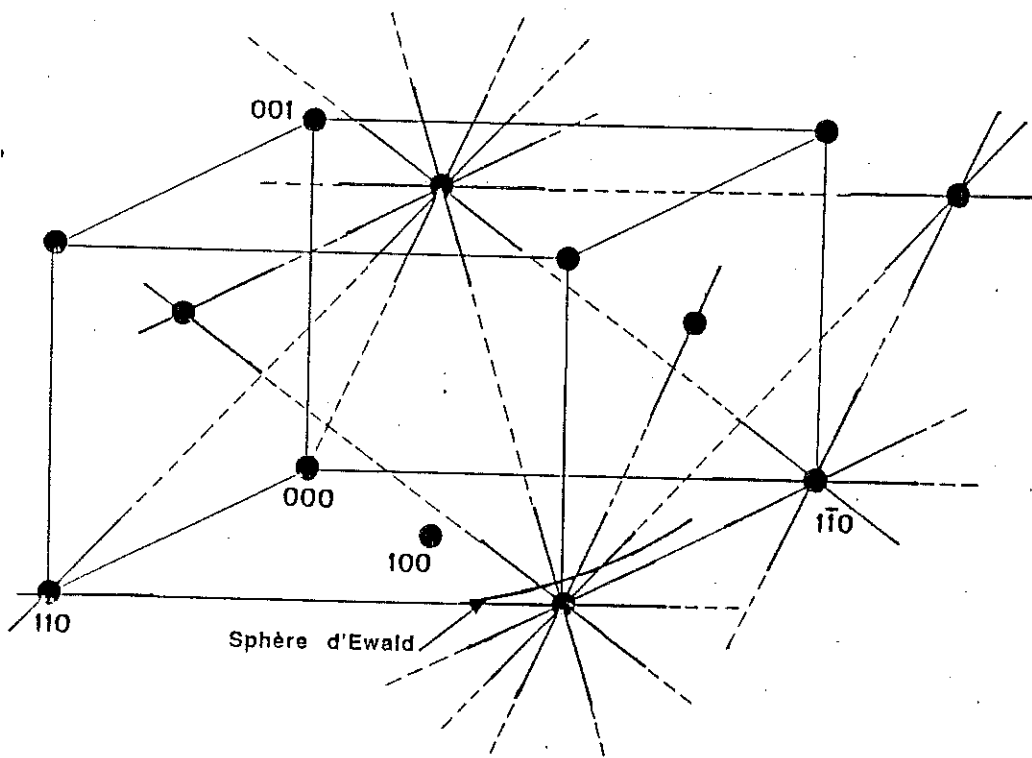


Figure E33 : Schéma de l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau pseudocubique réciproque de $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_{3-y}$ dans le cas où les lignes de diffusion sont présentes.

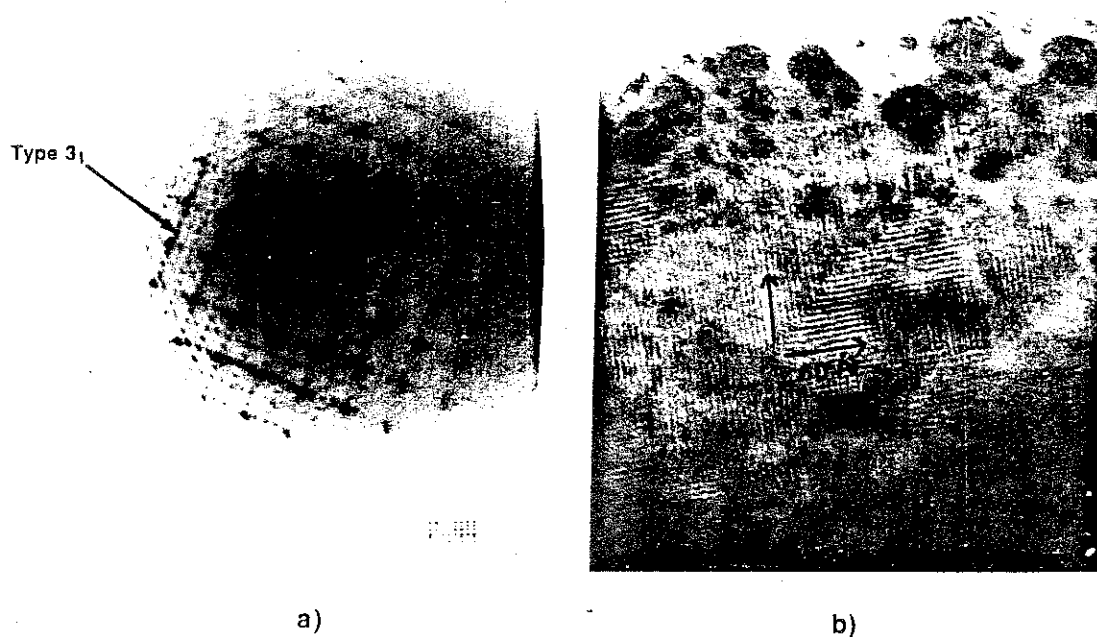


Figure E34 : a) mise en évidence des satellites de 3^{eme} type dans le plan $(001)_{pc}^*$
 b) image associée montrant les domaines dans deux directions perpendiculaires

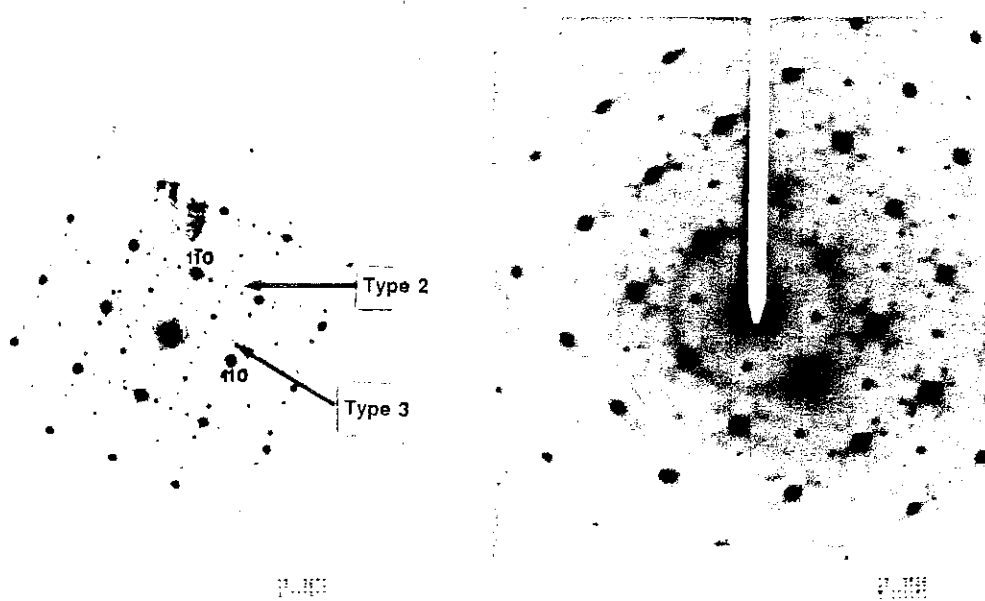


Figure E35 : Mise en évidence des satellites de type 2 et 3 sur des clichés de diffraction électronique obtenus pour $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_{3-y}$. Indexation dans la maille réciproque pseudocubique

créées lors de la réduction. Nous avons en effet constaté sur les clichés de précession (rayons X) que la diffusion et les satellites apparaissent seulement après réduction de BaBiO_3 . Plus la réduction s'intensifie, plus le nombre de lacunes augmente. Celles-ci s'ordonnent sur des distances de plus en plus longues, ce qui explique le passage de la diffusion (ordre à courte distance) aux taches satellites ponctuelles (ordre à longue distance).

Lorsqu'une lacune d'oxygène est créée, elle est comblée par la paire non liée d'un cation Bi voisin. Lorsque Bi^{3+} est à l'intérieur d'un octaèdre d'oxygènes, la paire non liée est inerte (voir chapitre F). Par contre, si Bi^{3+} n'a plus que cinq oxygènes premiers voisins, la paire non liée devient non engagée et occupe le volume de l'oxygène manquant. Le cation Bi^{3+} se trouve alors déplacé par rapport au centre de l'octaèdre pour se rapprocher de la paire non liée.

Pour un même domaine, lignes de diffusion et/ou satellites de type 1 ou 3 apparaissent dans deux directions réciproques pseudocubiques : $[110]_{\text{pc}}^*$ et $[011]_{\text{pc}}^*$ par exemple. L'ordre des lacunes s'établit donc dans la direction $[111]_{\text{pc}}$ de la maille pérovskite pseudocubique, ou équivalente : $[111]_{\text{pc}}$, $[111]_{\text{pc}}$, $[111]_{\text{pc}}$. L'assemblage des différents domaines donne lieu à une phase micromâclée. La symétrie cubique observée par diffraction des rayons X dans le cas de $\text{BaBiO}_{2.75}$ n'est qu'une symétrie moyenne due à ce micromâclage.

La taille des domaines est de l'ordre d'une centaine d'Angströms, mais n'est pas très régulière. Les microdomaines sont en général répartis de façon aléatoire ; ils apparaissent souvent sur les images dans une direction prépondérante (figure E25).

Le fait que les vecteurs q des satellites de type 1 soient commensurables avec le réseau de BaBiO_3 quand l'échantillon appartient au groupe I (voir V), et incommensurables quand il appartient au groupe II doit avoir une relation avec l'arrangement plus ou moins ordonné des cations Bi^{3+} et Bi^{5+} sur les sites Bi(1) et Bi(2). Une lacune d'oxygène sera en effet créée plus ou moins facilement suivant l'environnement en bismuth (Bi^{3+} ou Bi^{5+}). Par exemple, un atome d'oxygène partira plus facilement s'il est situé entre deux cations Bi^{5+} qu'entre un Bi^{3+} et un Bi^{5+} ; la lacune d'oxygène créée dans ce dernier cas ne pouvant

pas être occupée simultanément par les deux "lone-pairs" des cations devenus tous les deux Bi^{3+} .

Les satellites de type 2 apparaissent aussi bien pour BaBiO_3 que pour $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ et simultanément avec ceux de type 1 (BaBiO_3) ou de type 3 ($\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$). Ils correspondent à l'établissement d'un ordre supplémentaire ; ce pourrait être par exemple celui des parois de domaines.

V- DIFFRACTION NEUTRONIQUE

a) Dispositif expérimental

Les expériences ont été faites sur le diffractomètre à poudre cinq compteurs du National Bureau of Standards. La description du diffractomètre et de la méthode d'affinement utilisée (méthode de Rietveld) est donnée au chapitre G I.

b) BaBiO_3

1) Affinements structuraux

Tous les échantillons mentionnés au tableau I (chapitre E I) ont été étudiés de façon similaire [46] [47]. Pour affiner la structure, nous avons utilisé au départ le groupe d'espace (I2/m), les paramètres de maille, de positions, et thermiques rapportés par Cox et al. [11] (tableau III chapitre B V). Dans un premier temps nous avons choisi des paramètres thermiques isotropes.

Les paramètres de maille, de positions et thermiques des échantillons N°1 à 9 obtenus après affinement par la méthode de Rietveld sont donnés au tableau IV, ainsi que les facteurs de véracité R et les rapports $\chi = R_W/R_E$. Le tableau V donne les résultats de Cox et al. [11] et Thornton et al. [13] pour comparaison.

Nous avons calculé les distances Bi-O individuelles ainsi que les distances moyennes autour de chaque site du bismuth. Les résultats concernant les échantillons N°1 à 9 sont rapportés au tableau VI ; la figure E36

TABLEAU IV

Paramètres de maille, de positions thermiques et facteurs de vélocité R obtenus par affinements structuraux de BaBiO₃

	1	2	2'	3	4	5	6	7	8	8'	9
a	6.1834(2)Å	6.1804(2)	6.1752(2)	6.1761(2)	6.1721(1)	6.1806(2)	6.1805(2)	6.1799(2)	6.1796(1)	6.1756(2)	6.1808(2)
b	6.1358(2)	6.1347(2)	6.1320(2)	6.1319(2)	6.1301(1)	6.1347(1)	6.1343(1)	6.1337(1)	6.1337(1)	6.1304(2)	6.1345(1)
c	8.6662(3)	8.6650(3)	8.6616(2)	8.6622(3)	8.6617(2)	8.6649(2)	8.6641(2)	8.6633(2)	8.6632(2)	8.6586(2)	8.6644(2)
β	90.186(3)°	90.095(6)	90.062(7)	90.099(5)	90.048(4)	90.166(3)	90.175(3)	90.166(3)	90.169(3)	90.159(3)	90.169(3)
Ba x	0.5036(8)	0.5023(8)	0.5026(6)	0.5033(7)	0.5020(6)	0.5050(5)	0.5042(6)	0.5048(6)	0.5043(5)	0.5044(7)	0.5045(6)
z	0.2484(11)	0.2461(14)	0.2467(14)	0.2485(12)	0.2468(7)	0.2485(9)	0.2469(8)	0.2485(8)	0.2483(7)	0.2490(9)	0.2476(8)
B(Ba)	0.81(4)Å ²	0.95(4)	0.93(3)	0.90(3)	0.97(2)	0.95(3)	0.88(3)	0.90(3)	0.90(3)	0.97(3)	0.95(3)
B(Bi1)	0.52(11)	0.49(14)	0.44(10)	0.49(10)	0.40(8)	0.59(8)	0.67(8)	0.59(9)	0.66(7)	0.39(9)	0.73(8)
B(Bi2)	0.12(10)	0.29(13)	0.22(10)	0.23(10)	0.29(8)	0.05(8)	-0.02(7)	0.14(8)	0.00(7)	0.18(8)	0.08(8)
O1 x	0.0641(5)	0.0590(5)	0.0609(4)	0.0612(5)	0.0590(4)	0.0613(4)	0.0627(4)	0.0607(4)	0.0608(4)	0.0602(5)	0.0610(4)
z	0.2586(8)	0.2513(15)	0.2517(15)	0.2523(12)	0.2508(7)	0.2581(7)	0.2568(7)	0.2588(6)	0.2582(6)	0.2585(8)	0.2572(7)
B(O1)	1.33(8)	2.04(8)	1.90(7)	1.92(7)	1.75(6)	1.60(7)	1.62(7)	1.44(7)	1.47(6)	1.39(7)	1.71(7)
O2 x	0.2611(7)	0.2612(8)	0.2622(7)	0.2635(6)	0.2626(5)	0.2625(4)	0.2628(4)	0.2619(5)	0.2615(4)	0.2627(5)	0.2625(4)
y	0.2538(15)	0.2411(12)	0.2393(8)	0.2386(9)	0.2389(7)	0.2495(14)	0.2510(11)	0.2502(12)	0.2515(10)	0.2471(14)	0.2452(10)
z	-0.0339(2)	-0.0332(2)	-0.0316(2)	-0.0319(2)	-0.0308(2)	-0.0333(2)	-0.0334(2)	-0.0337(2)	-0.0338(2)	-0.0333(2)	-0.0332(2)
B(O2)	1.57(5)	1.72(5)	1.66(4)	1.59(4)	1.60(3)	1.53(3)	1.51(4)	1.62(4)	1.59(3)	1.58(4)	1.65(3)
Rn	4.42	4.84	4.12	6.43	3.00	3.62	4.96	3.72	3.86	4.01	4.29
Rp	6.79	5.30	5.81	6.36	5.19	5.74	6.36	5.81	5.41	5.86	6.07
Rw	8.80	6.89	7.49	8.11	6.70	7.56	7.97	7.82	7.10	7.57	8.01
Re	7.56	5.35	5.16	4.93	4.94	5.61	5.49	5.60	5.55	6.03	5.88
χ	1.16	1.29	1.45	1.64	1.36	1.35	1.45	1.40	1.28	1.25	1.36

TABLEAU V

Résultats des affinements structuraux de BaBiO_3 obtenus par Cox et al. [11]
et Thornton et al. [13]

	Cox et al. [11]	Thornton et al. [13]
a	6.181 Å	6.1895(4)
b	6.136 Å	6.1814(3)
c	8.670 Å	8.6741(5)
β	90.17°	90.18°
Ba x	0.5045(12)	0.5057(3)
z	0.2468(19)	0.2507(18)
B(Ba)	0.6(1) Å ²	0.89(7)
B(Bi1)	0.8(2) Å ²	0.62(21)
B(Bi2)	-0.4(2) Å ²	0.12(19)
O1 x	0.0604(9)	0.0622(10)
z	0.2608(17)	0.2559(15)
B(O1)	1.5(3) Å ²	1.62(15)
O2 x	0.2613(9)	0.2639(11)
y	0.2552(21)	0.2513(22)
z	-0.0334(4)	-0.0344(4)
B(O2)	2.0(2) Å ²	1.61(9)
R_N	2.68	
R_p	6.15	
R_w	8.54	9.2
R_E		4.6
χ		2

TABEAU VI

Distances individuelles et moyennes Bi-O calculées pour les échantillons de BaBiO₃ N° 1 à 9

	1	2	2'	3	4	5	6	7	8	8'	9
Bi1—O1 x 2	2.274(6)	2.207(13)	2.212(13)	2.217(11)	2.202(6)	2.267(6)	2.257(6)	2.272(5)	2.267(5)	2.268(7)	2.259(6)
Bi1—O2 x 4	2.263(6)	2.209(7)	2.202(5)	2.206(5)	2.201(4)	2.250(6)	2.257(5)	2.250(5)	2.254(4)	2.239(6)	2.232(5)
Bi1—O	2.267(2)	2.208(4)	2.205(3)	2.210(3)	2.201(2)	2.256(2)	2.257(2)	2.257(2)	2.258(2)	2.249(2)	2.241(2)
Bi2—O1 x 2	2.131(7)	2.186(13)	2.183(13)	2.179(11)	2.190(6)	2.131(6)	2.144(6)	2.124(5)	2.129(5)	2.125(6)	2.138(6)
Bi2—O2 x 4	2.133(6)	2.187(7)	2.188(5)	2.186(5)	2.186(4)	2.144(6)	2.136(5)	2.144(6)	2.140(4)	2.152(7)	2.163(5)
Bi2—O	2.132(3)	2.187(4)	2.186(3)	2.184(3)	2.187(2)	2.140(2)	2.139(2)	2.137(2)	2.136(2)	2.143(3)	2.155(2)

montre pour chacun de ces échantillons la différence Δd entre les deux distances moyennes Bi(1)–O et Bi(2)–O rapportée à leur déviation standard.

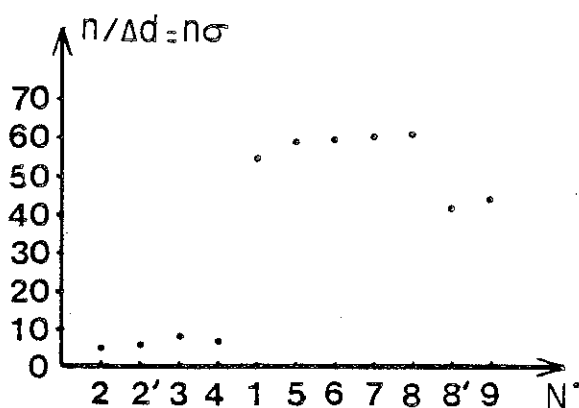


Figure E36 : Différences Δd entre les distances moyennes Bi(1)–O et Bi(2)–O rapportées à leur déviation standard σ suivant les échantillons.

On voit qu'on peut séparer les échantillons en deux groupes selon que la valeur de Δd est significative (groupe I) ou ne l'est pas (groupe II).

Les échantillons rapportés par Cox et al. [11] et Thornton et al. [13] appartiennent au groupe I (tableau VII).

Les échantillons du groupe II ont été portés à 1125°C, donc fondus, et n'ont subi aucun traitement thermique ultérieur. Au contraire, ceux du groupe I ont en commun le fait d'avoir été soit préparés soit recuits à 800°C.

La comparaison des échantillons (2–3), (5–6) et (7–8) par paires montre que la vitesse de refroidissement (6°/h, 25°/h ou trempe dans l'air) n'est pas l'élément déterminant l'appartenance à l'un ou l'autre groupe.

L'atmosphère (air ou oxygène) dans laquelle les échantillons sont préparés ne semble pas non plus avoir d'influence sur les deux distances moyennes Bi(1)–O et Bi(2)–O : par exemple, 2 et 4 préparés l'un dans l'air l'autre dans l'oxygène, ne présentent pas de différence. De même, (5–7) et (6–8) sont semblables. Par contre, (2–4) appartiennent au groupe II, alors que (5–7) et (6–8) font partie du groupe I. De plus, les affinements structuraux des échantillons 10 et 11 de compositions respectives $\text{BaBiO}_{2.97}$ et $\text{BaBiO}_{2.90}$ révèlent que la structure de ces composés est quelque peu différente de celle

TABLEAU VII

Distances individuelles et moyennes Bi-O calculées à partir des données de Cox et al. [11] et Thornton et al. [13]

		Cox et Sleight [11]	Thornton et Jacobson [13]
Bi1-O1	x 2	2.297(15)	2.252(13)
Bi1-O2	x 4	2.276(10)	2.268(10)
Bi1-O		2.283(7)	2.263(6)
Bi2-O1	x 2	2.114(15)	2.153(13)
Bi2-O2	x 4	2.132(10)	2.134(11)
Bi2-O		2.126(7)	2.140(7)

de BaBiO_3 . Pour $\text{BaBiO}_{2.97}$ cela se manifeste par des valeurs plus élevées des facteurs de véracité R et du rapport $\chi = R_W/R_E$ que pour BaBiO_3 ($\chi = 1.60$ pour $\text{BaBiO}_{2.97}$ alors que $\chi = 1.45$ pour le composé stoechiométrique BaBiO_3 dont il provient). Pour $\text{BaBiO}_{2.90}$, le diagramme de poudre contient de nouveaux pics qui ne peuvent pas être indexés à partir de la maille monoclinique de BaBiO_3 (figure E37).

Dans la mesure où les facteurs de véracité R et les rapports χ pour les échantillons N°1 à 9 sont comparables, les valeurs plus élevées obtenues avec $\text{BaBiO}_{2.97}$ indiquent que la stoechiométrie en oxygène n'est pas responsable des différences existant entre les deux groupes d'échantillons.

Il faut noter d'une part que 2 et 2' qui ont été préparés de la même façon donnent des résultats identiques. D'autre part, l'échantillon 9 est un échantillon 2 recuit à 800°C pendant trois jours ; or le premier appartient au groupe I alors que le deuxième est dans le groupe II. Un échantillon du groupe II peut donc être transformé en échantillon du groupe I par traitement thermique (recuit).

Si nous comparons les paramètres rapportés au tableau IV pour les différents échantillons, nous constatons que l'angle β de la maille monoclinique, ainsi que les positions $z(\text{O1})$ et $y(\text{O2})$ permettent de distinguer les deux groupes de composés. En moyenne nous avons :

- pour le groupe I : $\beta = 90.17(1)^\circ$
 $z(\text{O1}) = 0.2580(3)$
 $y(\text{O2}) = 0.2504(5)$

- pour le groupe II : $\beta = 90.08(2)^\circ$
 $z(\text{O1}) = 0.2515(6)$
 $y(\text{O2}) = 0.2395(5)$

Les valeurs des autres paramètres de maille et de positions sont semblables pour tous les échantillons.

La figure E38 a) et b) montre les diagrammes obtenus par diffraction neutronique sur poudre pour les échantillons 2' et 8' appartenant respectivement aux groupes II et I. Sont portées les intensités observées et calculées ainsi que la différence entre les deux en chaque point. L'accord entre

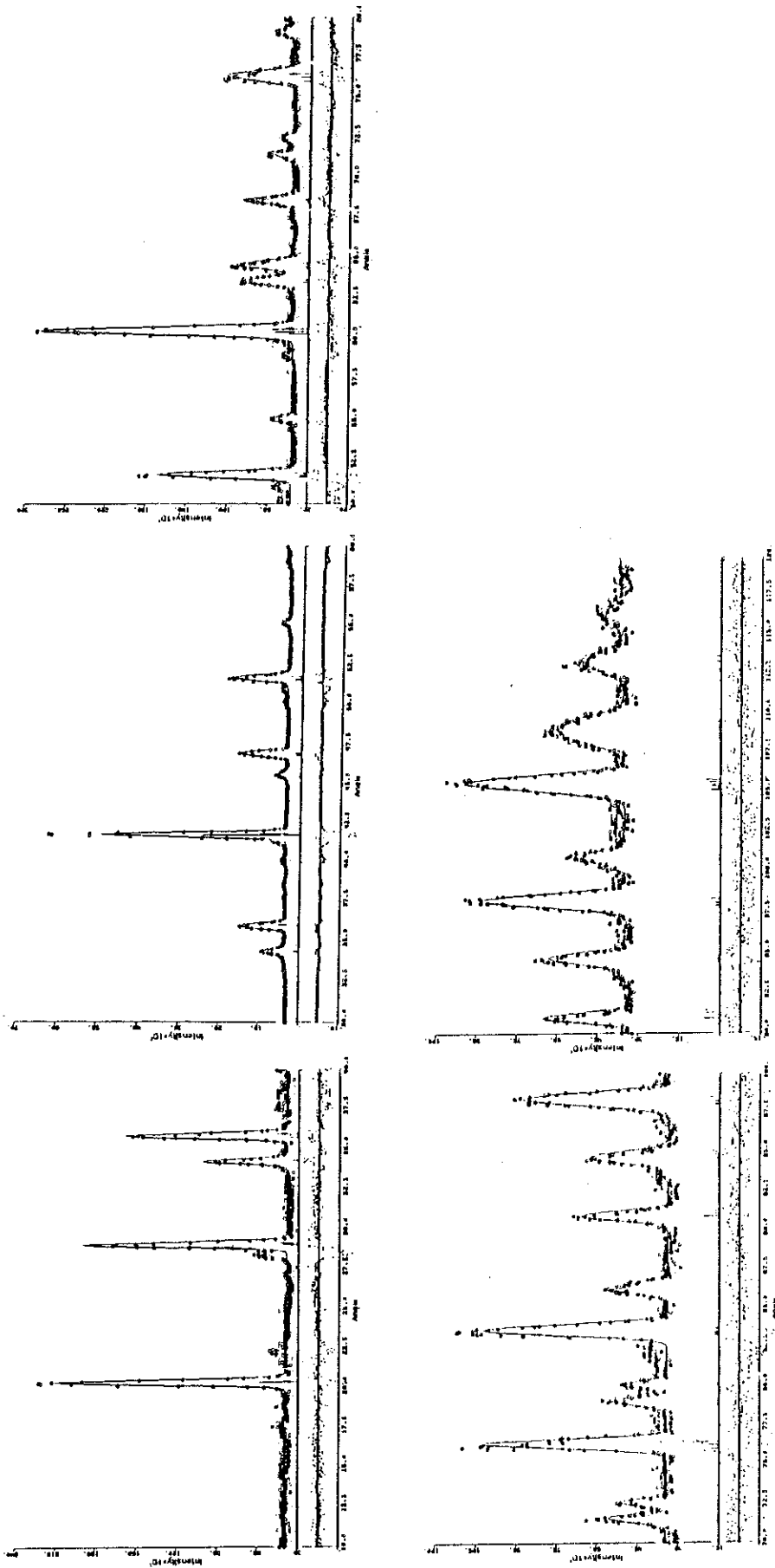


Figure E37 : Diagramme de diffraction neutronique sur poudre pour BaBiO_{2.90}

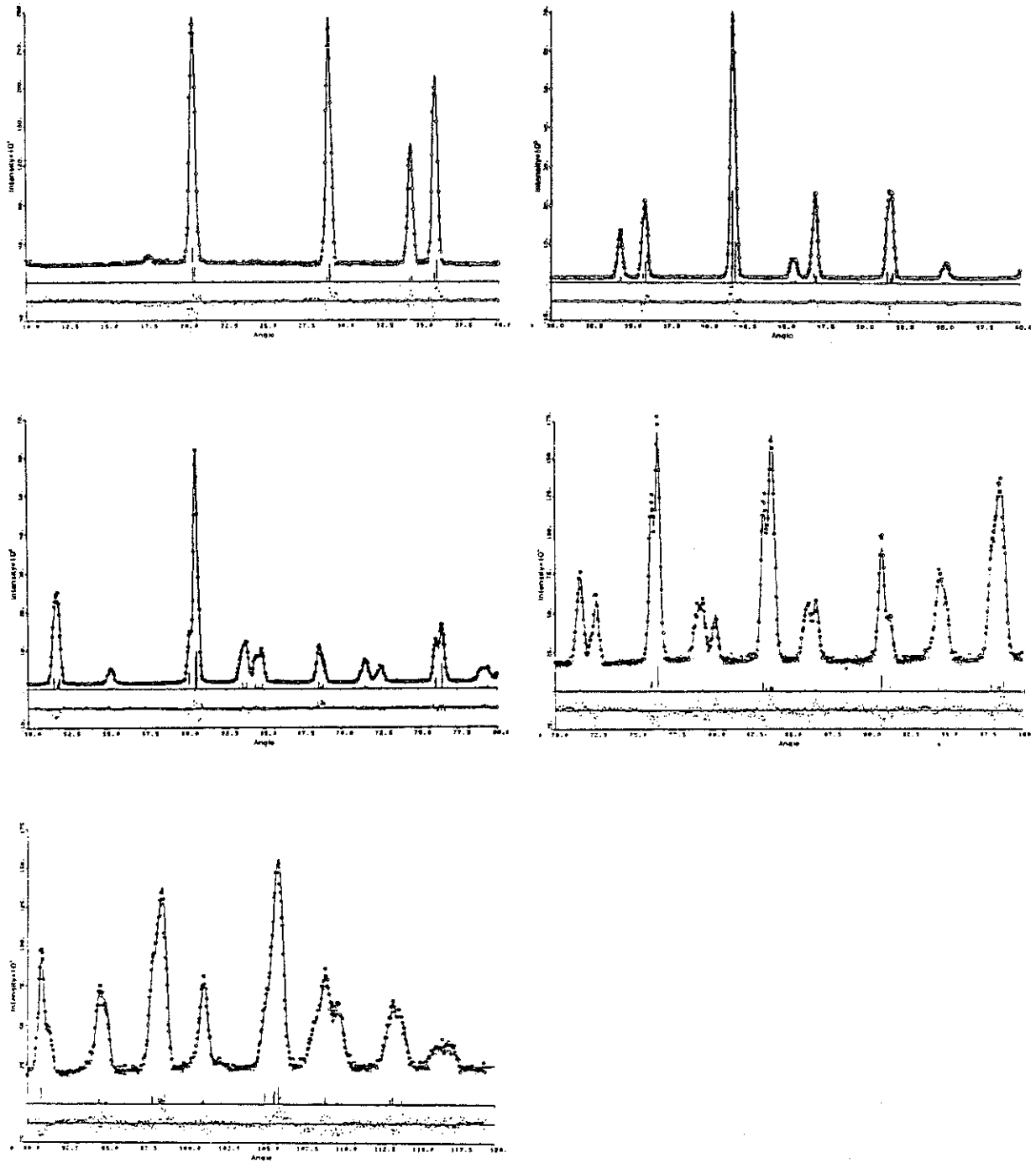
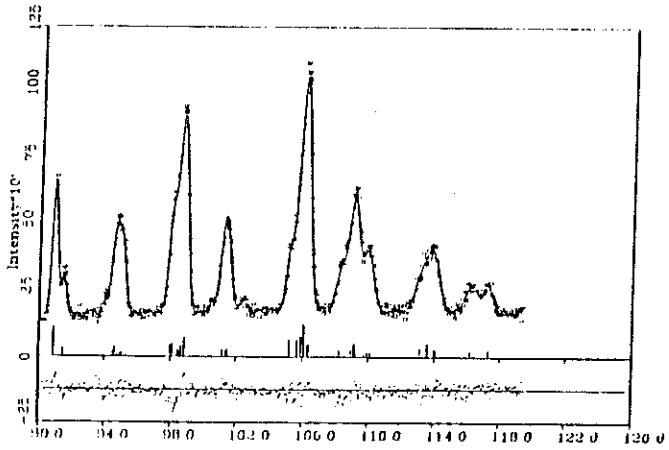
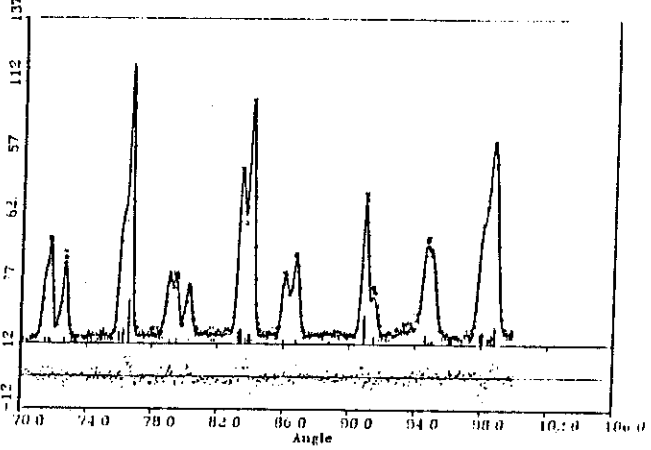
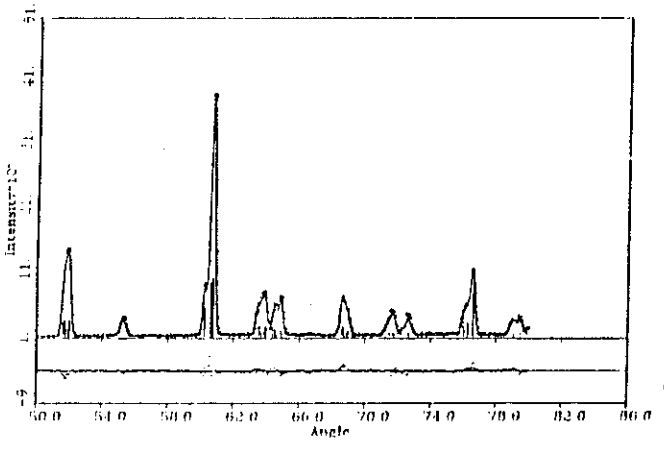
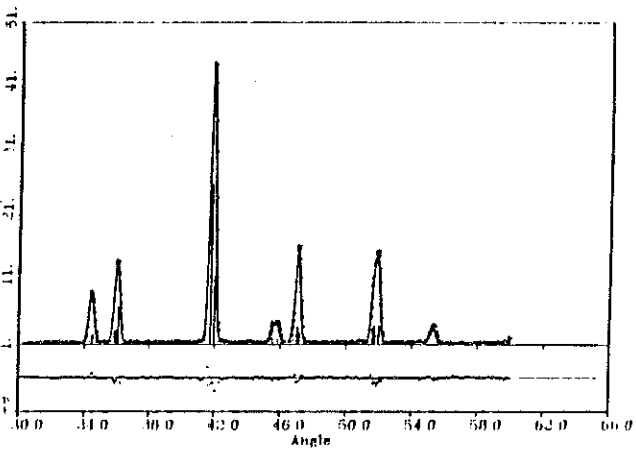
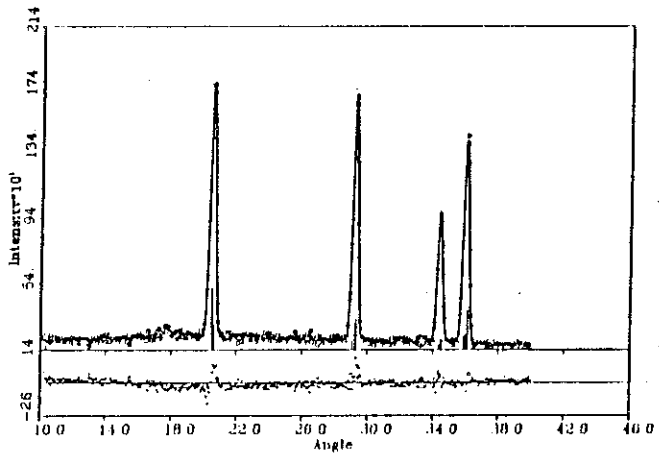


Figure E38 : Diagramme obtenu par diffraction neutronique sur poudre avec

a) l'échantillon 2'



b) l'échantillon 8'

l'observation et le calcul est très satisfaisant dans les deux cas . On voit une différence entre les deux spectres essentiellement au niveau du pic situé à $2\theta = 76^\circ$, c'est à dire pour les raies $\bar{4}04$, 404 et 044. Dans le cas de l'échantillon 2' (groupe II) les positions angulaires de ces raies sont les suivantes :

- $\bar{4}04$ 76.09°
- 404 76.18°
- 044 76.55°

Sur le spectre deux pics apparaissent : l'un dû aux raies $\bar{4}04$ et 404 très proches ; l'autre dû à la raie 044.

Dans le cas de l'échantillon 8' (groupe I), les positions angulaires de ces mêmes raies sont :

- $\bar{4}04$ 76.02°
- 404 76.26°
- 044 76.58°

Les trois raies sont à peu près équidistantes les unes des autres, ce qui donne un seul pic sur le spectre.

La position relative des raies $\bar{4}04$ et 404, différente selon le groupe considéré, traduit la variation de l'angle β .

Les paramètres thermiques de O(1) et O(2) pour les composés du groupe I valent en moyenne 1.51(3) et 1.58(1) \AA^2 alors que les valeurs sont de 1.90(4) et 1.64(2) \AA^2 pour le groupe II. Une petite différence existe donc entre les deux groupes dans le cas de O(1). Bien que les valeurs des paramètres thermiques ne doivent pas être considérées de façon absolue, du fait du nombre important d'échantillons pris en compte (11), cette différence devient significative.

La valeur du paramètre thermique de Bi(2), par contre, ne peut pas être prise en considération : pour tous les échantillons, elle est proche de zéro. Il faut noter que dans les résultats rapportés par Cox et Sleight [11], B(Bi.1) est négatif (-0.4\AA^2).

Nous avons repris les affinements structuraux de tous les échantillons en introduisant des facteurs de température anisotropes. L'amélioration obtenue pour les facteurs de véracité R et les rapports χ ne peut pas être considérée

comme significative. La valeur du paramètre thermique du cation Bi(2) n'est pas plus satisfaisante qu'avant puisque certaines composantes β_{ij} sont nulles ou négatives.

Compte tenu de la très forte corrélation entre les paramètres thermiques des deux cations bismuth, nous avons aussi essayé d'affiner la structure en contraignant ces deux paramètres à avoir des valeurs égales, prises comme la demi-somme des valeurs trouvées dans le cas de l'affinement avec des facteurs de température isotropes. Là encore, les facteurs de véracité ne sont pratiquement pas modifiés. De plus, avec ces deux derniers types d'affinement, la séparation des échantillons en deux groupes subsiste et la différence entre les distances moyennes Bi(1)-O et Bi(2)-O est semblable à celle obtenue précédemment.

Nous avons calculé les douzes distances O-O des octaèdres Bi(1)O₆ et Bi(2)O₆ pour chaque échantillon. Elles sont données au tableau VIII.

Nous avons examiné la distorsion des octaèdres BiO₆ pour chaque échantillon. Elle peut être caractérisée par la moyenne des différences d'essais calculée à partir des six distances Bi-O et/ou à partir des douzes distances O-O. La première nous informe sur la distorsion due aux déplacements du cation alors que la deuxième nous renseigne sur la forme de l'octaèdre. Les deux sont reliées puisqu'un déplacement du cation entraîne un déséquilibre de la charge électrostatique, compensé par le changement de position des anions.

Le tableau IX donne les distances moyennes O-O autour de chaque site ainsi que les distorsions des octaèdres calculées des deux façons possibles. Nous constatons que la différence entre les distances moyennes O-O est beaucoup plus importante pour les échantillons du groupe I que pour ceux du groupe II (environ 6 fois). Nous avons calculé les moyennes des distorsions pour chacun des groupes (tableau X) : la distorsion calculée à partir des distances Bi-O est environ trois fois plus élevée pour le groupe I que pour le II, alors que l'inverse se produit en considérant les distances O-O (octaèdres plus réguliers pour le groupe I que pour le groupe II).

Pour chaque échantillon de BaBiO₃, nous avons calculé toutes les distances Ba-O ainsi que leur moyenne et la distorsion du site correspondante. Ces résultats sont rapportés au tableau XI. Nous constatons que ni la valeur

TABLEAU VIII

Distances O—O des octaèdres Bi(1)O₆ et Bi(2)O₆ pour chaque échantillon de BaBiO₃

N° échantillon	1	2	2'	3	4	5	6	7	8	8'	9
Site 1 : O(1)-O(2) x 4	3.218	3.136	3.119	3.126	3.111	3.207	3.200	3.180	3.215	3.203	3.188
O(1)-O(2) x 4	3.199	3.109	3.124	3.130	3.116	3.181	3.184	3.180	3.179	3.170	3.163
O(2)-O(2) x 2	3.114	2.958	2.934	2.926	2.930	3.061	3.079	3.069	3.085	3.029	3.008
O(2)-O(2) x 2	3.284	3.281	3.284	3.302	3.286	3.298	3.301	3.291	3.287	3.297	3.297
Moyenne	3.205	3.122	3.117	3.123	3.112	3.189	3.191	3.192	3.193	3.179	3.168
Site 2 : O(1)-O(2) x 4	3.021	3.117	3.102	3.098	3.107	3.037	3.037	3.034	3.035	3.041	3.055
O(1)-O(2) x 4	3.008	3.067	3.080	3.075	3.080	3.010	3.016	3.001	3.002	3.008	3.027
O(2)-O(2) x 2	3.011	3.006	2.988	2.972	2.978	2.990	2.987	2.998	3.003	2.985	2.990
O(2)-O(2) x 2	3.022	3.176	3.198	3.206	3.201	3.073	3.055	3.065	3.048	3.101	3.216
Moyenne	3.015	3.092	3.092	3.087	3.092	3.026	3.025	3.022	3.021	3.031	3.047

TABLEAU X

Moyennes des distorsions des octaèdres selon les groupes

a) calcul à partir des distances Bi-O

b) calcul à partir des distances O-O

	Groupe I	Groupe II
Site 1 a)	0.006	0.002
Site 2 a)	0.004	0.002
Site 1 b)	0.027	0.069
Site 2 b)	0.013	0.043

TABLEAU XI

Distances Ba-O pour chaque échantillon de BaBiO₃

	1	2	2'	3	4	5	6	7	8	8'	9
Ba-O(1) x 1	2.719(6)	2.740(3)	2.728(4)	2.730(3)	2.734(5)	2.744(3)	2.730(5)	2.746(5)	2.742(5)	2.745(5)	2.743(4)
Ba-O(1) x 2	3.097(1)	3.091(1)	3.091(1)	3.092(1)	3.088(1)	3.095(1)	3.095(1)	3.094(1)	3.094(1)	3.092(1)	3.094(1)
Ba-O(1) x 1	3.467(6)	3.441(3)	3.448(4)	3.446(4)	3.438(5)	3.439(3)	3.453(5)	3.437(5)	3.440(5)	3.433(5)	3.440(4)
Ba-O(2) x 2	3.261(8)	3.202(13)	3.188(36)	3.197(19)	3.179(5)	3.245(24)	3.236(18)	3.250(16)	3.253(12)	3.237(9)	3.225(10)
Ba-O(2) x 2	2.830(9)	2.782(33)	2.782(43)	2.783(31)	2.786(4)	2.810(31)	2.808(26)	2.813(24)	2.819(19)	2.804(8)	2.793(18)
Ba-O(2) x 2	3.334(9)	3.372(34)	3.366(0)	3.365(32)	3.359(5)	3.348(31)	3.353(26)	3.345(23)	3.341(18)	3.348(7)	3.364(18)
Ba-O(2) x 2	2.891(9)	2.954(16)	2.967(0)	2.960(21)	2.975(6)	2.907(25)	2.914(18)	2.901(16)	2.898(11)	2.913(7)	2.928(11)
Moyenne Ba-O	3.084	3.082	3.080	3.081	3.079	3.083	3.083	3.082	3.083	3.081	3.083
Distorsion	0.247	0.244	0.243	0.243	0.237	0.242	0.245	0.242	0.242	0.241	0.245

moyenne des distances Ba–O, ni la distorsion des dodécaèdres ne varient en fonction de l'échantillon.

2) Contrôle de la symétrie

Nous avons affiné la structure de tous nos échantillons de BaBiO₃ en choisissant le groupe d'espace I2/m proposé par Cox et Sleight [11]. Cependant, la valeur de l'angle β de la maille monoclinique est très proche de 90°, en particulier pour les composés du groupe II ($\beta = 90.08(2)^\circ$ en moyenne). Nous avons donc cherché si la symétrie pouvait être supérieure dans ce cas.

La méthode utilisée consiste à construire à partir de la maille de départ les mailles d'ordre successifs Δ (sous-maillles ou sur-maillles) telles que :

$$\text{Volume}_{\text{sur-(sous-)maille}} = \Delta \text{Volume}_{\text{maille originale}}$$

Pour chaque ordre Δ , il existe un nombre fini n_Δ de façons différentes de construire ces nouvelles mailles. Mais la symétrie n'y est pas forcément apparente. On transforme alors chaque sur-maille en une maille réduite par la méthode rapportée par A. Santoro et A.D. Mighell [48], [49]. Les mailles réduites ont été définies par Nigli (1928) comme satisfaisant les conditions dérivées de la théorie de la réduction des formes quadratiques (Seeber 1831 ; Dirichlet 1850 ; Eisenstein 1851) ; elles permettent de décrire le réseau de façon unique et sont indépendantes de la symétrie de celui-ci. Les mailles réduites sont données par une matrice S telle que :

$$S = \begin{pmatrix} a.a & b.b & c.c \\ b.c & a.c & a.b \end{pmatrix}$$

A partir des mailles réduites, des tables permettent de retrouver les mailles conventionnelles.

Le travail d'obtention des sur-maillles ou des sous-maillles ($\Delta = 1, 2, 3, 4, 1/2, 1/3, 1/4$) puis des mailles réduites a été effectué au National Bureau of Standards avec le concours de A.D. Mighell et al., pour tous les échantillons du groupe II.

Nous retrouvons le fait que la structure est faiblement déformée par rapport à la structure pérovskite cubique ; par exemple, la matrice S_1 de la maille réduite obtenue à partir de la maille monoclinique ($\Delta = 1$) est très proche de celle conduisant à une maille conventionnelle cubique F ($S_{11} = S_{22} = S_{33}$; $S_{ij} = 1/2 S_{ii}$, $i \neq j$) :

$$S_1 = \begin{pmatrix} 37.578 & 37.652 & 37.697 \\ 18.627 & 18.789 & 18.789 \end{pmatrix}$$

Mais nous n'avons pas pu mettre clairement en évidence de symétrie supérieure à la symétrie monoclinique de départ.

D'autre part, nous avons essayé d'affiner la structure des échantillons N°4 (groupe II) et N°8 (groupe I) à partir des données de diffraction neutronique sur poudres, en utilisant le groupe d'espace $Ibmm$ (voir [11]). Les cations Bi occupent un site unique en $(0, 0, 0)$; Ba est en position $(x, 0, 1/4)$; O(1) est en position $(x, 0, 1/4)$ et O(2) en position $(1/4, 1/4, z)$.

Les paramètres de maille, de positions et thermiques obtenus après affinement sont rapportés au tableau XII, ainsi que les facteurs de véracité R.

Dans les deux cas (N°4 et N°8) les facteurs de véracité et les rapports $\chi = R_W/R_E$ sont moins bons que ceux correspondant au groupe d'espace $I2/m$ (chapitre E V).

3) Détermination de la valence du bismuth

α) Méthode de Brown et Wu

La longueur D_{ij} d'une liaison entre deux atomes i et j peut être reliée à la force s_{ij} de cette liaison. La valence de chacun des atomes i et j étant égale à la somme des forces des liaisons que cet atome établit,

$$v_i = \sum_j s_{ij} \quad v_j = \sum_i s_{ij},$$

elle est donc reliée aux longueurs des liaisons D_{ij} .

Brown et Wu [50] ont proposé dans le cas des oxydes une relation du type :

TABLEAU XII

Paramètres de maille, de positions, thermiques et facteurs de véracité
obtenus en choisissant le groupe d'espace Ibmm
pour affiner la structure des échantillons N° 4 et N° 8
par la méthode de Rietveld

	N° 4	N° 8
a	6.1723(1) Å	6.1791(2)
b	6.1301(1) Å	6.1336(2)
c	8.6618(2) Å	8.6632(2)
Ba x	0.5049(5)	0.5080(6)
B	0.98(3) Å ²	0.91(3)
Bi B	0.37(2) Å ²	0.34(2)
O1 x	0.0605(4)	0.0619(4)
B	1.51(5) Å ²	1.43(5)
O2 z	-0.0315(2)	-0.0338(2)
B	1.84(3) Å ²	1.76(3)
R _N	3.73	4.60
R _P	5.60	6.89
R _W	7.24	8.84
R _E	4.95	5.56
χ	1.46	1.59

$v_i = \sum_j (D_0/D_j)^n$, où D_0 et n sont des paramètres déterminés empiriquement et dépendant de la nature des atomes considérés. N.K. McGuire et O' Keeffe [51] ont déterminé la valeur de ces paramètres pour le bismuth à partir des résultats d'affinements de structures d'oxydes de bismuth. Ils ont ensuite calculé la valence des cations Bi(1) et Bi(2) dans le cas de BaBiO_3 , en utilisant les données structurales de Thornton et al. [13]. L'inconvénient de la méthode provient du fait que les paramètres D_0 et n dépendent de la valence du cation considéré. N.K. McGuire et al. employent donc des valeurs différentes de D_0 et n pour les sites 1 et 2 du bismuth dans BaBiO_3 auxquels ils donnent à priori les valences respectives +3 et +5. Le tableau XIII rapporte leurs résultats. Le tableau XIV donne ceux obtenus lorsque la formule est appliquée aux échantillons N°1 à 9 et à l'échantillon de Cox et Sleight [11].

Nous constatons que pour les échantillons de BaBiO_3 les valences calculées sont assez loin des valences extrêmes +3 et +5. Mais de ce fait, les constantes utilisées ne sont certainement pas bien adaptées à ce composé puisqu'elles correspondent aux états de valence présumés +3 et +5. Cela se manifeste par exemple par le fait que la demi-somme $1/2[v(\text{Bi1}) + v(\text{Bi2})]$ vaut en moyenne +4.13 alors qu'elle devrait être égale au maximum à +4. (tableau XIV)

β) Méthode de Zachariasen

Pour relier la longueur des liaisons à leur force, Zachariasen a proposé en 1978 la formule suivante [60] [61] :

$D(s) = D(1)(1 - A \ln s)$ où $D(s)$ est la longueur de la liaison, s la force, $D(1)$ la longueur pour $s = 1$ et A une constante.

Il faut remarquer qu'avec cette méthode les valeurs de $D(1)$ et A sont indépendantes de l'état de valence des éléments liés, et peuvent être employées pour calculer la force de toute liaison mettant en jeu ces deux éléments.

La valence d'un atome i est alors donnée par :

$$v_i = \sum_j e^{[D(1)-D(s_j)]/AD(1)}$$

TABLEAU XIII

Valence des cations Bi dans un certain nombre d'oxydes calculée par la formule de Brown et Wu [50] ($R_o = 1.887$; $n = 3.19$)

Composé	v	Référence
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	3.05	[52]
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	3.01	[53]
CuBi_2O_4	3.04	[54]
PdBi_2O_4	2.94	[55]
$\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$	3.02	[56]
$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	3.03	[56]
$\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$	3.00	[57]
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	2.95	[58]
$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3.02	[59]
BaBiO_3	Bi(1)	3.36
	Bi(2)	4.01
	Bi(2)*	4.87

* valeur calculée en utilisant les paramètres de Bi(V) : $n = 3.19$; $R_o = 2.005$

TABLEAU XIV

Valence des cations Bi(1) et Bi(2) dans les échantillons N° 1 à 9
et dans l'échantillon de [11] de BaBiO₃, déterminée par la formule de Brown et Wu

	1	2	2'	3	4	5	6	7	8	8'	9	[11]
v(Bi1)	3.34	3.63	3.65	3.63	3.67	3.40	3.39	3.39	3.38	3.43	3.47	3.27
v(Bi2)	4.93	4.55	4.57	4.55	4.55	4.88	4.89	4.89	4.90	4.85	4.77	4.98
$1/2[v(\text{Bi1})+v(\text{Bi2})]$	4.14	4.09	4.11	4.10	4.11	4.14	4.14	4.14	4.14	4.14	4.12	4.13

TABLEAU XV

Valence des cations Bi dans un certain nombre d'oxydes calculée par la formule de Zachariasen ($A = 0.263$; $D(1) = 1.977 \text{ \AA}$)

Composé	v	Référence
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	3.00	[62]
$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3.00	[59]
CuBi_2O_4	3.04	[54]
PdBi_2O_4	2.90	[55]
$\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$	3.00	[57]

Les constantes $D(1)$ et A n'étant pas connues dans le cas des liaisons Bi-O, nous les avons calculées à partir des données structurales relatives à un certain nombre d'oxydes de bismuth. Les résultats sont donnés au tableau XV. Nous avons ainsi obtenu $A = 0.263$ et $D(1) = 1.977 \text{ \AA}$.

Nous avons alors calculé la valence des deux cations bismuth pour chacun de nos échantillons (N°1 à 9) en employant la méthode de Zachariasen. Les valeurs sont rapportées au tableau XVI ainsi que celles correspondant aux échantillons de Cox et al. [11] et Thornton et al. [13].

La figure E39 donne la valence des cations Bi sur chaque site en fonction du numéro de l'échantillon. Nous retrouvons les deux groupes d'échantillons mentionnés au chapitre E V 2) :

- le groupe I pour lequel la différence entre les valences respectives de Bi(1) et de Bi(2) est significative,
- le groupe II pour lequel elle ne l'est pas.

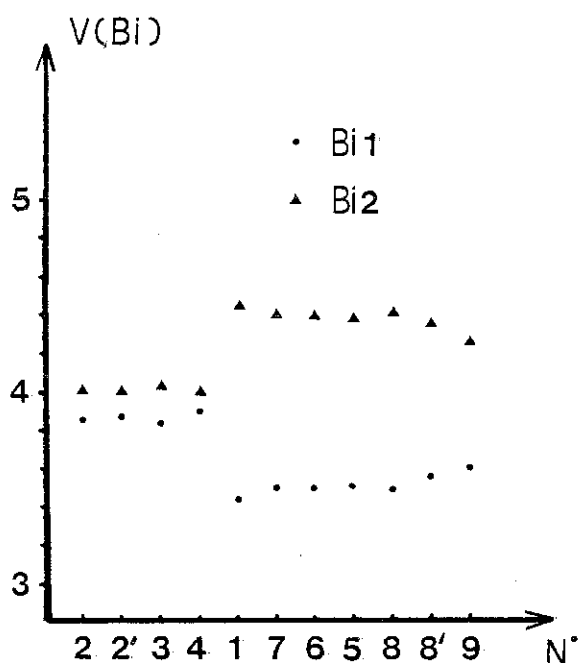


Figure E39 : Valences de Bi(1) et Bi(2) dans BaBiO_3 calculées par la formule de Zachariasen en fonction du numéro des échantillons

Les valeurs effectives des valences montrent que dans ces composés il y a soit coexistence de trois types de cations Bi (Bi^{3+} , Bi^{4+} et Bi^{5+}), soit différents ordres partiels de Bi^{3+} et Bi^{5+} sur les deux sites cristallographiques.

La stoechiométrie des échantillons N°1 à 9 est très proche de BaBiO_3 ; La valence moyenne du bismuth devrait donc être égale à +4. Or la valeur

TABLEAU XVI

Valence des cations Bi(1) et Bi(2) dans différents échantillons de BaBiO_3
obtenue par la formule de Zachariasen

	1	2	2'	3	4	5	6	7	8	8'	9	[11]	[13]
v(Bi1)	3.44	3.85	3.87	3.84	3.90	3.51	3.50	3.50	3.49	3.56	3.61	3.33	3.46
v(Bi2)	4.45	4.01	4.01	4.03	4.00	4.39	4.40	4.41	4.42	4.36	4.26	4.51	4.38
$1/2[v(\text{Bi}_1)+v(\text{Bi}_2)]$	3.95	3.93	3.94	3.94	3.95	3.95	3.95	3.96	3.96	3.96	3.94	3.92	3.92

TABLEAU XVII

Paramètres de maille, de positions, thermiques et facteurs de véracité
obtenus pour $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$

a	6.0496(1) Å
c	8.6210(2) Å
B(Ba)	0.81(3) Å ²
B(Pb/Bi)	0.30(2) Å ²
B(O1)	1.24(4) Å ²
O2 x	0.2182(1)
y	0.7182(1)
B(O2)	1.17(2) Å ²
R _N	4.94
R _p	6.14
R _w	7.88
R _E	5.04
χ	1.56

TABLEAU XVIII

Distances Pb(Bi)-O et distorsions de l'octaèdre
calculées à partir de nos données structurales a) et de celles de [4] b)

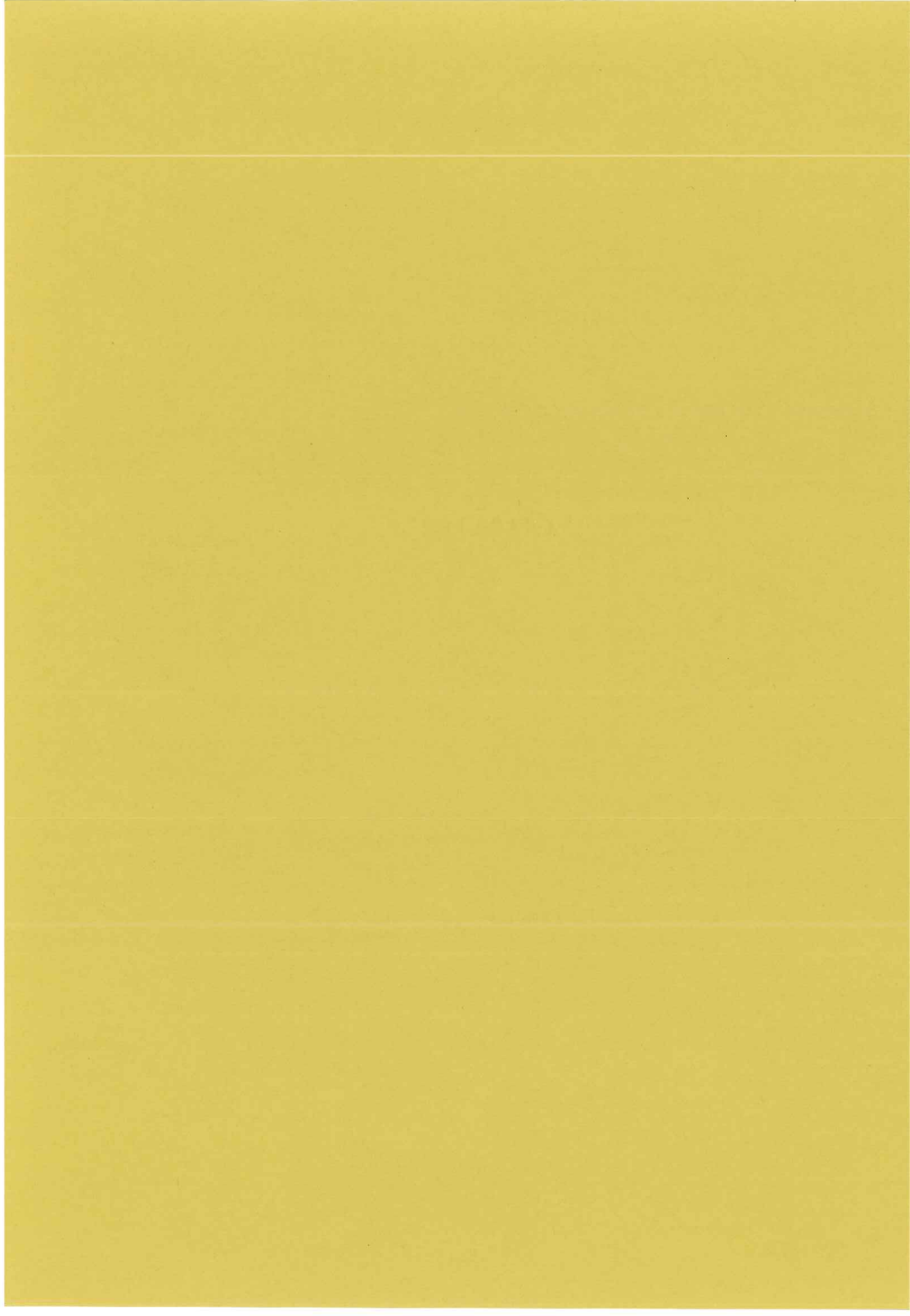
	a)	b)
Pb(Bi)-O1	2.155 Å	2.152 Å
Pb(Bi)-O2	2.156(2) Å	2.161(5) Å
Pb(Bi)-O	2.156(1) Å	2.158(2) Å
Distorsion (Bi-O)	0.0005	0.0046

calculée est de 3.95. Nous pouvons renormaliser les valences des sites 1 et 2 de façon à ce que leur demi-somme vaille +4. Cela correspond à une légère variation des constantes A et D(1) de la formule de Zachariasen. Nous trouvons alors comme valences moyennes des sites 1 et 2 : 3.56(5) u.v. et 4.44(6) u.v. pour le groupe I, 3.93(5) u.v. et 4.07(6) u.v. pour le groupe II.

c) $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$

Nous avons étudié un seul échantillon de composition $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ constitué par des monocristaux broyés. Nous avons affiné la structure en employant la méthode de Rietveld. Nous avons utilisé au départ le groupe d'espace (I4/mcm), les paramètres de maille, de positions et thermiques rapportés par Cox et Sleight [4] (voir chapitre B III). Les valeurs de ces paramètres obtenues après affinement sont rapportées au tableau XVII. Comme dans le cas de BaBiO_3 , nous avons calculé les distances Pb(Bi)-O autour du site unique du plomb (bismuth) et la distorsion de l'octaèdre (à partir des distances Pb(Bi)-O), d'une part avec nos données structurales, d'autre part avec celles de [4]. Les résultats sont donnés au tableau XVIII.

CHAPITRE F



F – MODELES

I - BaBiO₃

a) Température ambiante

L'analyse des résultats de diffraction neutronique nous a permis de mettre en évidence que BaBiO₃ pouvait exister avec deux arrangements structuraux différents à température ambiante (groupe I et groupe II).

Dans les deux cas la symétrie est monoclinique et les cations Bi occupent deux sites cristallographiques indépendants. La différence entre les deux groupes se manifeste au niveau de l'angle β de la maille monoclinique et des paramètres de position $z(O_1)$ et $y(O_2)$:

- pour le groupe I : $\beta = 90.17(1)^\circ$; $z(O_1) = 0.2580(3)$; $y(O_2) = 0.2504(5)$
- pour le groupe II : $\beta = 90.08(2)^\circ$; $z(O_1) = 0.2515(6)$; $y(O_2) = 0.2395(5)$

En calculant la valence effective des cations Bi sur chaque site nous avons trouvé en moyenne :

- pour le groupe I : $v(\text{Bi}1) = 3.56(5)$ u.v. ; $v(\text{Bi}2) = 4.44(6)$ u.v.
- pour le groupe II : $v(\text{Bi}1) = 3.93(5)$ u.v. ; $v(\text{Bi}2) = 4.07(6)$ u.v.

Compte tenu de ces résultats, deux hypothèses peuvent être formulées à propos de la valence du bismuth dans BaBiO₃ :

– la première prévoit qu'il y a coexistence de trois types de cations Bi : Bi³⁺, Bi⁴⁺ et Bi⁵⁺. Dans le cas du groupe I, les sites 1 sont occupés par Bi³⁺ et Bi⁴⁺, alors que les sites 2 sont occupés par Bi⁴⁺ et Bi⁵⁺. Dans le cas du groupe II, les sites 1 et 2 sont occupés exclusivement par Bi⁴⁺.

– la deuxième suppose que quelque soit l'arrangement structural (I ou II), le bismuth est dismuté en Bi³⁺ et Bi⁵⁺. Ces cations peuvent être soit totalement désordonnés sur les sites Bi(1) et Bi(2) (groupe II), soit partiellement ordonnés sur ces mêmes sites (groupe I).

Cependant, seule la deuxième hypothèse est compatible avec les résultats obtenus par mesure de réflectivité optique [30] : que les échantillons

soient du type groupe I, ou groupe II, cette technique qui ignore les sites cristallographiques a montré que le bismuth était dismuté en Bi^{3+} et Bi^{5+} .

Nous proposons donc un modèle basé sur la deuxième hypothèse : ordre partiel de Bi^{3+} et Bi^{5+} sur les sites 1 et 2 dans le cas du groupe I ; désordre complet de Bi^{3+} et Bi^{5+} sur ces mêmes sites pour le groupe II. L'ordre partiel est le même pour tous les échantillons du groupe I ; d'après les valeurs obtenues pour les valences, les sites 1 sont occupés par $\cong 75\%$ de Bi^{3+} et $\cong 25\%$ de Bi^{5+} , alors que les sites 2 sont occupés par $\cong 75\%$ de Bi^{5+} et $\cong 25\%$ de Bi^{3+} .

Pour le groupe II, il y a $\cong 54\%$ de Bi^{3+} et $\cong 46\%$ de Bi^{5+} sur les sites 1, la situation étant inversée sur les sites 2.

Notre modèle permet de justifier les différences obtenues lorsque nous avons calculé les valeurs moyennes sur chacun des groupes des quantités suivantes (tableau I) :

- distances moyennes O-O dans les octaèdres $\text{Bi}(1)\text{O}_6$ (m_1) et $\text{Bi}(2)\text{O}_6$ (m_2),
- différence $|m_1 - m_2|$,
- distorsion des octaèdres d'oxygène pour les sites 1 et 2 calculée
 - a) à partir des six distances Bi-O (1a) et 2a),
 - b) à partir des douzes distances O-O (1b) et 2b)),
- facteurs de température $B(\text{O})$ des atomes d'oxygène.

Les cations Bi^{3+} occupent un volume plus important que les cations Bi^{5+} . Par conséquent, la moyenne des distances O-O d'un octaèdre contenant Bi^{3+} est supérieure à celle d'un octaèdre contenant Bi^{5+} . Or, pour le groupe I, Bi^{3+} occupent $\cong 75\%$ des sites 1 et $\cong 25\%$ des sites 2, ce qui explique pourquoi m_1 est supérieure à m_2 . Pour le groupe II, les valeurs de m_1 et m_2 sont très proches ; leur demi-somme est égale à celle calculée pour le groupe I (3.108 pour le groupe I ; 3.104 pour le groupe II). Cela peut s'expliquer soit par la présence sur les deux sites d'un même cation de taille intermédiaire par rapport à Bi^{3+} et Bi^{5+} , soit par un désordre de ces derniers sur les sites.

En considérant les facteurs de température des atomes d'oxygène, on constate que leurs valeurs sont plus élevées pour les échantillons du groupe II que pour ceux du groupe I. L'hypothèse d'un désordre total de Bi^{3+} et Bi^{5+} sur

TABLEAU I

	m_1	m_2	$ m_1 - m_2 $	1a)	2a)	1b)	2b)	B(O ₁)	B(O ₂)
Groupe I	3.188	3.027	0.161	0.006	0.005	0.027	0.013	1.51(3)	1.58(1)
Groupe II	3.117	3.091	0.026	0.002	0.002	0.069	0.043	1.90(4)	1.64(2)

les sites 1 et 2 dans le groupe II permet d'expliquer ce fait, contrairement à celle du cation unique. En effet, lorsqu'on passe d'un site 1 occupé par Bi^{3+} à un autre site 1 occupé par Bi^{5+} dans le cas désordonné, la position des atomes d'oxygène varie. Le même raisonnement s'applique au site 2. Lorsqu'on considère tout l'échantillon, les positions des atomes d'oxygène obtenues après affinement de la structure sont des positions moyennes, et la variation est prise en compte par les facteurs de température ; leur valeur doit donc augmenter avec le désordre. Si la première hypothèse formulée était satisfaisante, le désordre sur les sites serait plus important pour le groupe I que pour le groupe II ; les facteurs de température des atomes d'oxygène auraient donc des valeurs plus élevées pour le groupe I que pour le groupe II, ce qui est le contraire des résultats expérimentaux.

Un cation Bi^{3+} possède deux électrons extérieurs 6s qui sont appariés. Ils constituent une paire non liée. Ces électrons confèrent à Bi^{3+} un rayon ionique relativement important, mais en général plus petit d'un côté que de l'autre. D'autres cations que Bi^{3+} possèdent des paires non liées : Ge^{2+} , As^{3+} , Se^{4+} , Br^{5+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , I^{5+} , Th^{+} , Pb^{2+}etc. En général, plus le cation est volumineux plus il est proche du doublet.

Dans certaines conditions, la paire non liée peut jouer un rôle stéréochimique comparable à celui d'un anion O^{2-} [63], [64]. Le volume qu'elle occupe, et l'asymétrie qu'elle entraîne est fonction de son caractère non engagé, ou inerte par opposition. Ces notions, rapportées par [63], ont été définies par Durrant et Durrant [65] de la façon suivante :

- si la paire électronique reste sur une orbitale atomique initiale non hybridée, la paire non liée est appelée paire inerte,
- si l'orbitale atomique initiale occupée par la paire non liée est engagée dans une hybridation, la paire non liée est alors appelée paire non engagée.

On peut évaluer le taux de paire non engagée pour un cation donné en faisant le rapport (distance cation-paire non liée/ distance cation-oxygène) [63].

Selon les structures, le doublet peut être plus ou moins engagé. Plus la paire non liée est inerte, plus elle est sphérique. Plus elle est engagée, plus elle distord la structure. La déformation monoclinique de la phase haute température de Bi_2WO_6 a été expliquée [64] par la répulsion des "lone-pairs" (ou paires non liées) qui se font face suivant la direction Oz.

Dans le cas de BaBiO_3 , Bi^{3+} étant entouré par six atomes d'oxygène, la paire non liée est certainement plus inerte que non engagée. Cependant, il est possible que le doublet se place de façon privilégiée dans une direction de l'espace, et provoque ainsi un étirement de l'octaèdre dans cette direction. Par exemple, dans le cas du groupe I, les distances $\text{Bi}(1)\text{--O}(1)$ sont supérieures aux distances $\text{Bi}(1)\text{--O}(2)$, alors que les distances $\text{Bi}(2)\text{--O}(1)$ sont inférieures aux distances $\text{Bi}(2)\text{--O}(2)$. Les octaèdres sont donc alternativement étirés (1) et comprimés (2) dans la direction $\text{Bi--O}(1)$ ($0z$). Pour le groupe II, toutes les distances Bi--O sont semblables à cause de l'effet de moyenne. Lorsqu'on calcule la distorsion des octaèdres d'oxygène à partir des six distances Bi--O , on trouve donc une valeur plus élevée pour le groupe I que pour le groupe II.

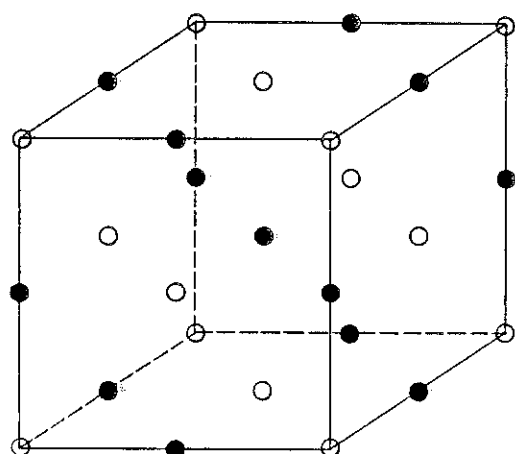
La forme d'un octaèdre d'anions dépend non seulement du cation qui est à l'intérieur, mais aussi des octaèdres et cations environnants, puisque les octaèdres sont liés entre eux par les sommets.

Si les cations ont un arrangement ordonné, les six octaèdres premiers voisins d'un octaèdre donné sont tous occupés par le même type de cations (Bi^{3+} ou Bi^{5+}) ; l'octaèdre considéré a donc une forme régulière. Par contre, si les cations ont un arrangement désordonné, les octaèdres premiers voisins d'un octaèdre donné ne sont en général pas tous occupés par le même type de cations. Ce déséquilibre entraîne une irrégularité dans la forme de l'octaèdre considéré.

Ceci explique pourquoi, lorsqu'on calcule la distorsion des octaèdres à partir des douzes distances O--O , on trouve une valeur plus élevée dans le groupe II que dans le groupe I.

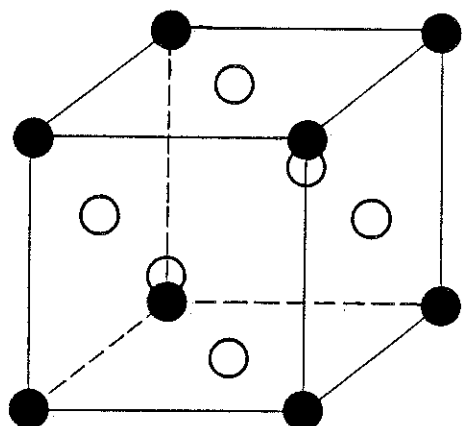
Dans le cas des composés du groupe I, l'ordre partiel observé pourrait correspondre à un ordre $3/1$ et $1/3$ des cations Bi^{3+} et Bi^{5+} sur les sous-réseaux de $\text{Bi}(1)$ et $\text{Bi}(2)$. Ceux-ci étant des réseaux pseudo-cubiques faces centrées, on peut imaginer qu'un ordre supplémentaire de type Au_3Cu s'instaure sur chaque sous-réseau (Figure F1). Cet ordre est du même type que l'ordre principal qui donne lieu aux sous-réseaux de $\text{Bi}(1)$ et $\text{Bi}(2)$. Mais il ne concerne que 25% de chaque site. Il n'est donc pas forcément détectable par diffraction neutronique.

En aucun cas nous n'avons observé d'ordre total des cations Bi^{3+} et Bi^{5+} sur les sites 1 et 2 du bismuth.



○ Bi(1)
● Bi(2)

Figure F1 : Arrangement pseudo-cubique faces centrées des sous-réseaux



● Bi^{5+}
○ Bi^{3+}
ou
● Bi^{3+}
○ Bi^{5+}

Ordre de type Au_3Cu sur les sous-réseaux de Bi(1) et Bi(2)

L'appartenance d'un échantillon à l'un ou l'autre groupe dépend de sa préparation : ceux préparés à 800°C ou recuits à cette température font partie du groupe I, alors que ceux préparés par fusion à 1125°C et non retraités ultérieurement appartiennent au groupe II. Par contre, l'atmosphère (air ou oxygène) dans laquelle a lieu la préparation et la vitesse de refroidissement ($6^\circ/\text{h}$ et trempe dans l'air étant les deux extrêmes) n'ont pas d'influence sur l'arrangement structural final de BaBiO_3 .

Notre modèle est en accord avec les résultats de Uchida et al. [30] (réflectivité optique) et de Balzarotti et al. [28] (EXAFS) qui prévoient une dismutation complète du bismuth en Bi^{3+} et Bi^{5+} à température ambiante dans le cas de BaBiO_3 .

Il permet d'expliquer la différence entre les résultats rapportés par Cox et al. [11] et Thornton et al. [13] d'une part et par Chaillout et al. [46] d'autre part. En effet, les échantillons de [11] et [13] ont été préparés d'une façon conduisant au groupe I alors que la préparation de ceux de [46] conduit au groupe II.

Mattheiss et al. [36] [37] ont calculé, à partir des données structurales de Cox et al. [11], que la différence d'énergie entre les 2 sites du bismuth dans BaBiO_3 était d'environ 1eV. Cela correspond bien à la différence que nous avons trouvée en calculant les valences effectives des deux sites dans le cas du groupe I : $4.44(6) - 3.56(5) = 0.88$ u.v.

A partir des résultats obtenus pour les groupes I et II, il est possible de calculer par extrapolation la différence entre les distances moyennes $\text{Bi}(1)\text{-O}$ et $\text{Bi}(2)\text{-O}$ qui correspondrait à l'ordre total de Bi^{3+} et Bi^{5+} sur les deux sites. On trouve alors $\cong 0.265$ Å. Si Mattheiss et al. utilisaient cette valeur dans leurs calculs, il est très probable qu'ils trouveraient un gap d'énergie plus grand que 1eV et proche de 2 eV, valeur calculée par Uchida et al. [31] à partir des mesures de réflectivité optique.

b) Haute température

Sur la courbe d'analyse thermique différentielle obtenue pour BaBiO_3 (Figure E8), on observe un pic endothermique à 860°C dans le sens des températures croissantes et un pic exothermique à 810°C dans le sens inverse, correspondant à une transition de phase.

Au-dessus de 480°C, la structure de BaBiO_3 a été rapportée comme cubique. Cette transition n'est donc pas cristallographique. Elle se produit aussi bien pour les échantillons du groupe I que pour ceux du groupe II ; une transition ordre (basse température)–désordre (haute température) est donc à exclure car on ne la verrait que pour les échantillons du groupe I qui, ordonnés à basse température, se désordonneraient à haute température. De plus, nous savons que pour passer du groupe II au groupe I un échantillon doit rester plusieurs heures aux environs de 800°C ; une transition de ce type ne pourrait donc pas se voir sur nos courbes d'analyse thermique différentielle (variation de température de 2°/mn ou 10°/mn). La dismutation du bismuth permet par contre d'expliquer cette nouvelle transition de phase. Au-dessus de 810°C environ, les cations bismuth ont tous la valence 4+, et la structure est cubique.

Lorsque la température décroît, la transition de phase à 810°C correspond à la dismutation du bismuth en Bi^{3+} et Bi^{5+} .

Suivant le mode de préparation, ces cations ont alors la possibilité de s'ordonner (groupe I), ou non (groupe II).

La dismutation du bismuth en Bi^{3+} et Bi^{5+} entraîne la distorsion de la structure cubique, d'abord d'un point de vue dynamique (entre 810°C et 480°C), puis d'un point de vue statique lorsque la symétrie devient trigonale. A plus basse température, BaBiO_3 subit une autre distorsion et la symétrie devient monoclinique.

Une transition de phase entre un état dynamique et un état statique a déjà été observée dans LaAlO_3 [66]. A température ambiante, ce composé a une symétrie trigonale de type pérovskite, la trigonalité étant due au rapport $r_{\text{Al}}/r_{\text{La}}$. Une transition de phase cristallographique se produit à 525°C et la structure devient cubique.

LaAlO_3 a été étudié par diffraction des rayons X entre l'ambiante et 1000°C. Les intensités de diffraction ont été collectées à l'ambiante et à haute température de part et d'autre de la transition de phase (480°C et 600°C). De plus, l'intensité de la réflexion 462 (indexation trigonale) a été suivie en fonction de la température.

Dans la phase trigonale, lorsque la température augmente, seul l'atome d'oxygène se déplace vers une position de plus haute symétrie. Dans la phase cubique, les ellipsoïdes de vibrations thermiques des atomes d'oxygène sont des disques aplatis dont le plan contient la direction de déplacement de l'oxygène au moment de la transition.

La figure F2 montre la variation de l'intensité de la réflexion 462 en fonction de la température. Le passage de la transition (525°C) est caractérisé par un changement de pente de la courbe. Dans la phase haute température, on constate que la décroissance de l'intensité est faible et linéaire lorsque la température augmente. Or, dans la maille cubique prévue, tous les atomes sont en positions spéciales fixes ; on devrait donc observer une décroissance exponentielle due à l'agitation thermique.

Pour expliquer ce comportement, le modèle proposé [66] suppose qu'au-dessus de 525°C la phase n'est pas vraiment cubique, les atomes d'oxygène ne prenant pas immédiatement les positions qu'ils occupent

théoriquement dans la phase cubique. Une distorsion de la structure subsiste d'un point de vue dynamique. Au-dessous de 525°C, cette distorsion devient statique et donne lieu à la phase trigonale.

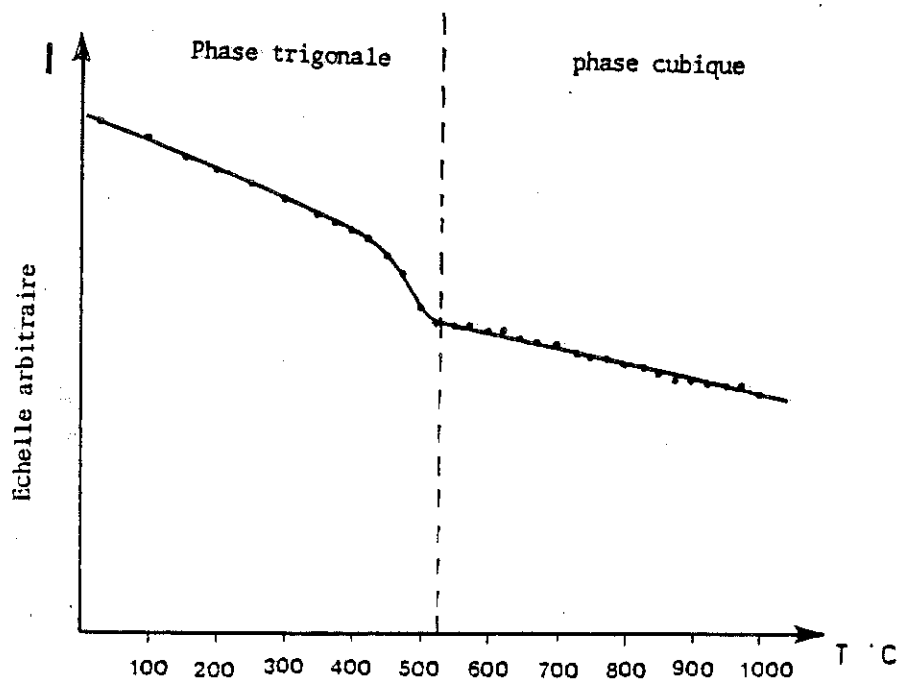


Figure F2 : Intensité de la réflexion 462 (indexation trigonale) en fonction de la température pour un monocristal de LaAlO_3 entre 20°C et 1000°C [66]

II - $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ $x < 0.30$

Contrairement au cas de BaBiO_3 , dans celui des composés de la phase métallique, nous n'avons observé par analyse thermique différentielle aucune transition de phase susceptible d'indiquer une dismutation des cations Bi.

D'autre part, le cation "fictif" $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x$ occupe un seul type de site cristallographique (position 4(c) 000 du groupe d'espace $I4/mcm$). En choisissant ce groupe d'espace, les facteurs de véracité que nous avons obtenus après affinement de la structure de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ sont très satisfaisants. Nous savons par contre qu'en essayant d'introduire deux sites (groupe d'espace $I4/m$), Cox et al. [4] n'ont pas pu faire converger l'affinement de la structure de $\text{BaPb}_{0.70}\text{Bi}_{0.30}\text{O}_3$.

Nous supposons que, lorsque la dilution du réseau de bismuth par le plomb est suffisante, le phénomène coopératif qu'est la dismutation de Bi en Bi^{3+} et Bi^{5+} ne se produit plus. Le bismuth reste dans un état de valence unique $4+$.

Quand la dismutation a lieu, pour BaBiO_3 par exemple, les électrons $6s$ du bismuth se localisent sur la moitié des sites (Bi^{3+}). Cette localisation entraîne l'apparition d'un comportement semiconducteur. Pour les composés $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ avec $x < 0.30$, les électrons $6s$ restent délocalisés, ce qui donne lieu à un comportement métallique.

Nous n'avons pas étudié par diffraction neutronique de composés $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ avec $0.3 < x < 1.0$; mais nous pensons que, dans ce domaine de composition, le bismuth est dismuté en Bi^{3+} et Bi^{5+} comme pour BaBiO_3 .

Nous interprétons alors la transition métal–semiconducteur qui se produit près de la composition $\text{BaPb}_{0.70}\text{Bi}_{0.30}\text{O}_3$ comme le passage d'un état où les électrons sont délocalisés ($x < 0.30$) à un état où ils sont localisés ($x > 0.30$).

Nous avons vu (chapitre C IV b) que lorsque la stœchiométrie en oxygène décroît par rapport à $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, le comportement des composés avec $x < 0.30$ passe de métallique à semiconducteur. Or, une perte d'oxygène entraîne l'augmentation du nombre de cations Bi de valence $3+$ par rapport à celui de cations Bi de valence supérieures, pour que l'équilibre des charges soit conservé. La présence de ces cations Bi^{3+} favorise la dismutation des autres cations Bi en Bi^{3+} et Bi^{5+} ; et la localisation des électrons explique l'apparition d'un comportement semiconducteur.

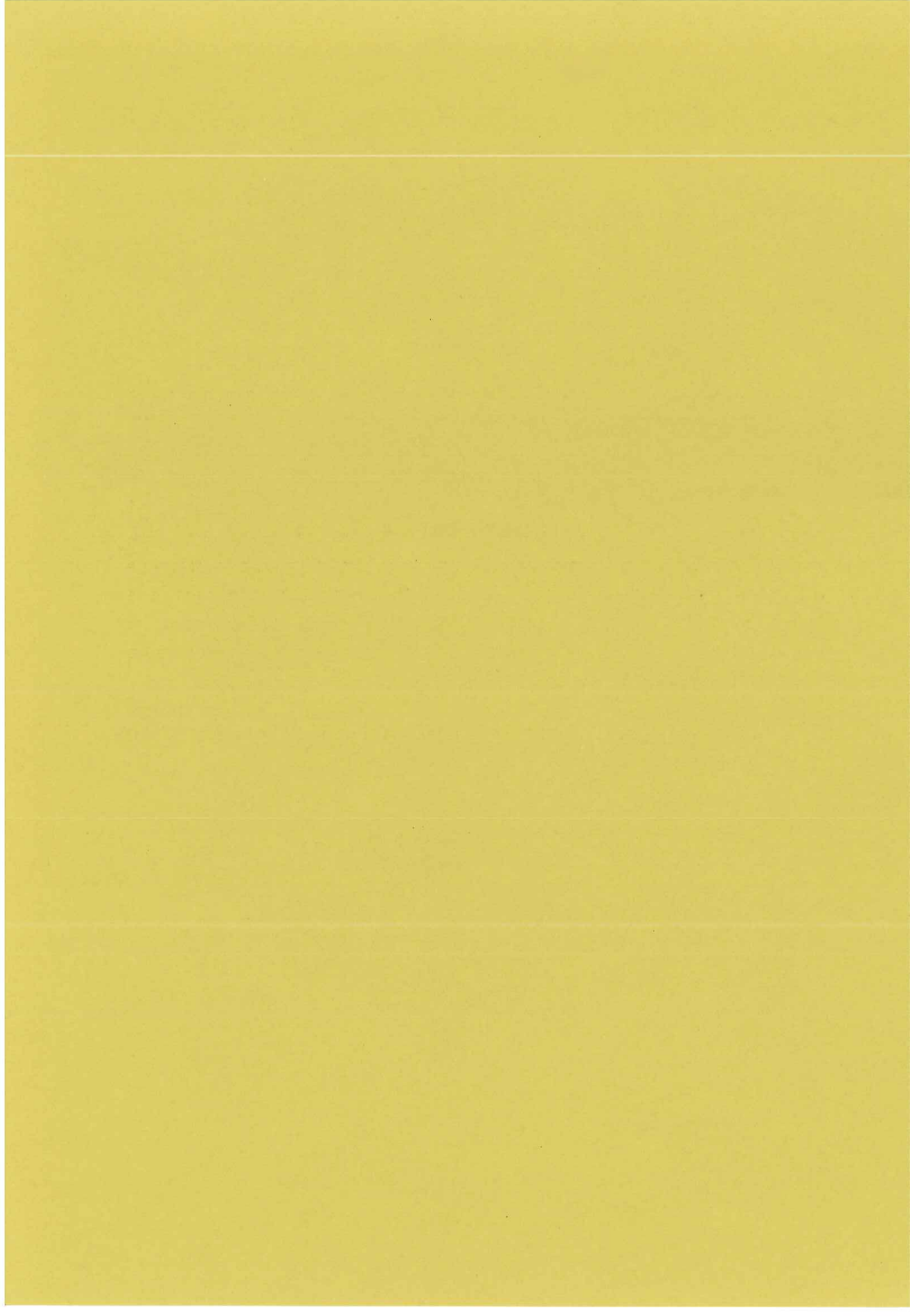
Il existe une analogie entre la situation présente et ce qui se passe pour les composés CaFeO_3 , SrFeO_3 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [67], [68], [69]. La structure de ces composés est de type pérovskite. La valence du fer dans SrFeO_3 est $4+$ jusqu'à très basse température ; les électrons $3d$ sont délocalisés, ce qui donne lieu à un comportement métallique. CaFeO_3 a le même comportement à haute température ; mais pour $T < 290$ K il y a dismutation de Fe^{4+} en Fe^{3+} et Fe^{5+} , correspondant à une localisation des électrons. CaFeO_3 est semiconducteur pour $T < 290$ K. Partant de SrFeO_3 , dès que le strontium est substitué par le calcium, il apparaît, comme pour CaFeO_3 , une transition due à la dismutation de Fe^{4+} en deux cations de valences respectives inférieures et supérieures à $4+$. La température de transition dépend de la composition. Par contre, si le strontium est substitué par le

lanthane, à haute température le fer a une valence moyenne dépendant de la composition, et, pour un certain taux de substitution ($\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_3$), le fer se dismute en Fe^{3+} et Fe^{5+} à basse température.

Le passage des électrons d'un état délocalisé à un état localisé a été expliqué par une instabilité de la bande de conduction. Dans le cas de la comparaison $\text{SrFeO}_3/\text{CaFeO}_3$, celle-ci a été attribuée au rétrécissement de cette bande dû à une distorsion plus grande de la structure. Dans le cas de la comparaison $\text{SrFeO}_3/\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, elle serait due à l'augmentation du nombre et de la corrélation des électrons de la bande de conduction. Cette explication pourrait s'appliquer au système $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ puisque, lorsqu'on substitue le plomb par le bismuth, on ajoute un électron (Pb : $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$; Bi : $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$).

C'est le système $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ qui se rapproche le plus des composés $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Cependant, il ne faut pas oublier que la nature des électrons mis en jeu lors du processus localisation-délocalisation est différente dans les deux cas : électrons 3d pour $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, électrons 6s pour $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$.

CHAPITRE G



G - TECHNIQUES EXPERIMENTALES PARTICULIERES

I - DIFFRACTION NEUTRONIQUE

a) Méthode de Rietveld

1) Introduction

Utiliser une poudre plutôt qu'un monocristal dans une expérience de diffraction conduit à priori à deux pertes d'information :

- la première, inévitable, est due à l'orientation au hasard des cristallites,
- la seconde, plus grave en pratique, se produit lorsqu'il y a recouvrement de deux ou plus pics de diffraction indépendants, et qu'on utilise dans l'affinement de la structure par moindres carrés la méthode des intensités intégrées. On perd alors tous les détails de chacun des pics pris individuellement. Par contre, la méthode proposée par Rietveld [70], reposant sur l'utilisation de l'intensité observée en chaque point, permet de résoudre ce deuxième problème presque complètement.

L'intensité y_i observée sur un diagramme de poudre à l'angle $2\theta_i$ est donnée par l'expression :

$$y_i = b_i + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k G_{i,k} + e_i \quad (1)$$

où b_i est le fond continu

I_k est l'intensité intégrée de la $K^{\text{ième}}$ réflexion de Bragg

G est une fonction décrivant la forme des pics et telle que

$$\sum_{i=i_1}^{i_2} G_{i,k} = 1 \quad \text{si le pic de Bragg s'étend entre } i_1 \text{ et } i_2,$$

e_i est une variable aléatoire de valeur moyenne nulle.

La somme sur k s'étend aux pics donnant une intensité significative à l'angle $2\theta_i$.

I_k est reliée à la structure du matériau étudié par l'expression :

$$I_k = A j_k L_k (F_{n,k}^2 + F_{m,k}^2) \quad (2)$$

où A est un facteur d'échelle,

j_k et L_k sont respectivement la multiplicité et le facteur de Lorentz dans le cas des neutrons ou Lorentz-polarisation dans le cas des rayons X de la $K^{\text{ième}}$ réflexion

$F_{n,k}$ et $F_{m,k}$ sont les facteurs de structure nucléaire et magnétique.

L'expression (1) rend compte du recouvrement possible de plusieurs pics. A partir de (1), deux méthodes peuvent être utilisées pour affiner les paramètres cristallographiques du matériau [71].

2) Méthode des intensités intégrées

On l'applique dans le cas où il n'y a pas recouvrement de pics.

(1) devient : $y_i = b_i + I_k G_{i,k} + e_i$

La méthode consiste à faire la somme des intensités nettes sur l'intervalle $[i_1, i_2]$:

$$\sum_{i=i_1}^{i_2} (y_i - b_i) = I_k \sum_{i=i_1}^{i_2} G_{i,k} + \sum_{i=i_1}^{i_2} e_i$$

$$\text{or } \sum_{i=i_1}^{i_2} G_{i,k} = 1$$

$$\text{On pose : } \sum_{i=i_1}^{i_2} e_i = e_k$$

$$\text{d'où : } \sum_i (y_i - b_i) = I_k + e_k$$

La fonction à minimiser dans l'affinement est :

$$M_I = \sum_{k=1}^{N_B} w_k [\sum_i (y_i - b_i) - I_k]^2 \quad (3)$$

N_B est le nombre total de réflexions de Bragg,
 w_k est un poids associé à la $K^{\text{ième}}$ réflexion,
 $\sum_i (y_i - b_i)$ est l'observation ; I_k est le modèle.

Dans le cas où il y a recouvrement, I_k ne peut pas être déterminée pour chaque réflexion. On peut alors considérer des groupes de réflexions au lieu des réflexions isolées et appliquer le même traitement, mais on perd l'information contenue dans les détails de chaque groupe. De plus, il faut avoir un nombre de groupes suffisant pour déterminer les paramètres.

3) Méthode de Rietveld

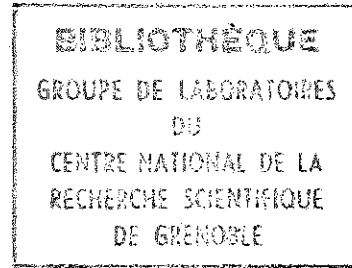
Dans ce cas la forme du profil est prise en compte en chaque point du diagramme de poudre.

La fonction à minimiser dans l'affinement est :

$$M_p = \sum_{i=1}^N w_i \left[(y_i - b_i) - \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k G_{i,k} \right]^2 \quad (4)$$

N est le nombre total de points pris en compte
 w_i est un poids affecté à l'intensité y_i ($w_i = 1/y_i$ en général).

Dans cette expression, $y_i - b_i$ est l'observation et $\sum_{k=k_1}^{k_2} I_k G_{i,k}$ est le modèle.



(4) montre que la superposition des pics n'est plus un handicap maintenant. Par contre, il faut connaître la fonction G décrivant la forme des pics.

Dans la suite, nous nous intéresserons seulement à cette méthode.

4) Fond continu

Jusqu'à présent (4), nous avons considéré que le fond continu est connu exactement en chaque point $2\theta_i$. Cela n'est qu'une approximation qui a tendance à exagérer la précision de l'estimation des paramètres de l'affinement, d'autant plus que le diagramme est plus complexe et la résolution moins bonne.

On apporte une amélioration en incluant le fond continu dans le modèle. L'équation (4) devient alors :

$$M'_p = \sum_{i=1}^N w_i \left[y_i - \left[b_i + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k G_{i,k} \right] \right]^2 \quad (5)$$

Par exemple, dans le cas de nos affinements, nous avons décrit le fond continu relatif à chacun des cinq compteurs comme linéaire [72]. Nous introduisons ainsi 10 nouveaux paramètres dans l'affinement par moindres carrés.

5) Paramètres et affinement par moindres carrés

La fonction à minimiser dans l'affinement par moindres carrés est donnée par l'équation (5).

Les paramètres introduits sont les suivants :

- paramètres du fond continu,
- U, W, W : paramètres décrivant la largeur des pics et sa dépendance en θ ,
- Z : zéro du diffractomètre,
- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$: paramètres de maille,
- P : paramètre d'asymétrie,
- C : facteur d'échelle,

- G : paramètre d'orientation préférentielle,
- x_i, y_i, z_i : coordonnées du $i^{\text{ème}}$ atome dans la maille,
- B_i : facteur de température isotrope du $i^{\text{ème}}$ atome,
ou β_{ij} : facteur de température anisotrope du $i^{\text{ème}}$ atome,
- n_i : occupation,
- m : paramètre servant à décrire la forme des raies¹

Ces paramètres peuvent être maintenus constants ou bien varier au cours de l'affinement. Des contraintes linéaires peuvent être imposées entre les paramètres.

Les facteurs de véracité sont donnés par les expressions suivantes :

$$R_N = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{obs}}}$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}|}{\sum y_{\text{obs}}}$$

$$R_w = \left(\frac{\sum w [y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}}]^2}{\sum w y_{\text{obs}}^2} \right)^{1/2}$$

$$R_E = \left(\frac{N-P-C}{\sum w (y_{\text{obs}})^2} \right)^{1/2}$$

Facteur calculé du fait
de la statistique

où N est le nombre d'observations indépendantes,

P est le nombre de paramètres,

C est le nombre de contraintes,

y est le nombre de coups mesurés à l'angle 2θ ,

I est l'intensité intégrée des pics de Bragg,

W sont les poids.

¹Ce paramètre converge très lentement. Il est donc maintenu fixé dans chaque affinement. Plusieurs affinements sont effectués avec différentes valeurs de m, le meilleur étant celui qui donne les meilleurs facteurs de véracité.

Le programme d'affinement s'arrête lorsque la différence entre les facteurs de véracité de deux cycles successifs est inférieur à 1/1000.

6) Précision

La méthode des moindres carrés est basée sur le fait qu'un vecteur d'observation $Y(y_i)$ peut être représenté par la somme d'un vecteur de fonctions de paramètres de valeurs inconnues (notre modèle) et d'une erreur $e(e_i)$, variable aléatoire de valeur moyenne nulle telle que :

$$y_i = M_i(x) + e_i \quad (6)$$

La méthode consiste alors à minimiser la quantité $\sum_i e_i^2$.

Dans le cas de la méthode de Rietveld, cela revient à minimiser :

$$\sum_i w_i \left[y_i - \left[b_i + \sum_{k=k_1}^{k_2} l_k G_{i,k} \right] \right]^2$$

Si le modèle est correct, cette somme doit être proche de $N-P$ où N est le nombre d'observations et P le nombre de paramètres. Cela revient à faire le rapport $\chi = R_w/R_E$. Toute valeur beaucoup plus grande que 1 indique un mauvais accord dû à un modèle inadéquate.

Supposons maintenant que les observations soient correctement représentées par le modèle. Le théorème de Gauss Markov dit alors que si $\langle y \rangle = Ax$, la matrice variance-covariance V_X des paramètres est reliée à celle des observations par :

$$V_X = (A^T V^{-1} A)^{-1} \quad [73]$$

La racine carrée de chaque élément diagonal de V_X est la déviation standard du paramètre x_i correspondant. Ces déviations standards sont des mesures de précision de l'évaluation des paramètres.

b) Mesure des intensités

1) Introduction

Deux facteurs entrent en compte dans les performances d'un diffractomètre :

- premièrement, la résolution. En effet, bien que le recouvrement des pics ne soit plus un problème en soi si on utilise la méthode de Rietveld pour affiner les données, la quantité d'information contenue dans le profil d'un diagramme de diffraction dépend de la résolution avec laquelle le diagramme est mesuré,

- deuxièmement, l'intensité mesurée doit être suffisamment élevée si on veut bien connaître la forme des pics d'une part, et d'autre part avoir une bonne statistique.

Les exigences relatives à ces deux points sont différentes et un compromis est nécessaire pour optimiser les performances du diffractomètre [74].

Dans le cadre du problème posé par nos échantillons, les performances du diffractomètre haute résolution à cinq compteurs du National Bureau of Standards sont satisfaisantes ; c'est ce que nous allons montrer dans la suite.

2) Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est illustré sur la figure G1. Un faisceau blanc de neutrons produit par un réacteur passe d'abord à travers un collimateur de divergence horizontale α_1 . Puis le faisceau est diffracté par un monochromateur. Celui-ci est constitué par un monocristal de mosaïcité β . Le faisceau monochromatique diffracté fait un angle $2\theta_M$ avec le faisceau incident ; θ_M est appelé l'angle de "take-off" du diffractomètre. Le faisceau monochromatique est ensuite collimaté par un deuxième collimateur de divergence horizontale α_2 . Il passe à travers un filtre F pour supprimer $\lambda/2$ avant de toucher l'échantillon S. Le faisceau diffracté passe par un troisième collimateur de divergence horizontale α_3 , puis son intensité est mesurée par un détecteur. Le diffractomètre que nous avons utilisé possède cinq compteurs.

Cette solution permet d'augmenter l'intensité collectée dans un intervalle de temps donné.

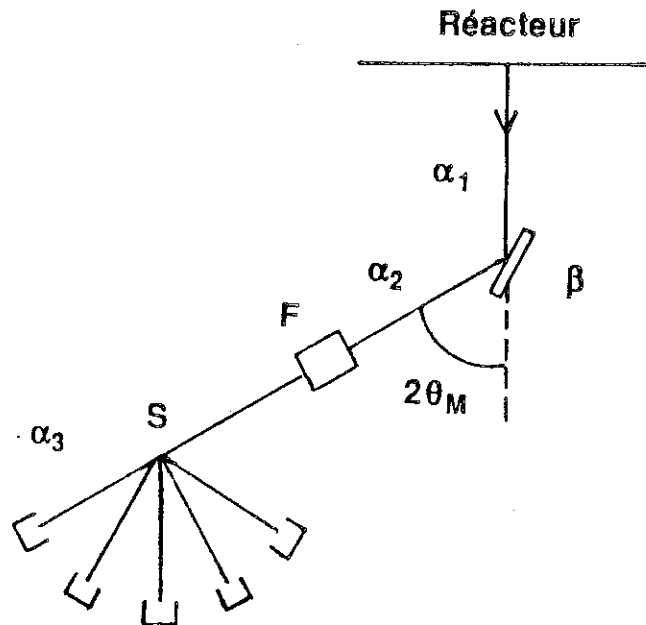


Figure G1 : Schéma de principe du diffractomètre cinq compteurs du NBS.

3) Forme instrumentale des raies

Elle est le résultat de la convolution des fonctions de transfert des différentes parties de l'instrument (collimateurs, monochromateur,.....). Dans le cas des neutrons, une Gaussienne est une très bonne approximation de cette fonction.

$$G_{i,k} = 2 (\ln 2/\pi)^{1/2} 1/H_k \exp [- (4 \ln 2/H_k^2) (2\theta_i - 2\theta_k)^2] \quad (7)$$

où θ_k est l'angle de Bragg de la $K^{\text{ième}}$ réflexion, H_k sa largeur à mi-hauteur due à l'instrument. H_k est une fonction de θ [75], [76].

$H_k(\theta)$ a été formulée par Caglioti et al. de la façon suivante :

$$H_k^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta_k + V \operatorname{tg} \theta_k + W \quad (8)$$

où U, V, W dépendent de la divergence horizontale des collimateurs $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ du diffractomètre, de la mosaïcité β du monochromateur et de l'angle de "take off" θ_M du monochromateur :

$$U = \frac{4(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2)}{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4 \beta^2) \operatorname{tg}^2 \theta_M} \quad (9)$$

$$V = \frac{-4\alpha_2^2 (\alpha_1^2 + 2\beta^2)}{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4 \beta^2) \operatorname{tg} \theta_M} \quad (10)$$

$$W = \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4 \beta^2 (\alpha_2^2 + \alpha_3^2)}{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4 \beta^2)} \quad (11)$$

U, V, W sont des paramètres introduits dans l'affinement par moindres carrés.

En fait, dans le programme d'affinement du NBS, pour éviter des problèmes de corrélation entre ces trois paramètres, on remplace U, V, W par U', V', W' tels que :

$$\begin{aligned} U' &= U \\ V' &= V + 1.2 U \\ W' &= W + 0.36 U + 0.6 V \end{aligned}$$

Nous allons voir maintenant comment minimiser H . Cela peut être fait d'une part par rapport à θ :

$$\frac{\delta H}{\delta \theta} = \frac{1}{2} \frac{(2 U \operatorname{tg} \theta (1/1+\theta^2) + V/(1+\theta^2))}{(U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W)^{1/2}} = \frac{1}{2(1+\theta^2)} \frac{2 U \operatorname{tg} \theta + V}{(U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W)^{1/2}}$$

$$\frac{\delta H}{\delta \theta} = 0 \iff 2 U \operatorname{tg} \theta + V = 0$$

$$\text{d'où } \operatorname{tg} \theta_{\min} = \frac{-V}{2U} = \frac{4 \alpha_2^2 (\alpha_1^2 + 2\beta^2)}{8 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2)} \operatorname{tg} \theta_M \quad (12)$$

Nous cherchons maintenant les valeurs optimales de $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ et β pour minimiser H . Ceci peut être interprété d'un point de vue géométrique : Fig. G2 a), b), et c).

Sur la figure G2 a), supposons le faisceau polychromatique incident parallèle (c'est-à-dire α_1 petit). Soit O l'origine du réseau réciproque du monochromateur. Si la mosaïcité du monochromateur est β , les vecteurs diffractés seront contenus dans un cône d'ouverture β .

Chaque direction est déterminée en connaissant deux points (par exemple M et I) obtenus de la façon suivante :

- M est situé sur une sphère de rayon égal à la norme du vecteur réciproque correspondant aux plans réflecteurs du monochromateur, et sur une droite passant par O et de direction fixée par θ_M ,

- I est le centre d'une sphère passant par O et M , et se trouve sur la direction du faisceau incident.

Si $\alpha_2 = 2\beta$, le second collimateur accepte tous les faisceaux diffractés par le monochromateur.

Si $\alpha_2 > 2\beta$, l'intensité n'augmente pas parce qu'aucun rayon diffracté ne se trouve en dehors du cône d'ouverture β ; par contre, le fond continu sera plus élevé.

Si $\alpha_2 < 2\beta$, seulement une partie des faisceaux diffractés est conservée. Tout se passe comme si la mosaïcité β du monochromateur était plus faible qu'en réalité.

A la suite du deuxième collimateur les faisceaux atteignent l'échantillon. Considérons maintenant la figure G2 b) ; O est maintenant l'origine du réseau réciproque de l'échantillon. Chaque faisceau incident touchant l'échantillon a une longueur d'onde particulière λ_i et est associé à sa propre sphère de

réflexion. Cette sphère est obtenue en traçant un cercle de rayon $1/\lambda_i$, passant

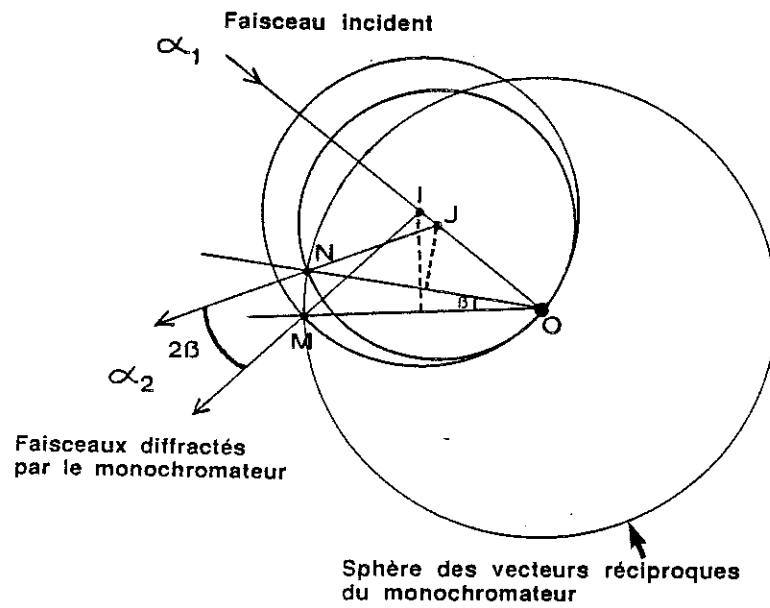
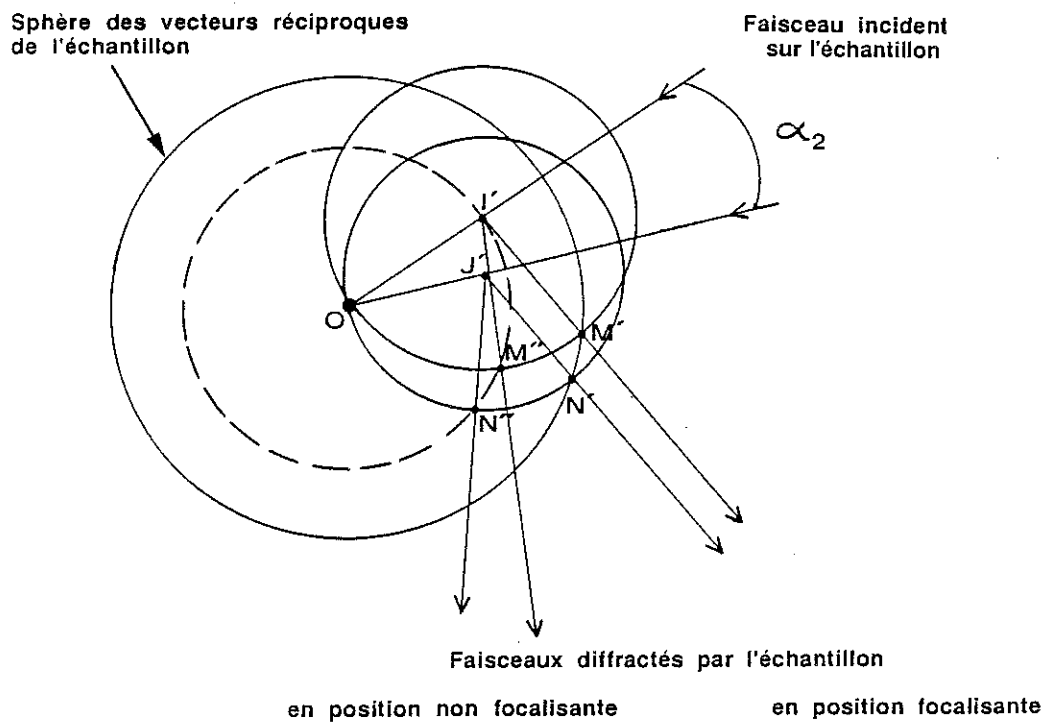
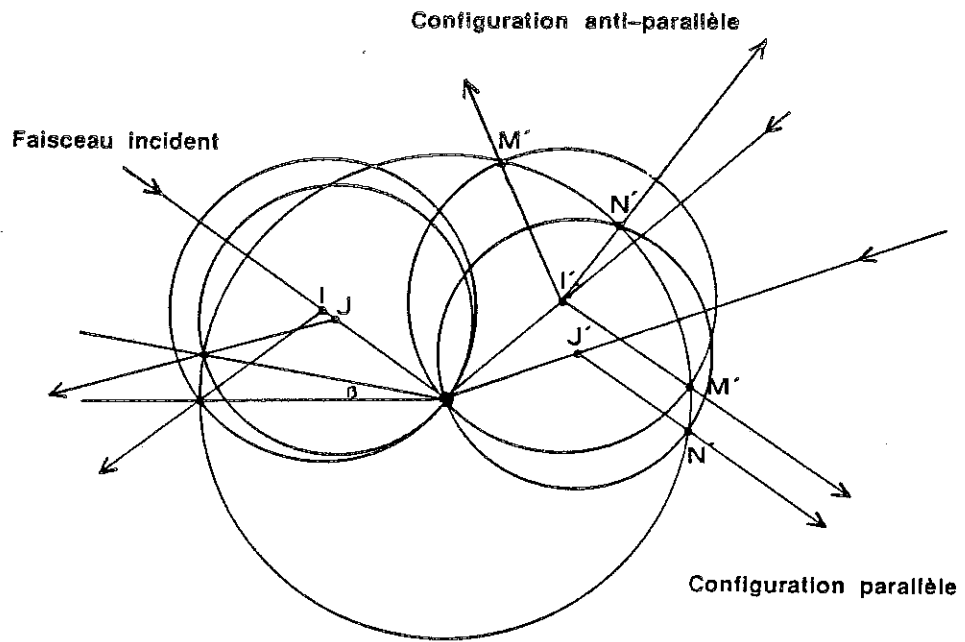


Figure G2: a)



b)

Superposition de a) et b) en position focalisante



c)

par O et dont le centre est sur la direction du faisceau incident (I' par exemple). Les directions des faisceaux diffractés par l'échantillon sont alors données par deux points :

- un point de type I',
- un point M', intersection de la sphère (O,I') et de la sphère centrée en O et de rayon égal à la norme du vecteur réciproque mis en jeu dans la diffraction.

Intéressons nous au cas où ce vecteur a une norme égale à celle du vecteur du monochromateur. Les deux sphères centrées sur O des figures G2 a) et b) sont identiques. En superposant les deux figures (Fig. G2 c)), nous voyons que tous les vecteurs diffractés par l'échantillon ont des directions parallèles entre elles et parallèles à la direction du faisceau incident. C'est le cas de la configuration dite "parallèle". Dans cette position particulière, dite focalisante, la réflexion sera donc très fine. La largeur du pic dépend de α_1 et α_3 mais pas de α_2 (et β). Par contre α_2 et β ont une influence sur la luminosité L donnée par :

$$L = \frac{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \beta}{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)^{1/2}}$$

On aura une bonne résolution et une bonne intensité à la position focalisante en faisant :

$$\alpha_2 = 2\beta \gg \alpha_1 = \alpha_3$$

En reportant ces valeurs dans l'équation (12), on obtient :

$$\text{tg}\theta_{\min} = \frac{2(\alpha_1^2 + 2\beta^2)}{5\alpha_1^2 + 4\beta^2} \quad \text{tg}\theta_M \equiv \text{tg}\theta_M \quad (13)$$

La largeur des pics augmente lorsqu'on s'écarte de la position focalisante, et dépend de β (ou α_2). Pour garder une bonne résolution sur un domaine angulaire 2θ suffisamment grand, la mosaïcité β doit être limitée.

Ces conclusions peuvent être également atteintes en regardant les expressions de U, V, W et L.

Si $\alpha_2 = 2\beta \gg \alpha_1 \approx \alpha_3$, nous avons :

$$U = \frac{4(5\alpha_1^2 \beta^2 + 4\beta^4)}{(\alpha_1^2 + 8\beta^2) \operatorname{tg}^2 \theta_M} \approx (2\beta^2 + 5/2 \alpha_1^2) \operatorname{tg}^{-2} \theta_M \quad (14)$$

$$V = \frac{-16\beta^2(\alpha_1^2 + 2\beta^2)}{(\alpha_1^2 + 8\beta^2) \operatorname{tg} \theta_M} \approx -(2\alpha_1^2 + 4\beta^2) \operatorname{tg}^{-1} \theta_M \quad (15)$$

$$W = \frac{4\alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + 4\alpha_3^2 \beta^2 + 4\beta^2 (4\beta^2 + \alpha_3^2)}{\alpha_1^2 + 8\beta^2} \approx 1/2 \alpha_1^2 + \alpha_3^2 + 2\beta^2 \quad (16)$$

$$L = \frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \beta}{(\alpha_1^2 + 8\beta^2)^{1/2}} \approx \frac{\alpha_1 \alpha_3 \beta}{\sqrt{2}} \quad (17)$$

En position $\theta = \theta_M$ nous avons :

$$H^2 = \frac{8\beta^2(\alpha_1^2 + \alpha_3^2) + \alpha_1^2 \alpha_3^2}{\alpha_1^2 + 8\beta^2} \approx \alpha_1^2 + \alpha_3^2 \quad (18)$$

Nous voyons qu'en position focalisante H est indépendante de β (bonne approximation). Par contre, pour $\theta = \theta_M$, H augmente lorsque θ augmente. L varie dans le même sens. Cela nécessite donc de trouver un compromis intensité/résolution.

Paramètre d'asymétrie

Aux petits angles, les pics ont tendance à devenir asymétriques, le maximum du pic étant translaté vers les petits angles. On introduit alors une correction semi-empirique en multipliant $G_{i,k}$ par un facteur égal à :

$$1 - P (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \cdot s \cdot \text{tg}^{-1} \theta_k$$

P est le paramètre d'asymétrie

$s = +1$. signe de $(\theta_i - \theta_k)$

Cas des rayons X :

Dans le cas des rayons X, la convolution des fonctions de transfert instrumentales est une fonction asymétrique, très éloignée de la forme gaussienne simple obtenue avec les neutrons [77].

4) Forme due à l'échantillon

Si la taille des cristallites est de l'ordre de 2000 Å ou plus, la largeur des pics observée est presque entièrement due à l'instrument. Pour des cristallites de dimensions moindres, il y a élargissement des raies. La largeur à mi-hauteur est donnée par l'équation de Scherrer :

$$h = \frac{k}{\cos\theta} \quad \text{avec} \quad k = \frac{K_1 \lambda}{L} \quad (19)$$

où λ est la longueur d'onde

K_1 est une constante

L se rapporte à la taille des cristallites.

Si les cristallites sont approximativement sphériques et de même taille, k est constante, et la distribution d'intensité des raies de diffraction est Gaussienne. Si, par contre, il y a une distribution de tailles dans l'échantillon, alors la distribution ne peut plus être considérée comme Gaussienne mais plutôt de type Lorentzienne.

A partir de mesures d'extinction primaire, on peut estimer que la taille minimum des cristallites dans un cristal idéal imparfait est de l'ordre de 1000 Å. Cela entraîne que $h \approx 0.1^\circ$ est la limite de résolution qu'on peut attendre sans tenir compte de l'élargissement instrumental.

Orientation préférentielle

Si les cristallites ont une forme de plaquettes, elles ont tendance à aligner leurs normales suivant l'axe du porte-échantillon cylindrique. Lorsque cet effet n'est pas prononcé, ce qui est en général le cas en diffraction neutronique où on utilise de grands échantillons, on peut introduire une correction de la forme :

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{obs}} \exp(-G \alpha^2) \quad (20)$$

où G est le paramètre d'orientation préférentielle

α est l'angle entre le vecteur de diffraction et la normale aux cristallites.

5) Forme réelle

Elle est la convolution de la fonction instrumentale et de la fonction due à l'échantillon.

Si les deux fonctions sont Gaussiennes, la forme réelle sera Gaussienne. Dans les autres cas, par exemple Gaussienne et Lorentzienne, le résultat est décrit par une fonction de Pearson type VII [78] :

$$G_{i,k} = 2 \frac{(2^{1/m}-1)^{1/2}}{\pi^{1/2}} \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m-1/2)} \frac{1}{H_k} \left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} (2^{1/m}-1) \right]^{-m} \quad (21)$$

m est un paramètre supposé indépendant de θ , qui permet de faire varier continuellement la forme des pics entre une Gaussienne et une Lorentzienne.

Dans le cas où $m = 1$:

$$G_{i,k} = \frac{2}{\pi} \frac{1}{H_k} \left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1} \quad (22)$$

$G_{i,k}$ est une Lorentzienne.

Dans le cas où $m = 2$:

$$G_{i,k} = \frac{4}{\pi} (2^{1/2}-1)^{1/2} \frac{1}{H_k} \left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} (2^{1/2}-1) \right]^{-2} \quad (23)$$

$G_{i,k}$ est une Lorentzienne modifiée.

Dans le cas où $m \rightarrow \infty$:

Le développement binomial de $[1 + 4 \cdot ((2\theta_i - 2\theta_k)/H_k)^2 (2^{1/m} - 1)]^{-m}$ et sa comparaison avec le développement en séries d'une exponentielle permet d'écrire :

$$G_{i,k} = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{H_k} \exp \left(- (4 \ln 2) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right) \quad (24)$$

$G_{i,k}$ est une Gaussienne.

Dans les expressions (21), (22), (23), (24), H_k représente la largeur à mi-hauteur réelle des pics.

Dans le cas où les cristallites sont sphériques et de même taille, la forme réelle des pics est gaussienne et H_k est donnée par :

$$H_k^2 = H^2 + h^2 \quad (25)$$

où H est due à l'instrument et h à la taille des cristallites.

$$H_k^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W + \frac{k^2}{\cos^2\theta} \quad (26)$$

où k est la constante de l'équation (19).

$$\text{Or, } 1/\cos^2\theta = 1 + \text{tg}^2\theta$$

$$\begin{aligned} (26) \text{ devient : } H_k^2 &= U\text{tg}^2\theta + V\text{tg}\theta + W + k^2 (1 + \text{tg}^2\theta) \\ &= (U+k^2) \text{tg}^2\theta + V\text{tg}\theta + (W+k^2) \\ &= U_o \text{tg}^2\theta + V_o + W_o \end{aligned}$$

Ceci montre que dans le cas où l'élargissement dû à l'échantillon n'est pas négligeable devant celui dû à l'instrument et au moins pour des cristallites sphériques et de même taille, la formule de Caglioti et al. est encore valable. Les nouveaux paramètres U_o , V_o et W_o sont reliés aux anciens par :

$$\begin{aligned} U_o &= U + k^2 \\ V_o &= V \\ W_o &= W + k^2 \end{aligned} \quad (27)$$

6) Séparation des lignes de diffraction. Résolution

$$\text{Soit la relation de Bragg } 2d \sin\theta = \lambda \quad (28).$$

Si nous nous plaçons dans le cas d'un cristal de symétrie cubique, de paramètre de maille a , $d = a (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$

$$\text{Posons } N = h^2 + k^2 + l^2.$$

La séparation entre deux raies est obtenue en faisant $\Delta N = 1$.

$$(28) \Rightarrow \theta = \text{Arc sin } [\lambda/2a (N)^{1/2}]$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta\theta}{\delta N} &= \frac{\lambda}{2a} \frac{1}{2(N)^{1/2}} \frac{1}{(1 - N\lambda^2/4a^2)^{1/2}} = \frac{\lambda}{4aN^{1/2} (1 - \sin^2\theta)} = \frac{\lambda}{\cos\theta 4a (N)^{1/2}} \\ \Leftrightarrow \frac{\delta\theta}{\delta N} &= \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2\theta} \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \Delta(2\theta) = 2\Delta\theta = (\lambda/2a)^2 (2/\sin 2\theta) \Delta N$$

$$\text{si } \Delta N = 1, \quad \Delta(2\theta) = \lambda^2 / (2a^2 \sin^2\theta) \quad (29)$$

Si la symétrie du cristal n'est pas cubique, nous pouvons calculer le paramètre a d'une maille cubique théorique "équivalente" à la maille réelle au point de vue nombre de pics sur un intervalle θ (voir tableau I).

Résolution : Par définition, nous considérons deux pics comme "résolus" si le profil formé par les deux pics présente un minimum. Le détail du calcul pour deux gaussiennes ayant approximativement la même intensité et de même largeur à mi-hauteur H est donné en annexe 1.

Si Δx_0 est l'intervalle angulaire les séparant, alors les deux pics seront résolus si $2 \ln 2 (\Delta x_0)^2 < H^2$.

En pratique, cela veut dire que deux pics sont résolus si leur séparation est supérieure ou égale à environ 90 % de la largeur à mi-hauteur.

7) Problème réel posé

Les composés $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ que nous avons étudiés par diffraction neutronique sur poudre ont des paramètres de maille de l'ordre de :

$$a \approx 6.2 \text{ \AA}$$

$$b \approx 6.1 \text{ \AA}$$

$$c \approx 8.6 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \approx 90^\circ$$

Nous nous plaçons dans le cas le plus défavorable (BaBiO_3) où la symétrie est monoclinique.

En appliquant les résultats du paragraphe 6) nous pouvons déterminer la largeur approximative des pics H pour laquelle tous seraient résolus.

$$\Delta(2\theta) = \frac{\lambda^2}{2a^2 \sin 2\theta} \quad \text{avec } a \approx \sqrt[3]{12.v \text{ réel}} \approx 16 \text{ \AA}$$

Pour une longueur d'onde $\lambda \approx 1.55 \text{ \AA}$ et dans le cas le plus défavorable où $\theta = 45^\circ$, nous avons :

$$\Delta(2\theta) \approx 0.28^\circ$$

si nous considérons deux pics résolus si leur séparation est environ égale à 90 % de la largeur à mi-hauteur H, nous obtenons :

$$H_{\text{souhaitée}} \approx 0.3^\circ = 18'$$

8) Paramètres du diffractomètre utilisés

Nous avons choisi les conditions expérimentales suivantes :

$$\lambda = 1.542 \text{ \AA} \text{ (réflexion 220 du cuivre)}$$

$$2\theta_M = 74.35^\circ$$

$$\beta = 15'$$

$$\alpha_1 = 10'$$

$$\alpha_2 = 20'$$

$$\alpha_3 = 10'$$

Les valeurs calculées de H en fonction de θ sont rapportées dans le tableau II. La figure G3 montre la courbe H(θ).

Nous voyons que les conditions expérimentales choisies sont tout à fait satisfaisantes pour traiter notre problème.

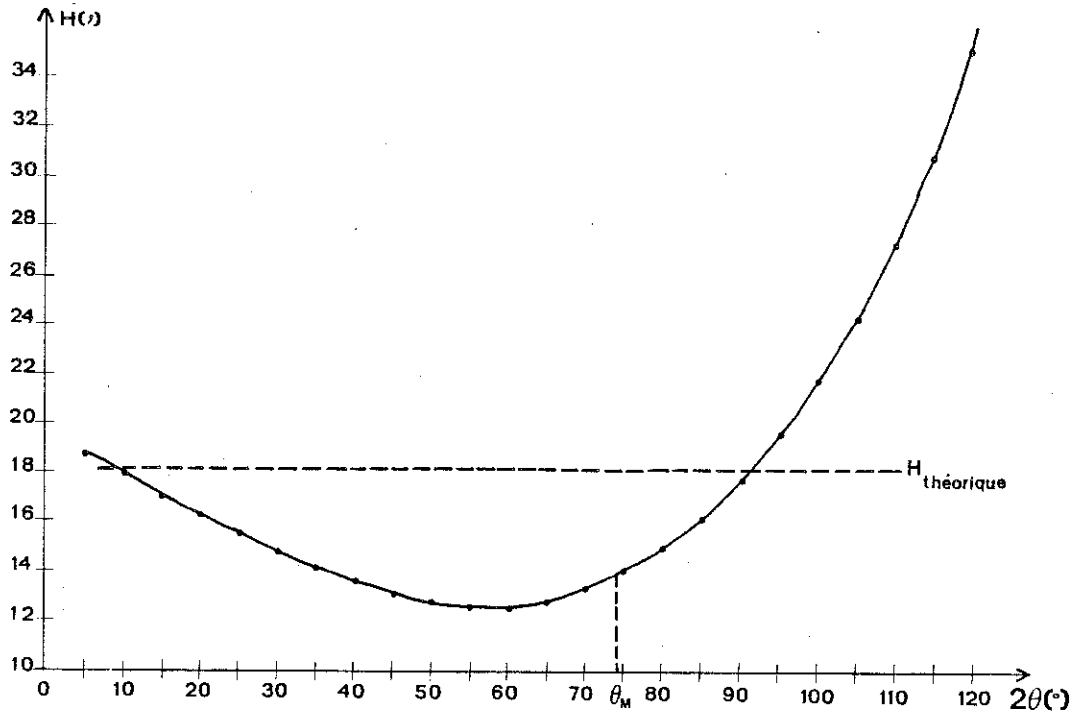


Figure G3

Tableau I

Relation entre le volume de la maille réelle et le volume d'une maille "équivalente" au point de vue nombre de réflexions sur un intervalle $[2\theta_1, 2\theta_2]$

$$V_{\text{cubic}} = n V_{\text{réel}}$$

Symétrie	n
Cubique	1
Trigonale-hexagonale	2
Quadratique	3
Orthorhombique	6
Monoclinique	12
Triclinique	24

Tableau II :H(θ)

$2\theta(^{\circ})$	H(θ)($^{\circ}$)
5.0	18.734
10.0	17.860
15.0	17.021
20.0	16.221
25.0	15.466
30.0	14.765
35.0	14.131
40.0	13.579
45.0	13.129
50.0	12.804
55.0	12.631
60.0	12.638
65.0	12.852
70.0	13.297
75.0	13.993
80.0	14.956
85.0	16.198
90.0	17.735
95.0	19.584
100.0	21.772
105.0	24.338
110.0	27.338
115.0	30.847
120.0	34.973

II - DIFFRACTION - MICROSCOPIE ELECTRONIQUES

a) Principe de fonctionnement [79], [80], [81], [82], [83], [84]

Le pouvoir de séparation (résolution) d'un microscope est proportionnel à la longueur d'onde de la radiation électromagnétique utilisée pour former l'image. Or, on peut associer à toute particule en mouvement une longueur d'onde. Les électrons sont les particules les plus facilement utilisables (existence d'une source d'électrons et de lentilles magnétiques adaptées, facilité d'observation de l'image), de plus, s'ils sont accélérés avec des tensions de l'ordre de 10^5 V, la longueur d'onde associée est courte ; tout ceci explique l'intérêt du microscope électronique [79].

1) Obtention du faisceau

Le faisceau d'électrons est produit par émission thermoélectronique : les électrons sont émis par un filament de tungstène en forme de pointe (ou un monocristal de LaB_6) chauffé vers 2000°C sous vide, puis sont accélérés par une différence de potentiel réglable existant entre le filament et l'anode. Le courant du faisceau i_f est de quelques dizaines de μA . Une électrode cylindrique (Wehnelt) portée à un potentiel négatif ($-V$) sert à incurver les équipotentielles pour concentrer le faisceau d'électrons. Cet ensemble constitue le canon à électrons (Figure G4).

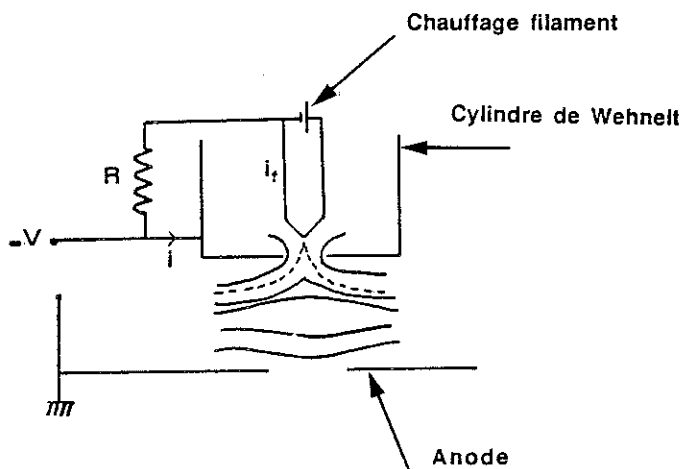


Figure G4 : Le canon à électrons

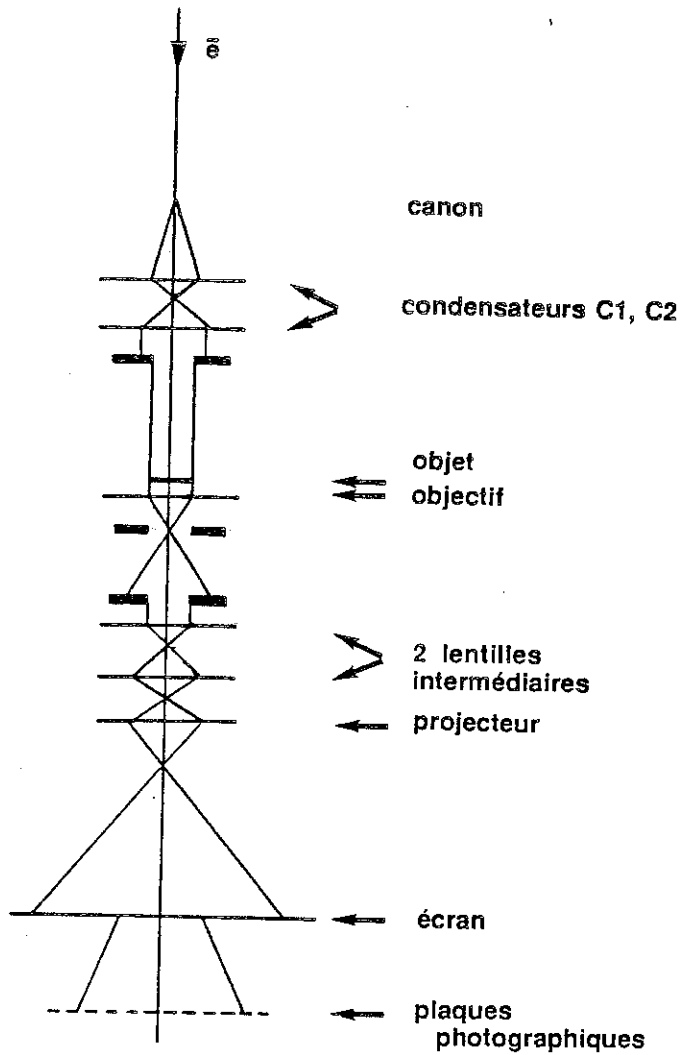


Figure G5 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission [79]

La longueur d'onde λ est reliée à la tension accélératrice V par la relation :

$$\lambda = h [2emV (1 + ev/2mc^2)]^{-1/2}$$

où h est la constante de Planck
 e est la charge de l'électron
 m est la masse de l'électron
 V est la tension accélératrice
 C est la vitesse de la lumière

Par exemple, pour $V = 100 \text{ kV}$, $\lambda = 0.0370 \text{ \AA}$
 $V = 120 \text{ kV}$, $\lambda = 0.0335 \text{ \AA}$
 $V = 200 \text{ kV}$, $\lambda = 0.0251 \text{ \AA}$

Ces longueurs d'onde sont largement inférieures aux distances interatomiques (facteur de l'ordre de 100).

A la sortie du canon, les électrons sont focalisés sur l'échantillon par un système de deux lentilles électromagnétiques constituant le système condenseur (Figure G5). La lentille C_1 forme une image réduite de la source d'électrons ($0.3 \mu\text{m}$ à $5 \mu\text{m}$) ; la lentille C_2 permet de focaliser tout le spot sur une partie de l'échantillon.

2) Interaction électrons-matière

A la sortie du système condenseur les électrons traversent l'objet et interagissent avec lui. Les interactions les plus importantes sont de type électrostatique. Chaque atome, par son noyau positif et son nuage électronique négatif crée un champ électrostatique local qui entraîne la diffusion du faisceau incident dans toutes les directions de l'espace. Le facteur de diffusion atomique f_e [80] est la somme d'un terme constant dû au noyau et d'un terme variant avec $\sin\theta/\lambda$ (θ : angle de Bragg) dû au nuage électronique. Le facteur de diffusion est aussi fonction de la vitesse des électrons incidents :

$$f_e = f'_e (1 - v^2/c^2)^{1/2} \quad (2)$$

où v est la vitesse des électrons incidents

c est la vitesse de la lumière

La figure G6 montre la variation de f_e en fonction de $\sin\theta/\lambda$.

On peut remarquer que le facteur de diffusion des électrons dépend moins du numéro atomique Z que celui des rayons X.

Au total, le cristal est "vu" par les électrons à travers son potentiel électrostatique. Le cristal étant supposé parfait, ce potentiel est périodique : on recueille à la sortie de l'objet un nombre discret de faisceaux diffusés correspondants aux directions de diffraction (loi de Bragg).

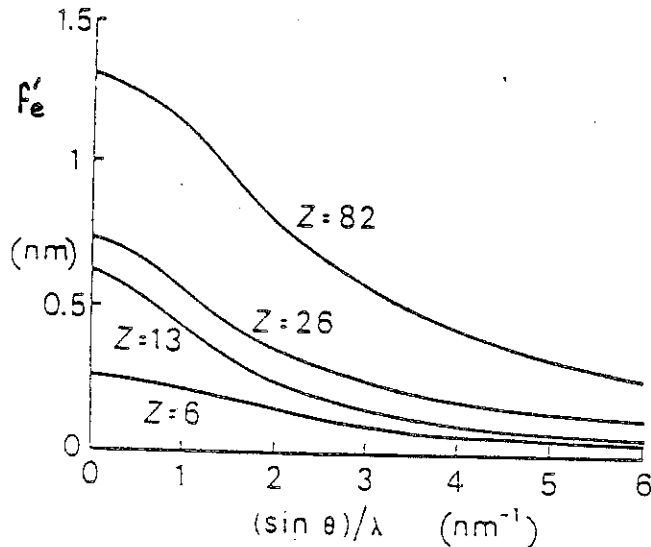


Figure G6 : $f'_e(\sin\theta/\lambda)$ [80]

Les interactions électrons-matière sont fortes ; le pouvoir de pénétration des électrons est donc faible, d'où la nécessité de travailler sur des échantillons très minces ($< 1000 \text{ \AA}$).

La force des interactions est aussi responsable de la détérioration possible de l'échantillon sous l'impact du faisceau [80]. Nous citerons d'abord l'effet thermique : l'apport d'énergie, même faible (quelques eV), dû au faisceau est transféré aux atomes sous forme de vibrations se traduisant globalement par une élévation de température de l'échantillon qui peut fondre ou se sublimer. Plus l'échantillon est massif, plus cet effet est important. En deuxième lieu, le faisceau d'électrons a un effet réducteur et ionisant. D'autres effets encore peuvent se combiner à ces deux-là. Il faut donc être prudent quant à l'interprétation des résultats dans la mesure où les conditions expérimentales à l'intérieur et à l'extérieur du microscope sont différentes.

3) Agrandissement

Après avoir traversé l'échantillon, les électrons entrent dans le système optique proprement dit, constitué de quatre lentilles (Figure G5). La première (objectif) restitue l'image en combinant les faisceaux diffractés et transmis par le

cristal. C'est l'élément essentiel de la qualité du microscope. A ce niveau le grandissement est de 100 environ. Dans le plan focal de l'objectif apparaît le diagramme de diffraction.

Puis vient la première lentille intermédiaire (ou lentille de diffraction) qui permet de visualiser l'image ou le diagramme de diffraction suivant le réglage de sa distance focale.

Enfin, la deuxième lentille intermédiaire et la lentille projectrice assurent un grandissement allant jusqu'à $4.8 \cdot 10^4$ dans le cas du microscope Philips utilisé.

L'observation se fait sur un écran fluorescent ; on peut aussi enregistrer les données sur des films photographiques ou avec une caméra.

4) Résolution

Les limites de résolution sont dues aux fluctuations électriques et mécaniques du microscope, aux aberrations des lentilles (en particulier de l'objectif) ; celles-ci sont de trois types [80].

α) Astigmatisme

Il est créé par un écart à la symétrie de révolution des effets de la lentille. La distance focale varie alors suivant la direction du faisceau. Ce défaut peut être corrigé au moment de l'observation par le réglage de courants correcteurs.

β) Aberration sphérique (C_s)

Elle est responsable de la variation de la distance focale avec l'angle d'inclinaison du faisceau sur la lentille objectif. Cette aberration ne peut pas se corriger. C'est une des limitations de la résolution d'un microscope.

γ) Aberration chromatique (C_c)

Elle représente la variation de la distance focale de la lentille due à la variation ΔE_λ de l'énergie des électrons. Cette variation est due à la variation de

la tension accélératrice, à la variation de vitesse des électrons suivant leur trajectoire (faisceau non mono-énergétique). Elle ne peut pas être corrigée.

δ) Conclusion

Le tableau III donne des exemples de résolution pour des microscopes "moyenne" tension [80]

Les microscopes que nous avons utilisés sont soulignés.

Quelques exemples de distances focales, de qualités de lentilles objectif et de résolutions pour des microscopes "moyenne tension"

	Tension	λ (Å)	f (mm)	C_s (mm)	C_c (mm)	Résolution structurale (Å)
<u>Philips EM 400 ST</u>	120 kV	0.033	1.4	1.5	1.1	3.1
<u>Philips EM 400 T</u>	120 kV	0.033	2.7	2.8	2.0	3.7
Jeol 100 CX II top entry	100 kV	0.037	1.4	0.7	1.0	2.9
Jeol 100 CX II side entry	100 kV	0.037	3.2	2.8	2.6	4.0
Jeol 200 CX top entry	200 kV	0.025	2.0	1.2	1.4	2.6
<u>Jeol 200 CX</u> side entry	200 kV	0.025	3.4	2.8	2.6	3.5
Philips EM 430 ST	300 kV	0.020	1.7	1.2	1.2	2.0
Philips EM 430 T	300 kV	0.020	2.7	2.0	2.0	2.3

5) Remarque

Toute la colonne du microscope est plongée dans un vide très poussé ($\sim 10^{-7}$ mm Hg) maintenu par un système de pompes (en particulier pompes à diffusion d'huile). Pour éviter la contamination de l'échantillon (provenant de l'huile essentiellement), on place un piège refroidi à l'azote liquide sur lequel viennent se condenser les impuretés.

b) Diagramme de diffraction. Image d'un objet

Les deux modes d'utilisation du microscope sont schématisés sur la figure G7.

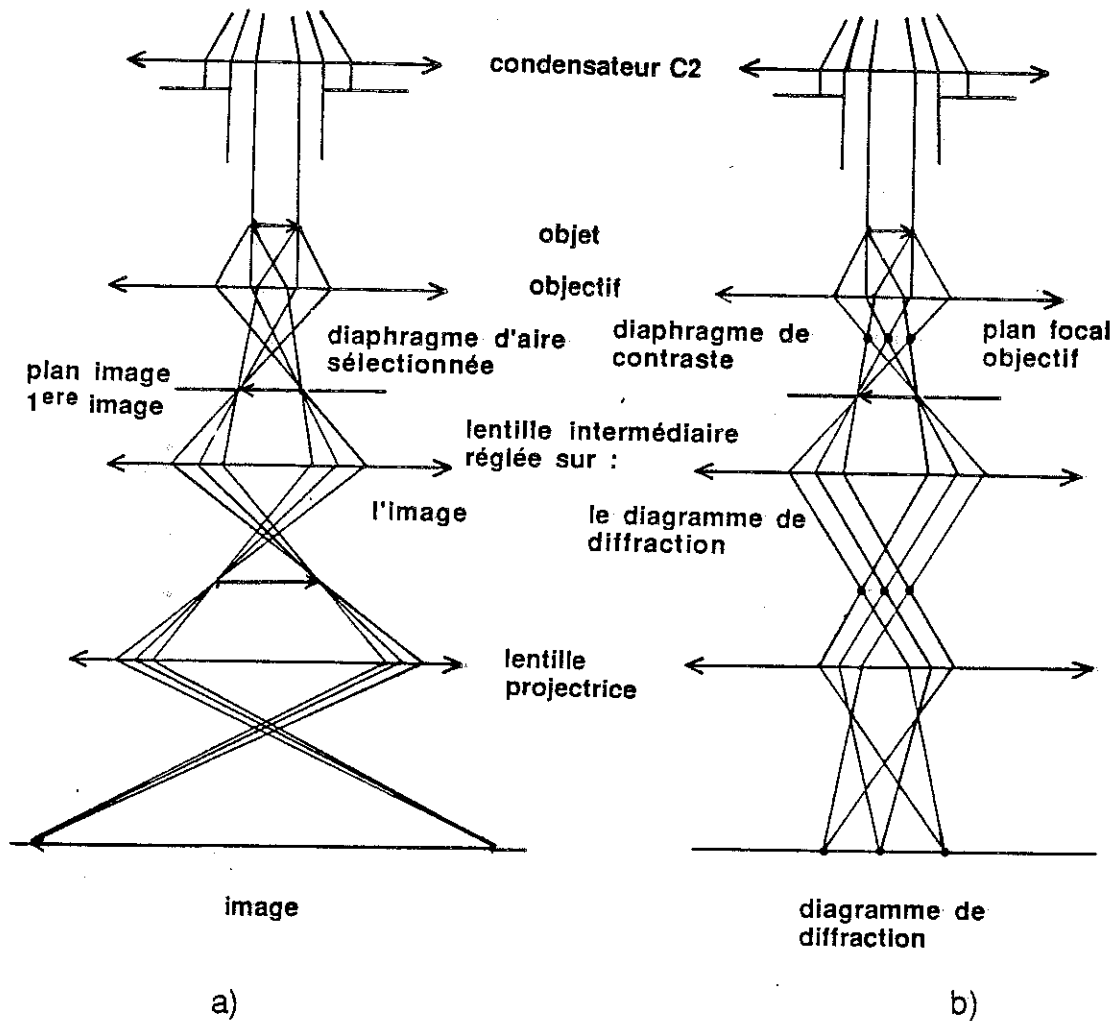


Figure G7 : a) mode image
b) mode diffraction

1) Diffraction

En réglant la lentille intermédiaire de diffraction sur le plan focal de l'objectif, on forme sur l'écran le diagramme de diffraction. Grâce au diaphragme d'aire sélectionnée, placé au niveau de la première image, on peut étudier le cliché correspondant à une seule partie du cristal.

Comme pour les rayons X, la condition de diffraction peut s'exprimer dans le réseau réciproque grâce à la construction d'Ewald (Figure G8) : le cristal placé en Ω reçoit une onde incidente de vecteur \vec{K}_0 . Le réseau réciproque est construit à partir de son origine 000, placée sur une sphère de centre Ω et de rayon $1/\lambda$, dans la direction \vec{K}_0 .

Lorsqu'un noeud du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald, il y a diffraction dans la direction correspondante.

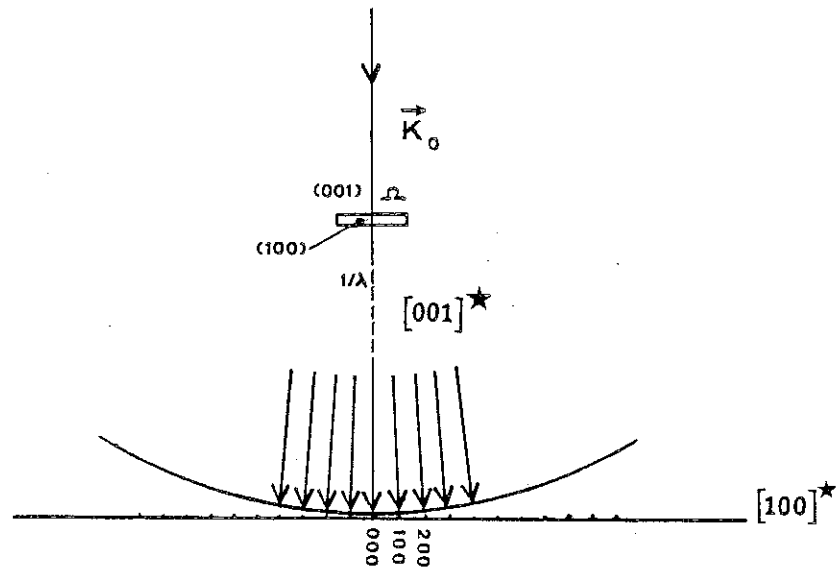


Figure G8 : Schéma de principe de la diffraction électronique. Intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque

La diffraction électronique présente deux caractéristiques :

- du fait de la longueur d'onde très courte des électrons, la courbure de la sphère d'Ewald est très faible, et on peut confondre en première approximation la sphère avec son plan tangent passant par 000. La sphère coupe donc simultanément un grand nombre de noeuds au voisinage de l'origine. On verra sur l'écran tout un plan du réseau réciproque non déformé et passant par l'origine.

- l'échantillon étant nécessairement très mince dans la direction du faisceau incident (10 à 1000 Å) du fait de la forte interaction électrons-matière, les taches de diffraction sont allongées dans la direction de \vec{K}_0 . Cela contribue au relâchement des conditions de Bragg, ce qui permet d'avoir un grand nombre de taches de diffraction (toute une zone de Laue dans certains cas). Les différentes lentilles agrandissent le diagramme de diffraction (Figure G9).

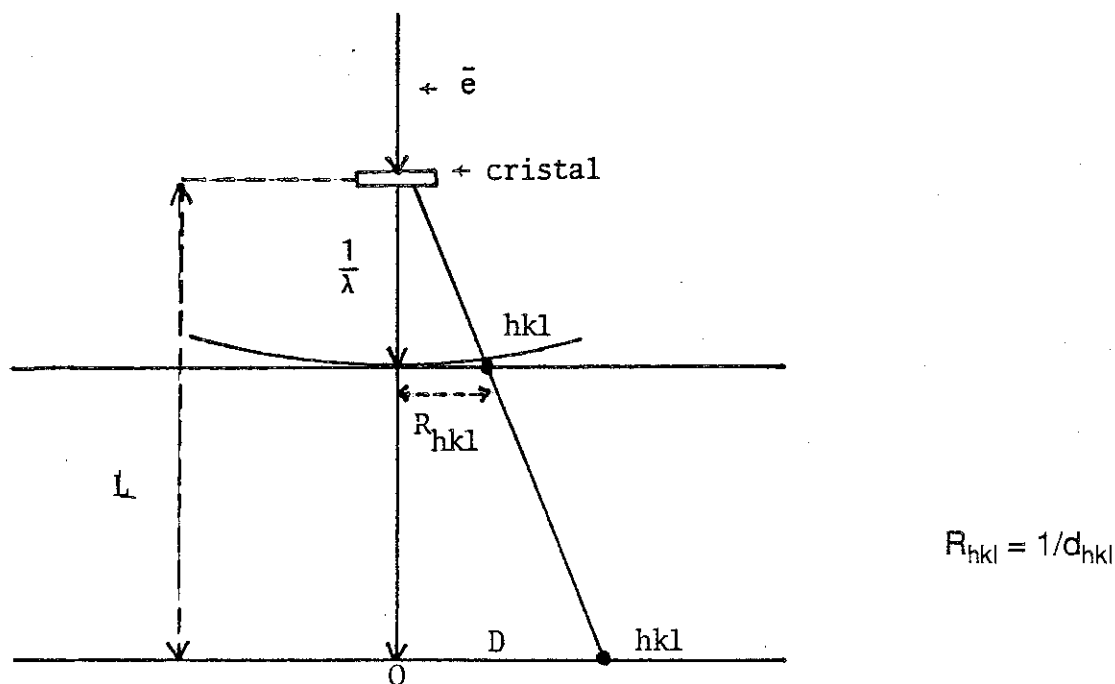


Figure G9 : Géométrie de la diffraction

La distance D , entre l'origine du réseau réciproque et la tache hkl , mesurée sur le cliché est liée à la distance interréticulaire d_{hkl} par :

$$d_{hkl} = \lambda L / D \quad (3)$$

λL est la constante de la chambre.

La valeur de L dépend de la distance du cristal à la lentille objectif qui n'est pas constante suivant l'orientation du cristal. On ne peut donc pas déterminer la valeur de paramètres cristallins de façon absolue par diffraction électronique. Une valeur approchée de λL est utilisée pour indexer les clichés de diffraction. Réciproquement, si on connaît l'indexation d'au moins une tache de diffraction, on peut recalculer λL .

Du fait de la forte interaction électrons-matière, on peut mettre en évidence en saturant les clichés de diffraction la présence d'ordre, de désordre, d'ordre à courte distance, de défauts..... grâce par exemple à l'apparition de zones de diffusion diffuse, de satellites.... [80], [81]. Nos composés en montrent des exemples (chapitre E IV).

2) Microscopie

L'information contenue dans une image provient des noeuds de la section du réseau réciproque qu'on a, compte tenu de l'orientation du cristal. L'image obtenue correspond à la projection de la structure le long de l'axe du faisceau incident.

Il est possible de sélectionner, par le diaphragme de contraste, une partie seulement des noeuds du réseau réciproque pour reconstruire l'image. Quand on augmente la taille du diaphragme on isole plus de faisceaux et l'image s'affine ; mais l'aberration sphérique augmente avec l'ouverture et la résolution est limitée.

α) Microscopie en champ clair

Lorsqu'on sélectionne, en plus de quelques faisceaux diffusés ou diffractés (faible 2θ), le faisceau transmis par l'objet sans déviation, l'image donne une vision contrastée de l'échantillon par rapport au fond clair. Cette technique, appelée microscopie en champ clair, est la plus employée pour la reconstruction d'images à haute résolution.

B) Franges de réseau

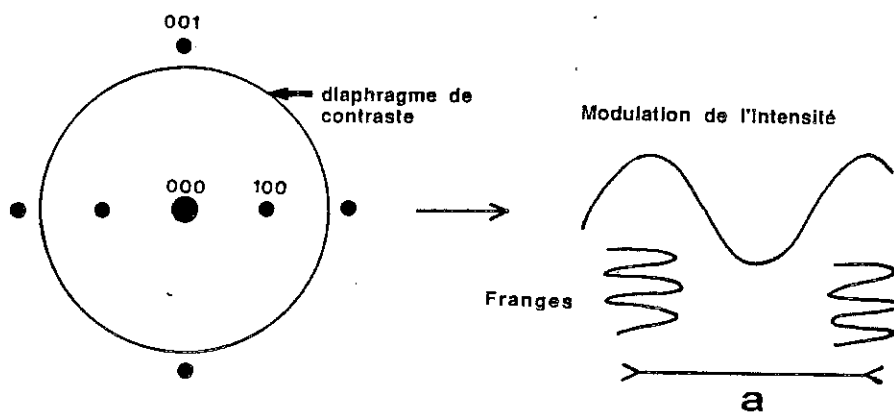


Figure G10 : Diffraction : plan réciproque (a^*, c^*)

image : périodicité a

On utilise la technique du champ clair mais on ne conserve qu'une direction réciproque (taches colinéaires). On forme une image ayant des franges d'interférences qui traduisent la périodicité du système dans la direction

considérée. Un exemple est schématisé sur la figure G10. D'autres sont donnés à propos des composés $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (chapitre E IV).

γ) Microscopie en champ sombre

Si on forme une image à l'aide de un ou plusieurs faisceaux diffractés mais sans le faisceau transmis, l'échantillon a une teinte claire sur fond noir. Pour avoir une meilleure résolution, il est préférable de centrer la tache de diffraction utilisée (c'est-à-dire l'amener à l'emplacement habituel du faisceau transmis) pour minimiser les défauts des lentilles. Cette technique est appelée microscopie en champ sombre centré. Elle permet de relier sélectivement les détails de l'image à ceux du diagramme de diffraction.

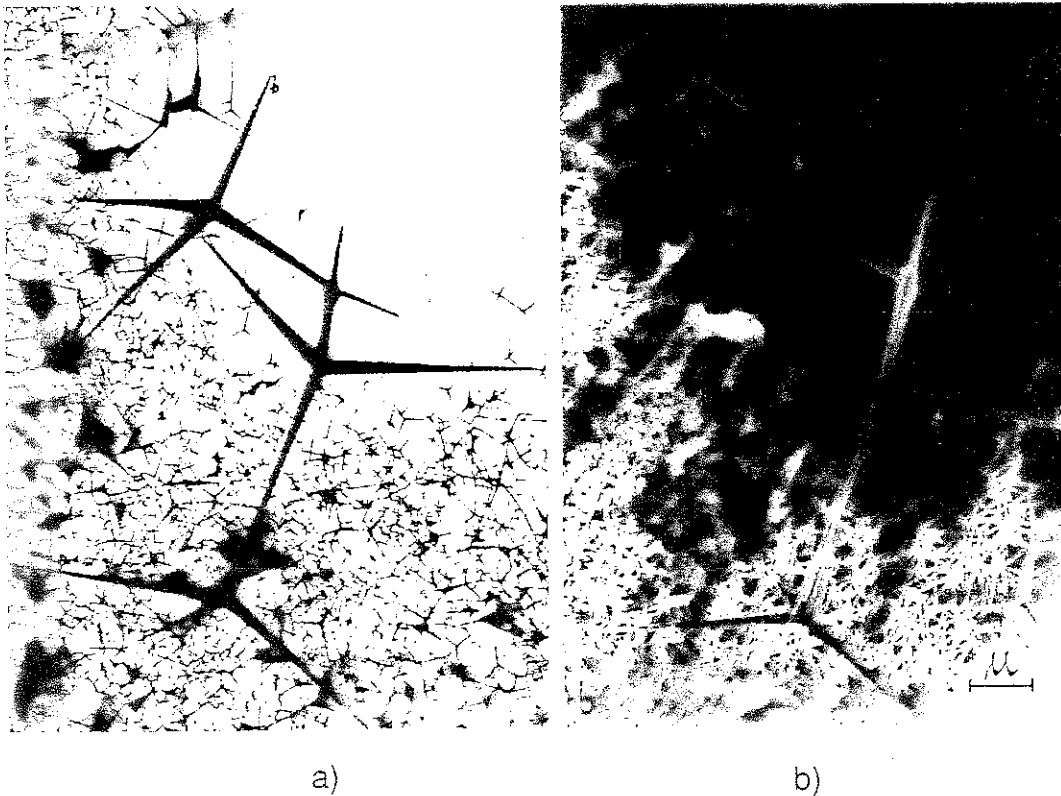


Figure G11 : Images de cristaux d'oxyde de zinc [82]

- a) en champ clair
- b) en champ sombre

c) Préparation des échantillons

1) Supports

Les échantillons étudiés étant très minces, ils sont en général fragiles et/ou petits ; la présence d'un support est donc nécessaire. Plusieurs solutions existent suivant la forme de l'échantillon [80] ; nous en avons utilisé deux :

- anneau de platine sur lequel est fixé (collé) l'échantillon dans le cas des échantillons amincis (Figure G12),

- grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone trouée dans le cas des poudres (Figure G13).

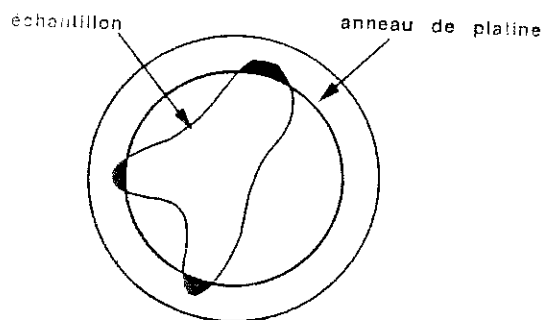


Figure G12



Figure G13

Ces membranes sont très fines (quelques dizaines d'Angströms), résistantes aux électrons et à la chaleur. Les trous permettent d'étudier des zones de l'échantillon en l'absence de toute perturbation causée par le support. C'est aussi grâce à la bordure des trous qu'on peut corriger l'astigmatisme le plus facilement.

2) Préparation des échantillons

Nous avons utilisé deux techniques de préparation

α) Amincissement

L'échantillon massif subit d'abord une abrasion mécanique, puis est aminci par bombardement ionique. Cette technique permet d'obtenir des échantillons d'orientation et d'épaisseur constantes sur une grande étendue (de l'ordre du mm^2), ce qui peut être un avantage pour faire des images. Par contre, le bombardement ionique risque de détériorer l'échantillon ; nous avons renoncé à cette technique pour cette raison après quelques essais sur BaBiO_3 .

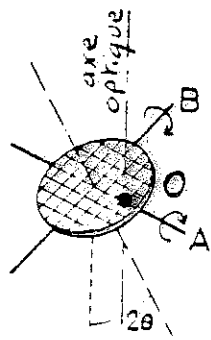
β) Broyage

Les cristaux ou la poudre sont broyés dans de l'alcool ou de l'acétone. La poudre est ensuite recueillie par passage de la grille dans la suspension. Le liquide favorise l'adhésion des cristaux sur la membrane de carbone. Avec cette technique, les cristaux sont de petite taille, d'épaisseur et d'orientation variables. On choisit alors une zone fine d'un cristal (par exemple un bord biseauté) située de préférence sur un trou de la membrane.

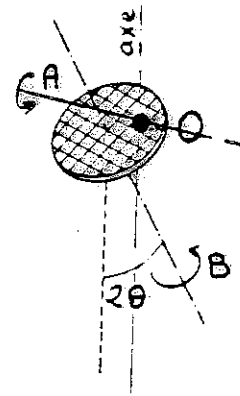
3) Porte-objet

L'échantillon sur son support est ensuite placé sur un porte-objet. Les porte-objets utilisés permettent un mouvement de translation x, y perpendiculairement au faisceau pour centrer l'objet sur l'axe optique, et deux mouvements de rotation pour orienter le cristal dans les conditions de Bragg qui peuvent être obtenus par plusieurs systèmes [80] (double inclinaison, rotation-inclinaison) (Figure G14).

Dans le cas du "double inclinaison" que nous avons utilisé, les inclinaisons permises étaient de $A : \pm 60^\circ$ et $B : \pm 30^\circ$. Plus les amplitudes de rotation sont grandes, plus il est facile d'orienter un cristal et d'explorer son réseau réciproque. En contrepartie, cela nécessite plus de place, donc un entrefer d'objectif plus grand. Or, les aberrations et la distance focale de cette lentille augmentent avec la taille de l'entrefer (voir tableau III). Il faut donc trouver un compromis entre la résolution et la facilité d'utilisation.



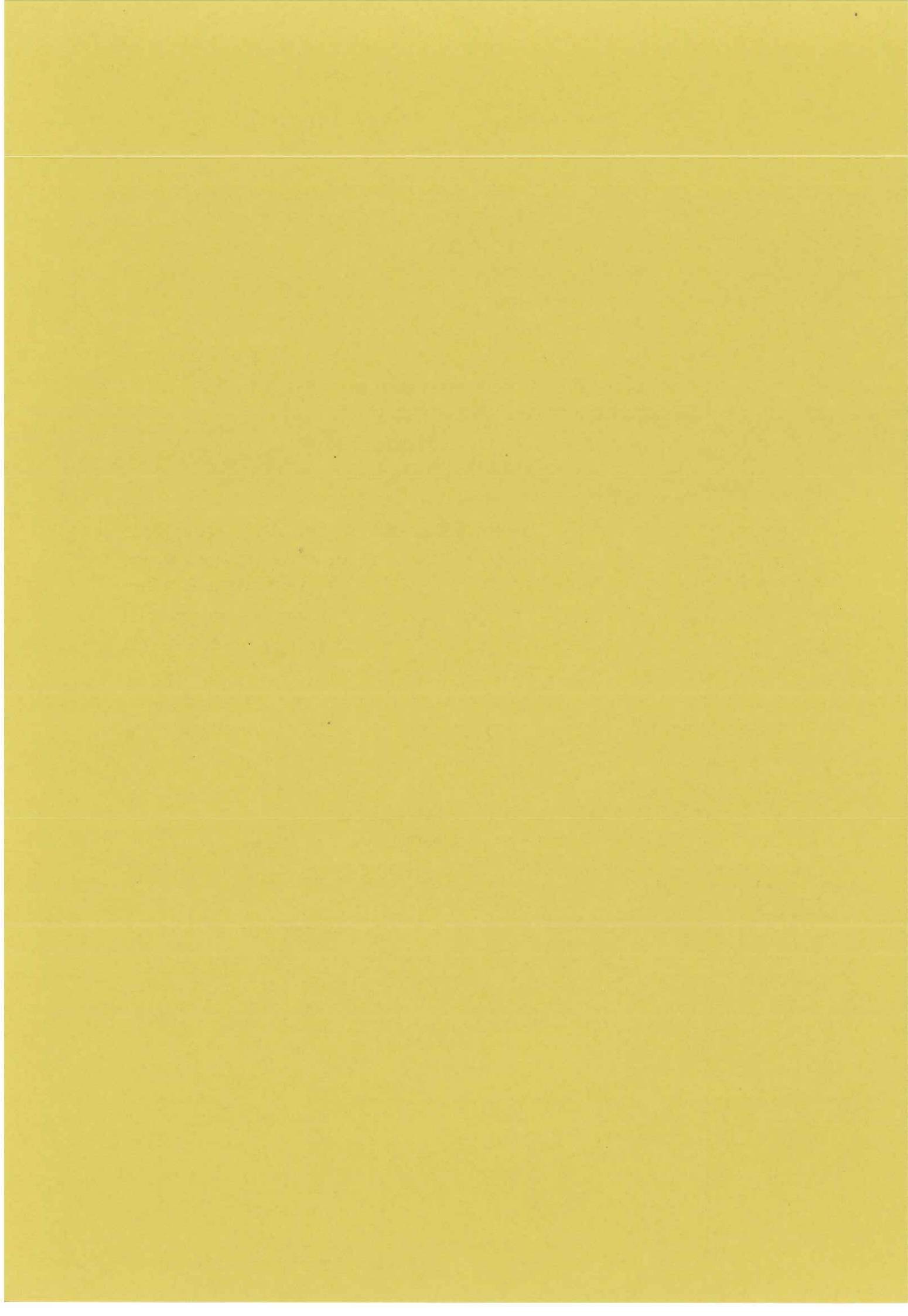
a)



b)

Figure G14 : a) porte objet "double inclinaison"
 b) porte objet "rotation-inclinaison"

CHAPITRE H



H - CONCLUSION

Bien qu'étudié depuis une dizaine d'années, le système $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ continue à soulever des problèmes, et apparemment des contradictions demeurent entre divers résultats obtenus soit par analyse structurale, soit par analyse des propriétés physiques.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la stoechiométrie en oxygène et à la valence du bismuth dans ces composés. Notre étude a porté principalement sur BaBiO_3 .

A température ambiante, les cations bismuth occupent deux sites cristallographiques différents dans BaBiO_3 . A partir des données de diffraction neutronique sur poudre et des résultats d'affinements structuraux, nous avons calculé la valence des cations Bi par la formule de Zachariasen. Nous avons trouvé que, quelque soit l'échantillon de BaBiO_3 , le bismuth est dismuté en Bi^{3+} et Bi^{5+} , mais ces cations peuvent adopter deux arrangements structuraux différents : ils sont soit totalement désordonnés, soit partiellement ordonnés sur les deux sites cristallographiques indépendants.

L'obtention de l'un ou l'autre arrangement dépend de la température de préparation des échantillons : ceux préparés à 800°C ou recuits à cette température ont un arrangement différent de ceux préparés à plus haute température. Par contre, la stoechiométrie en oxygène n'est pas un facteur déterminant l'obtention de l'un ou l'autre arrangement.

En aucun cas nous n'avons observé d'ordre total entre Bi^{3+} et Bi^{5+} . L'ordre partiel correspondant à l'un des arrangements (25 % - 75 %) pourrait donner lieu à une surstructure de type Au_3Cu .

Par analyse thermique différentielle, quelque soit l'échantillon de BaBiO_3 , nous avons observé une transition de phase vers 800°C . Or, au-dessus de 480°C , la structure de BaBiO_3 a été rapportée comme cubique ; il ne s'agit donc pas d'une transition de phase cristallographique. Nous pensons qu'elle est due à la dismutation de Bi^{4+} ($T > 800^\circ\text{C}$) en Bi^{3+} et Bi^{5+} ($T < 800^\circ\text{C}$). Cette dismutation donne lieu à une distorsion de la structure cubique, d'abord d'un point de vue dynamique ($800^\circ\text{C} > T > 480^\circ\text{C}$) puis d'un point de vue statique ($T < 480^\circ\text{C}$).

Selon le mode de préparation des échantillons, les cations Bi^{3+} et Bi^{5+} formés vers 800°C , ont le temps ou non de s'ordonner sur les sites cristallographiques.

Dans le cas de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ (phase supraconductrice), les cations Bi (ou Pb) occupent un seul site cristallographique. Un seul type d'arrangement structural existe à température ambiante. Nous n'avons vu aucune évidence d'ordre entre le plomb et le bismuth.

Par analyse thermique différentielle nous n'avons pas observé de transition de phase similaire à celle présente pour BaBiO_3 .

Compte tenu de ces résultats, nous avons proposé un modèle pour expliquer la transition métal–semiconducteur se produisant vers $x = 0.30$.

Dans la phase semiconductrice, à haute température ($T > 800^\circ\text{C}$) les électrons 6s du bismuth sont délocalisés. Les cations Bi ont tous la valence +4. En-dessous de 800°C , il y a dismutation de Bi^{4+} en Bi^{3+} et Bi^{5+} , les électrons se localisant sur la moitié des sites (Bi^{3+}).

Mais lorsque le réseau de bismuth est suffisamment dilué par le plomb, le phénomène coopératif de dismutation ne se produit plus. Il n'y a alors qu'un seul type de cation Bi. Les électrons 6s sont délocalisés, ce qui expliquerait le comportement métallique.

Les modèles proposés permettent de concilier les résultats obtenus par études structurales d'une part et études des propriétés physiques d'autre part.

Au point de vue structural, les différences entre les divers résultats rapportés antérieurement s'expliquent du fait des différents modes de préparation utilisés.

Les techniques d'étude de propriétés physiques telles que la mesure de conductivité optique ne prennent pas en compte les sites cristallographiques. Au contraire, les affinements structuraux donnent des renseignements à leur sujet. Nos modèles sont en accord avec les résultats obtenus par ces deux techniques d'approche différentes.

Nous avons montré que la stoechiométrie en oxygène n'intervenait pas dans les différents arrangements structuraux de BaBiO_3 . La réduction des composés $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ se traduit par l'instauration d'un arrangement ordonné des lacunes d'oxygène, à plus ou moins longue distance. Ces lacunes sont

complées par les paires non liées des cations Bi^{3+} . Il y a formation de domaines, dont la juxtaposition donne lieu à une phase micromâclée. En intensifiant la réduction nous avons obtenu le composé $\text{BaBiO}_{2.5}$. Il se décompose instantanément en présence d'humidité ce qui rend son étude délicate.

Dans le futur, des études doivent être faites à haute température pour comparer le comportement de $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ et BaBiO_3 d'une part, des deux types de BaBiO_3 d'autre part. Ces expériences vont être réalisées à l'ILL sur le diffractomètre D1B. L'instauration de l'ordre dans BaBiO_3 pourra être suivi in situ.

En ce qui concerne les composés non stoechiométriques en oxygène, il faudra étudier de façon plus détaillée l'ordre des lacunes en relation avec l'ordre de Bi^{3+} et Bi^{5+} , et déterminer la structure de $\text{BaBiO}_{2.5}$.

Dans le cas de BaBiO_3 , il serait intéressant de voir quelle est l'influence de l'arrangement structural sur les propriétés physiques. Des études sont actuellement entreprises à AT&T Bell Laboratories dans ce sens.

ANNEXE 1

Soient 2 Gaussiennes de même largeur à mi-hauteur H et séparées par un intervalle ΔX_0

Soit Y la somme des deux. Le problème posé est de trouver à quelle condition le profil de Y présentera un minimum.

$$\text{On pose } \alpha = \frac{4 \ln 2}{H^2} \quad Y = Y_0 e^{-4 \ln 2 \left(\frac{X-X_0}{H}\right)^2} + Y'_0 e^{-4 \ln 2 \left(\frac{X-X_0-\Delta X_0}{H}\right)^2}$$

$$Y = Y_0 e^{-\alpha(X-X_0)^2} + Y'_0 e^{-\alpha(X-X_0-\Delta X_0)^2}$$

$$\frac{\delta Y}{\delta X} = Y_0 e^{-\alpha(X-X_0)^2} [-2\alpha(X-X_0)] + Y'_0 e^{-\alpha(X-X_0-\Delta X_0)^2} [-2\alpha(X-X_0-\Delta X_0)]$$

$$= -2\alpha [Y_0 (X-X_0) e^{-\alpha(X-X_0)^2} + Y'_0 (X-X_0-\Delta X_0) e^{-\alpha(X-X_0-\Delta X_0)^2}]$$

$$\text{Si } Y_0 \approx Y'_0 \quad \frac{\delta Y}{\delta X} = 0 \leftrightarrow (X-X_0) e^{-\alpha(X-X_0)^2} + (X-X_0-\Delta X_0) e^{-\alpha(X-X_0-\Delta X_0)^2} = 0$$

$$\text{Si } X = X_0 + \frac{\Delta X_0}{2} \text{ alors } \frac{\Delta X_0}{2} e^{-\alpha(\Delta X_0/2)^2} - \frac{\Delta X_0}{2} e^{-\alpha(\Delta X_0/2)^2} = 0$$

$$\text{Donc si } Y_0 \approx Y'_0 \text{ l'extremum aura lieu pour } X = X_0 + \frac{\Delta X_0}{2} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2 Y}{\delta X^2} &= -2\alpha [Y_0 e^{-\alpha(X-X_0)^2} - 2\alpha(X-X_0)^2 Y_0 e^{-\alpha(X-X_0)^2} + Y'_0 e^{-\alpha(X-X_0-\Delta X_0)^2} \\ &\quad - 2\alpha Y'_0 (X-X_0-\Delta X_0)^2 e^{-\alpha(X-X_0-\Delta X_0)^2}] \\ &= 2\alpha \{ Y_0 e^{-\alpha(X-X_0)^2} [2\alpha(X-X_0)^2 - 1] + Y'_0 e^{-\alpha(X-X_0-\Delta X_0)^2} [2\alpha(X-X_0-\Delta X_0)^2 - 1] \} \end{aligned}$$

Si $Y_0 \approx Y'_0$ pour $X = X_0 + \frac{\Delta X_0}{2}$ nous avons :

$$\frac{\delta^2 Y}{\delta X^2} = 2\alpha Y_0 e^{-\left(\frac{\Delta X_0}{2}\right)^2} \left[2\alpha \left(\frac{\Delta X_0}{2}\right)^2 - 1 + 2\alpha \left(\frac{\Delta X_0}{2}\right)^2 - 1 \right]$$

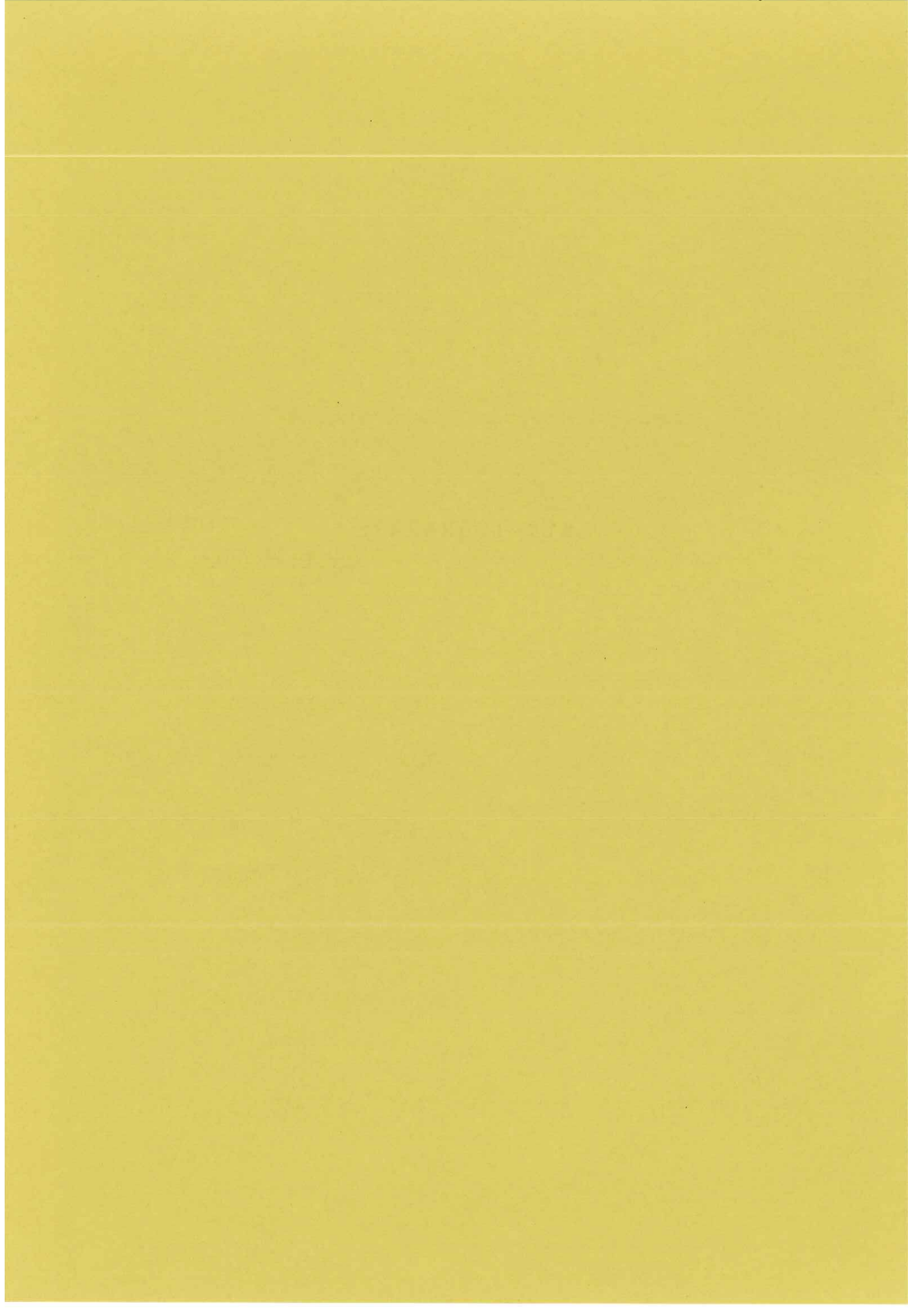
$$\rightarrow \frac{\delta^2 \gamma}{\delta X^2} = 2\alpha \gamma_0 e^{-\alpha \left(\frac{\Delta X_0}{2}\right)^2} (\alpha (\Delta X_0)^2 - 2)$$

$$\rightarrow \frac{\delta^2 \gamma}{\delta X^2} = \frac{16 \ln 2}{H^2} \gamma_0 e^{-\ln^2 2 \left(\frac{\Delta X_0}{H}\right)^2} (2 \ln 2 \left(\frac{\Delta X_0}{H}\right)^2 - 1)$$

l'extremum sera un minimum si $\frac{\delta^2 \gamma}{\delta X^2} < 0$

$$\text{c'est-à-dire } \underline{2 \ln 2 (\Delta X_0)^2 < H^2} \quad (2)$$

BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

- [1] : A.W. Sleight, J.L. Gillson, P.E. Bierstedt, Solid State Commun., 17, 27, 1975
- [2] : J.B. Goodenough, J.L. Longo, Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds. Landolt-Börnstein III/4a nouvelle série, p.132
- [3] : A.M. Glazer, Acta Cryst., B 28, 3384, 1972
- [4] : D.E. Cox, A.W. Sleight, Proc. Conf. on neutron scattering, Gatlinburg, Tenn. June 6-10 1976 ; R.M. Moon Editor
- [5] : G. Friedel, Leçons de cristallographie. Paris : Berger Levrault (1926) ; Paris : Blanchard (1964)
- [6] : A. Santoro, Acta Cryst., A 30, 224, 1974
- [7] : R.D. Shannon, P.E. Bierstedt, J. Amer. Ceram. Soc., 635, 1970
- [8] : G. Thornton, A.J. Jacobson, Mat. Res. Bull., Vol 11, 837, 1976
- [9] : E.T. Shuvaeva, E.G. Fesenko, Sov. Phys. Crystallography, 14, N°6
- [10] : T. Nakamura, S. Kose, T. Sata, J. Phys. Soc. Japan, 31, 1284, 1971
- [11] : D.E. Cox, A.W. Sleight, Solid State Commun., 19, 969, 1976
- [12] : D.E. Cox, A.W. Sleight, Acta Cryst., B 35, 1, 1979
- [13] : G. Thornton, A.J. Jacobson, Acta Cryst., B 34, 351, 1978
- [14] : Y. Khan, K. Nahm, M. Rosenberg, H. Willner, Phys. Stat. Sol. (a), 39, 79, 1977

- [15] : V.V. Bogatko, Y.N. Venevtsev, Sov. Phys. Solid State, 22, N°4, 705, 1980
- [16] : L.S. Marchenko, D.P. Moiseev, E.A. Muzalevskii, S.K. Uvarova,
Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie
Materialy, 15, N°10, 1893, 1979
- [17] : T.D. Thanh, A. Koma, S. Tanaka, J. Appl. Phys., 22, 205, 1980
- [18] : B. Batloog, J.P. Remeika, R.C. Dynes, H. Barz, A.S. Cooper, J.P. Garno,
Superconductivity in d and f-band metals, 1982, Kernforschungszentrum
Karlsruhe
- [19] : B. Batloog, Physica, 126 B, 275, 1984
- [20] : T. Tani, T. Itoh, S. Tanaka, J. Phys. Soc. Japan, 49, Suppl. A, 309,
1980
- [21] : C. Methfessel, S. Methfessel, Superconductivity in d and f-band metals,
1982, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- [22] : S. Tajima, K. Kitazawa, S. Tanaka, Solid State Commun., 47, 659, 1983
- [23] : B. Batloog, J.P. Remeika, W. Reichardt, à paraître
- [24] : K. Kitazawa, M. Naito, T. Itoh, S. Tanaka, J. Phys. Soc. Japan, 54, N°7,
2682, 1985
- [25] : A.F. Orchard, G. Thornton, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1238, 1977
- [26] : J.D. Corbett, G. Meyer, J.W. Anderegg, Inorganic Chemistry, 23, 2625,
1984
- [27] : G.K. Wertheim, J.P. Remeika, D.N.E. Buchanam, Phys. Rev. B, 26, N°4,
2120, 1982

- [28] : A. Balzarotti, A.P. Menushenkov, N. Motta, J. Purans, Solid State Commun., 49, 887, 1984
- [29] : J.Th.W. de Hair, G. Blasse, Solid State Commun., 12, 727, 1973
- [30] : S. Uchida, S. Tajima, A. Masaki, S. Sugai, K. Kitazawa, S. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn, 54, 4395, 1985
- [31] : S. Tajima, S. Uchida, A. Masaki, H. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, Phys. Rev. B32, 6302, 1985
- [32] : M. Suzuki, T. Murakami, T. Inamura, Jpn. J. of Appl. Physics, 19, 2, L72, 1980
- [33] : A.P. Menushenko, E.A. Protasov, E.V. Chubunova, Sov. Phys. Solid State, 23, 2155, 1981
- [34] : M. Suzuki, T. Murakami, Solid State Commun., 53, 691, 1985
- [35] : C.W. Chu, S. Huang, A.W. Sleight, Solid State Commun., 18, 977, 1976
- [36] : L.F. Mattheiss, D.R. Hamman, Phys. Rev. B, 26, N°5, 2686, 1982
- [37] : L.F. Mattheiss, D.R. Hamman, Phys. Rev. B, 28, N°8, 4227, 1983
- [38] : E. Wigner, Phys. Rev., 46, 1002, 1934
- [39] : T.M. Rice, L. Sneddon, Phys. Rev. Lett., 47, 698, 1981
- [40] : T.M. Rice, L. Sneddon, Physica, 107 B, 661, 1981
- [41] : Du Pont Instruments, Thermogravimetric analyser, notice technique
- [42] : C. Chaillout, J.P. Remeika, Solid State Commun., 56, 869, 1985
- [43] : Du Pont Instruments, Differential Thermal Analyser Cells, notice technique

- [44] : A. Reller, D.A. Jefferson, J.M. Thomas, M.K. Uppal, J. Phys. Chem., 87, 913, 1983
- [45] : M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, J. Verde, M.A. Alario-Franco, J. Solid State Chem., 57, 197, 1985
- [46] : C. Chaillout, A. Santoro, J.P. Remeika, M. Marezio, Solid State Comm, 56, 873, 1985
- [47] : C. Chaillout, A. Santoro, J.P. Remeika, M. Marezio, à paraître
- [48] : A. Santoro, A.D. Mighell, Acta Cryst., A 26, 124, 1970
- [49] : A.D. Mighell, A. Santoro, J.D.H. Donnay, International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, p.530, 1969
- [50] : I.D. Brown, K.K. Wu, Acta Cryst., B 32, 1957, 1976
- [51] : N.K. Mc Guire, M. O'Keeffe, Solid State Commun., 52, 433, 1984
- [52] : S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, C. Svensson, J. Chem. Phys., 71, 778, 1979
- [53] : C. Svensson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, Acta Cryst., B 35, 2687, 1979
- [54] : J.C. Boivin, J. Trehoux, D. Thomas, Bull. Soc. Fr. Min. Crystallogr., 99, 193, 1977
- [55] : P. Conflant, J.C. Boivin, D. Thomas, Rev. Chim. Minérale, 14, 249, 1977
- [56] : D.C. Craig, N.C. Stevenson, J. Solid State Chem., 15, 1, 1975
- [57] : R. Arpe, H. Müller-Buschbaum, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 233, 1977
- [58] : H.A. Harvig, Z. Anorg. Allgem. Chem., 444, 151, 1978

- [59] : R.E. Newnham, Z. Kristallogr., 123, 73, 1966
- [60] : W.H. Zachariasen, J. Less Common. Met., 62, 1, 1978
- [61] : W.H. Zachariasen, R.A. Penneman, J. Less Common. Met., 69, 369, 1980
- [62] : A. Durif, M.T. Averbuch-Pouchot, C.R. Acad. Sc. Paris, t 295, Série II, 555, 1982
- [63] : J. Galy, G. Meunier, J. Solid State Chem., 13, 142, 1975
- [64] : A. Watanabe, Mat. Res. Bull., 19, 877, 1984
- [65] : P.J. Durrant, B. Durrant, General and Inorganic Chemistry, Longmans Green and Co, Ltd, 647, 1962
- [66] : K. Taïbi, Thèse de 3^{eme} cycle, Grenoble, 1982
- [67] : M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka, T. Takada, Mat. Res. Bull., 12, 923, 1977
- [68] : Y. Takeda, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, T. Takada, M. Shimada, Mat. Res. Bull., 13, 61, 1978
- [69] : M. Takano, Y. Takeda, à paraître
- [70] : H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2, 65, 1969
- [71] : E. Prince, J. Appl. Cryst., 14, 157, 1981
- [72] : E. Prince, A. Santoro, Natl. Bur. Stand. US Tech. Note 117, p.11, F.J. Shorten, 1980
- [73] : E. Prince, Structure and statistics in crystallography, p.95, A.J.C. Willson, Adenine Press, 1985

- [74] : A.W. Hewat, Nucl. Instr., 127, 361, 1975
- [75] : G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Nucl. Instr., 3 , 223, 1958
- [76] : G. Caglioti, F.P. Ricci, Nucl. Instr., 15, 155, 1962
- [77] : X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials,
2nd edition, p.292, Harold P. Klug and Leroy E. Alexander
- [78] : M. M. Hall Jr, V.G. Veeraraghavan, H. Rubin, P.G. Winchell,
J. Appl. Cryst., 10, 66, 1977
- [79] : A. Bourret, R. Portier, La Recherche, N°144, 650, 1983
- [80] : J.L. Hodeau, Thèse Université Scientifique et Médicale de Grenoble,
A 30, 1984
- [81] : J.W. Edington, Pratical Electron Microscopy in Materials Science,
Van Nostrand Reinhold Company
- [82] : C. Magnan, Traité de microscopie électronique, Hermann, Paris, 1961
- [83] : P.B. Hirsch, A. Hourie, R.B. Nicholson, D.W. Pasley, M.J. Whelon,
Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, 1965
- [84] : J.A. Belk, A.L. Davies, Electron Microscopy and Microanalysis of Metals,
Elsevier Publishing Co. LTD., 1968

AUTORISATION DE SOUTENANCE

DOCTORAT 3ème CYCLE, DOCTORAT-INGENIEUR, DOCTORAT USMG

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les dispositions de l'arrêté du 5 juillet 1984,

Vu les rapports de Monsieur F. GAUTIER, Professeur, Université de Strasbourg,

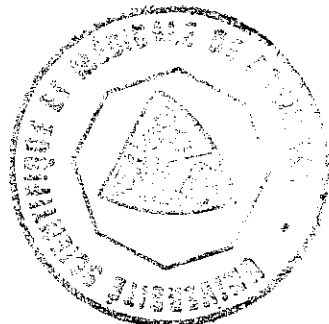
Monsieur R. JOURNIER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Grenoble

M. ... Catherine CHAILLOUT-BOUGEROL est autorisée
à présenter une thèse en vue de l'obtention du DOCTORAT U.S.T.M.G.

13 MARS 1986

Grenoble, le

Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale



Tanche
M. TANCHE

RESUME :

Nous avons étudié la solution solide $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ du fait de l'intérêt suscité par ses propriétés physiques : phase supraconductrice pour $0.05 < x < 0.30$ avec $T_c \cong 13 \text{ K}$, transition métal-semiconducteur pour $x \cong 0.30$.

La structure de ces composés est de type pérovskite. Selon la concentration en plomb et bismuth la structure de base cubique se déforme différemment.

Nous nous sommes intéressés à la valence du bismuth et à la stoechiométrie en oxygène, en étudiant plus particulièrement BaBiO_3 .

Dans les composés non stoechiométriques en oxygène BaBiO_{3-y} , nous avons mis en évidence l'ordre à plus ou moins grande distance des lacunes d'oxygène. Nous avons observé la formation de domaines pouvant donner lieu à une phase micromâclée ($\text{BaBiO}_{2.75}$).

Dans BaBiO_3 , le bismuth est dismuté en Bi^{3+} et Bi^{5+} à température ambiante. Suivant le mode de préparation des échantillons, ces cations peuvent être soit totalement désordonnés soit partiellement ordonnés sur deux sites cristallographiques indépendants. Au contraire, dans les composés de la phase supraconductrice, un seul type de cation Bi est présent.

Dans le cas de BaBiO_3 , nous avons observé une transition de phase vers 800°C interprétée comme la dismutation de Bi^{4+} en Bi^{3+} et Bi^{5+} lorsque la température décroît. Nous n'avons pas vu de telle transition pour $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$; le bismuth aurait toujours la valence 4+ dans ce composé.

Lorsque le bismuth est dismuté en Bi^{3+} et Bi^{5+} , il y a localisation des électrons Bi 6s, ce qui explique le comportement semiconducteur. Le phénomène coopératif de dismutation est perturbé lorsqu'on substitue le bismuth par le plomb, et ne se produit plus pour $x < 0.30$. Nous expliquons ainsi la transition métal-semiconducteur.

Les modèles proposés permettent de concilier divers résultats publiés antérieurement concernant les propriétés structurales et physiques.

MOTS-CLEFS :

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$

Valence du bismuth

Pérovskite

Supraconductivité

Diffraction (X, neutrons, électrons)

Analyse thermique

Transition métal-semiconducteur

Microscopie électronique

Domaines

Stoechiométrie en oxygène

Méthode de Rietveld

Paires non-liées

